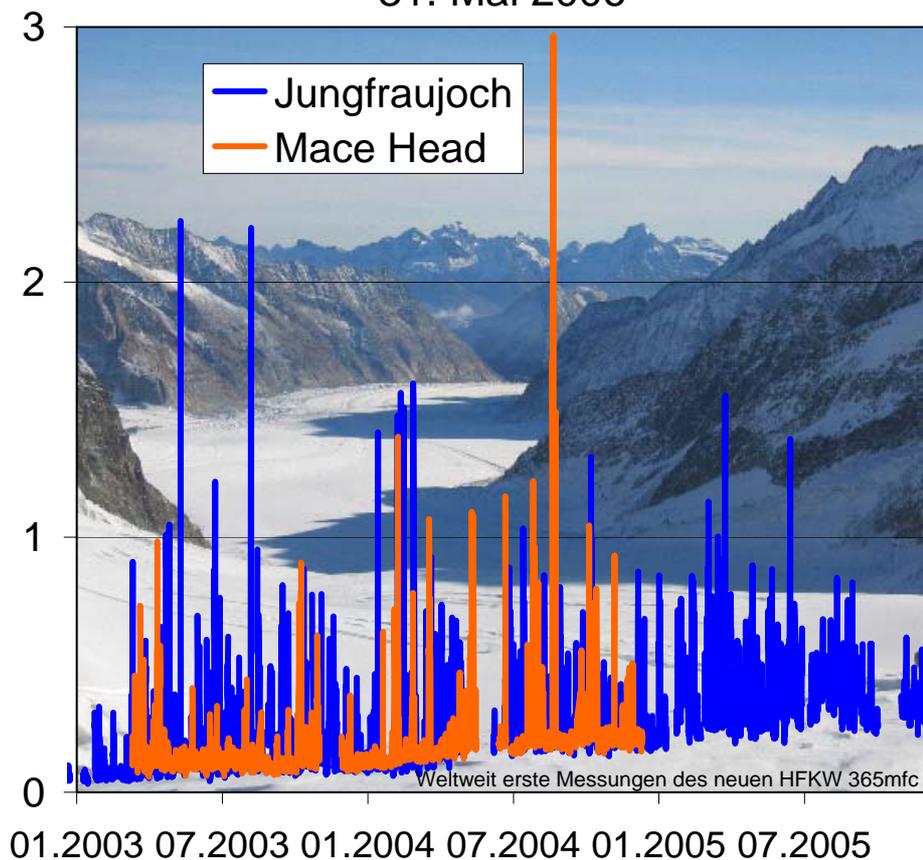


Kontinuierliche Messung von halogenierten Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (HALCLIM-2)

Schlussbericht
31. Mai 2006



Stefan Reimann, Doris Folini, Martin K. Vollmer,
Matthias Hill, Martin Steinbacher, Brigitte Buchmann

EMPA Projekt-Nr: 201'203

Projekt mit finanzieller Unterstützung des BAFU

1. ZUSAMMENFASSUNG	1
2. PROJEKTZIELE	3
3. ANALYSE DER HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASE AUF DEM JUNGFRAUJOCH.....	4
3.1. EUROPÄISCHE MESSUNGEN VON HALOGENIERTEN TREIBHAUSGASEN	4
3.1.1. <i>Jungfraujoch</i>	4
3.1.2. <i>Stationen des europäischen SOGE Netzwerkes</i>	4
3.2. RESULTATE.....	5
3.2.1. <i>Zusammenstellung der Hintergrundkonzentrationen und -trends</i>	5
3.2.2. <i>Datenreihen im Vergleich mit übrigen europäischen Hintergrundstationen</i>	8
4. MODELLIERUNG DER EMISSIONEN.....	13
4.1. ABSCHÄTZUNG DER SCHWEIZER EMISSIONEN	13
4.1.1 <i>Im Kyoto-Protokoll berücksichtigte Treibhausgase</i>	15
4.1.2 <i>Ozonerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen</i>	19
4.1.3 <i>Chlorierte Lösungsmittel</i>	21
4.1.4 <i>Treibhauseffekt der Schweizer Emissionen von halogenierten organischen Verbindungen</i> . 21	
4.1.5 <i>globaler Trend der Treibhausgase</i>	22
4.2 LOKALISIERUNG WICHTIGER EUROPÄISCHER QUELLREGIONEN	24
4.2.1 <i>Ergebnisse der Lokalisierung potentieller Quellgebiete</i>	26
4.3 ABSCHÄTZUNG DER EUROPÄISCHEN QUELLEN VON 1,1,1-TRICHLORETHAN	29
4.4 ABSCHÄTZUNG DER EUROPÄISCHEN QUELLEN VON NEU VERWENDETEN HFKWS.....	30
4.5 AUSWIRKUNG DES MONTREAL PROTOKOLLS AUF DIE GLOBALEN TREIBHAUSGAS-EMISSION	32
5. ZUSÄTZLICHE MESSUNGEN.....	33
5.1. METHAN (CH ₄) UND LACHGAS (N ₂ O)	33
5.2. FLÜCHTIGE KOHLENWASSERSTOFFE (VOCs)	35
6. PUBLIKATIONEN	37

