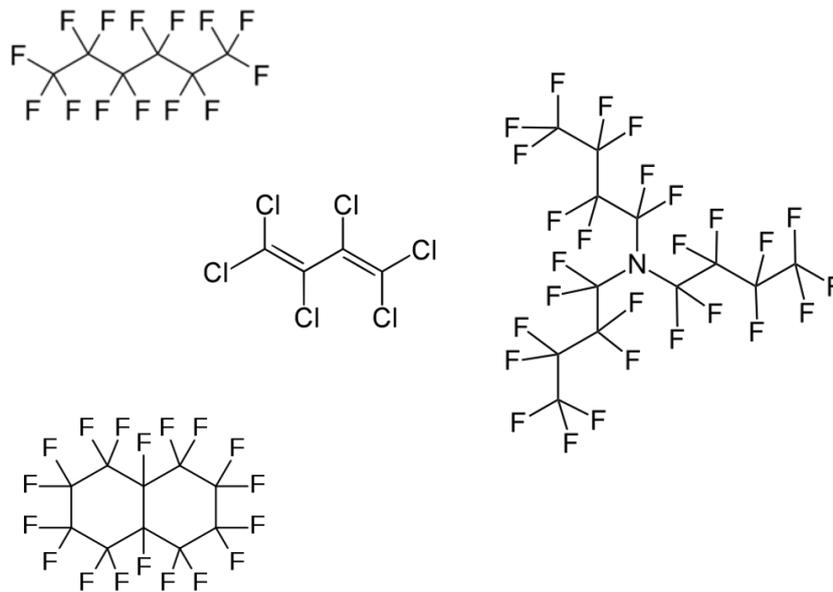




## Atmosphärische Messung von halogenierten Kohlenwasserstoffen

### Schlussbericht 23.12.2020

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Paul Schlauri, Myriam Guillevic, Matthias Hill,  
Stephan Henne, Lukas Emmenegger



Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

# Impressum

**Auftraggeber:** Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien, CH-3003 Bern  
Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK)

**Auftragnehmer:** Eidgenössische Materialprüfungsanstalt (Empa)

**Autoren:** Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Paul Schlauri, Myriam Guillevic, Matthias Hill, Stephan Henne, Lukas Emmenegger

**Begleitung BAFU:** Henry Wöhrnschimmel, Flavio Malaguerra, Andreas Buser, Christoph Moor

**Hinweis:** Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

**Zitiervorschlag:** Reimann, S., Vollmer, M. K., Schlauri, P., Guillevic, M., Hill, M., Henne, S., Emmenegger, L., 2020. Atmosphärische Messung von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Studie im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU. Eidgenössische Materialprüfungsanstalt (Empa).

Bild Deckblatt: Eine Auswahl von einigen während dieser Studie analysierten halogenierten Kohlenwasserstoffen

# Inhalt

1	Zusammenfassung .....	4
	English Summary.....	5
2	Auftrag .....	6
2.1	Ausgangslage.....	6
2.2	Zielsetzung .....	6
2.3	Vorgehen .....	6
3	Analytik .....	8
3.1	Herstellung der Standards und Qualitätssicherung.....	8
3.2	Analyseverfahren .....	8
4	Auswertung.....	9
4.1	Perfluorhexan (C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> ) .....	10
4.2	Perfluordimethylcyclohexan (PFDMCH) .....	12
4.3	<i>cis/trans</i> -Perfluordecalin, C <sub>10</sub> F <sub>18</sub> .....	14
4.4	1,2,3,4-Tetrachlorhexafluorbutan, C <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> .....	14
4.5	Perfluorperhydrophenanthren, C <sub>14</sub> F <sub>24</sub> .....	14
4.6	3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorpyridin.....	14
4.7	Tris(perfluorbutyl)amin (FC-43), Perfluortributylamin (PFTBA).....	15
4.8	Hexachlorbutadien.....	17
4.9	Perchlorethylen (PCE, C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ) .....	19
4.10	Chloroform (CHCl <sub>3</sub> ).....	20
4.11	Methylenchlorid (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ).....	21
4.12	Trichlorethylen.....	22
4.13	Zusätzliche identifizierte Substanzen .....	23
5	Literatur.....	25

# 1 Zusammenfassung

Die kürzliche Entdeckung von schwerflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre auf Spitzbergen führte zu der Frage, wie hoch die Konzentrationen dieser Substanzen in der Schweiz sind und ob starke Konzentrationsschwankungen auf möglicherweise vorhandene Schweizer Quellen hinweisen. Diese Fragestellung wurde im Projekt «Atmosphärische Messung von halogenierten Kohlenwasserstoffen» mit einer Messkampagne in Dübendorf in der Nähe von Zürich zwischen November 2019 und Februar 2020 untersucht. Mittels Gaschromatographie-Flugzeit-Massenspektrometrie (GC-ToFMS) wurden von 12 gesuchten halogenierten organischen Verbindungen 8 identifiziert. Diese Daten erlaubten die Bestimmung der Hintergrundkonzentrationen und – basierend auf Verschmutzungsereignissen – die Abschätzung der Schweizer Emissionen. Im Folgenden werden die Resultate für die in der Tabelle 1 aufgelisteten Substanzen zusammengefasst.

Perchlorethylen, Trichlorethylen, Trichlormethan (Chloroform) und Dichlormethan (Methylenchlorid) sind bekannte Lösungsmittel, welche auf dem Jungfraujoch kontinuierlich gemessen werden, als Beitrag zu dem schweizerischen CLIMGAS-CH Projekt und dem weltweiten AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) Netzwerk. In Dübendorf wurden im vorliegenden Projekt die jährlichen diffusen Schweizer Emissionen dieser Lösungsmittel (z.B. aus Farben) während zwei ausgeprägten Hochnebelperioden (Inversionswetterlagen) und der dadurch erhöhten Konzentrationen über dem Mittelland extrapoliert. Im Vergleich zu den auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen wurden tiefere Werte gefunden. Zusätzlich auftretende hohe Konzentrationen ausserhalb der Inversionslagen, welche auf dem Jungfraujoch erfasst werden, könnten diese Differenz erklären.

Die Konzentrationen der langlebigen Verbindungen Perfluorhexan und Perfluordimethylcyclohexan (PFDMCH) betragen in Dübendorf ca. 300 ppq bzw. 10–30 ppq ( $10^{-15}$  mol/mol). Diese Substanzen werden als Wärmeträgerflüssigkeit und in Spezialapplikationen, z.B. in der Kosmetikherstellung, verwendet. Bei beiden Substanzen deuten einzelne Ereignisse auf eine sporadische Verwendung hin. Basierend auf diesen Ereignissen liegen die Schweizer Emissionen von Perfluorhexan und PFDMCH bei einigen kg pro Jahr. Für das starke Treibhausgas Perfluortributylamin (PFTBA) wurde eine Hintergrundkonzentration von 110 ppq gemessen. Erhöhte Konzentrationen während der Hochnebelereignisse deuten auf kontinuierliche Quellen in der Schweiz hin, welche mit ca. 300 kg pro Jahr abgeschätzt wurden. Für das vor allem bei der Produktion von Chlor und chlorierten Lösungsmitteln verwendete Hexachlorbutadien fanden sich neben der Hintergrundkonzentration von 600–800 ppq ebenfalls Spitzenergebnisse. Diese wurden jedoch im Gegensatz zu den obenstehenden Substanzen nicht während windarmen Bedingungen beobachtet, sondern während starkem Westwindeinfluss. Die erhöhten Konzentrationen konnten mit Hilfe von meteorologischen Modellen bis zu einem möglichen Ursprung an einer Chlorgasproduktionsanlage in Frankreich zurückverfolgt werden.

Die Substanzen *cis/trans*-Perfluordecalin, 1,2,3,4-Tetrachlorhexafluorbutan, Perfluorperhydrophenanthren und 3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorpyridin konnten in der Luft in der Schweiz nicht nachgewiesen werden. Diese Substanzen werden in Nischenanwendungen, z.B. in der Pharmaindustrie, verwendet. Die entsprechenden Konzentrationen waren in der Studie in Spitzbergen maximal im tiefen ppq Bereich und damit im Bereich der Nachweisgrenze der in Dübendorf angewendete Messmethode. Da auch keine Spitzenergebnisse beobachtet wurden, dürfte der Gebrauch dieser Substanzen in der Schweiz praktisch keine Bedeutung haben.

Zusätzlich zu den in der Tabelle 1 aufgeführten Substanzen und zu den im AGAGE-Projekt bereits kontinuierlich gemessenen Substanzen, konnten folgende halogenierten Verbindungen in Dübendorf in messbaren, aber bisher nicht kalibrierten Konzentrationen nachgewiesen werden: Chlor-ethan (Ethylchlorid), *trans*-1,2-Dichlorethen, HCFC-225cb ( $C_3HCl_2F_5$ ) und 1,2-Dichlorpropan.

## English Summary

Recently, high-boiling halocarbons were discovered in the atmosphere of the Arctic island of Spitsbergen. This triggered the current report, where the occurrence of these halocarbons is assessed in the atmosphere of Switzerland. In addition, pronounced changes in concentrations are used as an indicator for local Swiss sources.

During a measurement campaign in Dübendorf, a suburban site in the vicinity of Zürich (Switzerland), 8 out of a set of 12 analyzed high-boiling halocarbons were identified between November 2019 and February 2020 by gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GC-TOFMS). This data set allowed to determine typical atmospheric background concentrations and – based on specific pollution events – was also used for estimating Swiss emissions of these compounds. In the following, the identified substances, which are shown in Table 1 are discussed.

Perchloroethylene, trichloroethylene, trichloromethane (chloroform) and dichloromethane (methylene chloride) are well-known solvents, which are measured continuously at the high-Alpine station of Jungfraujoch, as a contribution to the national CLIMGAS-CH project and the global AGAGE network (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment). In Dübendorf, emissions of these solvents (e.g. emitted from paints) were detected as a consequence of their accumulation during two extended periods of stable meteorological inversions. The annually extrapolated emissions during these events were smaller than emissions estimated from Jungfraujoch for the same compounds. Additional pollution events, which were occurring outside of the stable conditions and which are covered by the remote measurements at Jungfraujoch, could explain the difference.

The background concentrations of the long-lived perfluorohexane und perfluorodimethylcyclohexane (PFDMCH) were ~300 ppq and 10–30 ppq ( $10^{-15}$  mol/mol), respectively. These substances are used as heat transfer fluids and in special applications (e.g. production of cosmetics). For both substances, several short events point to a sporadic use in Switzerland. However, estimated Swiss emissions for both substances are in the range of only some kg per year. For the strong greenhouse gas perfluorotributylamine (PFTBA), a background concentration of 110 ppq was measured. Higher concentrations during stable meteorological conditions point to continuous Swiss emissions of this substance, which were estimated at around 300 kg/year. For hexachlorobutadiene, which is used in the production of chlorine and chlorinated solvents, several peak events were detected, superimposed on a background level of 600–800 ppq. These events were observed during strong westerly winds which points to a chlorine production facility in France.

