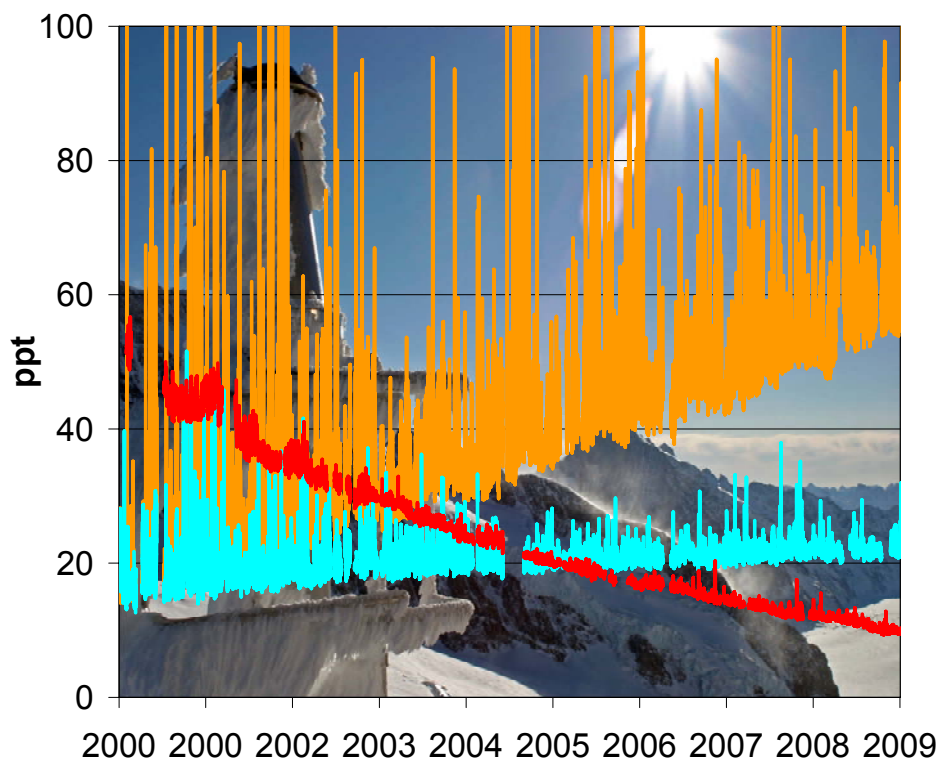


# Kontinuierliche Messung von halogenierten Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (HALCLIM-3)

Schlussbericht  
Dezember 2009



Jungfraujoch: Messungen der im Montreal-Protokoll verbotenen ozonabbauenden Substanzen 1,1,1-Trichlorethan (rot), HFCKW-141b (hellblau) und des im Kyoto Protokoll aufgenommenen Treibhausgases HFKW-134a (orange)

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Dominik Brunner  
Martin Steinbacher, Matthias Hill, Christoph Keller,  
Brigitte Buchmann

Empa Projekt-Nr: 201'203

Projekt mit finanzieller Unterstützung des BAFU



## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG – RÉSUMÉ – SUMMARY</b> .....	<b>1</b>
1.1	ZUSAMMENFASSUNG .....	1
1.2	RÉSUMÉ .....	4
1.3	SUMMARY .....	7
<b>2</b>	<b>PROJEKTZIELE</b> .....	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>ANALYSE DER HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASE AUF DEM JUNGFRAUJOCH</b> .....	<b>10</b>
3.1	EUROPÄISCHE MESSUNGEN VON HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASEN .....	10
3.1.1.	<i>Jungfrauoch</i> .....	10
3.1.2.	<i>Stationen des europäischen SOGE Netzwerkes</i> .....	11
3.2	KONZENTRATIONEN UND TRENDS DER AUF DEM JUNGFRAUJOCH GEMESSENEN HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASE.....	12
3.3	DATENREIHEN IM VERGLEICH MIT ÜBRIGEN EUROPÄISCHEN HINTERGRUNDSTATIONEN .....	16
3.3.1.	<i>Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs)</i> .....	16
3.3.2.	<i>Perfluorierte Verbindungen</i> .....	21
3.3.3.	<i>Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und Halone</i> .....	22
3.3.4.	<i>Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs)</i> .....	24
3.3.5.	<i>Chlorierte Lösungsmittel</i> .....	26
3.3.6.	<i>CH<sub>3</sub>Br (Methylbromid) und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (Sulfurylfluorid)</i> .....	27
3.3.7.	<i>Kurzlebige FCKWs</i> .....	29
3.3.8.	<i>Stickstofftrifluorid (NF<sub>3</sub>)</i> .....	30
<b>4</b>	<b>MODELLIERUNG DER ANTHROPOGENEN EMISSIONEN</b> .....	<b>31</b>
4.1	ABSCHÄTZUNG DER SCHWEIZER EMISSIONEN .....	31
4.1.1.	<i>Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase (HFKWs/PFKWs)</i> .....	33
4.1.2.	<i>Ozonzerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen</i> .....	37
4.1.3.	<i>Chlorierte Lösungsmittel</i> .....	39
4.1.4.	<i>Vergleich der Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase (CO<sub>2</sub> normiert)</i> .....	39
4.2	ABSCHÄTZUNG VON EUROPÄISCHEN QUELLEN (EU-15) .....	41
4.2.1.	<i>Bestimmung der Hintergrundkonzentration von atmosphärischen Spurenstoffen mittels robuster lokaler Regression</i> .....	41
4.2.2.	<i>Europäische Emissionsabschätzung (EU-15)</i> .....	42
4.2.3.	<i>Abschätzung potentieller europäischer Quellgebiete</i> .....	44
4.2.4.	<i>Europäische Emissionsabschätzung mittels Radon (Dissertation Chr. Keller, Empa)</i> .....	50
4.3	AUSWIRKUNG DES MONTREAL-PROTOKOLLS AUF DIE STRAHLUNGSBILANZ .....	51

<b>5</b>	<b>ZUSÄTZLICHE TREIBHAUSGAS – MESSUNGEN .....</b>	<b>55</b>
5.1	KONTINUIERLICHE MESSUNGEN VON METHAN (CH <sub>4</sub> ) UND LACHGAS (N <sub>2</sub> O).....	55
<b>6</b>	<b>PUBLIKATIONEN IN HALCLIM-3 (2006-09).....</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>GEPLANTE AKTIVITÄTEN INNERHALB VON HALCLIM-4 (2009-12) .....</b>	<b>61</b>
<b>8</b>	<b>APPENDIX .....</b>	<b>62</b>
8.1	ANALYTISCHE DETAILS DER MESSUNGEN .....	62
8.2	MEDUSA GC-MS MESSUNGEN AUF DEM JUNGFRAUJOCH.....	64
8.3	KALIBRATION, MESSPRÄZISIONEN UND DATENVERFÜGBARKEIT .....	67
8.4	METHODE ZUR ABSCHÄTZUNG DER SCHWEIZER EMISSIONEN (MIT CO ALS TRACER) .....	72
8.5	MESSUNGEN UND EMISSIONSABSCHÄTZUNGEN FÜR CHINA.....	76
8.6	GLOSSAR.....	77

# 1 Zusammenfassung – Résumé – Summary

## 1.1 Zusammenfassung

Fluorierte, chlorierte und bromierte organische Verbindungen werden unter dem Begriff halogenierte Kohlenwasserstoffe zusammengefasst. Alle halogenierten Kohlenwasserstoffe tragen als Treibhausgase zur Klimaerwärmung bei. Die chlorierten und bromierten organischen Verbindungen sind zusätzlich für den Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre verantwortlich. Im Montreal Protokoll zum Schutz der Ozonschicht wurden die ozonabbauenden Substanzklassen der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs), der langlebigen bromierten organischen Verbindungen (Halone, Methylbromid) sowie der chlorierten Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) und 1,1,1-Trichlorethan ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) weltweit verboten. Die Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs), die als Ersatzprodukte gedient haben, sind inzwischen in den Industrieländern ebenfalls verboten und werden auch in den Entwicklungsländern mehrheitlich durch nicht-ozonschädigende Fluorkohlenwasserstoffe (FKWs) ersetzt. Da alle diese halogenierten organischen Verbindungen als potente Treibhausgase zur Klimaerwärmung beitragen, sind die nicht im Montreal Protokoll reglementierten fluorierten Verbindungen Bestandteil des Kyoto-Protokolls.

Halogenierte organische Substanzen werden auf dem Jungfraujoch seit dem Jahr 2000 kontinuierlich mit einem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GCMS) gemessen. Im Jahr 2008 wurde das bestehende System durch eine neu entwickelte Aufkonzentriereinheit (Medusa) erweitert, mit welcher nun alle wichtigen halogenierten Treibhausgase gemessen werden können. Dadurch konnte auch die Messqualität für die bereits seit 2000 gemessenen Substanzen erheblich verbessert werden, so dass die Analyse der im Montreal-Protokoll oder Kyoto-Protokoll geregelten halogenierten Stoffe mit genügender Genauigkeit erfolgen kann.

Die im Montreal-Protokoll verbotenen FCKWs, Halone und langlebigen chlorierten Lösungsmittel weisen auf dem Jungfraujoch eine kontinuierliche Abnahme der grossräumigen Hintergrundkonzentration auf. Für die Ersatzprodukte der ersten Generation, die HFCKWs, steigen die Konzentrationen der in Kälteanlagen und Schaumstoffen eingesetzten Substanzen immer noch an. Vergleicht man die aktuellen Konzentrationen der im Montreal-Protokoll reglementierten Substanzen mit den hypothetisch zu erwartenden (ohne Montreal-Protokoll-Verpflichtungen) zeigt sich, dass das Protokoll einen positiven Beitrag leisten konnte und das nicht nur in Bezug auf die Verringerung des stratosphärischen Ozonabbaus, sondern auch im Hinblick auf die Verminderung der Klimaerwärmung. Für das ebenfalls im Montreal-Protokoll limitierte Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), welches zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt wird, konnte in Übereinstimmung mit anderen europäischen Messstationen ein deutlicher Rückgang sowohl der Basis- als auch der Spitzenkonzentrationen festgestellt

werden. Dies deutet auf einen geregelten Ausstieg des Gebrauchs der Substanz sowohl in Europa als auch weltweit hin. Für eine der Ersatzsubstanzen, das Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ), wurden auf dem Jungfraujoch erhöhte Konzentrationen bei Luftanströmung aus verschiedenen Gegenden Europas festgestellt, welche einerseits aus der Herstellung und andererseits aus deren Verwendung in Häfen stammen könnten.

Bei den HFKWs, welche für die Ozonschicht nicht mehr schädlich sind, aber als starke Treibhausgase wirken, steigen die Hintergrundkonzentrationen kontinuierlich an. Dieser Anstieg der Hintergrundbelastung wird zusätzlich überlagert durch sehr hohe Konzentrationspitzen. Das wichtigste HFKW ist das hauptsächlich in Kälteanlagen und mobilen Kühlanlagen (Autos) eingesetzte HFKW-134a. In den letzten Jahren ist jedoch die prozentuale Zunahme bei den anderen häufig eingesetzten HFKWs (125, 152a, 365mfc) grösser, wodurch deren Wichtigkeit zunehmen wird.

Mit der in 2008 eingesetzten neuen Medusa konnten erstmals auf dem Jungfraujoch alle bekannten halogenierten organischen Treibhausgase analysiert werden. Dabei ist insbesondere das bisher nicht gemessene  $\text{CF}_4$ , mit einer atmosphärischen Lebensdauer von 50'000 Jahren, hervorzuheben. Dieses weist auf dem Jungfraujoch, in Übereinstimmung mit anderen Hintergrundstationen, einen geringen positiven Trend auf. Zusätzlich können die vollständig fluorierten Verbindungen PFKW-116 ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ), PFKW-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ) und  $\text{SF}_6$  mit einer verbesserten Genauigkeit analysiert werden. Ebenfalls neu analysiert wird das im Kyoto-Protokoll aufgeführte HFKW-143a, das zurzeit eine Hintergrundkonzentration von ca. 10 ppt aufweist und stark am Ansteigen ist. Mit der neuen Aufkonzentriereinheit verbesserte sich auch die Bestimmung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie Ethan und Benzol, die als Tracer für atmosphärenchemische Prozesse benutzt werden.

Die höchsten Konzentrationen der halogenierten organischen Substanzen werden auf dem Jungfraujoch bei Südföhneinfluss gemessen. Die potentielle Emissionsquelle könnte die dicht besiedelte Po-Ebene sein. Zeitweise können auch Emissionen aus anderen Industriegebieten in Deutschland, Frankreich, den Beneluxländern und Spanien auf dem Jungfraujoch beobachtet werden.

Die Schweizer HFKWs- und  $\text{SF}_6$ -Emissionen des offiziellen Treibhausgas-Reporting an das UNFCCC werden mit Hilfe von Inventardaten abgeschätzt. Diese Angaben werden mit unabhängigen Abschätzungen verglichen, welche auf Messungen vom Jungfraujoch während Perioden mit Luftmassentransport aus dem Schweizer Mittelland beruhen. Die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen der HFKWs sind tendenziell etwas höher als die Emissionen aus dem Inventar.

Die ab 2005 auf dem Jungfraujoch kontinuierlich gemessenen Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) fügen sich sehr gut in die Daten der globalen Netzwerke ein und liefern wichtige Informationen zu deren Hintergrundbelastung in der freien Troposphäre über Europa.

Interessanterweise konnte der an anderen Stationen im Jahre 2007 festgestellte Trendanstieg für Methan erst mit einer zeitlichen Verzögerung auf dem Jungfrauoch festgestellt werden, was auf eine spezielle grossräumige Beeinflussung der Station hinweist.

Die erfolgreiche Zusammenarbeit mit den 3 anderen europäischen Hintergrundsstationen in Mace Head (Irland), Ny-Ålesund (Spitzbergen, Norwegen) und Monte Cimone (Italien) im SOGE-Netzwerk wird es zukünftig erlauben die europäischen Emissionen gemeinsam abzuschätzen. Die Aktivitäten der Empa führten zu einem Kooperationsvertrag mit dem weltweit führenden AGAGE-Netzwerk zur Bestimmung der halogenierten organischen Substanzen. Damit ist die strategisch wichtige Zusammenarbeit im Bereich der Kalibrationssskalen, der Datenanalyse, und gemeinsamen Publikationen langfristig verankert. Die Empa wird 2009 im Rahmen von bilateralen Projekten Ny-Ålesund auf Spitzbergen und eine Station in China (Shangdianzi, 100 km nördlich von Peking) mit dem neuen Medusa-System ausstatten.

Die aus europäischen Quellen stammenden Emissionen der halogenierten Treibhausgase werden im HALCLIM-Projekt relativ zu denjenigen von Kohlenmonoxid (CO) abgeschätzt. Im Rahmen des SNF-Projektes LEMURE wird neu versucht, die Emissionen mit Hilfe des natürlichen Tracers Radon-222 zu bestimmen. Dies hätte den Vorteil, dass die Emissionen unabhängig von der anthropogenen Belastung von CO erhoben werden können. Die Abschätzung von wichtigen europäischen Quellregionen basiert auf der Verknüpfung von erhöhten Konzentrationen mit den dazugehörigen Trajektorien. Dafür wurden ab 2008 neu Analysefelder des COSMO-Modells der Meteoschweiz verwendet (anstatt Vorhersagefeldern), und die Herkunft der Luftmassen konnte über 4 Tage statt nur 2 Tage rückwärts verfolgt werden. Dies führt zu einer genaueren Bestimmung der Quellregionen und einem grösseren Einzugsgebiet mit einer höheren räumlichen Auflösung in Europa.

Dübendorf, Dezember 2009

Der Projektleiter



Dr. S. Reimann

Die Abteilungsleiterin



Dr. B. Buchmann

## 1.2 Résumé

Les composés organiques fluorés, chlorés et bromés, que l'on réunit sous l'appellation générique d'hydrocarbures halogénés, sont des gaz à effet de serre qui contribuent en tant que tels au réchauffement climatique. Les composés organiques chlorés et bromés sont en plus responsables de l'appauvrissement de la couche d'ozone de la stratosphère. Le protocole de Montréal sur la protection de la couche d'ozone a interdit au niveau mondial les composés destructeurs de la couche d'ozone que sont les chlorofluorocarbures (CFC), les composés organiques bromés persistants (halons, bromure de méthyle) ainsi que les solvants chlorés que sont le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ) et le 1,1,1-trichloréthane ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ). Les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) utilisés par la suite comme substances de remplacement ont entre temps été interdits dans les pays industrialisés et ont été remplacés par des hydrofluorocarbures (HFC) non appauvrissant la couche d'ozone dans la plupart des pays en voie de développement aussi. Comme tous ces composés organiques halogénés sont de puissants gaz à effet de serre, les composés fluorés qui n'étaient pas réglementés dans le protocole de Montréal l'ont été depuis dans le protocole de Kyoto.

Depuis l'an 2000, les composés organiques halogénés sont mesurés en continu par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS) au Jungfraujoch. En 2008, le système de mesure existant a été complété par un nouveau dispositif concentrateur (Medusa) qui permet de mesurer maintenant tous les gaz halogénés à effet de serre importants. Ce dispositif améliore de plus notablement la qualité des mesures des substances mesurées depuis l'année 2000 et assure ainsi une précision suffisante à l'analyse des composés halogénés réglementés dans les protocoles de Montréal et de Kyoto.

Au Jungfraujoch, on constate une diminution constante des concentrations de fonds des CFC, des halons et des solvants chlorés persistants interdits par le protocole de Montréal. Pour leurs substances de remplacement de la première génération que sont les HCFC, les concentrations de ces substances utilisées dans les installations de réfrigération et de climatisation ainsi que dans les mousses polymères continuent toujours à augmenter. La comparaison des concentrations actuelles des substances réglementées par le protocole de Montréal avec les concentrations hypothétiques auxquelles on aurait dû s'attendre sans les engagements pris par ses signataires, montre que ce protocole a eu une action positive et cela non seulement pour ce qui est de la réduction de l'appauvrissement de la couche d'ozone mais aussi sur le ralentissement du réchauffement climatique. Pour le bromure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), un produit phytosanitaire dont l'utilisation est aussi limitée par le protocole de Montréal, on constate là aussi, et cela en accord avec d'autres stations de mesure européennes, une nette diminution tant des concentrations de base que des concentrations de pointe. Un signe du renoncement concerté à l'utilisation de cette substance tant sur le



plan européen que mondial. Pour une de ses substances de remplacement, le fluorure de sulfuryle ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ), on constate au Jungfraujoch une augmentation des concentrations dans les masses d'air provenant de différentes régions d'Europe, augmentation qui pourrait avoir pour origine d'une part les sites de production de cette substance et d'autre part son utilisation dans les ports maritimes

Pour les HFC, qui ne portent pas atteinte à la couche d'ozone mais qui sont de puissants gaz à effet de serre, les concentrations de fond sont en constante augmentation. A cette augmentation de la concentration de fond viennent encore se superposer des pointes de concentration très élevées. Le HFC le plus répandu est le HFC-134a qui s'utilise principalement dans les installations frigorifiques et les installations de climatisation mobiles (voitures). Toutefois, ces dernières années, l'augmentation relative des autres HFC fréquemment utilisés (125, 152a, 365mfc) est plus élevée et leur importance va ainsi augmenter.

Avec le nouveau concentrateur Medusa mis en service en 2008, il est désormais possible de mesurer au Jungfraujoch tous les gaz halogénés à effet de serre connus. Et parmi ceux-ci il faut relever en particulier le  $\text{CF}_4$  qui n'était pas mesuré jusqu'ici et dont la durée de vie atmosphérique atteint 50'000 ans. Au Jungfraujoch, tout comme sur d'autres stations de mesure de fond, les concentrations de cette substance sont en légère augmentation. En plus de cela, Medusa améliore la précision de l'analyse des composés perfluorés que sont le PCF-116 ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ), le PCF-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ) et  $\text{SF}_6$ . Est également mesuré pour la première fois ici le HFC-143a mentionné dans le protocole de Kyoto et dont la concentration de fond, actuellement d'environ 10 ppt, est nettement à la hausse. Cette nouvelle unité concentratrice améliore aussi la détermination des hydrocarbures volatils tels que l'éthane et le benzène souvent utilisés comme traceurs des processus chimiques atmosphériques.

Au Jungfraujoch, les concentrations les plus élevées des composés organiques halogénés apparaissent lors des situations de foehn du sud, avec pour source potentielle d'émission la plaine du Pô fortement peuplée. Par périodes, les émissions d'autres régions industrielles d'Allemagne, de France, des pays du Bénélux et d'Espagne peuvent aussi s'observer au Jungfraujoch.

Les émissions suisses de HFC et de  $\text{SF}_6$  indiquées dans les rapports officiels sur les gaz à effet de serre à l'attention de la CCNUCC sont estimées à l'aide de données d'inventaires des émissions. Ces indications sont comparées avec des estimations indépendantes reposant sur des mesures au Jungfraujoch durant des périodes où règnent des transports de masses d'air en provenance du Plateau suisse. Les émissions de HFC estimées à partir des mesures réalisées sur le Jungfraujoch sont de façon tendancielle plus élevées que celles obtenues à partir des inventaires des émissions.

Les mesures du méthane (CH<sub>4</sub>) et du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) réalisées en continu depuis 2005 au Jungfraujoch s'intègrent très bien dans les données du réseau de mesure global et fournissent des informations précieuses sur la pollution de fond par ces substances dans la troposphère libre en Europe. Il est intéressant de relever que les tendances à la hausse du méthane constatées sur d'autres stations en 2007 n'ont été enregistrées qu'avec un décalage temporel sur le Jungfraujoch, ce qui indique que cette station est soumise à une influence à grande échelle particulière.

Le succès de la collaboration engagée avec les trois autres stations européennes de mesure de la pollution de fond à Mace Head (Irlande), Ny-Ålesund (Spitzberg, Norvège) et Monte Cimone (Italie) dans le réseau SOGE permettra à l'avenir d'estimer en commun les émissions européennes. Les activités de l'Empa ont de plus conduit à la conclusion d'un accord de coopération avec le réseau mondial AGAGE sur la détermination des composés organiques halogénés, assurant ainsi une collaboration à long terme stratégiquement importantes dans le domaine des échelles de calibration, de l'analyse des données et de publications communes. En 2009, dans le cadre de projets bilatéraux, l'Empa assurera l'équipement de la station de Ny-Ålesund en Norvège et d'une station en Chine à Shangdianzi, à 100 km au nord de Pékin, avec son nouveau système Medusa.

Dans le projet HALCLIM, les émissions des gaz halogénés à effet de serre sont estimées relativement à celles du monoxyde de carbone (CO). Le nouveau projet LEMURE du FNS tentera de déterminer ces émissions à l'aide du traceur naturel qu'est le radon-222. Ceci aurait pour avantage de pouvoir déterminer ces émissions indépendamment de la pollution anthropogène par le CO. L'estimation des régions sources européennes importantes repose sur la mise en relation des concentrations élevées avec les trajectoires correspondantes des masses d'air. Pour cela, on utilise depuis 2008 les champs analytiques du modèle COSMO de MétéoSuisse (au lieu de champs prévisionnels) et la provenance des masses d'air peut être retracée sur 4 jours au lieu de 2 seulement jusqu'ici. Ceci assure une détermination plus précise des régions sources et un élargissement de la zone couverte avec une résolution spatiale plus élevée en Europe.

### 1.3 Summary

Fluorinated, chlorinated and brominated organic compounds are summed under the generic term halocarbons. All halocarbons are greenhouse gases and add to global warming. Chlorinated and brominated halocarbons are in addition responsible for the depletion of the stratospheric ozone layer. In the Montreal Protocol “on Substances That Deplete the Ozone Layer” the ozone-depleting chlorofluorocarbons (CFCs), the brominated halones and methyl bromide and the long-lived chlorinated solvents carbons tetrachloride ( $\text{CCl}_4$ ) and 1,1,1-trichloroethane ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) were forbidden world-wide. The hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), which have been used as replacement compounds, are already forbidden in the industrial countries and are also replaced in developing countries mostly by non-ozone depleting hydrofluorocarbons (HFCs). As all individual halocarbons are potent greenhouse gases and add to the climate change, those substances which are not yet covered within the Montreal Protocol are subject to the Kyoto Protocol.

Halocarbons are measured at the Jungfraujoch continuously by gas chromatography-mass spectrometry (GCMS) since the year 2000. In 2008 the existing system has been upgraded by a newly developed preconcentration unit (Medusa), with which all important halogenated greenhouse gases can be measured. With this new system also the quality of the substances measured since 2000 could be improved, so that the substances included in both the Montreal Protocol and the Kyoto Protocol can be analysed with a sufficient precision.

CFCs, halones and long-lived chlorinated solvents, which are banned from usage in the Montreal Protocol, show a continuous decline of the continental background concentrations. For the HCFCs (their first-generation substitutes) concentration are still increasing due to their emissions from refrigeration and foams. When actual concentrations for these ozone-depleting substances are compared to those which theoretically would have been expected without the Montreal Protocol, a positive influence of the Protocol is obvious, not only in view of the stratospheric ozone depletion but also for the abatement of climate changes. For methyl bromide ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), which has been used as fumigants in pest control, in accordance with other European measurements sites a decline in both the baseline concentration and in the extent of pollution events could be observed at Jungfraujoch. This demonstrates the phasing out of this compound in Europe and in the rest of the world. For sulfuryl fluoride ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ), which is used as a substitute of  $\text{CH}_3\text{Br}$ , enhanced concentrations have been detected at Jungfraujoch from different European regions, tentatively indicating emissions from production units and from usage as fumigant in ports.

For the HFCs, which do not deplete the ozone layer, but which are potent greenhouse gases, background concentrations are increasing continuously. This increase in the baseline concentration is superimposed by high peak concentrations. The most important HFC is

HFC-134a, which is mainly used as refrigerant in air conditioning for stationary and mobile (i.e. cars) use. However, in the recent past the percental increase in other important HFCs (i.e. 125, 152a, 365mfc) has been higher, which points to their increasing importance.

With the Medusa system used since 2008, for the first time ever all known halogenated greenhouse gases could be analysed at Jungfraujoch. Thereby the newly analysed  $\text{CF}_4$  with an atmospheric lifetime of 50'000 years has to be highlighted. It shows a small positive trend, in accordance with other background sites in the world. In addition the Medusa system allows to analyse the other perfluorinated compounds (i.e. PFC-116 ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ), PFC-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ),  $\text{SF}_6$ ) with a higher precision. Furthermore, HFC-143a (regulated in the Kyoto Protocol and mainly used as a cooling agent) is newly analysed and shows a background concentration of around 10 ppt and a considerable positive trend. Lastly, also the analysis of the volatile organic compounds (e.g. ethane, benzene) has been improved by the Medusa system, which enhances the possibilities to use these compounds as tracers for atmospheric chemical process studies.

The highest concentrations at Jungfraujoch are normally measured when the meteorological situation is dominated by a strong adiabatic wind system from the south ("Südföhn"). The potential sources could be located in the densely populated Po-valley. Sometimes also emissions from other industrial areas in Germany, France, the Benelux countries and Spain can be observed at Jungfraujoch.

Swiss emissions of HFCs and  $\text{SF}_6$ , which are submitted to the UNFCCC, are estimated by inventory data. These figures can be compared with estimations of Swiss emissions from periods when Jungfraujoch is under the influence of air masses from the Swiss Plateau. Emissions estimated from Jungfraujoch are mostly somewhat higher than those from the inventory.

Methane and nitrous oxide, which have been measured at Jungfraujoch since 2005 are matching data from the global network for these compounds and provide important information about the background concentration in the free troposphere above Europe. Interestingly the increase of  $\text{CH}_4$  in 2007 seen at other global sites could only be seen at Jungfraujoch with a certain time lag, which stresses the special situation of Jungfraujoch.

In the future the successful cooperation of Jungfraujoch with the 3 other European background sites in Mace Head (Ireland), Ny-Ålesund (Spitsbergen, Norway) and Monte Cimone (Italy) in the SOGE network will be used to estimate European emissions in a common approach. Furthermore, the activities of Empa at Jungfraujoch were recognized by the world-leading AGAGE network and a contract for co-operation was signed. This leads to a long-term collaboration in the fields of calibration scale, data analysis and common publication. Furthermore, in the course of bilateral agreements Empa will provide Ny-Ålesund

in Spitsbergen and a Chinese station (Shangdianzi, 100 km North of Beijing) with a new Medusa system.

The estimation of European sources at Jungfraujoch is normally calculated relatively to simultaneously measured carbon monoxide (CO). In the LEMURE project, supported by the Swiss Science Foundation (SNF), it is attempted to estimate emissions using the natural tracer radon-222. This has the advantage that emissions can be estimated independently from the anthropogenic CO. The assessment of important European sources regions is based on linking elevated concentrations with simultaneously arriving trajectories. Since 2008 trajectories are calculated by the newly available COSMO-MeteoSwiss analysis fields instead of forecast fields and the origin of the air masses can be backtracked for 4 days instead of only 2 days. This leads to a more precise assessment of the source regions and a larger area of influence with a higher spatial resolution in Europe.

## **2 Projektziele**

Das Projekt HALCLIM-3 basiert auf der Entwicklung der Messtechnik und Analysemethoden, welche im HALCLIM-1 und HALCLIM-2 auf dem Jungfraujoch eingeführt wurden.

Mit Hilfe des dreijährigen HALCLIM-3 Projektes zur kontinuierlichen Messung der halogenierten Treibhausgase sollten folgende Ziele erreicht werden:

1. Erstellung und Analyse von Datenreihen halogener Treibhausgase.
2. Jährliche Abschätzung der Schweizerischen Emissionen und der europäischen Quellregionen.
3. Absicherung der Methode zur Abschätzung der Schweizerischen Emissionen zur immissionsseitigen Plausibilisierung des nationalen Emissionsinventars.
4. Erfassen dominanter europäischer Quellregionen mit Hilfe von räumlichen Modellen (Trajektorienstatistik, Partikelmodell).
5. Abklärung zur Überführung der Messungen auf dem Jungfraujoch in ein dem NABEL angelehntes Langzeit-Monitoring.

### 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 Mönch und Jungfrau. Auf Grund der erhöhten Lage ist die Station weitgehend durch unbelastete Luftmassen beeinflusst. Zeitweise gelangen dennoch durch den Transport von Luft aus tieferen Lagen anthropogene Spurengase aus regionalen und europäischen Quellen bis zur Höhe des Jungfraujochs.

Seit Januar 2000 werden auf dem Jungfraujoch die Konzentrationen von halogenierten Spurengasen und flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen ( $C_4$ - bis  $C_7$ -VOCs) kontinuierlich gemessen. Zwischen 2000 und 2008 wurden die Verbindungen mit dem Adsorption-Desorption System (ADS) aus 2 Liter Luft an einem mehrphasigen Adsorbens aufkonzentriert, thermisch desorbiert und mit einem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GCMS) analysiert (Abb. 1 und Appendix). Ca. alle 4 Stunden wurde eine Luftprobe analysiert und mit einer Standardluft kalibriert.

Seit 2008 werden die halogenierten organischen Verbindungen mit dem neu im AGAGE Netzwerk entwickelten MEDUSA System analysiert (Abb. 1 und Appendix). Bei der MEDUSA wird eine sich im Hochvakuum befindliche Kupferplatte elektrisch auf  $-170\text{ °C}$  gekühlt. Auf der Kupferplatte sind Stahlleitungen fixiert, in welchen sich das Adsorbens befindet. Nach der Adsorption der halogenierten Verbindungen werden die Leitungen wie bei der ADS elektrisch geheizt, die Substanzen desorbiert und mittels GCMS analysiert. Das neue MEDUSA System hat gegenüber dem alten ADS System zwei wesentliche Vorteile.

1. Durch die tieferen Temperaturen können auch sehr flüchtige Substanzen vollständig zurückgehalten werden und es kommt innerhalb der Trap nicht mehr zu Adsorption von Substanzen auf zwei unterschiedlichen Phasen, was zu einer schlechten Desorption führte. Damit kann nun mit der MEDUSA auch das sehr flüchtige  $CF_4$  analysiert werden. Zudem können  $SF_6$ , PFKW-116 ( $C_2F_6$ ) und die FCKWs mit einer deutlich verbesserten analytischen Genauigkeit gemessen werden.
2. Durch die Optimierung der chromatographischen Trennung kann mit der MEDUSA alle 2 Stunden eine Messung durchgeführt werden, was einer Verdoppelung der Messfrequenz bedeutet (im Gegensatz zu alle 4 h mit der ADS). Durch die verbesserte Chromatographie können nun die wichtigen HFKWs 23, 32 und 143a analysiert werden, welche als Treibhausgase im Kyoto Protokoll aufgeführt sind.

Die Kalibrationsskala bezieht sich weiterhin entweder auf Standards, welche im weltweiten AGAGE-Messnetz (*Advanced Global Atmospheric Gases Experiment*) verwendet werden (UB-98, Universität Bristol; SIO-05, Scripps Institution of Oceanography), auf selbst

produzierte Standards (Empa-2003/2005, für erst seit kurzem von der Industrie hergestellte HFKWs), oder auf Standards von NPL (Grossbritannien) für die VOCs.

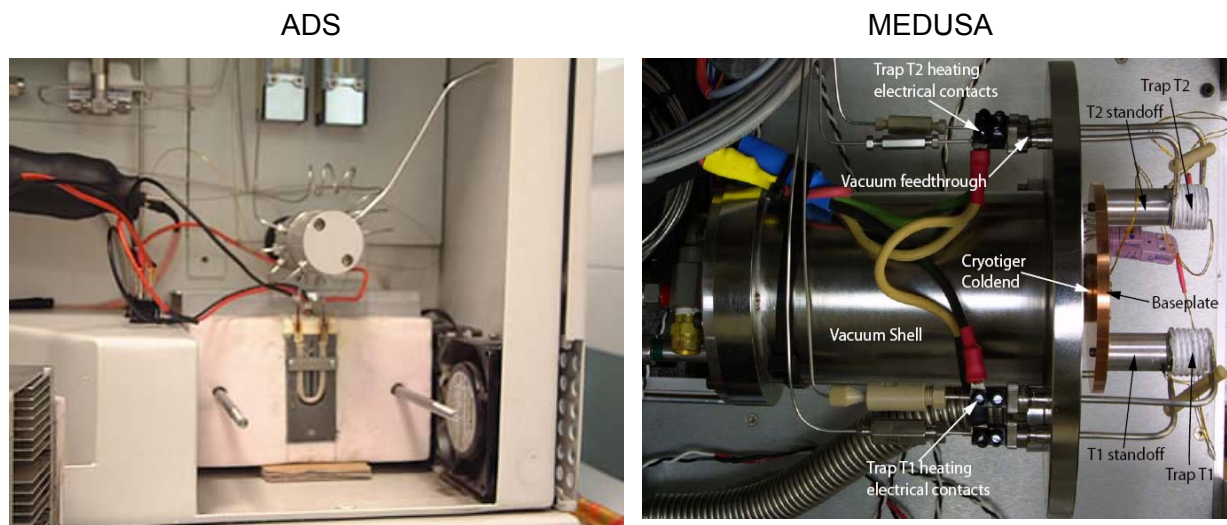


Abb. 1: Details der von 2000-2008 eingesetzten ADS Einheit und der seit 2008 verwendeten MEDUSA Einheit (Abdeckungen entfernt).