1. Zusammenfassung

Seit Anfangs 2000 werden an der hochalpinen Station Jungfraujoch treibhausaktive, halogenierte organische Verbindungen kontinuierlich mit einem Gaschromatograph-Massenspektrometer gemessen. Zu dieser Substanzklasse gehören ozonschichtabbauende Verbindungen wie FCKWs, HFCKWs, Halone und langlebige chlorierte Lösungsmittel, welche im Montreal-Protokoll reglementiert sind, sowie HFKWs, SF₆ und PFKWs, welche im Kyoto-Protokoll miteinbezogen werden. Für die meisten im Montreal Protokoll verbotenen ozonschichtabbauenden Substanzen ist auf dem Jungfraujoch eine Abnahme sichtbar (FCKWs 11 und 113, 1,1,1-Trichlorethan) oder eine Stabilisierung festgestellt worden (FCKW 12). Für das 1,1,1-Trichlorethan konnten auf Grund der langjährigen Messreihen des Jungfraujochs europäische Emissionen von 0.3–3.4 kt/Jahr für die Jahre 2000–03 abgeschätzt werden. Dieses Ergebnis korrigiert Emissionen von 23 kt/Jahr, welche im Jahr 2000 in einer holländisch-deutschen Studie mit Hilfe einer Flugzeugmesskampagne abgeschätzt wurden. Als Grund für diese hohen Emissionen wurden alte Deponien oder eine Umgehung des Montreal Protokolls vermutet. Die Ergebnisse der Modellierung mit Daten vom Jungfraujoch zeigen, dass immer noch europäische Emissionen dieser verbotenen Substanz vorkommen, die sich aber nur im Bereich von einigen Gramm 1,1,1-Trichlorethan pro Einwohner und Jahr bewegen.

Die Hintergrundkonzentrationen der HFCKWs sind immer noch schwach steigend, da die Verbote erst später in Kraft getreten sind. Der Ersatz des Schäumungsmittels HFCKW 141b durch ozon neutrale HFKWs (365mfc und 245fa) bewirkte eine Stabilisierung der Hintergrundkonzentration von HFCKW 141b, sowie reduzierte Spitzenkonzentrationen bei einem Transport aus der Grenzschicht. Emissionen der als Ersatzprodukte eingesetzten HFKW 365mfc (Pentafluorbutan) und HFKW 245fa (Pentafluorpropan) konnten auch in der Schweiz nachgewiesen werden. Diese beiden Substanzen weisen zwischen 2005 und 2006 einen jährlichen Anstieg der Hintergrundkonzentration von ca. 50 % auf, was bedeutend höher ist als die jährlichen Zunahmen der übrigen HFKWs 125, 134a, 152a, welche im Bereich von 10–20 % liegen.

Der Transport von belasteter Luft aus dem Schweizer Mittelland auf das Jungfraujoch wurde zur Überprüfung des im Rahmen des UNFCCC erstellten Schweizer Emissionsinventars benutzt. Bis 2002 waren die mit den Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen der HFKWs vergleichbar mit den Emissionsdaten des BAFU; während dem die Abschätzungen vom Jungfraujoch im 2003 und 2004 etwa um 20 % höher ausfielen. Für das Schäumungsmittel HFKW 152a wurden praktisch während der ganzen Messperiode (2000–05) bedeutend höhere Emissionen abgeschätzt, als vom BAFU im gleichen Zeitraum. Auf Grund des geringen Treibhauspotentials dieser Substanz ist die Auswirkung auf die gesamten CO₂-normierten Treibhausgasemissionen jedoch von nur geringer Bedeutung.