In contrast to the substances above, *cis/trans*-perfluorodecaline, 1,2,3,4-tetrachlorohexafluorbutane, perfluorperhydrophenanthrene und 3,5-dichloro-2,4,6-trifluorpyridine were not detected in the atmosphere of Switzerland. These substances have niche applications, for example in the production of pharmaceuticals. Their concentrations in the remote atmosphere at Spitsbergen are in the lower ppq range, i.e. near or even below the limit of detection for the analytical method used in our Swiss study. Since no peak events were visible for these compounds, they are unlikely to be used in Switzerland.

In addition to the substances in Table 1 and to the substances already measured in the global AGAGE project, the following halogenated substances were detected in Dübendorf, however not quantified since there is yet no calibration scale available: Chloroethane (ethyl chloride), *trans*-1,2-dichloroethene, HCFC-225cb ( $C_3HCl_2F_5$ ) und 1,2-dichloropropane.

## 2 Auftrag

### 2.1 Ausgangslage

Halogenierte organische Stoffe werden als Lösungsmittel und als chemische Zwischenprodukte in industriellen Prozessen verwendet oder sind Bestandteile von Endprodukten. Emissionen dieser Stoffe stellen aufgrund ihrer Treibhauswirkung, ihres Ozonabbaupotentials, ihrer Persistenz, ihrer Bioakkumulation oder ihrer toxischen Wirkung ein Risiko für die Umwelt dar. Einige halogenierte organische Substanzen wurden kürzlich erstmals in arktischen Luftproben in Ny-Alesund (Spitzbergen) nachgewiesen (Schlabach et al., 2018). Die Herstellung und Verwendung dieser Substanzen wird in der Schweiz unter anderem in der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung und in der Luftreinhalteverordnung geregelt. Ein Teil dieser Verbindungen enthält Chlor und war deshalb Teil der Agenda des 31. Treffens der Vertragsparteien des Montrealer Protokolls.

### 2.2 Zielsetzung

Es besteht aktuell keine Information zum Auftreten dieser Stoffe in der Schweiz. Mit Hilfe der Messungen und der Analyse von auftretenden Verschmutzungsereignissen sollen potentielle Emissionsquellen eingegrenzt werden und ein Vergleich zum Eintrag über den Langstreckentransport gemacht werden. Der Nachweis dieser Substanzen in erhöhten Konzentrationen über Europa würde Rückschlüsse über die Quellen und deren Stärken erlauben.

In dieser Studie wird erforscht, ob und in welchen Konzentrationen halogenierte organische Substanzen in der Luft in der Schweiz nachweisbar sind. Dafür wurden in Dübendorf während einer Messkampagne die Konzentrationen von 9 perhalogenierten und 3 teilweise chlorierten Verbindungen gemessen (siehe Tabelle 1).

### 2.3 Vorgehen

Die Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik an der Empa in Dübendorf misst auf dem Jungfrauoch und in Dübendorf alle 2 Stunden die Konzentrationen von ca. 50 halogenierten Spurengasen, welche relevant sind für das Klima und den Abbau des stratosphärischen Ozons. In diesen langjährigen Messungen werden allerdings nur die Substanzen 9–12 (Tabelle 1) erfasst, weil die verwendete Analytik für die schwerflüchtigeren Substanzen 1–8 nicht geeignet ist.

In dieser Studie wurde das in Dübendorf verwendete APRECON-GC-ToFMS so adaptiert, dass zusätzlich zu den normalen halogenierten Stoffen die Substanzen 1–8 während einer Messkampagne im Nov 2019-Feb 2020 beobachtet werden konnten. Dazu wurden ca. 4.5 L Luft in ca. 12 m Höhe gesammelt und die halogenierten Verbindungen bestimmt. Ursprünglich war vorgesehen eine Messung pro Tag durchzuführen und zusätzlich an 2 aufeinanderfolgenden Tagen, mit stabiler Luftschichtung, 2-stündliche Proben zu analysieren um allfällige Emissionsquellen in der Region um Dübendorf-Zürich zu entdecken. Während der gesamten Messkampagne wurde jedoch alle 3 h eine Messung durchgeführt, was eine bessere Identifizierung der regionalen Emissionen erlaubte. Zur Eingrenzung der Quellregionen wurden Verschmutzungsevents mit einer atmosphärischen Transportmodellierung verknüpft

Mit den Messungen in Dübendorf wurde zusätzlich abgeklärt, ob eine Erweiterung des Messprotokolls an der hochalpinen Hintergrundstation Jungfrauoch möglich ist, um diese neuen Stoffe in Zukunft kontinuierlich zu messen.

Tabelle 1: Halogenierte organische Verbindungen, welche innerhalb des STABHO-CH-Projektes in Dübendorf analysiert wurden.

	Stoff	Formel	CAS-Nummer	Bemerkungen	Konzentration	Messort
1	Perfluorhexan	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	355-42-0	In der Luft stabiler Stoff nach Anh. 1.5 ChemRRV	267 ppq	AGAGE (global) <sup>1</sup>
2	Perfluordimethylcyclohexan	C <sub>8</sub> F <sub>16</sub>	335-27-3	Sehr wahrscheinlich in der Luft stabiler Stoff nach Anh. 1.5 ChemRRV	~10 ppq	diverse Orte <sup>2</sup>
3	cis/trans-Perfluor-decalin	C <sub>10</sub> F <sub>18</sub>	306-94-5	In der Luft stabiler Stoff nach Anh. 1.5 ChemRRV	~1.5 ppq	Bristol (UK)/ Mace Head (IRE) <sup>3</sup>
4	1,2,3,4-Tetrachlorhexafluorbutan	C <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub>	375-45-1	wahrscheinlich in der Luft stabiler Stoff nach Anh. 1.5 ChemRRV	0.47 ppq (0.35–0.71)	Ny-Alesund <sup>4</sup>
5	Perfluorperhydrophenanthren	C <sub>14</sub> F <sub>24</sub>	306-91-2	Sehr wahrscheinlich in der Luft stabiler Stoff nach Anh. 1.5 ChemRRV	0.02 ppq (<0.05–0.25)	Ny-Alesund <sup>4</sup>
6	3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorpyridin	C <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N	1737-93-5	wahrscheinlich in der Luft stabiler Stoff nach Anh. 1.5 ChemRRV	0.05 ppq (<0.04–0.06)	Ny-Alesund <sup>4</sup>
7	Tris(perfluorbutyl)amin (FC-43)	C <sub>12</sub> F <sub>27</sub> N	311-89-7	Sehr wahrscheinlich in der Luft stabiler Stoff nach Anh. 1.5 ChemRRV	0.5 ppq (0.3–3.0) 180 ppq stabiler Hintergrund	Ny-Alesund <sup>4</sup> Toronto (CAN) <sup>5</sup> Barbados <sup>6</sup>
8	Hexachlorbutadien	C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	87-68-3	Persistenter Organischer Schadstoff unter dem Stockholmer Übereinkommen, Stoff mit möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen, Totalverbot in Anh. 1.1 ChemRRV	0.9 ppq (0–1.8)	Alert (CAN) <sup>7</sup>
9	Perchlorethylen	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	127-18-4	Enthalten in Anhang 1 Ziffer 72 LRV sowie Anhang 2 Ziffern 85 und 87 LRV	33 ppt	AGAGE (global) <sup>8</sup>
10	Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	Beschränkung in Anhang 1.3 ChemRRV; enthalten in Anhang 1 Ziffer 72 LRV	9 ppt	AGAGE (global) <sup>8</sup>
11	Methylenchlorid	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75-09-2	Beschränkung in Anhang 2.3 ChemRRV; enthalten in Anhang 1 Ziffer 72 LRV sowie Anhang 2 Ziffer 87	<1 ppt (variabel)	AGAGE (global) <sup>8</sup>
12	Trichlorethylen	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	79-01-6	Beschränkung in Anhang 1.17 ChemRRV ab dem 1.12.2019; enthalten in Anhang 1 Ziffer 72 LRV sowie Anhang 2 Ziffer 87	1 ppt	AGAGE (global) <sup>8</sup>

1) AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment)-Messungen, Ivy et al. (2012a); 2) Messungen zitiert in Kim et al. (2002); 3) Shine et al. (2005); 4) Messungen in Ny-Alesund (Spitzbergen) Schlabach et al. (2018); 5) Hong et al. (2013); 6) AGAGE-Messungen in Barbados, unkalibriert; 7) Balmer et al. (2019); 8) AGAGE-Messungen. Konzentrationen werden in trockener Luft als Molfraktionen in ppt (pmol/mol) oder ppq (fmol/mol) angegeben.

## 3 Analytik

### 3.1 Herstellung der Standards und Qualitätssicherung

Während die Substanzen 9–12 aus der Tabelle 1 in AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) kontinuierlich analysiert werden und eine international vergleichbare Skala existiert, mussten für die Substanzen 1–8 neue Standards im ppt-Bereich hergestellt werden. Dabei wurden zuerst drei Stammlösungen der Reinsubstanzen in 50 ml *n*-Hexan in drei unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Zusätzlich wurden bekannte Mengen von Benzol, Toluol und Trichlorethylen zugegeben. Diese Substanzen werden in AGAGE gemessen und als sogenannte "bootstrap"-Substanzen dazu verwendet, die Verdünnung zu überprüfen.

Diese Stammlösungen wurden anschliessend in 2 Schritten so weit verdünnt, dass die erwarteten Konzentrationen der neu zu messenden Substanzen in dem zur Kalibration verwendeten Luftgemisch 2.0 ppt betrug. Dabei wurden im ersten Schritt 10 µL der Stammlösungen in einen syllierten 15-L-Kanister überführt, welcher mit synthetischer Luft auf 2 bar aufgedrückt wurde, um eine Mischung im ppm-Bereich zu erhalten. Danach wurden in einem zweiten Schritt ein Anteil dieser Mischung in einem 1-L-Kanister verdünnt, was zu der Konzentration im tiefen ppt-Bereich führte.

Diese Referenzgase wurden anschliessend gegeneinander vermessen und dazu gebraucht, eine an der NABEL Station Rigi aufgepumpte Luftprobe einzukalibrieren. Dieser sogenannte Arbeitsstandard wurde alternierend mit den gemessenen Luftproben analysiert und zur Kalibration verwendet.

### 3.2 Analyseverfahren

4.5 L Luftprobe wurden über eine inerte Leitung vom Dach der Empa in Dübendorf angezogen und die halogenierten Verbindungen mit dem APRECON-GC-ToFMS analysiert. Dabei wurden die zu analysierenden Substanzen in einer Aufkonzentriereinheit auf einer inerten Oberfläche (HayeSep D) bei  $-180\text{ °C}$  adsorbiert und anschliessend bei  $+140\text{ °C}$  desorbiert. Anschliessend wurden die Substanzen im Gaschromatographen (Agilent, 7890B) mit Hilfe einer  $65\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$  GS-Gaspro-Säule aufgetrennt. Dabei wurde die Anfangstemperatur von  $100\text{ °C}$  nach 18.4 min mit einer Rate von  $28\text{ °C/min}$  auf  $230\text{ °C}$  erhöht und bis zum Ende der Analyse bei 72 min auf dieser Temperatur belassen. Anschliessend wurden die Substanzen mit einem Elektronenionisations-Flugzeit-Massenspektrometer (EI-HTOF, ToFwerk Thun) analysiert.