### 3.1.2. Stationen des europäischen SOGE Netzwerkes

Halogenierte Treibhausgase werden in Europa an 3 weiteren Stationen innerhalb des SOGE (System for Observation of Halogenated Greenhouse Gases) – Netzwerkes kontinuierlich gemessen (Abb. 2). Die Station in Mace Head (Irland) ist eine globale Hintergrundstation im Nordwesten Europas und stellt das Bindeglied zum globalen AGAGE-Messnetz dar. Ähnlich wie auf dem Jungfrauoch sind Messungen in Mace Head durch zwei unterschiedliche Luftmassen geprägt. Einerseits wird saubere und für die Nordhemisphäre repräsentative Hintergrundluft vom Atlantik an die Station transportiert, und andererseits findet periodisch eine Anströmung über den europäischen Kontinent statt, die zu erhöhten Konzentrationen der halogenierten Treibhausgase führt. Die Station Ny-Alesund in Spitzbergen (Norwegen) befindet sich im Winter oftmals im Einfluss der stabilen arktischen Troposphäre und weist von allen SOGE Stationen die geringste Beeinflussung durch anthropogene Emissionen auf. Die Station auf dem Monte Cimone (Italien) ist wie das Jungfrauoch eine Hochgebirgsstation. Wegen der vergleichsweise tiefen Lage ist sie jedoch häufiger als das Jungfrauoch von den umliegenden norditalienischen Industriezentren (Genua, Mailand und Turin) beeinflusst.

Das SOGE Netzwerk ist als "associated partner" Teil der weltumspannenden Netzwerke von AGAGE und des NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*). Ebenfalls

den Status von "associated partner" haben das NIES (Japan) mit der Station Hateruma, das SNU (Südkorea) mit der Station Gosan und das CAMS (China) mit der Station Shangdianzi (Abb. 2).

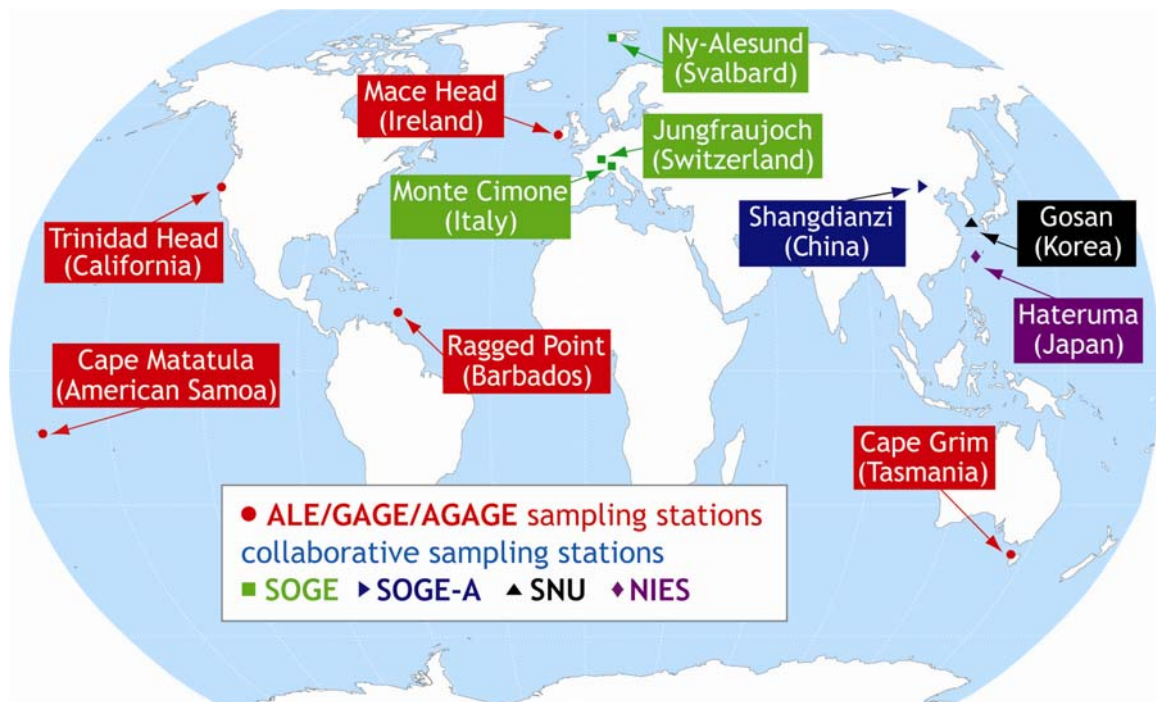


Abb. 2: Weltweite kontinuierliche Messungen zur Analyse der Nicht-CO<sub>2</sub> Treibhausgase. SOGE (System for Observation of Halogenated Greenhouse Gases in Europe); AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment), NIES (National Institute for Environmental Studies, Japan); übrige: Gosan (Korea), Shangdianzi (China – SOGE-A).

### 3.2 Konzentrationen und Trends der auf dem Jungfrauoch gemessenen halogenierten Treibhausgase

In der Tab. 1 sind die auf dem Jungfrauoch gemessenen halogenierten Treibhausgase, deren Hintergrundkonzentrationen und deren Veränderungen in den letzten 4 Jahren (2005-08) in der Atmosphäre aufgeführt. Zusätzliche Informationen wie atmosphärische Lebensdauer, Treibhausgaspotential oder Verwendung sind zur Einschätzung der Wichtigkeit der Substanzen aufgeführt.

Für die extrem langlebigen perfluorierten Verbindungen ist bei den Hintergrundkonzentrationen ein anhaltender Anstieg von mehreren Prozenten für SF<sub>6</sub>, PFKW-116 und PFKW-218 festzustellen. Absolut gesehen ist aber der Anstieg für CF<sub>4</sub> am grössten (0.7 ppt/Jahr). Während für die ersteren 3 Substanzen die anthropogenen Quellen dominieren, ist etwa die Hälfte der ~80 ppt von CF<sub>4</sub> in der Atmosphäre natürlichen Ursprungs (Verwitterung von Gestein). Die absolute Anstiegsrate für alle vier gemessenen Substanzen ist über die letzten Jahre konstant geblieben, was wegen der langen Lebenszeit bedeutet, dass die globalen Quellstärken auch konstant geblieben sind.



Die FCKWs zeigen mit Ausnahme des neu gemessenen FCKW-13 (leichter Anstieg) und FCKW-115 (konstant) abnehmende atmosphärische Konzentrationen. Während über die letzten 10 Jahre 1,1,1-Trichlorethan ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) bei der Reduktion des atmosphärischen Chlorgehalts (als Indikator für den stratosphärischen Ozonabbau) dominiert hat, nehmen nun FCKW-11 und FCKW-12 diese Rolle ein (Abb. 3). Für diese beiden Substanzen existiert immer noch ein interhemisphärischer Gradient, weshalb immer noch signifikante Quellen in der Nordhemisphäre vorhanden sein sollten.

Die hauptsächlich als Feuerlöschmittel eingesetzten Halone H-1301, H-1211 und H-2402 sind ebenfalls im Montreal-Protokoll reglementiert. H-1301 steigt trotz einer Reduktion des globalen Konsums auf 2 kt in 2007 (UNEP) immer noch an, was auf ein grosses Lager dieser langlebigen Substanz zurückzuführen ist.

Die HFCKWs-22, -141b, und -142b steigen weiter in der Atmosphäre an. 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 ein massiver Anstieg der Emissionen aus Entwicklungsländer 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 südliche Lage der asiatischen Länder widerspiegelt (Montzka et al., GRL, 2009).

Die grössten atmosphärischen Anstiegsraten sind bei den HFCKWs zu verzeichnen, welche fast alle mit >10% pro Jahr anwachsen. Dabei zeigen die beiden Schäumungsmittel HFCKW-365mfc und HFCKW-245fa mit 25% pro Jahr die höchsten Zuwachsraten. Das hauptsächlich als Kühlmittel eingesetzte HFCKW-32 steigt mit 24% auch sehr schnell an, allerdings ist auch hier die gegenwärtige Konzentration noch gering. Neu kann jetzt auch eine absolute atmosphärische Konzentration und eine Anstiegsrate für das langlebige Spezialkühlmittel HFCKW-236fa angegeben werden. Die Konzentration liegt noch unter 1 ppt und die Anstiegsrate ist relativ gering (0.01 ppt / Jahr).

Die ebenfalls im Montreal-Protokoll reglementierten Substanzen 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff und Methylbromid zeigen weiterhin sinkende Konzentrationen in der Atmosphäre. Die globalen Emissionen haben in den letzten Jahren stark abgenommen, vor allem auch wegen vorgezogenen Verbrauchsverbotes in einigen wichtigen Entwicklungsländern.

	Chemische Formel	Hintergrundkonz. Ende 2008 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2005– 12/2008 <sup>b)</sup>		Atmosphärische Lebenszeit <sup>a)</sup> [Jahre]	Treibhausgaspotential GWP (100 Jahre)	Verwendung	Varia
			[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
<b>PFKWs und SF<sub>6</sub>:</b>								
Tetrafluormethan	CF <sub>4</sub>	78.0	0.7	0.9	50000	5700	Aluminiumindustrie	Kyoto Prot.
Perfluorethan, PFKW-116	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	4.05	0.11	2.9	10000	12200	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Octafluorpropan, PFKW-218	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.53	0.023	4.6	2600	8600	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Schwefelhexafluorid	SF <sub>6</sub>	6.8	0.28	4.4	3200	22800	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	Kyoto Prot.
<b>HFKWs:</b>								
HFKW-23	CHF <sub>3</sub>	22.7	0.9 <sup>e)</sup>	4.0	270	14800	Nebenprodukt HFCKW 22 Prod.	Kyoto Prot.
HFKW-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	4.0	0.65	24	5.0	550	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-125	CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	7.5	0.9	16	29	3500	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-134a	CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	67	5.0	11	14	1430	Kühlmittel, Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-143a	CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	10.2	1.1	13	52	4300	Kühlmittel	Kyoto Prot.
HFKW-152a	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	9.5 <sup>c)</sup>	1.1	15	1.4	124	Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-365mfc	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.55	0.09	23	8.6	794	Schäumung	Kyoto Prot.
HFKW-227ea	CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	0.46	0.06	17	34.2	3220	Feuerlöscher, Spray	Kyoto Prot.
HFKW-245fa	CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1.2	0.2	25	7.6	1030	Schäumung	(Kyoto Prot.)
HFKW-236fa	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0.11	0.01 <sup>e)</sup>	10	220	9400	Kühlmittel	Kyoto Prot.
<b>FCKWs</b>								
FCKW-11	CCl <sub>3</sub> F	245	-2.0	-0.8	45	4750	Schaumstoffe, Sprays	Mont. Prot.
FCKW-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	539	-1.5	-0.3	100	10900	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-13	CClF <sub>3</sub>	2.9	0.03	0.9	640	14000	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-113	CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	76.4	-0.7	-0.9	85	6130	Lösungsmittel, Elektroind.	Mont. Prot.
FCKW-114	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	16.5	-0.02	-0.1	300	10000	Kühlmittel	Mont. Prot.
FCKW-115	CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	8.4	0	0	1700	7370	Kühlmittel	Mont. Prot.
<b>Halone</b>								
H-1301	CBrF <sub>3</sub>	3.3	0.05	1.4	65	7140	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-1211	CBrClF <sub>2</sub>	4.35	-0.05	-1.1	16	1890	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
H-2402	C <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	0.48	-0.08	-1.5	20	1640	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
<b>HFCKWs</b>								
HFCKW-22	CHClF <sub>2</sub>	210	8.5	4.4	12.0	1810	Kühlmittel, Schäumung	Mont. Prot.
HFCKW-124	CF <sub>3</sub> CHClF	1.55	-0.02	-1.1	5.8	609	Kühlmittel	Mont. Prot.
HFCKW-141b	CH <sub>3</sub> CFCl <sub>2</sub>	21.5	0.63	3.1	9.3	725	Schäumung, Lösungsmittel	Mont. Prot.
HFCKW-142b	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	21.2	1.2	6.2	17.9	2310	Schäumung	Mont. Prot.

<b>Halogenierte KW</b>								
1,1,1-Trichlorethan	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	10	-2.5	-17	5.0	146	Lösungsmittel	Mont. Prot.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl <sub>4</sub>	86	-1.75	-2.0	26	1400	Lösungsmittel	Mont. Prot.
Methylbromid	CH <sub>3</sub> Br	8 <sup>c)</sup>	-0.4	-4.3	0.7	5	z.T. biogen, Schädlingsbekämpfung	Mont. Prot.
Methylchlorid	CH <sub>3</sub> Cl	540 <sup>c)</sup>	5	0.9	1.0	13	z.T. biogen	—
Methyliodid	CH <sub>3</sub> I	1.5	0	0	0.02		biogen	—
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	10 <sup>c)</sup>	0	0	0.6	4	Lösungsmittel, z.T. biogen	—
Methylenchlorid	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35 <sup>c)</sup>	1.25	3.8	0.4	8.7	Lösungsmittel	—
Trichlorethen, TCE	CCl <sub>2</sub> CHCl	1 <sup>c)</sup>	0	0	~0.05		Lösungsmittel	—
Tetrachlorethen, PER	CCl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	4 <sup>c)</sup>	0	0	0.4		Lösungsmittel	—
<b>Sonstige</b>								
Sulfuryl Fluorid	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.64 <sup>d</sup>	0.06	3.9	36	4780	Schädlingsbekämpfung	—

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

- 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 Mitte der Periode gemittelt.
- c) Substanzen mit starken saisonalen Zyklen
- d) Daten aus Publikation Mühle et al., (J. Geophys. Res., 2009).
- e) Anstiegsraten basieren auf kürzerem Datensatz (HFKW-23 Beginn 2008, HFKW-236fa Beginn 2007).

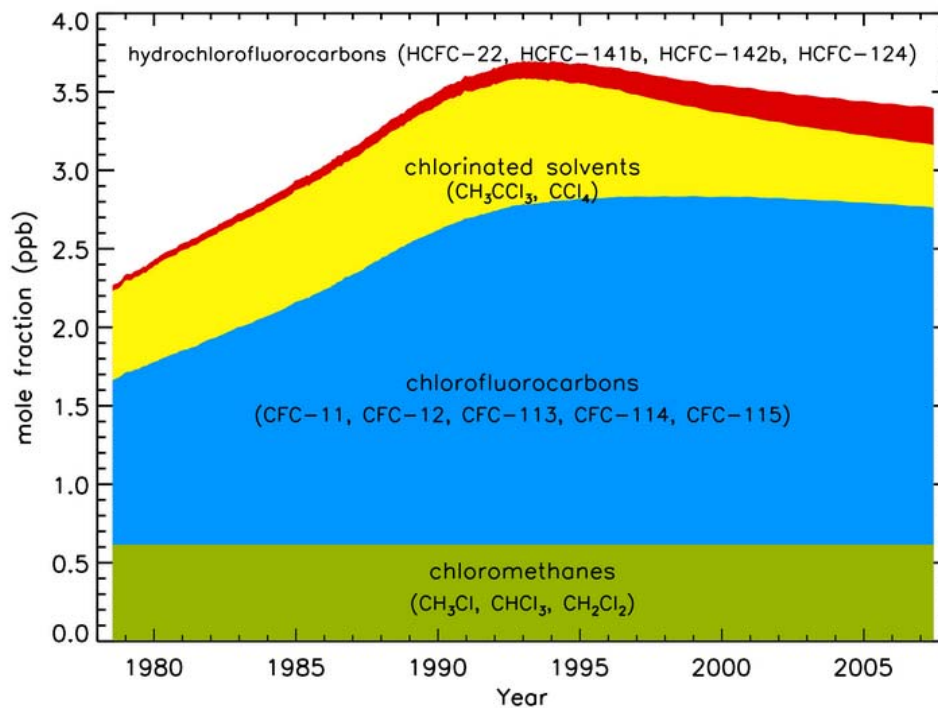


Abb. 3: organische Chlorverbindungen in der Troposphäre (als ppb Chlor), welche zum stratosphärischen Ozonabbau beitragen (AGAGE).

### 3.3 Datenreihen im Vergleich mit übrigen europäischen Hintergrundstationen

In den folgenden Abbildungen werden die wichtigsten Trends der Messdaten von halogenierten organischen Verbindungen an den 4 europäischen SOGE Stationen dargestellt.

#### 3.3.1. Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKWs)

In Abb. 4 und Abb. 5 sind der Konzentrationsverlauf der beiden Kühlmittel HFKW-125 und HFKW-134a an den vier SOGE Stationen dargestellt. HFKW-125 wird praktisch nur in Mischungen zum Betrieb von stationären Klimaanlage eingesetzt (z.B. als R-404A). Im Gegensatz dazu wird mengenmässig am meisten HFKW-134a als Einzelsubstanz in Auto-Klimaanlagen verwendet. Beide Substanzen weisen einen ähnlichen relativen jährlichen Anstieg von über 10 %/Jahr auf. Emissionen aus Europa können an allen Stationen des SOGE Messnetzes gut detektiert werden und führen zu kurzfristigen Erhöhungen der Messwerte. Durch die Nähe zu den Quellen sind dabei die Stationen auf dem Jungfraujoch und auf dem Monte Cimone stärker belastet, da sie näher an wichtigen europäischen Quellregionen (Po-Ebene/Ruhrgebiet) liegen als Mace Head. Im Gegensatz dazu lassen sich in Ny-Alesund nur ganz wenige und sehr geringe Erhöhungen über dem Hintergrund finden.

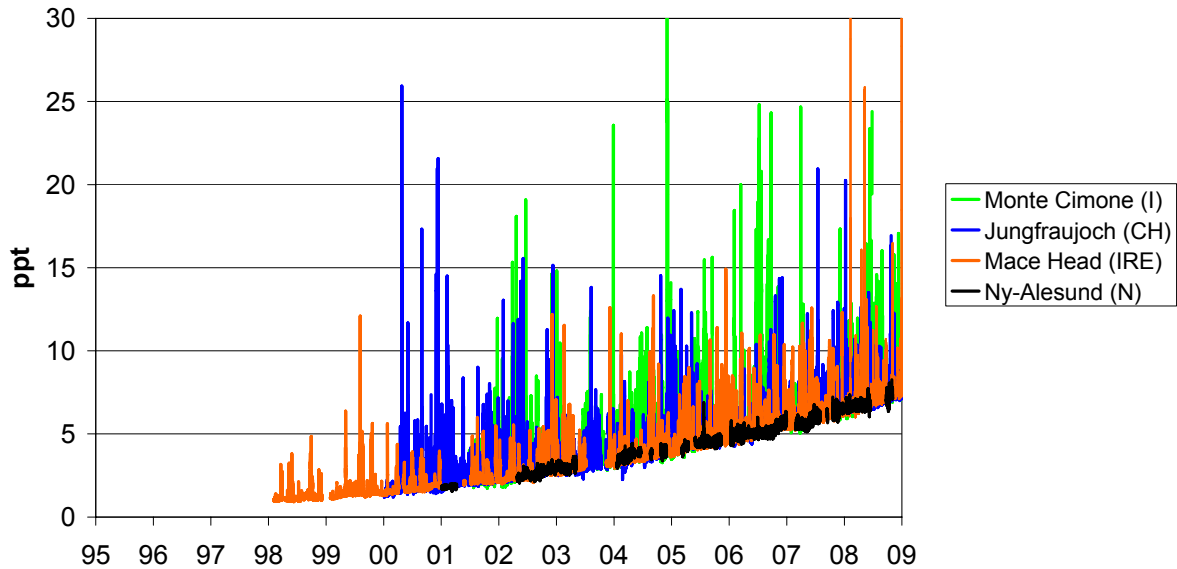


Abb. 4: Zeitreihen von HFKW-125 an den 4 europäischen Hintergrundstationen.

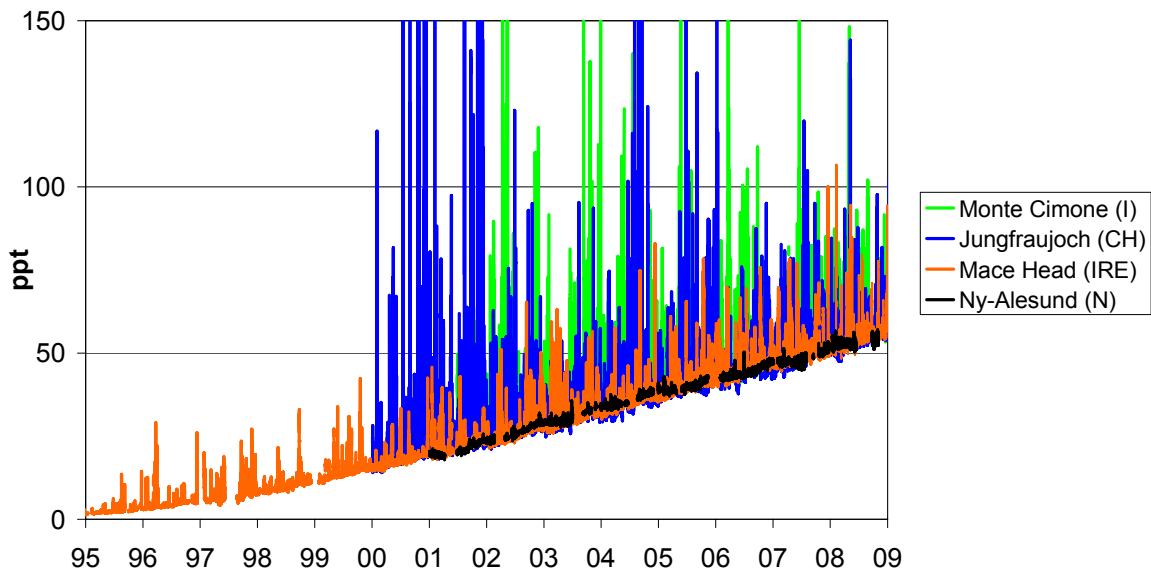


Abb. 5: Zeitreihen von HFKW-134a an den 4 europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-152a wird vor allem in der Herstellung von Schaumstoffen zur Isolierung von Gebäuden eingesetzt (Abb. 6). In den letzten Jahren hat eine markante Steigerung der Spitzenkonzentrationen an den Stationen Jungfrauoch und Monte Cimone (Italien) stattgefunden, während die höchsten Konzentrationen in Mace Head nicht angestiegen sind. Dies lässt darauf schliessen, dass diese Substanz vor allem in den Einzugsgebieten der ersten beiden Stationen aus Südeuropa vermehrt emittiert wird. Der ebenfalls schnellere Anstieg in den Hintergrundkonzentrationen könnte auf einen weltweit erhöhten Verbrauch in den letzten Jahren zurückzuführen sein. Die Fluktuationen im Hintergrund sind durch den erhöhten Abbau des relativ instabilen HFKW-152a (atmosphärische Lebensdauer ~1.5 Jahre) in den Sommermonaten bedingt.

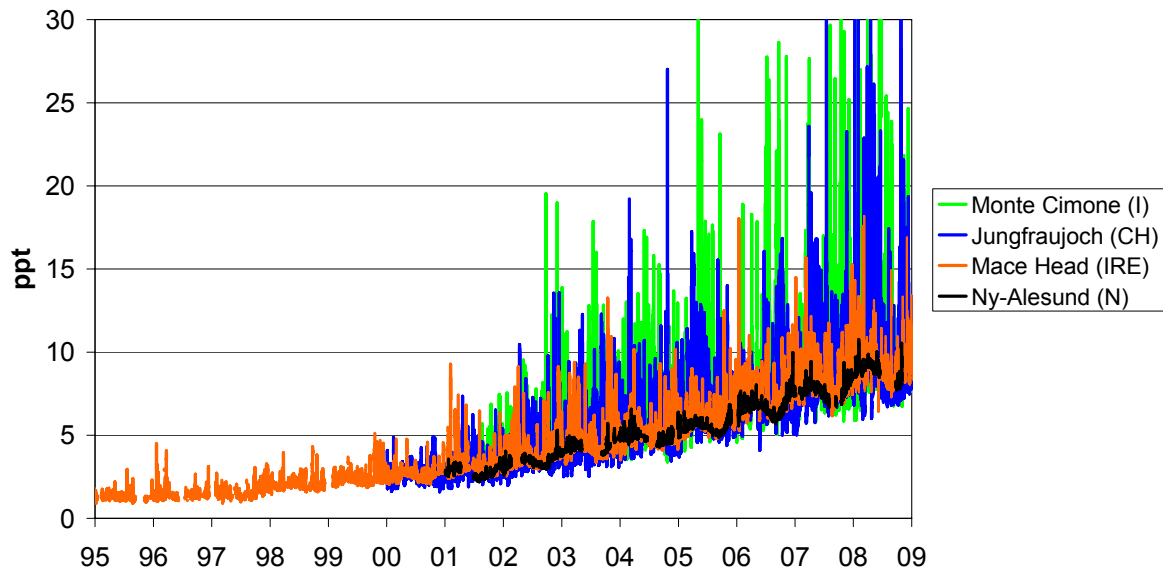


Abb. 6: Zeitreihen von HFKW-152a an den 4 europäischen Hintergrundsstationen.

HFKW-365mfc (Pentafluorbutan) wird seit 2003 als Ersatz für das im Montreal-Protokoll verbotene HFCKW-141b in Europa eingesetzt. Der Anstieg der Hintergrundkonzentration beträgt 23 %/Jahr (Abb.7). Die Spitzen-Konzentrationen wurden in Mace Head in den Jahren 2005/06 gemessen und sind seither rückläufig. Auf dem Jungfrauoch sind die erhöhten Konzentrationen während der Beeinflussung durch europäische Emissionen mehr oder weniger gleich geblieben. Der Anstieg in der Hintergrundkonzentration hat sich an beiden Stationen abgeschwächt, was auf leicht verminderte globale Emissionen schliessen lässt. Die vergleichsweise hohen Konzentrationen in Mace Head deuten darauf hin, dass Quellen dieser Substanz stärker als bei den HFKWs-134a, -125 und -152a auch in nördlichen Gebieten Europas zu finden sind bzw. waren.

Die übrigen HFKWs, welche auf dem Jungfrauoch gemessen werden, sind in Abb. 8 im Vergleich zu HFKW-365mfc dargestellt. HFKW-245fa (Pentafluorpropan) weist einen stärkeren Anstieg der Hintergrundkonzentrationen auf, was auf weltweit grössere Quellen verglichen mit HFKW-365mfc hindeutet. HFKW-245fa wird vor allem in den USA als Ersatz für HFCKW-141b in der Schäumung eingesetzt. Erhöhte Konzentrationen finden sich interessanterweise jedoch auch in Europa, obwohl Absprachen zwischen den Herstellerfirmen dies eigentlich nicht erlauben würden.

HFKW-227ea (Heptafluorpropan) wird eingesetzt in Dosieraerosolen, Sprays und in Feuerlöschern (nicht in der Schweiz). Der Anstieg der Hintergrundkonzentration hat sich wie beim HFKW-365mfc auch für diese Substanz abgeschwächt. Erhöhte Konzentrationen werden auf dem Jungfrauoch weniger häufig entdeckt als für die übrigen Stoffe, dafür aber

mit deutlich höheren Konzentrationen, was auf sporadische Punktemissionen hindeuten könnte, wie sie zum Beispiel bei der Brandbekämpfung auftreten können.

HFKW-236fa (Hexafluorpropan) wird erst mit der neuen MEDUSA Technik auf dem Jungfraujoch mit genügender Präzision gemessen. Es weist von allen gemessenen HFKWs die deutlich kleinste Hintergrundkonzentration auf. Eingesetzt wird es für spezielle Applikationen in der Kühlung (z.B. in U-Booten). Auf dem Jungfraujoch wurden 2008 nur bei einem Ereignis deutlich höhere Konzentrationen gemessen, was auf einen eher geringen Verbrauch dieser Substanz schliessen lässt. Dies ist wichtig, weil HFKW-236fa mit 220 Jahren eine hohe atmosphärische Lebensdauer aufweist und deshalb ein starkes Akkumulationspotential besitzt.

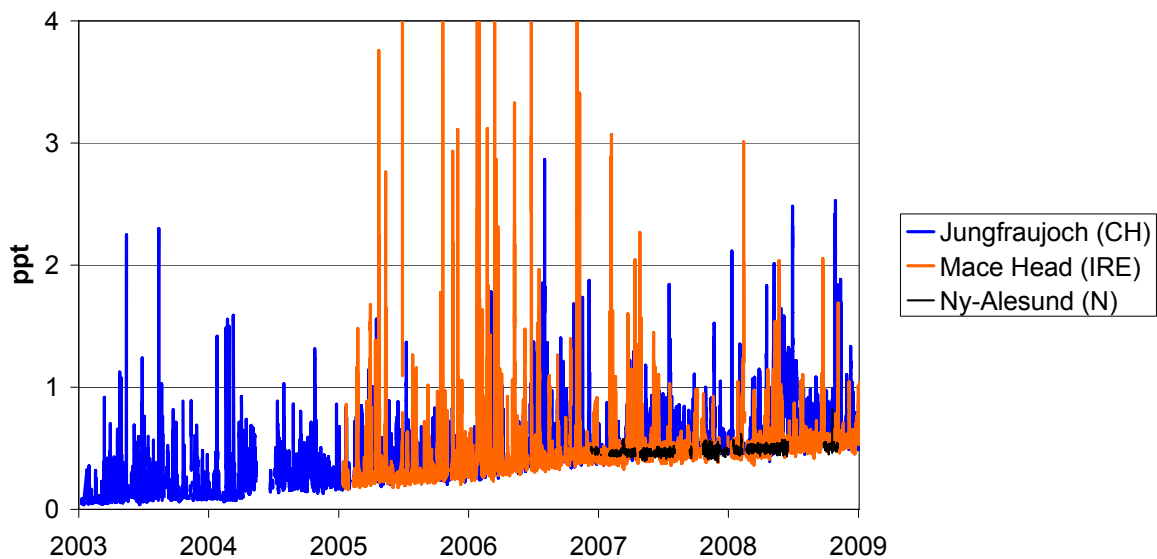


Abb. 7: Zeitreihen von HFKW-365mfc an 3 europäischen Hintergrundstationen.

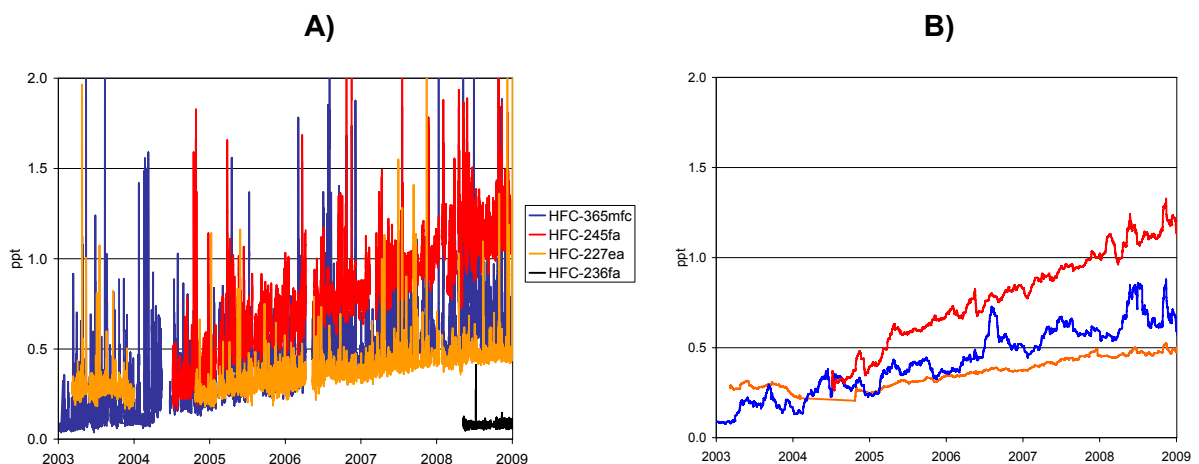


Abb. 8: A) Zeitreihen der HFCKWs 365mfc, 245fa, 227ea und 236fa auf dem Jungfraujoch. B) gleitendes Mittel über die Zeitreihen der HFCKWs 365mfc, 245fa und 227ea auf dem Jungfraujoch.

Die seit 2008 neu auf dem Jungfraujoch mit der MEDUSA gemessenen HFKW-143a, 23 und 32 (Abb. 9 und Abb. 10) zeigen übereinstimmend ansteigende Konzentrationen in der Hintergrundkonzentration. Für HFKW-143a sind die Spitzenkonzentrationen in Mace Head und auf dem Jungfraujoch ungefähr gleich gross, was auf eine relativ ausgeglichene geographische Verteilung der Emissionen in Europa hindeutet. Seine mengenmässig wichtigste Verwendung ist in Mischungen (zusammen mit HFKW-152 und -134a) in stationären Kühlanlagen ("air conditioning"). Spitzenereignisse auf dem Jungfraujoch sind ähnlich hoch wie für HFKW-125 und erreichen 10 ppt.

