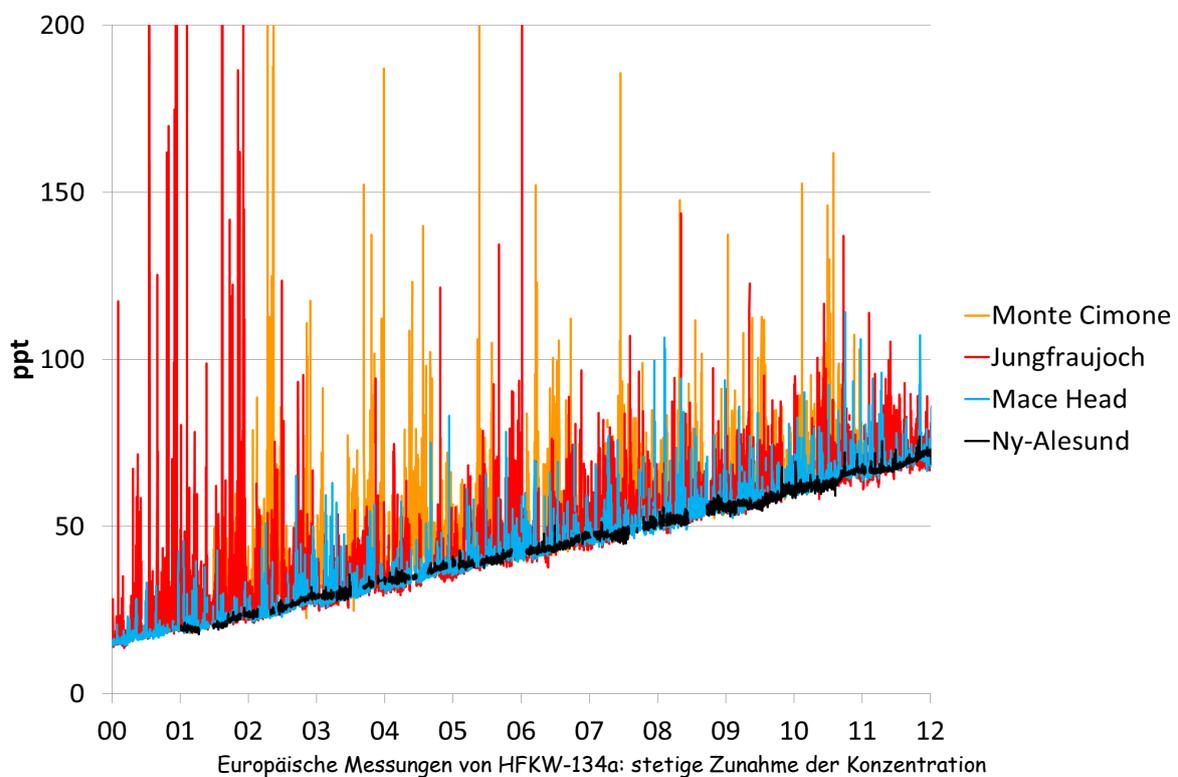


Kontinuierliche Messung von Nicht-CO₂- Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (HALCLIM-4)

Schlussbericht

August 2012



Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, Empa, 8600 Dübendorf
Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Dominik Brunner, Martin Steinbacher,
Matthias Hill, Angelina Wenger, Christoph Keller, Brigitte Buchmann

Projekt mit finanzieller Unterstützung des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Impressum

Projektpartner:

BAFU (Bundesamt für Umwelt), CH-3003 Bern
Abteilung Abfall, Stoffe, Biotechnologie
Abteilung Klima
Abteilung Luftreinhaltung und NIS

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

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

Autoren des Berichts (Empa):

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Dominik Brunner, Martin Steinbacher, Matthias Hill, Angelina Wenger, Brigitte Buchmann

Begleitgruppe des Berichts (BAFU):

Vertreter der Abteilungen Abfall, Stoffe, Biotechnologie; Klima; Luftreinhaltung und NIS

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.

INHALTSVERZEICHNIS

1	ZUSAMMENFASSUNGEN	1
1.1	ZUSAMMENFASSUNG	1
1.2	RÉSUMÉ	4
1.3	RIEPILOGO	7
1.4	SUMMARY	9
2	PROJEKTZIELE	11
3	ANALYSE DER HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASE AUF DEM JUNGFRAUJOCH	12
3.1	EUROPÄISCHE MESSUNGEN VON HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASEN	12
3.1.1.	<i>Jungfrauoch</i>	12
3.1.2.	<i>Stationen des AGAGE und angegliederte Netzwerke</i>	13
3.2	KONZENTRATIONEN UND TRENDS DER AUF DEM JUNGFRAUJOCH GEMESSENEN HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASE.....	14
3.3	DATENREIHEN IM VERGLEICH MIT ÜBRIGEN EUROPÄISCHEN HINTERGRUNDSTATIONEN	18
3.3.1.	<i>Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs)</i>	18
3.3.2.	<i>Perfluorierte Verbindungen</i>	24
3.3.3.	<i>Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und bromierte Halone</i>	26
3.3.4.	<i>Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs)</i>	28
3.3.5.	<i>Chlorierte Lösungsmittel</i>	28
3.3.6.	<i>CH₃Br (Methylbromid) und SO₂F₂ (Sulfurylfluorid)</i>	30
3.3.7.	<i>Neu gemessene Substanzen</i>	31
	<i>Kurzlebige ungesättigte HFKWs</i>	31
	<i>Stickstofftrifluorid (NF₃)</i>	32
4	MODELLIERUNG DER ANTHROPOGENEN EMISSIONEN	33
4.1	ABSCHÄTZUNG DER SCHWEIZER EMISSIONEN	33
4.1.1.	<i>Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase (HFKWs/PFKWs)</i>	35
4.1.2.	<i>Ozonzerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen</i>	39
4.1.3.	<i>Chlorierte Lösungsmittel</i>	41
4.2	ABSCHÄTZUNG VON EUROPÄISCHEN QUELLEN	42
4.2.1.	<i>Abschätzung potentieller europäischer Quellgebiete</i>	42
4.2.2.	<i>Quantitative Emissionschätzung mittels Kalman-Filter basierter Inversion</i>	47
4.2.3.	<i>Europäische Emissionsabschätzungen mittels inversen Methoden und Radon (Dissertation Chr. Keller, Empa)</i>	52

5	ZUSÄTZLICHE TREIBHAUSGAS – MESSUNGEN	55
5.1	KONTINUIERLICHE MESSUNGEN VON METHAN (CH ₄), LACHGAS (N ₂ O) UND KOHLENDIOXID (CO ₂).....	55
6	PUBLIKATIONEN IN HALCLIM-4 (2008-11).....	57
7	APPENDIX	59
7.1	ANALYTISCHE DETAILS DER MESSUNGEN	59
7.2	KALIBRATION, MESSPRÄZISIONEN UND DATENVERFÜGBARKEIT	60
7.3	METHODE ZUR ABSCHÄTZUNG DER SCHWEIZER EMISSIONEN (MIT CO ALS TRACER)	65
7.4	GLOSSAR.....	69

1 Zusammenfassungen

1.1 Zusammenfassung

Spurengase in der Atmosphäre können, obwohl sie nur in kleinsten Konzentrationen vorkommen, grosse Effekte haben. Beispiele dafür sind die globale Erwärmung, das Ozonloch oder die Luftverschmutzung. Während die Luftverschmutzung durch Stoffe verursacht wird, welche sich nur kurze Zeit in der Atmosphäre aufhalten, sind für die globale Erwärmung und das Ozonloch überwiegend sehr langlebige Stoffe verantwortlich. Die wichtigsten Spurengase, welche zur globalen Erwärmung beitragen (auch Treibhausgase genannt), sind Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Lachgas (N_2O) sowie die halogenierten organischen Substanzen (z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffe: FCKWs). Diese Gase bewirken, dass die von der Erde zurückgestrahlte Infrarot-Strahlung vermehrt in der Atmosphäre zurückgehalten wird, anstatt abgestrahlt zu werden. Durch den anthropogen verursachten Anstieg der Treibhausgase kommt es zur Erwärmung der Erdtemperatur. Diese Erwärmung soll gemäss den Zielen der internationalen Politik auf $+2\text{ }^\circ\text{C}$ beschränkt werden. Das Kyoto-Protokoll stellt einen ersten Schritt in diese Richtung dar. In diesem verpflichteten sich die Industriestaaten zwischen 1990 und der 5-Jahresperiode 2008 – 2012 die Gesamtemissionen an Treibhausgasen um 5.2% zu verringern. Während diese Emissionen von den einzelnen Ländern aufgrund von statistischen Informationen erhoben werden, können sie auch unabhängig durch Messungen an Hintergrundstationen abgeschätzt werden. Auf dem Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) herrschen ideale Bedingungen für eine solche Kontrolle, da die Station zu einem grossen Teil von Hintergrundluft beeinflusst wird, aber zeitweise auch Luftmassen aus dem Schweizerischen Mittelland oder den umliegenden Ländern herantransportiert wird, welche erhöhte Konzentrationen von Treibhausgasen enthalten. Dieser Bericht behandelt hauptsächlich die Messung von halogenierten organischen Substanzen auf dem Jungfraujoch und deren Verwendung zur Überprüfung der Emissionsinventare in der Schweiz und in den umliegenden Ländern.

Halogenierte organische Substanzen beinhalten fluoridierte, chlorierte und bromierte Kohlenwasserstoffe und tragen als Treibhausgase zur globalen Erwärmung bei. Die chlorierten und bromierten organischen Verbindungen sind zusätzlich für die Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre verantwortlich. Im Montreal Protokoll zum Schutz der Ozonschicht wurden die Verwendungen der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs), der langlebigen bromierten organischen Verbindungen (Halone, Methylbromid) sowie der chlorierten Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) weltweit verboten. Die Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs), die als Ersatzprodukte eingeführt wurden, sind inzwischen in Europa ebenfalls verboten und wurden teilweise durch die nicht-ozonschädigenden Fluorkohlenwasserstoffe (HFKWs) ersetzt. Dies wird bis 2030 auch in

den Entwicklungsländern der Fall sein. Da alle halogenierten organischen Substanzen als potente Treibhausgase zur Klimaerwärmung beitragen, sind die nicht schon im Montreal Protokoll reglementierten fluorierten Verbindungen Bestandteil des Kyoto-Protokolls.

Seit dem Jahr 2000 werden auf dem Jungfraujoch 29 halogenierte organische Substanzen, welche für den Ozonabbau oder für die Klimaerwärmung relevant sind, kontinuierlich gemessen. Im Jahr 2008 konnte die Anzahl der gemessenen Substanzen (inkl. nicht-halogenierte) mit Hilfe einer neuen Aufkonzentriereinheit („Medusa“) auf über 50 erhöht werden. Damit werden nun praktisch alle relevanten halogenierten organischen Treibhausgase mit der erforderlichen Präzision gemessen. Das Jungfraujoch wurde dank diesem erweiterten Messprogramm 2010 in das weltweite AGAGE Messnetz aufgenommen. Im AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) haben sich die weltweit führenden Stationen zur kontinuierlichen Messung von halogenierten organischen Substanzen zusammengeschlossen.

Während windarmen Sommertagen, an welchen das Jungfraujoch durch konvektiv aufsteigende Luftmassen aus dem Schweizer Mittelland beeinflusst ist, werden die Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase abgeschätzt („*top-down*“ Methode). Die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen der wichtigsten HFKWs (HFKW-125 und HFKW-134a) sind im Jahr 2010 etwas tiefer als die erhobenen Emissionen aus dem Inventar (offizielles Reporting für UNFCCC, "*bottom-up*“-Methode). Erstmals konnten die Schweizer Emissionen der erst seit 2008 gemessenen weit verbreiteten HFKW-143a und HFKW-32 abgeschätzt werden, welche in guter Übereinstimmung mit dem Inventarwerten sind. Eine Differenz findet sich jedoch für das relativ kurzlebige HFKW-152a (1.5 Jahre atmosphärische Lebensdauer). Dessen Emissionen aus offenporigen Schaumstoffen werden im Inventar nach Richtlinie des UNFCCC dem Herstellerland belastet, da das darin enthaltene HFKW-152a innerhalb eines Jahres fast vollständig aus dem Schaumstoff austritt. In der Realität findet jedoch ein Teil dieser Ausgasung erst nach dem Import in die Schweiz statt und dies wird bei der Abschätzung vom Jungfraujoch der Schweiz zugerechnet.

Seit 2005 werden neben den halogenierten Kohlenwasserstoffen auf dem Jungfraujoch auch die übrigen Nicht-CO₂ Treibhausgase Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) und seit 2010 zusätzlich CO₂ kontinuierlich gemessen. Diese Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den übrigen Messungen an globalen Hintergrundstationen. Für CH₄ steigt seit 2008 die globale Konzentration wieder an, nachdem diese Substanz zuvor einige Jahre keinen Anstieg in der Atmosphäre gezeigt hat. Der Anstieg des N₂O in der Atmosphäre hat sich mit ca. 1.1 ppb/Jahr weiter fortgesetzt.

Im Rahmen einer an der Empa durchgeführten Doktorarbeit (Christoph Keller) konnten, ergänzend zum HALCLIM-4 Projekt, Emissionen des sehr potenten Treibhausgases HFKW-23 aus den umliegenden europäischen Ländern abgeschätzt werden. Dieser Stoff stammt

aus der Produktion von HFKW-22, welches vor allem zur Herstellung von Teflon verwendet wird. Dabei zeigten sich sowohl gute Übereinstimmungen wie auch deutliche Diskrepanzen zu den Emissionsinventaren der einzelnen Länder. Dies zeigt in exemplarischer Form die Wichtigkeit der Abschätzung von Emissionen mit kontinuierlichen Messungen in der Nähe der Emissionsgebiete.

Durch die langjährige internationale Zusammenarbeit im AGAGE und mit dem amerikanischen NOAA Messnetz sind die Messungen auf dem Jungfraujoch sehr gut in die weltweiten Aktivitäten im Bereich der Treibhausgase integriert.

Dübendorf, August 2012

Der Projektleiter

Handwritten signature of S. Reimann in black ink.

Dr. S. Reimann

Die Abteilungsleiterin

Handwritten signature of B. Buchmann in blue ink.

Dr. B. Buchmann

1.2 Résumé

Malgré leur concentration extrêmement faible, les gaz présents dans l'atmosphère à l'état de traces peuvent entraîner des effets considérables. Les meilleurs exemples en sont le réchauffement climatique global, le «trou» dans la couche d'ozone ou encore la pollution de l'air. Alors que la pollution de l'air provient de substances présentes un court laps de temps dans l'atmosphère, le réchauffement climatique global et le trou dans la couche d'ozone sont causés par des substances à très longue durée de vie. Les gaz à l'état de traces responsables du réchauffement climatique global (appelés également gaz à effet de serre) sont essentiellement le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) ainsi que les composés organiques halogénés (comme les *chlorofluorocarbones* : CFC). Ces gaz ont pour effet de retenir dans l'atmosphère les rayons infrarouges réfléchis par la terre, au lieu de les dissiper. Suite à l'accroissement anthropique des gaz à effet de serre, la température de la terre augmente. Selon les objectifs fixés par les politiques internationales, ce réchauffement doit être contenu à $+2\text{ }^\circ\text{C}$. Le protocole de Kyoto a permis de faire les premiers pas dans ce sens. En effet, dans ce protocole, les pays industrialisés s'engagent à faire baisser, à partir de 1990 et sur une période de 5 ans comprise entre 2008 et 2012, l'ensemble des émissions de gaz à effet de serre de 5,2 %. Alors que ces émissions sont inventoriées par chaque pays afin de permettre l'établissement de statistiques, elles peuvent être également évaluées de manière indépendante par des mesures effectuées sur des stations d'air de fond. Sur le Jungfraujoch (3580 m d'altitude), les conditions sont idéales pour de tels contrôles. En effet, la station subit, non seulement l'influence de l'air de fond, mais de temps en temps également l'influence de l'air provenant du plateau suisse (Mittelland) ainsi que des pays limitrophes qui contiennent des concentrations plus élevées de gaz à effet de serre. Ce rapport décrit essentiellement les mesures de composés organiques halogénés effectuées sur le Jungfraujoch et l'utilisation faite des résultats obtenus pour dresser l'inventaire des émissions en Suisse ainsi que dans les pays limitrophes.

Les composés organiques halogénés contiennent des hydrocarbures fluorés, chlorés et bromés et contribuent, en tant que gaz à effet de serre, au réchauffement global de la planète. Les composés chlorés et bromés sont également responsables de la destruction de la couche d'ozone dans la stratosphère. Dans le protocole de Montréal consistant à protéger la couche d'ozone, l'utilisation des *chlorofluorocarbones* (CFC), des composés organiques bromés à la longue durée de vie (halon, bromure de méthyle) ainsi que des solvants chlorés comme le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et le 1,1,1-trichloroéthane (CH_3CCl_3) ont été mondialement interdits. Les hydrochlorofluorocarbones (HCFC), qui avaient été introduits en tant que produits de remplacement, ont été, entre temps, également interdits en Europe pour être remplacés, en partie, par les hydrocarbures fluorés (HCF) sans danger pour la couche

d'ozone. Cette interdiction s'étendra également, d'ici 2030, aux pays en voie de développement. Etant donné que tous les composés organiques halogénés, en tant que gaz à effet de serre potentiels, peuvent contribuer au réchauffement climatique, les composés fluorés qui n'avaient encore fait l'objet d'aucune réglementation dans le protocole de Montréal ont été intégrés dans le protocole de Kyoto.

Depuis l'an 2000, 29 composés organiques halogénés largement responsables de la formation du trou dans la couche d'ozone et du réchauffement climatique sont mesurés en permanence sur le Jungfraujoch. En 2008, grâce à un nouveau chromatographe en phase gazeuse (« Méduse »), il a même été possible d'augmenter le nombre de composés mesurés (y compris ceux non halogénés) à plus de 50. Ainsi, la quasi-totalité des gaz à effet de serre organiques halogénés importants peut être mesurée avec toute la précision nécessaire. Suite à ce programme de mesures étendu, le Jungfraujoch a été intégré, en 2010, dans le réseau mondial de mesures de la pollution AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment). Ce réseau regroupe, dans le monde entier, toutes les grandes stations de mesures en continu des composés organiques halogénés.

C'est pendant les journées estivales peu venteuses lors desquelles le Jungfraujoch est exposé, par convection, aux masses d'air remontantes provenant du plateau suisse, que les émissions suisses de gaz à effet de serre halogénés sont évaluées (méthode de type « top-down »). L'estimation des principales émissions de HCF (HCF-125 et HCF-134a) sur le Jungfraujoch est légèrement inférieure, en 2010, aux émissions relevées dans l'inventaire CCNUCC (rapport officiel pour le CCNUCC, méthode de type « bottom-up »). Ainsi, pour la première fois, les émissions en Suisse des substances largement répandues comme le HCF-143a et le HCF-32 mesurées depuis 2008, ont pu être évaluées et concordent bien avec les valeurs inscrites dans l'inventaire CCNUCC. Une seule différence toutefois est à mentionner pour la substance HCF-152a à la durée de vie relativement courte (1,5 an dans l'atmosphère). Ses émissions provenant de matériaux en mousse à pores ouverts sont, dans l'inventaire et selon les normes CCNUCC, mis sur le compte du pays producteur, car la substance HCF-152a contenue dans ses mousses se dissipe presque totalement au bout d'un an. Dans la réalité toutefois, une partie de ses émissions a lieu après l'importation en Suisse ; ces valeurs sont donc ajoutées aux estimations faites sur le Jungfraujoch en Suisse.

Depuis 2005, les mesures effectuées en continu sur le Jungfraujoch se font, non seulement sur les hydrocarbures halogénés, mais également sur les autres gaz à effet de serre ne contenant pas de CO₂ que sont le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote (N₂O) ainsi que, depuis 2010, sur le CO₂ lui-même. Toutes ces données montrent une bonne concordance avec les autres mesures effectuées sur les stations globales d'air de fond. Depuis 2008, la concentration globale de méthane (CH₄) augmente de nouveau, alors que cette même subs-

tance s'était à peu près stabilisée dans l'atmosphère quelques années auparavant. Le protoxyde d'azote (N₂O) continue d'augmenter dans l'atmosphère à raison de 1.1 ppb/an.

Dans le cadre d'une thèse de doctorat effectuée à l'Empa par Christoph Keller et venant compléter le projet HALCLIM-4, les émissions du HCF-23, un gaz potentiel à effet de serre, ont pu être évaluées dans les pays européens limitrophes. Cette substance provient de la production du HCF-22 utilisé essentiellement dans la fabrication du téflon. On constate, ainsi d'excellentes concordances, mais également de grandes divergences avec les inventaires d'émissions faites par les différents pays. Ceci montre donc toute l'importance de l'estimation des émissions par des mesures en continu proches des zones émettrices.

Grâce à la collaboration internationale sur le long terme avec l'AGAGE ainsi qu'avec le réseau de mesures américain NOAA, les mesures effectuées sur le Jungfraujoch sont parfaitement intégrées, en ce qui concerne les gaz à effet de serre, dans les activités internationales.

1.3 Riepilogo

Anche se presenti in concentrazioni minime, i gas residui nell'atmosfera possono avere grandi effetti. Lo dimostrano il riscaldamento globale, il buco nell'ozono e l'inquinamento atmosferico. Mentre l'inquinamento atmosferico è causato da sostanze che rimangono nell'atmosfera solo per un breve periodo, responsabili del riscaldamento globale e del buco nell'ozono sono in prevalenza le sostanze molto persistenti. I principali gas residui, che contribuiscono al riscaldamento globale (detti anche gas ad effetto serra), sono anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4), protossido di azoto (N_2O) e sostanze organiche alogenate (p.es. clorofluorocarburi: CFC). Questi gas trattengono nell'atmosfera la radiazione infrarossa emessa dalla terra, invece di diffonderla. L'aumento di origine antropogenica dei gas ad effetto serra porta al riscaldamento della temperatura terrestre. Secondo gli obiettivi della politica internazionale, questo riscaldamento dovrebbe essere limitato a $+2\text{ }^\circ\text{C}$. Il Protocollo di Kyoto rappresenta un primo passo in questa direzione. Infatti, i paesi industrializzati che vi hanno aderito, si sono impegnati a ridurre del 5,2% le emissioni di gas ad effetto serra tra il 1990 e il periodo 2008 - 2012. Le emissioni dei singoli stati possono essere rilevate in base a informazioni statistiche, ma anche stimate indipendentemente mediante misurazioni effettuate in stazioni di fondo. Sullo Jungfraujoch (3580 m s.l.m.) esistono condizioni ideali per un tale controllo, poiché la stazione è per gran parte esposta ad aria di fondo, ma talvolta anche ad aria proveniente dal Mittelland svizzero o dai paesi limitrofi, contenente elevate concentrazioni di gas ad effetto serra. Questo rapporto tratta principalmente la misurazione di sostanze organiche alogenate sullo Jungfraujoch ed il loro uso per verificare gli inventari delle emissioni in Svizzera e nei paesi vicini.

Le sostanze organiche alogenate contengono idrocarburi fluorurati, clorurati e bromurati e, in quanto gas ad effetto serra, contribuiscono al riscaldamento globale. I composti organici clorurati e bromurati sono inoltre responsabili della distruzione dello strato di ozono nella stratosfera. Nel Protocollo di Montreal sulla protezione dello strato di ozono sono stati vietati i clorofluorocarburi (CFC), i composti organici bromurati persistenti (alogeni, metilbromide) e i solventi clorati tetracloruro di carbonio (CCl_4) e 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3). Anche gli idrofluoroclorocarburi (HCFC), che furono introdotti come prodotti alternativi, nel frattempo sono stati vietati in Europa e sostituiti in parte con fluoruri di idrogeno non dannosi per l'ozono (HFC). Sarà così anche nei paesi in via di sviluppo fino al 2030. Dal momento che tutte le sostanze organiche alogenate sono potenti gas ad effetto serra e contribuiscono al riscaldamento climatico, i composti fluorurati non ancora regolamentati nel Protocollo di Montreal sono stati compresi nel Protocollo di Kyoto.

Dal 2000 sullo Jungfraujoch vengono misurate costantemente 29 sostanze organiche alogenate, rilevanti per la distruzione dell'ozono o per il riscaldamento climatico. Nel 2008 è

stato possibile portare ad oltre 50 il numero delle sostanze misurate (comprese quelle non alogenate) grazie ad una nuova unità di rilevamento ("Medusa"). In pratica adesso tutti i gas serra organici alogenati rilevanti vengono misurati con la dovuta precisione. Grazie a questo programma ampliato di misurazione, nel 2010 lo Jungfraujoch è entrato a far parte della rete di misurazione mondiale AGAGE. La AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) raggruppa le principali stazioni del mondo che misurano costantemente le sostanze organiche alogenate.

Nelle giornate estive con poco vento, in cui sullo Jungfraujoch influiscono masse d'aria risalenti dal Mittelland svizzero per fenomeni di natura convettiva, vengono stimate le emissioni svizzere dei gas serra alogenati (metodo "*top-down*"). Le emissioni dei principali HFC (HFC-125 e HFC-134a) stimate dallo Jungfraujoch nel 2010 sono risultate leggermente inferiori ai valori rilevati dall'inventario (Report ufficiale dell'UNFCCC, metodo "*top-down*"). Per la prima volta è stato possibile stimare le emissioni svizzere dei diffusissimi HFC-143a e HFC-32, rilevate solo dal 2008; i valori sono sostanzialmente conformi a quelli dell'inventario. È risultata però una differenza per l'HFC-152a, che è relativamente poco persistente (1,5 anni di durata nell'atmosfera). Le sue emissioni, provenienti da materie plastiche espansive a pori aperti, nell'inventario sono a carico del paese produttore, secondo la direttiva dell'UNFCCC, perché l'HFC-152a in essi contenuto fuoriesce quasi completamente dal materiale espanso nel giro di un anno. In realtà però, parte di questa evaporazione si verifica solo dopo l'importazione in Svizzera, pertanto viene conteggiato a suo carico secondo le stime dello Jungfraujoch.

Dal 2005, oltre agli idrocarburi alogenati, sullo Jungfraujoch vengono misurati costantemente anche i gas serra "non CO₂" metano (CH₄) e protossido di azoto (N₂O), dal 2010 anche il CO₂. Questi dati mostrano una buona concordanza con altre misurazioni di stazioni di fondo globali. La concentrazione globale di CH₄ dal 2008 è nuovamente aumentata nell'atmosfera, dopo essere rimasta stabile per alcuni anni. L'aumento di N₂O nell'atmosfera è di circa 1.1 ppb/anno.

Nell'ambito di una tesi di dottorato (Christoph Keller) svolta presso l'Empa, è stato possibile stimare, in integrazione al Progetto HALCLIM-4, le emissioni del potentissimo gas ad effetto serra HCF-23 proveniente dai paesi europei vicini. Questa sostanza deriva dalla produzione di HCF-22, impiegata soprattutto per la produzione di teflon. Rispetto ai valori degli inventari dei singoli paesi, ci sono sia buone concordanze che evidenti discrepanze. Ciò dimostra in modo esemplare l'importanza della stima delle emissioni con misurazioni costanti vicine alle aree di emissione.

Grazie alla pluriennale collaborazione internazionale nell'AGAGE e con la rete di misurazione americana NOAA, le misurazioni sullo Jungfraujoch sono ottimamente integrate nelle attività mondiali nell'ambito dei gas ad effetto serra.

1.4 Summary

Atmospheric trace gases can have large effects on the environment, although their atmospheric concentrations are very small. Examples are global warming, stratospheric ozone depletion and air pollution. Whereas air pollution is caused by relatively short-lived atmospheric trace gases, global warming and ozone depletion are due to very long-lived compounds. The most important compounds which contribute to global warming (the so-called greenhouse gases) are carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), nitrous oxide (N₂O) and halogenated organic compounds (e.g. chlorofluorocarbons, CFCs). These gases lead to an elevated adsorption of the infrared radiation reflected by the earth's surface, which otherwise would be emitted unhindered into space. Anthropogenic emissions of greenhouse gases produce additional warming of the earth's surface temperature. According to the intention of the countries which signed the Kyoto Protocol, this global warming should be restricted to + 2°C. This agreement is a first step in this direction. Signatory countries agreed to reduce emissions of total greenhouse gases by 5.2% between 1990 and 2010. Countries use statistical information (import/production/export) to derive emissions. For the verification of these emissions continuous measurements at background stations could provide an additional tool. At Jungfraujoch (3580 m asl.) ideal conditions are found for such a verification, as most of the time the station is at background conditions. However, during special meteorological conditions air masses containing emission from Switzerland and the surrounding countries are transported to the station. This report focusses on the measurements of halogenated organic compounds at Jungfraujoch and their usage for verification of emission inventories from Switzerland and the surrounding European countries.

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

Since the year 2000 29 halogenated organic substances, relevant for global warming and ozone depletion, are measured at Jungfraujoch. In the year 2008 the number of measured compounds could be increased to 50 (including non-halogenated compounds) by the installa-

tion of the new preconcentration unit (“MEDUSA”). With this new instrument virtually all relevant halogenated organic compounds can be measured with a sufficient precision. After this revision Jungfraujoch has been invited to be part of the renowned world-wide measurement network AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment), where the world-leading stations for the measurements of halogenated organic compounds are affiliated.

During warm and calm summer days Jungfraujoch is under the influence of air masses which are advected by convection from the Swiss boundary layer. During these events emissions of greenhouse gases from Switzerland can be estimated (“top-down” method). In 2010 Swiss emissions of HFCs estimated from Jungfraujoch are similar but slightly lower than those from the inventory (official reporting for UNFCCC, “bottom-up” method). For the first time in 2010 also emissions of HFC-143a and HFC-32 could be reported, which are in agreement with reported values. A difference is, however, found for the relatively short-lived HFC-152a (1.5 years atmospheric lifetime). Its emissions from open-pore foam are allocated to the country of production (according to UNFCCC guidelines), as the HFC-152a contained in the foam is emitted nearly completely within 1 year. In reality, however, emissions occur in the country of usage, which is therefore included into the emission estimations from Jungfraujoch.

Apart from the halogenated organic compounds CH₄ (since 2005), N₂O (since 2005) and CO₂ (since 2010) are measured at the Jungfraujoch within the Swiss National Air Pollution Monitoring Network (NABEL). Data for these compounds show a very good agreement with other data from global background sites. For CH₄ global concentrations are increasing since 2008 after they were stable in the years before. N₂O shows a stable increase of 1.1% per year.