## 4 Auswertung

Von den 12 Substanzen konnten 8 positiv identifiziert, ihre Hintergrundkonzentration bestimmt, und Verschmutzungsereignisse beobachtet werden. Die anderen 4 Substanzen (Nr. 3–6 in Tabelle 1) konnten zu keinem Zeitpunkt quantifiziert werden. Dies ist konsistent mit den bisher publizierten, sehr tiefen Konzentrationen: 1,2,3,4-Tetrachlorhexafluorbutan und *cis/trans*-Perfluordecalin  $\sim 1$  ppq, bzw. Perfluorperhydrophenanthren und 3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorpyridin deutlich  $< 1$  ppq. Da jedoch alle 4 Stoffe auch zu den höchst siedenden der analysierten Verbindungen gehören, können Verluste durch Adsorption während der Herstellung der Standards und während der Analyse nicht ganz ausgeschlossen werden. Da aber auch keine Spitzenereignisse detektiert wurden, ist eine relevante Emission in der Schweiz und wohl auch in Europa sehr unwahrscheinlich.

Während der Messkampagne von Anfang November 2019 bis Ende Februar 2020 wurde alle 3 h eine Messung durchgeführt. Die dadurch erreichte hohe Datendichte erlaubte es, 2 mehrtägige Hochnebelereignisse genauer zu analysieren. Die stabile Schichtung der Atmosphäre während dieser Inversionswetterlagen begünstigt eine Akkumulierung von regionalen Emissionen und wurde dazu verwendet, die regionalen und die Schweizer Quellen derjenigen Substanzen abzuschätzen, welche während diesen Ereignissen erhöhte Konzentrationen zeigten. Der dominierende Einfluss der Schweizer Emissionen wurde dabei mit Hilfe des meteorologischen Transportmodells FLEXPART-COSMO bestätigt. Das Modell wurde im sogenannten Rezeptor-orientierten Rückwärtsmodus betrieben und lieferte damit die Sensitivität der Messungen gegenüber Emissionen in der Schweiz und Westeuropa (sog. «Footprints», siehe z.B. Abbildung 2). Die erhaltenen Ergebnisse wurden auch dazu verwendet, die Herkunft der Spitzenereignisse von Substanzen festzustellen, welche nur sporadisch erhöhte Konzentrationen zeigten.

Zur Berechnung der Schweizer Emissionen wurde während dieser Ereignisse mit der sogenannten tracer-ratio-Methode das Verhältnis zum gleichzeitig erhöhten Kohlenmonoxid bestimmt und mit den CO-Emissionen aus dem Schweizer Inventar verrechnet (2018: 153'000 Tonnen/Jahr oder 420 Tonnen/Tag). Bei Footprints welche auf eine regionale aber nur sporadisch aktive Emission hinweisen, wurden eine tägliche CO Emission im Einflussbereich der Station Dübendorf mit 42 Tonnen/Tag in der tracer-ratio-Methode verwendet. Die Annahme bei dieser Abschätzung ist, dass ca. 20% der Personen in der Schweiz im Kanton Zürich leben und dass die Station Dübendorf von ca. der Hälfte des Kantons beeinflusst wird.

## 4.1 Perfluorhexan (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>)

Perfluorhexan wird als Wärmeträgerflüssigkeit eingesetzt (Fluorinert FC-72, 3M). Die Hintergrundkonzentration in der Nordhemisphäre betrug 2010 ca. 280 ppq (Ivy et al., 2012b; Laube et al., 2012) und zeigte einen Anstieg von ca. 5 ppq/Jahr. Die globalen Emissionen erreichten bei beiden Publikation einen Höchststand von ca. 1000 Tonnen in den 1990er Jahren und waren 2010 im Bereich 200–500 Tonnen/Jahr. Die Substanz wird in AGAGE regelmässig gemessen, ist aber nur provisorisch kalibriert und es sind keine neueren Abschätzungen der globalen Emissionen erhältlich.

In Dübendorf wurde für Perfluorhexan eine Hintergrundkonzentration im Bereich von ca. 310 ppq gemessen (Abbildung 1). Sporadische Ereignisse deuten auf einen nur vorübergehenden Gebrauch in der Schweiz hin. Insbesondere findet sich keine Erhöhung der Konzentration Mitte Dezember 2019, wo durch eine ausgeprägte Hochnebellage die Konzentrationen aller kontinuierlich emittierten Substanzen erhöht waren. Das markanteste Ereignis fand während zwei Tagen zwischen dem 15. und 17. November 2019 statt. Die dazugehörige meteorologische Beeinflussung in den vorhergehenden vier Tagen ("Footprint-Modellierung") zeigt, dass die Quelle mit grosser Wahrscheinlichkeit im Schweizer Mittelland oder in der Region Zürich lag (Abbildung 2). Dabei betragen die abgeschätzten Perfluorhexan-Emissionen während diesen beiden Tagen 1–8 kg, je nachdem ob nur die Region um die Station oder die ganze Schweiz als mögliche Quellregion angesehen wird.

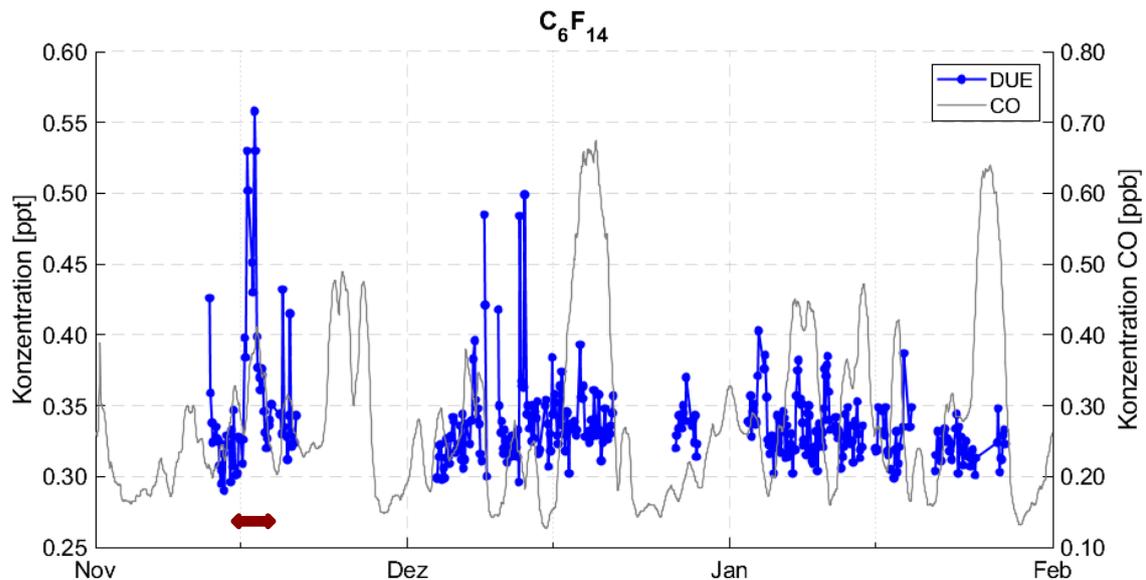


Abbildung 1: Konzentrationen von C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> und CO in Dübendorf. Der rote Pfeil zeigt zwischen dem 15. und dem 17. November eine gemeinsame Konzentrationserhöhung, welche verwendet wurden, um die regionalen Emissionen während dieser beiden Tage abzuschätzen.

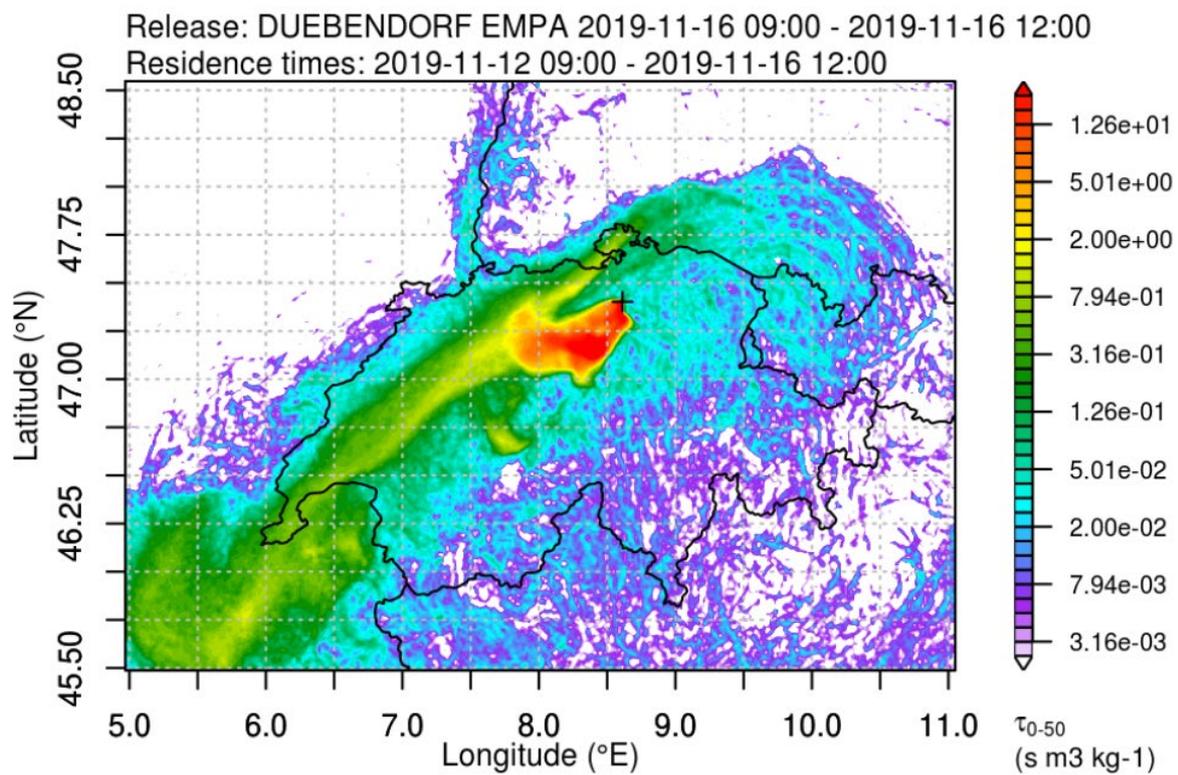


Abbildung 2: Mit FLEXPART-COSMO berechneter Footprint für die Station Dübendorf am 16. November während eines gemessenen Verschmutzungsereignisses. Hohe Werte (rot, gelb) zeigen dabei Regionen an gegenüber welchen die Messungen besonders sensitiv waren. Die Footprints wurden berechnet indem der Transport von 50'000 Modellpartikel für 4 Tage rückwärts in der Atmosphäre verfolgt wurden und deren Bodenkontakte ausgewertet wurden.

## 4.2 Perfluordimethylcyclohexan (PFDMCH)

Perfluordimethylcyclohexan (PFDMCH) wird als Lösungsmittel in der Kosmetikindustrie, als Wärmetauscherflüssigkeit sowie als isolierende Flüssigkeit in der Elektronikindustrie eingesetzt. Ein Nischenmarkt ist zusätzlich die Verwendung in atmosphärischen Tracerstudien.

Gemessene Konzentrationen in der Nordhemisphäre betragen zwischen 1990 und 2000 ca. 10 ppq (Draxler et al., 1991; Straume et al., 1998; Kim et al., 2002).