Bei den HFKWs trägt das Kältemittel HFKW 134a in CO₂-Äquivalenten umgerechnet am meisten zum Klimaeffekt bei, gefolgt von dem ebenfalls in Klimaanlageanlagen verwendeten HFKW 125. Die abgeschätzten Emissionen der nicht reglementierten chlorierten Lösungsmitteln Methylenchlorid (CH₂Cl₂), Trichlorethen (TCE) und Tetrachlorethen (PER) sind den letzten Jahren tendenziell abnehmend, wobei die relativen Emissionen untereinander konstant geblieben sind.

Europäische Quellregionen der halogenierten organischen Verbindungen unterscheiden sich für die verschiedenen Substanzen. Für die meisten Stoffe liegen bedeutende Quellen in Norditalien. Diese können durch die häufig am Jungfraujoch auftretende Föhnereignisse gut beobachtet werden. Für einzelne Substanzen sind Quellen in den Beneluxländern und in Deutschland sichtbar. Als Besonderheit konnte für das HFKW 365mfc die weltweit einzige Produktionsanlage in Frankreich als Quelle bestimmt werden.

Die Zusammenarbeit mit den 3 anderen europäischen Hintergrundsstationen (Mace Head, IRE; Ny-Alesund, NO; Monte Cimone, I), den Partnern im Projekt SOGE, wurde auch nach offiziellem Abschluss dieses EU-Projektes weitergeführt. Dank der hervorragenden Datenqualität konnte mit den weltweiten Hintergrunds-Netzwerken von AGAGE und NOAA eine assoziierte Partnerschaft eingegangen werden. Dies ermöglicht die Vergleichbarkeit der Messdaten (traceability), Mitwirkung bei der Entwicklung der Messtechnik und gemeinsame Datenanalysen bezüglich Trends und Emissionen.

Seit Anfangs 2005 werden auf dem Jungfraujoch mit einem neu installierten GC-FID/ECD Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) kontinuierlich gemessen. Eine erste Abschätzung der Schweizer Emissionen im Jahr 2005 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den vom BAFU ermittelten Zahlen.

Dübendorf, Mai 2006

Der Projektleiter

Die Abteilungsleiterin

Dr. S. Reimann

Dr. B. Buchmann

2. Projektziele

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

Mit Hilfe des 3-jährigen HALCLIM-2 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 Hochalpine Forschungsstation Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) befindet sich im Berner Oberland am nördlichen Alpenrand auf einem Pass zwischen Mönch und Jungfrau. Auf Grund der erhöhten Lage der Station ist die Beeinflussung von anthropogenen Spurengasen durch lokale Quellen marginal. Einflüsse von entfernten europäischen Quellen können aber auf dem Jungfraujoch erfasst werden, nachdem die Luft aus der anthropogen belasteten Grenzschicht auf das Jungfraujoch transportiert wurde.

Auf dem Jungfraujoch werden seit Januar 2000 kontinuierlich die Konzentrationen von halogenierten Spurengasen und flüchtigen organischen Verbindungen (C₄–C₇-VOCs) gemessen. Die Verbindungen werden aus 2 Liter Luft an einem mehrphasigen Adsorbens aufkonzentriert, thermisch desorbiert und mit einem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GCMS) analysiert. Alle 4 Stunden wird eine Luftprobe gemessen, welche mit einer Standardluft kalibriert wird. Die Kalibrationsskala bezieht sich entweder auf Standards welche im weltweiten AGAGE-Messnetz verwendet werden (UB 98, Universität Bristol; SIO 98, Scripps Institution of Oceanography) oder auf selbst produzierte Standards (Empa-2001/2005, für erst seit kurzem von der Industrie hergestellte HFKWs).