In addition to the core activities in HALCLIM-4, HFC-23 were estimated from the surrounding European countries (PhD work of Christoph Keller performed at Empa). These emissions arise from the production of HCFC-22, which is mostly used for the fabrication of Teflon. Estimated emissions were either in good agreement or showed severe discrepancies, depending on the individual European countries. This shows the potential for the estimation of emissions using continuous measurements in the vicinity of source regions.

Through the long-term on-going international cooperation with the international AGAGE network and the American NOAA network, greenhouse gas measurements at Jungfraujoch are fully integrated into the global activities.

2 Projektziele

Das Projekt HALCLIM-4 basiert auf der Messtechnik und Analysenmethoden, welche in den Projekten HALCLIM-1, -2 und -3 entwickelt wurden.

Die 8-jährige Datenreihe der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch und deren Auswertung bezüglich regionaler und europäischer Quellen wird 2009-2012 weitergeführt und die Abschätzung der Emissionen um wichtige Klimagase erweitert werden. Dabei werden die folgenden Ziele verfolgt:

Messung und statistische Analyse aller halogenierten Treibhausgase, CH₄ und N₂O

Die im Jahr 2008 von Empa/BAFU auf dem Jungfraujoch installierte verbesserte Aufkonzentrierungseinheit ermöglicht neu die kontinuierliche Messung aller wichtigen halogenierten Treibhausgase. Zusätzlich können auch die mittlerweile relativ kleinen Emissionen der FCKWs mit genügender Genauigkeit über dem hohen globalen Hintergrund detektiert werden. Zudem wird das neue System zur Auffindung neuer halogenierter Treibhausgase verwendet, um von der Industrie neu eingeführte Substanzen laufend ins Messprogramm aufzunehmen.

Jährliche Abschätzung der Schweizerischen und Europäischen Emissionen

Die bisher entwickelten Instrumente werden im HALCLIM-4 weiterhin zur Abschätzung der Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase verwendet. Zusätzlich zu der bis anhin verwendeten Tracer-ratio Technik mit CO als unabhängige Emissionsschätzung wird neu das Radon-222 verwendet. Dieser Stoff wird natürlich in bekannter Stärke aus dem Boden emittiert und gelangt wie die halogenierten Substanzen durch Verfrachtung aufs Jungfraujoch. Mit Hilfe von Messungen und Emissionsinventaren, welche Teil eines Nationalfonds-Projektes der Empa sind können so die von den Verbrennungsprozessen unabhängigen Emissionen besser bestimmt werden. Die räumliche Abgrenzung der Emissionsabschätzungen wird unterstützt von den Erkenntnissen bezüglich der Beeinflussung ("footprint") des Jungfraujoch, welche an der Empa erarbeitet wurden.

Mit Hilfe verbesserter Transportmodellierung und dem Einbezug weiterer Messungen an anderen europäischen Stationen in Irland, Italien und Spitzbergen (Projekt SOGE) wird die Validierung der regionalen Emissionsangaben im Rahmen des Montreal- und Kyoto-Protokolls weiterentwickelt werden. Die indikative Abschätzung von dominanten europäischen Quellregionen wird weiterhin mit Hilfe der Trajektorien und der Footprints (aus dem COSMO- und FLEXTRA/FLEXPART Modell) auf jährlicher Basis erfolgen.

Internationale Forschungsprogramme und Evaluierungen im Bereich Klimaerwärmung

Die langfristigen Messungen auf dem Jungfraujoch und insbesondere Auswertungen bezüglich der regionalen Quellen haben zu einer hervorragenden Integration innerhalb von internationalen Netzwerken geführt. In HALCLIM-4 soll die Zusammenarbeit innerhalb von internationalen Messnetzen (AGAGE, NOAA) weitergeführt werden. Die Empa hat sich in den letzten Jahren in diesen Netzwerken eine wichtige Position geschaffen, welche auch zukünftig als Basis gemeinschaftlicher Publikationen genutzt werden sollen. Zusätzlich sollen die Messungen und die dazugehörigen Emissionsabschätzungen zur Mitarbeit in internationalen Gremien wie IPCC und WMO innerhalb der Protokolle Montreal und Kyoto genutzt werden (siehe WMO Greenhouse Gas Bulletin:

<http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/GHGbulletin.html>).

3 Analyse der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch

3.1 Europäische Messungen von halogenierten Treibhausgasen

3.1.1. Jungfraujoch

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

In der Forschungsstation Jungfraujoch befindet sich die Messeinrichtung des Nationalen Beobachtungsnetzes (NABEL), welches vom BAFU und der Empa betrieben wird. Diese Messstation erfasst mehr als 70 reaktive Gase und Treibhausgase und trägt damit zu internationalen Messprogrammen wie dem "European Monitoring and Evaluation Programme" (EMEP) der UNECE und dem "Global Atmosphere Watch" (GAW) der WMO bei. Seit Januar 2000 werden auf dem Jungfraujoch kontinuierlich die Konzentrationen von halogenierten Spurengasen und flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (C₄- bis C₇-VOCs) gemessen. Zwischen 2000 und 2008 wurden die Verbindungen ca. alle 4 Stunden mit dem Adsorption-Desorption System (ADS) aus 2 Liter Luft an einem mehrphasigen Adsorbens aufkonzentriert, thermisch desorbiert und mit einem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) analysiert.

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

Die Kalibrationsskalen beziehen sich entweder auf Standards, welche im weltweiten AGAGE-Messnetz verwendet werden (UB-98, Universität Bristol; SIO-05, Scripps Institution of Oceanography), auf selbst produzierte Standards (Empa-2003/2005/2009, für erst seit

kurzem von der Industrie hergestellte HFKWs), oder auf Standards von NPL (National Physical Laboratory, Grossbritannien) für die VOCs.

3.1.2. Stationen des AGAGE und angegliederte Netzwerke

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

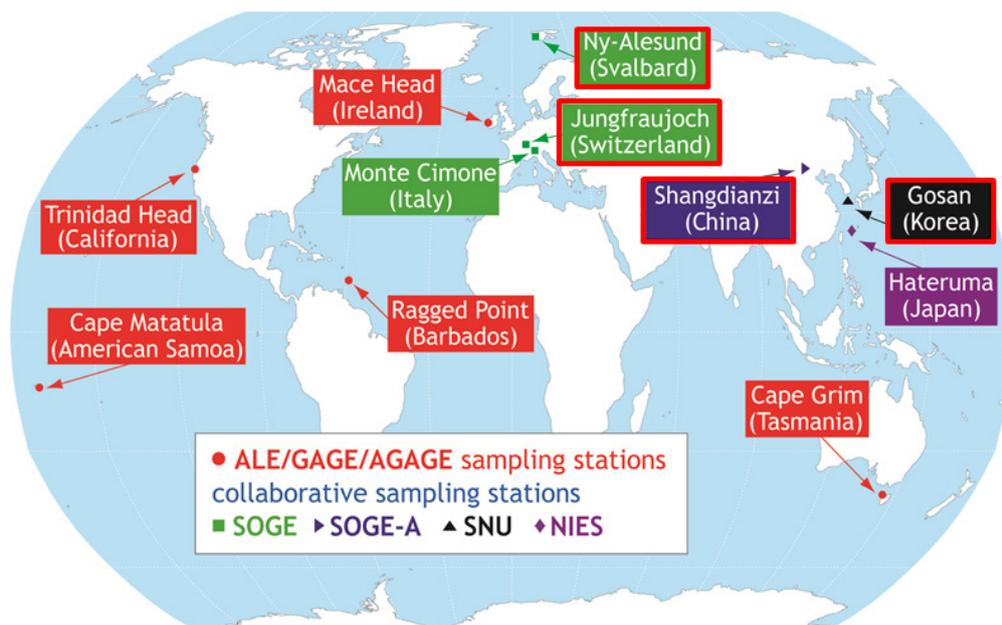


Abb. 1: Weltweite kontinuierliche Messungen zur Analyse der Nicht-CO₂ Treibhausgase. SOGE (System for Observation of Halogenated Greenhouse Gases in Europe); AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment), NIES (National Institute for Environmental Studies, Japan); übrige: Gosan (Korea), Shangdianzi (China – SOGE-A). Die rot gerahmten Stationen wurden in den letzten Jahren in das AGAGE Programm übernommen.

Mit Gosan (Südkorea) ist eine weitere globale Station in das AGAGE Messnetz aufgenommen worden. Die Stationen in Hateruma (Japan) und Shangdianzi (China) sind als "associated partner" mit dem AGAGE Messnetz verbunden.

3.2 Konzentrationen und Trends der auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase

In der Tab. 1 sind die auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase, deren Hintergrundkonzentrationen und deren Veränderungen in den letzten 4 Jahren (2008-2011) in der Atmosphäre aufgeführt. Zusätzliche Informationen wie atmosphärische Lebensdauer, Treibhausgaspotential oder Verwendung sind zur Einschätzung der Bedeutung der Substanzen angegeben.

Die grössten atmosphärischen Anstiegsraten sind immer noch bei den HFKWs zu verzeichnen, deren Konzentrationen nehmen fast alle mit >10% pro Jahr zu. Die Kühlmittel HFKW-32 und HFKW-125 steigen mit 19 %/Jahr respektive mit 14 %/Jahr an. Die beiden Schäumungsmittel HFKW-245fa und HFKW-365mfc steigen absolut (und relativ) gesehen langsamer an als in den Vorjahren. Das kann darauf hindeuten, dass eine breite Umstellung auf die viel weniger klimawirksamen Schäumungsmittel wie CO₂ und Pentan stattfindet. Das langlebigste HFKW, HFKW-23 mit einem GWP (100 Jahre) von 14800, wächst mit mittlerweile mit einer relativ konstanten Rate von ca. 3 %/Jahr und hat nun 25 ppt erreicht. Diese Substanz entsteht vor allem als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Herstellung von HFCKW-22. Globale Bemühungen zur Reduktion dieses Nebenprodukts sollten zu einem geringeren Wachstum in naher Zukunft führen. Neu wird auf dem Jungfraujoch auch das HFKW-43-10mee gemessen (noch unkalibriert), das seine Verwendung als Reinigungsmittel (Ersatz von FCKW-113) findet. Das langlebige HFKW-236fa (>200 Jahre) hat momentan das stärkste relative Wachstum aller HFKWs (44 %/Jahr), das absolute Wachstum ist allerdings noch gering. Der markante Anstieg im vergangenen Jahr deutet darauf hin, dass diese Substanz nun vermehrt eingesetzt wird, insbesondere als Kühlmittel in speziellen Anwendungen.

Für die extrem langlebigen perfluorierten Verbindungen SF₆, PFKW-116, PFKW-218 und PFKW-318 ist bei den Hintergrundkonzentrationen ein anhaltender Anstieg von mehreren Prozenten festzustellen. Absolut gesehen ist aber der Anstieg für CF₄ immer noch am grössten (0.8 ppt/Jahr). Während für die ersteren 4 Substanzen die anthropogenen Quellen dominieren, ist fast die Hälfte der ~80 ppt von CF₄ in der Atmosphäre natürlichen Ursprungs (Verwitterung von Gestein). Neu werden auf dem Jungfraujoch auch C₄F₁₀ und C₆F₁₄ gemessen, beides Produkte der Leiterplattenindustrie. Die Anstiegsraten dieser langlebigen Substanzen (atmosphärische Lebensdauern von 2600 und 3200 Jahren) ist allerdings noch geringer als die anderen PFKWs, und die Messungen auf dem Jungfraujoch sind zur Zeit noch unkalibriert. Für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF₆ zeigte sich in den letzten Jahren global wieder ein rascheres Wachstum, nachdem sich anfangs 2000 noch ein Rückgang der Emissionen abgezeichnet hatte. Dieses verstärkte Wachstum

wird auf vermehrten Gebrauch von SF₆ in Asien zurückgeführt (Levin et al., GRL, 2010, Rigby et al., ACP, 2010).

Bei den FCKWs sind die Auswirkungen des Verbots durch das Montreal Protokoll weiterhin sichtbar. Die vier Substanzen mit den höchsten atmosphärischen Konzentrationen (FCKWs-11, -12, -113, -114) zeigen eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme. Die Konzentrationen der sehr langlebigen FCKW-115 (Lebensdauer 1300 Jahre) und FCKW-13 (Lebensdauer 630 Jahre) steigen ebenfalls nicht mehr an, was ein Indiz für das weltweite Verbot dieser Substanzen ist. 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 wichtigste Rolle ein. Für diese beiden Substanzen existieren auch immer noch Gradienten zwischen der Nord- und der Südhemisphäre, was auf immer noch bedeutende Quellen in der Nordhemisphäre hinweist. Für die anderen FCKWs bestehen innerhalb der Messunsicherheit keine interhemisphärischen Gradienten mehr.

Die ebenfalls im Montreal-Protokoll enthaltenen Substanzen 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) und Methylbromid (CH₃Br) zeigen weiterhin sinkende Konzentrationen in der Atmosphäre. Die globalen Emissionen haben in den letzten Jahren stark abgenommen, vor allem auch wegen vorgezogenen Verbrauchsverbots in einigen wichtigen Entwicklungsländern (gemäß Artikel 5 des Montreal Protokolls).

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

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

	Chemische Formel	Siedepunkt [°C]	Hintergrund ¹⁾ Ende 2011 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2008– 12/2011 ^{b)}		Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgaspotential GWP (100 Jahre) ^g	Verwendung	Varia
				[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
PFKWs und SF₆:									
Tetrafluormethan	CF ₄	-128	79.9	0.64	0.8	50000	5700	z.T. geogen, Aluminiumindustrie	Kyoto Prot.
Perfluorethan, PFKW-116	CF ₃ CF ₃	-78	4.25	0.08	1.8	10000	12200	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorpropan, PFKW-218	CF ₃ CF ₂ CF ₃	-37	0.58	0.02	3.2	2600	8600	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorocyclobutan, PFKW-318	CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂	-6	1.34	0.04 ^{e)}	2.7	3200	10200	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Schwefelhexafluorid	SF ₆	-64	7.63	0.28	4.0	3200	22800	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	Kyoto Prot.
HFKWs:									
HFKW-23	CHF ₃	-82	25.1	0.75	3.2	270	14800	Nebenprodukt HFCKW 22 Prod.	Kyoto Prot.
HFKW-32	CH ₂ F ₂	-52	7.0	1.0	19	5.0	550	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-125	CHF ₂ CF ₃	-49	11.5	1.3	14	29	3500	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-134a	CH ₂ FCF ₃	-26	71.0	5.0	8.2	14	1430	Kühlmittel, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-143a	CF ₃ CH ₃	-48	14.0	1.3	11.3	52	4300	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-152a	CH ₃ CHF ₂	-25	10.5 ^{c)}	0.5	5.0	1.4	124	Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	+40	0.73	0.06	9.4	8.6	794	Schäumung, Lösungsmittel	(Kyoto Prot.)
HFKW-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	-16	0.73	0.07	11.9	34.2	3220	Feuerlöscher, Spray, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	+15	1.63	0.16	12.0	7.6	1030	Schäumung	(Kyoto Prot.)
HFKW-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	-1	0.95	0.22	44	220	9400	Feuerlöscher, Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-43-10mee	CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃	+50	rel			18	1640	Reinigungsmittel in Elektroindustrie	Kyoto Prot.
FCKWs									
FCKW-11	CCl ₃ F	+24	238	-2.1	-0.9	45	4750	Schaumstoffe, Sprays	Mont. Prot.
FCKW-12	CCl ₂ F ₂	-30	531	-2.4	-0.4	100	10900	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-13	CCIF ₃	-82	2.9	0	0	640	14000	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-113	CCl ₂ FCCIF ₂	+48	74.5	-0.63	-0.8	85	6130	Lösungsmittel, Elektroind.	Mont. Prot.
FCKW-114	CCIF ₂ CCIF ₂	-4	16.4	-0.04	-0.2	300	10000	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-115	CF ₃ CCIF ₂	-39	8.4	0	0	1700	7370	Kühlmittel	Mont. Prot.
Halone									
H-1301	CBrF ₃	-58	3.30	0.01	0.5	65	7140	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-1211	CBrClF ₂	-4	4.16	-0.06	-1.4	16	1890	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-2402	C ₂ Br ₂ F ₄	+47	0.44	-0.01	-1.1	20	1640	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
HFCKWs									
HFCKW-22	CHCIF ₂	-41	228	6.8	3.2	12.0	1810	Kühlmittel, Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-124	CF ₃ CHCIF	-12	1.42	-0.05	-3.4	5.8	609	Kühlmittel	Mont. Prot.
HFCKW-141b	CH ₃ CFCl ₂	+32	23.7	0.73	3.3	9.3	725	Schäumung, Lösungsmittel	Mont. Prot.
HFCKW-142b	CH ₃ CF ₂ Cl	-9	23.0	0.8	3.7	17.9	2310	Schäumung	Mont. Prot.

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

	Chemische Formel	Siedepunkt [°C]	Hintergrund. Ende 2011 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2008– 12/2011 ^{b)}		Atmosphärische Lebenszeit ^{a)} [Jahre]	Treibhausgaspotential GWP (100 Jahre) ^g	Verwendung	Varia
				[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
Halogenierte KW									
1,1,1-Trichlorethan	CH ₃ CCl ₃	+74	5.9	-1.5	-17	5.0	146	Lösungsmittel	Mont. Prot.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	+77	85	-1.3	-1.4	26	1400	Lösungsmittel	Mont. Prot.
Methylbromid	CH ₃ Br	+4	7.5 ^{c)}	-0.5	-5.9	0.7	5	z.T. biogen, Begasungsmittel	Mont. Prot.
Methylchlorid	CH ₃ Cl	-24	530 ^{c)}	-5	-1	1.0	13	z.T. biogen	—
Methyliodid	CH ₃ I	+42	0.5	0	0	0.02		Biogen	—
Chloroform	CHCl ₃	+61	11 ^{c)}	0.25	2.2	0.6	4	Lösungsmittel, z.T. biogen	—
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	+40	42 ^{c)}	0.5	1.2	0.4	8.7	Lösungsmittel	—
Trichlorethen, TCE	CCl ₂ CHCl	+87	0.7 ^{c)}	-0.5	-28	~0.05		Lösungsmittel	—
Tetrachlorethen, PER	CCl ₂ CCl ₂	+121	3.3 ^{c)}	-0.3	-7	0.4		Lösungsmittel	—
Dibrommethane	CH ₂ Br ₂	+97	1.3 ^{c)}	0	0			Biogen	
Bromoform	CHBr ₃	+149	2.0 ^{c)}	0.3	20			Biogen	
Sonstige									
Sulfuryl Fluorid	SO ₂ F ₂	-55	1.86	0.07	4.1	36 ^{d)}	4780	Begasungsmittel, CH ₃ Br Ersatz	—

Tab. 1: Charakteristika der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch

- a) Die Lebenszeit ist definiert als Gesamtreservoir einer Substanz im quasistationären Gleichgewicht in der Atmosphäre (Tonnen) über der mittleren globalen Senke (Tonnen/Jahr) Quelle: Climate Change 2007 - The Physical Science Basis, IPCC Fourth Assessment Report, Cambridge University Press, 2007.
- b) Prozentuale Veränderungen sind auf die Mittelwerte der Konzentrationen für die 4-Jahresperiode bezogen.
- c) Substanzen mit starken saisonalen Zyklen
- d) Daten aus Publikation Mühle et al., (J. Geophys. Res., 2009).
- e) Anstiegsraten basieren auf kürzerem Datensatz (PFKW-318 Beginn 2009).
- f) Nordhemisphäre
- g) Die Werte der hier angegebenen GWPs entsprechen diejenigen welche im IPCC Fourth Assessment Report publiziert wurden. Für die Berechnung der CO₂-Äquivalente der Schweizer Emissionen wurden GWPs verwendet, welche im IPCC Second Assessment Report publiziert wurden und welche auch für die erste Verpflichtungsperiode des Kyoto Protokolls bindend sind (2008-12).

3.3 Datenreihen im Vergleich mit übrigen europäischen Hintergrundstationen

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

3.3.1. Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs)

In Abb. 2 und Abb. 3 sind der Konzentrationsverlauf der beiden Kühlmittel HFKW-125 und HFKW-134a an den vier europäischen Stationen dargestellt. HFKW-125 wird praktisch nur in Mischungen zum Betrieb von stationären Klimaanlage eingesetzt (z.B. als R-404A). Im Gegensatz dazu stammen die grössten Emissionen von HFKW-134a aus dessen Verwendung als Kühlmittel in Auto-Klimaanlagen. Beide Substanzen weisen grosse jährliche Anstiege auf (14 %/Jahr für HFKW-125 und 8 %/Jahr für HFKW-134a). Emissionen aus Europa werden an den drei regionalen Hintergrundstationen (Jungfraujoch, Mace Head, Monte Cimone) gut erfasst. In Ny-Alesund sind hingegen praktisch keine regionalen Quellen sichtbar und der Verlauf entspricht der Hintergrundkonzentration in der Nordhemisphäre.

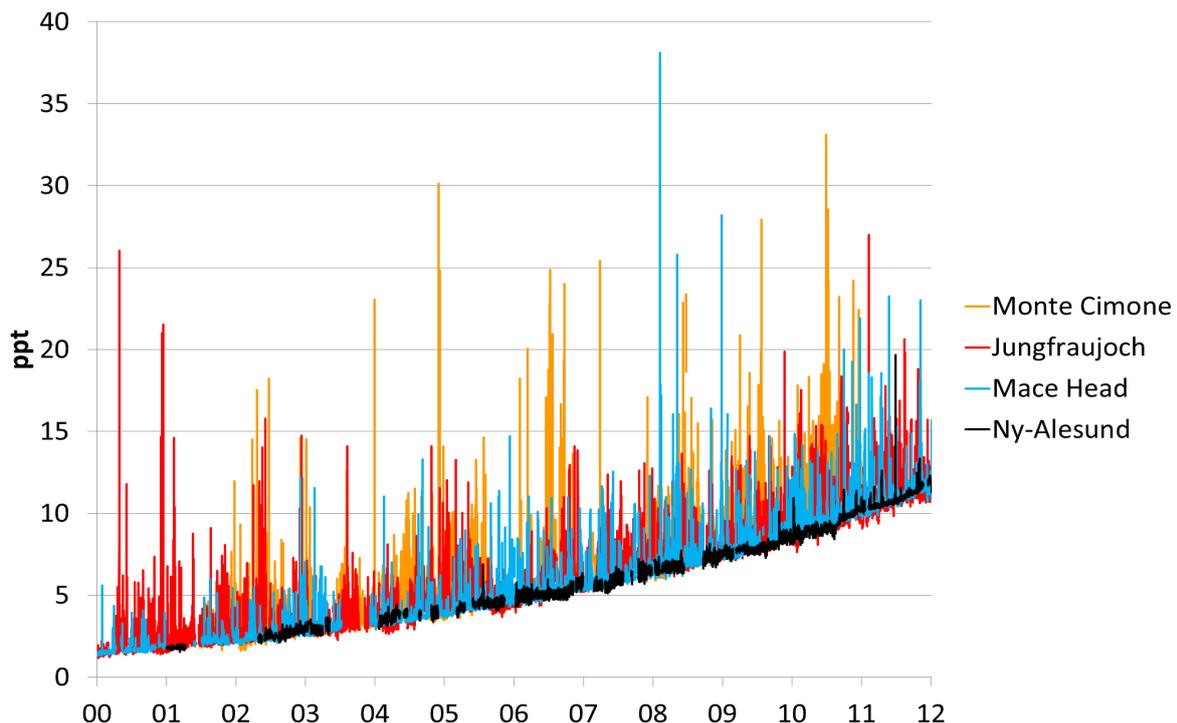


Abb. 2: Zeitreihen von HFKW-125 an vier europäischen Hintergrundstationen.

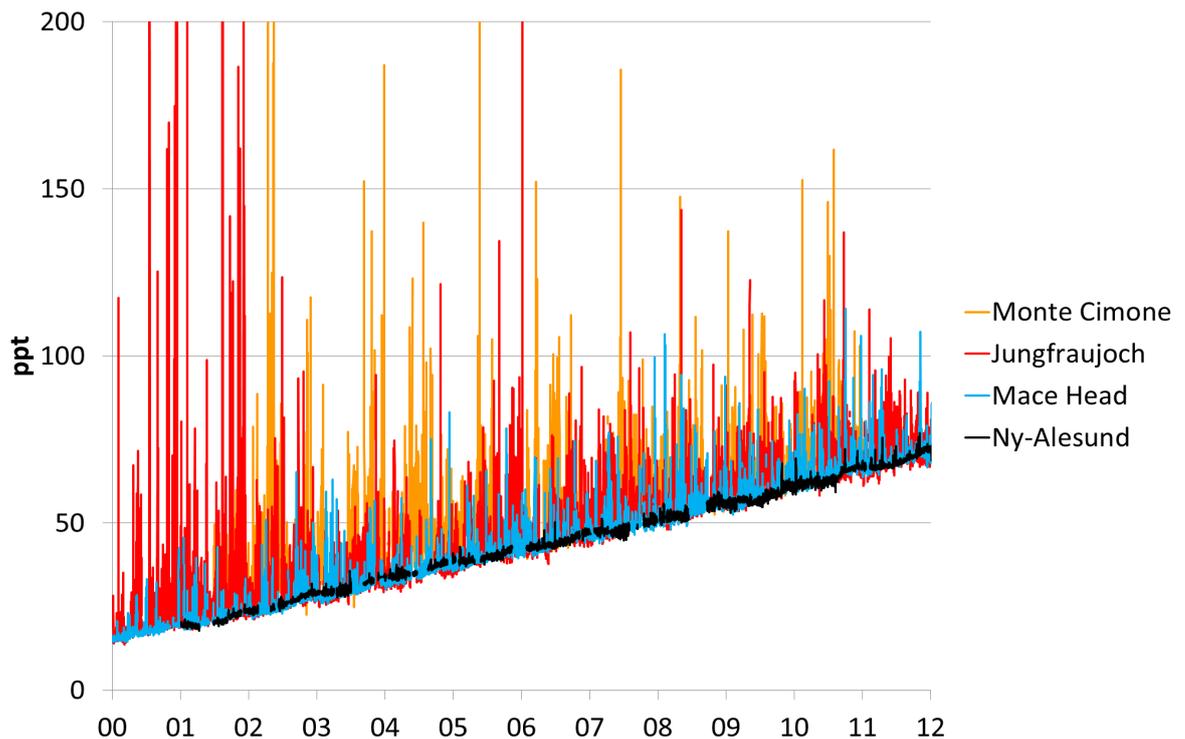


Abb. 3: Zeitreihen von HFKW-134a an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-152a wurde vor allem zur Herstellung von Isolationsschäumen eingesetzt (Abb. 4). Seit 2009 findet in Europa bei leicht abnehmenden Spitzenereignissen keine weitere Zunahme der Konzentrationen mehr statt. Gut sichtbar ist die saisonale Schwankung mit tieferen Werten im Sommer, welche durch die erhöhte Konzentration des OH-Radikals im Sommer bedingt ist. Die relativ schnelle Reaktion von HFKW-152a mit dem OH-Radikal resultiert in einer, relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauer von nur 1.5 Jahre (im Vergleich zu anderen halogenierten Substanzen). Europäische Emissionen von HFKW-152a stammen in den letzten Jahren mehrheitlich aus Italien (siehe Kapitel 4.2.1).

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

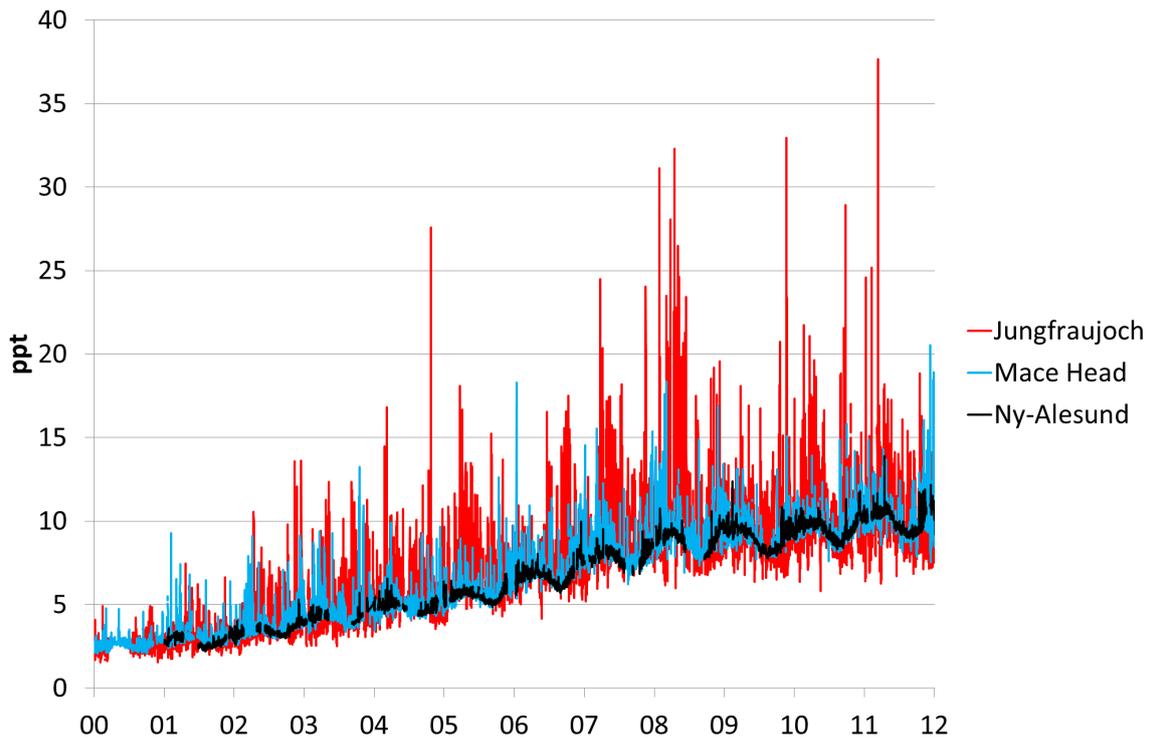


Abb. 4: Zeitreihen von HFKW-152a an drei europäischen Hintergrundsstationen.

Das HFKW-245fa (1,1,1,3,3-Pentafluorpropan) wird ebenfalls als Ersatz von HFCKW-141b in der Herstellung von Schaumstoff eingesetzt (Abb. 6). Es ist weniger feuergefährlich als HFKW-365mfc und deshalb laut Industrieangaben beliebter bei den Schaumstoffherstellern. Sein globaler Anstieg beträgt immer noch ca. 12%/Jahr.

Der Anstieg für das HFKW-227ea (Heptafluorpropan), welches in Feuerlöschern (in der Schweiz nicht erlaubt) und als Treibmittel in Sprays eingesetzt wird, ist weiterhin relativ gross (12 %/Jahr), siehe Abb. 7. Auf dem Jungfrauoch finden sich nur relativ wenige Spitzenereignisse.