In Dübendorf betrug die gemessene Hintergrundkonzentration 10–30 ppq (Abbildung 3). Wie für Perfluorhexan ist auch für PFDMCH keine Erhöhung Mitte Dezember zu sehen und es treten nur sporadische Ereignisse mit erhöhten Konzentrationen auf. Das markanteste Ereignis fand am 8. Januar 2020 statt. An diesem Tag erreichte Luft aus der Gegend der Stadt Zürich die Station Dübendorf (Abbildung 4). Mit Hilfe der regionalen CO-Emissionen werden an diesem Tag eine PFDMCH Emission von knapp 1 kg in der Region Zürich abgeschätzt.

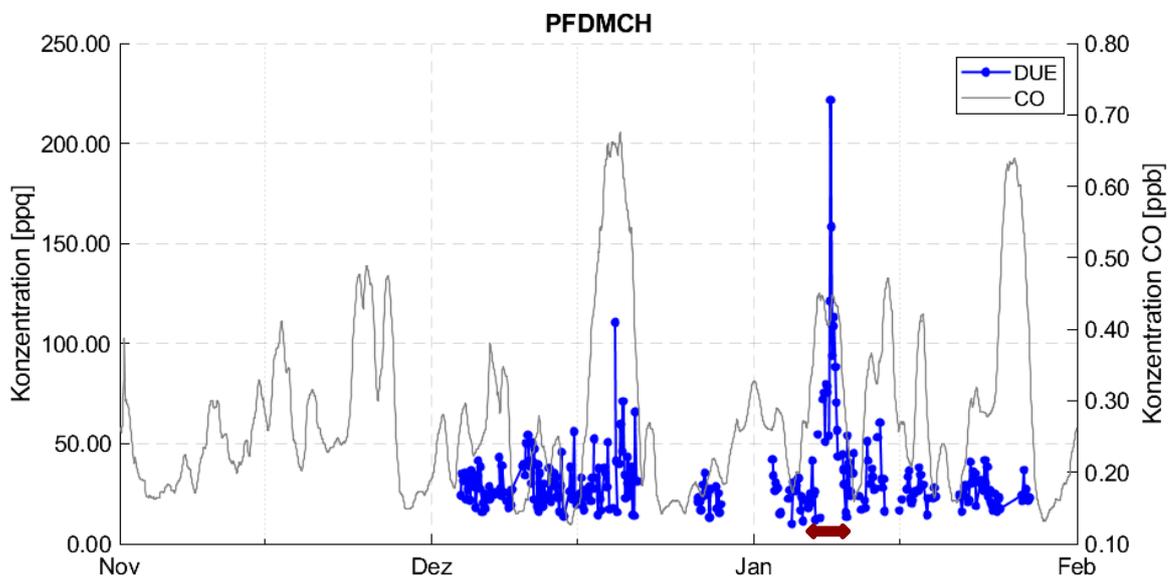


Abbildung 3: Konzentrationen von PFDMCH und CO in Dübendorf. Der rote Pfeil zeigt am 8. Januar 2020 an einem Tag eine gemeinsame Konzentrationserhöhung, welche verwendet wurden um die regionalen Emissionen abzuschätzen.

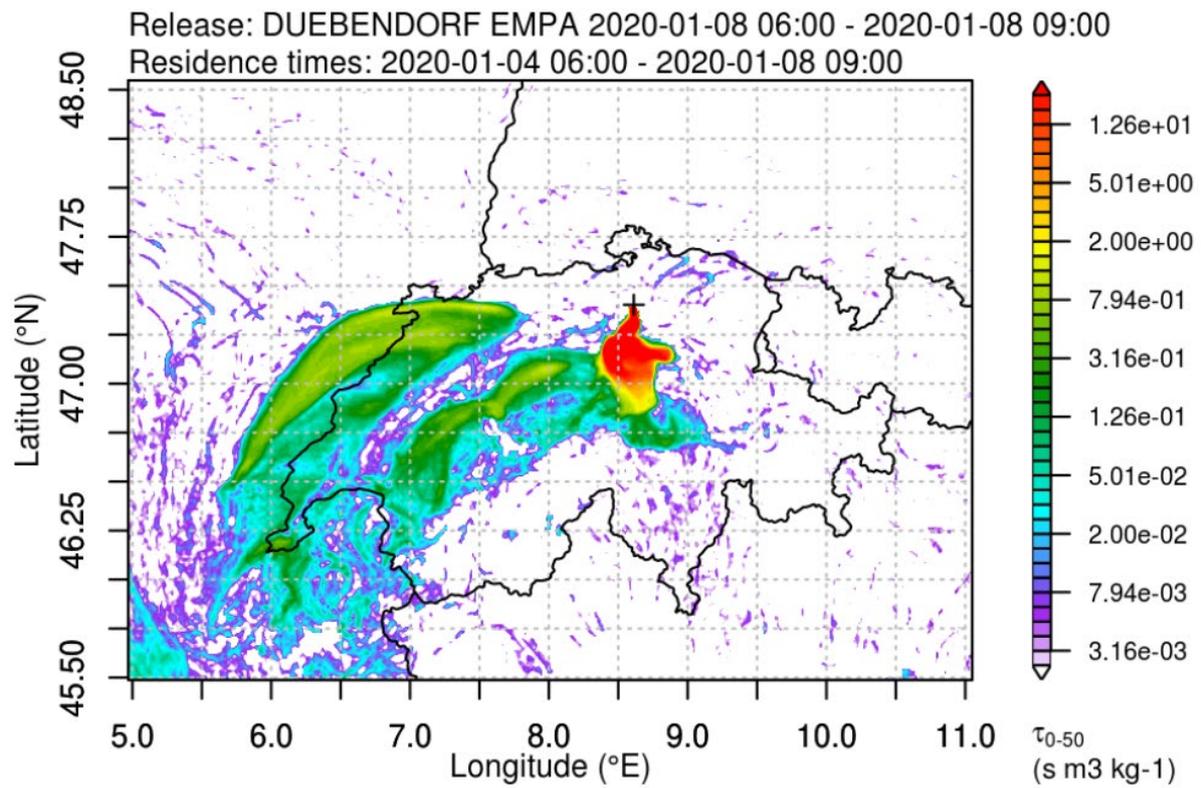


Abbildung 4: Mit FLEXPART-COSMO berechneter Footprint für die Station Dübendorf am 8. Januar während eines gemessenen Verschmutzungsereignisses.

### **4.3 *cis/trans*-Perfluordecalin, C<sub>10</sub>F<sub>18</sub>**

Perfluordecalin wird als Zusatz in Kosmetika und in der Augenheilkunde eingesetzt. In der Atmosphäre wurde es in England und in Irland mit einer Konzentration von ca. 1.5 ppq gemessen (Shine et al., 2005). In Dübendorf konnte Perfluordecalin nicht nachgewiesen werden.

### **4.4 1,2,3,4-Tetrachlorhexafluorbutan, C<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>6</sub>**

1,2,3,4-Tetrachlorhexafluorbutan wird zur Herstellung von Hexafluor-1,3-butadien verwendet, welches seinerseits als Etching-Substanz in der Elektronikindustrie eingesetzt wird. Auf Spitzbergen wurde 1,2,3,4-Tetrachlorhexafluorbutan in einer Konzentration von 0.5 ppq gemessen (Schlabach et al., 2018). In Dübendorf konnte diese Substanz nicht nachgewiesen werden.

### **4.5 Perfluorperhydrophenanthren, C<sub>14</sub>F<sub>24</sub>**

Perfluorperhydrophenanthren findet in der Augenheilkunde Einsatz. Auf Spitzbergen wurde es in einer Konzentration von 0.02 ppq gemessen (Schlabach et al., 2018). In Dübendorf konnte Perfluorperhydrophenanthren nicht nachgewiesen werden.

### **4.6 3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorpyridin**

3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorpyridin ist eine Ausgangssubstanz in der Kosmetikindustrie und in der Metallherstellung. Zudem wird es als Agrochemikalie bei der Bewirtschaftung von verschiedenen Getreidearten eingesetzt. Diese Substanz wurde auf Spitzbergen mit einer Konzentration von ca. 0.05 ppq gemessen (Schlabach et al., 2018). In Dübendorf konnte 3,5-Dichlor-2,4,6-trifluorpyridin nicht nachgewiesen werden.

## 4.7 Tris(perfluorbutyl)amin (FC-43), Perfluortributylamin (PFTBA)

Perfluortributylamin wird als Bestandteil von Spezialkühlmischungen eingesetzt, z.B. zur direkten Kühlung von CPUs in Computern. Zudem ist es ein Bestandteil von künstlichen Blutmischungen (Fluosol), da sowohl Sauerstoff als auch Kohlendioxid darin eine hohe Löslichkeit aufweisen. Zusätzlich wird es als Nischenprodukt in der Massenspektrometrie zum Tunen von Geräteparametern verwendet.

Bei den ersten publizierten Messungen wurden in Toronto 2012 eine Perfluortributylamin-Konzentration von 180 ppq bestimmt (Hong et al., 2013) und das GWP(100) mit 7100 abgeschätzt. Diese Konzentration ist im Widerspruch zu einem Wert von nur 0.5 ppq (15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in Ny-Alesund.

In Dübendorf wurde PFTBA mit einer stabilen Hintergrundkonzentration von ca. 110 ppq gemessen (Abbildung 5). Dies ist tiefer als die in Kanada gemessenen Werte, stellt aber bis jetzt die einzige zusätzliche Messung dar. Ein 5 tages Hochnebelereignis Mitte Dezember (Abbildung 6) und das gleichzeitige Ansteigen der PFTBA-Konzentrationen zusammen mit den CO-Werten deutet auf einen kontinuierlichen Verbrauch und Emissionen dieser Substanz in der Schweiz hin. Als Mittelwert mit dem Ereignis am 8. Januar, wo ebenfalls eine stabile Luftschichtung herrschte, wird unter der Annahme, dass in der Schweiz kontinuierlich PFTBA emittiert wird, eine jährliche Emission von ca. 300 kg von PFTBA abgeschätzt.

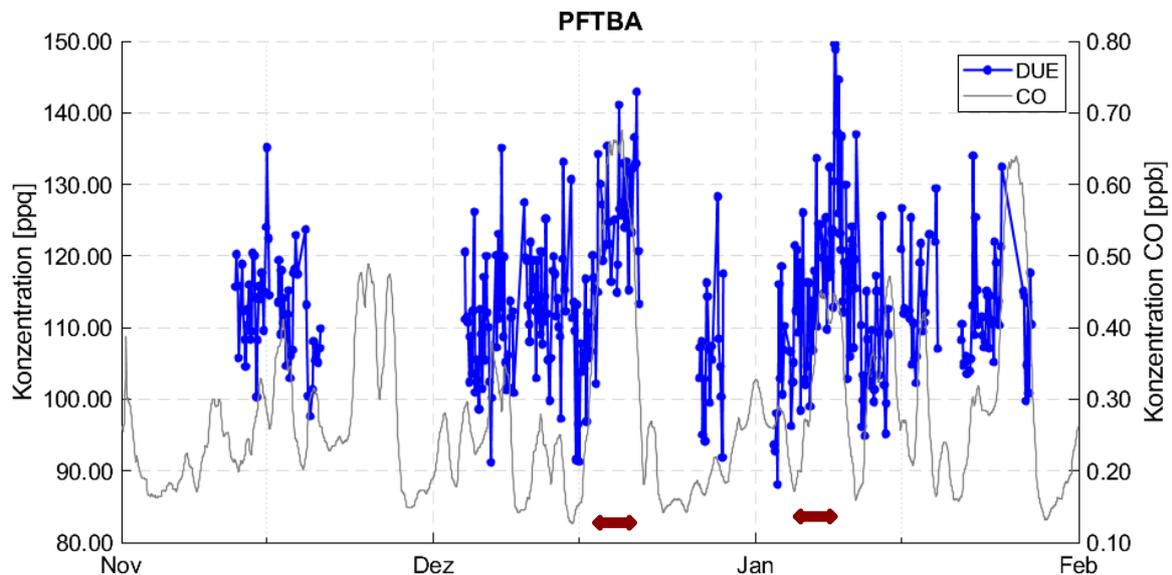


Abbildung 5: Konzentrationen von PFTBA und CO in Dübendorf. Die roten Pfeile zeigen gemeinsame Konzentrationserhöhungen während 5 Tagen Mitte Dezember 2019 und um den 8. Januar 2020, welche sich während Hochnebelereignissen ereigneten und welche verwendet wurden um die regionalen Emissionen abzuschätzen.