HFKW-23 sollte nicht direkt in Produkten verwendet werden. Emissionen sind fast ausschliesslich durch die Produktion von HFCKW-22 verursacht, wo es als Nebenprodukt bei der Herstellung entsteht. Die gefunden Spitzenwerte auf dem Jungfraujoch von knapp 10 ppt sind bedeutend höher als in Mace Head und könnten auf eine solche Produktion hinweisen (Kapitel 4.2.3). Interessanterweise ist HFCKW-22 in Europa verboten; eine eventuelle Produktion müsste also für den Markt in Entwicklungsländer bereitgestellt werden. Diese Emissionen sind kritisch, weil HFKW-23 eine extrem lange atmosphärische Lebensdauer von 270 Jahren aufweist und mit 4 %/Jahr ansteigt.

HFKW-32 wird wie HFKW-143a fast ausschliesslich in Kühlmischungen für stationäre Anlagen eingesetzt (z.B. in R-407C). Spitzenwerte auf dem Jungfraujoch erreichen etwa 5 ppt über dem Hintergrund und sind nur leicht erhöht über diejenigen in Mace Head. Dies deutet wiederum auf eine relativ gleichmässige Verteilung der europäischen Quellen hin.

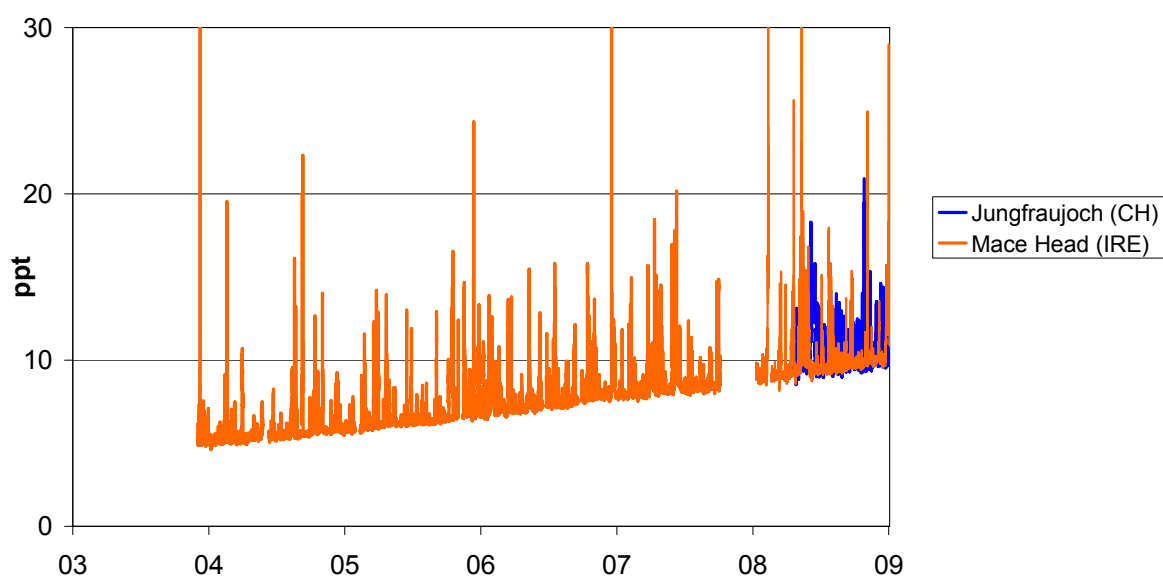


Abb. 9: Zeitreihen von HFKW 143a an 2 europäischen Hintergrundstationen.



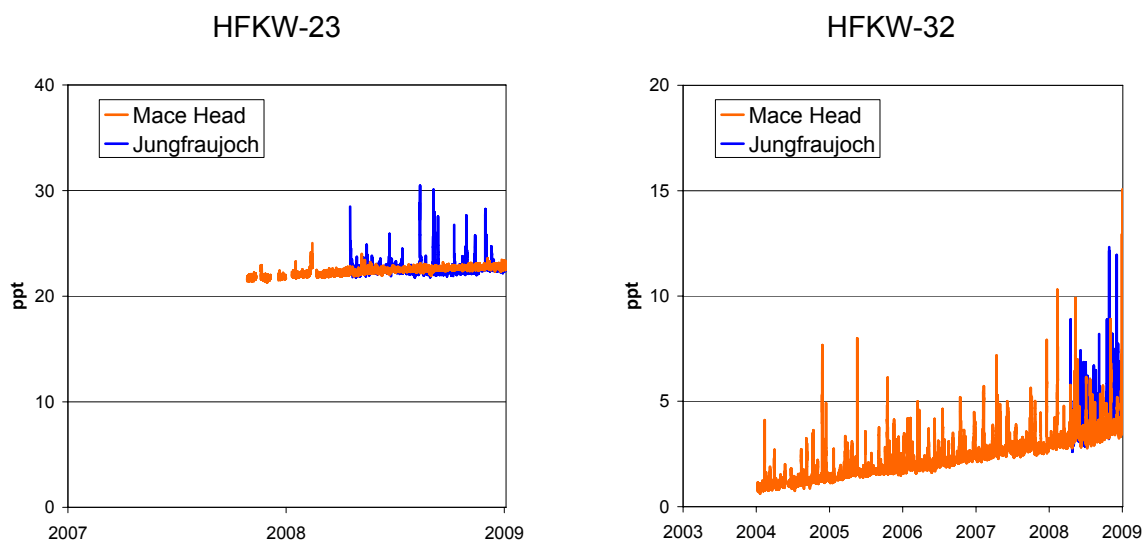


Abb. 10: Zeitreihen von HFKW 23 und HFKW 32 an 2 europäischen Hintergrundstationen.

### 3.3.2. Perfluorierte Verbindungen

Die Messung der perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch hat mit der Einführung des neuen MEDUSA Systems einen grossen Entwicklungsschub vollzogen (Abb. 11). Zwar wurden mit PFKW-116 ( $C_2F_6$ ) und  $SF_6$  bereits seit 2000 zwei perfluorierte Verbindungen mit dem ADS System gemessen, die Präzision war jedoch bedingt durch analytische Randbedingungen nicht befriedigend. In Abb. 11 ist der deutliche Qualitätsgewinn in der Präzision ersichtlich. Für Trendanalysen werden die ADS-Daten der letzten Jahre jedoch weiterhin genutzt.

$SF_6$  wird vor allem als Schutzgas in elektrischen Hochspannungsschaltern eingesetzt. Obwohl seine Emissionen klein sind, ist es bedingt durch seine Lebensdauer von 3'000 Jahren ein wichtiges Klimagas. Eine unverminderte Emission auf dem heutigen Niveau würde sogar dazu führen, dass  $SF_6$  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 erhöht. Eine ähnliche Verbesserung der Qualität konnte für PFKW-116 ( $C_2F_6$ ) erreicht werden. 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 neu mit der MEDUSA gemessenen PFKW-218 ( $C_3F_8$ ) und  $CF_4$  sind in der Atmosphäre extrem stabil mit hohen Lebensdauern von 2600 Jahren für  $C_3F_8$  und hervorstechenden 50'000 Jahren für  $CF_4$ .

Die Quellen von  $C_3F_8$  sind identisch mit denjenigen von  $C_2F_6$  (Aluminiumproduktion/Leiterplattenproduktion). Die Stärke der Emissionen ist jedoch bedeutend kleiner weshalb sehr kleine Erhöhungen über dem Hintergrund von weniger als 1 ppt auftreten.

$CF_4$  weist im Gegensatz dazu die höchste Konzentration im Hintergrund auf. Der aktuelle Wert von fast 80 ppt ist zum grossen Teil auf kleine natürliche Quellen aus der Verwitterung von fluorhaltigen Gesteinen zurückzuführen. Vorindustriell lag der Wert bei ca. 40 ppt. Die dominante 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 (nicht gezeigt), die Präzision ist jedoch im Moment noch weniger gut. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Adsorption dieser sehr flüchtigen Substanz (Siedepunkt:  $-128\text{ °C}$ ) abhängig ist von der Labortemperatur und von der Qualität der Aufkonzentriereinheit (Trap). Die Labortemperatur auf dem Jungfraujoch wurde durch den Einbau einer Klimaanlage verbessert. Traps für die MEDUSA konnten von der Empa erst Ende 2008 in Zusammenarbeit mit NOAA/SIO wieder hergestellt werden. Es ist geplant, die neue Trap Mitte 2009 auf dem Jungfraujoch zu installieren, wodurch sich die Qualität der Messungen für  $CF_4$  stark verbessern sollte.

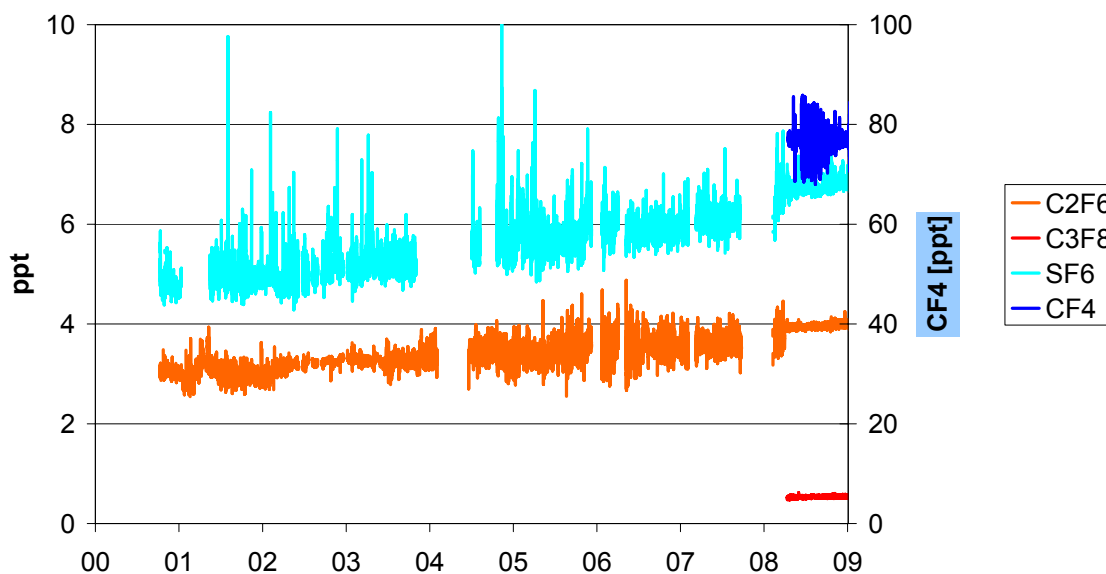


Abb. 11: Zeitreihen der perfluorierten Verbindungen  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  und  $SF_6$  auf dem Jungfraujoch..

### 3.3.3. Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) und Halone

Die im Montreal-Protokoll reglementierten FCKW-11 und-12 zeigen auf dem Jungfraujoch (parallel zu anderen globalen Hintergrundstationen) eine leichte Abnahme (Abb. 12). Beim FCKW-12 konnte wiederum durch die neue MEDUSA Technologie eine deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit erreicht werden. Dies ist gerade für diese Substanz wichtig, da die Quellen bedingt durch das Verbot im Montreal-Protokoll klein sind relativ zu

den hohen Hintergrundkonzentrationen (den höchsten aller anthropogenen halogenierten Verbindungen). Europäische Quellen sind immer noch vorhanden und stammen eher aus Mitteleuropa, da auf dem Jungfraujoch höhere Konzentrationen als in Mace Head gemessen werden (siehe auch Kap. 4.2.3.).

Für die schon länger nicht mehr im grossen Massstab eingesetzten FCKWs 114, 115 und 13 ist der Hintergrund stabil und Quellen sind ausserhalb der Messunsicherheit nicht sichtbar (Abb. 13). Durch die MEDUSA hat auch bei den FCKWs 114 und 115 eine Verbesserung der Qualität stattgefunden, wobei dies wegen der praktisch nicht mehr vorhandenen Quellen keinen Einfluss auf die Emissionsabschätzungen hat. Das FCKW-13 gehört auch zu den ab 2008 auf dem Jungfraujoch neu gemessenen Substanzen. Die Hintergrundkonzentration beträgt ca. 3 ppt und europäische Quellen sind nicht sichtbar.

Das FCKW-113 wurde früher im grossen Massstab als Reinigungsmittel in der Metallindustrie eingesetzt. Heute sind Quellen weltweit praktisch verschwunden und auf dem Jungfraujoch treten nur noch sporadisch erhöhte Konzentrationen auf. Die Konzentrationen sind stetig am Fallen und wiesen 2008 noch ca. 76 ppt auf.

Bei den in Feuerlöschern eingesetzten bromhaltigen Halon-1211 und -1301 sind die Konzentrationen bedingt durch ihr Verbot im Montreal-Protokoll langsam am sinken (Halon-1211) bzw. abflachen (Halon-1301). Es können jedoch immer noch einzelne Ereignisse festgestellt werden, was wahrscheinlich durch vereinzelte Entweichung dieser Substanzen aus bestehenden Anlagen bedingt ist (Abb. 14). Die Abnahme ist beim Halon-1211 deutlich stärker, was durch dessen deutlich geringere atmosphärische Lebensdauer von 16 Jahren im Vergleich zu 65 Jahren bei Halon-1301 bedingt ist.

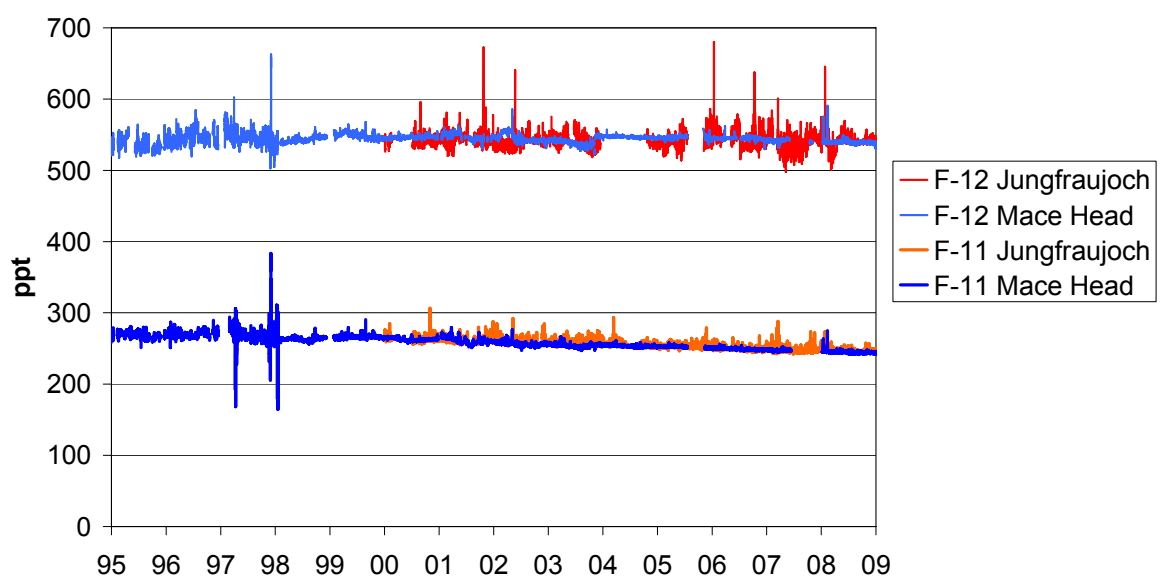


Abb. 12: Zeitreihen von FCKW-11 und FCKW-12 an 2 europäischen Hintergrundstationen.

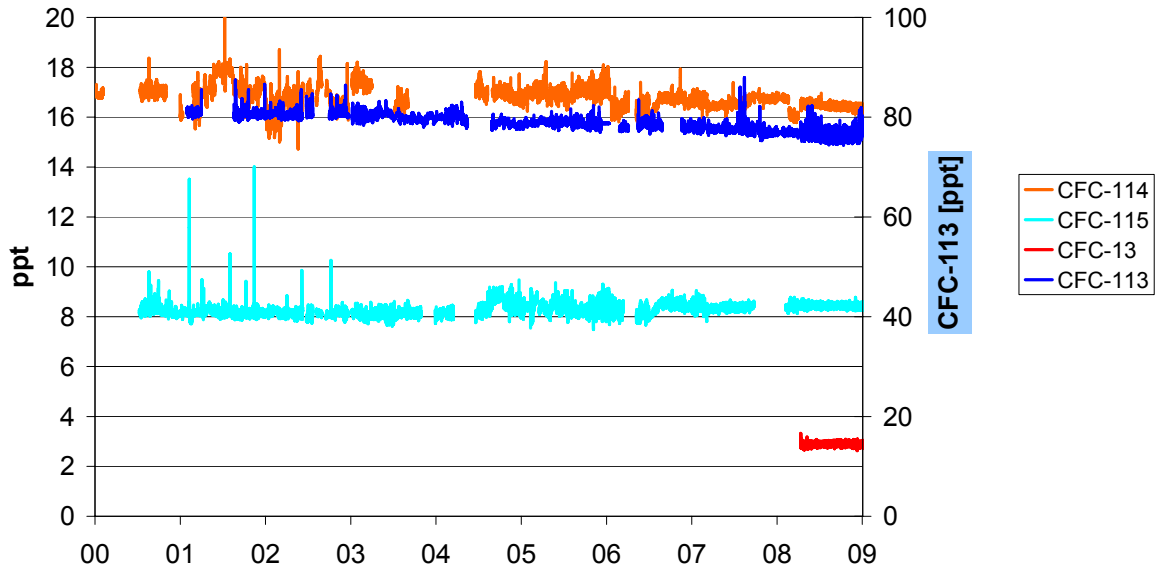


Abb. 13: Zeitreihen von FCKW-13, 114, 115 und 113 (rechte y-Achse) auf dem Jungfraujoch.

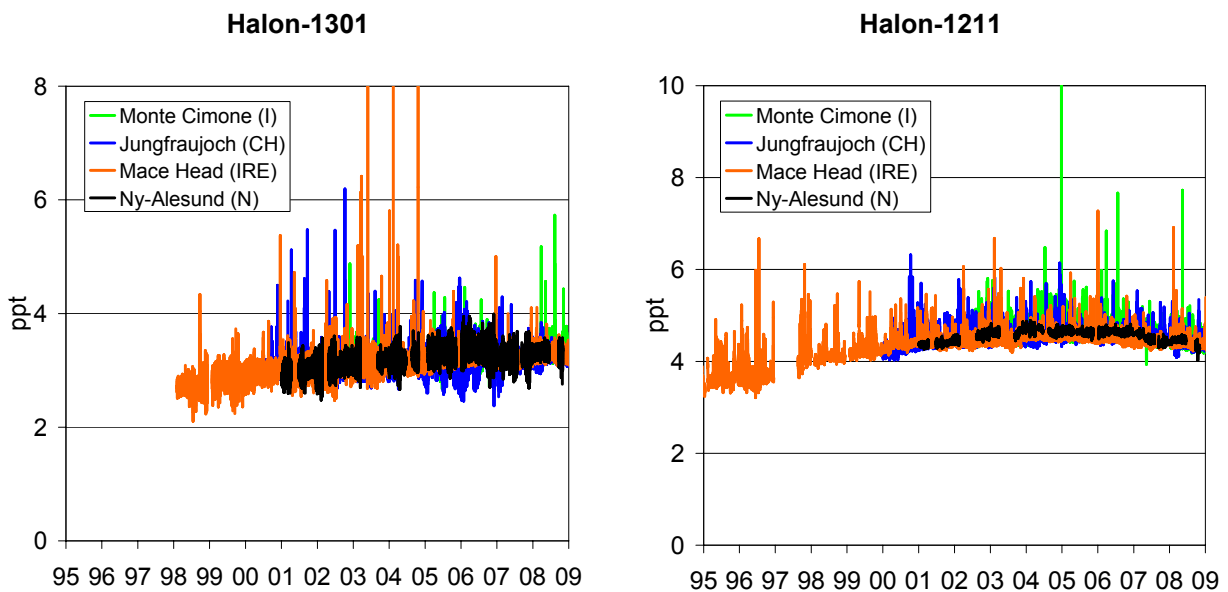


Abb. 14: Zeitreihen von Halon-1301 und Halon-1211 an 4 europäischen Hintergrundstationen.

### 3.3.4. Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKWs)

HFCKW-141b wurde vor allem zur Schaumstoffherstellung verwendet und 2003 in den Industriestaaten verboten. In den Jahren 2004-05 hat eine vermeintliche Trendwende stattgefunden. Danach kam es aber an allen europäischen Stationen zu einem erneuten Anstieg (Abb. 15). In einer kürzlich erschienen Publikation (Montzka et al., GRL, 2009) wurde dies darauf zurückgeführt, dass Länder wie China, in welchen die FCKWs 2010 verboten werden, massiv höhere Emissionen der Ersatzprodukte aufweisen. Interessanterweise sind

auch auf dem Jungfraujoch wieder höhere Spitzenwerte festzustellen. Diese könnten aus der Produktion für z.B. nach China exportiertes HFCKW-141b stammen (siehe Kap. 4.2.3.).

HFCKW-124 wurde in Kühlanlagen eingesetzt, ist aber in Europa ebenfalls verboten. Die Produktion war nie besonders hoch, weshalb auch die Konzentration im Hintergrund nicht über 2 ppt gestiegen ist (Abb. 16). Nach 2003 fand an allen europäischen Stationen eine langsame Abnahme im Hintergrund statt, welche auf dem Jungfraujoch sporadisch von Spitzenwerten von einigen ppt unterbrochen wird.

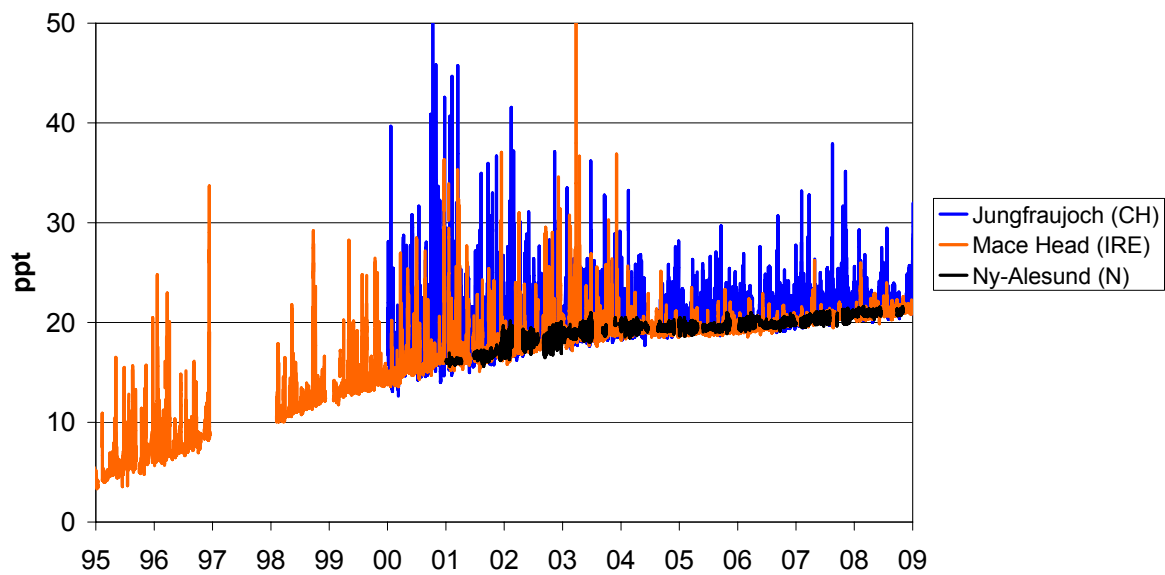


Abb. 15: Zeitreihe von HFCKW-141b an 3 europäischen Hintergrundstationen.

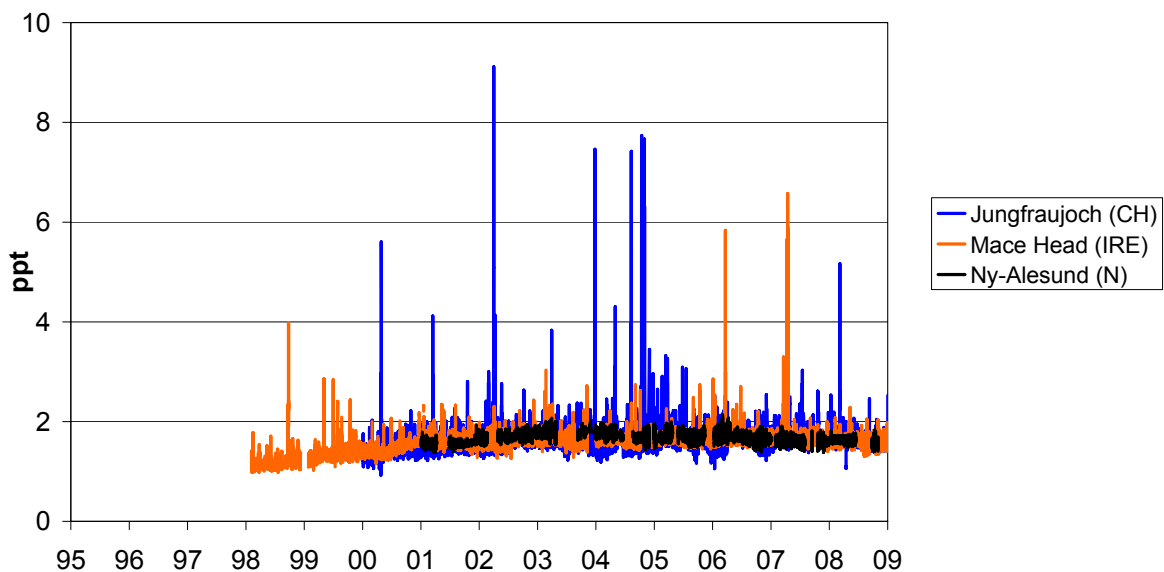


Abb. 16: Zeitreihe von HFCKW-124 an 3 europäischen Hintergrundstationen.

### 3.3.5. Chlorierte Lösungsmittel

1,1,1-Trichlorethan ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) war eine der am meisten eingesetzten Chemikalien weltweit. Es wurde vor allem zur Entfettung von Metallteilen benutzt. Durch das Verbot des Gebrauchs im Montreal-Protokoll und die relativ kurze atmosphärischen Lebensdauer (5 Jahre) kam es zu einer sehr schnellen Abnahme der Hintergrunds- und Spitzenkonzentrationen (Abb. 17). Aktuelle Verläufe in Europa zeigen eine fast exponentielle Abnahme. Einzig an der Station in Monte Cimone (Italien) werden noch vereinzelt grössere Konzentrationen über dem Hintergrund gemessen.

Im Gegensatz zu dem verbotenen  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  zeigt das nicht limitierte Lösungsmittel Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sehr hohe Spitzenkonzentrationen an allen europäischen Stationen mit Ausnahme der Station in Spitzbergen (Abb. 18). Die Station in Italien (Monte Cimone) ist tendenziell am höchsten belastet, gefolgt von Jungfrauoch und Mace Head. Im Hintergrund sind jahreszeitliche Schwankungen sichtbar, welche durch die atmosphärische Lebensdauer von einigen Monaten bedingt ist.

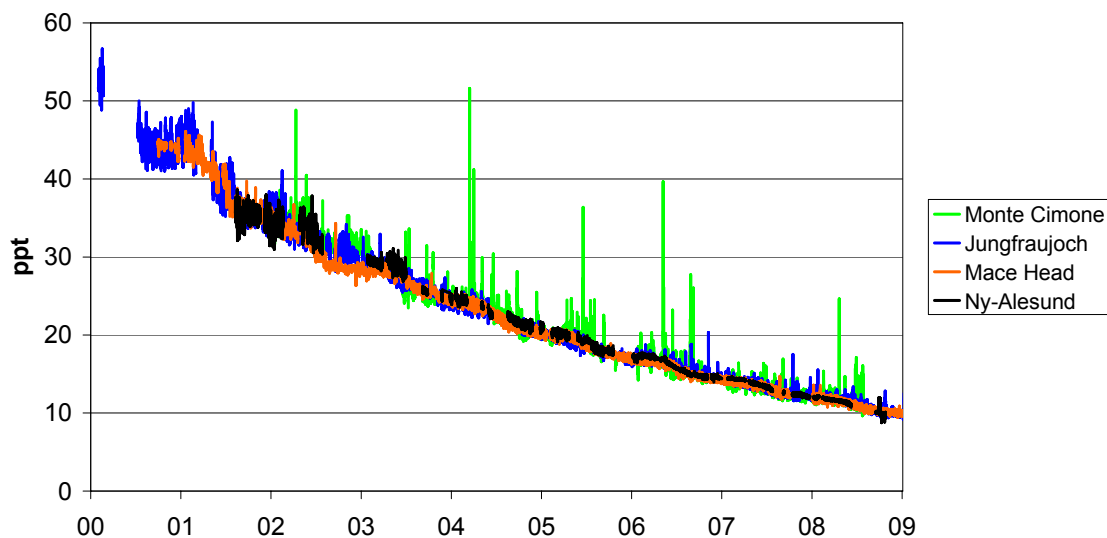


Abb. 17: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan an 4 europäischen Hintergrundstationen.

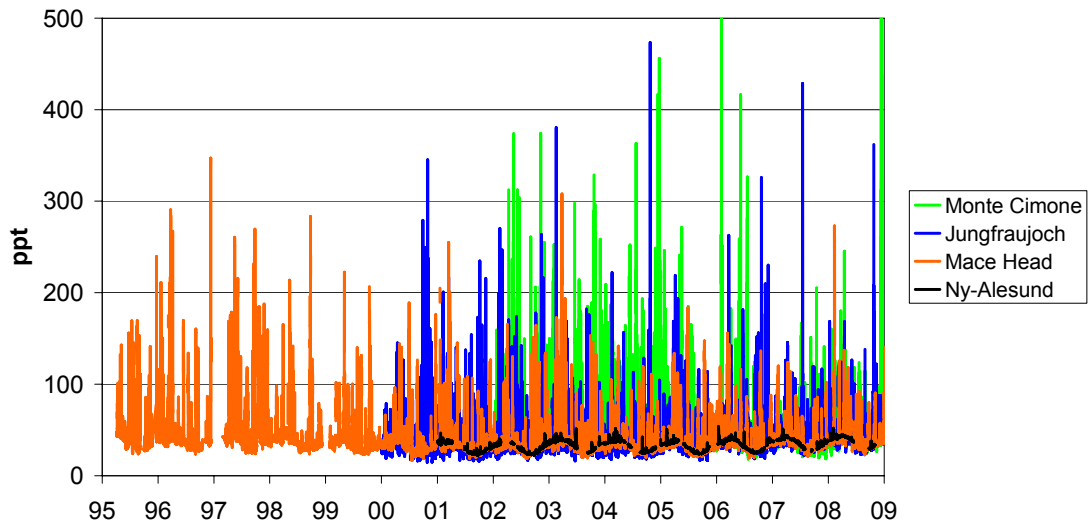


Abb. 18: Zeitreihen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Methylenchlorid) an 4 europäischen Hintergrundstationen.

### 3.3.6. $\text{CH}_3\text{Br}$ (Methylbromid) und $\text{SO}_2\text{F}_2$ (Sulfurylfluorid)

$\text{CH}_3\text{Br}$  hat einerseits natürliche Quellen aus der Vegetation und aus den Ozeanen, andererseits wird es zur Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft und im Warentransport verwendet. Sein Verbrauch wird im Montreal-Protokoll stark eingeschränkt und müsste in den Industrieländern bereits verboten sein. Infolge fehlender Alternativen ist sein Einsatz jedoch noch in so genannten "critical use exemption" erlaubt, welche vom Methyl Bromide Technical Options Committee der UNEP jährlich festgelegt werden. An den europäischen Stationen ist der Trend negativ und auf dem Jungfraujoch haben Spitzenereignisse abgenommen, was ein Indiz für den verminderten Gebrauch dieser Substanz in Europa ist (Abb. 19). In Mace Head dominieren die natürlichen Quellen aus dem Meer, weshalb dort keine Erniedrigung sichtbar ist.

Eine der als Ersatzprodukte gehandelten Substanzen ist Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ). Die ersten kontinuierlichen atmosphärischen Messungen von Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) wurden kürzlich von der Forschergruppe am SIO publiziert (Mühle et al., J. Geophys. Res., 2009) und Sulfurylfluorid wird nun routinemässig auf allen MEDUSAe gemessen.  $\text{SO}_2\text{F}_2$  wird hauptsächlich zur Schädlingsbekämpfung verwendet (insbesondere Termitenbekämpfung in Gebäuden). Die atmosphärische Hintergrundkonzentration in 2007 war 1.5 ppt mit einer Wachstumsrate von 5 %/Jahr. Modellierete globale Emissionen sind im 2007 auf ~1.9 Gg pro Jahr angestiegen. Die aus Messungen geschätzte jährliche Produktion liegt dagegen etwa 50% höher.  $\text{SO}_2\text{F}_2$  hat eine atmosphärische Lebensdauer von ~36 Jahren und ein GWP von ~4800 (100-Jahr Basis). Der Strahlungsantrieb ist aber aufgrund der geringen Konzentration noch gering.

Diese Substanz wird auf dem Jungfraujoch und in Mace Head mit ansteigender Konzentration gemessen. Auf dem Jungfraujoch fanden im Sommer 2008 einige Ereignisse statt, welche eventuell von der Herstellung oder von der Verwendung in Häfen stammt (siehe Kap. 4.2.3.). Ein Vergleich der einjährigen Zeitreihe für  $\text{SO}_2\text{F}_2$  auf dem Jungfraujoch mit derjenigen in Trinidad Head (Kalifornien) ist in Abb. 20 abgebildet. Die Station in Kalifornien weist eine höhere Anzahl an Verschmutzungsereignissen auf, da in Kalifornien  $\text{SO}_2\text{F}_2$  sehr oft für die Termitenvernichtung in Gebäuden angewandt wird und vermutlich auch zur Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft.