3.1.2. Stationen des europäischen SOGE Netzwerkes

Neben der Station Jungfraujoch werden die halogenierten Treibhausgase in Europa an 3 Stationen innerhalb des SOGE (System for Observation of Halogenated Greenhouse Gases) – Netzwerkes kontinuierlich gemessen (Abb. 1, www.nilu.no/soge). Die Station in Mace Head (Irland) ist eine globale Hintergrundstation im Westen von Europa und stellt ein wichtiges Bindeglied zum globalen AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) – Messnetzes dar (<http://agage.eas.gatech.edu>). Erhöhte Konzentrationen werden in Mace Head bei der Beeinflussung durch Grossbritannien und das europäische Festland festgestellt. Die Station Ny-Alesund in Spitzbergen (Norwegen) befindet sich im Winter oftmals unter dem stabilen Einfluss der arktische Troposphäre und weist von allen SOGE Stationen die kleinste Beeinflussung durch anthropogene Emissionen auf. Die Station auf dem Monte Cimone (Italien) ist, ähnlich wie das Jungfraujoch, Hochgebirgsstation und periodisch von den umliegenden norditalienischen Industriezentren beeinflusst.



Abb. 1: SOGE (System for Observation of Halogenated Greenhouse Gases in Europe).

3.2. Resultate

3.2.1. Zusammenstellung der Hintergrundkonzentrationen und -trends

In der Tab. 1 sind die auf dem Jungfraujoch in HALCLIM-2 gemessenen halogenierten Spurengase, deren Hintergrundkonzentrationen und deren Veränderungen in den letzten 3 Jahren in der Atmosphäre aufgeführt. Zusätzliche Informationen wie atmosphärische Lebensdauer und die Verwendung der Substanzen erlauben eine Einschätzung des potentiellen Wichtigkeit der Substanzen.

Für die extrem langlebigen perfluorierten Verbindungen ist bei den Hintergrundkonzentrationen ein ungebremster Anstieg von 5% für SF_6 und 2% für C_2F_6 festzustellen. Dies ist beunruhigend, da diese beiden Stoffe atmosphärische Lebensdauern von einigen tausend Jahren aufweisen und deshalb noch sehr lange zum Treibhauseffekt beitragen werden. Zudem sind die gesamten von den Industrieländern reportierten Emissionen für SF_6 um einen Faktor 2 zu tief um den aktuellen Anstieg in der Hintergrundkonzentration zu erklären.

	Chemische Formel	Hintergrundkonz. Ende 2005 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. Jan 2003–2006		Atmosphärische Lebenszeit ² [Jahre]	Treibhausgaspotential GWP (100 Jahre)	Verwendung	Varia
			[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
PFKWs und SF₆:								
Perfluorethan	CF ₃ CF ₃	3.5	0.1	2	10000	11900	Leiterplattenindustrie	Kyoto Prot.
Schwefelhexafluorid	SF ₆	5.8	0.3	5	3200	22200	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	Kyoto Prot
HFKWs:								
125	CHF ₂ CF ₃	4.7	0.7	19	29	3400	Kühlmittel	Kyoto Prot
134a	CH ₂ FCF ₃	41	4.3	12	13.8	1300	Kühlmittel, Schäumung	Kyoto Prot
152a	CH ₃ CHF ₂	5.2	0.8	19	1.4	120	Schäumung	Kyoto Prot
365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	0.3	0.07	49	9.9	890	Schäumung	
227ea	CF ₃ CHFCF ₃	0.35	0.01	5	33	3500	Feuerlöscher, Spray	Kyoto Prot
236 fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	—			240	9500	Kühlmittel, Feuerlöscher	Kyoto Prot
245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	0.7	—	48	7.2	950	Schäumung	
23	CHF ₃	—			260	11700	Nebenprodukt HFCKW 22 Prod.	Kyoto Prot.
FCKWs								
12	CCl ₂ F ₂	543	2	0.3	100	10600	Kühlmittel	Mont. Prot.
11	CCl ₃ F	251	-2.3	-0.9	45	4600	Schaumstoffe, Sprays	Mont. Prot.
113	CCl ₂ FCClF ₂	77	-1.0	-1.3	85	6000	Lösungsmittel, Elektroind.	Mont. Prot.
114	CClF ₂ CClF ₂	16.8	0.0	0.0	300	9800		Mont. Prot.
115	CF ₃ CClF ₂	8.0	0.0	0.4	1700	7200		Mont. Prot.
Halone								
1301	CBrF ₃	2.9	0.03	1.0	65	6900	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
1211	CBrClF ₂	4.5	0.03	0.7	11	1300	Feuerlöschmittel	Mont. Prot.
HFCKWs								
124	CF ₃ CHClF	1.5	0.01	0.9	6.1	620	Kühlmittel	Mont. Prot.
141b	CH ₃ CFCl ₂	19.7	0.5	2.8	9.3	700	Schäumung, Lösungsmittel	Mont. Prot.
22	CHClF ₂	181	4.3	2.5	11.9	1700	Kühlmittel, Schäumung	Mont. Prot.
142b	CH ₃ CF ₂ Cl	17.6	0.3	1.7	19	2400	Schäumung	Mont. Prot.
Halogenierte KW								
Trichlorethan	CH ₃ CCl ₃	16.2	-3.5	-16	5.0	140	Lösungsmittel	Mont. Prot.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	90	-1.0	-1.1	35	1800	Lösungsmittel	Mont. Prot.
Chloroform	CHCl ₃	7.6	0.0	0	0.6	4	Lösungsmittel, z.T. biogen	
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	~22	~-1.1	~-3	0.4	9	Lösungsmittel	
Trichlorethen	CCl ₂ CHCl	~1	~0	~0			Lösungsmittel	
Tetrachlorethen	CCl ₂ CCl ₂	~3.5	~0	~0	0.4		Lösungsmittel	
Methylchlorid	CH ₃ Cl	536	~0	~0	1.3	16	z.T. biogen	
Methylbromid	CH ₃ Br	8.3	~0	~0	0.7	5	z.T. biogen, Fumigans	Mont. Prot.
Methyliodid	CH ₃ I	—		~0	0.02		biogen	