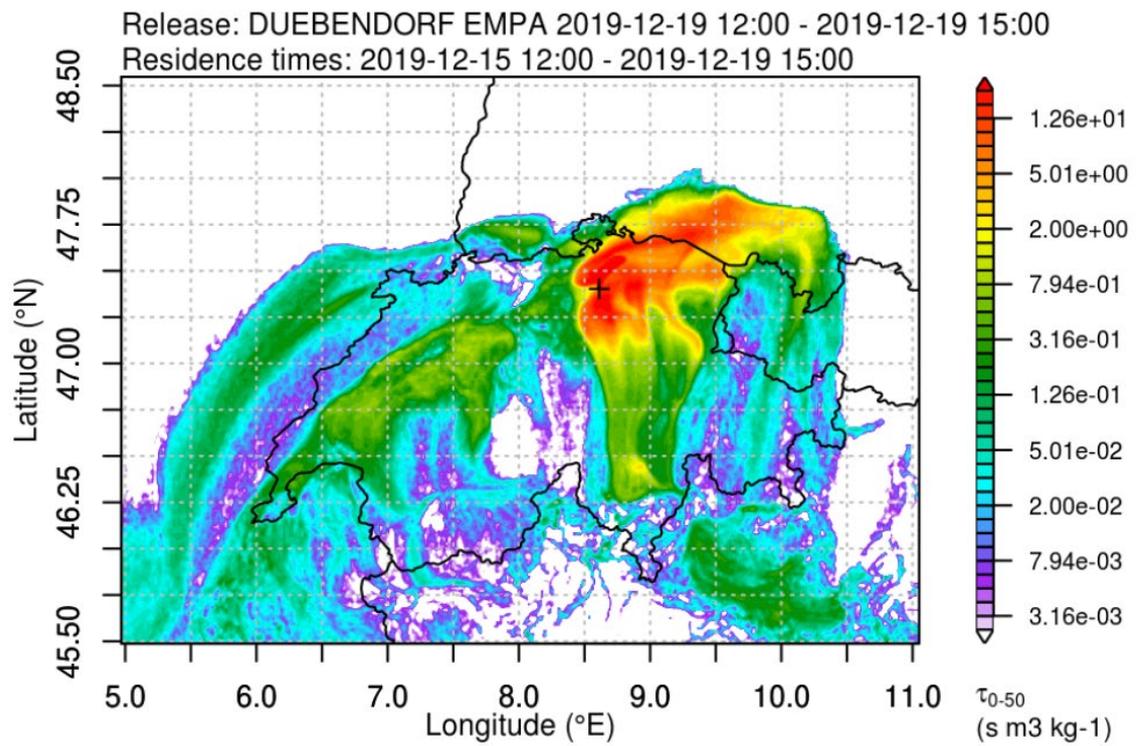


Abbildung 6: Mit FLEXPART-COSMO berechneter Footprint für die Station Dübendorf am 19. Dezember während anhaltenden Hochnebels.

## 4.8 Hexachlorbutadien

In der Chlorherstellung (Chlor-Alkali-Prozess) und bei der Produktion von Trichlorethylen, Perchlorethylen und anderer chlorierten Verbindungen werden beträchtliche Mengen von Hexachlorbutadien verwendet und teilweise emittiert (van Drooge et al., 2018; Wang et al., 2018). Zusätzlich wird Hexachlorbutadien als Lösungsmittel in Elastomeren, als Wärmeleitflüssigkeit und zum Reinigen von organischen Verschmutzungen eingesetzt. Mögliche andere Anwendungen sind in der Aluminiumherstellung, in der Wiederaufbereitung von nuklearen Brennstäben und als Pflanzenschutzmittel (van Drooge et al., 2018; Zhang et al., 2019). Seit Ende 2016 ist in den Vertragsparteien des Stockholmer Übereinkommens, welche die diesbezügliche Änderung ratifiziert haben, die Herstellung und die Verwendung von Hexachlorbutadien verboten. Zu diesen Vertragsparteien gehören unter anderem die Europäische Union und die Schweiz. Die Vertragsparteien haben sich zusätzlich dazu verpflichtet, die unbeabsichtigte Freisetzung seit Ende 2018 so klein wie möglich zu halten.

In industriellen Gebieten in China wurden Hexachlorbutadien-Spitzenkonzentrationen von 800 ppt gemessen (Cheng et al., 2019). In Dübendorf fanden sich Hexachlorbutadien-Konzentrationen im Bereich 600–800 ppq (Abbildung 7). Ab Januar 2020 konnte die Substanz nur noch mit erhöhter Ungenauigkeit gemessen werden, da sie sich als schwerflüchtige Substanz im Messsystem langsam akkumulierte. Auch nach Abzug der Blindwerte war daher ab diesem Zeitpunkt keine befriedigende Messung mehr möglich.

Die grössten und anhaltendsten Ereignisse fanden am 13./14. Dezember 2019 und am 4./5. Januar statt, wo die Station Dübendorf von einer starken Westwindströmung beeinflusst war (Abbildung 8). Interessanterweise befindet sich zu diesen Zeiten mit Tavaux (Frankreich) eine der grössten Anlagen zur Produktion von Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ) in Europa im Einzugsgebiet der Station. Dort werden mit Hilfe des Chloralkali-Prozesses und einer Kapazität von 360'000 t pro Jahr Chlorgas sowie auch chlorierte Lösungsmittel erzeugt. Eine Freisetzung von Hexachlorbutadien ist daher möglich. Während dem Schweizer Hochnebel-Ereignis Mitte Dezember hat keine Erhöhung der Konzentration stattgefunden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass diese Substanz nicht kontinuierlich in der Schweiz verwendet und emittiert wird. Einzelne kurzfristige Erhöhungen deuten aber dennoch auf einen sporadischen Gebrauch hin.

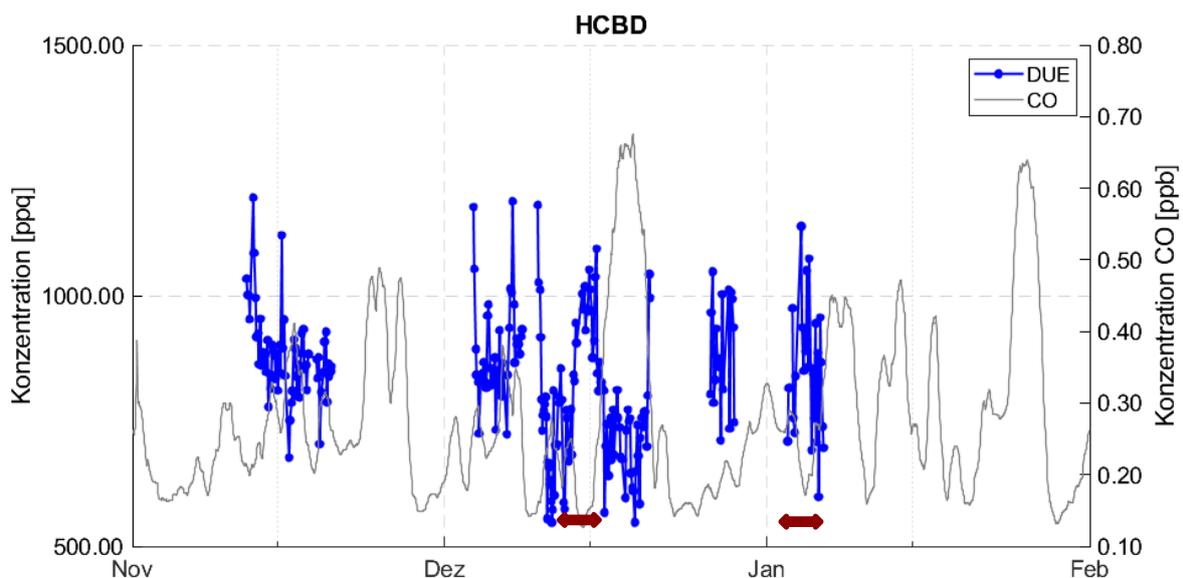


Abbildung 7: Konzentrationen von Hexachlorbutadien und CO in Dübendorf. Der rote Pfeil zeigt am 13./14. Dezember 2019 eine länger andauernde Erhöhung der Hexachlorbutadien-Konzentration, welche aber nicht gleichzeitig mit der CO-Erhöhung Mitte Dezember stattfindet.