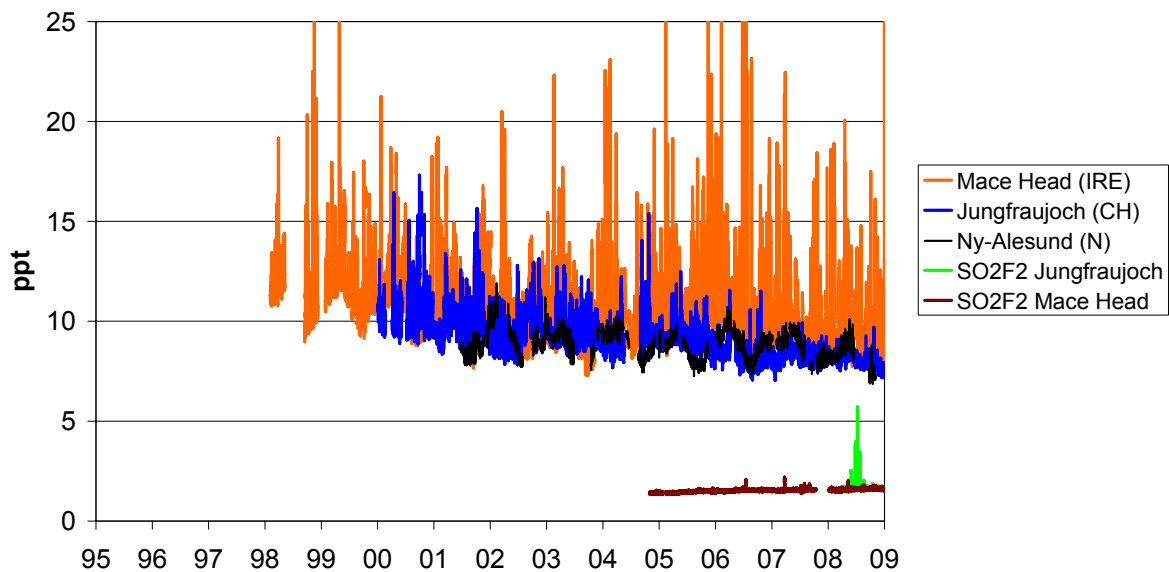


Abb. 19: Zeitreihen von Methylbromind ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) und Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) an 3 europäischen Hintergrundstationen.

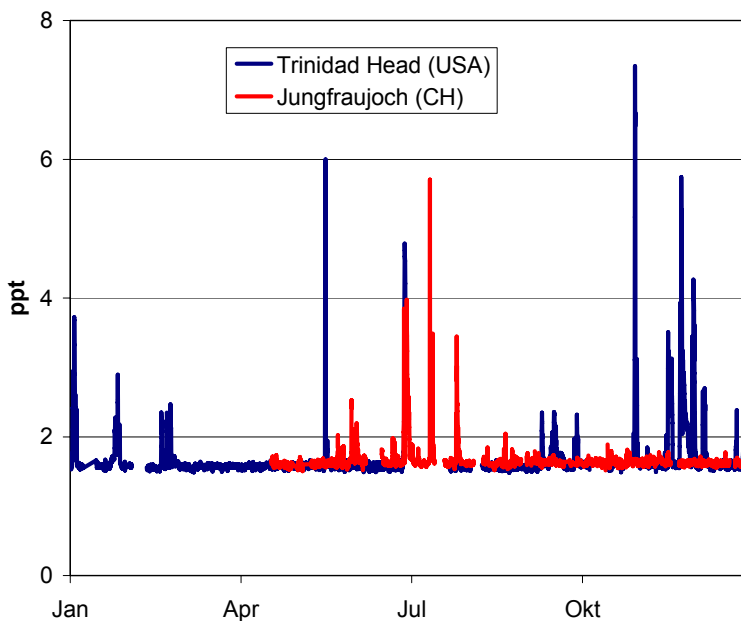


Abb. 20: Sulfurylfluorid ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) an der AGAGE Station Trinidad Head (Nordkalifornien) und auf dem Jungfraujoch. Das Jungfraujoch hat im Sommer 2008 einige Verschmutzungsereignisse mit Quellen aus westlicher Richtung gezeigt.



### 3.3.7. Kurzlebige FCKWs

Eine Forschergruppe von der Universität Frankfurt (Laube und Engel, Atmos. Chem. Phys., 2008) hat auf dem Jungfraujoch 2008 drei bisher ungemessene Substanzen nachgewiesen:  $C_2F_3Cl$  (Trifluorchlorethen,  $CF_2CFCl$ , R-1113),  $C_3F_5Cl$  (3-chlorpentafluorpropen,  $CF_2CF_2CFCl$ ) und  $C_4F_6Cl_2$  (4,4-dichlorhexafluoro-1-butene,  $CF_2CF_2CF_2CFCl_2$ ). Es wird vermutet, dass diese Substanzen aus der Produktion und aus dem Abbau von Fluorpolymeren stammen und dass sie sehr kurzlebig sind. Die Substanzen wurden sowohl in der Nähe von Frankfurt als auch auf einer auf dem Jungfraujoch gesammelten Probe in messbaren Konzentrationen gefunden. Die Messungen auf dem Jungfraujoch sind allerdings teilweise umstritten, da bisher noch nicht genau untersucht wurde, ob Kontaminationen durch die Probenabnahmemethode (Druckminderer und Ventile) zu den detektierten Substanzen führten.

Die Forschergruppe der Uni Frankfurt hat der Empa hochkonzentriertes Probematerial von  $C_2F_3Cl$  und  $C_4F_6Cl_2$  zur Verfügung gestellt, mit welchem die Identifikation auf der MEDUSA möglich war. Für  $C_4F_6Cl_2$  wurden eine cis und eine trans Form nachgewiesen. Die weltweit ersten kontinuierlichen Messungen dieser beiden Substanzen wurden im November 2008 auf dem Jungfraujoch begonnen (

Abb. 21), allerdings sind die Detektorsignale aufgrund der vermutlich geringen Konzentrationen sehr klein. Eine detaillierte Überprüfung von möglicher Kontamination während der Probenahme ist noch nicht durchgeführt worden. Seit dem Beginn der Messungen wurden konstante Konzentrationen (innerhalb der Messpräzision) gemessen. Eine Verschmutzungsepisode wurde bisher also (noch) nicht beobachtet.

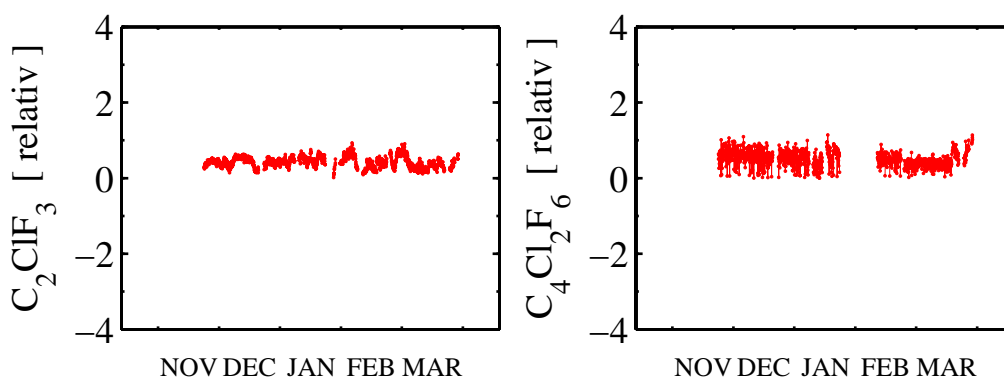


Abb. 21: Vorläufige Resultate für die kurzlebigen FCKWs  $C_2ClF_3$  und  $C_4Cl_2F_6$  auf dem Jungfraujoch. Verschmutzungsereignisse wurden bis anhin nicht gemessen.

### 3.3.8. Stickstofftrifluorid (NF<sub>3</sub>)

NF<sub>3</sub> ist ein Treibhausgas mit einem 17'000 mal höheren GWP als CO<sub>2</sub> (auf einer 100 Jahr Basis), das nicht im Kyoto-Protokoll berücksichtigt ist. Die Substanz wird als Ersatz von perfluorierten Kohlenwasserstoffen in der Halbleiter-Industrie zum Plasmaätzen und als Reinigungsmittel verwendet. Aufgrund der weltweit ansteigenden Aktivitäten in diesem Wirtschaftssektor wurde eine stark ansteigende atmosphärische Belastung vermutet.

NF<sub>3</sub> kann momentan auf dem Jungfraujoch noch nicht gemessen werden, da diese Substanz an der Molekular Sieb 4A Säule zurückgehalten wird, welche zur Messung von CF<sub>4</sub> benötigt wird. Dies wurde von der Empa durch Messung eines hochkonzentrierten Standards auf der Jungfraujoch MEDUSA bestätigt. Das heisst, dass es momentan nur möglich ist entweder CF<sub>4</sub> oder NF<sub>3</sub> mit dem bestehenden MEDUSA System zu analysieren. Die gemeinsame Analyse dieser beiden Substanzen ist prinzipiell möglich, würde aber eine generelle Modifikation des Messsystems bedingen (Umgehung der Mol Sieb 4Å Säule, chemische CO<sub>2</sub> Entfernung mittels Ascarit) und soll zu einem späteren Zeitpunkt an der Empa an einem Laborgerät entwickelt werden.

Die dem AGAGE Projekt angeschlossene Forschergruppe am Scripps Institution of Oceanography (SIO) hat NF<sub>3</sub> Messungen in Aussenluft zu durchgeführt (unter Verlust des CF<sub>4</sub>) (Weiss et al., Geophys. Res. Let., 2008). Diese Messungen zeigen für 2008 eine Konzentration von ca. 0.5 ppt mit einer Wachstumsrate von 11 % pro Jahr. Die daraus errechnete globale Emission ist ca. 620 t/Jahr, etwa 16 % der Jahresproduktion dieser Substanz.

## 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 im Jahr 2007 = **297 kT/Jahr**  
(Swiss Greenhouse Gas Inventory, BAFU, 2008)

$\Delta H$  = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für die halogenierte Substanz

$\Delta CO$  = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für CO

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 Beschreibung der Methode findet sich im Anhang (8.4)

Die Resultate der Abschätzungen der Schweizer Emissionen durch Messungen auf dem Jungfraujoch und den in den Swiss Greenhouse Gas Inventories 2000–2007 berechneten Werten sind in Tab. 2 zusammengefasst. Zusätzlich angegeben sind die Anzahl der Tage an welchen der Schweizer Einfluss genügend gross war um eine Abschätzung vorzunehmen (CH-Fälle) und die 25%/75%-Perzentile als Qualitätskriterium der Abschätzungen.

CH-Emission	Inventar									Jungfrauoch-basierte Emissionsabschätzung									
	[t/Jahr]	00	01	02	03	04	05	06	07	00	01	02	03	04	05	06	07	08	
<b>CH-Fälle</b>										9	11	10	7	11	10	9	10	8	(25%/75%)
<b>PFKWs, SF<sub>6</sub>:</b>																			
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	1.5		1.5	1.9	1.7	0.4	1.5	1.9	3.4		4	0	6	0	0.4	2.1	7.8	0.3	(-2/4)
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>									0.9									0.4	(-1/2)
SF <sub>6</sub>	7.9		9.8	8.8	8.2	7.4	8.2	6.8	7.3	2	16	4	15	8	4	4.3	10.7	8.6	(3/13)
<b>HFKWs:</b>																			
125	23		31	32	38	44	45	44	47	27	21	39	49	79	43	59	58	78	(66/88)
134a	212		241	251	263	293	287	278	276	307	190	221	314	306	278	479	335	374	(298/421)
152a	43		43	38	31	26	20	20	17	9	31	40	68	66	43	72	80	51	(36/80)
23									0.3									9.5	(4/15)
32									10									25	(16/33)
143a									32									74	(56/85)
365mfc												10		5	4	13	14	10	(6/14)
245fa												10		5	4	13	6.6	1.7	(1/5)
227ea									0.8			10		5	4	13	2.4	2.9	(2/4)
236fa																		0.1	(-0.4/0.3)
<b>FCKWs</b>																			
12										167	220	21	60	0	200	218	175	132	(67/168)
11										187	187	93	221	83	103	196	81	151	(60/165)
115										11	3	1	7	6	11	0	3.1	0.8	(-2/11)
<b>Br-haltige/Ers.</b>																			
1301										5	13	0	6	6	2	0	3.4	1.5	(-10/3)
1211										6	5	5	10	9	2	7	3.8	3.2	(1/10)
Methylbromid										24	27	11	18	8	9	9	4.8	3.6	(0/11)
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>																		1.6	(0/4)
<b>HFCKWs</b>																			
124											5	4	7	73	3	0	4.6	3.8	(1/8)
141b										154	100	57	66	11	60	58	48	19	(4/38)
<b>Lösemittel</b>																			
Trichlorethan										55	51	25	40	38	23	32	19	20	(15/28)
Chloroform										97	121	76	97	15	51	96	135	118	(77/144)
Methylenchlorid										797	842	573	696	840	334	874	952	544	(483/754)
Trichlorethen										285	251	123	255	88	109	374	176	31*	(16/33)
Tetrachlorethen										380	308	282	325	197	100	373	867	200	(136/311)

Tab. 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des Inventars (Swiss Greenhouse Gas Inventories 2000 bis 2007) und aus Daten vom Jungfrauoch (2000-2008) CH-Fälle: Anzahl der Tage an denen CH-Emissionen mit Hilfe der Jungfrauoch-Messungen abgeschätzt werden konnten. Als Streubereich sind die 25%- resp. 75% Perzentile für das Jahr 2008 angegeben. Die in rot aufgeführten Substanzen konnten erstmals 2008 auf dem Jungfrauoch mit dem neuen MEDUSA System bestimmt werden. \*Trichlorethen ist 2008 noch nicht definitiv kalibriert.

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

In Tab. 2 und in Abb. 22 – Abb. 30 sind die vom Inventar und auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase aufgezeigt. Zur Vergleichbarkeit werden zuerst die Resultate der schon länger gemessenen HFKWs und PFKWs diskutiert und anschliessend die seit 2008 mit der MEDUSA gemessenen Substanzen besprochen (in rot in Tab. 2).

Auf dem Jungfraujoch haben sich die Emissionen von HFKW-134a in den letzten Jahren auf einem etwa 100 t höherem Niveau als beim Inventar stabilisiert. Die Emissionen von HFKW-125 sind hingegen immer noch ansteigend und ca. 30 t höher als beim Inventar. Die grösste relative Differenz besteht seit einigen Jahren für das HFKW-152a, wo auf dem Jungfraujoch jährliche Emissionen von ca. 80 t aus der Schweiz abgeschätzt werden, währenddem das Inventar nur mit knapp 20 t rechnet. Die jährlichen Abschätzungen weisen jedoch wegen dem nur episodischen Vorkommen von geeigneten meteorologischen Lagen zur Abschätzung der Schweizer Emissionen erhebliche Schwankungen auf. Diese Fluktuationen wurden durch die Verwendung eines mehrjährigen Mittelwertes (3 Jahre) geglättet (Abb. 23), wobei auch hier eine Abflachung des Anstiegs sichtbar ist. Der Vergleich der 3-Jahresmittel Emissionsabschätzungen vom Jungfraujoch mit den Zahlen des Inventars zeigt, dass die gesamten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen der HFKWs etwa ein Drittel höher sind (Abb. 24). Zudem ist der Trend der Jungfraujoch-Abschätzungen immer noch positiv (v.a. bedingt durch den Anstieg des HFKW-134a), währenddem beim Inventar eine Stabilisierung stattgefunden hat.

In der Abb. 25 sind die Schweizer Emission der seit längerem gemessenen HFKWs als CO<sub>2</sub>-Äquivalente ausgewiesen. Die höheren Emissionen aus der Abschätzung vom Jungfraujoch zeigen sich auch bei dieser Darstellung. Im Ganzen sind die für die HFKWs auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Werte ca. 25 % höher als die im Inventar aufgeführten Emissionen. Die Differenz wird massgeblich durch den auf dem Jungfraujoch beobachteten immer noch anhaltenden Anstieg von HFKW-134a bestimmt. Die erhebliche Differenz beim HFKW-152 hat hingegen bezüglich dem Klima nur einen geringen Einfluss, da dessen Treibhausgaspotential vor allem wegen der kurzen atmosphärischen Lebensdauer sehr gering ist.

Die perfluorierten Verbindungen C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> und SF<sub>6</sub> variieren bei den Jungfraujoch-Abschätzungen stärker, da die auf dem Jungfraujoch gemessenen Konzentrationen bei Ereignissen aus der Schweiz nur wenig über den Hintergrundkonzentrationen liegen. Sie sind im Mittel über den Abschätzungen des Inventars (Tab. 2, Abb. 22), aber mengenmässig mit 10 t/Jahr oder darunter im gleichen Bereich. Die Präzision der Messungen hat sich für diese beiden Substanzen mit der MEDUSA Technik im Jahr 2008 erheblich verbessert. Die Vergleichbarkeit während den kurzfristigen Ereignissen aus der Schweiz zeigt sich jedoch

dadurch, dass sich die abgeschätzten Werte für das Jahr 2008 im Bereich der vorhergehenden Jahre bewegen.

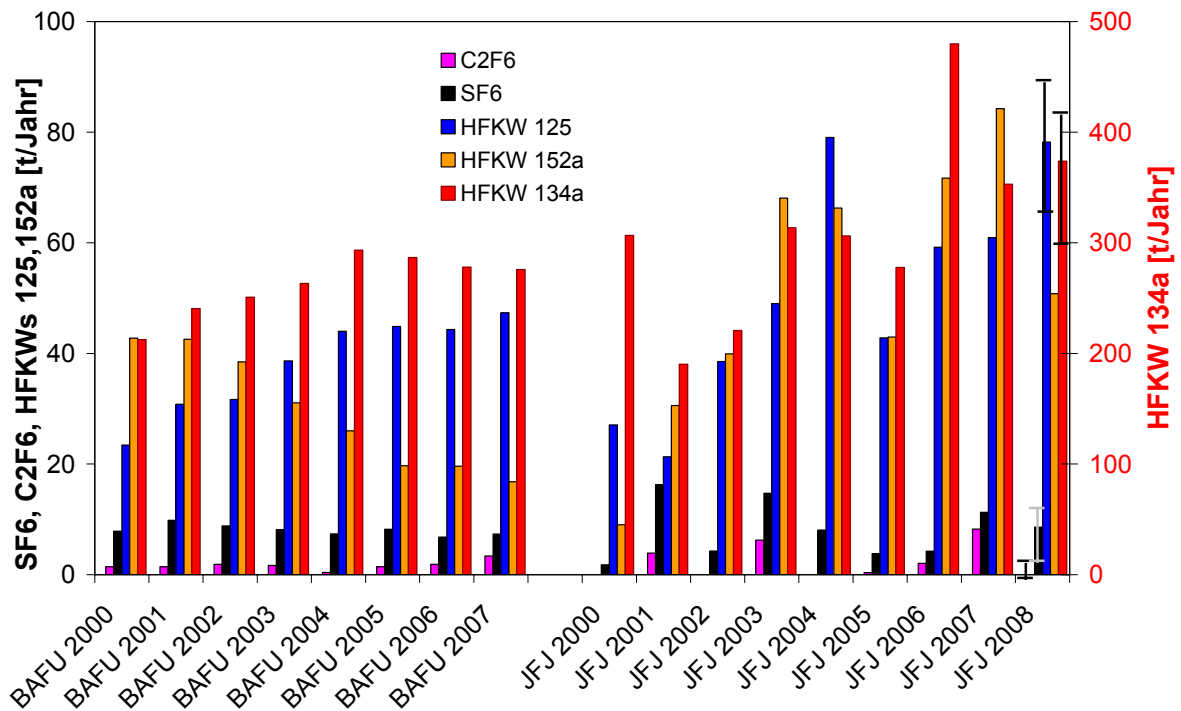


Abb. 22: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen der im Kyoto-Protokoll enthaltenen halogenierten Treibhausgase. Inventar bezieht sich auf die im Rahmen des Swiss Greenhouse Gas Inventories für das IPCC gemachten Abschätzungen. JFJ zeigt die aus den Messdaten vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen. Die 25/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt.

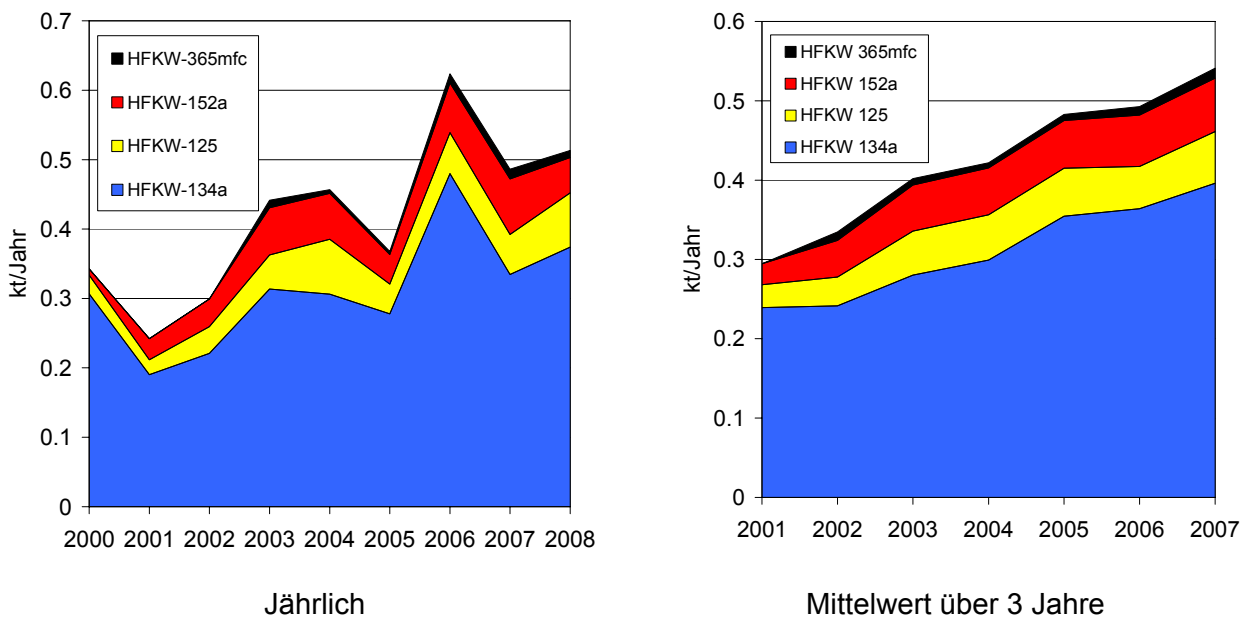
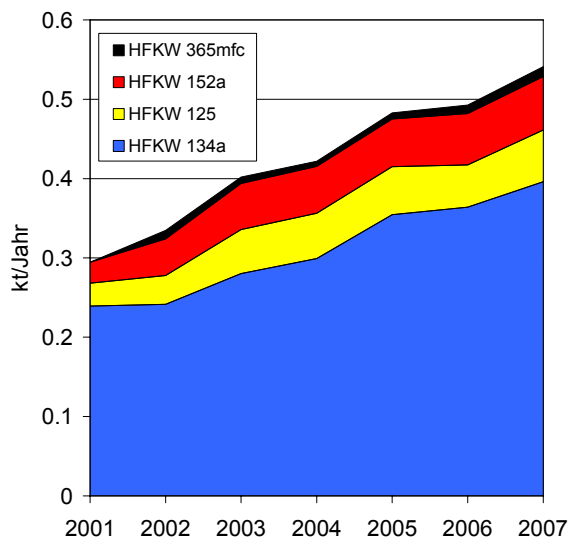
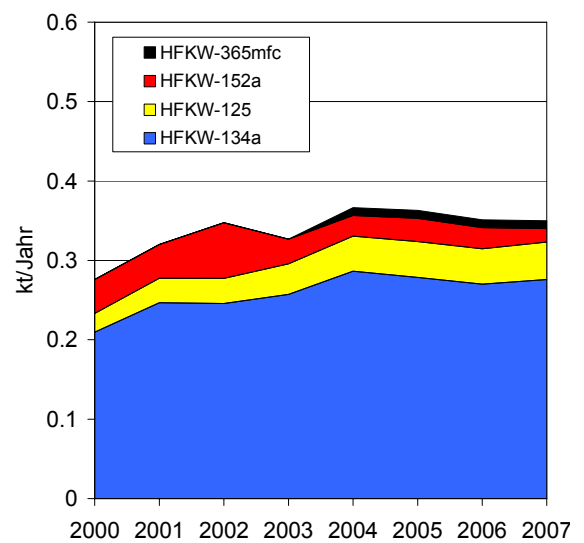


Abb. 23: Schweizer Emissionen abgeschätzt vom Jungfrauoch: Vergleich der jährlichen Werte und der als Mittelwert über 3 Jahre berechneten Emissionen.

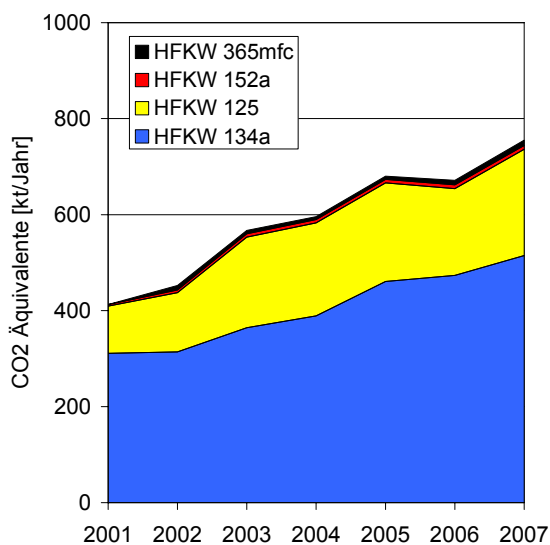


A) Abschätzungen Jungfraujoch [kt/Jahr]

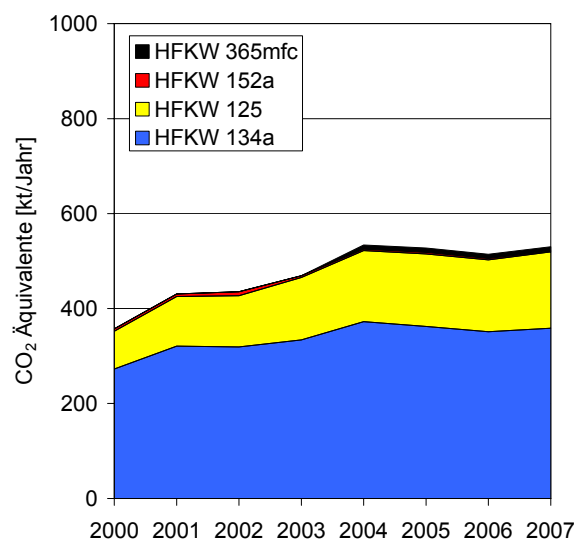


B) Abschätzungen Inventar [kt/Jahr]

Abb. 24: Vergleich der schweizerischen HFKW-Emissionsabschätzungen durch Modellierung aus Messungen des Jungfraujochs: (A) (Mittel über 3 Jahre) und des Inventars (B)



A) Abschätzungen Jungfraujoch



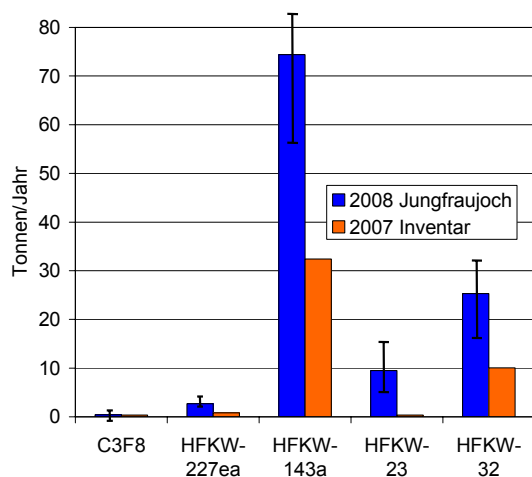
B) Abschätzungen Inventar

Abb. 25: Vergleich der schweizerischen HFKW-Emissionsabschätzungen (auf CO<sub>2</sub>-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre) durch Modellierung aus Messungen des Jungfraujochs (Mittel über 3 Jahre, A) und durch das Inventar (B).

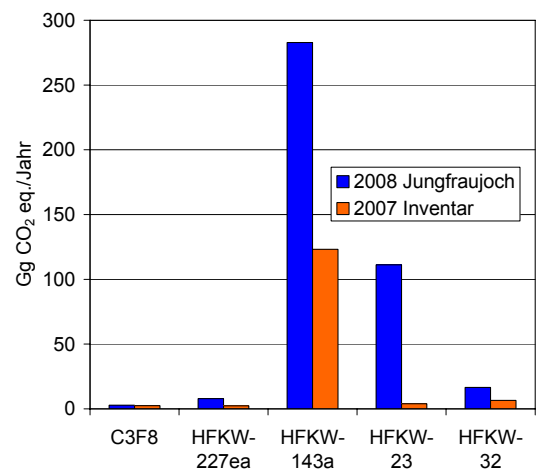
Für die mit dem MEDUSA-System neu gemessenen HFKWs und PFKWs konnte 2008 erstmals eine Abschätzung der Schweizer Emissionen durchgeführt werden. Dabei musste im ersten Jahr noch auf die Abschätzung des CF<sub>4</sub> verzichtet werden, da die Präzision der Messung noch nicht ausreichend war (siehe oben).

In Abb. 26 ist der Vergleich der für 2008 vom Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen mit den Werten des Inventars aufgezeigt. Für das C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, welches vor allem in der Elektronikindustrie eingesetzt wird, zeigen beide Abschätzungen Werte von unter 1t/Jahr.

Bei den HFKWs besteht für das vor allem in Dosieraerosolen verwendete HFKW-227ea eine gute Übereinstimmung. Beträchtliche Unterschiede finden sich jedoch für die 3 übrigen neu gemessenen HFKWs. Für das vor allem als Kühlmittel in Mischungen eingesetzte HFKW-143a werden vom Jungfrauoch mehr als 70t/Jahr abgeschätzt, was etwa dem zweifachen des Inventar-Wertes entspricht. Dies könnte auf den vermehrten Gebrauch solcher Kühlmischungen als Ersatz von alten mit HFCKWs (z.B. HFCKW-22) betriebenen Anlagen zurückzuführen sein. Interessant dabei ist, dass auch für das ebenfalls in diesen Kühlmischungen eingesetzte HFKW-32 eine Differenz von etwa 100% zwischen der Abschätzung vom Jungfrauoch und dem Inventar besteht. Für das HFKW-143a mit einem relativ hohen GWP von 3800 (100-Jahre-Wert) wird diese Differenz auch relevant bezüglich des Treibhauseffektes. Eine erhebliche Differenz besteht ebenfalls beim HFKW-23, wo die Abschätzung der Schweizer Emissionen vom Jungfrauoch von 9 t/Jahr einem Wert von 0.3 t/Jahr des Inventars gegenüberstehen. Der Grund für die Differenz ist nicht offensichtlich, da die bedeutendste bekannte Quelle die Emissionen als Nebenprodukt bei der Herstellung von HFCKW-22 sind und keine Produktion in der Schweiz bekannt ist. Nach Auskunft von A. Manning (UK MetOffice) sind jedoch auch die von Mace Head (Irland) aus gemachten europäischen Abschätzungen für HFKW-23 zwei bis dreimal höher als das europäische Inventar.



A) absolute Emissionen



B) CO<sub>2</sub> äquivalente Emissionen

Abb. 26: Schweizer Emissionsabschätzungen der seit 2008 mit der MEDUSA neu gemessenen halogenierte Treibhausgase. 2008 Jungfrauoch: aus Jungfrauoch Messungen abgeschätzt; 2007 Inventar: aus dem Inventar. A) absolute Emissionen [t/Jahr]; Die 25/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt. B) Emissionen in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten [Gg CO<sub>2</sub> eq./Jahr].



#### **4.1.2. Ozonzerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen**

Bei den ozonzerstörenden Substanzen sind die jährlichen Emissionsabschätzungen für die beiden früher am meisten gebrauchten FCKWs (11 und 12) sehr variabel (Abb. 27). Zwischen 2000–2007 wurde dies durch die analytische Genauigkeit der Messungen bestimmt. Durch die verbesserten Messungen mit dem neuen MEDUSA System konnte auch die Genauigkeit der Abschätzung für diese Substanzen verbessert werden und es dürfte sich in den nächsten Jahren ein einheitlicheres Bild zeigen. Die immer noch hohen Emissionen sind bestimmt durch sich noch in Gebrauch befindliche alte Kühlanlagen (FCKW-12) und durch FCKW-11, welches aus verbauten Schaumstoffen stammt. Bei dem HFCKW-141b hat sich der Rückgang nach dessen vollständigem Verbot im Jahr 2003 verstärkt. Interessanterweise hat HFCKW-365mfc als hauptsächliches Ersatzprodukt nie Emissionen erreicht, wie sie noch für HFCKW-141b vor 2003 aus der Schweiz abgeschätzt wurden. Dies deutet darauf hin, dass viele Anwendungen im Bereich der Schaumstoffherstellung auf nicht-halogenierte Produkte umgestellt wurden. Einigermassen stabile Emissionen auf kleinem Niveau sind für das früher vor allem als Lösungsmittel eingesetzte 1,1,1-Trichlorethan zu sehen. Mögliche Quellen könnten Emissionen aus alten Industriestandorten oder Deponien sein.

Die mengenmässig weniger wichtigen chlor- und bromhaltigen organischen Substanzen sind in Abb. 28 dargestellt. Bei FCKW-115 sind die Schwankungen der Emissionen durch die Messungenauigkeit bedingt. Die Abnahme beim Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) hat sich als Folge von dessen Verbot in der Landwirtschaft fortgesetzt. Die abgeschätzten Schweizer Emissionen der in Feuerlöschanlagen eingesetzten Halone 1211 und 1301 sind in den letzten Jahren einigermassen konstant.