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

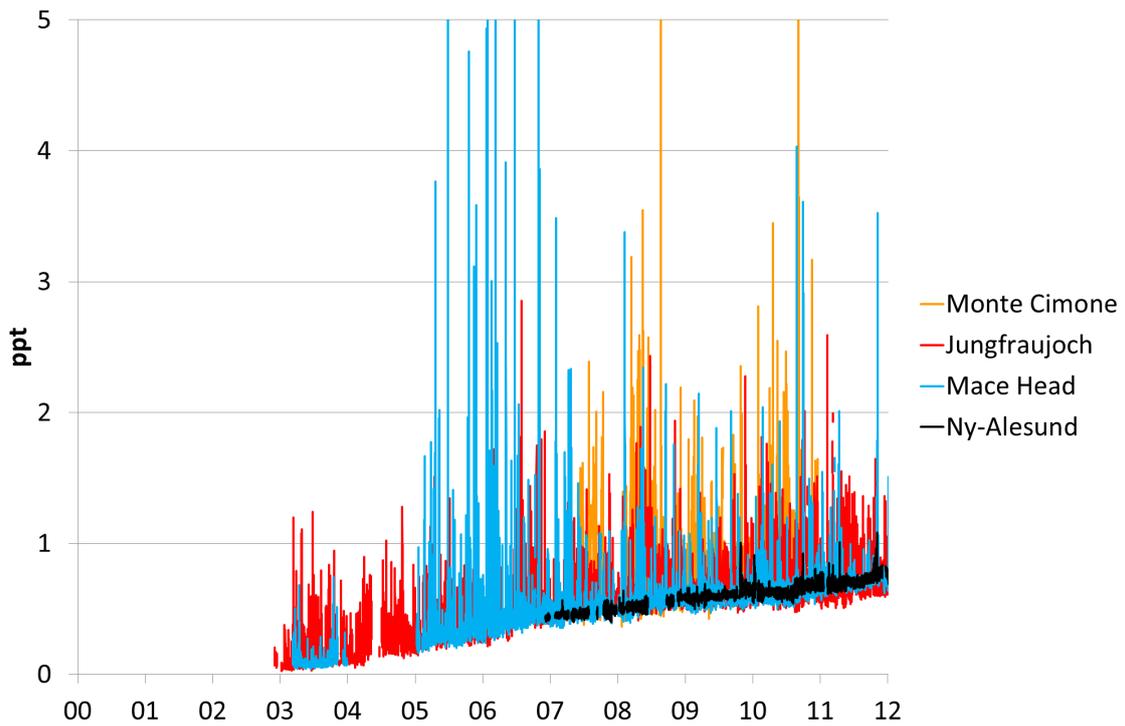


Abb. 5: Zeitreihen von HFKW-365mfc an vier europäischen Hintergrundstationen.

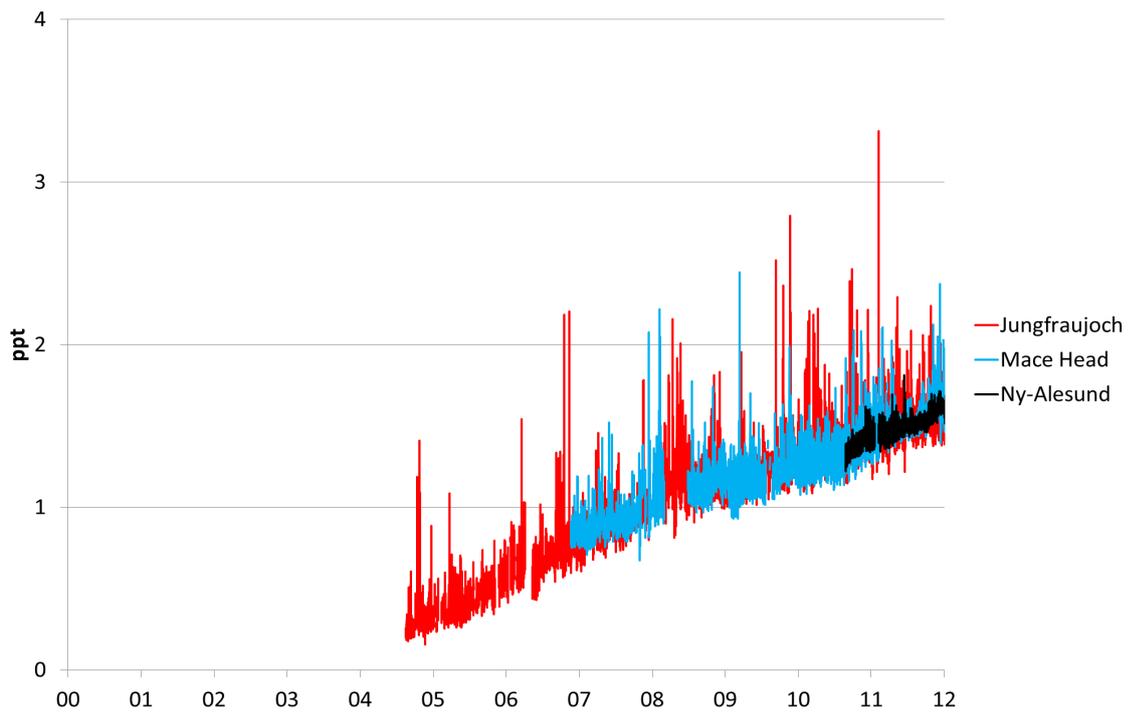


Abb. 6: Zeitreihen von HFKW-245fa an drei europäischen Hintergrundstationen.

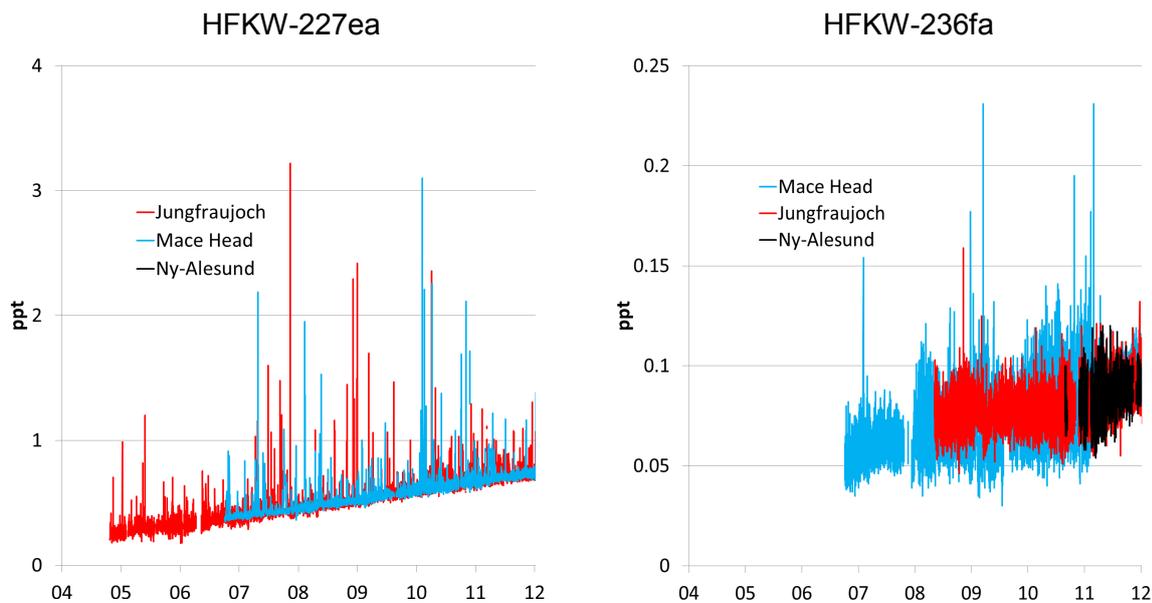


Abb. 7: Zeitreihen der HFKWs-227ea und -236fa an 3 europäischen Hintergrundstationen

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



Die europäischen Produktionsanlagen sind alle mit thermischen Filtern ausgerüstet, welche den Grossteil des gebildeten HFKW-23 zurückhalten. Trotzdem gelangen kleinere Mengen in die Atmosphäre, welche wegen ihrem hohen Treibhausgaspotential ($\text{GWP}=14800$) eine nicht unbedeutende Wirkung auf das Klima haben. Im Kapitel 4.2.3 werden diese Quellen und ihre Emissionen näher dargestellt.

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

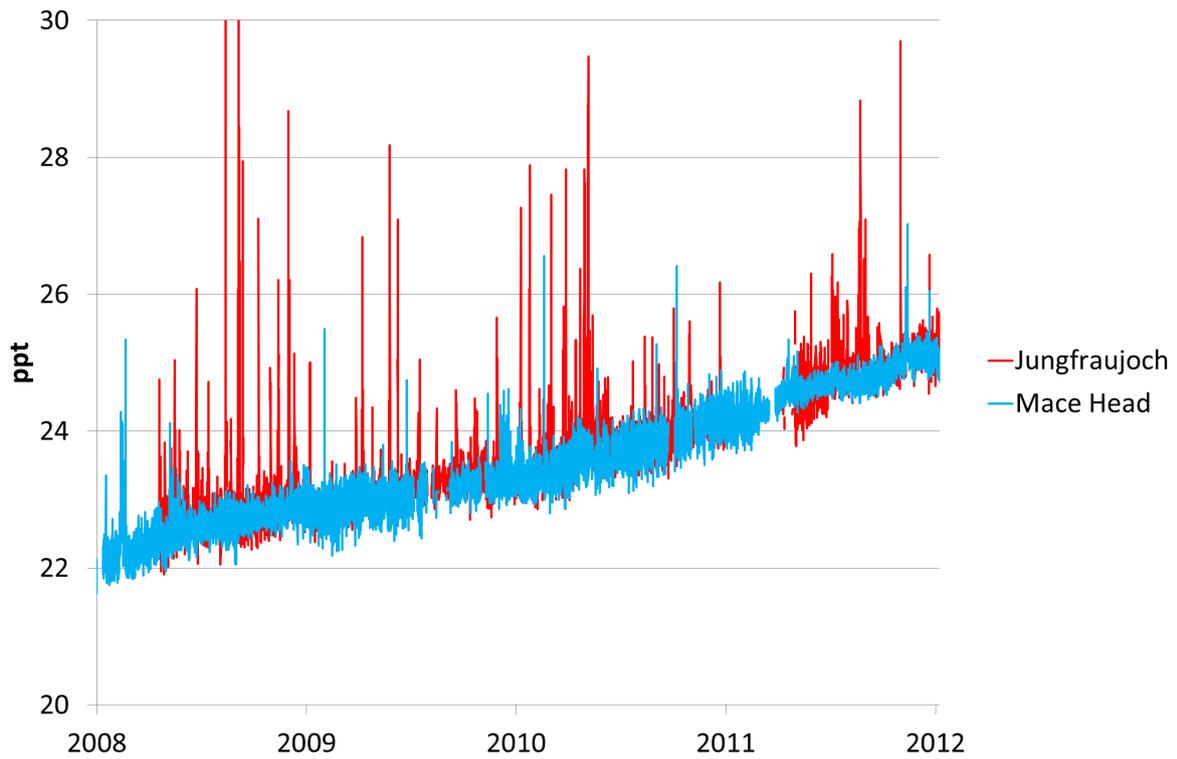


Abb. 8: Zeitreihen von HFKW-23 an zwei europäischen Hintergrundstationen.

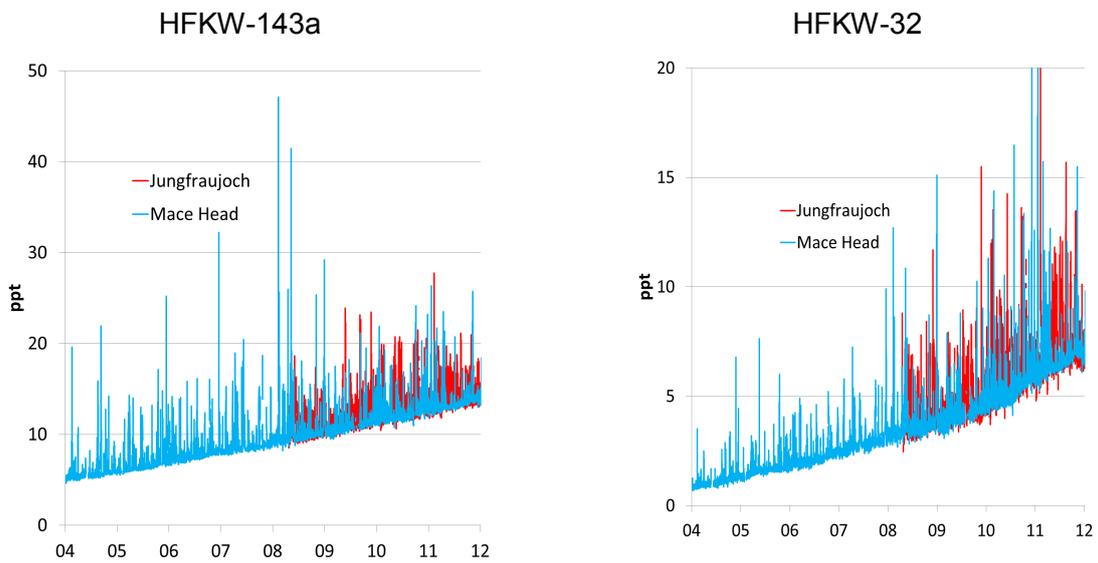


Abb. 9: Zeitreihen von HFKW-143a und HFKW-32 an 2 europäischen Hintergrundstationen.

3.3.2. Perfluorierte Verbindungen

Die Einführung des neuen Medusa Systems hat bei der Messung von perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch zu einem grossen Entwicklungsschub geführt. Zwar wurden mit SF₆ und PFKW-116 (C₂F₆) bereits seit 2000 zwei perfluorierte Verbindungen mit dem alten System gemessen, die Präzision war jedoch bedingt durch analytische Randbedingungen nicht befriedigend. In Abb. 10 (SF₆) ist der deutliche Qualitätsgewinn in der Präzision ersichtlich. Für Trendanalysen werden die ADS-Daten der letzten Jahre jedoch weiterhin genutzt.

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

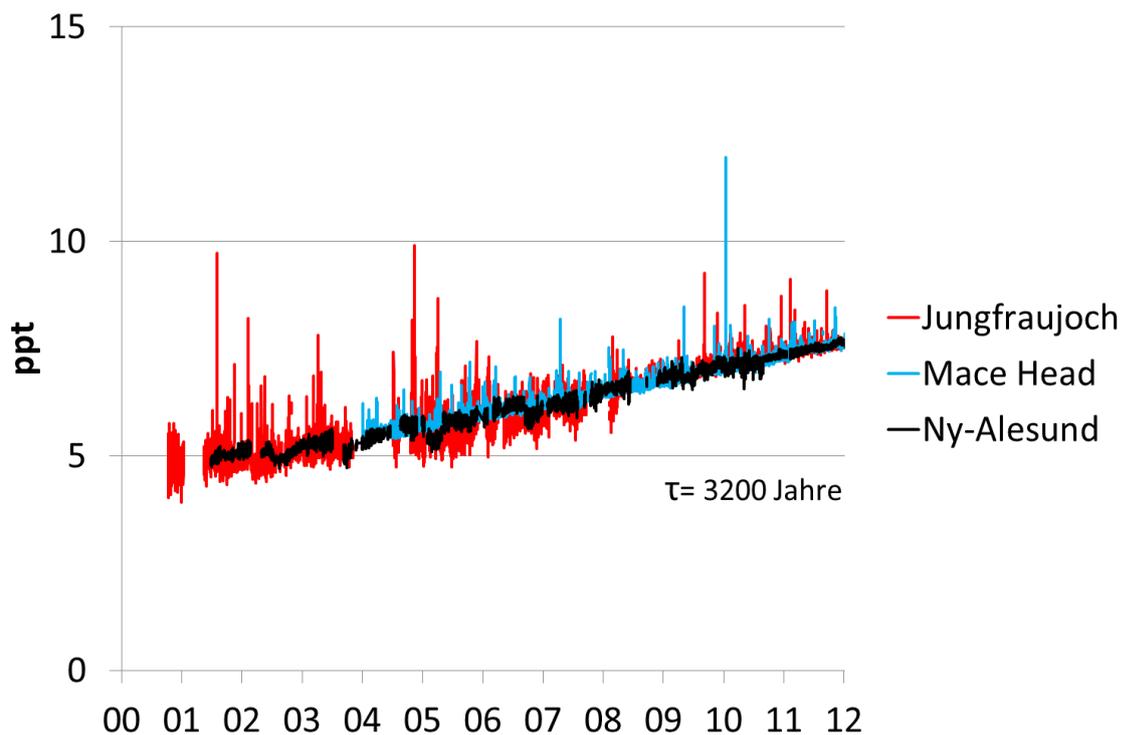


Abb 10: Zeitreihen von SF₆ an drei europäischen Hintergrundstationen.

Eine ähnliche Verbesserung der Qualität konnte für PFKW-116 (C_2F_6) erreicht werden (Abb. 11). Emissionen von PFKW-116 finden bei der Produktion von Aluminium und bei der Herstellung von elektronischen Leiterplatten statt. Spitzenkonzentrationen auf dem Jungfraujoch haben in den letzten Jahren leicht abgenommen und sind aktuell weniger als 1 ppt erhöht über dem Hintergrund.

Die Quellen von PFKW-218 (C_3F_8) sind identisch mit denjenigen von C_2F_6 (PFKW-116) (Aluminiumproduktion/Leiterplattenproduktion). Die Stärke der Emissionen ist jedoch bedeutend kleiner, so dass nur sehr kleine Erhöhungen über dem Hintergrund von weniger als 1 ppt auftreten.

Die im letzten Bericht erwähnten ersten Messungen von PFKW-318 der Empa innerhalb der AGAGE/SOGE Netzwerke haben sich nun auf die meisten Stationen des AGAGE Messnetzes ausgedehnt und sind nun voll interkalibriert. Es zeigt sich, dass PFKW-318 (nach CF_4 und PFKW-116) die dritthöchsten Konzentrationen der PFKWs in der globalen Atmosphäre aufweist. Die globale Anstiegsrate dieser langlebigen Substanz (3200 Jahre) beträgt zur Zeit etwa 0.04 ppt/Jahr (ca 3 %/Jahr). Das bedeutet, dass PFKW-318 etwa 10% der CO_2 -äquivalenten Emissionen der PFKWs ausmacht, nach CF_4 (65%) und PFKW-116 (20%). Während im Einzugsgebiet des Jungfraujochs selten Emissionen festgestellt werden (siehe Abb. 11, oben), zeigen die asiatischen Stationen starke und häufige Emissionsereignisse.

CF_4 weist im Gegensatz dazu mit fast 80 ppt die höchste Konzentration im Hintergrund auf (Abb. 11, rechte y-Achse). Ungefähr 35 ppt waren vorindustriell schon vorhanden und sind auf sehr kleine natürliche Quellen aus der Verwitterung von fluorhaltigen Gesteinen zurückzuführen. Die dominante anthropogene Quelle für CF_4 ist die Herstellung von Aluminium, wo es durch die Kombination des Ausgangsgesteins Bauxit und der kohlenstoffhaltigen Elektroden entsteht. Die neue Messung auf dem Jungfraujoch zeigt zwar einen Trend, welcher vergleichbar ist mit demjenigen in Mace Head, die Präzision ist jedoch im Moment noch weniger gut. Dies ist darauf zurückzuführen, dass CF_4 eine sehr flüchtige Substanz ist (Siedepunkt: -128 °C) und dass die Kühl- und Trapeinheit an Grenzen stösst. Allerdings wurden instrumentelle Verbesserungen durchgeführt, eine neugebaute Trap T1 wurde im Dezember 2009 eingebaut und eine verbesserte Traphalterung im Mai 2012 eingebaut so dass für die Messungen ab Mai 2012 mit einer Präzision von $<1\%$ gerechnet werden kann.

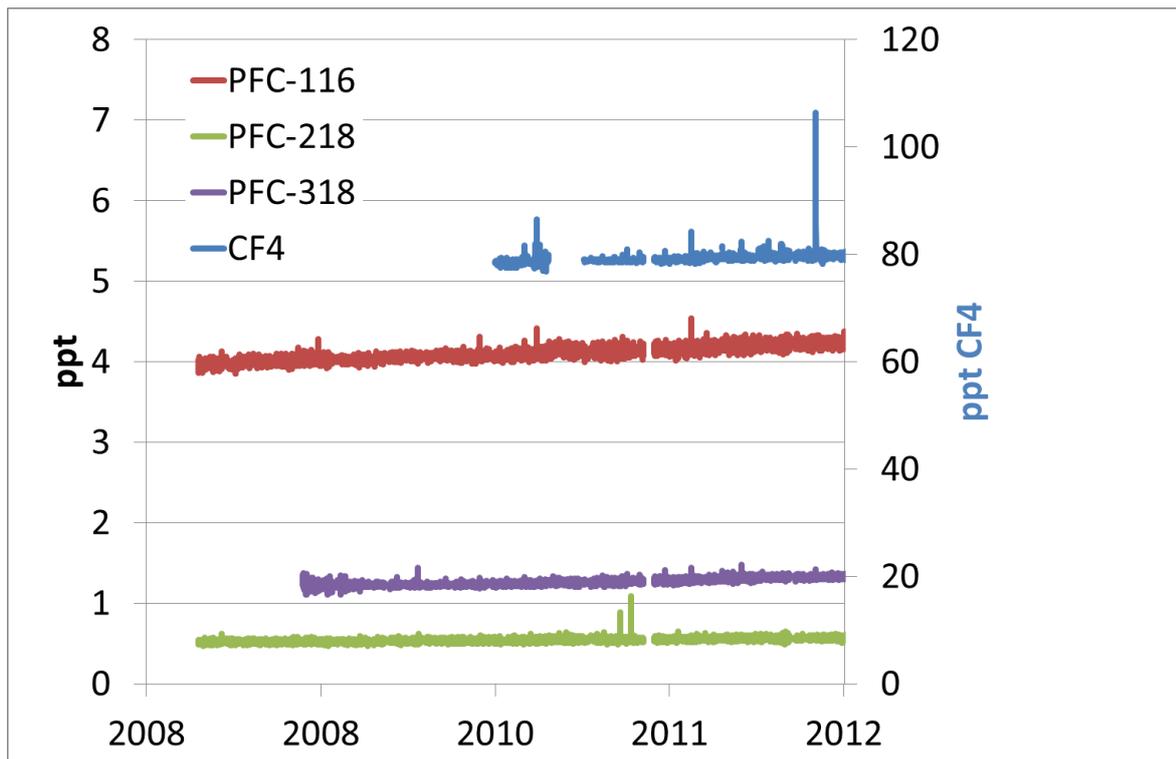


Abb. 11: Zeitreihen der perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch. Rechte Achse: CF_4 ; Linke Achse: PFKW-116 (C_2F_6), PFKW-218 (C_3F_8), PFKW-318 (cyclo- C_4F_8).

3.3.3. Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und bromierte Halone

Die im Montreal-Protokoll reglementierten FCKW-11, -12 und -113 zeigen auf dem Jungfraujoch (parallel zu Mace Head und anderen globalen Stationen) eine leichte Abnahme (Abb. 12). Beim FCKW-12 ist die deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit ab 2008 mit der Medusa Technologie am besten sichtbar. Obwohl diese Substanzen ab 2010 mit einem weltweiten Verbot belegt sind, werden auf dem Jungfraujoch immer noch Emissionen aus dem umliegenden europäischen Ländern gemessen (siehe auch Kap. 4.2.1).

Halon-1211 ($CBrClF_2$) und Halon-1301 ($CBrF_3$) werden zur Feuerbekämpfung eingesetzt und erreichten 2011 Konzentrationen von einigen ppt (Abb. 13). Sie wurden prinzipiell ebenfalls 2010 im Montreal Protokoll verboten, wobei noch einige Ausnahmen bestehen (z.B. der Einsatz in Flugzeugen und Militäranlagen). Für das Halon-1301 sind nur noch geringe Emissionen aus Europa nachzuweisen und es ist praktisch kein Anstieg mehr zu verzeichnen. Auf dem 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. Das Halon-2402 (keine Graphik), das auch auf dem Jungfrau-

joch gemessen wird, hat geringere Bedeutung. Die Konzentration liegt bei ca 0.44 ppt und ist am Sinken.

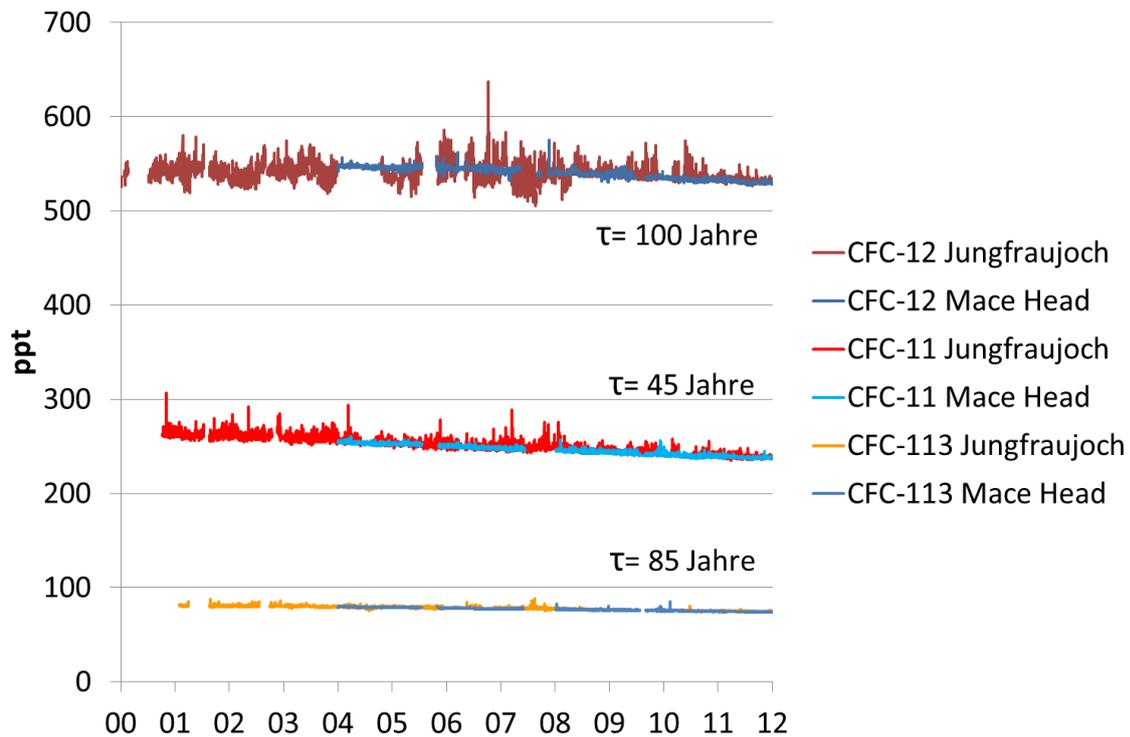


Abb 12: Zeitreihen von FCKW-11, FCKW-12 und FCKW-113 an zwei europäischen Hintergrundstationen.

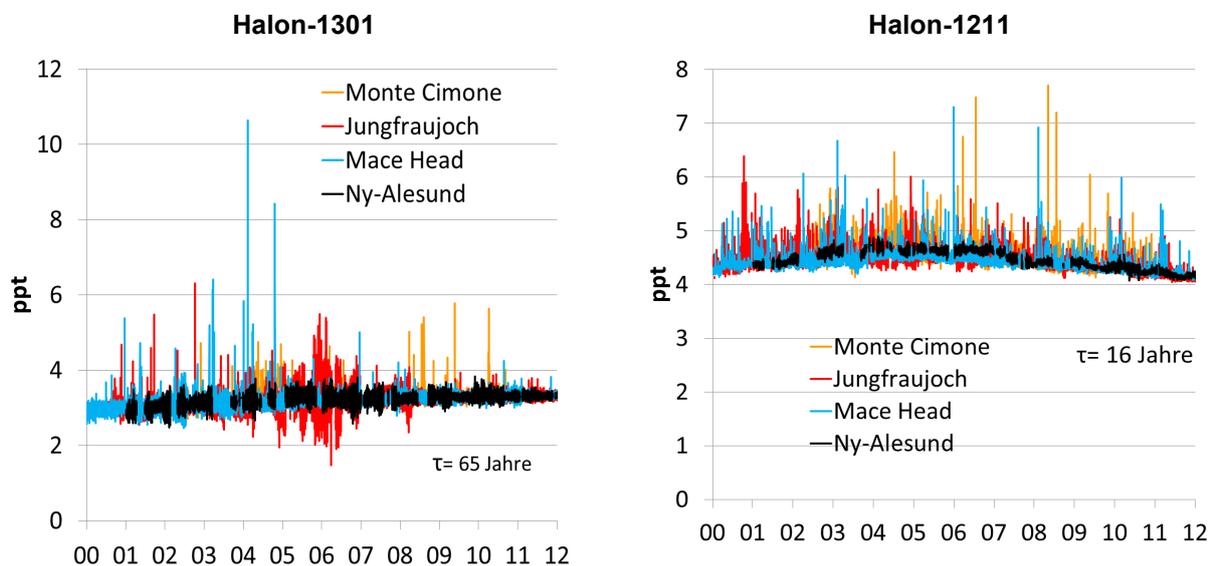


Abb. 13: Zeitreihen von Halon-1301 ($CBrF_3$) und Halon-1211 ($CBrClF_2$) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.3.4. Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs)

HFCKW-22 und HFCKW-142b können auf dem Jungfraujoch, bedingt durch lokale Emissionen aus den Isolationsschäumen des Liftschachtes, nicht gemessen werden. HFCKW-141b, welches vor allem zur Schaumstoffherstellung verwendet wurde, zeigte an den europäischen Stationen nach dem Verbot seines Gebrauchs in den Industrieländern ab 2003 zuerst eine Abflachung des zuvor positiven Trends (Abb. 14). Danach fand jedoch wegen dem erhöhten Gebrauch von HFCKW-141b (und der übrigen HFCKWs) in Entwicklungsländern wie China und Indien ein Wiederanstieg der Konzentrationen statt, der sich in den letzten zwei Jahren sogar verstärkt hat. Spitzenereignisse sind zwar auf dem Jungfraujoch immer noch erkennbar, aber die verminderte Grösse deutet auf Emissionen aus bereits verbauten Schaumstoffen aus Europa hin (siehe auch Kap. 4.2.1).