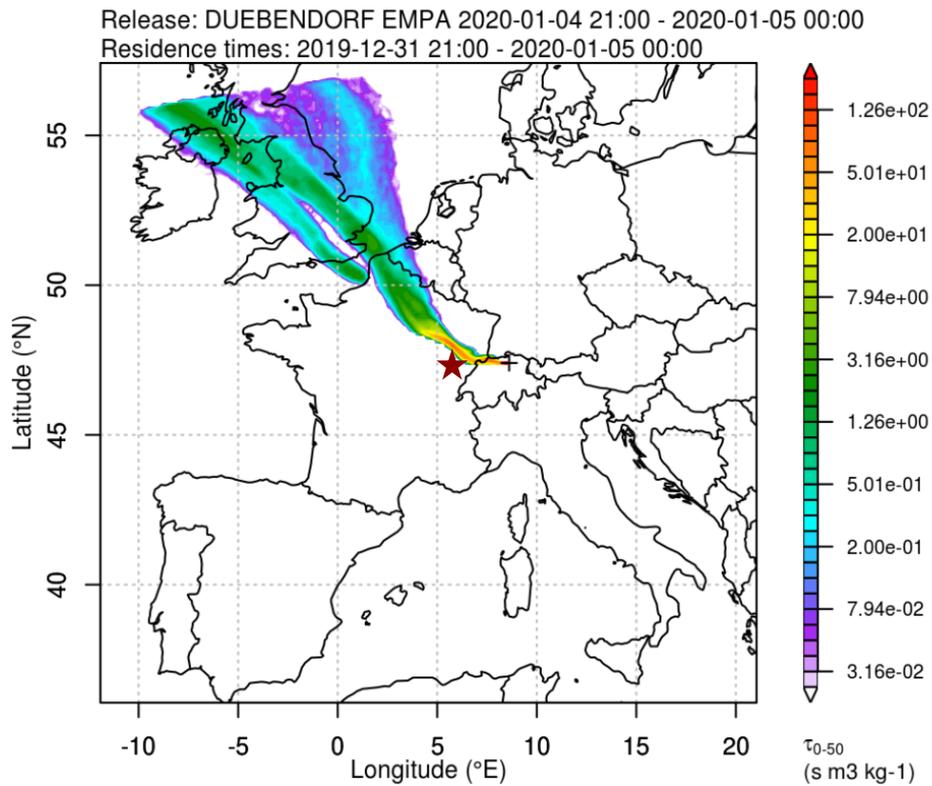
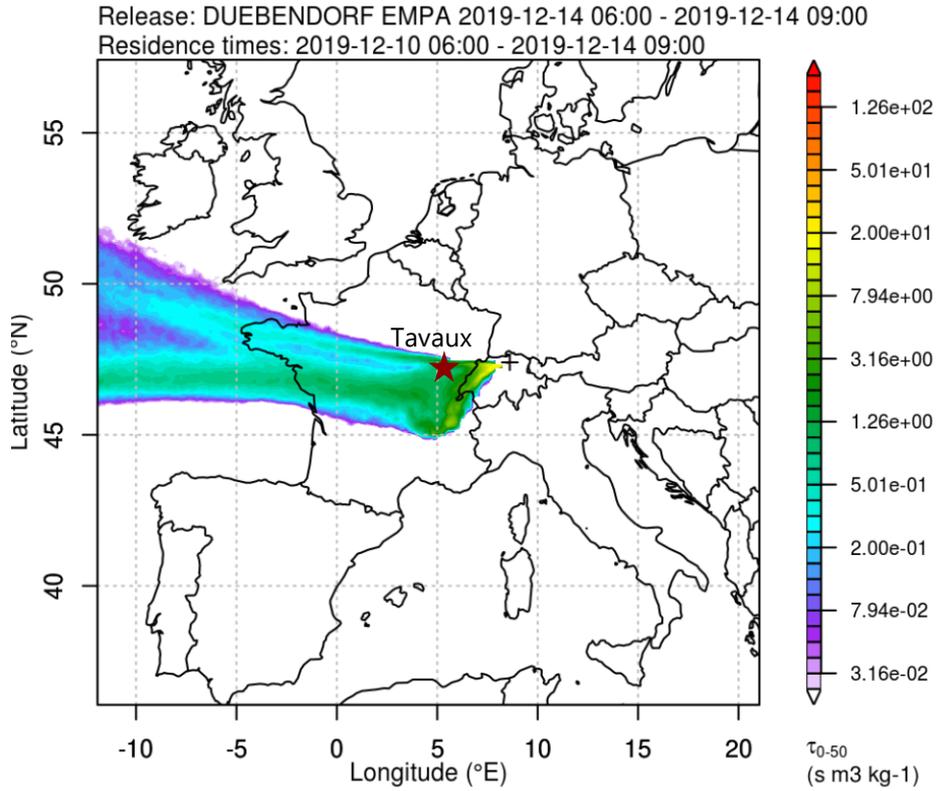


Abbildung 8: 4-Tage-Rückwärtsberechnung der möglichen Quellregion von Hexachlorbutadien-Emissionen am 13./14. Dezember 2019 und am 4./5. Januar. Eingezeichnet ist Tavaux, wo mit Hilfe des Chlor-Alkali-Prozesses in grossen Massstab Chlor und chlorierte Lösungsmittel hergestellt werden.

## 4.9 Perchlorethylen (PCE, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)

Perchlorethylen wird in der Schweiz als Lösungsmittel eingesetzt. Wegen seiner relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauer und der damit zusammenhängenden geringen Einwirkung auf das stratosphärische Ozon ist dieser Stoff nicht durch das Montrealer Protokoll verboten. Dies trifft auch für die weiteren kurzlebigen chlorierten Lösungsmittel Chloroform, Methylenchlorid und Trichlorethylen zu, welche in den Abschnitten 4.10 – 4.12 besprochen werden.

Ausserhalb der Schweiz wird Perchlorethylen in grossen Mengen zur Produktion von HFKW-134a und HFKW-125 eingesetzt (Chipperfield et al., 2020). Die dabei resultierenden Emissionen sind jedoch im Vergleich zu den durch die Verdampfung von Lösungsmitteln emittierten Mengen gering. Weltweit haben die Hintergrundkonzentrationen in den letzten 20 Jahren von ca. 3 ppt auf 1 ppt abgenommen, was auf einen verminderten globalen Verbrauch schliessen lässt.

In Dübendorf zeigt Perchlorethylen während dem Hochnebelereignis Mitte Dezember eine konstante Erhöhung. Dies ist vermutlich auf den diffusen Gebrauch als Lösungsmittel in der Schweiz zurückzuführen. Einzelne kurzfristige Spitzenkonzentrationen weisen auf zusätzliche Emissionen in der Umgebung von Dübendorf hin. Mit Hilfe der parallelen CO-Messungen und der tracer-ratio-Methode wurde eine jährliche Schweizer Emission von 58 t berechnet. Dies stimmt gut mit den auf dem Jungfrauoch innerhalb des Projektes CLIMGAS-CH berechneten Schweizer Emissionen von 73 t überein, da neben den kontinuierlichen diffusen Emissionen noch einzelne zusätzliche kurzfristige Ereignisse sichtbar sind.

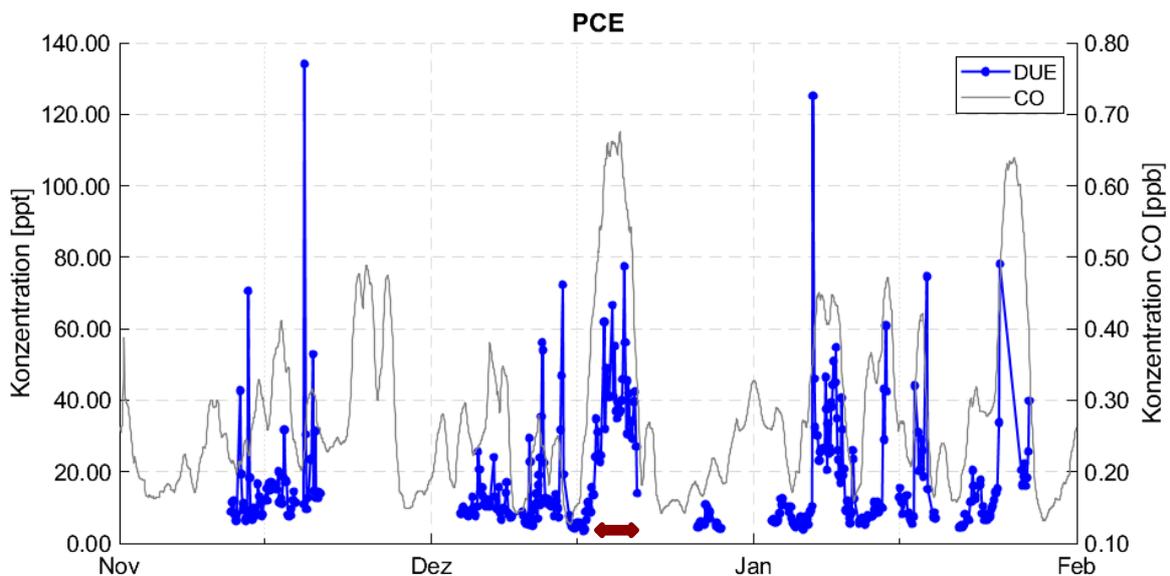


Abbildung 9: Konzentrationen von Perchlorethylen (PCE) und CO in Dübendorf. Der rote Pfeil zeigt Mitte Dezember eine 5-tägige gemeinsame Konzentrationserhöhung während eines Hochnebelereignisses, welches verwendet wurde um die regionalen Emissionen abzuschätzen.

## 4.10 Chloroform (CHCl<sub>3</sub>)

Chloroform wurde historisch vor allem als Lösungsmittel mit nahezu vollständiger Emission eingesetzt. In den letzten Jahrzehnten wurde es jedoch global in viel grösseren Mengen zur Produktion von HFCKW-22 eingesetzt. Dabei wird erwartet, dass die Emissionen bei diesem Prozess relativ gering sind. In den letzten Jahren ist es aber vor allem in China zu einem Anstieg der Emissionen gekommen (Fang et al., 2019), welche eventuell auf erhöhte Emissionen während der HFCKW-22-Produktion zurückzuführen sind und welche auch dazu geführt haben, dass die globale Hintergrundkonzentration, nach einer langen Phase der Abnahme, wieder angestiegen ist.

In der Schweiz findet keine Produktion von HFCKW-22 statt und deshalb sind die festgestellten Konzentrationserhöhungen vermutlich auf Emissionen während dem Einsatz als Lösungsmittel zurückzuführen. Dabei zeigt sich ähnlich wie beim Perchlorethylen eine generelle Erhöhung während der Hochnebel-situation und einzelne zusätzliche Spitzenereignisse.

Mit Hilfe der parallelen CO Messungen und der tracer-ratio-Methode wurde eine jährliche Schweizer Emission von 42 t berechnet. Dies stimmt gut mit den auf dem Jungfrauoch innerhalb des Projektes CLIMGAS-CH berechneten Schweizer Emissionen von 56 t überein, da auch hier noch einzelne zusätzliche kurzfristige Ereignisse sichtbar sind.

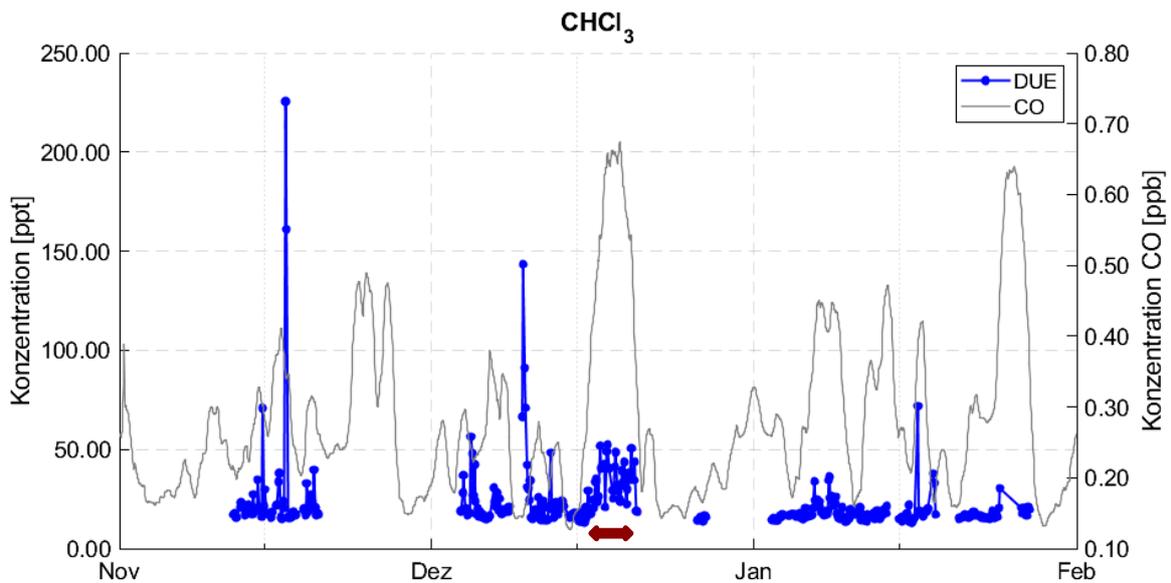


Abbildung 10: Konzentrationen von Chloroform und CO in Dübendorf. Der rote Pfeil zeigt Mitte Dezember eine 5-tägige gemeinsame Konzentrationserhöhung, welche sich während einem Hochnebelereignis ereignete und die verwendet wurde um die regionalen Emissionen abzuschätzen.