Tab. 1: Charakteristika der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfrauoch

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 2001, The Scientific Basis, Cambridge University Press, Cambridge UK, 2001.

— noch keine Kalibration verfügbar

Die Konzentrationen der HFKWs, welche als Ersatzstoffe für FCKWs, HFCKWs und Halone eingesetzt werden, weisen die höchsten prozentualen Anstiege auf. Die schon seit über 10 Jahren als Kühlmittel in mobilen und stationären Klimaanlage eingesetzten HFKW 134a und HFKW 125 zeigen ein relativ stabiles jährliches Wachstum von 12-19% und haben Konzentrationen von 41 ppt (HFKW 134a) und knapp 5 ppt (HFKW 125) erreicht. Ebenfalls ein zweistelliges jährliches Wachstum zeigt das als Schäumungsmittel eingesetzte HFKW 152a (19%). Neben diesen momentan wichtigsten HFKWs sind seit 2003 das HFKW 365mfc und das HFKW 245fa von der Industrie neu als Schäumungsmittel auf den Markt gebracht worden. Diese zeigen einen jährlichen Anstieg im Hintergrund von knapp 50%, was auf eine erfolgreiche Markteinführung schliessen lässt. Die Klimawirksamkeit dieser Substanzen ist jedoch im Moment aufgrund der niedrigen Konzentrationen noch sehr klein. Bei den im Montreal Protokoll reglementierten Substanzen (FCKWs und andere ozonabbauende Stoffe) findet im Allgemeinen eine Abnahme der weltweiten Hintergrundkonzentration statt. Diese Abnahme ist abhängig von der atmosphärischen Lebensdauer der Substanzen und der Höhe der aktuell noch vorhandenen Emissionen, z.B. aus Entwicklungs- und Schwellenländern wie Indien oder China vorhanden sind, wo diese Stoffe noch bis 2010 produziert werden dürfen. Die stärkste Abnahme ist für 1,1,1-Trichlorethan zu verzeichnen (-16% pro Jahr) und die Hintergrund-Konzentration liegt momentan bei 16 ppt, was weniger als 10% der höchsten in den 1990 Jahren gemessenen Konzentrationen entspricht. Diese Substanz hat eine relativ kleine atmosphärische Lebensdauer von ca. 5 Jahren und minimale aktuelle Quellen, da dessen ausschliessliche Verwendung als Lösungsmittel und dessen Instabilität einen schnellen Umsatz der noch vorhandenen Lager zur Folge hatte. Deshalb hat Trichlorethan den grössten Effekt auf die Verminderung des Chlors in der Stratosphäre gehabt.