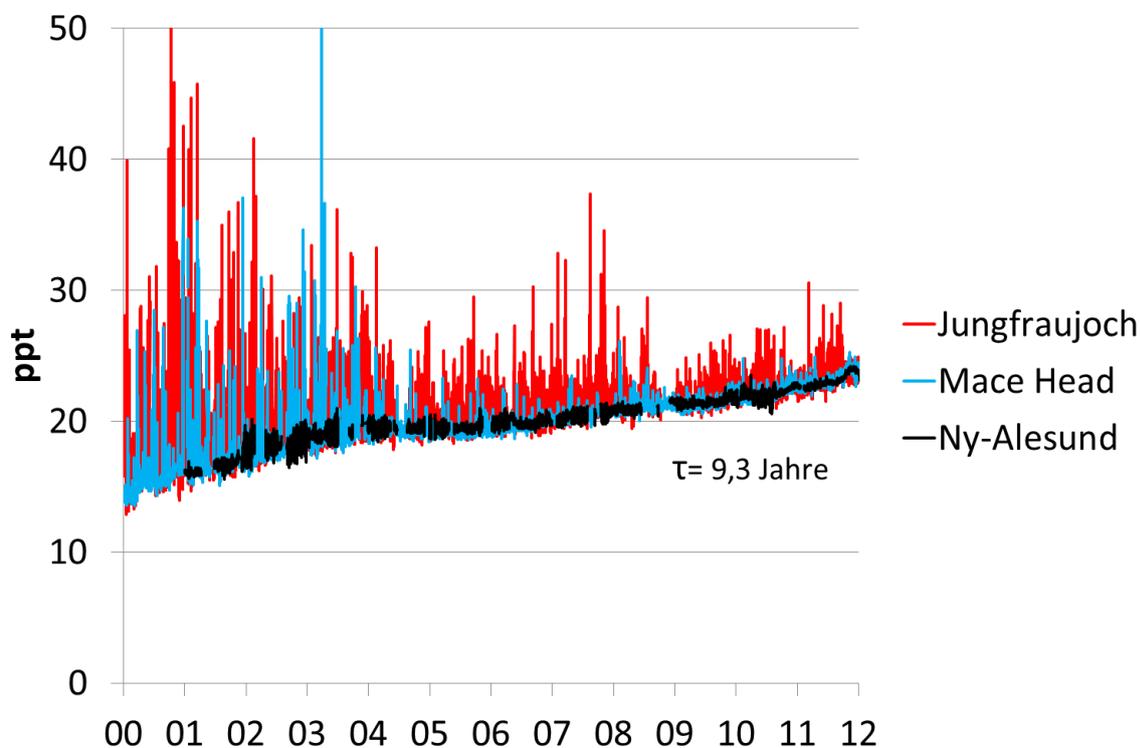


Abb. 14: Zeitreihe von HFCKW-141b an drei europäischen Hintergrundstationen.

3.3.5. Chlorierte Lösungsmittel

1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) wurde weltweit in enormen Mengen vor allem zur Entfettung von Metallteilen eingesetzt. Nach dessen Verbot in den Industrieländern kam es zu einer raschen Abnahme der Konzentrationen. Dies wurde begünstigt durch die kurze Lebensdauer von nur 5 Jahren (Abb. 15). Die Konzentrationen zeigen eine nahezu exponentielle Abnahme, was darauf hinweist, dass diese Substanz weltweit praktisch nicht mehr eingesetzt wird. Obwohl auch für das früher als Lösungsmittel verwendete Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) keine europäischen Quellen (als Spitzenereignisse) mehr sichtbar sind, ist die Abnahme der Kon-

zentration bedingt durch die längere Lebensdauer von 26 Jahren bedeutend langsamer (Abb. 15). Es könnte jedoch durchaus sein, dass global noch einige Quellen vorhanden sind, da der Einsatz von CCl_4 zur Verwendung in Herstellungsprozessen ("feedstock") weiterhin erlaubt ist. Dies wird dadurch begründet, dass nur geringe Mengen dieses Stoffes den Produktionsprozess verlassen sollten. Nun sinken aber momentan die Konzentrationen von CCl_4 zu wenig schnell um die bisher abgeschätzten geringen Quellen mit der Lebensdauer von 26 Jahren in Übereinstimmung zu bringen. Deshalb wird vermutet, dass entweder die Emissionen unterbestimmt sind oder die Lebensdauer zu kurz abgeschätzt wird. Deshalb ist geplant innerhalb des globalen SPARC Projektes (Stratospheric Processes And their Role in Climate) die Lebensdauer von CCl_4 (und diejenige von anderen ozonabbauenden Substanzen) mit neusten Modellen zu re-evaluieren.

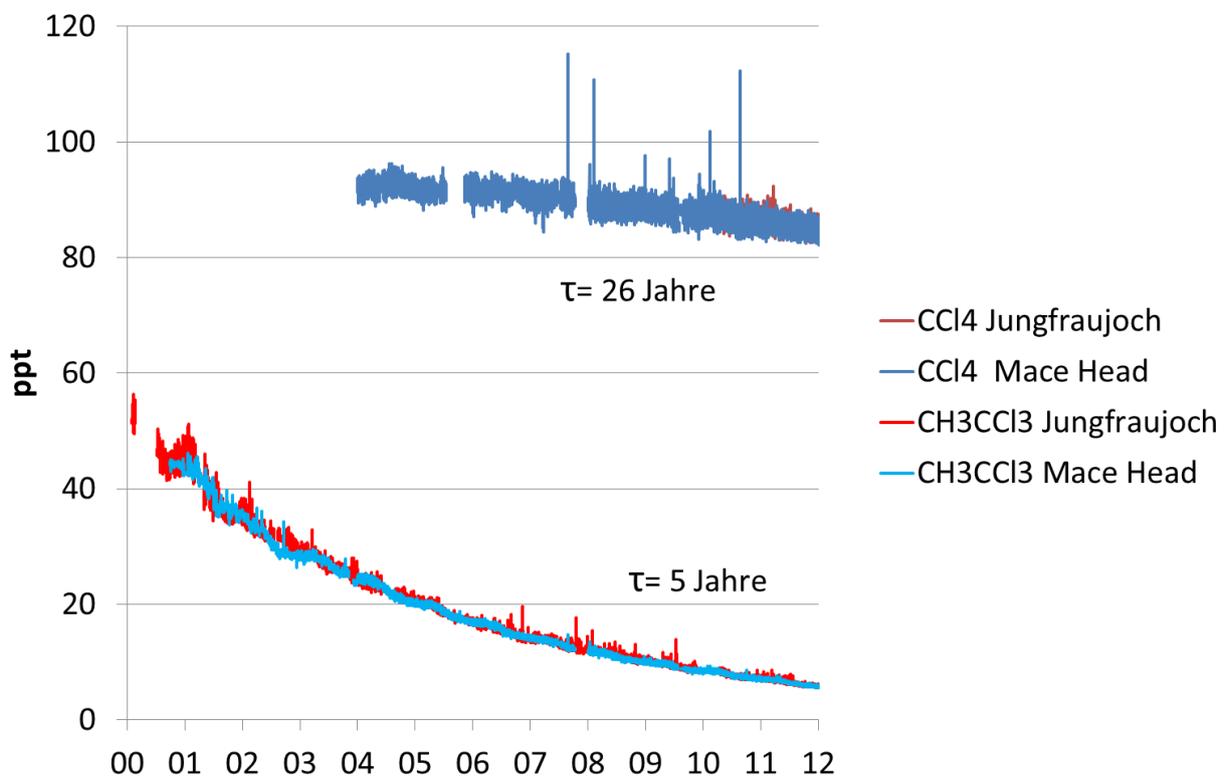


Abb. 15: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) und Tetrachlormethan (CCl_4) an zwei europäischen Hintergrundstationen.

Im Montreal Protokoll wurden kurzlebige chlorierte Kohlenwasserstoffe welche vor allem als Lösemittel eingesetzt werden nicht reglementiert, weil angenommen wurde, dass nur ein verschwindend kleiner Teil des Chlors dieser Substanzen bis in die Stratosphäre gelangt. Im neuen Ozone Assessment 2010 (UNEP/WMO) wurde dieser Anteil mit insgesamt 40 ppt Chlor abgeschätzt. Ein Verbot dieser Stoffe würde dazu führen, dass sich das Ozonloch ca. 3 Jahre früher wieder schliessen würde. Als Beispiel ist in Abb. 16 das nichtlimitierte Lösemittel Methylenchlorid (CH_2Cl_2) gezeigt, mit sehr hohen Spitzenkonzentrationen an allen europäischen Stationen mit Ausnahme von Ny-Alesund (Spitzbergen).

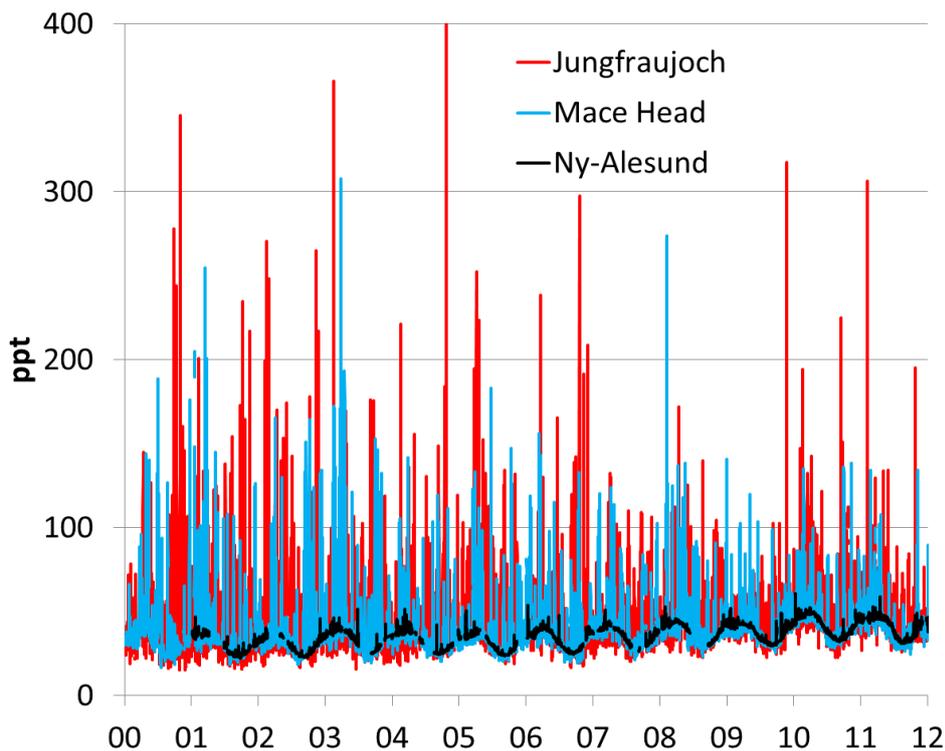


Abb. 16: Zeitreihen von CH_2Cl_2 (Methylenchlorid) an drei europäischen Hintergrundstationen.

3.3.6. CH_3Br (Methylbromid) und SO_2F_2 (Sulfurylfluorid)

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

An den europäischen Stationen ist der Trend einheitlich negativ und auf dem Jungfrauoch haben Spitzenereignisse als Folge des verminderten Gebrauchs deutlich abgenommen (Abb. 17). In Mace Head zeigt sich zwar ebenfalls eine Verminderung der Hintergrundkonzentration; die Spitzenereignisse werden jedoch dominiert durch die natürlichen Quellen aus dem nahen Ozean.

Sulfurylfluorid (SO_2F_2) wird als Ersatzprodukt für CH_3Br in den QPS Anwendungen weltweit eingesetzt und die Messungen auf dem Jungfrauoch und in Mace Head zeigen eine ansteigende Hintergrundkonzentration (4.8%/Jahr) (Abb. 17). Die nur vereinzelt auftretenden

den Spitzenereignisse deuten darauf hin, dass diese Substanz noch nicht im grossen Massstab in Europa eingesetzt wird. Diese Ereignisse werden auf dem Jungfraujoch jeweils im Spätf Frühling bis Sommer gemessen und stammen vor allem aus Deutschland (siehe auch Kapitel 4.2.1).

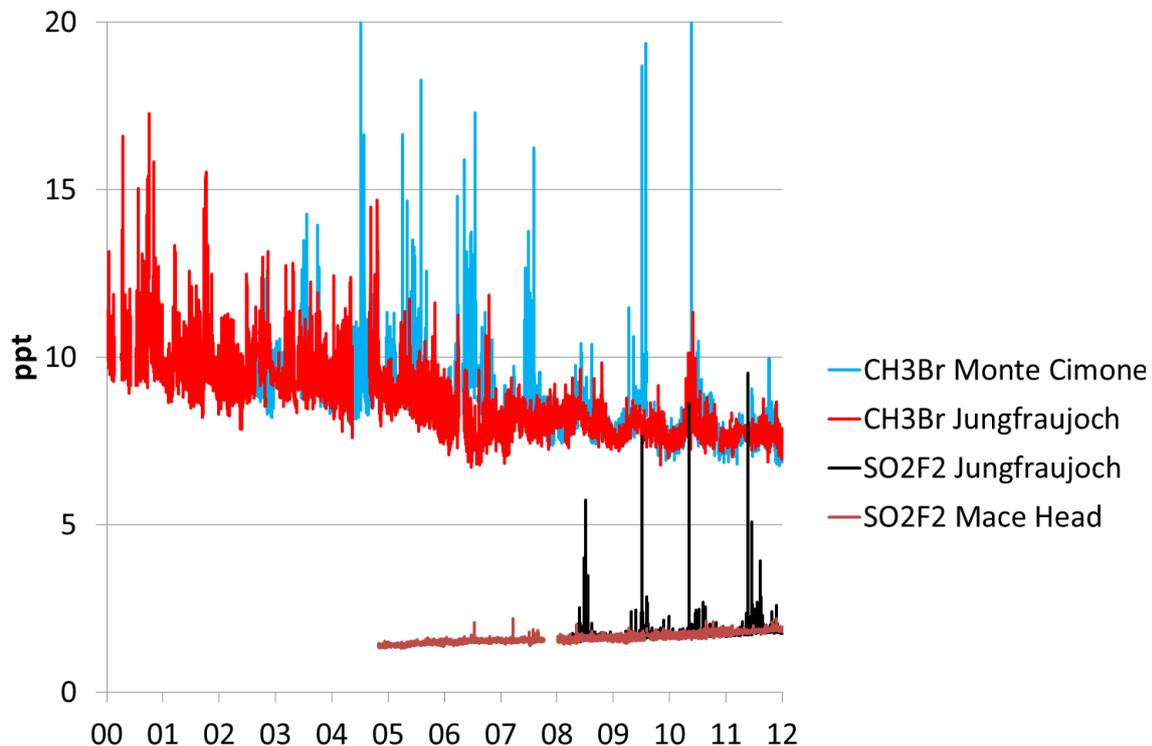


Abb. 17: Zeitreihen von Methylbromid (CH_3Br) und Sulfurylfluorid (SO_2F_2) auf dem Jungfraujoch und in Mace Head.

3.3.7. Neu gemessene Substanzen

Kurzlebige ungesättigte HFKWs

Langlebige HFKWs (wie z.B. HFKW-134a mit 14 Jahre Lebensdauer) werden als nicht-ozonabbauende Alternativen seit beinahe 20 Jahren zur Kühlung, Schaumherstellung und als Aerosole eingesetzt. Da diese langlebigen HFKWs jedoch alle ein hohes Treibhausgaspotential aufweisen (z.B. GWP (100 Jahre) von HFKW-134a: 1430), hat sich der gesellschaftliche Druck in den letzten Jahren erhöht diese Substanzen zu ersetzen. So sollen zum Beispiel Klimaanlage von neuen Autotypen ab 2011 in Europa nur noch mit Kühlmittel betrieben werden, welche ein GWP von weniger als 150 haben.

Die Industrie will für diese Anwendung als Ersatzprodukt HFKW-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) einsetzen. Diese Substanz hat eine Lebensdauer von nur 11 Tagen und ein GWP von 4. 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 in Europa noch im Gange.

Zur Verwendung als Schäumungsmittel und in Aerosolen vermarktet die Industrie seit kurzem bereits HFKW-1234ze(E) ($\text{trans-CF}_3\text{CH=CHF}$). Diese Substanz hat eine Lebensdauer von 16 Tagen und ein GWP von 7. Bei ihrem Abbau entstehen nur geringe Mengen an TFA.

Auf dem Jungfraujoch werden die beiden Substanzen seit Mitte 2010 gemessen. Dabei konnte bis Ende 2011 noch kein HFKW-1234yf in der Atmosphäre nachgewiesen werden. HFKW-1234ze(E) kann jedoch schon periodenweise auf dem Jungfraujoch entdeckt werden und die Messsignale treten immer häufiger aus dem Messrauschen heraus (Abb. 18). Die Substanz scheint bisher keine dominanten Quellregionen zu haben, da sowohl aus der Poebene wie auch aus Deutschland Emissionen gesehen wurden. Die Konzentrationen während dieser Ereignisse konnten noch nicht definitiv bestimmt werden, da noch kein Referenzmaterial zur Verfügung steht, dürften aber im Moment noch unter 1 ppt liegen.

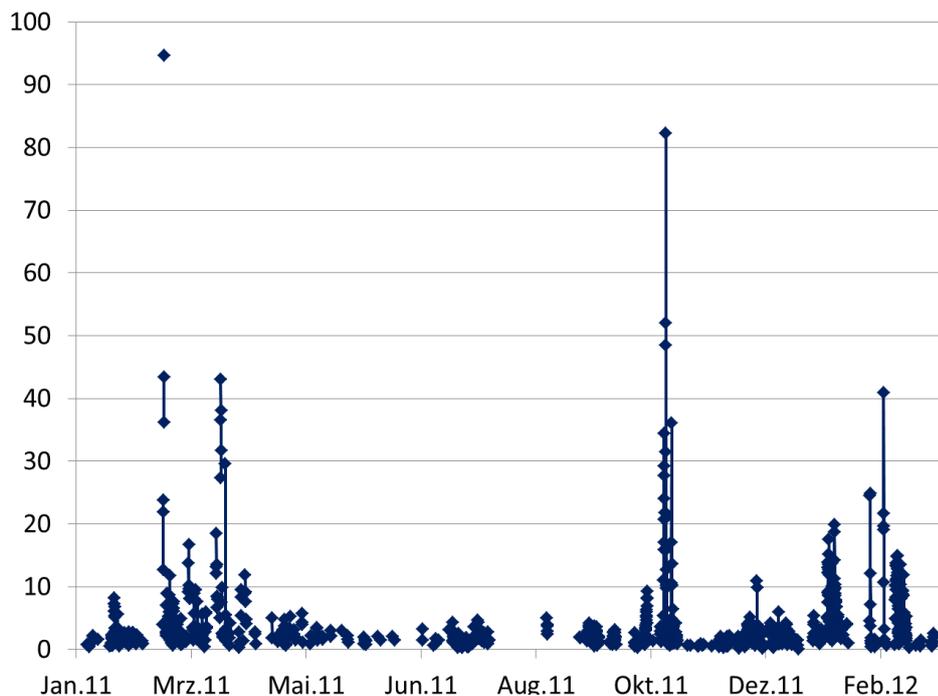


Abb. 18: Zeitreihe von HFKW-1234ze(E) ($\text{CF}_3\text{CH=CFH}$) auf dem Jungfraujoch Die Substanz ist noch nicht kalibriert (relative Skala, zu Standard). Spitzenereignisse stammen aus Italien.

Stickstofftrifluorid (NF_3)

Stickstofftrifluorid (NF_3) wurde 2008 von der Arbeitsgruppe am SIO mit einem umgebauten Medusa-GCMS System erstmals in der Atmosphäre bestimmt. Die Hintergrundkonzentration betrug ca. 0.5 ppt und der Trend betrug + 11%/Jahr (Weiss et al., GRL, 2008). Seither waren grosse Anstrengungen im Gang diese Substanz in das reguläre Messprogramm von AGAGE aufzunehmen. Der auf 2011 geplante Umbau hat sich allerdings verzögert, da die

notwendigen Abklärungen am SIO noch nicht so weit fortgeschritten sind. Diese Neuerung wird wahrscheinlich bis Ende 2012 zum Standard an den AGAGE Stationen (inkl. Jungfrau-joch), womit weltweite kontinuierliche Messungen von NF_3 möglich werden.

4 Modellierung der anthropogenen Emissionen

4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen

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

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

E_H = Emission halogenierte Substanz

E_{CO} = Emission von CO/Jahr (provisorischer Wert) 2011 = **240 kt**^a

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

ΔCO = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für CO

^a CLRTAP/EMEP (2012): provisorischer Wert

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

Für die Abschätzung der Schweizer Emissionen wurden nur Messdaten verwendet, bei welchen ein Transport aus den belasteten Gebieten auf Grund von parallel ansteigenden Konzentrationen mehrerer Gase festgestellt werden konnte und bei welchen die 48-Stunden Rückwärtstrajektorien einen überwiegenden Einfluss aus der Alpennordseite der Schweiz zeigen. Solche Bedingungen treten fast ausschliesslich im Sommer während stabilen Hochdrucklagen auf.

Die Resultate der Abschätzungen der Schweizer Emissionen durch Messungen auf dem Jungfrau-joch und den vom BAFU in den Swiss Greenhouse Gas Inventories 2000–2010 berechneten Werten sind in Tab. 2 zusammengefasst. Für die Vergleiche der vom Jungfrau-joch abgeschätzten Emissionen und derjenigen vom Inventar (Kapitel 4.1.1) werden diese Jahreswerte zu 3-jährigen Mittelwerten zusammengefasst.

	CH-Emissionen (Inventar)											CH-Emissionen (Jungfraujoch)											
[t/Jahr]	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11
CH-Fälle												9	11	10	7	11	10	9	10	8	12	9	14 (25%/75%)
PFKWs, SF₆:																							
CF ₄	5.1	2.2	2.3	2.5	2.4	2.8	2.1	1.3	2.7	2.3	2.8											4.6	6.8 (-4/8)
C ₂ F ₆ (F-116)	0.7	0.7	0.9	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.0	3.8	0.0	5.5	0.0	0.4	1.9	7.0	-0.3	0.6	-1.2	1.9 (0/7)
C ₃ F ₈ (F-218)	0.4	0.4	0.5	0.5	0.7	0.8	1.0	1.1	1.2	1.2	1.1										0.4	0.9	0.1 (-2/0)
c-C ₄ F ₈ (F-318)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3	0.3	0.2	0.1	0.0											-0.6	0.4 (0/2)
SF ₆	6.6	6.6	7.0	7.3	7.9	8.9	8.4	7.8	10.2	7.8	6.5	1.8	15.9	3.9	13.0	7.1	3.7	3.8	9.5	7.8	1.9	6.1	5.1 (1/9)
HFCKWs:																							
F-125	29	37	40	47	56	65	72	77	86	91	94	28	21	35	43	70	41	53	52	71	85	55	79 (66/100)
F-134a	234	266	282	302	338	353	345	352	356	354	383	312	185	203	276	269	268	431	299	340	281	306	288 (250/415)
F-152a	41	41	49	24	15	18	15	9	2	1	1.1	9	30	37	60	58	42	64	71	46	51	39	40 (14/72)
F-23	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.5	0.4									8.6	4.3	0.4	7.9 (3/13)
F-32	4	6	7	9	10	13	16	18	21	21	23									23	16	18	21 (9/30)
F-143a	25	34	35	41	49	56	60	63	69	74	75									68	69	37	72 (57/86)
F-365mfc														9.4	4.6	4.1	11.7	11.9	9.2	4.2	8.8	14.8	(8/17)
F-245fa																	3.4	11.8	5.6	1.6	2.9	2.6	8.3 (6/13)
F-227ea	0.6	0.1	1.1	1.5	1.0	1.3	1.2	0.8	1.4	1.2	0.8					1.9	1.1	2.8	2.1	2.7	2.6	1.5	2.4 (1/6)
F-236fa																				0.1	0.2	-0.3	0.5 (0/1)
FCKWs																							
F-11												190	182	86	194	73	100	176	73	137	213	73	97 (28/167)
F-12												170	215	19	53	0	193	196	156	120	234	112	132 (82/290)
F-13																						-0.5	-0.8 (-4/5)
F-114																						0.1	-1.6 (-2/6)
F-115																						0.7	1.6 (-2/7)
Br-haltige/Ers.																							
Halon-1301												6.4	4.6	4.5	8.5	7.5	1.8	6.2	3.4	3.0	6.3	3.9	3.7 (2/6)
Halon-1211												5.2	13.1	-0.5	5.0	5.0	1.4	-10.5	3.0	-1.4	-1.7	0.6	-0.4 (-4/5)
Methylbromid												24.4	26.0	9.8	15.9	7.4	8.7	8.4	4.3	3.3	1.6	6.9	1.6 (-9/6)
SO ₂ F ₂																					1.3	0.2	-0.2 (-3/1)
HFCKWs																							
F-124													4.7	3.5	6.1	9.5	2.9		4.1	3.5	3.2	1.8	2.6 (-1/4)
F-141b												157	98	53	58	64	58	52	43	17	46	26	16 (4/41)
Lösemittel																							
Trichlorethan												56	50	23	36	13	23	29	17	18	10	12	10 (-5/21)
Chloroform												99	118	70	86	34	49	86	120	108	61	83	82 (72/110)
Methylenchlorid												811	820	527	612	738	323	786	850	495	301	298	442 (320/792)
Trichlorethen												290	244	113	225	77	105	312	157	28	18	62	91 (28/178)
Tetrachlorethen												387	300	259	286	174	97	335	774	182	159	147	290 (138/443)

Tab. 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des Inventars (Swiss Greenhouse Gas Inventories 2000 bis 2010) und aus Daten vom Jungfraujoch (2000-2011) CH-Fälle: Anzahl der Tage an denen CH-Emissionen mit Hilfe der Jungfraujoch-Messungen abgeschätzt werden konnten. Als Streubreich sind die 25%- resp. 75% Perzentile für das Jahr 2011 angegeben.

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

In den Abb. 19 bis 24 sind die aus den Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der gemessenen HFKWs, SF₆ und PFKWs aufgezeigt. Dabei werden für wichtigsten HFKWs die abgeschätzten Emissionen mit denjenigen des Schweizer Inventars verglichen – in den Abb. 19-21 und Abb. 23-24 als absolute Werte und in Abb. 22 als CO₂-Äquivalente.

HFKWs-125, -32 und -143a werden vor allem als Mischungen in Kühlanlagen und stationären Klimaanlage eingesetzt. Während für HFKW-125 die Schweizer Emissionen seit ca. 10 Jahren auf dem Jungfrauoch abgeschätzt werden, konnten dank der 2008 eingeführten Medusa-Technik erstmals 2008 die Emissionen von HFKW-32 und -143a bestimmt werden. Dabei zeigen sich Emissionen von ungefähr 50 t/Jahr für das HFKW-143a, während die Emissionen von HFKW-32 im Bereich von ca. 20 t/Jahr liegen. Beim Vergleich dieser Emissionen mit denjenigen des Inventars (Abb. 19-22) zeigen diese zwei Substanzen eine relativ gute Übereinstimmung. Die aus Messungen abgeschätzten Emissionen von HFKW-125 und HFKW-134a haben sich bei ca. 70 t/Jahr und 300 t/Jahr stabilisiert (Abb. 19-22). Sie sind etwas kleiner als die im Inventar aufgeführten Emissionen. Dies könnte auf die konsequente Gesetzgebung der Schweiz zurückzuführen sein (Chemikalien Risikoreduktions-Verordnung), in welcher ein Verbot des Einsatzes von HFKWs in Spraydosen, Schaumstoffen (teilweise) und Kühlschränken erlassen wurde, sowie ein Bewilligungspflicht für HFKWs in Kühlanlagen besteht.

Die vom Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-152a zeigen in den letzten Jahren eine schwach fallende Tendenz und sind momentan bei etwa 45 t/Jahr. Dies dürfte auf den Ersatz dieser Substanz in der Anwendung als Schäumungsmittel bedingt sein, welcher europaweit sichtbar ist. Die grosse Differenz zwischen den vom Jungfrauoch aus abgeschätzten Werten und den Inventar-Emissionen ist durch die Methode bedingt, dass die Emissionen von HFKW-152a aus dem Verbrauch als Schäumungsmittel für offenzelligen Polyurethan (PU)-Schaumstoffe dem Herstellerland zugerechnet werden.

Die Summe der vom Jungfrauoch aus abgeschätzten Emissionen dieser fünf wichtigen HFKWs ist im Jahr 2010 leicht gefallen. Diese Tendenz ist vor allem bedingt durch die Abschätzung von geringeren Emissionen von HFKW-134a und steht im Gegensatz zum Inventar, wo die gesamten Emissionen immer noch ansteigend (Abb. 21). Die gleiche Tendenz ist auch bei den Emissionen als CO₂-Äquivalente zu sehen (Abb. 22). Dabei spielt der Unterschied bei der Abschätzung der HFKW-152a Quellen eine weniger wichtige Rolle, bedingt durch das kleine GWP dieser Substanz.

In Abb. 23 sind HFKWs aufgeführt, bei denen die Schweizer Emissionen mit weniger als 10 t/Jahr abgeschätzt werden. Für die in der Schweiz fast nicht verwendete HFKW-227ea

besteht eine gute Übereinstimmung der abgeschätzten Emissionen. Beim HFKW-23 ist eine Differenz von einigen Tonnen vorhanden; die Unsicherheit (in Abb. 23 als 25%/75% Perzentile dargestellt) ist aber zu gross um einen signifikanten Unterschied zu festzustellen.

HFKW-245fa und HFKW-365mfc sind nicht im Kyoto-Protokoll aufgeführt, da deren Kommerzialisierung erst nach dem Inkraftsetzen des Kyoto-Protokoll begann. Deshalb sind auch keine Emissionsabschätzungen im Inventar vorhanden. Die vom Jungfraujoch aus abgeschätzten Emissionen dieser beiden Substanzen haben sich im letzten Jahr stabilisiert, nachdem in den Jahren zuvor eine leichte Abnahme abgeschätzt wurde.

Die abgeschätzten Schweizer Emissionen der perfluorierten Verbindungen (PFKWs und SF₆) sind in Abbildung 24 dargestellt. Für diese sehr starken Treibhausgase mit zum Teil extrem langen atmosphärischen Lebensdauern von tausenden von Jahren sind die Emissionen grösstenteils unter 10t/Jahr. Die höchsten Emissionen von ca. 4-5t in den letzten Jahren wurden für das vor allem als Isolatorgas in der Stromübertragung eingesetzte SF₆ gefunden. Für die PFKWs, welche vor allem in der Elektronikindustrie eingesetzt werden, sind die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen unter Berücksichtigung der Bandbreite der Abschätzungen (25%/75%-Perzentile) sehr gut mit den Inventarwerten vergleichbar.