## 4.11 Methylenchlorid (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Methylenchlorid ist das chlorierte Lösungsmittel welches weltweit am meisten eingesetzt wird. Die dabei emittierten Mengen erreichen annähernd 1 Mio. Tonnen pro Jahr (Chipperfield et al., 2020). Daneben wird Methylenchlorid in kleineren Mengen in der Produktion von HFKW-32 verwendet. Die weltweiten Emissionen haben in den letzten Jahren stark zugenommen, was zu einer gleichzeitigen Erhöhung der Hintergrundkonzentration führte. Diese Zunahme scheint sich momentan stabilisiert zu haben. Wie für Chloroform wurden ebenfalls erhöhte Emissionen aus China dafür verantwortlich gemacht. Dies hätte, falls länger andauernd, zu einer eventuellen Bedrohung für die Ozonschicht werden können (Hossaini et al., 2017).

Für die Schweiz wurden wiederum die Konzentrationen während dem Hochnebelereignis Mitte Dezember dazu verwendet die Emissionen abzuschätzen. Der dabei erhaltene Wert von 84 t/Jahr ist deutlich kleiner als die vom Jungfraujoch erhaltenen 147 t/Jahr. Die zwei Spitzenereignisse während dem allgemeinen Verschmutzungsereignis zeigen aber das beträchtliche unregelmässige Quellen vorhanden sind, welche nicht nur diffus emittiert werden.

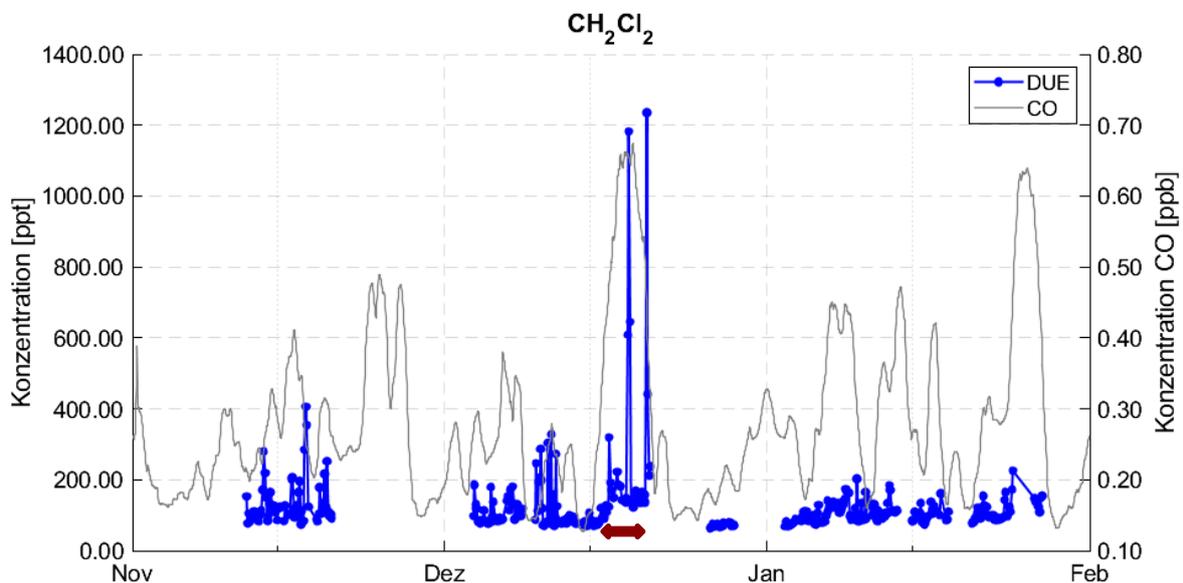


Abbildung 11: Konzentrationen von Methylenchlorid und CO in Dübendorf. Der rote Pfeil zeigt Mitte Dezember eine 5-tägige gemeinsame Konzentrationserhöhung, welche sich während einem Hochnebelereignis ereignete und die verwendet wurde um die regionalen Emissionen abzuschätzen.

## 4.12 Trichlorethylen

Die weltweite Produktion von Trichlorethylen wird zu mehr als der Hälfte zur Produktion von HFKW-134a eingesetzt. Die globalen Emissionen aus der Verwendung von Lösungsmittel sind mit ca. 0.1 Mio. Tonnen jährlich deutlich kleiner als diejenigen von Methylenchlorid. Dies ist vor allem auf die eventuelle krebserregende Wirkung von Trichlorethylen zurückzuführen, was in den letzten Jahren zu einem moderaten Einsatz dieser Substanz geführt hat. Entsprechend sind die während dem Hochnebelereignis abgeschätzten Emissionen mit nur ca. 10 t/Jahr deutlich kleiner als für die übrigen chlorierten Lösungsmittel. Diese stimmen innerhalb der Unsicherheiten und den auch hier vorhandenen kurzfristigen Ereignissen gut mit den vom Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von 17 t/Jahr überein.

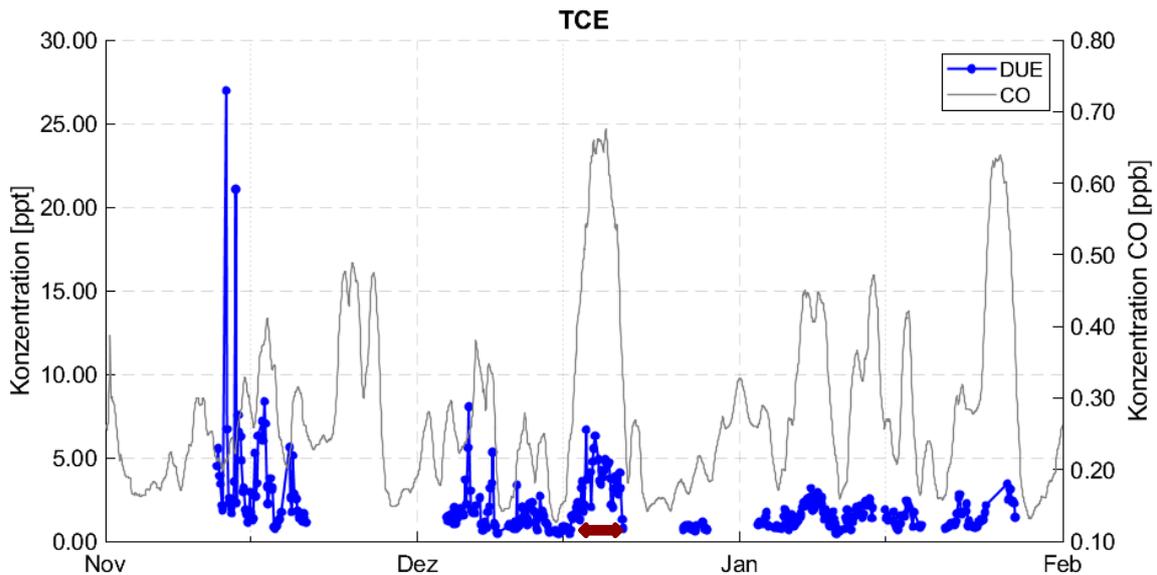


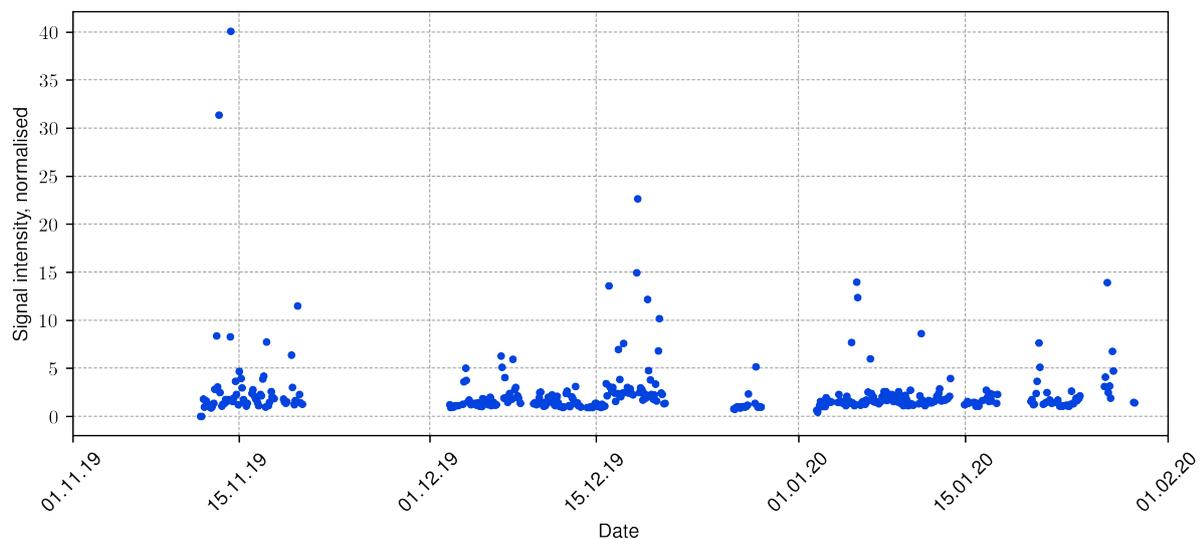
Abbildung 12: Konzentrationen von Trichlorethylen und CO in Dübendorf. Der rote Pfeil zeigt Mitte Dezember eine 5-tägige gemeinsame Konzentrationserhöhung, welche sich während einem Hochnebelereignis ereignete und die verwendet wurde um die regionalen Emissionen abzuschätzen.