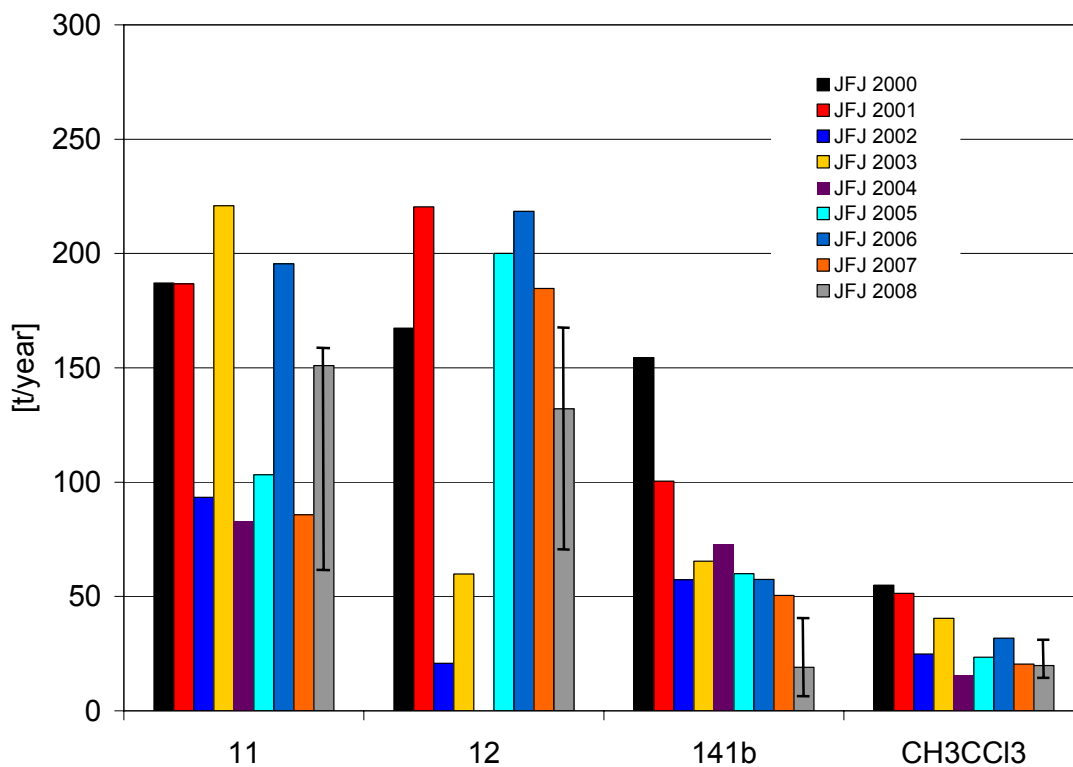


Abb. 27: Jungfrauoch-basierte Abschätzung (JFJ) der Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind, für die Jahre 2000 bis 2008 (Teil 1). Die 25/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt.

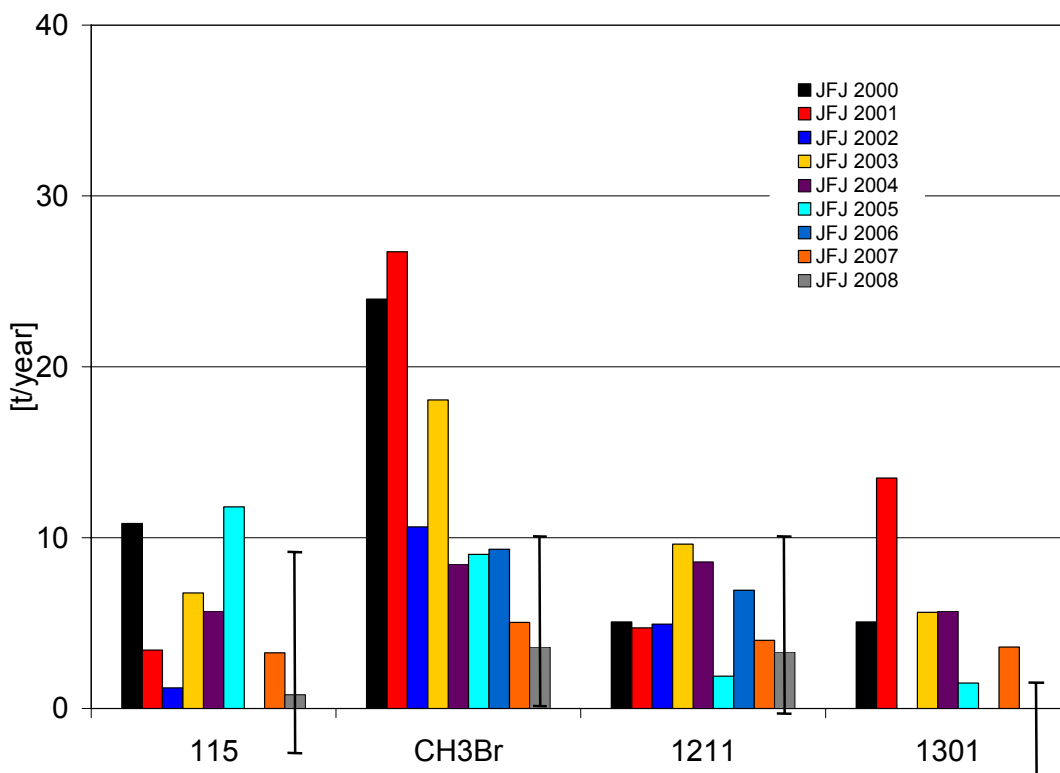


Abb. 28: Jungfrauoch-basierte Abschätzung (JFJ) der Schweizer Emissionen von ozonzerstörenden Substanzen, welche durch das Montreal-Protokoll reguliert sind, für die Jahre 2000 bis 2008 (Teil 2). Die 25/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt.

### 4.1.3. Chlorierte Lösungsmittel

Bei den chlorierten Lösungsmitteln sind die abgeschätzten Schweizer Emissionen für Methylenechlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) deutlich höher als diejenigen von Trichlorethen (TCE,  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ), Tetrachlorethen (PER, TCE;  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) und Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) (Abb. 29). Der im Jahr 2007 gefundene markante Anstieg von Tetrachlorethen (PER) hat sich nicht fortgesetzt. Für alle chlorierten Lösungsmittel wurden im Jahr 2008 kleinere Schweizer Emissionen als im Jahr zuvor abgeschätzt, wobei der Wert für TCE noch ändern kann, weil diese Substanz 2008 noch nicht definitiv kalibriert werden konnte.

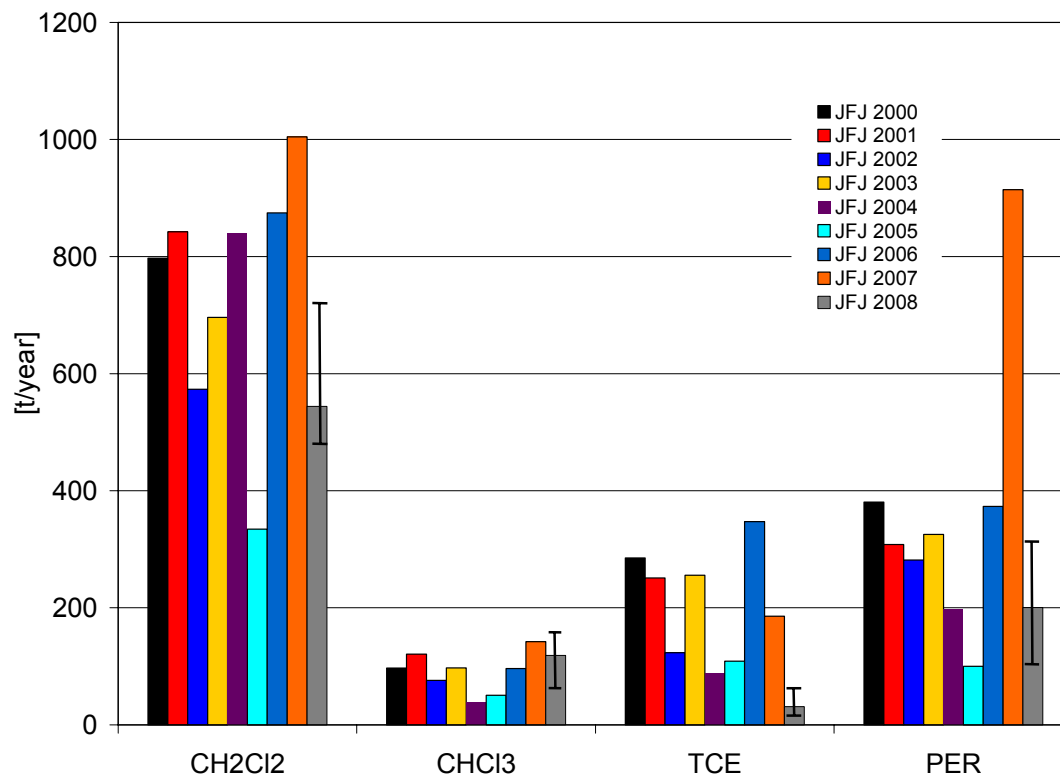


Abb. 29: Jungfrauoch-basierte Abschätzung (JFJ) der Schweizer Emissionen von chlorierten Lösungsmitteln für die Jahre 2000 bis 2008. Die 25/75%-Quartile sind als Mass für die Unsicherheit dargestellt.

### 4.1.4. Vergleich der Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase ( $\text{CO}_2$ normiert)

In Abbildung 30 sind die vom Jungfrauoch aus abgeschätzten schweizerischen Emissionen der halogenierten Treibhausgase als  $\text{CO}_2$  Äquivalente dargestellt. Dabei wird die Emission von 1 kg einer Substanz relativ zur Treibhauswirkung von 1 kg  $\text{CO}_2$  für einen Zeithorizont von 100 Jahren normiert. Der relative Wert ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Moleküle, insbesondere ihrer Fähigkeit Infrarotstrahlung zu absorbieren, und von ihrer jeweiligen atmosphärischen Lebensdauer. Der relative Wert wird als

Treibhausgaspotential (GWP: global warming potential) bezeichnet. So hat zum Beispiel ein Molekül HFKW-134a einen 1400-mal höheres Treibhausgaspotential als CO<sub>2</sub>. Dies heisst, dass die Emission von 1 kg dieser Substanz 1400 kg CO<sub>2</sub> entspricht.

Die Emissionen der 1996 im Montreal-Protokoll verbotenen FCKWs sind weiterhin dominant in Bezug auf die Klimarelevanz. Dies ist auf die immer noch vorhandenen Emissionen aus sehr grossen "verbauten Lagern" (Kühlungen, Schaumstoffe) zurückzuführen, welche gekoppelt sind mit hohen Treibhausgaspotentialen von 10060 für FCKW-12 und 4600 für FCKW-11. Emissionen sind stark schwankend, was auf die Unsicherheit der jährlichen Abschätzung für die FCKWs zurückzuführen ist (siehe oben). Dies sollte sich ab 2009 ändern, da die neu mit der MEDUSA gemessenen Werte Eingang in die Abschätzung finden werden. Die Ersatzprodukte der 1. Generation (HFCKWs) zeigen deutlich geringere CO<sub>2</sub>-äquivalente Emissionen, weil sie einerseits kleinere Treibhausgaspotentiale aufweisen, aber auch weil sie nicht in so grossen Mengen eingesetzt wurden wie die FCKWs. Während die Halone als Klimagase von geringer Bedeutung sind, zeigen die HFKWs einen kontinuierlichen Anstieg und dürften die FCKWs in der Zukunft an Wichtigkeit übertreffen. Wichtig sind auch die perfluorierten Verbindungen (z. B. CF<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) sowie SF<sub>6</sub>, welche trotz mengenmässig kleinen Emissionen bedeutende Treibhausgase sind, da sie extrem lange atmosphärische Lebensdauern von einigen tausend Jahren aufweisen und damit ihre langfristige Bedeutung bei einer Normierung auf einen Zeithorizont von nur 100 Jahren stark unterschätzt wird.

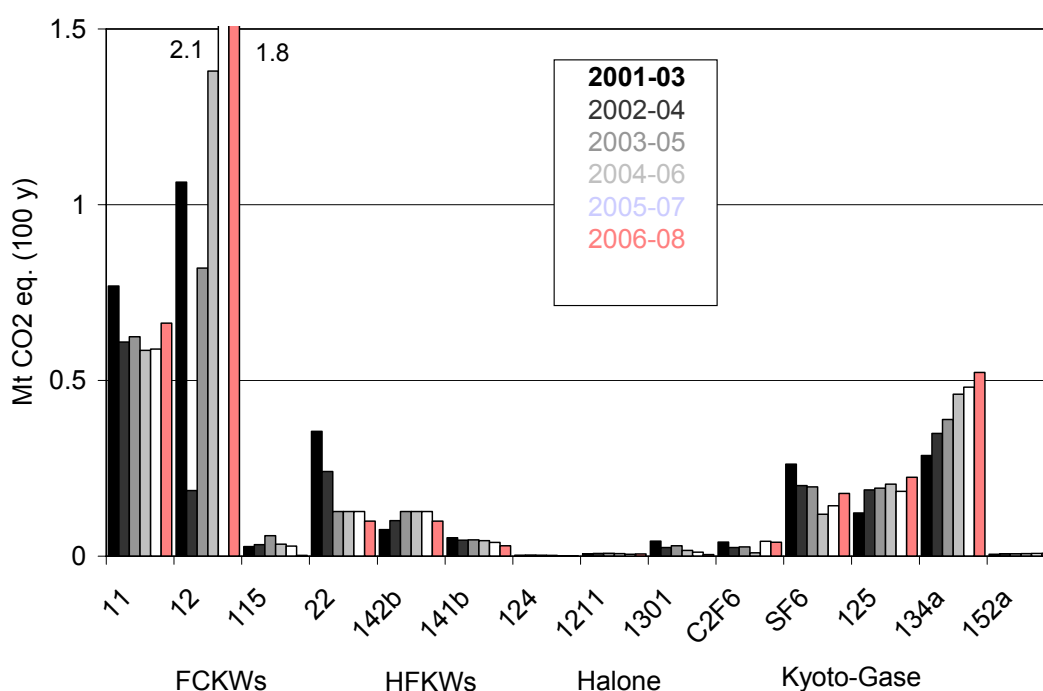


Abb. 30: Jungfrauojoch-basierte Abschätzung der Schweizerischen Emissionen von halogenierten organischen Verbindungen als CO<sub>2</sub>-Äquivalente (Zeithorizont: 100 Jahre).

## 4.2 Abschätzung von europäischen Quellen (EU-15)

### 4.2.1. Bestimmung der Hintergrundkonzentration von atmosphärischen Spurenstoffen mittels robuster lokaler Regression

Die Konzentrationen atmosphärischer Spurenstoffe können an Hintergrundstationen wie dem Jungfraujoch episodisch durch regionale Emissionen beeinflusst werden. Die dabei gemessenen Konzentrationen liegen zu diesem Zeitpunkt über denjenigen des atmosphärischen Hintergrundes. Indem man diesen Hintergrund von den in Verschmutzungsepisoden beobachteten Konzentrationen abzieht, kann der Beitrag der regionalen Emissionen bestimmt und deren Quellenstärke abgeschätzt werden.

Die Bestimmung der Hintergrundkonzentration und die Identifikation der von verschmutzten Luftmassen beeinflussten Messungen wurden mit der folgenden Methode durchgeführt:

Ein Messwert  $y(t_i)$  zum Zeitpunkt  $t_i$  wird durch  $y(t_i) = g(t_i) + m(t_i) + E_i$  beschrieben. Dabei ist  $g(t_i)$  die Hintergrundkonzentration und  $m(t_i)$  ein Beitrag, der durch regionale Emissionen verursacht wird. Es wird daher angenommen, dass  $m(t_i)$  grösser oder gleich Null ist.  $E_i$  beschreibt den gaussverteilten Messfehler mit einem Mittelwert von 0 und einer Varianz von  $\sigma^2$ . Die Hintergrundkonzentration  $g(t_i)$  wird durch ein iteratives Verfahren und mit Hilfe einer robusten lokalen Regression geschätzt. Es werden dabei asymmetrische Robustheitsgewichte verwendet, da regionale Emissionen zu einer asymmetrischen Beeinflussung der Messungen führen ( $m(t_i) \geq 0$ ). Bei der lokalen Regression muss eine Bandbreite vorgegeben werden, welche die Grösse der verwendeten Nachbarschaft bestimmt. Für unsere Zwecke wurde eine Bandbreite von 90 Tagen gewählt. Diese Wahl ist einerseits durch die Annahme begründet, dass sich der Hintergrund  $g(t_i)$  zeitlich langsamer verändert als die lokale Beeinflussung  $m(t_i)$ . Eine Bandbreite von 90 Tagen ist andererseits aber noch kurz genug, um saisonale Veränderungen der Hintergrundkonzentration abbilden zu können.

Die Residuen der robusten lokalen Regression entsprechen der Summe  $m(t_i) + E_i$  aus obiger Gleichung, deren Verteilung wegen  $m(t_i) \geq 0$  asymmetrisch ist. Die Varianz von  $E_i$  ( $\sigma^2$ ) kann jedoch aus der Verteilung der negativen Residuen geschätzt werden. Alle Messungen für die  $y(t_i) \geq g(t_i) + 3\sigma$  gilt, weichen zu stark von der geschätzten Hintergrundkonzentration ab, sodass diese Messungen als durch regionale Emissionen beeinflusst identifiziert werden.

Die Prozedur zur Schätzung der Hintergrunds besteht aus folgenden Schritten:

0. Alle Robustheitsgewichte werden auf 1 gesetzt
1. Schätzung von  $g(t_i)$  mittels robuster lokaler Regression
2. Berechnung von  $\sigma^2$  aus den negativen Residuen
3. Verwende  $\sigma^2$  zur neuen Berechnung der Robustheitsgewichte (Verschmutzungsereignisse erhalten weniger Gewicht)
4. Wiederhole Schritte 1. – 3. bis zu Konvergenz

Ein Beispiel für die Unterteilung in die verschiedenen Anteile der Beeinflussung ist für das HFKW-134a in Abb. 31 dargestellt. Dabei entspricht die Zunahme im Hintergrund der globalen Aufkonzentrierung dieser Substanz und die Spitzenereignisse den Beiträgen durch regionale Quellen.

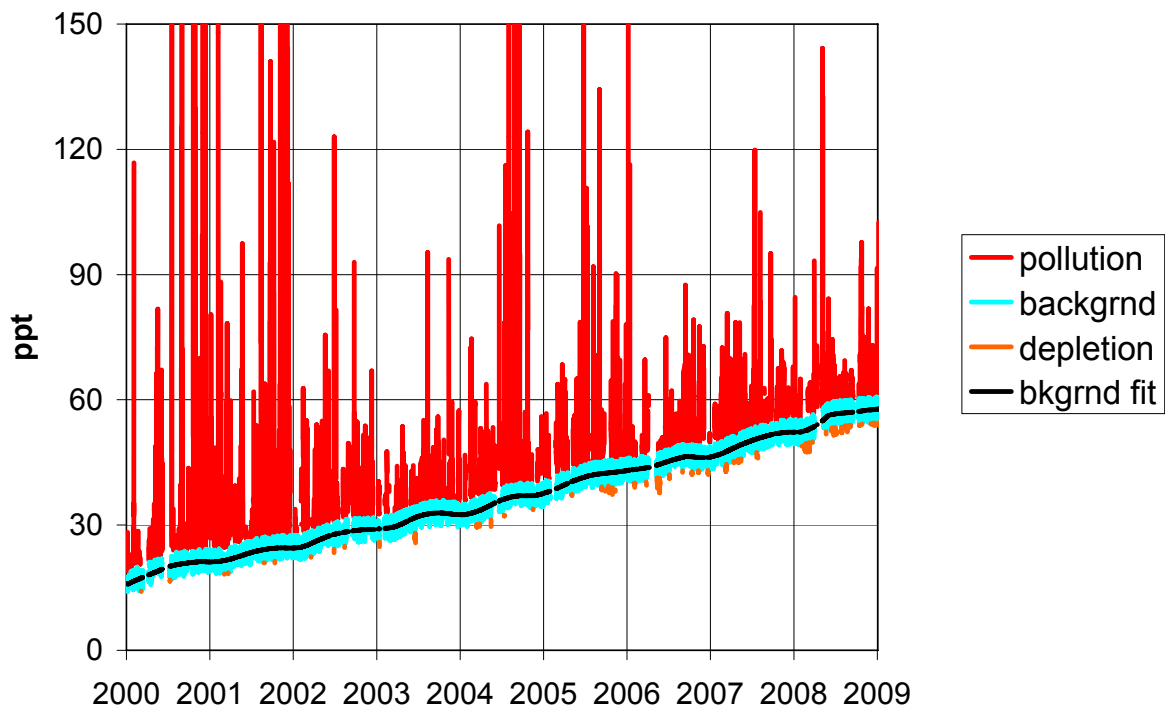


Abb. 31: Aufteilung der Messreihe von HFKW-134a in verschmutzt (pollution), Hintergrund (backgrnd) und unterhalb des Hintergrunds (depletion). Zusätzlich ist die beste Schätzung des Hintergrundwertes (bkgndfit) angegeben.

#### 4.2.2. Europäische Emissionsabschätzung (EU-15)

Zur Berechnung der europäischen Emissionen werden nur die Messwerte verwendet, welche durch die oben beschriebene Methode als Ereignis über dem Hintergrund qualifiziert wurden. Nach Abzug des Hintergrunds wird ein Jahresdurchschnitt des Verhältnisses zu den CO-Werten über dem Hintergrund berechnet und dieses mit den CO Emissionen aus dem EMEP-Inventar multipliziert. Das Vorgehen entspricht demjenigen der Abschätzung der Schweizer Emissionen, mit dem Unterschied, dass hier alle Werte über dem Hintergrund miteinbezogen werden, anstatt nur solche welche massgebend von der Schweiz beeinflusst sind.

Die Abschätzung der europäischen Quellen für die HFKW-134a, -125, -152a, für HFCKW-141b und für die chlorierten Lösungsmittel sind in Abbildung 32 und 33 dargestellt.

Für das HFKW-134a zeigt sich eine Stabilisierung der vom Jungfraujoch abgeschätzten europäischen Emissionen im Bereich der Werte, wie sie auch im europäischen

Emissionsinventar (EU-15) abgeschätzt werden. Für HFKW-125 wurden auf dem Jungfraujoch zwischen 2000 und 2008 europäische Emissionen von ca. 2–4 kt/Jahr abgeschätzt. Im Gegensatz dazu zeigt das EU-Inventar steigende Emissionen, welche aber 2008 in Übereinstimmung mit dem Jungfraujoch bei ca. 3 kt/Jahr liegen. Für HFKW-152a steigen die aus Europa abgeschätzten Quellen stetig an, während das Inventar eine Stabilisierung der Emissionen abschätzt. Beim in Europa verbotenen HFCKW-141b nahmen die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen im Jahr 2008 wieder ab, nachdem im Jahr zuvor eine unerwartete geringe Zunahme festgestellt wurde.

Für die chlorierten Lösungsmittel konnte im Zeitraum 2000-2008 eine abnehmende Tendenz festgestellt werden. Währenddem das Tetrachlorethen eine Stabilisierung der europäischen Emissionen ab ca. 2003 aufwies, fand beim Methylenchlorid ein stetiger Rückgang statt.

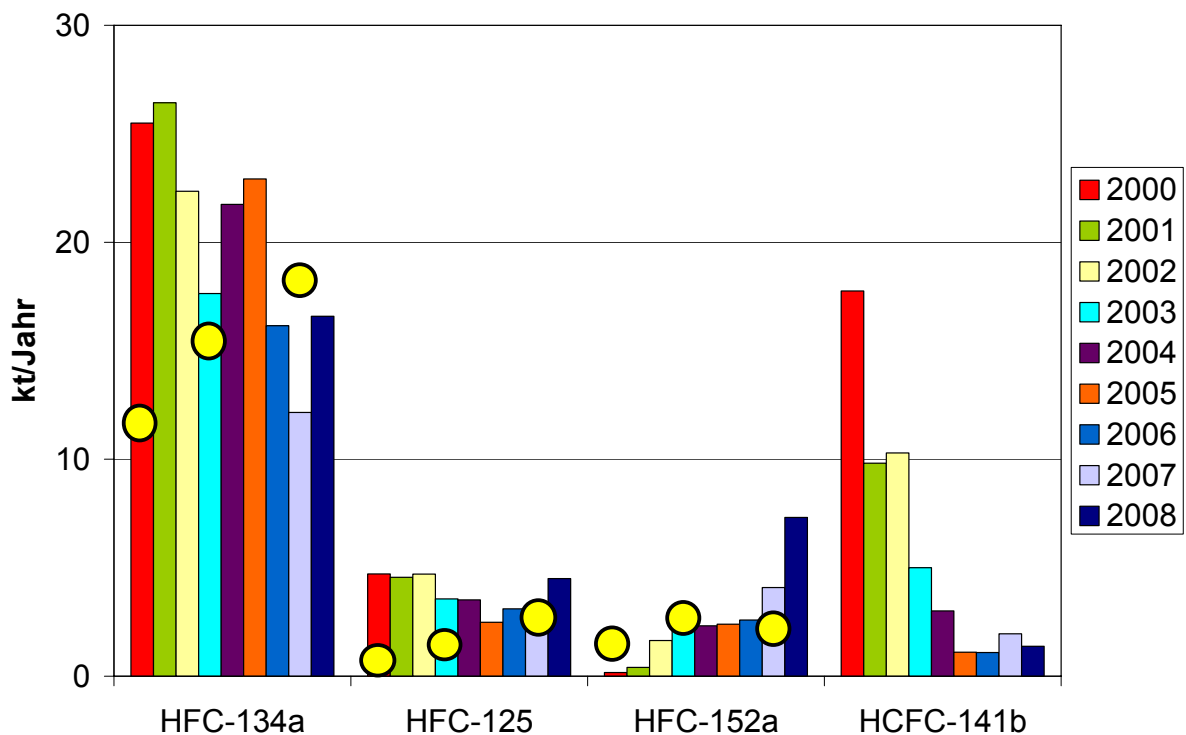


Abb. 32: Durch Messung auf dem Jungfraujoch abgeschätzte europäische Emissionen (EU-15) der wichtigsten HFKWs (verglichen mit dem europäischen Emissionsinventar, gelbe Kreise) und HFCKW-141b.

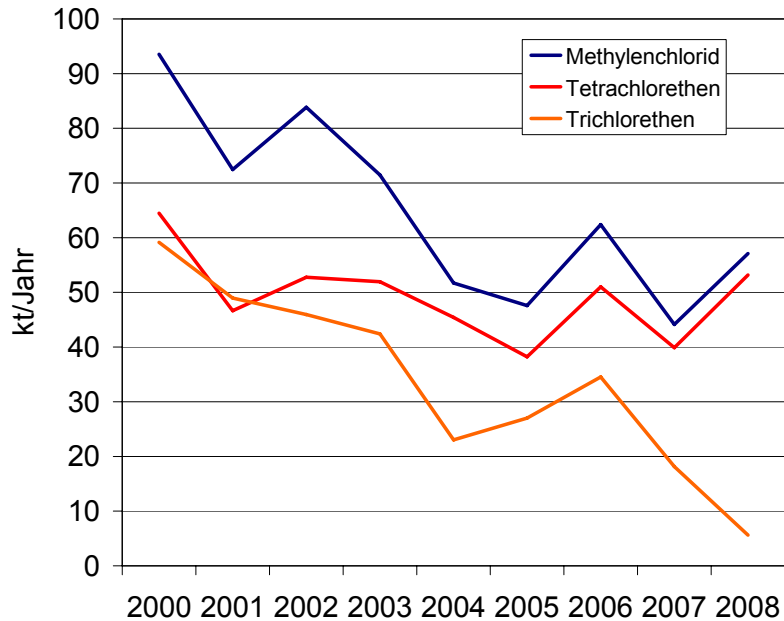


Abb. 33: Durch Messung auf dem Jungfraujoch abgeschätzte europäische Emissionen (EU-15) der wichtigsten chlorierten Lösungsmittel. Für Trichlorethen sind die Werte 2008 provisorisch.

#### 4.2.3. Abschätzung potentieller europäischer Quellgebiete

Die Abschätzung der europäischen Quellgebiete, welche die Messungen auf dem Jungfraujoch beeinflussen, wird durch die Kombination von Luftmassen mit Kontakt mit der europäischen Grenzschicht und den dazugehörenden 4-Tage Rückwärtstrajektorien abgeschätzt. Dabei wird jeder Zelle eines vordefinierten Gitters, welche in der Grenzschicht von einer Trajektorie durchquert wird, die am Jungfraujoch in dieser Luftmasse gemessene Konzentration über dem Hintergrund zugeordnet. Der jährliche Durchschnitt aller einer Gitterzelle zugewiesenen Konzentrationen ist dann ein Mass für die Emissionen dieses Gebietes. Dabei wird implizit angenommen, dass sich die Emissionen gleichmässig über die Höhe der Grenzschicht verteilen.

Die meteorologischen Daten stammen aus dem numerischen Wettervorhersage-Modell COSMO der Meteoschweiz. Gegenüber den letzten HALCLIM-Berichten wurden dabei folgende Verbesserungen erzielt: 1. Alle Trajektorien wurden für die Jahre 2003 bis 2008 neu basierend auf den Analysefeldern statt wie bisher auf den ungenaueren Vorhersagefeldern berechnet. 2. Trajektorien wurden neu für viele verschiedene Ankunftshöhen am Jungfraujoch berechnet (bisher nur für 100 m über Grund). Für diesen Bericht wurden Trajektorien kombiniert, die sowohl 100 m als auch 500 m über Modellgrund gestartet wurden, was zu einer verbesserten Statistik und zu einer verbesserten Repräsentation des Ferntransports führt. 3. Trajektorien wurden neu über 4 Tage (96 h) statt wie bisher über 40 h bis 48 h zurückverfolgt, was eine bessere Zuordnung weit entfernter Quellen ermöglicht. Trajektorien wurden alle 4 Stunden gestartet. Jeder Trajektorie wurde dabei pro Substanz



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 2008 sind in den Abbildungen 34 bis 36 dargestellt. Zu beachten ist, dass durch die Zuweisung der erhöhten Konzentrationen auf die gesamte 4-tägige Trajektorie Quellregionen nur approximativ bestimmt werden können. Dieses Artefakt tritt vor allem am Rand der Modellregion auf, da hier nicht mehr genügend unterschiedliche Trajektorien vorhanden sind, welche diesen Effekt ausgleichen können.

Bei den in der Abbildung 34 dargestellten Emissionen der HFKWs zeigen sich für HFKW-134a und -125 in 2006-08 vermehrt Quellen aus den Beneluxländern, während die Emissionen aus Italien und Deutschland stabil geblieben sind. Die parallele Entwicklung weist auf die gemeinsame Verwendung dieser Substanzen als Kühlmittel in Mischungen hin. Für HFKW-152a dominieren 2006-08 hingegen immer mehr die Quellen aus Italien die Ereignisse mit erhöhten Konzentrationen auf dem Jungfraujoch. Bemerkenswert ist, dass diese Substanz immer noch nicht im italienischen Inventar aufgeführt ist.

Bei dem HFKW-365mfc, welches in der Schaumstoffherstellung in Europa als hauptsächlichlicher Ersatzstoff für das verbotene HFCKW-141b eingesetzt wird, sind die Quellen 2006-08 in Norditalien und den Beneluxländern in sehr guter Übereinstimmung mit den 2003-05 noch gesehenen Quellen von HFCKW-141b (Abb. 35). Zusätzlich sind auch für diese Substanz noch gewisse Quellen in Frankreich vorhanden (Produktionsanlage in Tavaux, mit Stern markiert), welche aber von den Emissionen während dem Herstellung von Schaumstoffen übertroffen wird. Die Quellen von HFKW-365mfc scheinen gleichmässiger über Europa verteilt zu sein, als dies bei vielen anderen Verbindungen der Fall ist.

Das nur ausserhalb von Europa produzierte Schäumungsmittel HFKW-245fa hat wiederum bedeutende Quellen aus südlicher Richtung. Die Verwendung dieser Substanz hat in den letzten Jahren zugunsten von HFKW-365mfc wieder abgenommen.

Für das eigentlich in Europa verbotene HFCKW-141b finden sich 2006-08 im Gegensatz zu früher nur noch unbedeutende Quellen, welche vom Ausdampfen der Substanz aus verbautem Schaumstoff stammen dürften (Abb. 35). Dieses Beispiel zeigt in sehr prägnanter Weise den Vorteil eines auf atmosphärischen Messungen basierten Systems zur Überwachung von internationalen Protokollen.

Für das im Montreal-Protokoll in den Industrieländern verbotene Schädlingsbekämpfungsmittel  $\text{CH}_3\text{Br}$  haben die Quellen in Europa zwischen 2003 und 2008 massiv abgenommen. Die zeitweise noch sichtbaren Quellen in Südeuropa dürften auf den bewilligungspflichtigen Gebrauch dieser Substanz in der Landwirtschaft, z.B. in der Erdbeerproduktion, zurückzuführen sein. 2006-08 gab es noch kleine Quellen aus den Beneluxländern, die entweder auf kleine bewilligte Mengen oder auf den illegalen Gebrauch dieser Substanz

zurückzuführen sind. Bei den Lösungsmitteln Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Tetrachlorethen ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) sind 2006-08 grosse Quellen in Italien sichtbar.

In Abb. 36 sind für das Jahr 2008 die Verteilungen der europäischen Quellen von Substanzen abgeschätzt, welche entweder neu mit der MEDUSA gemessen werden oder welche mit einer verbesserten Genauigkeit analysiert werden können. Das HFKW-23 sollte hauptsächlich als Nebenprodukt bei der Produktion von HFCKW-22 emittiert werden. Die Quellen in Norditalien stammen also höchstwahrscheinlich aus der Produktion von HFCKW-22. In Spanien sind auch sehr deutliche Quellen zu sehen, wegen der relativ grossen Entfernung ist aber deren Lokalisierung eher unsicher. Die HFKW-32 und HFKW-143a werden zusammen in Kühlmitteln eingesetzt. Die Verteilung der Quellen in Europa ist ähnlich, obwohl für das HFKW-143a noch gewisse zusätzliche Quellen in den Benelux-Ländern vorhanden sein müssen. Ebenfalls bedeutende Quellen in den Benelux-Ländern werden für die sehr langlebigen  $\text{SF}_6$  und PFKW-218 gesehen. Emissionen von  $\text{SF}_6$  stammen aus dessen Verwendung als Schutzgas bei der Herstellung von Metallen (Aluminium-Magnesium) und elektrischen Hochspannungsschaltanlagen. Quellen von PFKW-218 sind vor allem bei der Herstellung von elektrischen Leiterplatten zu erwarten.