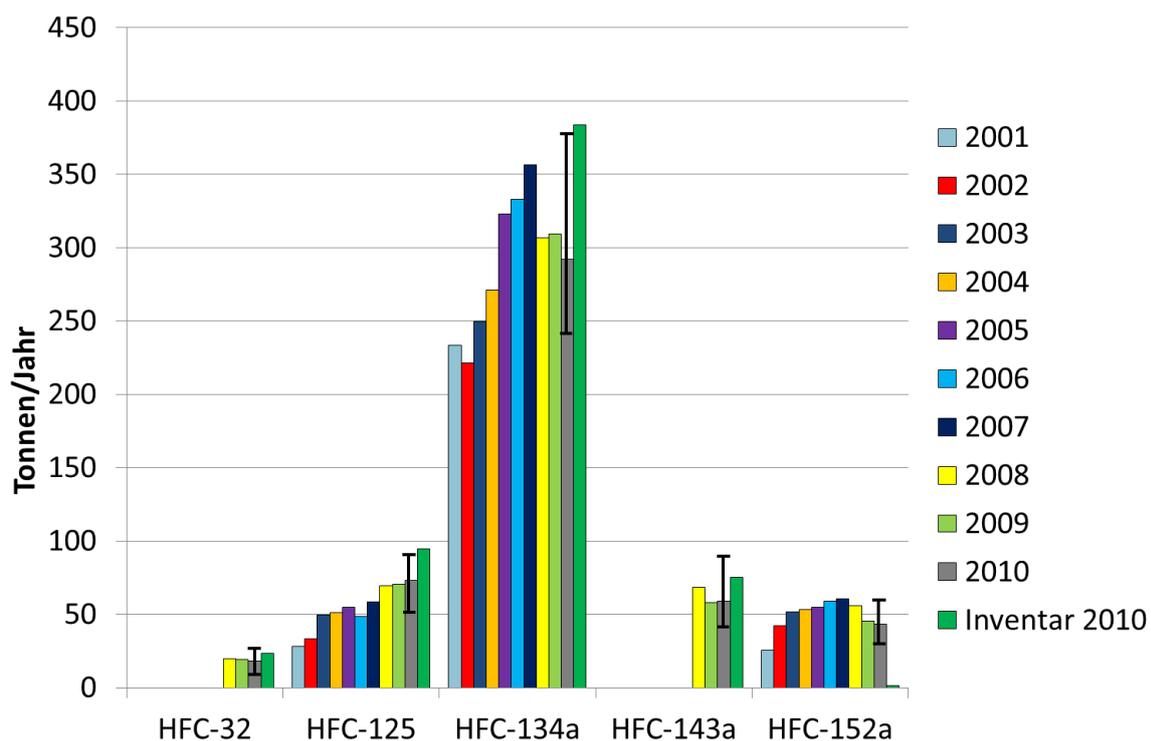


Abb. 19: Abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKWs mit Hilfe von Messungen auf dem Jungfraujochs (als Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind für 2010(Mittel 2009-2011) die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2010 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

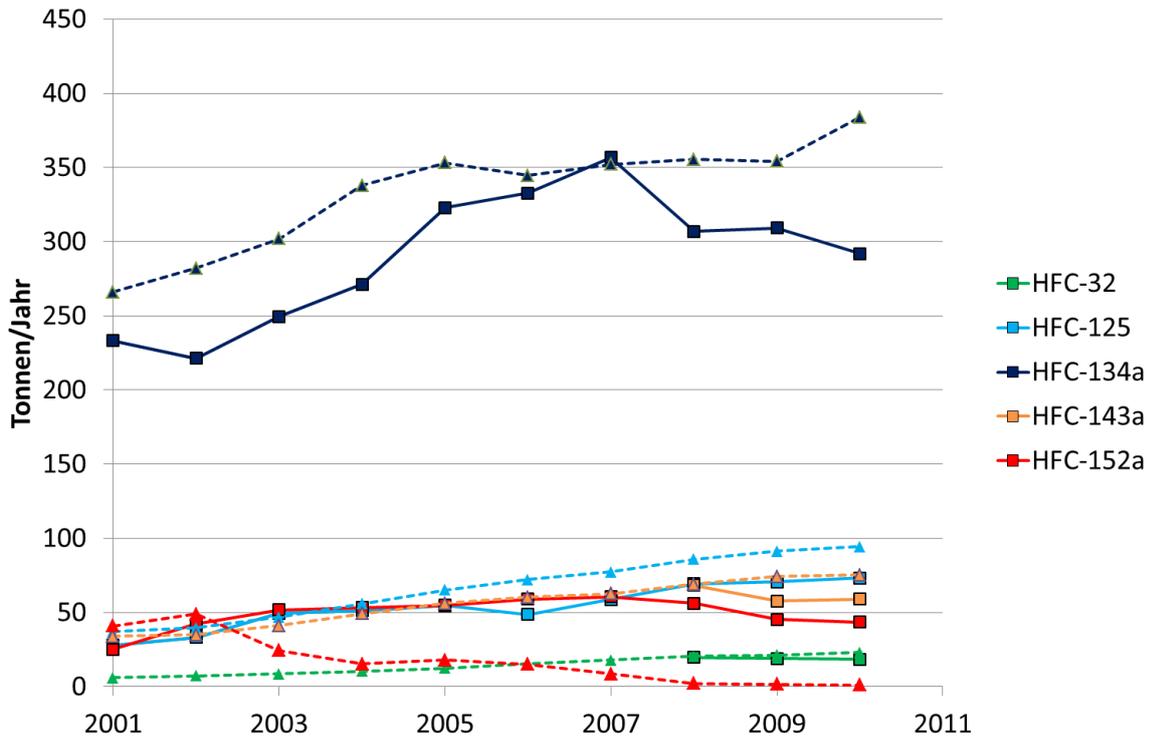
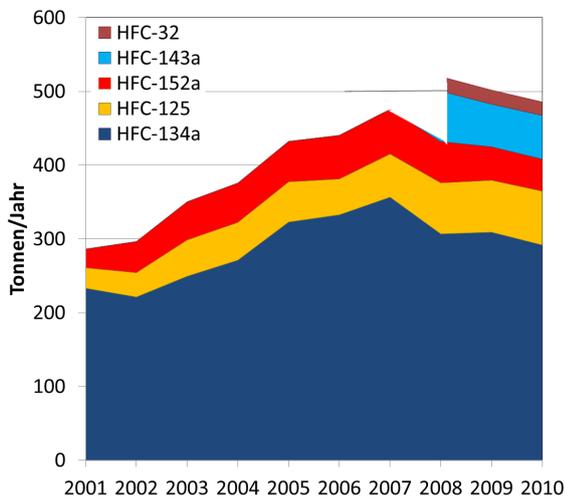
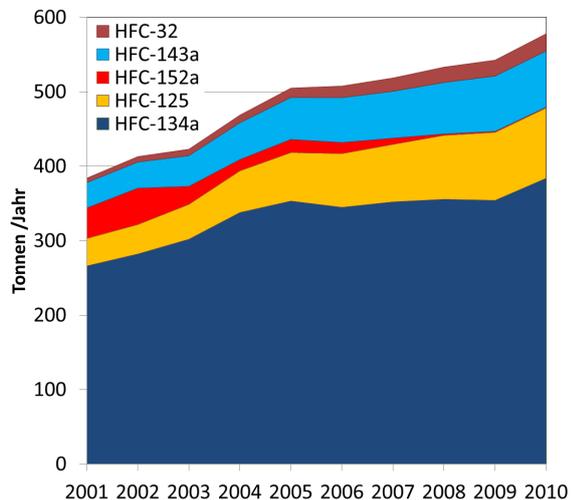


Abb. 20: Vergleich der schweizerischen HFKW-Emissionsabschätzungen durch Modellierung aus Messungen des Jungfrauochs: (durchgezogene Linie, quadratische Markierung) (Mittel über 3 Jahre) und des Inventars (unterbrochene Linie, dreieckige Markierung)



A) Abschätzungen Jungfrauoch [t/Jahr]



B) Abschätzungen Inventar [t/Jahr]

Abb. 21: Vergleich der schweizerischen HFKW-Emissionsabschätzungen durch Modellierung aus Messungen des Jungfrauochs: (A) (Mittel über 3 Jahre) und des Inventars (B)

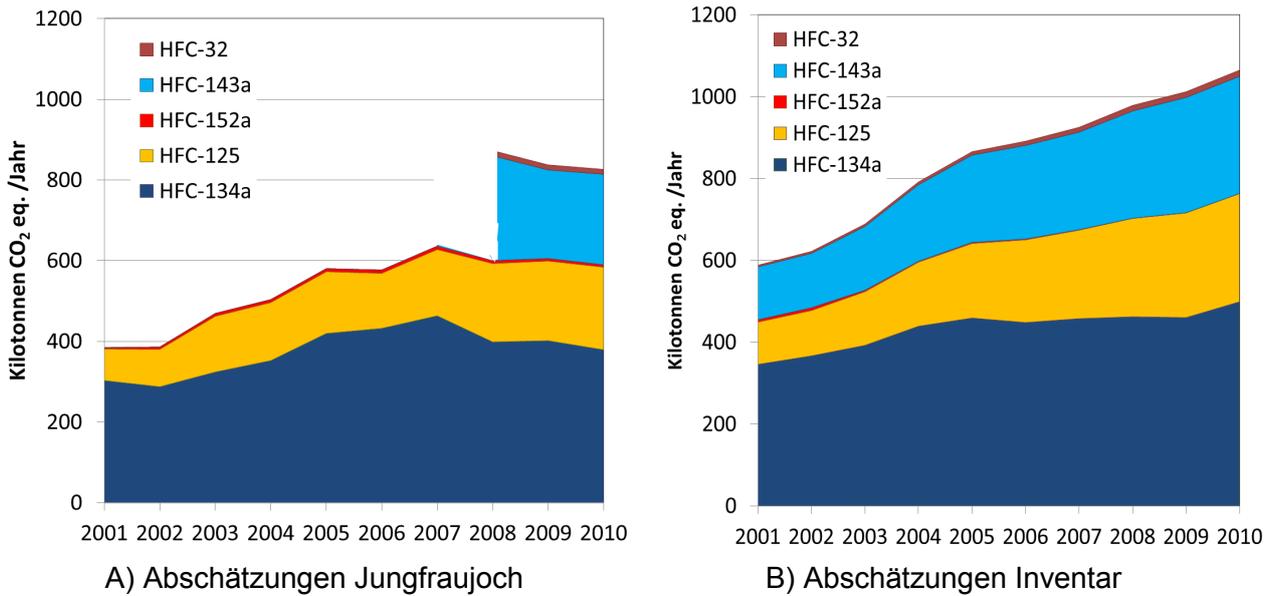


Abb. 22: Vergleich der schweizerischen HFKW-Emissionsabschätzungen (auf CO₂-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre) durch Modellierung aus Messungen des Jungfrauochs (Mittel über 3 Jahre, A) und durch das Inventar (B).

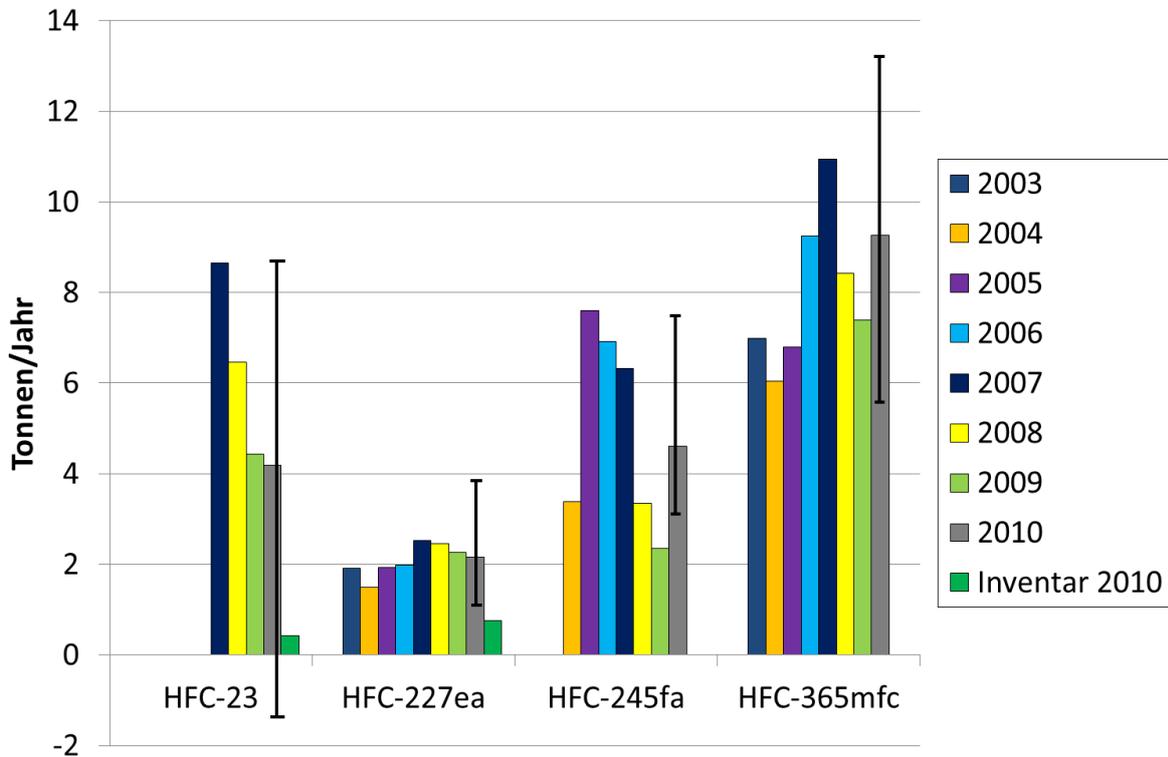


Abb. 23: Abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen HFKWs mit Hilfe von Messungen auf dem Jungfrauochs (als Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind für 2010 die 25%/75%-Quartile angegeben und falls vorhanden die im Inventar 2010 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

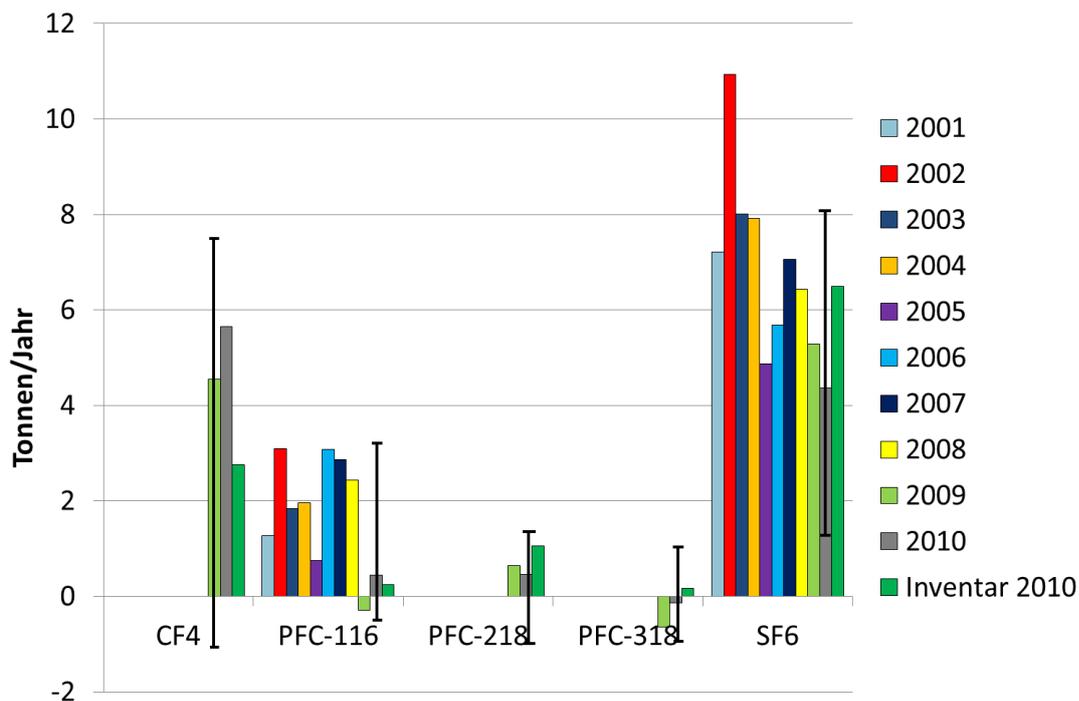


Abb. 24: Abgeschätzte Schweizer Emissionen von verschiedenen perfluorierten Verbindungen mit Hilfe von Messungen auf dem Jungfrauochs (als Mittel über 3 Jahre). Zusätzlich sind für 2010 die 25%/75%-Quartile angegeben und die im Inventar 2010 abgeschätzten Emissionen gezeigt.

4.1.2. Ozonerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen

FCKW-11 und FCKW-12 waren bis zu ihrer Regulierung innerhalb des Montreal Protokolls die am meisten eingesetzten FCKWs. Die Emissionsabschätzungen für diese beiden Substanzen gestaltet sich schwierig und sie weisen eine grosse Variabilität zwischen den Jahren auf (Abb. 25). Dies liegt daran, dass die Schweizer Emissionen auf die Messungen auf dem Jungfrauoch nur eine minimale Erhöhung über der grossen globalen Hintergrundkonzentration bewirken, welche zudem nur knapp über der Messgenauigkeit liegt. Mit der verbesserten Messgenauigkeit durch das Medusa-System seit 2008 hat sich jedoch die Abschätzung für beide Substanzen FCKW-11 und -12 stabilisiert und die abgeschätzten Schweizer Emissionen betragen in den letzten Jahren zwischen 100-150 t/Jahr, welche aus langfristigen Installationen aus Kühlung und Isolation (Schaumstoffe) emittiert werden.

Beim HFCKW-141b sind die Schweizer Emissionen nach dessen vollständigem Verbot im Jahr 2003 weiter rückläufig. Dies trifft auch für das früher als Lösungsmittel eingesetzte 1,1,1-Trichlorethan zu, bei welchem 2009 eine Schweizer Emission von weniger als 10 t/Jahr abgeschätzt wurde.

In Abb. 26 sind die Schweizer Emissionen der bromierten ozonabbauenden Substanzen dargestellt. Für die als Feuerlöscher eingesetzten Halone H-1211 und H-1301 zeigen sich zwei unterschiedliche Tendenzen. Während für H-1211 stabile Emissionen von einigen t/Jahr aus der Schweiz abgeschätzt werden, scheinen keine relevanten Quellen von H-1301 mehr vorhanden zu sein. Die Abnahme beim Methylbromid (CH_3Br) hat sich in den letzten Jahren

verlangsamt, sie dürfte aber wegen dem Verbot des Einsatzes dieser Substanz in der Landwirtschaft langsam gegen Null gehen.

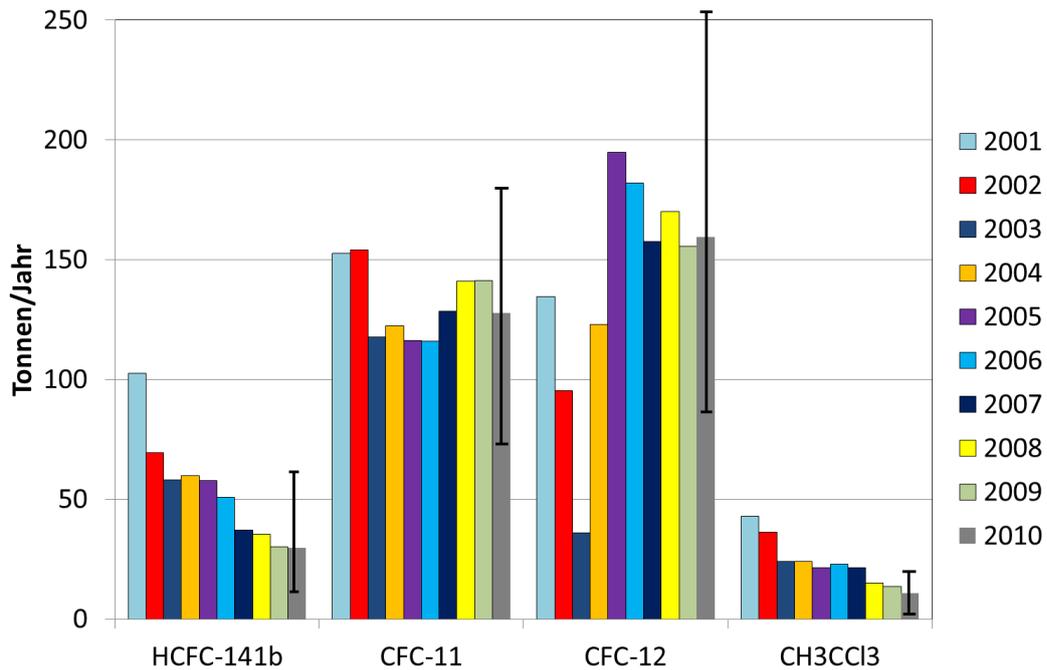


Abb. 25: Jungfrauoch-basierte Abschätzung (JFJ) der jährlichen Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind, für die Jahre 2001 bis 2010 (Teil 1). Die 25%/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt. Die jährlichen Werte werden als laufende 3-Jahresmittel angegeben.

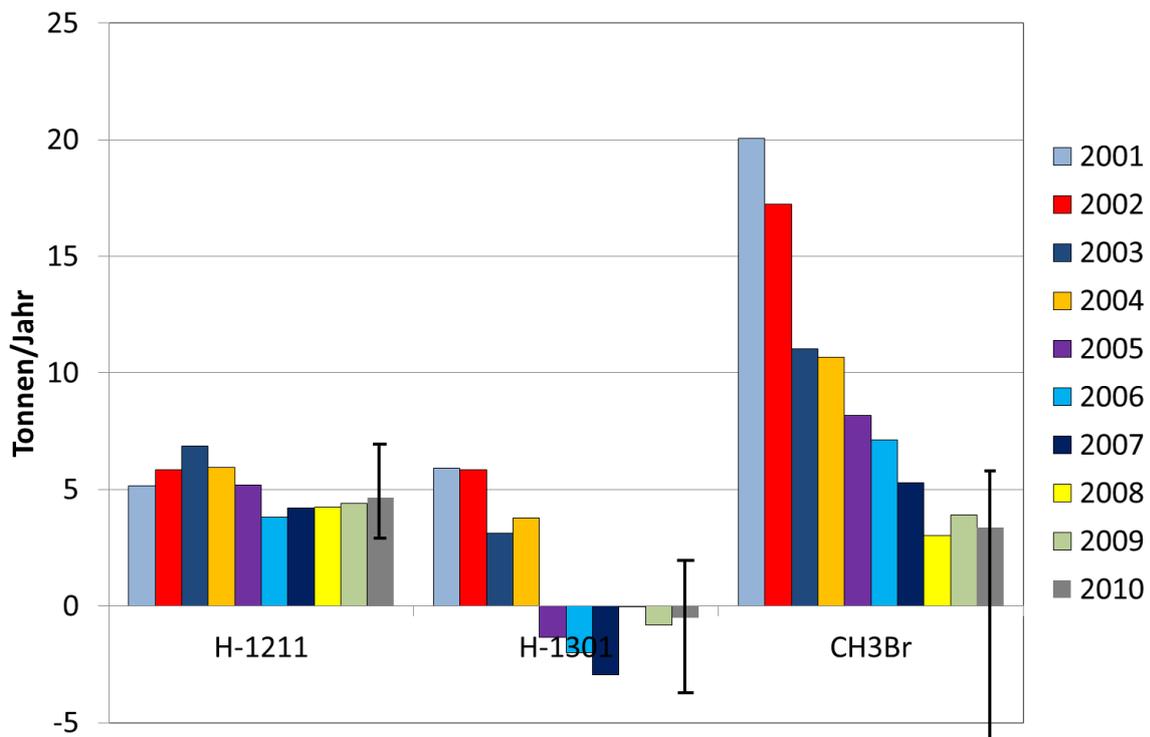


Abb. 26: Jungfrauoch-basierte Abschätzung (JFJ) der jährlichen Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind, für die Jahre 2001 bis 2010 (Teil 2). Die 25%/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt. Die jährlichen Werte werden als laufende 3-Jahresmittel angegeben.

4.1.3. Chlorierte Lösungsmittel

Bei den in Abb. 27 dargestellten chlorierten Lösungsmitteln sind die abgeschätzten Schweizer Emissionen dominiert von Methylenchlorid (CH_2Cl_2). Im den letzten Jahren wurden für alle chlorierten Lösungsmittel kleinere Emissionen im Vergleich zu den Vorjahren abgeschätzt. Diese Substanzen haben relativ kurze atmosphärische Lebensdauern von Wochen bis Monaten. Trotzdem gelangt ein nicht unwichtiger Anteil davon bis in die Stratosphäre. Der Ersatz dieser Substanzen würde deshalb die Zeit bis zum Vollständigen verschwinden des Ozonlochs um einige Jahre beschleunigen (siehe WMO/UNEP Ozone Assessment 2010, Kapitel 5).

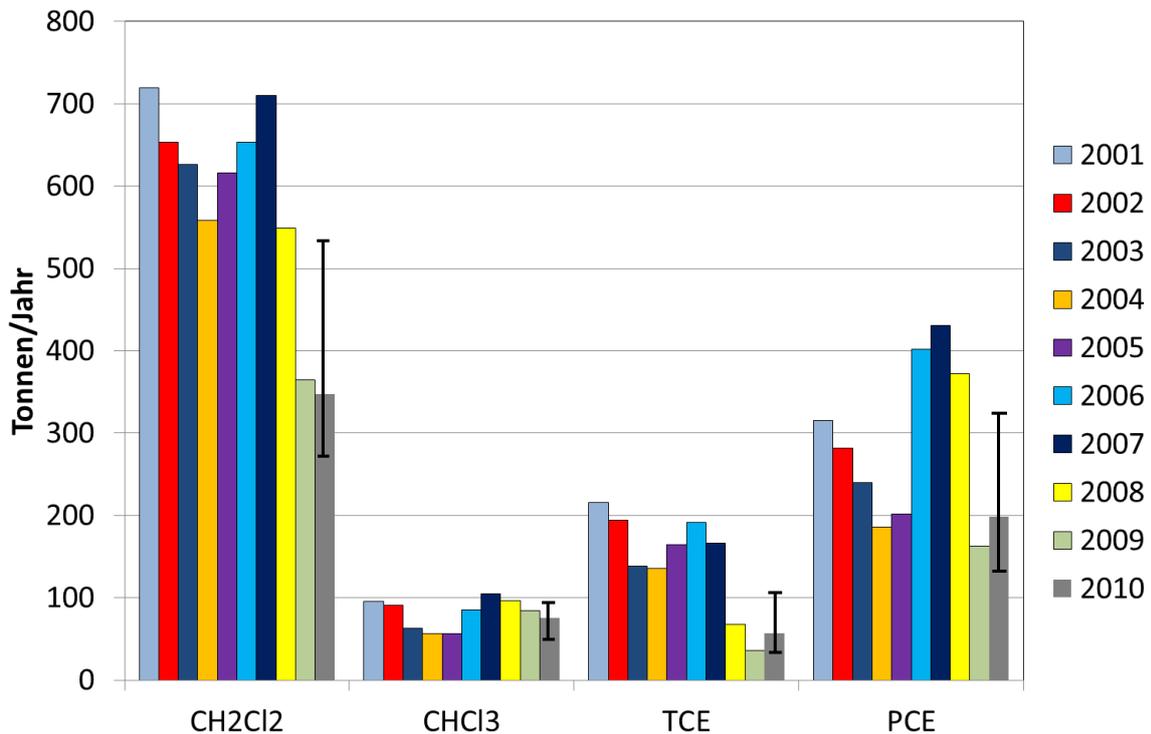


Abb. 27: Jungfrauojoch-basierte Abschätzung (JFJ) der jährlichen Schweizer Emissionen von chlorierten Lösungsmitteln für die Jahre 2000 bis 2010. Die 25%/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt. Die jährlichen Werte werden als laufende 3-Jahresmittel angegeben.

4.2 Abschätzung von europäischen Quellen

4.2.1. Abschätzung potentieller europäischer Quellgebiete

Die europäischen Quellgebiete, welche die Konzentrationen auf dem Jungfraujoch beeinflussen, werden durch die Kombination von 4-Tage Rückwärtstrajektorien und der gemessenen Konzentration abgeschätzt. Dabei wird jeder Zelle eines Modellgitters, welche in der Grenzschicht von einer Trajektorie durchquert wird, die am Jungfraujoch gemessene Konzentration über dem Hintergrund zugeordnet. Der Durchschnitt aller einer Gitterzelle zugewiesenen Konzentrationen ist ein Mass für die Emissionen dieses Gebietes. Dabei wird angenommen, dass sich die Emissionen gleichmässig über die Höhe der Grenzschicht verteilen. Eine wichtige Einschränkung bei dieser Methode ist die Tatsache, dass turbulente und konvektive Transportprozesse durch Trajektorien nicht berücksichtigt werden, so dass die Trajektorien zwar die generelle Richtung der Anströmung richtig wiedergeben, aber den vertikalen Transport und die Dispersion der Luftpakete quantitativ nicht absolut korrekt beschreiben. Zudem sind Quellen aus Frankreich auf dem Jungfraujoch untervertreten, weil die Trajektorien wegen den meist starken Winden bei Westanströmung nur selten und sehr schnell die Grenzschicht in Frankreich durchqueren und dabei der tatsächliche vertikale Transport zum Jungfraujoch aufgrund der Vernachlässigung von Turbulenz und Konvektion unterschätzt wird.

Die meteorologischen Daten stammen aus dem numerischen Wettervorhersage-Modell COSMO der MeteoSchweiz. Alle Trajektorien wurden für die Jahre 2003 bis 2011 basierend auf den Analysefeldern und für verschiedene Ankunftshöhen (100 m und 500 m über Modellgrund gestartet) am Jungfraujoch berechnet und über 4 Tage zurückverfolgt. Trajektorien wurden alle 4 Stunden gestartet und jeder Trajektorie diejenige Konzentration zugewiesen, die dem Mittelwert der Messungen (über Hintergrund) im Zeitintervall zwischen 2 Stunden vor und nach dem Start der Trajektorie entsprechen.

Die Resultate des Trajektorienmodells für die Daten der Jahre 2003 bis 2011 sind als 3-Jahresmittel (2003-05, 2006-08 und 2009-11) in den Abbildungen 28 und 29 für die seit 2000 gemessenen Substanzen dargestellt. Für die erst seit der Einführung der Medusa in 2008 in genügender Genauigkeit gemessenen Substanzen sind in Abbildung 30 die potentiellen europäischen Quellregionen 2009-11 dargestellt.