## 4.13 Zusätzliche identifizierte Substanzen

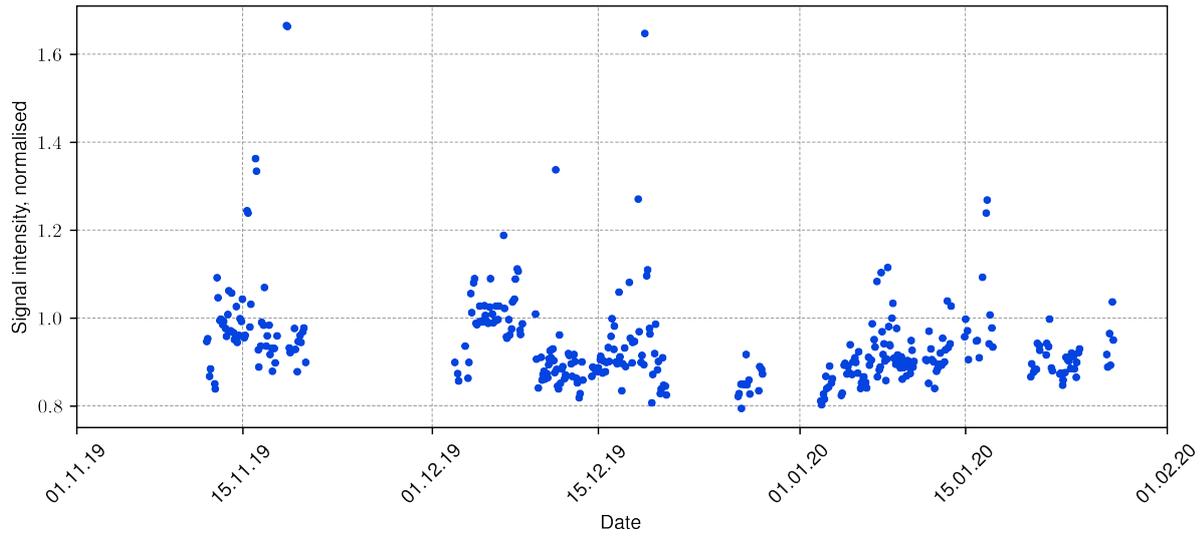
Die Empa entwickelt im Moment eine Software, mit welcher es möglich ist, unbekannte Substanzen direkt aus den APRECON-GC-ToFMS-Spektren zu identifizieren. Innerhalb von diesem Projekt wurden die Algorithmen des Programms ausgetestet und verbessert. Dabei wurden aus den GC-ToFMS-Chromatogrammen ca. 20 Peaks von unbekanntem Substanzen ausgewählt, welche praktisch immer vorhanden waren. Während Phasen mit grossen Konzentrationen konnten detaillierte Massenspektren dieser Substanzen aufgenommen werden, welche anschliessend mit Hilfe der Software auf mögliche Teilstücke von grösseren Molekülen analysiert wurden und mit vorhandenen Massenspektrumbibliotheken potentiell identifiziert wurden.

Die Zeitreihen von vier potentiell neu gefundenen Substanzen werden unten exemplarisch dargestellt. Dabei handelt es sich um halogenierte Verbindungen, welche in messbaren Konzentrationen vorlagen und welche während Verschmutzungsereignissen erhöhte Konzentrationen aufwiesen. Diese Substanzen sind potentiell von Interesse, da sie im Moment noch nicht in den weltweiten Messnetzen von AGAGE und NOAA gemessen werden. Bei den gezeigten vier Substanzen ist die Identifikation durch eine vollständige Übereinstimmung der Molekülmassen und der Massenfragmente mit denjenigen in der NIST Chemistry Webbook Datenbank abgesichert. Zusätzlich sind die Retentionszeiten bei der Gaschromatographie in einem Bereich, welcher von den Siedepunkten der Substanzen zu erwarten ist. Die nächste und endgültige Identifikationsstufe wäre, die reine Substanz zu kaufen und einen Standard herzustellen.

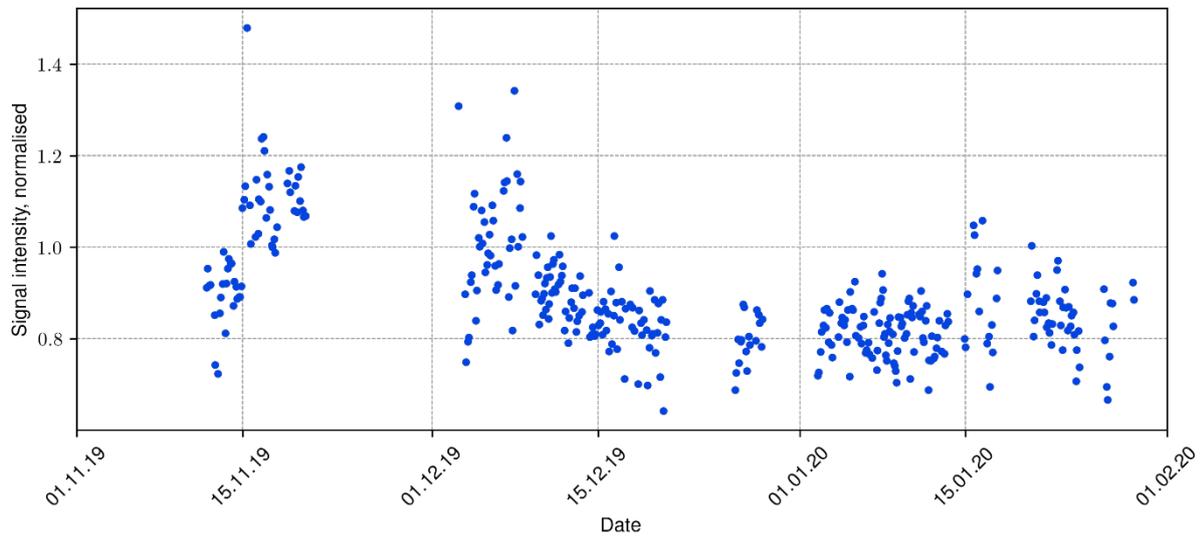
### Chlorethan (Ethylchlorid)



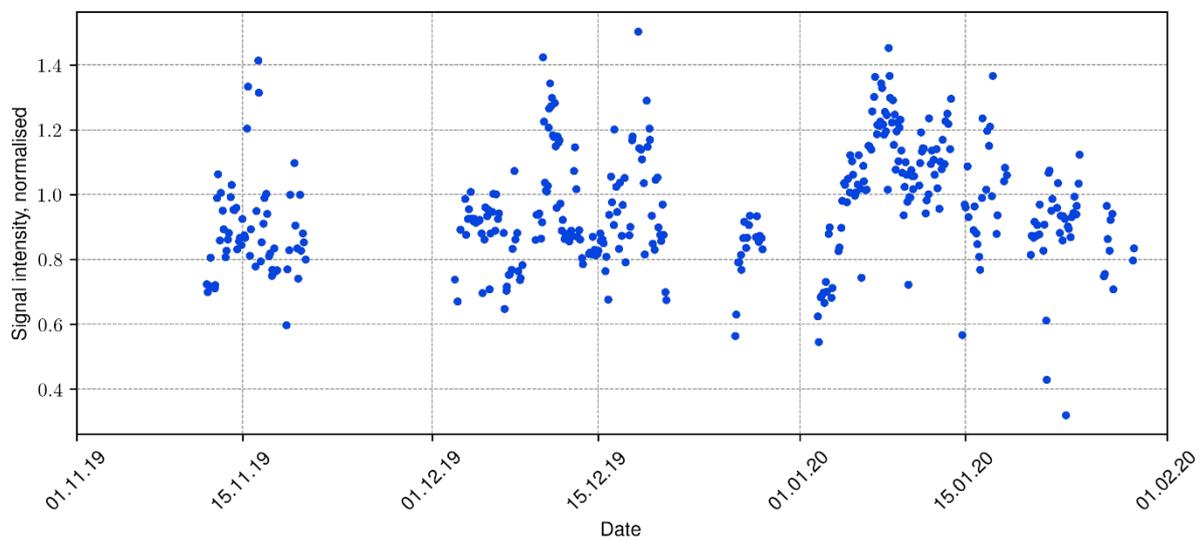
**trans-1,2-Dichlorethen**



**HCFC-225cb (C<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)**



**1,2-Dichlorpropan**



## 5 Literatur

- Balmer, J. E., Hung, H., Vorkamp, K., Letcher, R. J., & Muir, D. C. G. (2019). Hexachlorobutadiene (HCBD) contamination in the Arctic environment: A review. *Emerging Contaminants*, 5, 116–122.
- Cheng, Z., Sun, Z., Zhu, S., Lou, Z., Zhu, N., & Feng, L. (2019). The identification and health risk assessment of odor emissions from waste landfilling and composting. *Science of the Total Environment*, 649, 1038–1044.
- Chipperfield, M. P., Hossaini, R., Montzka, S. A., Reimann, S., Sherry, D., & Tegtmeier, S. (2020). Renewed and emerging concerns over the production and emission of ozone-depleting substances. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(5), 251–263.
- Draxler, R. R., Dietz, R., Lagomarsino, R. J., & Start, G. (1991). ACROSS NORTH-AMERICA TRACER EXPERIMENT (ANATEX) - SAMPLING AND ANALYSIS. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 25(12), 2815–2836.
- Fang, X. K., Park, S., Saito, T., Tunnicliffe, R., Ganesan, A. L., Rigby, M., et al. (2019). Rapid increase in ozone-depleting chloroform emissions from China. *Nature Geoscience*, 12(2), 89–93.
- Hong, A. C., Young, C. J., Hurley, M. D., Wallington, T. J., & Mabury, S. A. (2013). Perfluorotributylamine: A novel long-lived greenhouse gas. *Geophysical Research Letters*, 40(22), 6010–6015.
- Hossaini, R., Chipperfield, M. P., Montzka, S. A., Leeson, A. A., Dhomse, S. S., & Pyle, J. A. (2017). The increasing threat to stratospheric ozone from dichloromethane. *Nature Communications*, 8(1), 15962.
- Ivy, D. J., Arnold, T., Harth, C. M., Steele, L. P., Muhle, J., Rigby, M., et al. (2012a). Atmospheric histories and growth trends of C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> and C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9), 4313–4325.
- Ivy, D. J., Rigby, M., Baasandorj, M., Burkholder, J. B., & Prinn, R. G. (2012b). Global emission estimates and radiative impact of C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> and C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(16), 7635–7645.
- Kim, H., Yea, S. K., Ro, C. U., Lee, C. B., Jang, M., Lee, G., et al. (2002). Determination of atmospheric perfluorocarbon background concentrations of fL/L range at the western coastal area of Korea. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23(2), 301–308.
- Laube, J. C., Hogan, C., Newland, M. J., Mani, F. S., Fraser, P. J., Brenninkmeijer, C. A. M., et al. (2012). Distributions, long term trends and emissions of four perfluorocarbons in remote parts of the atmosphere and firn air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9), 4081–4090.
- Schlabach, M., van Bavel, B., Baz Lomba, J. A., Borgen, A., Gabrielsen, G. W., Götsch, A., et al. (2018). Screening Programme 2017 – AMAP Assessment Compounds. *NILU report 21/2018*.
- Shine, K. P., Gohar, L. K., Hurley, M. D., Marston, G., Martin, D., Simmonds, P. G., et al. (2005). Perfluorodecalin: global warming potential and first detection in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 39(9), 1759–1763.
- Straume, A. G., Dietz, R. N., Koffi, E. N., & Nodop, K. (1998). Perfluorocarbon background concentrations in Europe. *Atmospheric Environment*, 32(24), 4109–4122.
- van Drooge, B. L., Marco, E., & Grimalt, J. O. (2018). Atmospheric pattern of volatile organochlorine compounds and hexachlorobenzene in the surroundings of a chlor-alkali plant. *Science of the Total Environment*, 628–629, 782–790.
- Wang, L., Bie, P., & Zhang, J. (2018). Estimates of unintentional production and emission of hexachlorobutadiene from 1992 to 2016 in China. *Environmental Pollution*, 238, 204–212.
- Zhang, H. Y., Shen, Y. T., Liu, W. C., He, Z. Q., Fu, J. J., Cai, Z. W., & Jiang, G. B. (2019). A review of sources, environmental occurrences and human exposure risks of hexachlorobutadiene and its association with some other chlorinated organics. *Environmental Pollution*, 253, 831–840.