Für  $\text{SO}_2\text{F}_2$  ist eine einzigartige Quellverteilung sichtbar. Emissionen könnten durch die Herstellung bedingt sein (Tavaux) oder durch den Gebrauch der Substanz zur Schädlingsbekämpfung in Häfen (Marseille). Zusätzlich sind relativ grosse Quellen in Süddeutschland sichtbar.

Die verbotenen FCKW-11 und -12 konnten mit der MEDUSA in genügender Auflösung gemessen werden, um deren europäische Quellen abzuschätzen. Dabei wurden für FCKW-11 noch Quellen in Holland gefunden, während für FCKW-12 noch gewisse lokale Erhöhungen aus Deutschland sichtbar sind. Es könnte sich dabei um Emissionen von verbauten Substanzen aus der Kühlung und Schäumung handeln. Mit der MEDUSA soll die Entwicklung dieser Quellen verfolgt werden, um allenfalls abzuschätzen, ob es sich dabei auch um illegale Emissionen handeln könnte.

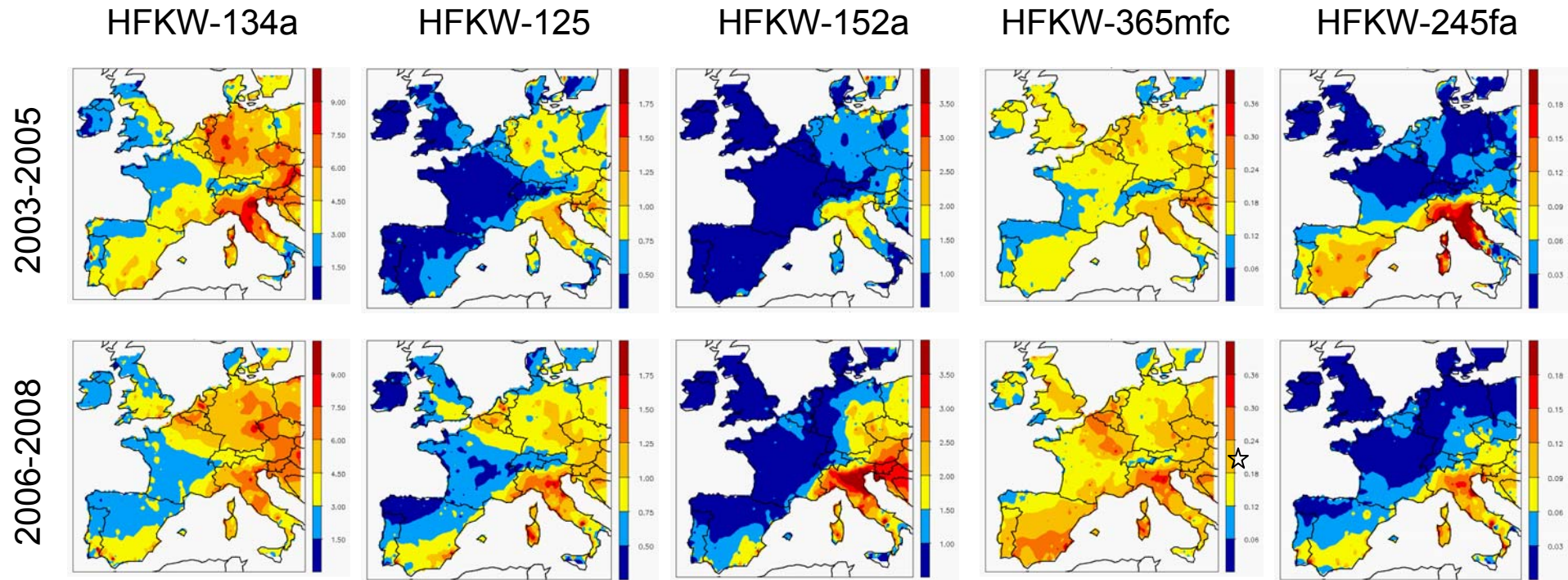


Abb. 34: Potentielle europäische Quellregionen von HFKWs. Für HFKW-365mfc ist zusätzlich noch die Produktionsanlage in Frankreich (Tavaux) angegeben (Stern)

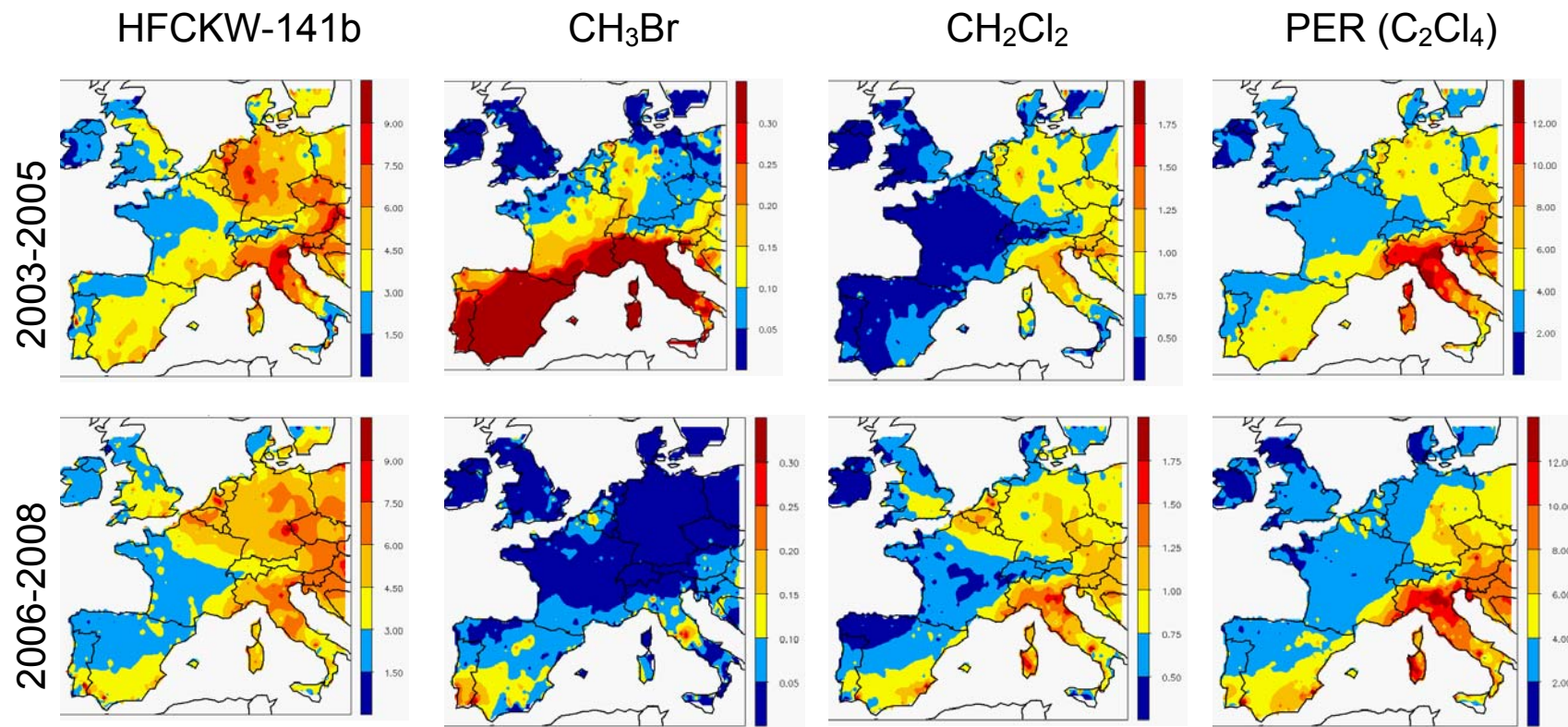


Abb. 35: Potentielle europäische Quellregionen von HFCKW-141b, CH<sub>3</sub>Br, und der Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

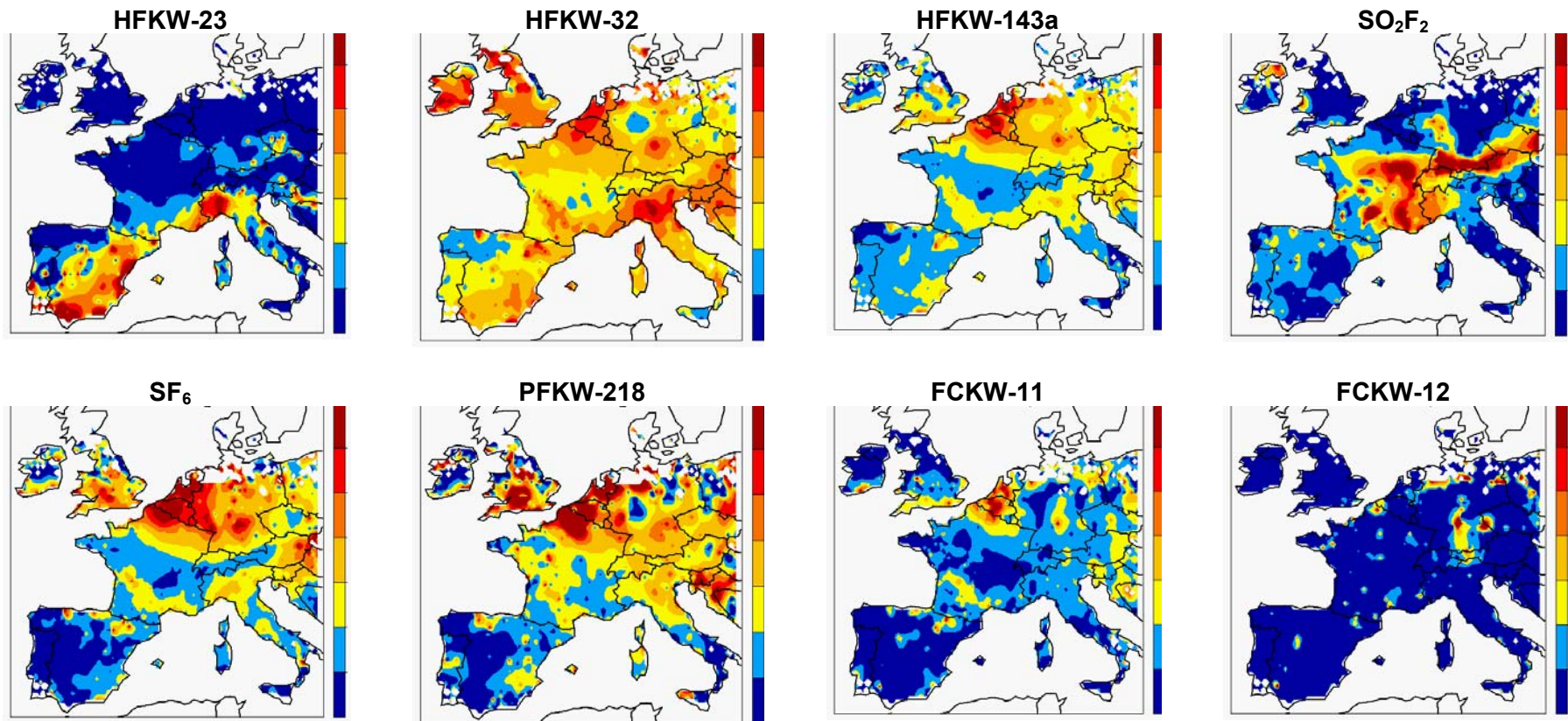


Abb.36: Potentielle europäische Quellregionen im Jahr 2008 von wichtigen mit der MEDUSA entweder neu gemessenen Substanzen oder Substanzen bei welchen die Messgenauigkeit mit der MEDUSA verbessert werden konnte.

#### 4.2.4. Europäische Emissionsabschätzung mittels Radon (Dissertation Chr. Keller, Empa)

Im Rahmen des im Jahr 2008 an der Empa gestarteten Projektes LEMURE des Schweizerischen Nationalfonds (Dissertation Christoph Keller, Empa) wird als Ergänzung für die Quellenabschätzung mittels CO versucht, Radon-222 als unabhängigen Tracer zur relativen Emissionsabschätzung von halogenierten Treibhausgasen zu verwenden. Radon-222 ist ein radioaktives Element, welches zeitlich und räumlich sehr homogen natürlich aus Böden emittiert wird. Erhöhte Radon-Konzentrationen an abgelegenen Messstationen sind daher ein Indikator für starken Bodenkontakt dieser Luftmassen. Tatsächlich findet sich auf dem Jungfraujoch eine gute Korrelation zwischen den gemessenen Konzentrationen von Radon und anderen Luftfremdstoffen (Abb. 37).

Die dank flächendeckenden Messungen bekannten Radon-Emissionen über Europa können mit einem Transportmodell verknüpft werden. Der Vergleich der so modellierten Radonkonzentrationen mit den Messungen gibt einen guten Hinweis auf die Qualität des verwendeten Transportmodells. Wie in Abb. 38 gezeigt, können die Radon-Konzentrationen auf dem Jungfraujoch mittels Transportmodellen qualitativ gut modelliert werden, wenn auch die Absolutwerte momentan noch tendenziell unterschätzt werden.

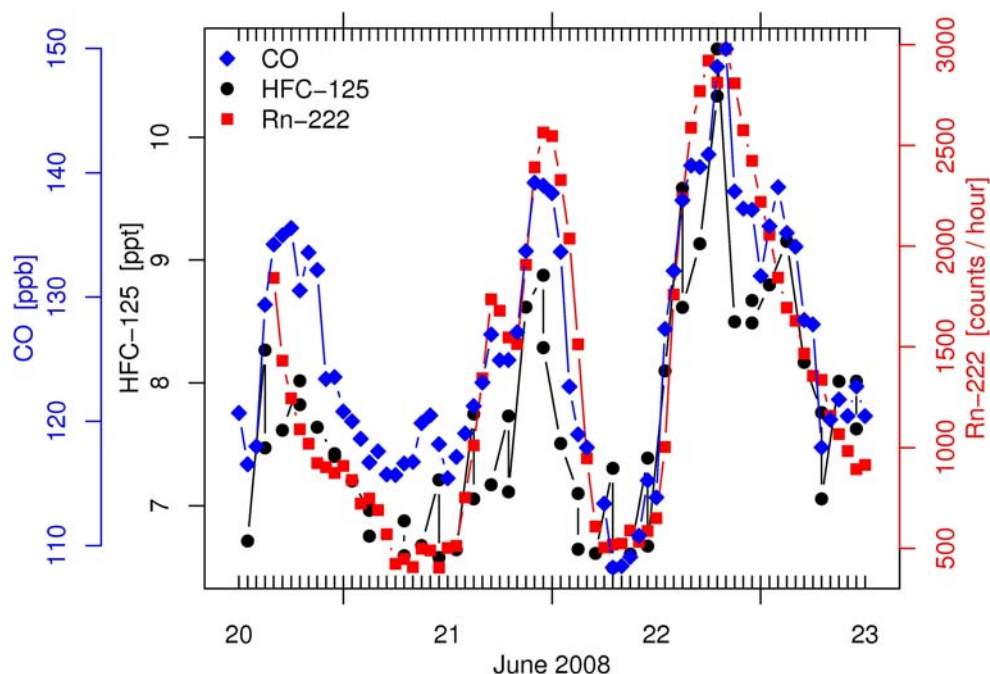


Abb. 37: Konzentrationsverlauf von CO (blau), HFKW-125 (schwarz) und Radon-222 (rot) auf dem Jungfraujoch zwischen dem 20. Juni und 23. Juni 2008.

Die Verknüpfung der Messungen und Modellierung von Rn-222 auf dem Jungfraujoch stellt eine neuartige Methode dar, um die Emissionen der Treibhausgase abzuschätzen. Dazu werden in einem ersten Schritt diejenigen Zeitperioden herausgesucht, in welchen hohe Radonkonzentrationen auf dem Jungfraujoch beobachtet werden und die zudem mit den Transportmodellen gut simuliert werden können. Die während diesen Zeitperioden gemessenen Treibhausgas – Konzentrationen können dann in einem zweiten Schritt an das Transportmodell gekoppelt und damit deren Emissionsstärke abgeschätzt werden.

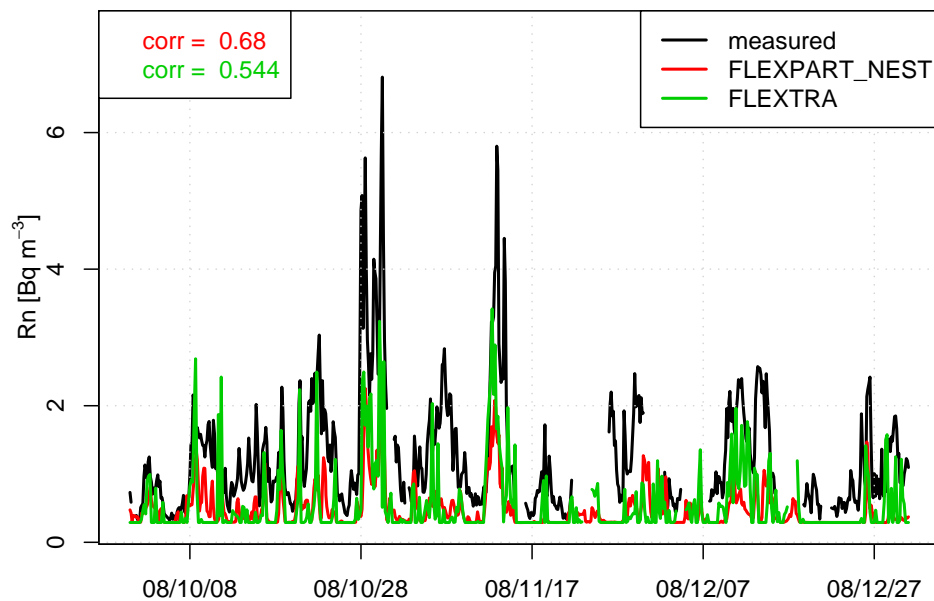


Abb. 38: Simulierter und gemessener Konzentrationsverlauf von Radon-222 am Jungfraujoch. Dargestellt sind die berechneten Konzentrationen anhand dem Partikeldispersionsmodell FLEXPART (grün) und dem Trajektorienmodell FLEXTRA (grün) sowie die tatsächlich gemessenen Werte (schwarz).

### 4.3 Auswirkung des Montreal-Protokolls auf die Strahlungsbilanz

Sowohl die im Montreal-Protokoll enthaltenen Verbindungen (Halone, FCKWs, langlebige chlorierte Lösungsmittel) als auch deren Ersatzprodukte tragen zum Treibhauseffekt bei. Kombiniert man die auf dem Jungfraujoch seit 2000 gemessenen Zeitreihen dieser Substanzen mit langjährigen (rekonstruierten und gemessenen) Zeitreihen der übrigen Treibhausgase, ist es möglich den Effekt des Wechsels von Montreal-Protokoll regulierten Gasen zu ihren Ersatzprodukten auf den Treibhauseffekt abzuschätzen. Die publizierte Abschätzung vom Jungfraujoch (Steinbacher et al., Sci. Tot. Environ., 2008) wurde mit den neuesten Mess-Daten aktualisiert. Qualitativ haben sich die Resultate erwartungsgemäss

nicht verändert, quantitativ treten kleinere Unterschiede zu früheren Abschätzungen auf, vor allem wegen der Berücksichtigung eines stärkeren positiven Trends im  $\text{CO}_2$  (1.6 anstatt 1.56 ppm pro Jahr gemittelt über die letzten 20 Jahre), der Berücksichtigung des abgeschwächten  $\text{CH}_4$  Trends (4 anstatt 5 ppm pro Jahr gemittelt über die letzten 20 Jahre; WMO, 2008, Greenhouse Gas Bulletin, No. 4.), aber auch aufgrund der veränderten Trends der durch das Montreal-Protokoll regulierten Gase und aufgrund der stärkeren positiven Trends ihrer Ersatzprodukte.

Für Daten vor Beginn der Messungen auf dem Jungfraujoch werden publizierte rekonstruierte Zeitreihen aus Box-Modell-Rechnungen basierend auf Abschätzungen früherer Industrie-Emissionen und ab 1978 Messungen an anderen Stationen verwendet. Hypothetische Trends nach Inkrafttreten des Montreal-Protokolls bis Ende 2008 werden ausgehend von den Konzentrationen im Jahr 1988 und unter Annahme von jährlichen auf Marktanalysen basierenden Wachstumsraten von 2 bzw. 3% berechnet. Die auf diese Weise extrapolierten Konzentrationen werden mit den aktuell beobachteten Konzentrationen verglichen und die verhinderten Anstiege („*prevented increases*“) bestimmt (siehe Abb. 39 für CFC-11 und  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ).

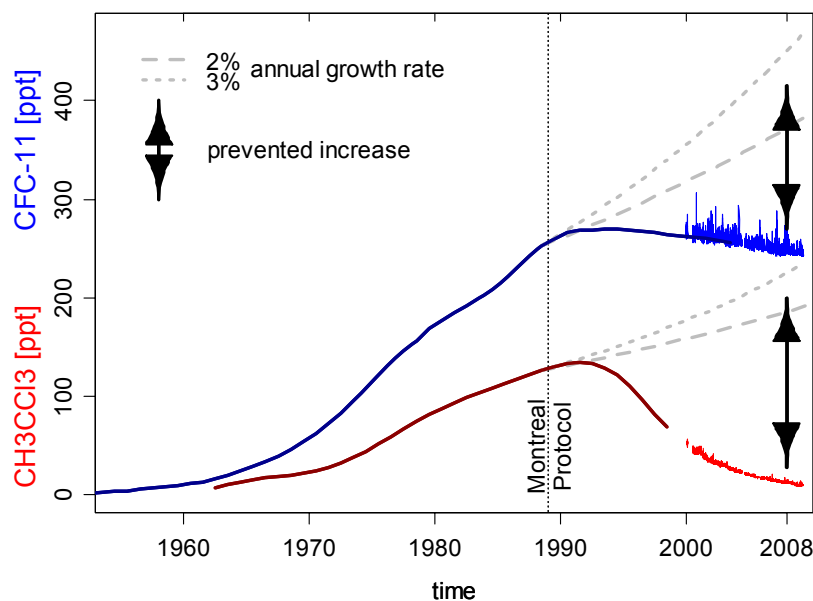


Abb 39: Rekonstruierte Zeitreihen (in dunklen Farben) und Messungen auf dem Jungfraujoch (in hellen Farben) für  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  (in rot) and CFC-11 (in blau). Grau Linien zeigen die Extrapolationen unter der Annahme von jährlichen Wachstumsraten von 2% bzw. 3%. Als verhinderte Anstiege werden die Differenzen der extrapolierten und der aktuell gemessenen Konzentrationen bezeichnet.

Durch Multiplikation der abgeschätzten Trends mit den Strahlungseffizienzen der jeweiligen Gase erhält man anschliessend Trends der gesamten Treibhauswirkung, sowohl für die durch das Montreal-Protokoll beschränkten Gase als auch für deren Ersatzprodukte



und die Haupt-Treibhausgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{SF}_6$ . Abb. 40 zeigt eine graphische Zusammenstellung der Ergebnisse.

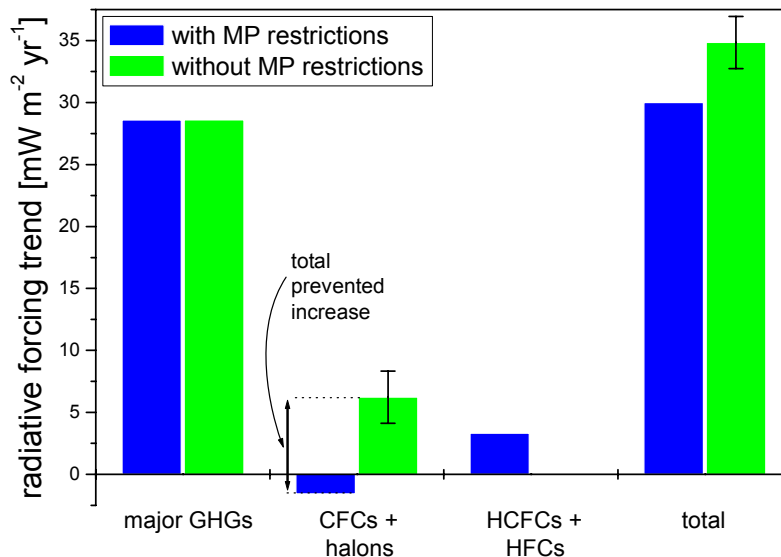


Abb. 40: Trends der Strahlungsantriebe der verschiedenen Klassen von Treibhausgas-Spezies mit und ohne Montreal-Protokoll (MP).

Die Analyse zeigt folgende Resultate:

- die grössten Differenzen zwischen den hypothetischen Mischungsverhältnissen ohne Einschränkungen durch das Montreal-Protokoll und den tatsächlich beobachteten Mischungsverhältnissen werden für chlorierte Spezies, vor allem  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  und FCKW-12 gefunden.
- der durch das Montreal-Protokoll verhinderte Anstieg des Strahlungsantriebs wird zu 30% bis 52% durch die Zunahme der Ersatzprodukte kompensiert. Die erhöhte Kompensation, (d.h. ein geringerer negativer Netto-Strahlungsantrieb bzw. kühlender Effekt) im Vergleich zur vorangegangenen Analyse (unter der Berücksichtigung der Messdaten und ihrer Trends bis Ende 2006) ist auf nur geringfügig veränderte Trends der chlorierten Spezies, aber auf stärker positive Trends ihrer Ersatzprodukte in den letzten beiden Jahren zurückzuführen. Dies macht sich auch auf die integral über einen Zeitraum von nun 20 Jahren betrachteten Effekte bemerkbar.
- der aktuelle reale Trend der Haupt-Treibhausgase, gemittelt über die letzten 20 Jahre hat sich weiter leicht verstärkt, da der der verringerte Anstieg des atmosphärischen  $\text{CH}_4$  durch die immer stärker wachsende  $\text{CO}_2$  Konzentration etwas überkompensiert wird.

- der mittlere durch das Montreal-Protokoll verhinderte aufsummierte Anstieg des Strahlungsantriebs durch die im Protokoll enthaltenen Verbindungen hat sich im Vergleich zum letzten Analyse leicht reduziert, da die aktuellen Veränderungen der atmosphärischen Konzentrationen nur noch geringer ausfallen als noch in den Jahren zuvor (siehe z.B. die Zeitreihe von 1,1,1-Trichlorethan ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) in Abb. 17).
- der verhinderte Anstieg der im Montreal-Protokoll berücksichtigten Gase vermindert den hypothetischen Strahlungsantrieb, d.h. die Summe des aktuellen Trends der Haupt-Treibhausgase und der FCKWs unter der Annahme keines Montreal-Protokolls, um 8% bis 19%.
- der Netto-Effekt der Montreal-Protokoll Massnahmen reduziert die Zunahme des Strahlungsantriebs durch die Haupt-Treibhausgase um 10% bis 24%.

Somit zeigt die Studie deutlich, dass das Montreal-Protokoll nicht nur ein Erfolg zur Vermeidung des stratosphärischen Ozonabbaus ist, sondern auch einer stärkeren Klimaerwärmung entgegenwirkt. Die Wirkung entgegen der Klimaerwärmung scheint sich leicht reduziert zu haben, was jedoch vor allem auf den etwas längeren betrachteten Zeitraum (20 Jahre im Vergleich zu 18 Jahren während der vorangegangenen Analyse) und die sich langsam abschwächenden Veränderungen der im Montreal-Protokoll enthaltenen Verbindungen und die zunehmenden Wachstumsraten einiger Ersatzprodukte zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz ist die Rolle der chlorierten Verbindungen im Hinblick auf die globale Erwärmung und somit auch das Verminderungspotential um den Strahlungsantrieb zu reduzieren signifikant, v.a. wenn man kürzere Zeiträume als die in den Sachstandsberichten des IPCCs verwendeten Perioden in Betracht zieht. Die IPCC Berichte beziehen sich meist auf die Veränderungen seit 1750 und vergleichen somit den Effekt von Gasen wie  $\text{CO}_2$ , die über den gesamten Zeitraum angestiegen sind, mit dem Effekt der halogenierten Verbindungen, die erst seit einigen Jahrzehnten verwendet werden und unterrepräsentieren damit die aktuelle Rolle der halogenierten Verbindungen im Hinblick auf den Klimawandel. Zuletzt sollte nicht vergessen werden, dass die FCKWs und derer Ersatzprodukte weiterhin absolut zur Erwärmung des Klimas beitragen, da die positiven Trends der Ersatzprodukte die negativen Trends der FCKWs – unter der Berücksichtigung der jeweiligen Strahlungsantriebe – überwiegen.

## 5 Zusätzliche Treibhausgas – Messungen

### 5.1 Kontinuierliche Messungen von Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O)

Seit Februar 2005 werden auf dem Jungfraujoch Methan (CH<sub>4</sub>) and Lachgas (N<sub>2</sub>O) quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatograph (GC-FID/ECD) und einer Zeitauflösung von 30 min. (seit November 2008 mit 24 min. Zeitauflösung) gemessen (siehe Abb. 41). Die CH<sub>4</sub>-Daten beziehen sich auf die GAW-Kalibrationsskala (NOAA04), für N<sub>2</sub>O werden die Standards von AGAGE verwendet (SIO-98), welche sehr gut mit der GAW-Skala übereinstimmen. Seit November 2008 ist der Gaschromatograph an eine unterbrechungsfreie Stromversorgung angeschlossen um kürzere Stromausfälle zu überbrücken und eine Stabilisierung der Eingangsspannung zu erreichen. Dies hat zu einer deutlichen Verbesserung der Messpräzision für N<sub>2</sub>O mit dem ECD geführt, die auch in den Aussenluftmessungen zu erkennen ist (siehe Abb. 41b).

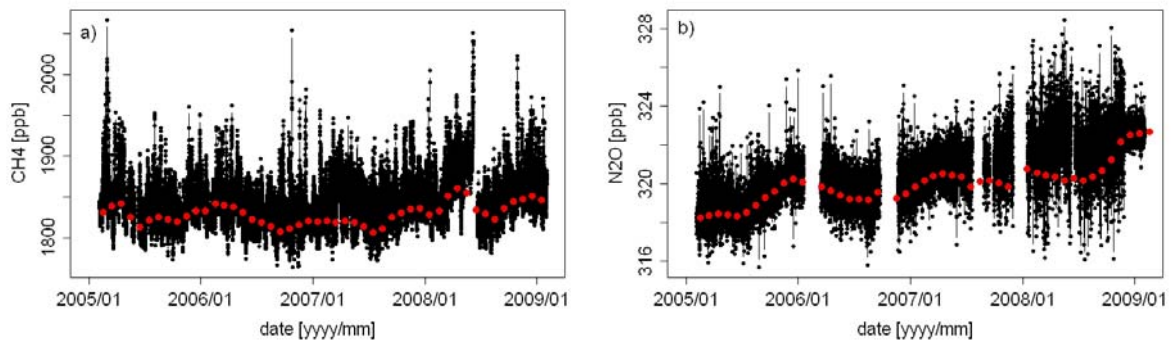


Abb. 41: Zeitreihe der Stundenmittelwerte von CH<sub>4</sub> (a) und N<sub>2</sub>O (b) auf dem Jungfraujoch. Die Monatsmittelwerte der Hintergrundkonzentrationen sind in rot eingezeichnet.

Die CH<sub>4</sub>-Hintergrundkonzentration (berechnet mit dem in Kapitel 4.2.1. beschriebenen Algorithmus) zeigt von Februar 2005 bis Ende Januar 2009 einen signifikanten positiven Trend von  $3.2 \pm 0.2$  ppb/Jahr, nachdem noch im letzten Jahr kein signifikanter Trend zu beobachten war. Der neuerdings auftretende Anstieg auf dem Jungfraujoch – beginnend circa Mitte 2007 – nach einer globalen Abschwächung des positiven CH<sub>4</sub> Trends während der letzten 20 Jahre und einem konstanten globalen CH<sub>4</sub> Niveau seit ca. 2000 ist in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen eines erneuten CH<sub>4</sub>-Anstiegs an anderen Hintergrundstationen (WMO, 2008, Greenhouse Gas Bulletin, No. 4; Rigby et al., GRL, 2008). Der Grund des Anstiegs ist derzeit noch nicht geklärt, doch deuten allerneueste Daten auf ein erneutes Abschwächen des Anstiegs hin. Auch auf dem Jungfraujoch ist eine Stabilisierung der CH<sub>4</sub>-Konzentration seit Ende 2008 möglicherweise erkennbar. Die circa 3-monatige Periode mit erhöhten CH<sub>4</sub>-Werten im Frühsommer 2008 gefolgt von einer schnellen Abnahme ist ein grossräumiges Phänomen, das auch an anderen Hintergrundstationen in Europa (Norditalien, Niederlande, Irland) beobachtet wurde. Während des Zeitpunkts der auf die 3-

monatige Periode folgende, rasche  $\text{CH}_4$ -Abnahme sind auf dem Jungfrauoch aus technischen Gründen leider keine  $\text{CH}_4$ -Messungen verfügbar.

Ein Vergleich der monatlich gemittelten  $\text{CH}_4$  Mischungsverhältnisse mit den Daten der AGAGE Stationen spiegelt den gut dokumentierten Nord-Süd-Gradienten aufgrund eines Nord-Süd-Ungleichgewichts der Quellen wieder (siehe Abb. 42a). Zudem verdeutlicht es die gute Übereinstimmung der Jungfrauoch-Daten mit den anderen Beobachtungen und liefert eine weitere Bestätigung für die Qualität der Messungen. Die Werte auf dem Jungfrauoch sind etwas tiefer als die der weiter nördlich gelegenen Station in Mace Head, aber jedoch auch etwas tiefer als die weiter südlich gelegenen Station Trinidad Head. Dies kann durch die erhöhte Lage des Jungfrauochs und der daraus resultierenden häufigen Beobachtung von  $\text{CH}_4$  in der freien Troposphäre erklärt werden. In der Regel wird nur ein sehr geringer vertikaler  $\text{CH}_4$  Gradient in der freien Troposphäre beobachtet, jedoch führen die Emissionen in der bodennahen Grenzschicht dort zu höheren Hintergrundkonzentrationen.