Für HFKW-134a zeigt sich über die ganze Zeit eine konstante Verteilung der Quellen über Europa, welche auf die relativ weitverbreiteten diffusen Quellen aus Autoklimaanlagen und Klimaanlagen begründet sein dürfte. Bei HFKW-125, welches vor allem in Kühlmischungen eingesetzt wird, zeigt sich in den letzten Jahren eine verstärkte Beeinflussung von Quellen aus Italien. Ebenfalls aus Italien sind bedeutende Emissionen für das Schäumungsmittel HFKW-152a vorhanden, während die Quellen aus anderen europäischen Regionen in den

letzten Jahren zurückgehen. Bemerkenswert ist, dass diese Substanz immer noch nicht im italienischen Inventar aufgeführt ist.

Bei den zur Schaumstoffherstellung als Ersatz für das verbotene HFCKW-141b eingesetzten HFKWs-365mfc und HFKW-245fa zeigt sich ebenfalls eine Konsolidierung der räumlichen Verteilung der Emissionen. Währendem das fast ausschliesslich in Europa eingesetzte HFKW-365mfc eine relative einheitliche Quellenverteilung hat, zeigen sich für das weltweit eingesetzte HFKW-245fa dominante Quellen in Italien. Für das in Europa ab 2003 verbotene HFCKW-141b finden sich in den letzten Jahren praktisch keine Quellen mehr, was auf eine gute Einhaltung des Montreal Protokolls in Europa hinweist.

Ebenfalls massiv abgenommen haben in Europa die Quellen für das im Montreal-Protokoll in den Industrieländern verbotene Begasungsmittel CH_3Br . Die in früheren Jahren noch sichtbaren Quellen in Italien und Spanien sind grösstenteils auf bewilligte, zeitlich begrenzte Ausnahmen zurückzuführen. Für die nicht verbotenen aber auch potentiell ozonabbauenden chlorierten Lösungsmittel CH_2Cl_2 und C_2Cl_4 ist Italien das Hauptquellgebiet.

In Abb. 30 sind für das Jahr 2009-11 die Verteilungen der europäischen Quellen von Substanzen abgeschätzt, welche seit 2008 mit der Medusa in einer genügenden Qualität gemessen werden. Das HFCKW-23 wird hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Produktion von HFCKW-22 emittiert. Die Quellen in Norditalien stammen aus einer einzigen Fabrik und werden in Kapitel 4.2.4 näher beschrieben.

HFKW-143a wird praktisch ausschliesslich in Kühlmittelmischungen eingesetzt und hat die grössten Quellen in Deutschland, in den Beneluxländern und in Italien. Für die sehr langlebigen SF_6 (aus elektrischen Hochspannungsschaltanlagen und Metallherstellung) und PFKW-218 (Elektroindustrie) werden ebenfalls bedeutende Quellen in Deutschland und Italien festgestellt. Für SO_2F_2 , welches als Ersatz von CH_3Br eingesetzt wird, zeigen sich Quellen in Deutschland und Südfrankreich, wobei die nur kurzfristig auftretenden Konzentrationserhöhungen (Abb. 30) vor allem in Deutschland aus einem sehr begrenzten Gebiet auftreten. Die Quellen der verbotenen FCKW-11 und -12 sind relativ homogen verteilt, was auf diffuse Emissionen von langlebigen Produkten wie Schaumstoffe und bestehenden Kühlanlagen hinweist.

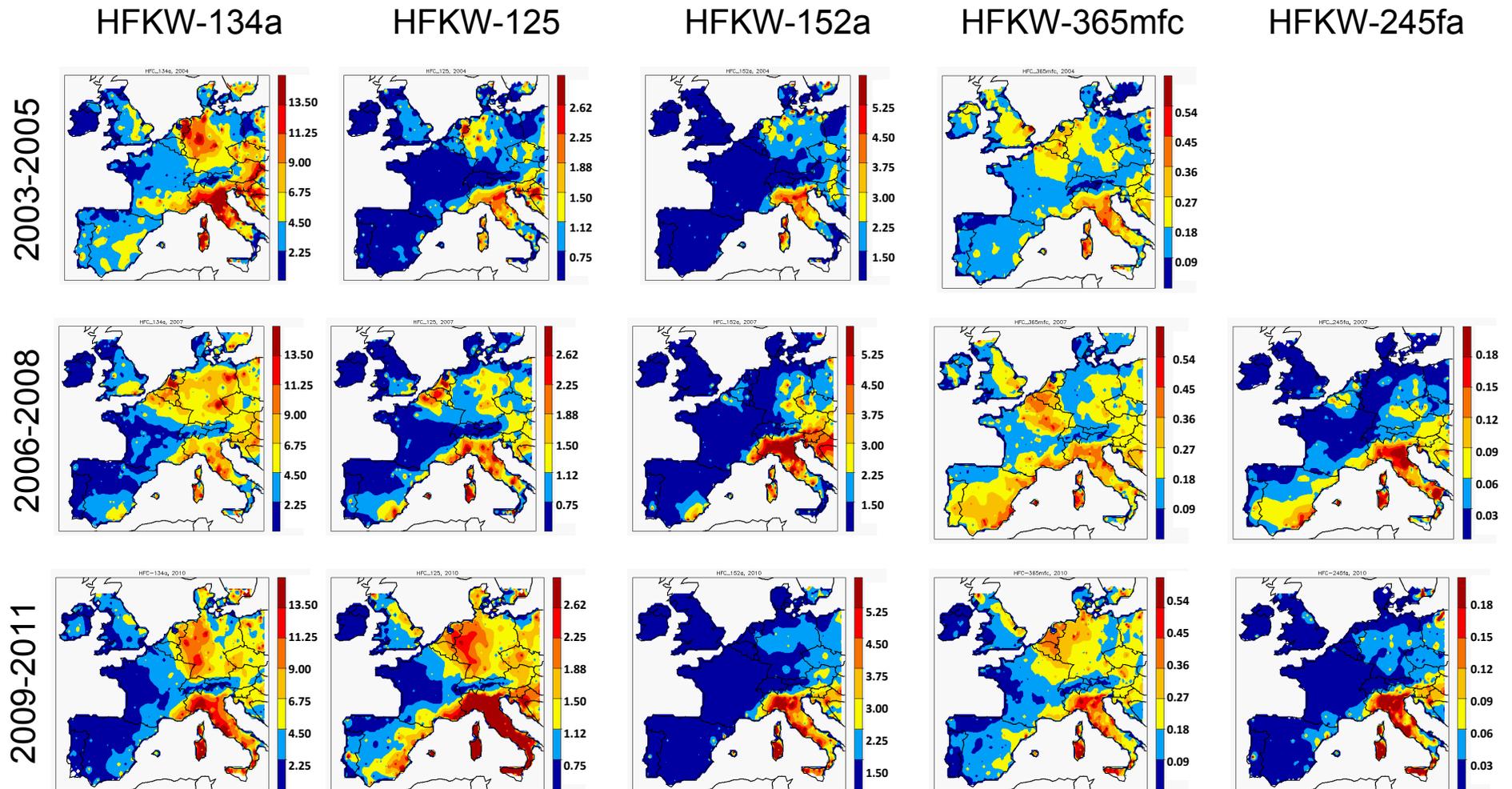


Abb. 28: Potentielle europäische Quellregionen von HFKWs-134a, -125, -152a, -365mfc und -245fa. Die Werte bezeichnen die durchschnittliche Erhöhung über dem Hintergrund in ppt. Quellen in Frankreich werden bei dieser Methode eher unter-, Quellen in Italien eher überschätzt.

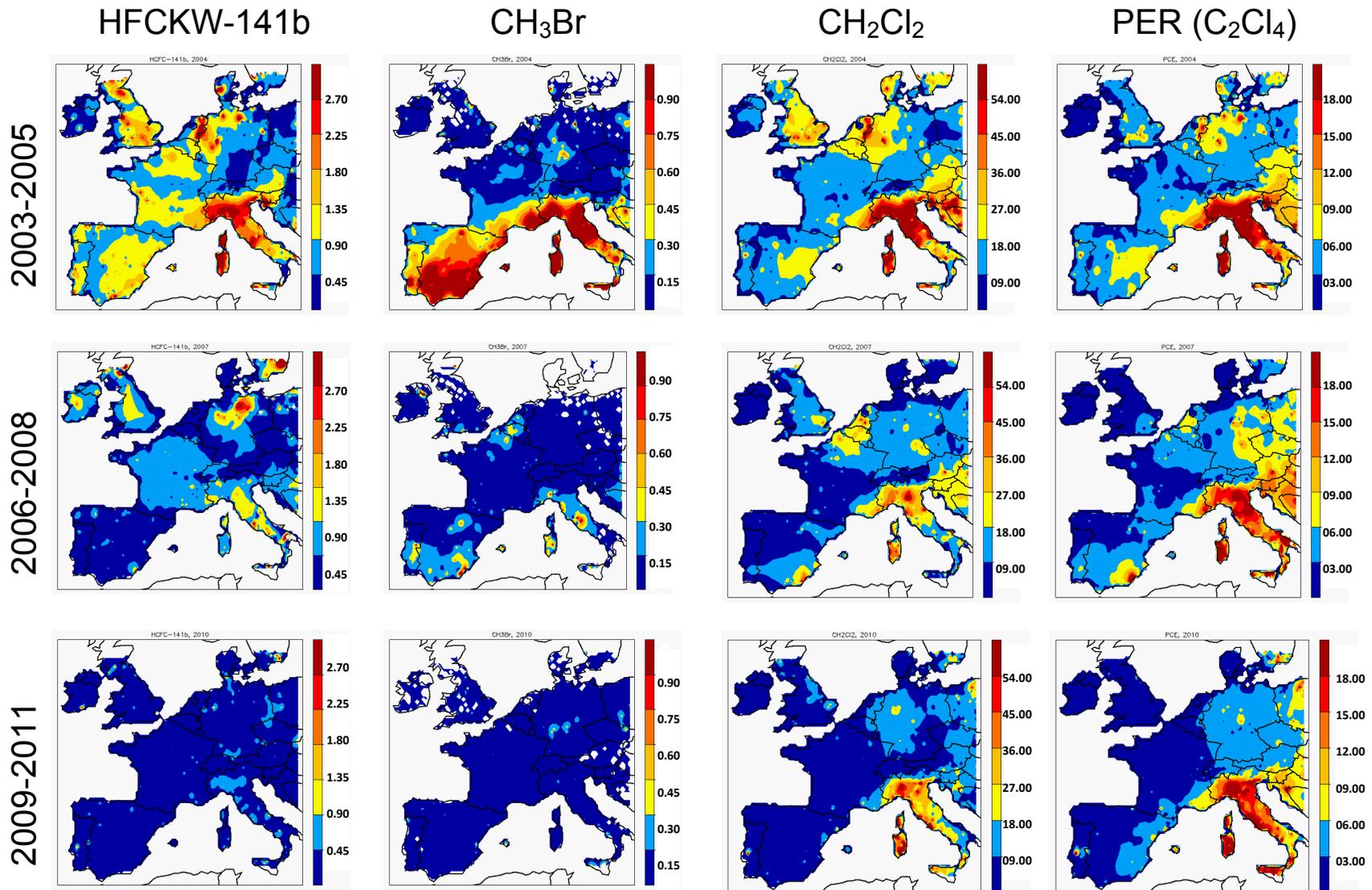


Abb. 29: Potentielle europäische Quellregionen von HFCKW-141b, CH₃Br, und der Lösungsmittel CH₂Cl₂ und C₂Cl₄. Die Werte bezeichnen die durchschnittliche Erhöhung über dem Hintergrund in ppt. Quellen in Frankreich werden bei dieser Methode eher unter-, Quellen in Italien eher überschätzt.

2009-2011

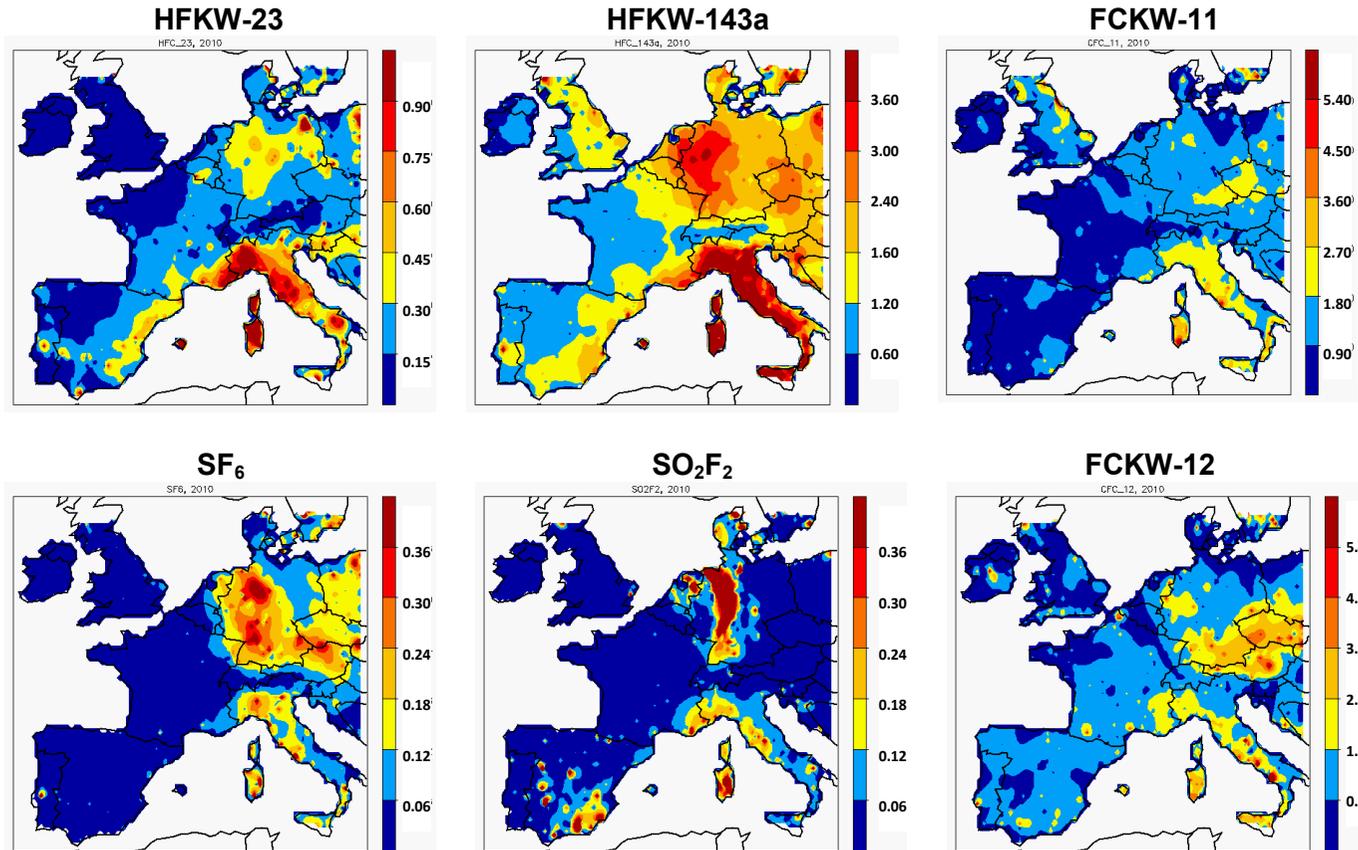


Abb.30: Potentielle europäische Quellregionen (2009-2011) von wichtigen ab 2008 entweder neu gemessenen Substanzen oder Substanzen bei welchen die Messgenauigkeit ab 2008 verbessert werden konnte. Die angegebenen Werte bezeichnen die durchschnittliche Erhöhung über dem Hintergrund in ppt. Die Werte bezeichnen die durchschnittliche Erhöhung über dem Hintergrund in ppt. Quellen in Frankreich werden bei dieser Methode eher unter-, Quellen in Italien eher überschätzt

4.2.2. Quantitative Emissionsschätzung mittels Kalman-Filter basierter Inversion

In den letzten Jahren wurden vermehrt Methoden entwickelt, die es erlauben, Emissionen von Treibhausgasen durch Kombination von atmosphärischen Messungen mit Transportsimulationen nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ abzuschätzen. Neben der Anwendung bereits etablierter Ansätze (Vollmer et al. 2009; Keller et al. 2011) haben wir eine neue Methode entwickelt, die auf der Kombination eines Kalman-Filters mit dem Lagrange Dispersionsmodell FLEXPART beruht (Brunner et al. 2012). FLEXPART simuliert den Transport und die Dispersion von Luftpaketen auf ihrem Weg von den Quellen bis zu den Rezeptoren (z.B. die Station Jungfraujoch). Im Unterschied zu einfachen Trajektorienmodellen werden dabei auch turbulente Diffusion und konvektiver Transport berücksichtigt. FLEXPART kann entweder vorwärts (quellorientiert) oder rückwärts in der Zeit (rezeptororientiert) betrieben werden. Bei einer kleinen Anzahl Rezeptoren (Messstandorten) im Vergleich zur Anzahl Quellen sind Rückwärtssimulationen vorzuziehen.

Für unsere Inversion wurden an den Stationen Jungfraujoch und Mace Head alle drei Stunden 50'000 Partikel (infinitesimal kleine Luftpakete) gestartet und über 5 Tage rückwärts in der Zeit verfolgt. Karten der Aufenthaltszeiten dieser Luftpakete in Bodennähe, sogenannte Footprints, können als Quellsensitivitäten interpretiert werden. Der Wert eines Footprints in einer Zelle des gewählten Ausgabegitters ist ein direktes Mass dafür, welches Signal eine Einheitsquelle in dieser Zelle am Rezeptor (z.B. Jungfraujoch) verursachen würde. Skalare Multiplikation des Footprints mit einer Quellverteilung liefert demnach eine simulierte Konzentration, die der Summe der Beiträge aller Quellen entspricht. Die mathematische Inversion besteht nun darin, die Quellverteilung so anzupassen, dass die simulierte Zeitreihe unter Berücksichtigung aller Unsicherheiten optimal mit den Messungen übereinstimmt. Oftmals ist das Problem mathematisch unterbestimmt, weshalb zusätzlich die Bedingung eingeführt wird, dass die optimierte „a posteriori“ Quellverteilung nicht zu stark von der „a priori“ Verteilung abweichen darf.

Die Vorteile unseres Kalman-Filter-Ansatzes gegenüber anderen Inversionsmethoden sind:

- 1) Die Emissionen werden nicht als konstant angenommen sondern können zeitlich (z.B. saisonal oder von Jahr zu Jahr) variieren.
- 2) Quellen können nicht negativ sein, was durch Modellierung der Quellen als $Q = \exp(X)$ erreicht wird, wobei X die geschätzte Grösse ist. Die dadurch verursachte Nichtlinearität erfordert die Verwendung eines Extended Kalman-Filters.
- 3) Gleichzeitig mit den Emissionen werden mehrere wichtige Parameter geschätzt, die in anderen Ansätzen unabhängig hergeleitet werden, was zu erheblichen Inkonsistenzen führen kann. Die wichtigste dieser Grössen ist der Konzentrationshintergrund an den einzel-

nen Stationen (siehe Abb. 31). Zusätzlich wird die erste Ableitung (Trend) des Hintergrunds geschätzt. Als dritte Grösse wird pro Station der Koeffizient der Autokorrelation der Residuen geschätzt, was eine zuverlässigere Fehlerschätzung ermöglicht.

- 4) Gleichzeitig mit den Emissionen werden auch deren Unsicherheiten geschätzt.
- 5) Die freien Parameter der Inversion, die z.B. die Unsicherheiten der Messungen und der Transportsimulationen beschreiben, können objektiv durch Maximierung der Log-Likelihood Funktion abgeschätzt werden.
- 6) Die Ergebnisse sind weitestgehend unabhängig von einer a priori Verteilung, sofern genügen Messdaten zur Verfügung stehen.

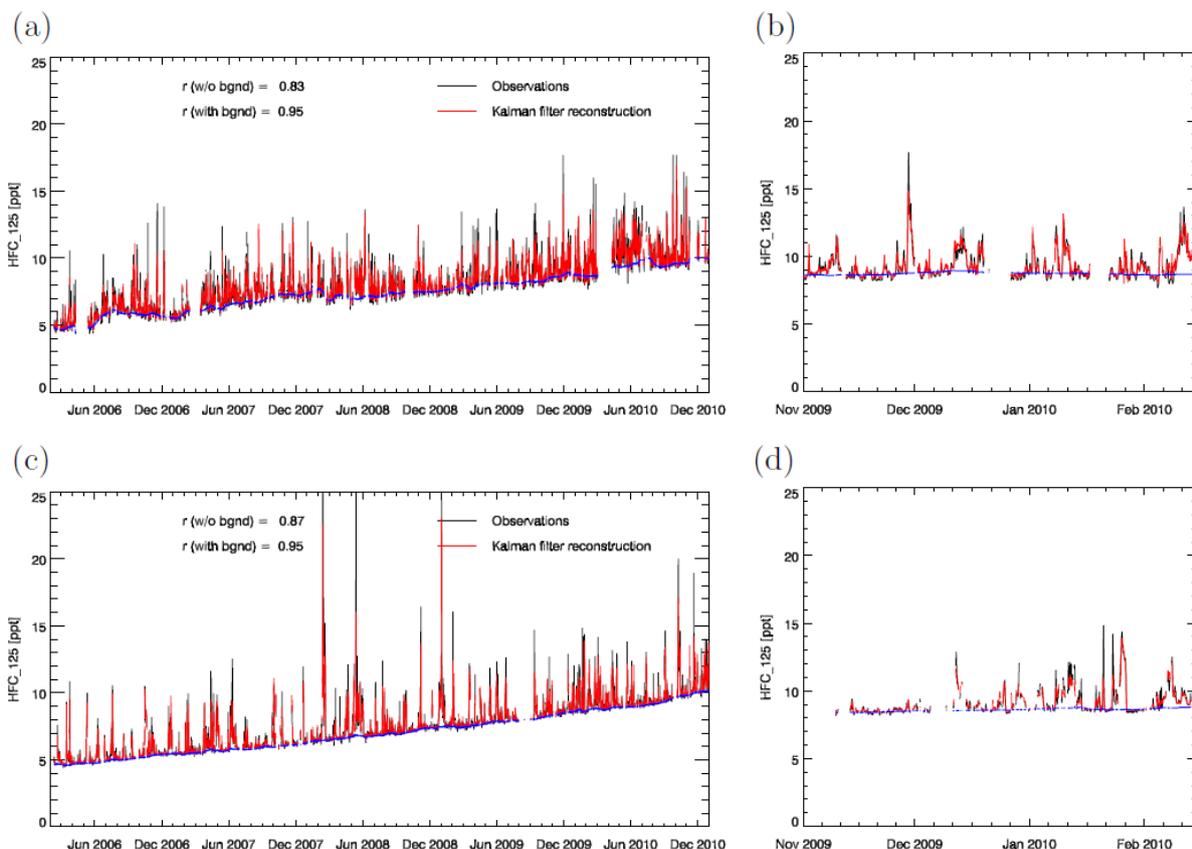


Abb. 31: Zeitreihen der gemessenen (schwarz) und simulierten (rot) HFKW-125 Volumenmischungsverhältnisse an den Stationen Jungfrauoch (oben) und Mace Head (unten). Die dunkelblaue Linie ist der vom Kalman-Filter geschätzte Hintergrund. Die Figuren (b) und (d) zeigen einen Ausschnitt für eine kurze Zeitperiode zur besseren Veranschaulichung der guten Übereinstimmung.

Im Folgenden werden Resultate der Inversion für HFKW-125, HFKW-152a und HFCKW-141b gezeigt. Abb. 31 vergleicht als Beispiel die für Februar 2006 bis Dezember 2010 simulierten Zeitreihen von HFKW-125 mit den Messungen. Die hervorragende Korrelation ($r = 0.83$ für Jungfraujoch, $r = 0.87$ für Mace Head) ist dabei nicht nur ein Resultat der hohen Qualität der Transportsimulationen sondern auch der Berücksichtigung der Autokorrelation. Ohne diesen Term sind die Korrelationen etwas geringer, nämlich 0.65 für Jungfraujoch und 0.76 für Mace Head. Zeitreihen an der Station Mace Head sind generell einfacher zu simulieren, da sie durch den Wechsel zwischen Transport sauberer Luft vom Atlantik und belasteter Luft aus Europa bestimmt sind, was von Transportmodellen gut wiedergegeben wird.

Die Hintergrundkonzentrationen am Jungfraujoch variieren relativ stark, was darauf hindeutet, dass sich Emissionen vor mehr als 5 Tagen noch nicht vollständig mit dem grossräumigen Hintergrund vermischt haben. Ein unabhängig geschätzter und zu glatt gewählter Hintergrund könnte entsprechend zu erheblichen systematischen Fehlern in der Emissionschätzung führen, was den Vorteil unseres Ansatzes unterstreicht.

Die Abb. 32 zeigt die Verteilung der geschätzten Emissionen der drei Substanzen beispielhaft für das Jahr 2009. Das Inversionsgitter ist dabei nicht regelmässig gewählt, sondern wird mit zunehmendem Abstand von den Messstationen grober. Das Gitter spiegelt damit die Tatsache wider, dass Emissionen in der Nähe der Stationen detaillierter abgeschätzt werden können als entfernte Emissionen.

Die Emissionen von HFC-125 konzentrieren sich erwartungsgemäss auf die stark bevölkerten Gebiete Westeuropas wie Norditalien, Benelux und Ruhrgebiet. Die Unterschiede zu den Ergebnissen der Trajektorienstatistik sind erheblich. Die einfachen Trajektorien scheinen den Kontakt mit der Grenzschicht über Frankreich zu unterschätzen und damit auch den Beitrag französischer Emissionen. Die Inversion mit FLEXPART dagegen weist Frankreich substantielle Emissionen zu, südosteuropäischen Ländern umgekehrt aber wenig. Dass diese Emissionen realistisch sind, zeigt der Vergleich der länderspezifischen Emissionen mit den im Rahmen des Kyoto-Protokolls rapportierten Werte in Abb. 32. Für die Berechnung der Länderemissionen wurden die in Abb. 32 gezeigten Emissionsraten über die Flächen der einzelnen Länder integriert. Das relativ grobe Inversionsgitter führt bei kleinen Ländern zu gewissen Aggregationsfehlern. Die Emissionen der Benelux-Länder werden deshalb als Summe behandelt. Wegen der grossen Entfernung von den Messstationen werden auch die Emissionen von Spanien und Portugal nur als Summe betrachtet.

Für viele Länder stimmen unsere „Top-down“ Abschätzungen gut mit den rapportierten Werten überein, insbesondere für Deutschland, Frankreich, Grossbritannien und die Benelux-Länder. Grössere Unterschiede ergeben sich für die Schweiz, Österreich, Italien, und vor allem Spanien und Portugal. Die gezeigten Unsicherheitsbereiche stammen direkt aus der Inversion. Die erwähnten Aggregationsunsicherheiten sind darin nicht enthalten.

Die grossen Unterschiede für die Schweiz deuten darauf hin, dass der lokale Transport aus der Schweizer Grenzschicht zum Jungfraujoch vom Modell nicht adäquat wiedergegeben wird. Es ist deshalb geplant, in Zukunft FLEXPART Simulationen basierend auf meteorologischen Feldern des COSMO-Modells der MeteoSchweiz durchzuführen.

Die Quellverteilungen von HFKW-152a und HFCKW-141b weichen erheblich ab von der Quellverteilung von HFKW-125 (Abb. 32). HFKW-152a hat grosse Quellen in Norditalien aber vergleichsweise wenig Emissionen in anderen Gebieten Europas. HFCKW-141b hat im Unterschied zu anderen Substanzen grosse Quellen in Frankreich, wo diese Substanz vorwiegend produziert wird. Für HFKW-152a ist die Übereinstimmung zwischen unseren abgeschätzten und den rapportierten Werten deutlich schlechter als für HFKW-125, was eventuell auch auf die Regeln zur Rapportierung von HFKW-152a zurückzuführen ist (siehe Kapitel 4.1.1). Deutschland und die Benelux-Länder scheinen ihre Emissionen zu unterschätzen. Italien rapportiert keine Emissionen, ist aber deutlich der grösste Emittent im Beobachtungsgebiet. Interessanterweise unterschätzen Spanien/Portugal ihre Emissionen von HFKW-152a, während die Emissionen von HFKW-125 deutlich überschätzt werden. Selbst wenn unsere Ergebnisse fehlerbehaftet sind, können so grosse relative Unterschiede nicht durch Fehler unsere Methode erklärt werden. Ebenfalls interessant ist, dass die Summe über alle Länder gut mit unserer Schätzung übereinstimmt. Es gibt also eher ein Problem bei der Zuteilung der HFKW-152a Emissionen zu den einzelnen Ländern als ein Problem nicht-rapportierter Quellen.

Emissionen von HFCKW-141b haben über den betrachteten Zeitraum von 5 Jahren stark abgenommen und zeigen die Wirksamkeit des Montrealprotokolls. Substanzliche Emissionen waren vor allem in den Jahren 2006 und 2007 noch in Frankreich zu finden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die neue Inversionsmethode für zahlreiche Länder verlässliche Ergebnisse liefert. Ein Ausbau des Messnetzes auf weitere Stationen wäre wünschenswert und würde dazu beitragen, systematische Fehler in den Schätzungen insbesondere für schlecht abgedeckte Regionen zu reduzieren. Für die Abschätzung der Schweizer Emissionen sind Simulationen in höherer Auflösung nötig.