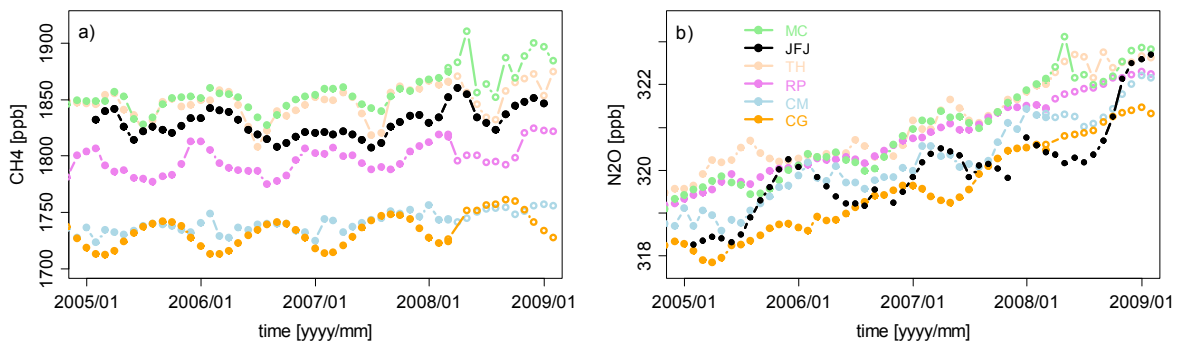


Abb 42: Zeitreihe der Monatsmittelwerte für  $\text{CH}_4$  (a) und  $\text{N}_2\text{O}$  (b). Jungfrauoch-Daten repräsentieren Hintergrundkonzentrationen, AGAGE Daten sind von Verschmutzungsepisoden bereinigt. MC: Mace Head ( $53^\circ\text{N}$ ); JFJ ( $46^\circ\text{N}$ ), TH: Trinidad Head ( $41^\circ\text{N}$ ); RP: Ragged Point, Barbados ( $13^\circ\text{N}$ ); CM: Cape Matatula, American Samoa ( $14^\circ\text{S}$ ); CG: Cape Grim ( $40^\circ\text{S}$ ). Offene Symbole zeigen vorläufige Daten.

Ein stetiger positiver, im Vergleich zum Vorjahr nur geringfügig höherer, Trend von  $0.9 \pm 0.1$  ppb/Jahr ist auf dem Jungfrauoch für  $\text{N}_2\text{O}$  zu verzeichnen. Dies ist nur wenig höher als die zuletzt von der WMO veröffentlichte mittlere Zunahme von 0.77 ppb/Jahr (WMO, IPCC 4AR, 2008) und stimmt mit einem relativen Anstieg von  $0.28 \pm 0.01$  %/Jahr sehr gut mit dem beobachteten Trend in der vertikalen  $\text{N}_2\text{O}$  Säule über dem Jungfrauoch zwischen 1987 und 2004 von 0.26-0.27% (Zander et al., Sci.Tot.Envir., 2008) überein. Auch  $\text{N}_2\text{O}$  weist einen Nord-Süd-Gradienten auf, jedoch ist dieser aufgrund seiner längeren Lebenszeit schwächer ausgeprägt und aufgrund des schlechteren Verhältnisses zwischen Messpräzision und atmosphärischer Variabilität weniger gut erkennbar. Trotzdem vergleichen sich die  $\text{N}_2\text{O}$  Konzentrationen auf dem Jungfrauoch sehr gut mit den Daten der AGAGE Stationen (siehe Abb. 42b). Die saisonale Variabilität ist auf dem Jungfrauoch stärker ausgeprägt als an den AGAGE Stationen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der  $\text{N}_2\text{O}$  Jahresgang in der

Nordhemisphäre stark durch einen stratosphärischen Einfluss getrieben wird (Jiang et al, JGR, 2007). Aufgrund der erhöhten Lage der Station ist dieser Effekt am Jungfraujoch stärker ausgeprägt. Die Gründe der Jahr-zu-Jahr unterschiedlich ausgeprägten N<sub>2</sub>O Amplitude werden derzeit noch untersucht. Erste Analysen zur Korrelation zwischen der mittleren Einmischung stratosphärischer Luftmassen am Jungfraujoch und der Stärke der Jahresamplitude ergaben bisher noch keine Anhaltspunkte. Vereinzelt kurze Episoden zeigen jedoch, dass beobachtete stratosphärische Intrusionen am Jungfraujoch mit geringeren N<sub>2</sub>O-Konzentration einhergehen. Eine quantitative Beurteilung dieser Effekte auf mittlere N<sub>2</sub>O-Konzentrationen auf dem Jungfraujoch steht noch aus.

Erstmals wurde auch eine neue Methode zur Abschätzung der Schweizerischen CH<sub>4</sub> Emissionen eingesetzt. Auch bei diesem Ansatz wird das Tracer-Tracer-Verhältnis von CH<sub>4</sub> und CO und ein bekanntes CO-Emissionsinventar verwendet. Anders als zum bisherigen Ansatz, basiert die Selektion rein auf Trajektorieninformationen. 6-mal täglich wurden 96 h Rückwärtstrajektorien bestimmt und daraus die Aufenthaltszeit der Trajektorien in der atmosphärischen Grenzschicht über allen europäischen Ländern bestimmt. Diese Information wurde auf Stundenwerte interpoliert und mit den Messwerten verknüpft. Um die Schweizer CH<sub>4</sub> Emissionen abzuschätzen wurden anschliessend alle Fälle ausgewählt, in denen sich die Trajektorie mindestens 24 Stunden während der letzten 4 Tage in der Schweizerischen Grenzschicht aufgehalten hat und dieser Aufenthalt mindestens 75% der gesamten Aufenthaltszeit in der Grenzschicht ausgemacht hat. Für die selektierten Episoden wurden die jahreszeitlich bereinigten Messwerte von CH<sub>4</sub> und CO miteinander verglichen, d.h. die Steigung der korrelierten Messwerte bestimmt, und diese Steigung mit den als bekannt angenommenen CO-Emissionen für die Schweiz multipliziert.

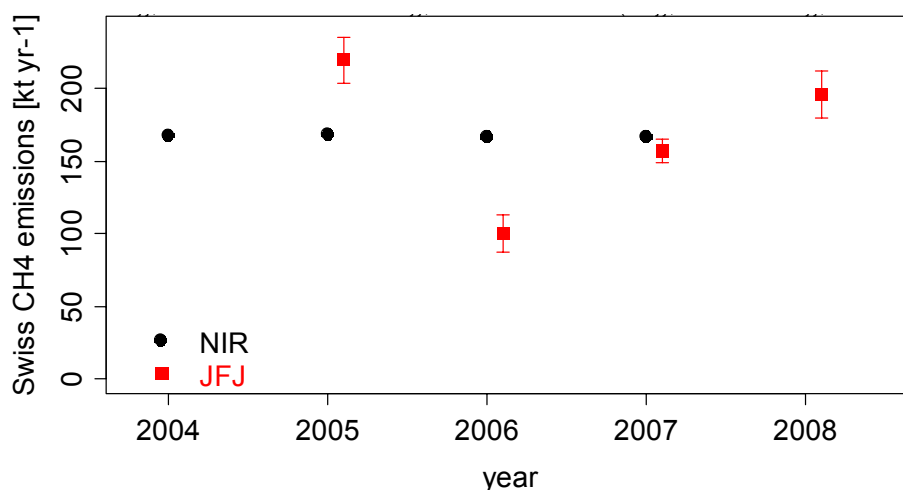


Abb. 43: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen von Methan (CH<sub>4</sub>) basierend auf der Trajektorienmethode (JFJ) und Messdaten vom Jungfraujoch im Vergleich zu den berichteten Emissionen des National Inventory Reports (NIR).

Die Grössenordnung der in Abb. 43 gezeigten ersten Resultate stimmt sehr gut mit den Daten des National Inventory Reports überein, eine noch zu starke Jahr-zu-Jahr Variabilität könnte derzeit noch die Detektion von Emissions-Trends verunmöglichen. Optimierte Selektionskriterien und ein zusätzliches Selektionskriterium um nur wirkliche Verschmutzungsereignisse auszuwählen könnten die Resultate möglicherweise weiter verbessern. Andererseits ermöglicht eine Selektion nur anhand von Trajektorien Daten eine mehr objektive Auswahl und berücksichtigt auch die Episoden, während denen das Jungfraujoch unter dem Advektionseinfluss von Grenzschichtluft gewesen ist und nur geringe Konzentrationsanstiege zu beobachten waren.

Analog lassen sich auch Episoden mit dominantem Grenzschichteinfluss über anderen Europäischen Ländern auswählen und ermöglicht so eine Abschätzung von CH<sub>4</sub>-Emissionen aus anderen Ländern. Abb. 44 zeigt ein Beispiel für Italien, wobei Fälle mit 24 h Aufenthaltszeit in der italienischen Grenzschicht mit einem minimalen Beitrag von 66% über Italien an der gesamten Aufenthaltszeit während der letzten 4 Tage ausgewählt wurde. Auch in diesem Fall stimmen die Abschätzungen gut mit den Inventory Reports überein.

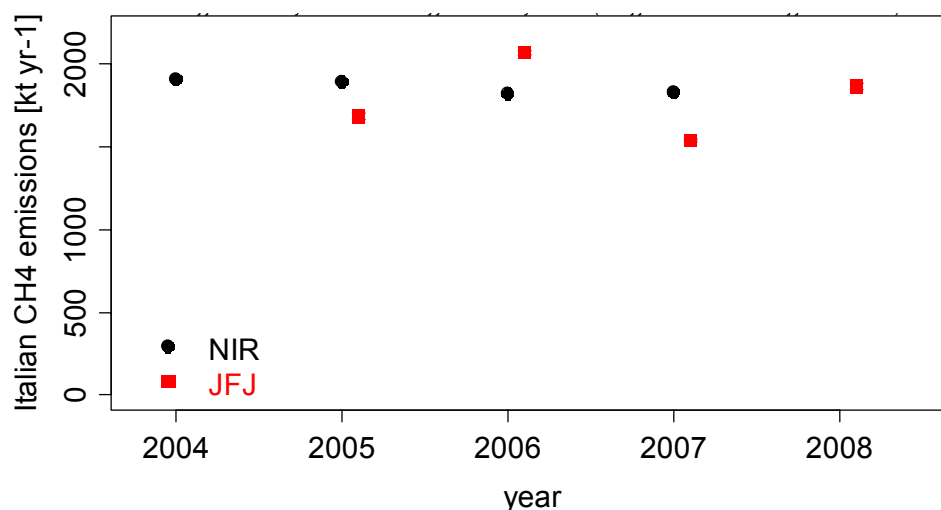


Abb. 44: Vergleich der Abschätzungen der italienischen Emissionen von Methan (CH<sub>4</sub>) basierend auf der Trajektorienmethode (JFJ) und Messdaten vom Jungfraujoch im Vergleich zu den berichteten Emissionen des National Inventory Reports (NIR).

Zusätzlich wurden die CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O Emissionen aus der Schweiz mit der für die halogenierten Verbindung verwendeten Methode (Kap. 4.2.3) abgeschätzt (Abb. 45). Für das Methan (CH<sub>4</sub>) wurden dabei anthropogene Quellen von ca. 190 kt/Jahr und ca. 19 kt/Jahr für Lachgas (N<sub>2</sub>O) berechnet. Die Werte für CH<sub>4</sub> sind tendenziell höher als die vom Inventar berechneten Emissionen. Der Vergleich der mit dieser Methode berechneten CH<sub>4</sub> Emissionen mit denjenigen aus der Trajektorienmethode zeigt, dass die Grösse der beiden Abschätzungen vergleichbar ist, die absoluten Werte jedoch für einzelne Jahre abweichen

können. Für das N<sub>2</sub>O sind die vom Jungfraujoch aus berechneten Schweizer Emissionen ebenfalls höher als diejenigen des Inventars. Für diese Substanz sind jedoch die Spitzenereignisse im Vergleich zu der Hintergrundkonzentration sehr klein (1-2% über dem Hintergrund), weshalb die Emissionsabschätzungen für diese Substanz eher einen indikativen Charakter hat.

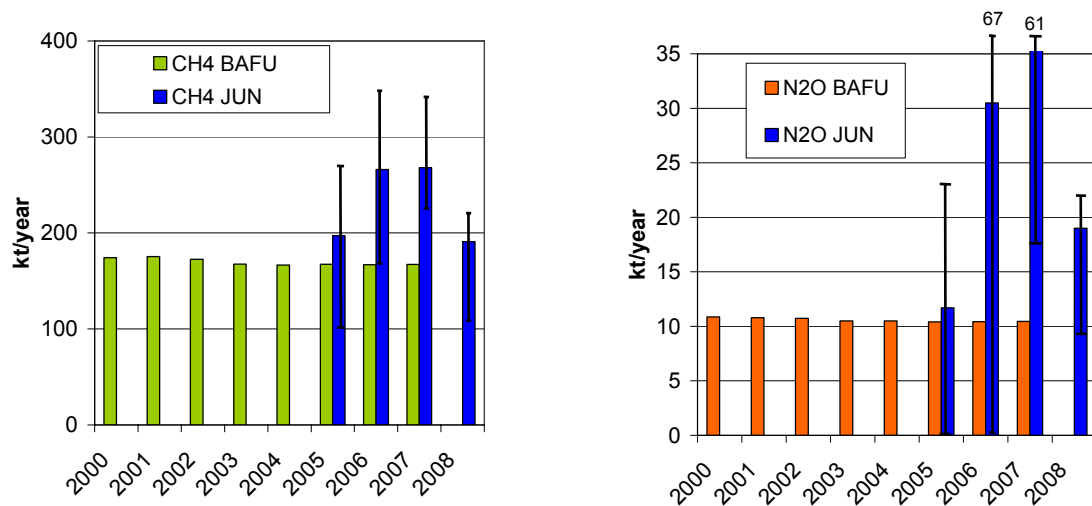


Abb. 45: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen von Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O). Inventar bezieht sich auf die im Rahmen des Swiss Greenhouse Gas Inventories für das IPCC gemachten Abschätzungen. JUN zeigt die aus den Messdaten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen.

## 6 Publikationen in HALCLIM-3 (2006-09)

Die auf dem Jungfraujoch innerhalb des HALCLIM-3 Projektes erstellten Messungen und Analysen wurden in folgenden Publikationen verwendet:

### 2009

Stohl, A., P. Seibert, J. Arduini, S. Eckhardt, P. Fraser, G. Groll, 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.

### 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 Jungfraujoch (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.

### 2007

Derwent, R. G., Simmonds, B. R. Groll, S. O'Doherty, A. McCulloch, A. Manning, **S. Reimann, D. Folini, and M. K. Vollmer**, 2007: The phase-in and phase-out of European emissions of HCFC-141b and HCFC-142b under the Montreal Protocol: Evidence from observations at Mace Head, Ireland and Jungfraujoch, Switzerland from 1994 to 2004. *Atmos. Environ.*, **41**, 757-767.

Groll, B. R., A. J. Manning, **S. Reimann**, A. McCulloch, J. Huang, B. L. Dunse, P. G. Simmonds, R. G. Prinn, P. J. Fraser, D. M. Cunnold, S. O'Doherty, L. W. Porter, K. Stemmler, **M. K. Vollmer**, C. R. Lunder, N. Schmidbauer, O. Hermansen, J. Arduini, P. K. Salameh, P. B. Krümmel, R. H. J. Wang, **D. Folini**, R. F. Weiss, M. Maione, G. Nickless, F. Stordal, and R. G. Derwent, 2007: Observations of 1,1-difluoroethane (HFC-152a) at AGAGE and SOGE monitoring stations in 1994–2004 and derived global and regional emission estimates. *J. Geophys. Res.*, **112**, D06308, doi:10.1029/2006JD007527.

**Stemmler, K., D. Folini, S. Uhl, M. K. Vollmer, S. Reimann, S. O'Doherty, B. Groll, P. G. Simmonds, and A. Manning**, 2007: European emissions of HFC-365mfc, a chlorine free substitute for the foam blowing agents HCFC-141b and CFC-11. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1145-1151.

### 2006

**Vollmer, M. K., S. Reimann, D. Folini, L. W. Porter, and L. P. Steele**, 2006: First appearance and rapid growth of anthropogenic HFC-245fa (CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) in the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L20806, doi 10.1029/2006GL026763.



## 7 Geplante Aktivitäten innerhalb von HALCLIM-4 (2009-12)

Die wichtigsten Aktivitäten im neuen HALCLIM-4 Projekt (2009-12) sind die Auswertung der erweiterten Möglichkeiten des neuen MEDUSA Systems und die Anwendung der verbesserten räumlichen Auflösung der meteorologischen Information (Trajektorien/Partikelmodell), welche von der MeteoSchweiz seit 2009 zur Verfügung stehen.

Bei den neu gemessenen Substanzen stellt die erste Abschätzung von europäischen und schweizerischen Emissionen der perfluorierten Verbindungen (inkl.  $\text{CF}_4$ ) ein Schwerpunkt dar. Zusätzlich wurden für die im Jahr 2008 neu gemessenen HFKW-23, -32 und -143a eine gewisse Wichtigkeit der Emission aus der Schweiz bezüglich deren Treibhauswirksamkeit abgeschätzt. Die dabei gefundenen Differenzen zum Inventar sollen näher abgeklärt werden.

Die Messungen der Treibhausgase Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) auf dem Jungfraujoch werden weitergeführt. Mit Hilfe der meteorologischen Modelle werden wie für die halogenierten organischen Verbindungen die europäischen und schweizerischen Quellen bestimmt und mit den Abschätzungen der Inventare verglichen.

Im Nachfolge-Vertrag zum Kyoto-Protokoll könnte die Verifizierung der Emissionen einen wichtigen Punkt darstellen. Im HALCLIM-4 sollen die Werkzeuge zu einer solchen Abschätzung verfeinert werden. Ein wichtiger Punkt bezüglich einer regional aufgelösten Emissionsabschätzung ist die Zusammenarbeit der SOGE Stationen im Bereich Modellierung. Die Zusammenlegung von Messungen von verschiedenen Stationen mit einem Meteo-Modell wurde im globalen Rahmen bereits ausprobiert mit einer Publikation von A. Stohl (Stohl et al., Atmos. Chem. Phys., 9, 1597–1620, 2009) und soll nun auf den europäischen Rahmen angewendet werden. Ein wichtiger Teil könnte dabei die an der Empa durchgeführten Arbeiten zur Verbesserung Emissionsabschätzungen unter Einbezug von Radon-222.

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 eine gute Position im Bereich der Analyse von neu in die Atmosphäre emittierter Stoffe (HFKWs/PFKWs) geschaffen. Diese Arbeiten sind wichtig um einerseits die Empa im globalen Umfeld zu stärken und um andererseits diese Netzwerke als Frühwarnsysteme zu nutzen. Zusätzlich werden die Messungen und die dazugehörigen Emissionsabschätzungen zur Mitarbeit in internationalen Gremien wie IPCC und WMO innerhalb der Protokolle Montreal und Kyoto genutzt werden (WMO Greenhouse Gase Bulletin).

## 8 Appendix

### 8.1 Analytische Details der Messungen

Die auf dem Jungfrauoch durchgeführten Messungen basieren auf einer Kombination von Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GCMS) mit einer spezifisch für die Messung von halogenierten Substanzen hergestellten Aufkonzentriereinheit. Die Messungen vor April 2008 wurden durch das GCMS-ADS Messgerät durchgeführt, welches danach durch das GCMS-MEDUSA System abgelöst wurde. Das GCMS-ADS System wird so genannt, weil dabei eine von der Universität Bristol entwickelte Luftaufbereitungsanlage ADS (*Adsorption-Desorption System*) eingesetzt wurde. Die Analyse einer Probe auf dem GCMS-ADS geschieht in drei Schritten. Als erstes wird im ADS die Probe auf einer Kältefalle aufbereitet (durch gewollten Verlust der Lufthauptkomponenten  $N_2$ ,  $O_2$ , und anderer leichtflüchtiger Substanzen). Dann wird die Kältefalle geheizt und die Substanzen in den GC geleitet, wo sie chromatographisch getrennt werden. Dadurch verlassen die Substanzen den GC zeitlich getrennt, und man kann sie aufgrund ihrer Retentionszeiten auf der GC-Säule identifizieren. Im darauf folgenden Massenspektrometer werden die nun getrennten Substanzen fragmentiert und bestimmte Fragmente mit Hilfe des Quadrupol Massenspektrometers identifiziert.

In Abb. 46 ist ein Chromatogramm einer Luftprobe auf dem Jungfrauoch dargestellt. Die verschiedenen Farben repräsentieren verschiedene Zeitabschnitte mit unterschiedlichen im Massenspektrometer detektierten substanz-spezifischen Masse-Ladungsverhältnisse ( $m/z$ , „Ionen“). Als Beispiel für einzelne Substanzen sind in der Abb. 47 die Chromatogramme für die Hauptionen (*target ions*) von HFCKW-141b und von Halon-1211 dargestellt. Neben den Hauptionen werden für die meisten Substanzen ein oder mehrere Nebenionen gemessen (*qualifier ions*), welche zur verbesserten Identifikation der Substanz herbeigezogen werden. Beispielsweise werden für Halon 1211 die Ionen  $m/z = 129$  (Hauption,  $CBrF_2^+$ ) und  $m/z = 83$  (Nebenion,  $CClF_2^+$ ) bestimmt.

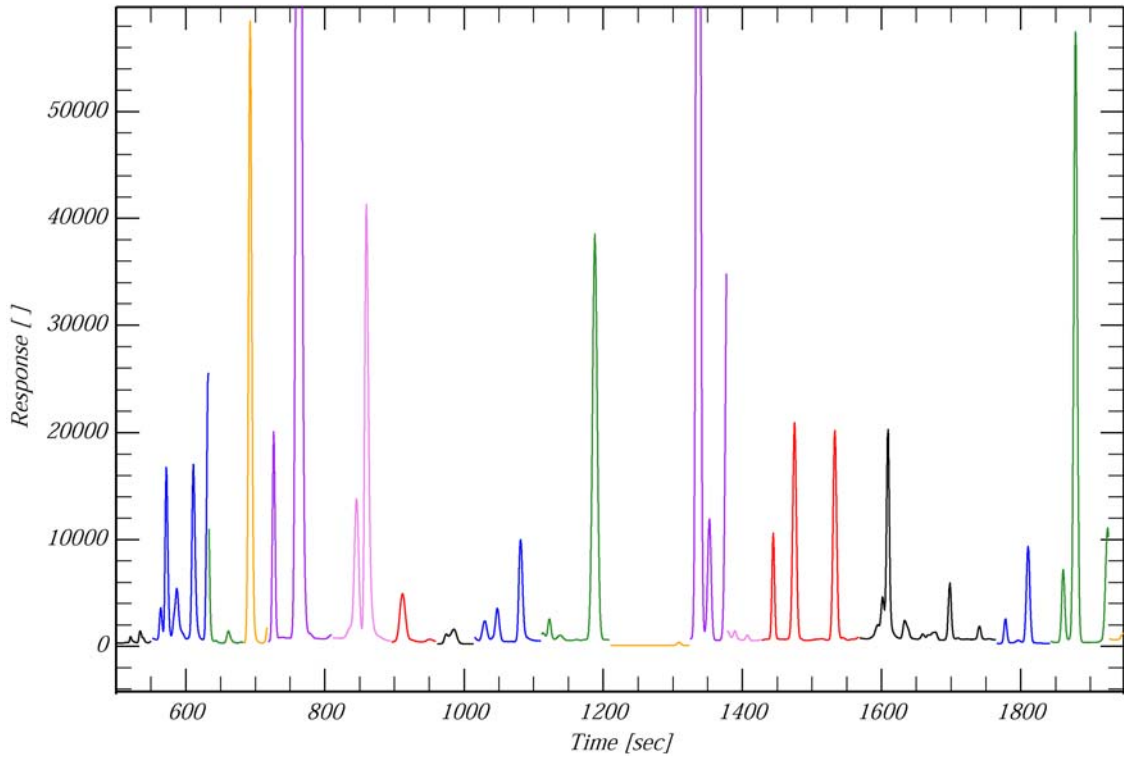


Abb.46: Chromatogramm einer 2 Liter Luftprobe vom Jungfrauoch (GMS-ADS). Jeder Peak beschreibt ein bestimmtes Masse-Ladungsverhältnis einer Substanz. Die unterschiedlichen Farben definieren die ‚Fenster‘, in welchen nach unterschiedlichen Masse/Ladungsverhältnissen gescannt werden.

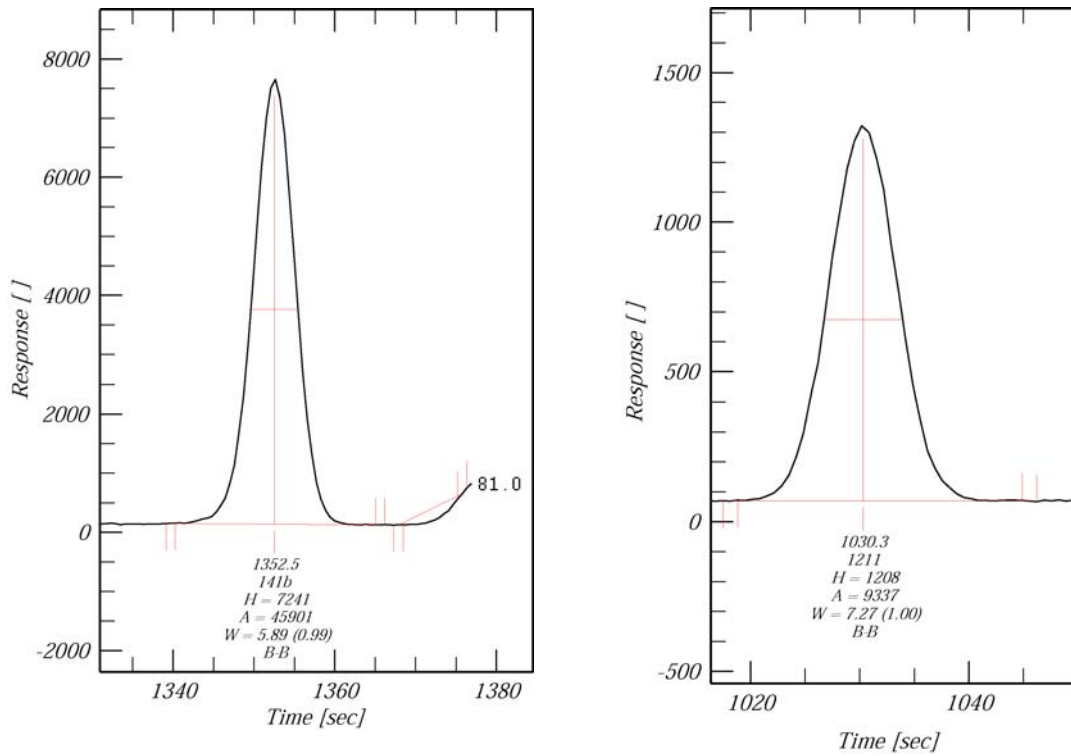


Abb.47: Chromatogramm der Hauptionen von HFCKW-141b ( $m/z = 81$ ) und Halon-1301 ( $m/z = 129$ ) von einer Luftprobe vom Jungfrauoch.

## 8.2 MEDUSA GC-MS Messungen auf dem Jungfrauoch

Das GCMS-ADS wurde im Frühjahr 2008 durch ein verbessertes System ersetzt, die so genannte "MEDUSA" (oder GCMS-MEDUSA). Während die Gaschromatographie und die Massenspektrometrie grundsätzlich gleich sind wie beim GCMS-ADS, sind bei der Luftaufbereitungsanlage wesentliche Verbesserungen erzielt worden. Die "MEDUSA" erlaubt präzisere und schnellere Analysen der bis anhin gemessenen Substanzen und beinhaltet neu auch Messungen von bisher nicht detektierbaren Substanzen, z.B. CF<sub>4</sub>, HFKW-23, HFKW-143a, oder PFKW-218. Die MEDUSA wurde im Februar 2008 auf dem Jungfrauoch installiert, und ergänzte damit die bisher 8 installierten MEDUSAE des weltweiten AGAGE Messprogramms. Während einer Übergangsphase von mehreren Monaten wurden das ADS und MEDUSA auf dem Jungfrauoch parallel betrieben, um sicherzustellen, dass die beiden Geräte keine systematischen Unterschiede aufweisen. Als Beispiel ist in Abb. 48 die Analyse von HFKW-134a auf beiden Geräten dargestellt. Die Resultate der beiden Geräte stimmen im Allgemeinen gut überein. Generell werden mit der MEDUSA höhere Spitzen- und niedrige Minimumwerte gemessen als mit dem ADS. Das hat mit der erhöhten Messfrequenz der MEDUSA zu tun (grössere Wahrscheinlichkeit, ein ‚Maximum‘ einer Verschmutzungsperiode oder ein ‚Minimum‘ von sehr sauberer Luft zu beproben).

Bei der MEDUSA wurden wesentliche Verbesserungen gegenüber dem GCMS-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 GCMS-ADS (Abb. 49). 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) (Abb. 50) 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. 51 zeigt einen Ausschnitt aus einem 3-dimensionalen Spektrogramm einer Luftmessung.

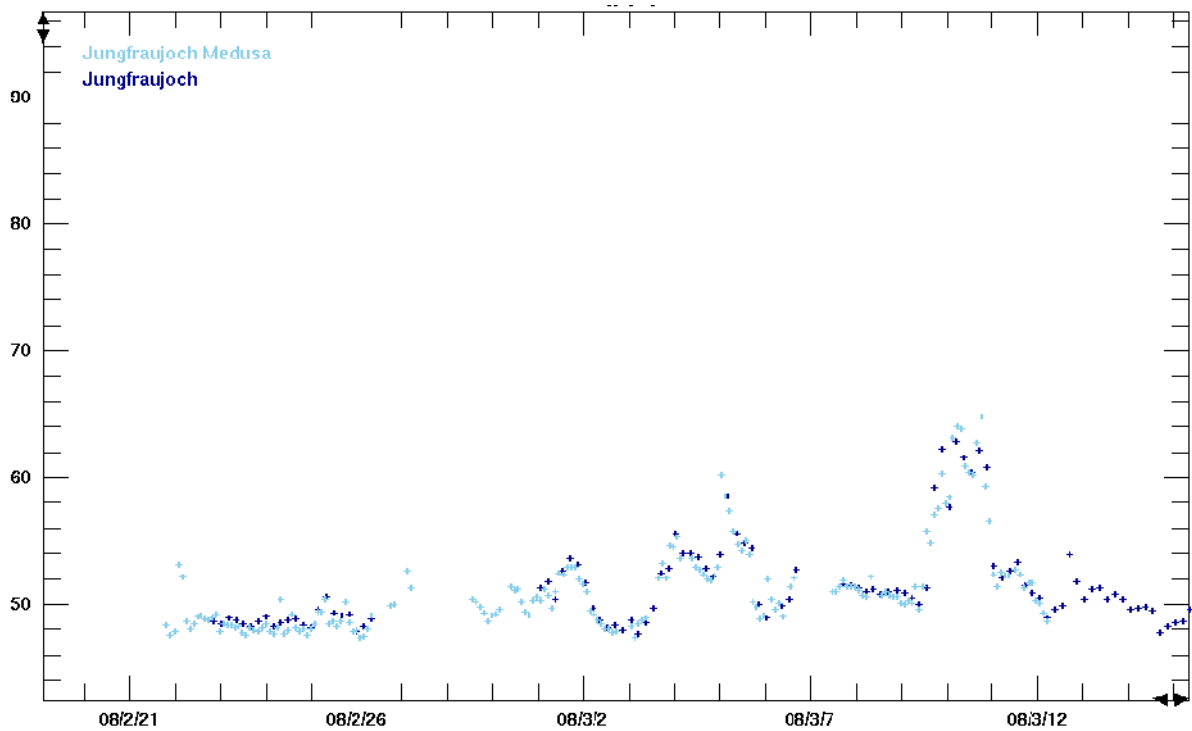


Abb.48: Quervergleich von GCMS-ADS und GCMS-MEDUSA auf dem Jungfrauoch für HFKW-134a. Die beiden Geräte wurden in einer Übergangsphase für einige Monate parallel betrieben. Die x-Achse zeigt Zeit (yy/mm/tt), die y-Achse zeigt das atmosphärische Mischungsverhältnis von HFKW-134a in ppt.

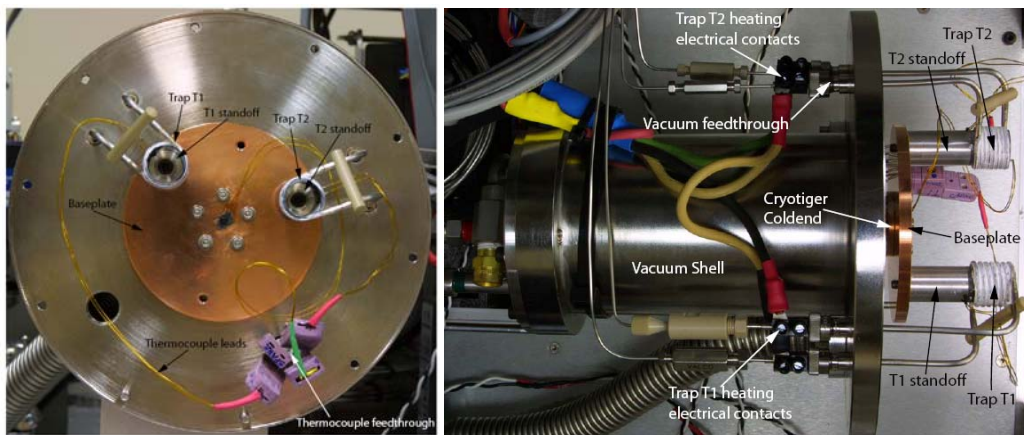


Abb. 49: Konstruktionsdetail der GCMS-MEDUSA auf dem Die beiden Kältefallen (T1 und T2) werden auf einer Temperatur von  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  und im Vakuum gehalten (mit Abdeckung entfernt), um auch sehr flüchtige Substanzen wie  $\text{CF}_4$  aus 2 Liter Luft aufzukonzentrieren. Photos aus: Miller et al., Analytical Chemistry 80 (5), 2008.