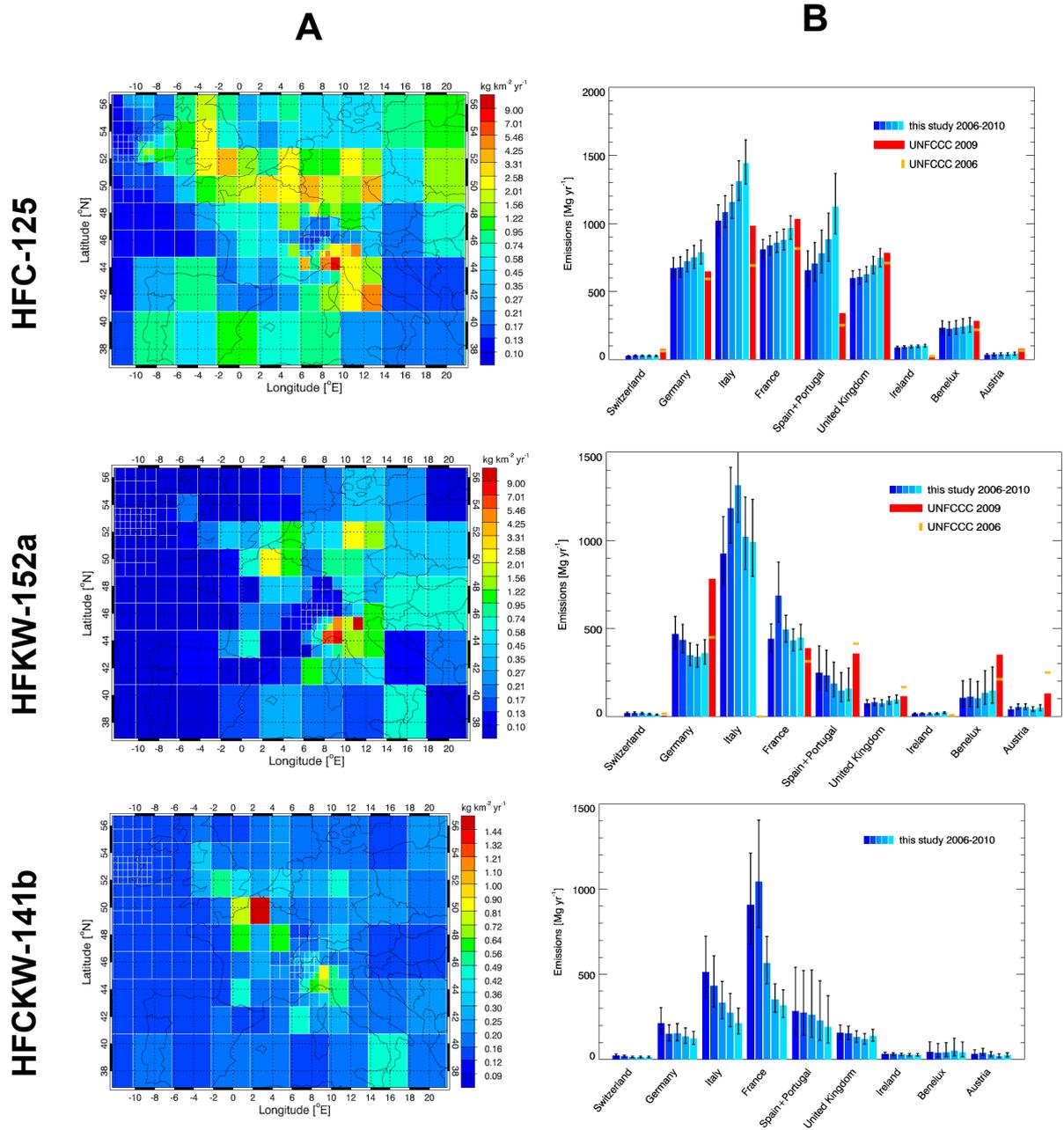


Abb. 32: A) Räumliche Verteilung der Emissionen von HFKW-125, HFKW-152a und (c) HFKW-141b in Westeuropa als Mittel für das Jahr 2009.

Abb. 32 B): Vergleich der mit Hilfe der Inversion geschätzten länderspezifischen Emissionen in den Jahren 2006-2010 (blau) mit offiziell von den Ländern rapportierten Emissionen (rot bzw. orange) für HFKW-125, HFKW-152a und HFKW-141b.

4.2.3. Europäische Emissionsabschätzungen mittels inversen Methoden und Radon (Dissertation Chr. Keller, Empa)

Das Projekt LEMURE des Schweizerischen Nationalfonds (Dissertation Christoph Keller, Empa) hatte zum Ziel die Methode zur europäischen Emissionsabschätzung weiterzuentwickeln und auf die Messungen vom Jungfraujoch anzuwenden. Die Abschätzungen basieren auf einer Bayesischen Inversionstechnik, welche die Emissionen räumlich so verteilt dass die Unterschiede zwischen den Beobachtungen und den modellierten Konzentrationen möglichst klein werden. Die so abgeschätzten Emissionen von HFKW-23 für den Zeitraum Juli 2008 bis Juli 2010 sind in Abbildung 33 dargestellt. Die "a priori" Felder (a und d) zeigen die offiziell deklarierten Emissionen und deren Unsicherheiten für 2009, die Felder b und e zeigen die mittels der Inversionstechnik abgeschätzten Emissionen und die dazugehörigen Unsicherheiten. HFKW-23 findet kleinräumige Verwendung in Feuerlöschern, die Hauptquelle ist aber seine unvermeidbare Produktion während der Herstellung von HFCKW-22. Dies widerspiegelt sich auch sehr schön in der ermittelten räumlichen Verteilung der Emissionen, welche sich auf die Standorte der HFCKW-22 Produktionsanlagen konzentriert.

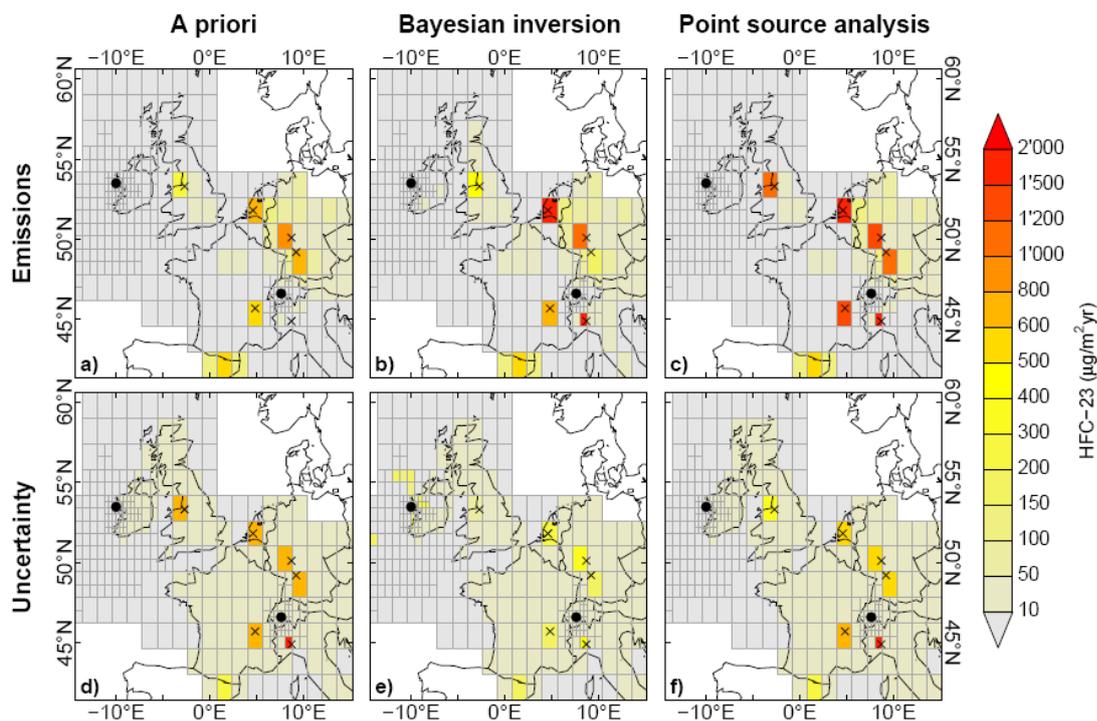


Abb. 33: Emissionen und dazugehörige Unsicherheiten von HFKW-23 für das Jahr 2009. Feld a) zeigt die offiziell angegebenen Emissionen, Feld b) zeigt die Emissionen abgeschätzt mittels der Bayesischen Inversion und Feld c) zeigt die Emissionen ermittelt mit der Punktquellen – Analyse. Dazugehörige Unsicherheiten sind in den Feldern d-f gezeigt. HFCKW-22 Produktionsanlagen sind mit einem Kreuz dargestellt.

Da HFKW-23 primär aus wenigen Produktionsanlagen stammt und dabei zeitlich variierend emittiert wird, ist für diese Substanz eine stark variable Quellstärke zu erwarten. Dieser Prozess ist mittels der Bayesischen Inversionstechnik nur schwer wiederzugeben, weshalb eine zusätzliche Methode zur besseren Quantifizierung der Punktemissionen von HFKW-23 entwickelt wurde. Diese Methode basiert auf der Annahme dass die gesamte beobachtete Variabilität in der HFKW-23 Konzentration durch Emissionen aus einer der europäischen HFCKW-22 Produktionsanlagen erzeugt wird. Aus der daraus ermittelten zeitlichen Verteilung der Emissionen wird dann eine durchschnittliche jährliche Quellstärke für jede einzelne Anlage geschätzt. Die so ermittelten Europäischen Emissionen sind ebenfalls in Abbildung 33 dargestellt (Felder c und f).

Beide Inversionsmethoden erzeugen eine ähnliche relative Verteilung der Emissionen. Besonders bemerkenswert ist dabei der hohe Anteil von Emissionen welcher der italienischen Produktionsanlage zugewiesen wird. Wie in Abbildung 34 gezeigt, übersteigen die abgeschätzten italienischen Emissionen die offiziell angegebenen Werte um ein Vielfaches. Auch für Grossbritannien, Frankreich und die Beneluxstaaten sind erhebliche Unterschiede zwischen unseren Abschätzungen und den Inventaren festzustellen, was darauf schliessen lässt, dass die westeuropäischen HFKW-23 in den Emissionsinventaren tendenziell unterschätzt werden.

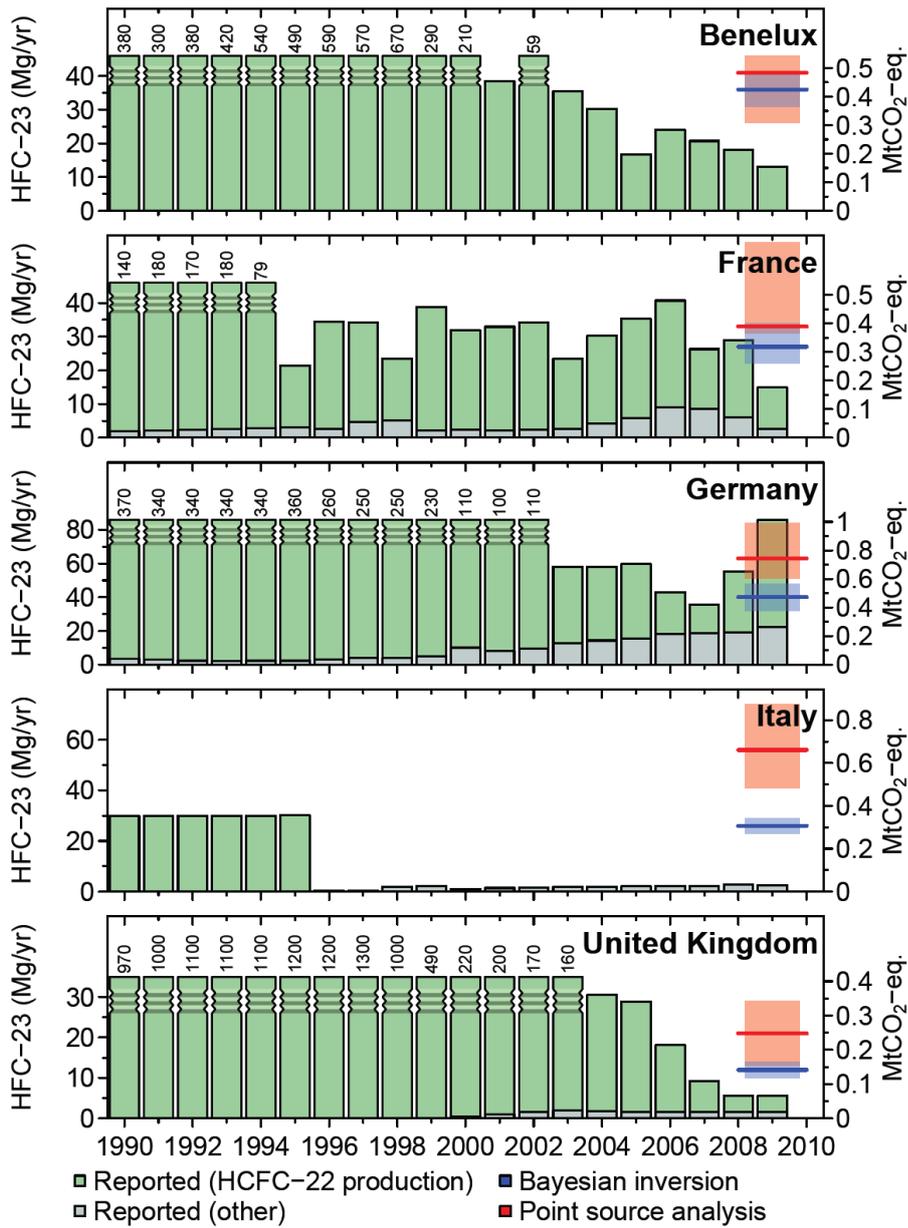


Abb. 34: Vergleich der Emissionsinventare von HFKW-23 seit 1990 und den dazugehörigen Abschätzungen mittels der Bayesischen Inversion (blau) und der Punktquellen – Analyse (rot) für Juli 2008 – Juli 2010.

5 Zusätzliche Treibhausgas – Messungen

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

Seit Februar 2005 werden auf dem Jungfraujoch Methan (CH₄) and Lachgas (N₂O) quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatograph (GC-FID/ECD) und einer Zeitauflösung von 30 min. (seit November 2008 mit 24 min. Zeitauflösung) gemessen (Abb. 35). Die CH₄-Daten beziehen sich auf die GAW-Kalibrationsskala (NOAA04), für N₂O werden die Standards von AGAGE verwendet (SIO-98), welche sehr gut mit der GAW-Skala übereinstimmen. Wie im vorangegangenen Jahr konnte auch im Jahr 2011 wieder eine sehr hohe Datenverfügbarkeit erreicht werden (CH₄: 97%, N₂O: 94%).

Die Variabilität der CH₄-Konzentrationen ist in den Wintermonaten der ersten Jahreshälfte ähnlich wie im Vorjahr während die Episoden mit erhöhten CH₄-Konzentrationen in der zweiten Jahreshälfte weniger stark ausgeprägt sind. Dies geht einher mit einer Abschwächung und letztendlich sogar Umkehr des positiven CH₄ Trends in den letzten Jahren, nachdem noch in der Mitte des letzten Jahrzehnts ein neuerlicher Anstieg des atmosphärischen Methans beobachtet wurde. Der mittlere Trend über die gesamte Beobachtungsperiode beträgt derzeit 4.8 ppb / Jahr und ist damit trotzdem grösser als der gemittelte globale Trend über die letzten 10 Jahre von 2.6 ppb / Jahr (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2011). Im letzten Jahr konnte auf dem Jungfraujoch ein negativer Trend von –6.8 ppb / Jahr gemessen werden. Über den Zeitraum von 2009 und 2011 beträgt der beobachtete Trend –0.2 ppb / Jahr, im Vergleich zu einem global gemittelten weiter ansteigenden Trend von 5 ppb / Jahr (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2011), wobei jedoch auch global die Episode des weltweiten starken CH₄-Anstiegs vorüber ist. Vor allem biologische Quellen in den Tropen und hohen nördlichen Breiten wurden für den CH₄-Anstieg verantwortlich gemacht.

Auch im letzten Jahr sind praktisch keine eindeutigen Verschmutzungsereignisse für N₂O auf dem Jungfraujoch beobachtet wurden. Trotzdem hat sich der stetige Anstieg der N₂O-Konzentration auch im Jahr 2011 fortgesetzt. Für N₂O beträgt der Trend über den gesamten Zeitraum 1.1 ppb / Jahr und ist damit grösser als der mittlere globale N₂O-Anstieg über die letzten 10 Jahre von 0.75 ppb / Jahr (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2011). Dies lässt sich durch den hohen Anteil der anthropogenen Emissionen an den Totalemissionen erklären, die überwiegend in der nördlichen Hemisphäre, d.h. dem Einflussgebiet des Jungfraujochs, auftreten.

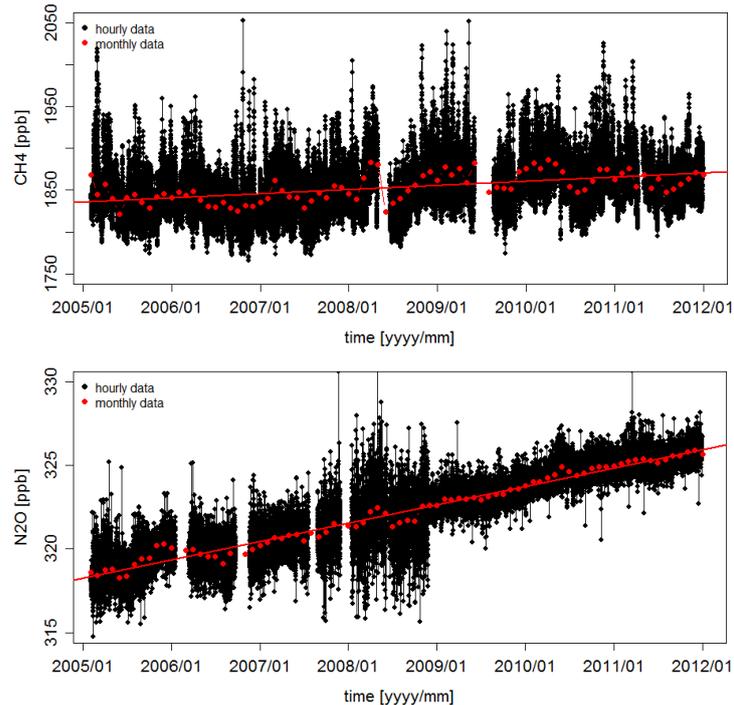


Abb. 35: Zeitreihe der Stundenmittelwerte von CH_4 (oben) und N_2O (unten) auf dem Jungfraujoch. Die Monatsmittelwerte und die Trends der Monatsmittelwerte sind in rot eingezeichnet.

Mit dem im Dezember 2009 installierten Infrarotspektrometer („Cavity Ringdown Spectrometer“; CRDS) existiert noch eine weitere CH_4 -Messreihe auf dem Jungfraujoch. Die parallele Bestimmung des atmosphärischen Methans über einen Zeitraum von zwei Jahren erlaubt eine sehr gute Qualitätskontrolle der Messungen. Abbildung 36 zeigt die Resultate der Parallelmessungen der beiden letzten Jahre.

Eine sehr gute Übereinstimmung konnte über den gesamten Zeitraum beobachtet werden, obwohl eine quasi-kontinuierliche Messung mit dem GC-FID (Injektionen alle 24 Minuten) und eine kontinuierliche Zeitreihe mit dem CRDS (Ausgabe im 2 bis 5 Sekundentakt) verglichen wurden. Zudem ist kein signifikanter Versatz zu erkennen. Das Laserspektrometer erlaubt neben der CH_4 -Messung auch eine zeitgleiche Messung des Kohlendioxidgehalts in der Atmosphäre (siehe Abb. 37). Somit werden von der Empa neben allen nicht- CO_2 -Treibhausgasen auch das wichtigste Treibhausgas CO_2 gemessen. Eine Kombination der sehr genauen CO_2 -Messungen mit den Resultaten der halogenierten Verbindungen könnte in der Zukunft weitere Möglichkeiten zur Interpretation und Auswertung der Daten ermöglichen.

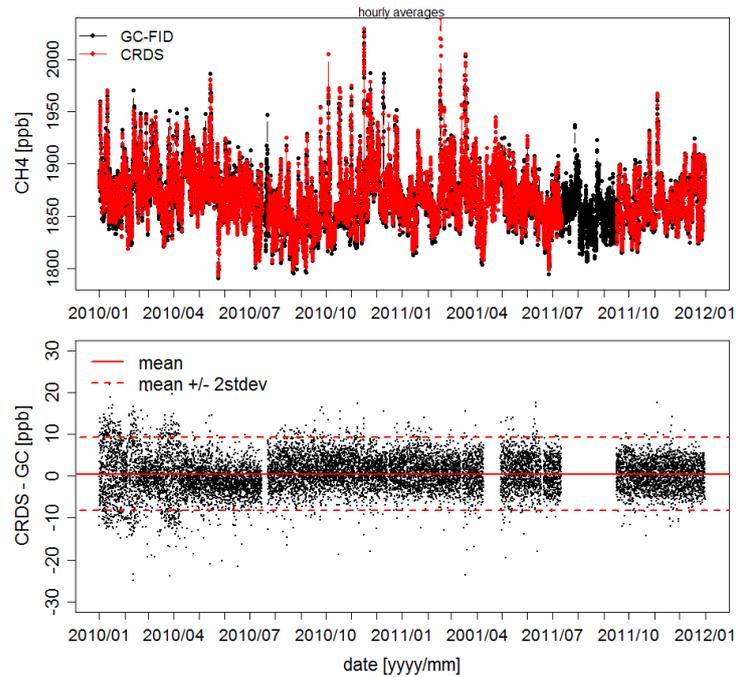


Abb. 36: (oben) Zeitreihe der Stundenmittelwerte von CH_4 auf dem Jungfraujoch gemessen mit zwei verschiedenen Messtechniken von Anfang 2010 bis Ende 2011; (unten) Differenz der beiden Messungen.

Im Labor wurden bereits 2 Laserspektrometer zur N_2O -Messung für den kontinuierlichen Einsatz getestet. Ein Spektrometer der Firma Los Gatos Research Inc. ist bereits bestellt und sollte spätestens im Laufe des nächsten Jahres auf dem Jungfraujoch installiert werden. Nach einer weiteren Übergangsphase von mindestens einem Jahr zur langfristigen Parallelmessung und Qualitätskontrolle wird mittelfristig der Gas Chromatograph auf dem Jungfraujoch deinstalliert.

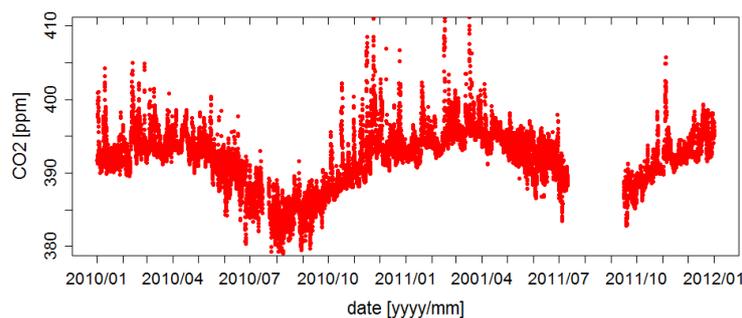


Abb. 37: Zeitreihe der Stundenmittelwerte von CO_2 auf dem Jungfraujoch.

6 Publikationen in HALCLIM-4 (2008-11)

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

2012

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

2011

Giostra, U., F. Furlani, J. Arduini, D. Cava, A.J. Manning, S.J. O'Doherty, **S. Reimann** and M. Maione, The determination of a "regional" atmospheric background mixing ratio for anthropogenic greenhouse gases: A comparison of two independent methods, *Atmos. Environ.*, 45, 7396-7405, 2011.

Keller, C. A., M. Hill, M. K. Vollmer, S. Henne, D. Brunner, S. Reimann, S. O'Doherty, J. Arduini, M. Maione, Y. Ferenczi, L. Haszpra, A. J. Manning, T. Peter, European emissions of halogenated greenhouse gases inferred from atmospheric measurements, *Env. Sci. Technol.*, 46, 217-225, doi:dx.doi.org/10.1021/es202453j, 2011.

Keller, C. A., D. Brunner, S. Henne, M. K. Vollmer, S. O'Doherty, S. Reimann, Evidence for under-reported western European emissions of the potent greenhouse gas HFC-23, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L15808, doi:10.1029/2011GL047976, 2011.

Vollmer, M. K., B. R. Miller, M. Rigby, **S Reimann**, J. Mühle, P. B. Krummel, S. O'Doherty, J. Kim, T. S. Rhee, R. F. Weiss, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, P. K. Salameh, C. M. Harth, R. H. J. Wang, L. P. Steele, D. Young, C. R. Lunder, O. Hermansen, D. Ivy, T. Arnold, N. Schmidbauer, K.-R. Kim, B. R. Grealley, **M. Hill**, M. Leist, **A. Wenger**, R. G. Prinn, Atmospheric histories and global emissions of the anthropogenic hydrofluorocarbons HFC-365mfc, HFC-245fa, HFC-227ea, and HFC-236fa, *J. Geophys. Res.*, 116 (D8), D08304, 2011.

2010

Rigby, M., J. Mühle, B. R. Miller, R. G. Prinn, P. Fraser, P. B. Krummel, L. P. Steele, N. Derek, R. F. Weiss, P. Salameh, C. M. Harth, S. O'Doherty, P. G. Simmonds, **M. K. Vollmer, S. Reimann, J. Kim, R. Wang, E. Dlugokencky, and G. Dutton**, History of atmospheric SF₆ from 1973 to 2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, doi:10.5194/acp-10-10305-2010, 2010.

Xiao, X., R.G. Prinn, P.J. Fraser, P.G. Simmonds, R.F. Weiss, S. O'Doherty, B.R. Miller, P. Salameh, C. Harth, P.B. Krummel, L.W. Porter, J.Mühle, B.R. Grealley, D.Cunnold, R.Wang, S.A. Montzka, J.W. Elkins, G.S. Dutton, T.M. Thompson, J.H. Butler, B.D. Hall, **S. Reimann, M.K. Vollmer, F. Stordal, C. Lunder, M. Maione, J. Arduini, Y. Yokouchi**, Optimal Estimation of the Surface Fluxes of Methyl Chloride using a 3-D Global Chemical Transport Model, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5515-5533, 2010.

2009

Stohl, A., P. Seibert, J. Arduini, S. Eckhardt, P. Fraser, Grealley, C. Lunder, M. Maione, J. Mühle, S. O'Doherty, R. G. Prinn, **S. Reimann**, T. Saito, N. Schmidbauer, P. G. Simmonds, **M. K. Vollmer**, R. F. Weiss and Y. Yokouchi, A new analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1597–1620, 2009.

O'Doherty, S., D.M. Cunnold, B.R. Miller, J. Mühle, A. McCulloch, P.G. Simmonds, A.J. Manning, **S. Reimann, M.K. Vollmer**, B.R. Grealley, R.G. Prinn, P.J. Fraser, B.L. Dunse, L.W. Porter, C.R. Lunder, N. Schmidbauer, O. Hermansen, P.K. Salameh, C.M. Harth, P.B. Krummel, R.H.J. Wang, L.P. Steele and R.F. Weiss, global and regional emissions of HFC-125 (CHF₂CF₃) from *in-situ* and air archive atmospheric observations at AGAGE and SOGE observatories, *J. Geophys. Res.*, 114 (D23), D23304, 2009.

2008

Reimann, S., Vollmer, M.K., Folini, D., Steinbacher, M., Hill, M., Buchmann, B., Zander, R., Mahieu, E, Observations of Long-Lived Anthropogenic Halocarbons at the High-Alpine site of Jung-

fraujoch (Switzerland) for Assessment of Trends and European Sources, *Sci. Tot. Environ.*, 391, 224–231, 2008.

Steinbacher, M., Vollmer, M.K., Buchmann, B., Reimann, S. An evaluation of the current radiative forcing benefit of the Montreal Protocol at the high-Alpine site Jungfraujoch, *Sci. Tot. Environ.*, 391, 217–223, 2008.

Maione, M., Giostra, U., Arduini, I., Belfiore, L., Furlani, F., Geniali, A., Mangani, G., **Vollmer, M.K., Reimann, S.** Localization of source regions of selected hydrofluorocarbons combining data collected at two European mountain Stations, *Sci. Tot. Environ.*, 391, 232–240, 2008.

Zander, R., Mahieu, E., Demoulin, P., Duchatelet, P., Roland, G., Servais, C., De Mazière, M., **Reimann, S.**, Rinsland, C.P. Our Changing Atmosphere: Evidences Based on Long-Term Infrared Solar Observations at the Jungfraujoch since 1950, *Sci. Tot. Environ.*, 391, 184–195, 2008.

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.

Bei der Medusa wurden wesentliche Verbesserungen gegenüber dem GC-MS-ADS erzielt. Dies betrifft besonders die Probenaufkonzentrierung. Die ca. 2 Liter Probenluft werden neu auf einem System von 2 Kältefallen bei sehr viel tieferen Temperaturen aufkonzentriert, nämlich bei -155 °C im Vergleich zu -50 °C beim GC-MS-ADS. Das erlaubt das Verwenden schwächerer Adsorbentien, was wiederum Vorteile bei der Desorption der Substanzen mit sich bringt. Obwohl auch die Problemdiagnose durch umfassendere Fernsteuerung (von der Empa aus) und durch die Aufnahme vieler diagnostisch wichtiger Zustandsvariablen (Temperaturen, Drücke, Flussraten) wesentlich verbessert wurde, wird durch die zunehmende Komplexität des Messgeräts und durch die mehr als Verdoppelung der Datenpunkte (doppelte Messfrequenz und grössere Anzahl Substanzen) der Aufwand zur Betreuung und Datenauswertung erhöht. Mit der Medusa werden gegenwärtig 60 Substanzen gemessen. Unter der Annahme von 1 Messung pro Stunde, und mindestens einem Paar von Ionen pro Substanz, gibt das jährlich mehr als 1 Million chromatographische Peaks, welche im Zuge der Datenqualitätskontrolle überprüft werden müssen. Abb. 38 zeigt einen Ausschnitt aus einem 3-dimensionalen Spektrogramm einer Luftmessung.

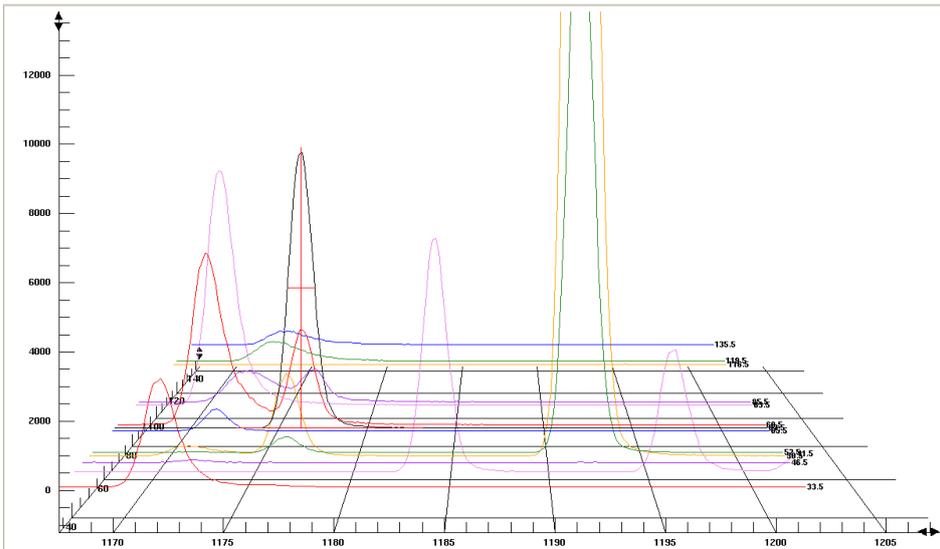


Abb. 38: 3-Dimensionales Spektrogramm für Fenster 4 der Medusa. Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten der Substanzen (in sec), die y-Achse die Detektor Response (arbiträre Einheiten), und die z-Achse die m/z der Fragmente. Beispielsweise zeigen die beiden grossen Peaks bei 1191 das Haupt ($m/z = 52$)- und Nebenion ($m/z = 50$) von CH_3Cl .

7.2 Kalibration, Messpräzisionen und Datenverfügbarkeit

Aufgrund der ändernden Empfindlichkeit der GC-MS Detektion muss das System oft kalibriert werden. Die Kalibration wird durch Messung von einem Arbeitsstandard durchgeführt, welcher alternierend zu den Aussenluftmessungen gemessen wird, d.h. für jede Aussenluftmessung gibt es ein Paar eingrenzender Messungen eines Arbeitsstandard. Diese Praxis wurde in 2010 leicht abgeändert, sodass zur Zeit zwei Luftmessungen nacheinander durchgeführt werden bevor wieder ein Arbeitsstandard gemessen wird. Arbeitsstandards sind in elektropolierten Edelstahlflaschen abgefüllte Luftproben mit Spurengaskonzentrationen, die in der gleichen Grössenordnung wie die Aussenluftmessungen liegen. Diese Arbeitsstandards reichen typischerweise ca. 6 Monate bevor sie ersetzt werden müssen. Arbeitsstandards werden an der Empa während einer Periode mit relativ sauberer Luft mit Hilfe einer modifizierten ölfreien Taucherpumpe abgefüllt. Im 2009 hat die Empa eine stärkere Pumpe modifiziert, mit welcher Probeflaschen auf dem Jungfrauoch gefüllt werden können. Aufgrund technischer Schwierigkeiten wurden die im 2010 verwendeten Standards in Mace Head gefüllt. Neu ist geplant, die Arbeitsstandards in 2011 an der Station Rigi während sauberen Luftbedingungen zu füllen.

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_2/N_2 Gemisch, welche auf sehr aufwendige Art hergestellt werden. Diese bilden die Primärkalibrationsskalen. Weil Primärstandards im Konzentrationsbereich von Aussenluft nicht kommerzi-

ell erhältlich sind, haben sich hauptsächlich zwei Labors (NOAA und SIO) spezialisiert, solche Standards selbst herzustellen. Die Messungen auf dem Jungfraujoch beruhen hauptsächlich auf der Kalibrationsskala des AGAGE Metznetzes (SIO-2005 und UB-98, University of Bristol), aber auch auf selbst definierten Skalen der Empa für die neueren HFKWs (Empa-03 für HFKW-365mfc, Empa-05 für HFKWs-227ea und -245fa und Empa-09 für HFKW-236fa).

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

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

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

Mit dem GC-MS-ADS wurden auf dem Jungfraujoch alle 4 Stunden und mit der Medusa werden alle 2 Stunden eine Aussenluftmessung durchgeführt. Die realistische maximale Verfügbarkeit der eigentlichen Messungen liegen im Bereich von 80 – 90%, bedingt durch Defekte am Messgerät, Stromausfälle und andere Störungen. Die nach der Datenbearbeitung erreichten Verfügbarkeiten sind in 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. Einige Substanzen werden gemessen, aber die Resultate werden nicht verwendet. So zum Beispiel HFCKW-142b und HFCKW-22, für welche die lokalen Verschmutzungen durch die Isolation im Liftschacht so gross sind, dass die Messungen zu stark beeinträchtigt werden und die Resultate nicht verwendet werden können.

Substanz	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
CF4	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.8 (2254) [0]	1.2 (3111) [0]	0.1 (2155) [58]	0.2 (2367) [83]
PFKW-116	2.5 (324) [0]	2.8 (1423) [15]	2.1 (1093) [0]	3.1 (1511) [0]	4.9 (862) [39]	4.9 (1381) [72]	4.7 (1285) [67]	2.8 (1414) [55]	0.6 (2469) [67]	0.6 (3344) [71]	0.6 (2327) [77]	0.7 (2498) [84]
PFKW-218	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	2.4 (2492) [60]	2.4 (3295) [71]	2.4 (2355) [77]	2.2 (2539) [84]
PFKW-318	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	3.5 (416) [11]	1.1 (3169) [69]	1.0 (2324) [77]	1.0 (2523) [84]
SF6	3.9 (341) [18]	2.2 (985) [53]	2.0 (1301) [67]	2.1 (1543) [68]	2.2 (496) [25]	2.7 (1412) [73]	2.7 (1331) [68]	2.1 (1405) [53]	0.3 (2479) [66]	0.3 (3213) [68]	0.3 (2315) [77]	0.3 (2450) [84]
SO2F2	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.2 (2474) [60]	0.8 (3217) [71]	1.0 (2310) [77]	0.9 (2493) [84]
HFKW-23	5.6 (657) [0]	9.1 (993) [0]	6.3 (1262) [0]	5.4 (1527) [0]	4.7 (1254) [0]	8.3 (1350) [0]	8.7 (1230) [0]	4.7 (1453) [0]	0.5 (2585) [60]	0.4 (3335) [70]	0.4 (2359) [77]	0.6 (2270) [58]
HFKW-32	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.5 (2460) [56]	1.3 (3267) [70]	1.7 (2337) [72]	1.3 (2489) [81]
HFKW-125	1.2 (1140) [60]	1.2 (1417) [73]	2.1 (1285) [69]	1.3 (1496) [71]	1.6 (1218) [66]	1.0 (1319) [68]	0.8 (1324) [72]	0.6 (1501) [75]	0.3 (2425) [64]	0.4 (3243) [66]	0.3 (2248) [61]	0.3 (2436) [83]
HFKW-134a	0.4 (1137) [60]	0.4 (1418) [75]	0.4 (1322) [68]	0.5 (1490) [75]	0.5 (1368) [54]	0.4 (1341) [66]	0.4 (1323) [68]	0.3 (1493) [77]	0.3 (2295) [61]	0.3 (3187) [47]	0.3 (2269) [45]	0.3 (2543) [82]
HFKW-143a	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	0.6 (2424) [60]	0.6 (3167) [62]	0.6 (2238) [66]	0.5 (2444) [84]
HFKW-152a	0.5 (875) [47]	0.8 (1411) [75]	0.8 (1308) [68]	0.7 (1456) [78]	0.6 (1285) [68]	0.5 (1376) [75]	0.8 (1287) [69]	0.7 (1461) [75]	0.6 (2447) [72]	0.6 (3087) [67]	0.8 (2279) [77]	0.7 (2412) [83]
HFKW-227ea	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	6.6 (299) [15]	6.2 (1450) [78]	6.6 (1319) [71]	3.8 (1558) [79]	1.9 (2469) [71]	1.8 (3317) [71]	2.2 (2354) [77]	2.1 (2513) [84]
HFKW-236fa	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.8 (2199) [56]	1.8 (3159) [69]	4.4 (2200) [77]	4.8 (2401) [84]
HFKW-245fa	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	4.3 (800) [24]	4.8 (1314) [66]	4.9 (1249) [67]	1.7 (1447) [74]	2.3 (2424) [66]	1.4 (3260) [71]	2.0 (2297) [77]	2.0 (2403) [84]
HFKW-365mfc	— (—) [0]	— (—) [0]	12.6 (51) [3]	4.8 (1252) [70]	2.7 (1378) [69]	1.9 (1432) [79]	3.9 (1279) [72]	1.9 (1519) [79]	3.5 (2505) [72]	3.6 (3284) [71]	3.5 (2304) [77]	3.5 (2492) [84]
HFCKW-22	0.3 (1119) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	0.4 (1487) [0]	0.3 (1370) [0]	0.3 (1436) [0]	0.5 (1343) [0]	0.3 (1418) [0]	0.3 (2555) [0]	0.2 (3292) [0]	0.3 (2369) [0]	0.2 (2450) [0]
HFCKW-123	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	9.1 (17) [0]	4.2 (831) [0]	5.6 (2084) [0]	6.2 (397) [0]
HFCKW-124	7.3 (1105) [57]	7.5 (1357) [73]	7.1 (1233) [66]	6.4 (1465) [78]	9.3 (1323) [68]	8.0 (1353) [68]	9.4 (1028) [55]	5.1 (1248) [69]	2.0 (2479) [72]	1.9 (3317) [71]	2.1 (2319) [77]	1.6 (2465) [84]
HFCKW-141b	0.5 (1107) [60]	0.6 (1414) [75]	0.6 (1201) [65]	0.4 (1499) [79]	0.4 (1055) [54]	0.4 (1461) [79]	0.5 (1330) [72]	0.3 (1518) [78]	0.5 (1349) [42]	0.4 (3186) [67]	0.4 (2425) [77]	0.4 (2505) [82]
HFCKW-142b	0.9 (1146) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	0.8 (1491) [0]	1.1 (1358) [0]	0.7 (1402) [0]	2.7 (1245) [0]	1.0 (1433) [0]	0.2 (2096) [0]	0.3 (2882) [0]	0.2 (2206) [0]	0.3 (2554) [0]

Fortsetzung nächste Seite

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

FCKW-11	0.2 (827) [18]	0.3 (1373) [65]	0.3 (1085) [59]	0.2 (1465) [79]	0.2 (1147) [57]	0.2 (1420) [79]	0.2 (1349) [72]	0.2 (1520) [78]	0.2 (2548) [68]	0.2 (3316) [58]	0.2 (2361) [45]	0.2 (2342) [78]
FCKW-12	0.5 (793) [40]	0.4 (1342) [65]	0.5 (1278) [68]	0.4 (1462) [78]	0.2 (293) [15]	0.4 (1338) [54]	0.5 (1115) [62]	0.7 (1388) [73]	0.1 (2528) [71]	0.1 (3253) [58]	0.1 (2337) [52]	0.1 (2391) [78]
FCKW-13	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.2 (2414) [60]	1.4 (3306) [71]	1.6 (2322) [77]	1.5 (2533) [84]
FCKW-113	— (—) [0]	0.2 (860) [45]	0.2 (1127) [59]	0.2 (1481) [78]	0.3 (1334) [71]	0.3 (1430) [79]	0.3 (732) [41]	0.2 (1495) [77]	0.2 (2590) [50]	0.2 (3259) [0]	0.2 (2362) [50]	0.2 (2484) [81]
FCKW-114	0.6 (474) [0]	0.5 (1209) [0]	0.8 (1245) [0]	0.7 (1482) [0]	0.7 (742) [0]	0.8 (1446) [0]	0.7 (1295) [0]	0.4 (1542) [0]	0.2 (2448) [60]	0.2 (3158) [70]	0.3 (2300) [77]	0.2 (2430) [81]
FCKW-115	0.8 (611) [31]	0.7 (1365) [72]	0.7 (1305) [67]	1.3 (1508) [68]	1.8 (1131) [55]	1.3 (1375) [77]	1.2 (1199) [66]	0.9 (1535) [60]	0.5 (2384) [65]	0.5 (3129) [68]	0.6 (2330) [72]	0.4 (2446) [80]
H-1211	0.7 (1122) [59]	0.7 (1424) [75]	0.6 (1324) [69]	0.5 (1538) [76]	0.7 (1424) [70]	0.6 (1256) [64]	0.6 (1294) [68]	0.4 (1538) [78]	0.5 (2487) [71]	0.4 (3085) [64]	0.4 (2293) [77]	0.4 (2404) [81]
H-1301	2.3 (687) [34]	2.0 (1480) [76]	2.0 (1195) [62]	2.5 (1557) [80]	3.8 (1232) [64]	6.5 (1329) [73]	5.7 (1313) [71]	2.6 (1511) [65]	1.4 (2443) [72]	1.2 (3215) [71]	1.4 (2370) [77]	1.2 (2515) [84]
H-2402	— (—) [0]	— (—) [0]	2.7 (33) [0]	3.0 (1535) [0]	5.4 (1368) [40]	9.0 (1457) [80]	8.1 (1255) [71]	3.9 (1526) [79]	1.8 (2475) [72]	1.5 (3236) [71]	1.7 (2425) [77]	1.3 (2487) [84]
CH3CI	1.4 (1051) [57]	0.9 (1337) [71]	1.0 (1294) [68]	0.6 (1470) [80]	0.5 (1123) [59]	0.5 (1004) [57]	0.9 (946) [51]	0.8 (1417) [74]	0.2 (2417) [68]	0.2 (3286) [70]	0.2 (2263) [77]	0.3 (2382) [80]
CH3Br	1.1 (1116) [58]	1.9 (1440) [77]	1.3 (1244) [67]	1.0 (1525) [80]	1.5 (1092) [56]	1.7 (1454) [79]	2.0 (1273) [72]	1.1 (1498) [77]	0.6 (2550) [72]	0.5 (3224) [70]	0.6 (2325) [77]	0.5 (2507) [75]
CH3I	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.3 (2508) [60]	1.2 (3232) [71]	1.3 (2353) [77]	1.3 (2483) [82]
CH2CI2	0.4 (1143) [61]	0.4 (1412) [75]	0.5 (1264) [68]	0.5 (1510) [79]	0.6 (1355) [71]	0.5 (1437) [75]	0.7 (1257) [66]	0.4 (1505) [78]	0.9 (2505) [72]	1.0 (3318) [69]	1.0 (2377) [77]	1.0 (2535) [84]
CHCI3	0.6 (886) [47]	0.7 (1400) [70]	0.6 (1209) [58]	0.5 (1484) [75]	0.7 (1090) [57]	0.5 (1458) [78]	0.6 (1286) [72]	0.4 (1525) [78]	1.0 (2559) [69]	1.1 (3376) [68]	1.1 (2410) [77]	1.1 (2545) [84]
CCI4	0.5 (681) [0]	1.9 (1041) [0]	1.0 (1163) [0]	1.3 (1512) [0]	0.6 (664) [0]	0.9 (1420) [0]	0.6 (1292) [0]	0.4 (1423) [0]	0.9 (2266) [53]	0.9 (3372) [71]	0.8 (2374) [77]	0.8 (2506) [82]
CH2Br2	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.8 (2444) [60]	1.5 (3257) [71]	1.5 (2348) [77]	1.5 (2510) [84]
CHBr3	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	1.2 (2398) [57]	0.5 (3171) [68]	0.6 (2180) [76]	0.9 (2305) [82]
CH3CCI3	0.6 (686) [36]	1.5 (1045) [56]	1.2 (1054) [58]	0.4 (1500) [78]	0.7 (1070) [55]	0.5 (1118) [63]	0.6 (1316) [72]	0.5 (1389) [71]	1.0 (2467) [67]	0.9 (3300) [59]	1.0 (2379) [48]	0.9 (2514) [84]
Fortsetzung nächste Seite												

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

TCE	0.6 (1109) [58]	0.6 (1380) [67]	3.1 (1072) [55]	1.4 (1434) [76]	0.5 (1371) [68]	0.6 (1376) [68]	1.1 (1298) [56]	0.8 (1463) [60]	1.6 (2194) [8]	2.7 (3215) [1]	3.1 (2239) [70]	3.1 (2392) [78]
PCE	0.7 (861) [46]	0.7 (1403) [76]	1.0 (1265) [68]	0.7 (1452) [79]	0.5 (1344) [71]	0.7 (1444) [79]	0.6 (1286) [72]	0.7 (1477) [77]	0.5 (2539) [41]	0.5 (3371) [49]	0.5 (2308) [77]	0.5 (2322) [82]
C2H2	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	0.7 (1698) [31]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]
C2H4	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	0.8 (2412) [60]	1.0 (2299) [0]	0.5 (2269) [26]	0.4 (2374) [0]
C2H6	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	0.2 (2405) [60]	0.3 (3128) [69]	0.2 (2224) [76]	0.3 (2344) [82]
Benzene	0.7 (1070) [36]	0.7 (1454) [75]	0.8 (1304) [68]	0.6 (1461) [79]	0.3 (1325) [71]	0.4 (1414) [75]	0.3 (1221) [64]	0.4 (1491) [63]	0.2 (2475) [63]	0.3 (3159) [68]	0.5 (2207) [75]	0.2 (2376) [83]
Toluene	0.8 (1068) [35]	0.8 (1382) [75]	2.4 (1188) [66]	1.3 (1426) [77]	0.4 (1355) [66]	0.4 (1408) [79]	0.4 (1242) [70]	0.4 (1406) [72]	0.2 (2490) [68]	0.3 (3171) [63]	2.0 (2021) [75]	2.3 (2101) [72]
COS	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	6.3 (1250) [67]	7.6 (1490) [78]	0.1 (2546) [72]	0.2 (3313) [70]	0.2 (2316) [76]	0.1 (2411) [81]
propane	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	0.7 (2468) [58]	0.7 (3295) [70]	1.0 (2320) [77]	0.8 (2518) [83]
i-butane	0.9 (1048) [31]	1.3 (1375) [58]	2.3 (1195) [61]	1.2 (1459) [66]	0.9 (1359) [69]	0.8 (1404) [72]	0.9 (1266) [64]	1.1 (1510) [73]	0.8 (2354) [43]	0.8 (1635) [30]	2.5 (2131) [76]	0.9 (2488) [83]
n-butane	0.5 (1088) [57]	0.6 (1419) [75]	1.6 (1285) [68]	0.8 (1478) [78]	0.4 (1378) [71]	0.5 (1416) [77]	0.5 (1273) [68]	0.6 (1493) [74]	0.9 (2509) [70]	0.9 (2283) [42]	1.0 (356) [11]	0.9 (2515) [83]
i-pentane	0.7 (1101) [52]	1.0 (1308) [62]	8.3 (634) [34]	1.0 (979) [47]	0.4 (1337) [66]	0.3 (1441) [66]	0.4 (1308) [47]	0.3 (1460) [51]	0.9 (2355) [8]	1.1 (3390) [57]	1.1 (2324) [75]	1.4 (2436) [44]
n-pentane	0.7 (1036) [46]	0.9 (1333) [53]	1.8 (467) [18]	1.7 (1243) [58]	0.5 (1358) [64]	0.5 (1410) [65]	0.6 (1300) [50]	0.6 (1486) [54]	1.1 (2556) [63]	1.1 (3337) [69]	1.2 (2385) [77]	1.3 (2525) [84]
hexane	2.5 (795) [0]	2.5 (1288) [60]	4.1 (781) [41]	2.3 (1384) [73]	0.5 (1351) [69]	0.6 (1412) [76]	0.6 (1244) [65]	0.7 (1487) [71]	— (—) [9]	— (—) [0]	4.1 (1040) [34]	2.8 (2425) [82]
HFKW-4310mee	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	7.8 (1039) [34]	7.0 (2524) [84]
HFKW-1234zeE	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	28.0 (7) [0]	6.6 (966) [15]
HFKW-1234yf	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	8.0 (13) [0]	11.2 (2191) [0]
C4F10	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	2.5 (2351) [56]	6.1 (3207) [70]	7.0 (2228) [75]	6.8 (2197) [80]
C6F14	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	— (—) [0]	3.1 (2098) [70]

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

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

Zur Abschätzung der Schweizer Emissionen werden nur Perioden verwendet, bei welchen meteorologische Bedingungen vorherrschen, bei denen ein hauptsächlichlicher Transport aus der Schweiz festgestellt wird. Eine grafische Darstellung des Vorgehens ist in Abb. 39 dargestellt. Zuerst werden durch eine visuelle Durchsicht der COSMO-Trajektorien der MeteoSchweiz Perioden ausgewählt, während denen das Jungfraujoch von Luftmassen beeinflusst wird, welche sich während 2 Tage zuvor hauptsächlich in der Schweiz aufgehalten haben. Danach werden Konzentrationsverläufe von CO und der halogenierten Kohlenwasserstoffe während diesen ausgewählten Perioden verglichen. Die Perioden werden definitiv zur Bestimmung der Schweizer Emissionen verwendet, falls ein gemeinsamer Anstieg von CO und der halogenierten Kohlenwasserstoffe stattfindet, was auf eine gute Durchmischung der eigentlich unabhängigen Schadstoffen vor dem Transport hinweist. Im Jahr 2011 wurden diese restriktiven Kriterien an 14 Tagen erfüllt, welches im Rahmen der vorhergehenden Jahre liegt (Tab. A2).

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

Tab. A2: Anzahl und Daten der Fälle an denen die Schweizer Emissionen in den Jahren 2003-2011 mit CO als Tracer abgeschätzt werden konnten.

Danach werden die Emissionen für jeden der Fälle unter Verwendung der in Abbildung 39 dargestellten Formel einzeln berechnet. Die erhaltenen Daten werden nur verwendet falls sie weniger als die 3-fache Standardabweichung vom Mittelwert aufweisen (Grubbs-Test). Dies ist im Mittel für mehr als 90 % der Daten der Fall. Anschliessend wird die Emission als der Median der übrigen Werte angegeben und der Fehlerbereich mit den 25%/75% Perzentilen angegeben. In Abb. 40 sind die Abschätzungen für die HFkW für die einzelnen Tage ange-

geben. Zusätzlich sind die Mediane gezeigt, welche als jährliche Abschätzungen verwendet werden und die 25%/75% Perzentile.

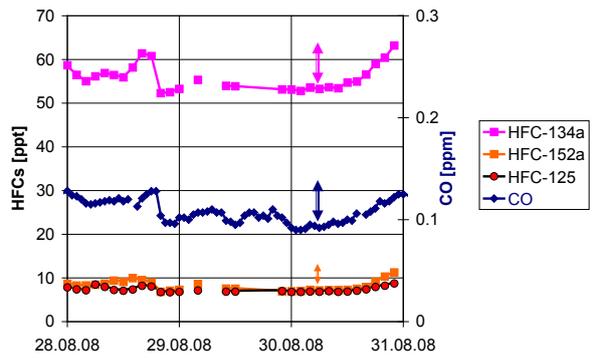
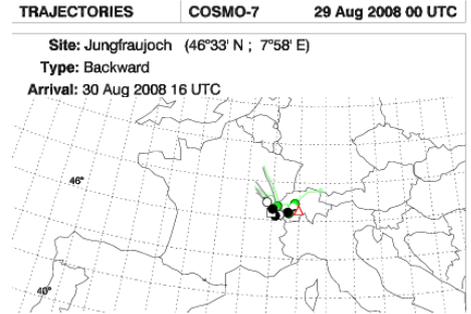
Die auf den Messungen auf dem Jungfrauoch basierten Emissionsabschätzungen weisen eine beträchtliche Unsicherheit auf, welche vor allem durch die limitierte Anzahl der Fälle mit hauptsächlichem Schweizer Einfluss verursacht ist. Diese Fälle finden bedingt durch die Meteorologie meist bei sehr stabilen Wetterlagen unter Hochdruckeinfluss im Sommer statt, welche den vertikalen Austausch von Schadstoffen aus dem Schweizer Mittelland in die Alpen begünstigen. Eine weitere potentielle Fehlerquelle ist die Verwendung von CO als relativen Tracer zur Bestimmung der Emissionen. CO weist meist nicht die gleichen Quellen auf wie die halogenierten Kohlenwasserstoffe. Das gleichzeitige Auftreten auf dem Jungfrauoch 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.

Auswahl der Perioden mit CH-Einfluss: COSMO-Trajektorien mehrheitlich in Schweiz 2 Tage zuvor

gemeinsamer Anstieg von CO und halogenierten Verbindungen

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

CH-Emissionsabschätzung:
Median aller Fälle
Fehlerbereich:
25%/75%-Perzentile



- E_H = Emission halogenierte Substanz
- E_{CO} = Emission von CO im Jahr 2011 = **240 kT**
- ΔH = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für halogenierte Verbindungen
- ΔCO = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für CO

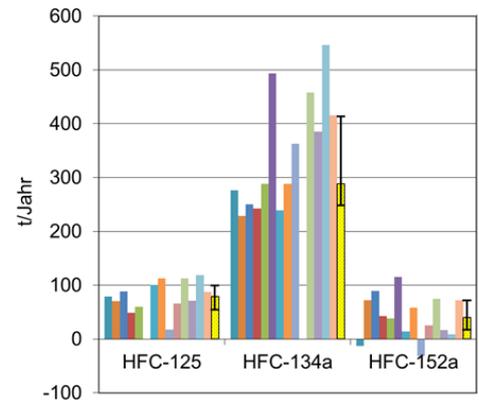


Abb. 39: Grafische Darstellung der Auswahlkriterien und des Vorgehens zur Bestimmung der halogenierten Emissionen aus der Schweiz (im Jahr 2011 mit 14 Fällen).

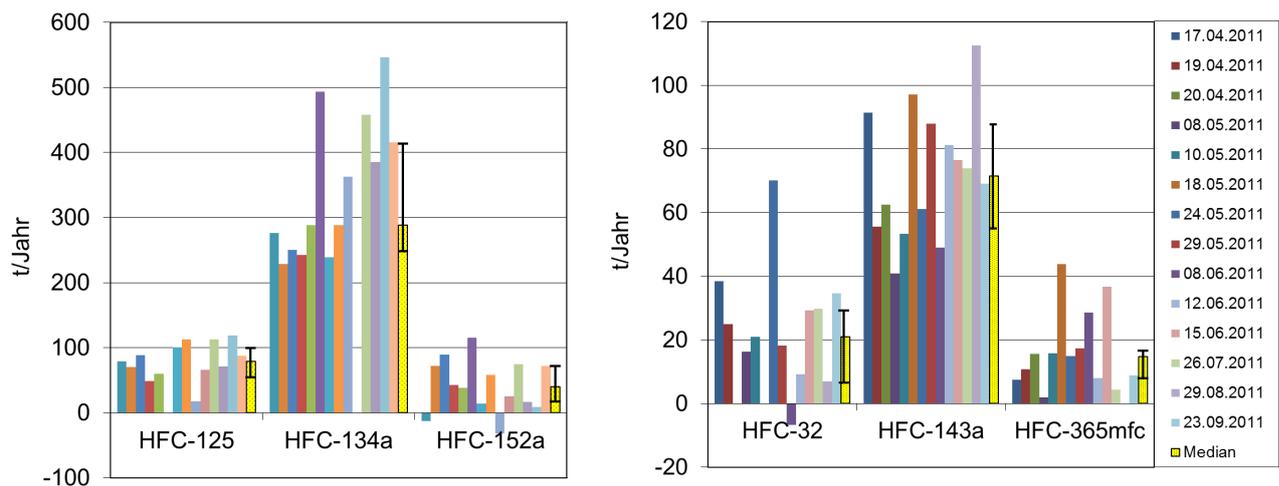


Abb. 40: Grafische Darstellung der auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der HFKWs im Jahr 2011 an den 14 Tagen an welchen das Jungfraujoch vornehmlich unter Einfluss von Emissionen aus der Schweiz stand. Die jährliche Abschätzung entspricht dem Median.

7.4 Glossar

ADS	A dsorption- D esorption S ystem. Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS
AGAGE	A dvanced G lobal A tmospheric G ases E xperiment: Ein Beobachtungsnetzwerk, welches seit über 30 Jahren kontinuierliche Messungen von Spurengasen durchführt
AGU	A merican G eophysical U nion
COSMO	C onsortium for S mall scale M odelling: Das Wettervorhersagemodell der MeteoSchweiz
EMEP	E uropean M onitoring and E valuation P rogramme
FLEXTRA	Trajektorien der Wettervorhersage Modellfelder basierend auf ECMWF
FLEXPART	Lagrangian Partikel Wettervorhersage Modellfelder, basierend auf ECMWF
FCKW	F luorchlorkohlenwasserstoffe (engl. CFC)
GAW	G lobal A tmosphere W atch
GC-MS	G aschromatographie – M assenspektrometrie zur Messung von Spurengasen. Hier entweder GC-MS-ADS oder GC-MS-Medusa
GWP	Global Warming Potential
HFCKW	H ydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (engl. HCFC)
HFKW	H ydrofluorkohlenwasserstoffe (engl. HFC)
Halone	bromierte halogenierte Kohlenwasserstoffe
IPCC	I nternational P anel for C limate C hange
Kontamination	Lokale (unerwünschte) Verunreinigung an der Mess-Station oder im Messgerät. Siehe auch Verschmutzung
LPDM	L agrangian P article D ispersion M odel
Medusa	(plural: Medusae): Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS, welche mehrheitlich die älteren GC-MS-ADS Messgeräte abgelöst hat.
NIES	N ational Institute of E nvironmental S ciences (Japan)
NILU	N orsk Institutt for L uftforskning (Norwegian Institute for Air Research)
NOAA	N ational O ceanic and A tmospheric A dministration. Diese Institution betreibt ein weltweites Messnetz ähnlich zu AGAGE, das auf kontinuierlichen aber vor allem auch Flaschenproben basiert.
NPL	N ational P hysical L aboratory (Englische Institution, welche Referenzgase bereitstellt).
PFKW	P erfluorierte K ohlenwasserstoffe (engl. PFC)
ppb	p arts p er b illion. Anzahl Moleküle in 10 ⁹ Molekülen. Die atmosphärische Konzentration der Spurengase wird oft als trockene molare Anteile (dry air

mole fraction) angegeben. Oft werden synonym zu Trockenmolfraktion die Begriffe Konzentration oder Mischungsverhältnis (mixing ratio) verwendet.

ppt	parts per trillion . Sinngemäss zu ppb, aber 3 Grössenordnungen weniger (Anteil in 10^{-12}).
ppq	parts per quadrillion . Sinngemäss zu ppb, aber 6 Grössenordnungen weniger (Anteil in 10^{-15}).
SIO	Scripps Institution of Oceanography . Ein Institut an der Universität von Kalifornien, in welchem die meisten instrumentellen Entwicklungen von AGAGE durchgeführt werden.
SNU	Seoul National University
SOGE	System for Observations of Greenhouse Gases in Europe : Ein loses Netzwerk von 4 europäischen Station
SOGE-A	Erweiterung von SOGE auf Asien , insbesondere auf die chinesische Beobachtungsstation Shangdianzi
SPARC	Stratospheric Processes And their Role in Climate , ein internationales Projekt zur Erforschung der Stratosphäre
TFA	Trifluoroacetic acid (Trifluoressigsäure)
UNEP	United Nations Environment Programme
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
Verschmutzung	beziehungsweise auch Verschmutzungsereignis: Darunter wird hier die Heranführung von Luft an die Stationen verstanden, welche erhöhte Konzentrationen von Luftfremdstoffen mit sich bringt.
WMO	World Meteorological Organization