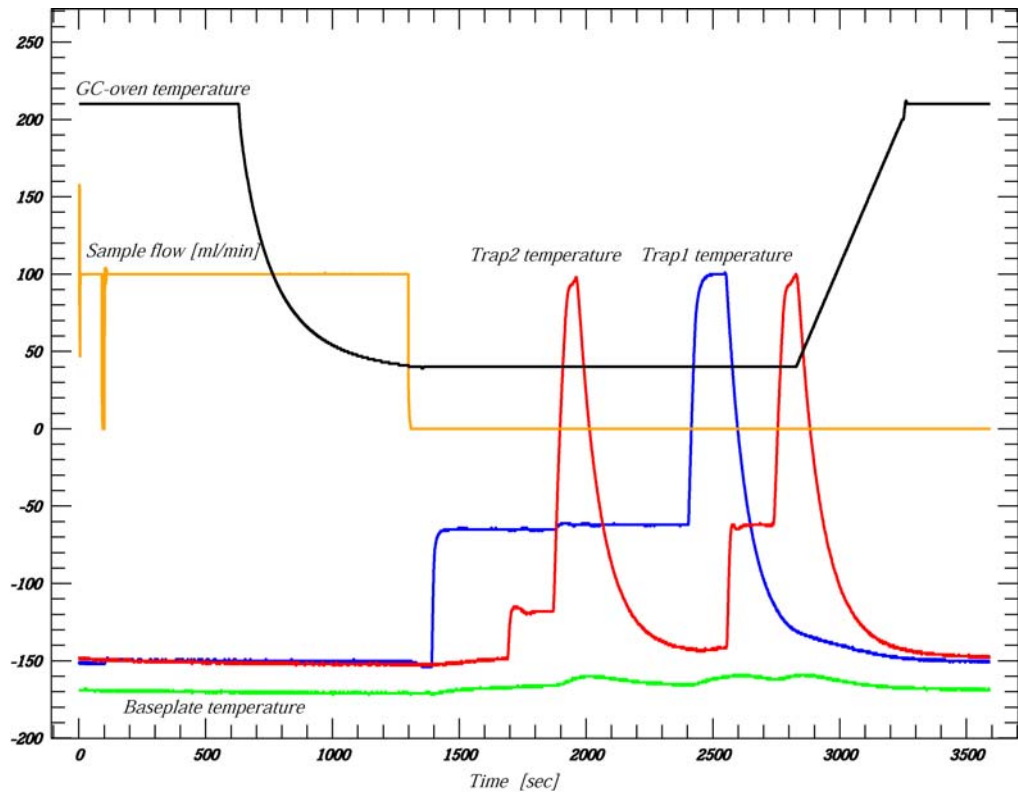


Abb. 50: Die Stripchart der MEDUSA-Einheit zeigt ausgewählte relevante instrumentelle Daten zur Fehler-Analyse. Y-Achse zeigt Temperaturen und Drucke (z.T. skaliert).

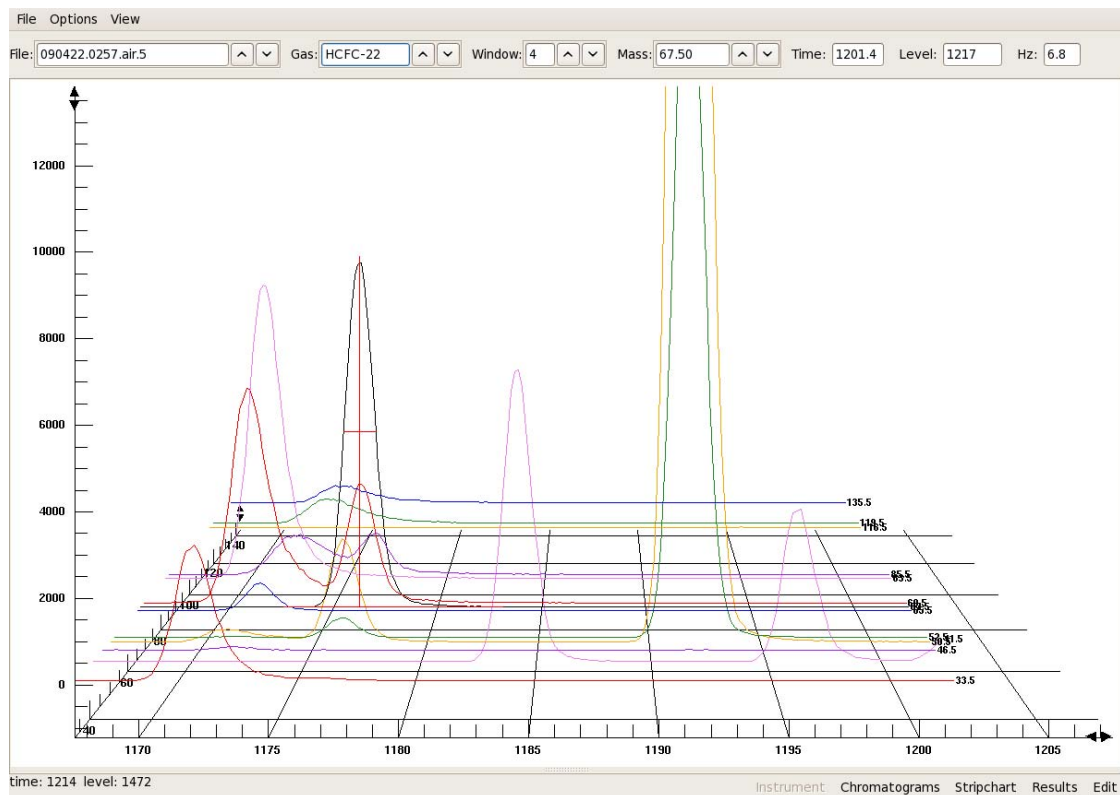


Abb. 51: 3-Dimensionales Spektrogramm für Fenster 4 der MEDUSA. Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten der Substanzen (in sec), die y-Achse die Detektor Response (arbiträre Einheiten), und die z-Achse die  $m/z$  der Fragmente. Beispielsweise zeigen die beiden grossen Peaks bei 1191 das Haupt- ( $m/z = 52$ )- und Nebenion ( $m/z = 50$ ) von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

### 8.3 Kalibration, Messpräzisionen und Datenverfügbarkeit

Aufgrund der ändernden Empfindlichkeit der GCMS 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. 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. Zurzeit wird an der Empa eine stärkere Pumpe modifiziert, mit welcher in Zukunft Probeflaschen auf dem Jungfrauoch gefüllt werden können. Die gefüllten Arbeitsstandards werden regelmässig gegen andere Standards mit bekannter Zusammensetzung vermessen, welche über weitere Standards (Transferstandards, Sekundärstandards) gegen Primärstandards vermessen werden. Die Primärstandards sind künstlich zusammengesetzte Gemische von Spurengasen in einem synthetischen O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gemisch, welche auf sehr aufwendige Art hergestellt werden. Diese bilden die Primärkalibrationsskalen. Weil Primärstandards im Konzentrationsbereich von Aussenluft nicht kommerziell erhältlich sind, haben sich hauptsächlich zwei Labors (NOAA und SIO) spezialisiert, solche Standards selbst herzustellen. Die Messungen auf dem Jungfrauoch beruhen hauptsächlich auf 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 3 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

(HFCKW-125 und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) auf ca. 2% und diejenigen auf den Empa Skalen (HFCKWs -365mfc, -227ea, 245fa) 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 GCMS-ADS wurden auf dem Jungfrauoch alle 4 Stunden und mit der MEDUSA werden alle 2 Stunden eine Aussenluftmessung durchgeführt. Die realistische maximale Verfügbarkeit der eigentlichen Messungen liegen im Bereich von 80 – 90%, bedingt durch Defekte am Messgerät, Stromausfälle und andere Störungen. Die nach der Datenbearbeitung erreichten Verfügbarkeiten sind in Tabelle 3 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. HFCKW-142b und HFCKW-22 werden mit dem GCMS-ADS gemessen, die lokalen Verschmutzungen durch die Kühlungen und Isolation im Liftschacht sind jedoch so gross, dass die Messungen zu stark beeinträchtigt werden und die Resultate nicht verwendet werden können.



Substanz	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
CF <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.9 (2285) [60]
HFC-23	5.7 ( 796) [38]	7.3 (1110) [58]	5.4 (1386) [71]	5.7 (1651) [80]	5.1 (1346) [69]	8.1 (1478) [78]	6.6 ( 569) [34]	5.0 (1204) [10]	0.5 (2526) [61]
PFC-116	2.3 ( 373) [18]	2.9 (1575) [79]	1.9 (1267) [68]	2.2 (1582) [79]	3.5 (1021) [50]	3.8 (1493) [75]	4.4 (1373) [69]	2.6 (1481) [57]	0.6 (2520) [66]
PFC-218	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0 (2482) [61]
HFC-32	2.1 ( 365) [18]	2.2 (1090) [55]	1.9 (1396) [71]	2.3 (1384) [69]	1.9 ( 504) [26]	2.4 (1475) [74]	2.2 (1359) [69]	2.1 (1451) [54]	1.6 (2469) [63]
SF <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3 (2483) [61]
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2 (2493) [61]
HFC-125	1.2 (1254) [63]	1.0 (1568) [76]	2.0 (1397) [72]	1.2 (1408) [72]	1.7 (1317) [68]	1.0 (1375) [69]	0.8 (1367) [74]	0.6 (1528) [76]	0.3 (2432) [65]
HFC-134a	0.4 (1227) [63]	0.4 (1556) [80]	0.4 (1431) [71]	0.5 (1507) [77]	0.6 (1439) [73]	0.4 (1388) [70]	0.5 (1376) [70]	0.4 (1575) [78]	0.2 (2233) [63]
HFC-143a	—	—	—	—	—	—	—	—	0.6 (2468) [61]
HFC-152a	0.9 (1239) [63]	0.8 (1549) [79]	0.8 (1394) [71]	0.8 (1540) [80]	0.6 (1361) [70]	0.5 (1416) [77]	0.8 (1354) [71]	0.7 (1508) [76]	0.6 (2477) [73]
HFC-227ea	—	—	—	5.1 (1336) [67]	6.5 ( 320) [16]	6.2 (1530) [78]	5.7 (1364) [73]	3.0 (1561) [76]	1.7 (2480) [73]
HFC-236fa	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7 (2217) [52]
HFC-245fa	—	—	—	—	5.0 ( 837) [35]	5.1 (1422) [72]	4.6 (1267) [66]	1.4 (1488) [76]	2.4 (2453) [73]
HFC-365mfc	—	—	9.2 ( 110) [ 5]	4.5 (1453) [76]	2.5 (1464) [71]	1.8 (1495) [81]	3.4 (1343) [74]	1.6 (1564) [80]	4.0 (2598) [73]
HCFC-22	0.4 (1211) [ 0]	—	—	0.5 (1565) [ 0]	0.4 (1433) [ 0]	0.4 (1484) [ 0]	0.6 (1388) [ 0]	0.4 (1454) [ 0]	0.3 (2491) [ 0]
HCFC-141b	0.6 (1253) [64]	0.7 (1586) [79]	0.7 (1305) [69]	0.4 (1566) [80]	0.5 (1114) [56]	0.4 (1505) [81]	0.5 (1376) [74]	0.3 (1566) [79]	0.6 (1788) [53]
HCFC-142b	0.8 (1250) [ 0]	—	—	0.7 (1563) [ 0]	1.1 (1417) [ 0]	0.7 (1445) [ 0]	2.7 (1299) [ 0]	1.1 (1500) [ 0]	0.2 (2449) [ 0]
HCFC-124	3.4 (1262) [61]	2.8 (1641) [80]	2.6 (1420) [72]	3.4 (1637) [79]	4.3 (1449) [71]	4.7 (1511) [71]	6.4 ( 949) [48]	2.8 (1431) [62]	2.0 (2479) [73]
CFC-11	0.3 ( 889) [45]	0.4 (1527) [69]	0.3 (1199) [63]	0.3 (1526) [80]	0.2 (1175) [58]	0.2 (1487) [81]	0.2 (1394) [73]	0.2 (1551) [79]	0.2 (2579) [70]
CFC-12	0.5 ( 861) [43]	0.4 (1484) [69]	0.5 (1398) [71]	0.5 (1330) [69]	0.2 ( 298) [16]	0.5 (1427) [55]	0.5 (1181) [64]	0.7 (1434) [75]	0.1 (2553) [73]
CFC-13	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3 (2458) [61]
CFC-113	—	0.3 ( 940) [47]	0.2 (1192) [61]	0.3 (1647) [79]	0.3 (1119) [57]	0.3 (1500) [80]	0.3 ( 759) [43]	0.2 (1536) [78]	0.8 (2514) [70]
CFC-114	0.6 ( 519) [25]	0.5 (1335) [67]	0.8 (1380) [71]	0.6 ( 624) [32]	0.6 ( 750) [37]	0.6 (1486) [79]	0.6 (1354) [73]	0.4 (1588) [79]	0.4 (2475) [73]
CFC-115	1.0 ( 684) [34]	0.7 (1597) [79]	0.9 (1414) [70]	1.1 (1348) [68]	1.5 (1152) [57]	1.3 (1444) [78]	1.2 (1233) [67]	0.8 (1588) [62]	0.6 (2432) [66]
Fortsetzung nächste Seite									

Tab.3: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfraujoch GCMS Messungen. Die erste Zahl in jeder Kolonne ist die Messpräzision in %. Diese wurde aus den Anzahl n (zweite Kolonne, in geschwungener Klammer) Standardmessungen berechnet. Die Zahlen in den eckigen ist die Datenverfügbarkeit für die Luftmessungen in %. In 2008 wurde das GCMS-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-GCMS, deshalb sind im 2008 allgemein auch eine grössere Anzahl Standardmessungen aufgeführt.

Fortsetzung Tab. 3

Substanz	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
H-1211	0.8 (1238) [61]	0.7 (1603) [80]	0.6 (1406) [71]	0.5 (1586) [81]	0.7 (1482) [72]	0.6 (1280) [65]	0.6 (1352) [69]	0.4 (1589) [80]	0.6 (2448) [72]
H-1301	1.3 ( 730) [36]	1.5 (1596) [79]	1.7 (1413) [71]	2.0 (1603) [79]	2.7 (1318) [65]	3.9 (1377) [74]	3.9 (1382) [73]	2.1 (1582) [80]	1.3 (2475) [73]
H-2402	—	—	1.8 ( 34) [ 2]	3.0 (1660) [80]	4.5 (1433) [72]	6.7 (1522) [81]	6.2 (1328) [74]	2.9 (1572) [79]	2.2 (2477) [73]
CH <sub>3</sub> Cl	1.6 (1177) [61]	0.9 (1449) [74]	1.1 (1406) [71]	0.7 (1548) [81]	0.5 (1165) [60]	0.5 (1052) [58]	1.1 (1124) [58]	1.0 (1471) [75]	0.2 (2333) [70]
CH <sub>3</sub> Br	1.4 (1201) [61]	2.0 (1570) [80]	1.8 (1366) [71]	1.1 (1658) [81]	1.2 (1127) [57]	1.3 (1503) [81]	1.4 (1307) [73]	0.9 (1558) [78]	0.6 (2482) [73]
CH <sub>3</sub> I	—	—	—	—	—	—	—	—	1.4 (2451) [61]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.5 (1238) [64]	0.5 (1653) [79]	0.6 (1352) [71]	0.6 (1579) [80]	0.6 (1437) [74]	0.6 (1493) [76]	0.6 (1301) [67]	0.4 (1537) [79]	0.2 (2601) [73]
CHCl <sub>3</sub>	0.7 ( 957) [49]	0.7 (1546) [73]	0.7 (1331) [63]	0.5 (1580) [76]	0.5 (1162) [58]	0.5 (1504) [80]	0.5 (1343) [74]	0.3 (1583) [79]	1.0 (2475) [71]
CHBr <sub>3</sub>	—	—	1.0 ( 35) [ 2]	12.6 (1555) [67]	13.0 ( 918) [33]	14.0 ( 596) [ 6]	11.1 (1245) [ 0]	9.4 ( 897) [ 0]	1.4 (2410) [57]
CCl <sub>4</sub>	0.5 ( 732) [36]	2.1 (1225) [65]	1.0 (1284) [69]	1.6 (1655) [80]	0.6 ( 706) [36]	0.9 (1477) [81]	0.6 (1346) [74]	0.4 (1460) [75]	1.1 (2243) [66]
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0.7 ( 751) [38]	1.7 (1207) [62]	1.2 (1159) [62]	0.4 (1584) [79]	0.6 (1126) [56]	0.5 (1178) [64]	0.5 (1364) [74]	0.5 (1318) [66]	1.1 (2507) [68]
PER	0.8 ( 952) [48]	0.8 (1563) [79]	1.1 (1364) [71]	1.0 (1654) [80]	0.6 (1429) [73]	0.7 (1517) [80]	0.7 (1351) [74]	0.7 (1540) [79]	0.3 (2568) [68]
TCE	0.7 (1209) [62]	0.7 (1559) [78]	5.3 (1337) [71]	1.6 (1442) [75]	0.5 (1427) [70]	0.7 (1319) [68]	1.0 (1337) [60]	0.8 (1500) [63]	1.0 (2510) [66]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7 (1734) [41]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8 (2466) [61]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2 (2415) [61]
benzene	0.8 (1194) [61]	0.7 (1567) [79]	0.8 (1391) [71]	0.9 (1671) [80]	0.4 (1422) [73]	0.4 (1464) [81]	0.4 (1322) [74]	0.4 (1524) [77]	0.2 (2558) [67]
toluene	1.0 (1170) [60]	0.8 (1527) [78]	2.6 (1318) [70]	2.3 (1690) [80]	0.5 (1424) [68]	0.4 (1450) [78]	0.4 (1346) [59]	0.4 (1440) [51]	0.2 (2537) [70]
COS	—	—	—	0.9 ( 243) [13]	1.5 (1403) [73]	3.5 (1438) [81]	6.3 (1356) [74]	7.9 (1568) [79]	0.1 (2603) [73]
propane	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8 (2491) [59]
i-butane	1.2 (1182) [57]	1.3 (1528) [74]	2.3 (1351) [70]	1.1 (1560) [77]	0.8 (1398) [70]	0.7 (1452) [76]	0.8 (1363) [63]	0.9 (1575) [73]	0.9 (2380) [63]
n-butane	0.6 (1174) [59]	0.6 (1534) [79]	1.9 (1371) [71]	1.4 (1614) [80]	0.5 (1433) [73]	0.5 (1477) [79]	0.5 (1352) [71]	0.6 (1531) [77]	0.2 (2516) [72]
i-pentane	0.8 (1207) [58]	0.9 (1539) [75]	4.3 (1265) [66]	1.1 (1521) [79]	0.5 (1418) [69]	0.4 (1497) [70]	0.4 (1380) [66]	0.4 (1536) [69]	0.3 ( 309) [60]
n-pentane	0.8 (1148) [57]	1.1 (1577) [78]	4.0 (1374) [70]	2.1 (1675) [80]	0.6 (1413) [69]	0.5 (1459) [73]	0.6 (1349) [65]	0.6 (1535) [72]	1.0 (2586) [68]
isoprene	1.1 (1181) [59]	3.5 (1321) [69]	11.4 (1131) [57]	9.5 ( 952) [50]	1.7 (1417) [71]	11.0 ( 995) [56]	6.6 ( 878) [40]	4.2 ( 841) [28]	0.7 (2074) [64]
ethylbenzene	—	1.7 ( 270) [14]	8.8 (1312) [68]	6.0 (1637) [80]	1.4 (1405) [73]	1.5 (1439) [80]	0.7 (1324) [62]	1.0 (1460) [61]	0.3 (1419) [60]
m+p-xylene	—	2.7 ( 309) [17]	5.7 (1358) [70]	7.3 (1648) [79]	1.6 (1376) [73]	1.3 (1458) [80]	0.6 (1313) [73]	0.8 (1465) [74]	0.4 (2579) [68]
Fortsetzung nächste Seite									

Fortsetzung Tab. 3

Substanz	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
o-xylene	—	2.2 ( 272) [15]	6.8 (1377) [71]	8.0 (1652) [79]	1.8 (1363) [72]	1.4 (1467) [80]	0.7 (1343) [67]	0.8 (1453) [41]	0.2 (1835) [56]
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.8 (2499) [61]
C <sub>2</sub> ClF <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	5.1 ( 412) [11]
C <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5 ( 492) [11]
c-C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7 ( 412) [11]
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	5.7 (2444) [58]

Tab. 3: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfraujoch GCMS Messungen. Die erste Zahl in jeder Kolonne ist die Messpräzision in %. Diese wurde aus den Anzahl n (zweite Kolonne, in geschwungener Klammer) Standardmessungen berechnet. Die Zahlen in den eckigen Klammern sind die Datenverfügbarkeiten für die Luftmessungen in %. In 2008 wurde das GCMS-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-GCMS, deshalb sind im 2008 allgemein auch eine grössere Anzahl Standardmessungen aufgeführt.

#### **8.4 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. 52 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 2008 wurden diese restriktiven Kriterien an 8 Tagen erfüllt, welches im Rahmen der vorhergehenden Jahre liegt (Tab. 4).

Danach werden die Emissionen für jeden der Fälle unter Verwendung der in Abbildung 52 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 weniger als 10 % 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. 53 sind die Abschätzungen für die HFKWs für die einzelnen Tage angegeben. Zusätzlich sind die Mediane gezeigt, welche als jährliche Abschätzungen verwendet werden und die 25%/75% Perzentile.

Die auf die Messungen auf dem Jungfraujoch basierten Emissionsabschätzungen weisen eine beträchtliche Unsicherheit auf, welche vor allem durch die limitierte Anzahl der Fälle mit hauptsächlichem Schweizer Einfluss verursacht ist. Diese Fälle finden bedingt durch die Meteorologie meist bei sehr stabilen Wetterlagen unter Hochdruckeinfluss im Sommer statt, welche den vertikalen Austausch von Schadstoffen aus dem Schweizer Mittelland in die Alpen begünstigen. Eine weitere potentielle Fehlerquelle ist die Verwendung von CO als relativen Tracer zur Bestimmung der Emissionen. CO weist meist nicht die gleichen Quellen auf wie die halogenierten Kohlenwasserstoffe. Das gleichzeitige Auftreten auf dem Jungfraujoch ist bedingt durch die schon im Mittelland stattfindende Vermischung, welche aber ebenfalls nicht immer vollständig ist. Zudem ist das Emissionsinventar für das CO in der Berechnung nur jährlich aufgelöst und die Qualität des CO-Inventars mit einer beträchtlichen Unsicherheit verbunden.

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

*Tab. 4: Anzahl und Daten der Fälle an denen die Schweizer Emissionen in den Jahren 2003-2008 mit CO als Tracer abgeschätzt werden konnten.*

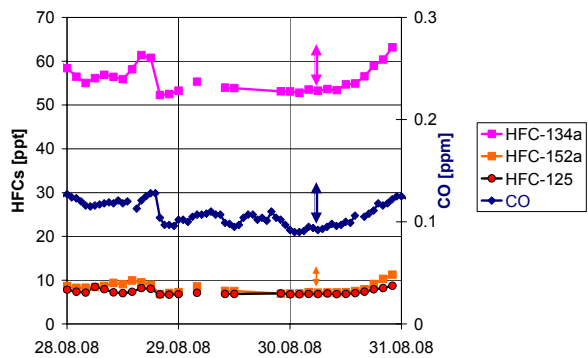
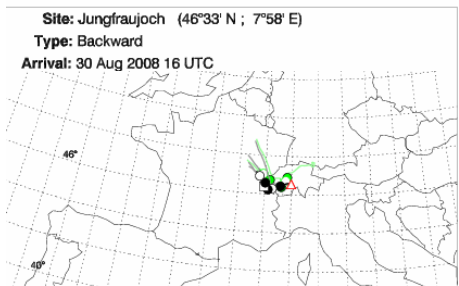
Auswahl der Perioden mit CH-Einfluss: COSMO-Trajektorien mehrheitlich in Schweiz 2 Tage zuvor

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

TRAJECTORIES | COSMO-7 | 29 Aug 2008 00 UTC



- $E_H$  = Emission halogenierte Substanz
- $E_{CO}$  = Emission von CO im Jahr 2007  
= **297 kT/Jahr** (BAFU, 2008)
- $\Delta H$  = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für halogenierte Verbindungen
- $\Delta CO$  = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für CO

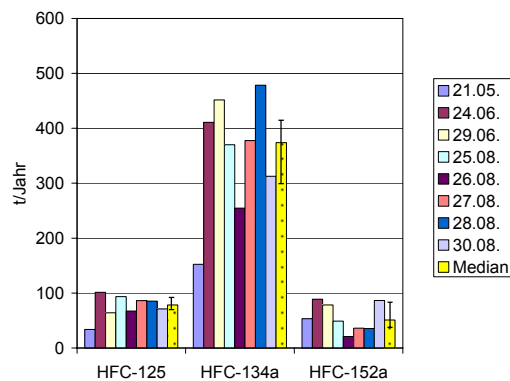


Abb. 52: Grafische Darstellung der Auswahlkriterien und des Vorgehens zur Bestimmung der halogenierten Emissionen aus der Schweiz (im Jahr 2008 mit 8 Fällen).

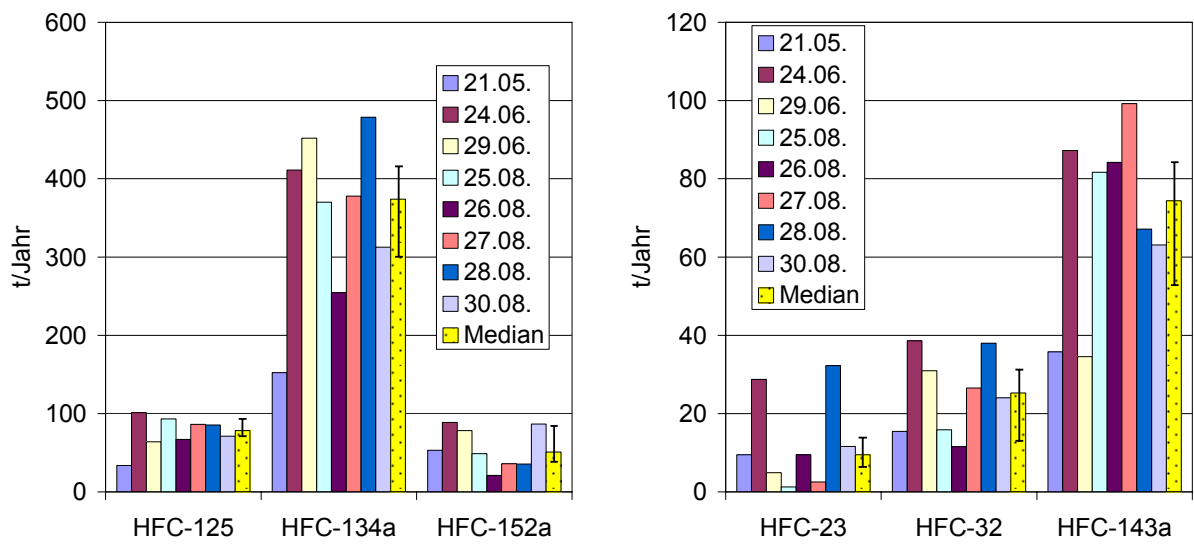


Abb. 53 Grafische Darstellung der auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der HFKWs an den Tagen an welchen das Jungfraujoch vornehmlich unter Einfluss von Emissionen aus der Schweiz stand. Die jährliche Abschätzung entspricht dem Median; zusätzlich sind die 25%/75% Perzentile angegeben.

## 8.5 Messungen und Emissionsabschätzungen für China

Seit Oktober 2006 werden kontinuierliche Messungen an der chinesischen Messstation Shangdianzi ca. 100 km nördlich von Peking durchgeführt. Das im Rahmen des EU Forschungsprogramm SOGE-A (System for Observations of Halogenated Greenhouse Gases in Europe – and Asia) gestartete Projekt ist mittlerweile abgelaufen, aber die Messungen werden durch andere Finanzierung fortgesetzt. Ziel dieser Messungen ist es, Emissionsabschätzungen für China durchzuführen. China ist ein ‚Article 5‘ Land unter den Bestimmungen des Montreal-Protokolls, deshalb gilt ein vollständiges Verbot für den Verbrauch von FCKW erst für 2010. Emissionen wurden für den Zeithorizont Okt 1996 – April 2008 berechnet und sind in Tab. 5 aufgeführt (Vollmer et al., Geophys. Res. Lett., in press). Ein Vergleich zu einer Studie in 2001, basierend auf Flugzeugmessungen, zeigt, dass die chinesischen Emissionen im Allgemeinen über die letzten Jahre abgenommen haben. Der Vergleich zu den globalen Emissionen zeigt aber die Relevanz der chinesischen Emissionen.

	China Emissionen für 2001	China Emissionen, diese Studie	Globale Emissionen für 2007
CFC-11	23 ± 6	28 (22 – 36)	82 ± 30
CFC-12	30 ± 7	13 (8 – 17)	79 ± 40
CFC-113	–	0.8 (0.4 – 1.7)	5 ± 4
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	10.1 ± 2.6	3.1 (3.0 – 3.6)	–
CCl <sub>4</sub>	18 ± 4.5	12 (9 – 17)	53 ± 30
H-1211	2.5 <sup>#</sup> ± 3.0	2.1 (1.6 – 2.3)	6.2 ± 3.0
H-1301	–	0.09 (0.07 – 0.11)	2.3 ± 1.1
CH <sub>3</sub> Br	2.9	0.21 (0.16 – 0.36)	–
HCFC-22	51 <sup>‡</sup> ± 32	139 (128 – 169)	365 ± 70
HCFC-142b	–	12 (8 – 18)	41 ± 5.0
HCFC-141b	–	–	60 ± 10
CHCl <sub>3</sub>	–	67 (41 – 97)	–
SF <sub>6</sub>	–	0.76 (0.50 – 1.0)	7.5 <sup>§</sup> ± 1.5

Tab.5: Chinesische und globale Emissionen von ozon-zerstörenden Substanzen und von Schwefelhexafluorid in kt/Jahr. Die chinesischen Emissionen dieser Studie (mittlere Datenkolonne) wurden mit Hilfe von inversen Modellierungstechniken aus den Beobachtungen berechnet. Details sind in der Publikation von Vollmer et al. (in review) gegeben. # Nur Südchina. ‡ Abschätzung für 2004. Globale Abschätzungen basieren auf globalen atmosphärischen Trend-Beobachtungen. § Abgeschätzt aus Bericht ‘Safeguarding the ozone layer’.



## 8.6 Glossar

ADS	<b>Adsorption-Desorption System.</b> Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GCMS
AGAGE	<b>Advanced Global Atmospheric Gases Experiment:</b> Ein Beobachtungsnetzwerk, welches seit über 30 Jahren kontinuierliche Messungen von Spurengasen durchführt
CAMS	<b>Chinese Academy of Meteorological Sciences</b>
COSMO	<b>CO</b> nsortium for <b>S</b> mall scale <b>MO</b> delling: Das Wettervorhersagemodell der MeteoSchweiz
EMEP	<b>European Monitoring and Evaluation Programme</b>
FLEXTRA	Trajektorien der Wettervorhersage Modellfelder basierend auf ECMWF
FLEXPART	Lagrangian Partikel Wettervorhersage Modellfelder, basierend auf ECMWF
FCKW	<b>Fluorchlorkohlenwasserstoffe</b> (engl. <i>CFC</i> )
GAW	<b>Global Atmosphere Watch</b>
GCMS	<b>Gaschromatographie – Massenspektrometrie</b> zur Messung von Spurengasen. Hier entweder GCMS-ADS oder GCMS-MEDUSA
GWP	Global Warming Potential.
HFCKW	<b>Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe</b> (engl. <i>HCFC</i> )
HFKW	<b>Hydrofluorkohlenwasserstoffe</b> (engl. <i>HFC</i> )
Halone	bromierte halogenierte Kohlenwasserstoffe
Kontamination	Lokale (unerwünschte) Verunreinigung an der Mess-Station oder im Messgerät. Siehe auch Verschmutzung
IPCC	<b>International Panel for Climate Change</b>
MEDUSA	(plural MEDUSAE): Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GCMS, welche mehrheitlich die älteren GCMS-ADS Messgeräte abgelöst hat.
NIES	<b>National Institute of Environmental Sciences</b> (Japan)
NILU	<b>Norsk Institutt for LUftforskning</b> ( <i>Norwegian Institute for Air Research</i> )
NOAA	<b>National Oceanic and Atmospheric Administration.</b> Diese Institution betreibt ein weltweites Messnetz ähnlich zu AGAGE, das auf kontinuierlichen aber vor allem auch Flaschenproben basiert.
NPL	<b>National Physical Laboratory</b> (Englische Institution, welche Referenzgase bereitstellt).
PFKW	<b>Perfluorierte Kohlenwasserstoffe</b> (engl. <i>PFC</i> )
ppb	<b>parts per billion.</b> Anzahl Moleküle in $10^9$ Molekülen. Die atmosphärische Konzentration der Spurengase wird oft als trockene molare Anteile ( <i>dry air</i>

	<i>mole fraction</i> ) angegeben. Oft werden synonym zu Trockenmolfraktion die Begriffe Konzentration oder Mischungsverhältnis ( <i>mixing ratio</i> ) verwendet.
ppt	<i>parts per trillion</i> . Sinngemäss zu ppb, aber 3 Grössenordnungen weniger (Anteil in $10^{-12}$ ).
ppq	<i>parts per quadrillion</i> . Sinngemäss zu ppb, aber 6 Grössenordnungen weniger (Anteil in $10^{-15}$ ).
SIO	<b>Scripps Institution of Oceanography</b> . Ein Institut an der Universität von Kalifornien, in welchem die meisten instrumentellen Entwicklungen von AGAGE durchgeführt werden.
SNU	<b>Seoul National University</b>
SOGE	<b>System for Observations of Greenhouse Gases in Europe</b> : Ein loses Netzwerk von 4 europäischen Station
SOGE-A	Erweiterung von SOGE auf <b>Asien</b> , insbesondere auf die chinesische Beobachtungsstation Shangdianzi
UNEP	<b>United Nations Environment Programme</b>
UNFCCC	<b>United Nations Framework Convention on Climate Change</b>
Verschmutzung	bez. auch Verschmutzungsereignis: Darunter wird hier die Heranführung von Luft an die Stationen verstanden, welche erhöhte Konzentrationen von Luftfremdstoffen mit sich bringt.
WMO	<b>World Meteorological Organization</b>