Die historisch in grossen Mengen eingesetzten FCKW 11 und FCKW 113 und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) haben atmosphärische Lebensdauern von einigen Jahrzehnten und weisen kleine aber konstante prozentuale Abnahmen in den Hintergrundkonzentrationen auf. Einzig das FCKW 12 weist auf dem Jungfraujoch in den letzten Jahren noch eine minime Zunahme auf. Dies steht in Übereinstimmung mit den übrigen weltweiten Messungen und ist auf den immer noch anhaltenden Verbrauch dieser Substanz in den Entwicklungsländern zurückzuführen. Das gleiche gilt auch für die Halone (1211 und 1301), von welchen noch grosse Lager in Feuerlöschern bestehen, deren Ersatz erst in den letzten Jahren eingeleitet wurde.

Bei den als Ersatzprodukte der ersten Generation eingesetzten HFCKWs findet dank der im Montreal Protokoll vorgesehenen schrittweisen Eliminierung dieser Substanzen ein verlangsamtes Wachstum der prozentualen Anstiege statt, obwohl diese Substanzen in den Entwicklungsländern noch keinen Einschränkungen unterliegen.

3.2.2. Datenreihen im Vergleich mit übrigen europäischen Hintergrundstationen

In den Abbildungen 2–9 werden die wichtigsten Trends der Messdaten von halogenierten organischen Verbindungen an den 4 europäischen SOGE Stationen verglichen, welche identische Mess- und Qualitätssicherungsstandards verwenden.

Abb. 2 und 3 zeigen den Anstieg der Hintergrundkonzentration der wichtigsten beiden HFKW (125 und 134a) an den 4 Messstationen. Der relative Anstieg der beiden Substanzen ist ähnlich, da diese beiden Stoffe in stabilem Verhältnis emittiert werden und oft gemeinsam als Kühlmittel in Klimageräten eingesetzt werden. Im Gegensatz zu Ny-Alesund wo für beide Substanzen praktisch keine kurzzeitige anthropogene Beeinflussung festgestellt werden kann, führen Emissionen aus Europa zu einer kurzfristigen Erhöhung der Messwerte an den übrigen Stationen. Auf dem Jungfraujoch und auf dem Monte Cimone sind dabei die Konzentrationen höher, da sie in unmittelbarer Nähe zu Norditalien liegen – einem wichtigen europäischen Quellgebiet. Die Konzentrationen sind für das HFKW 134a etwa 10 mal höher als für das HFKW 125, was in etwa dem Verhältnis dieser Stoffe bei deren durchschnittlichen Verwendung entspricht. Während die grösste Quelle von HFKW 134a die Auto-Klimaanlagen sind, wird das HFKW 125 praktisch nur in Mischungen zum Betrieb von fest installierten Klimaanlagen eingesetzt.

Beim vor allem in Schäumungen eingesetzten HFKW 152a (Abb. 4) sind in den letzten Jahren bei der Beeinflussung durch die europäische Grenzschicht erheblich höhere Spitzenkonzentrationen gemessen worden. Der vermehrte Gebrauch dieser Substanz dürfte ein weltweites Phänomen sein, da die Konzentrationen im Hintergrund an allen Stationen kontinuierlich ansteigen. Die relativ kurze Lebensdauer des Stoffes in der Atmosphäre zeigt sich in den jahreszeitlichen Schwankungen, mit tieferen Konzentrationen im Sommer – bei hohen Konzentrationen des OH-Radikals, welches den Abbau hauptsächlich initialisiert.

In Abb. 5 sind die Messdaten des nicht reglementierten Lösungsmittels Methylenchlorid (CH_2Cl_2) dargestellt. Die maximalen Konzentrationen sind sehr hoch im Vergleich zu den Hintergrunds-Werten, wobei im speziellen die Station in Italien von sehr hohen Emissionen beeinträchtigt wird. Die jahreszeitliche Schwankung des Hintergrundes ist ebenfalls auf die erhöhte Reaktivität der Atmosphäre im Sommer (OH-Radikal) und die kurze Lebensdauer von ca. 5 Monaten zurückzuführen. Da das Jungfraujoch wegen seiner erhöhten Lage auch phasenweise von sehr gealterten Luftmassen beeinflusst wird, liegen hier die Konzentrationen dieser Substanz oftmals unter denjenigen der anderen Stationen.

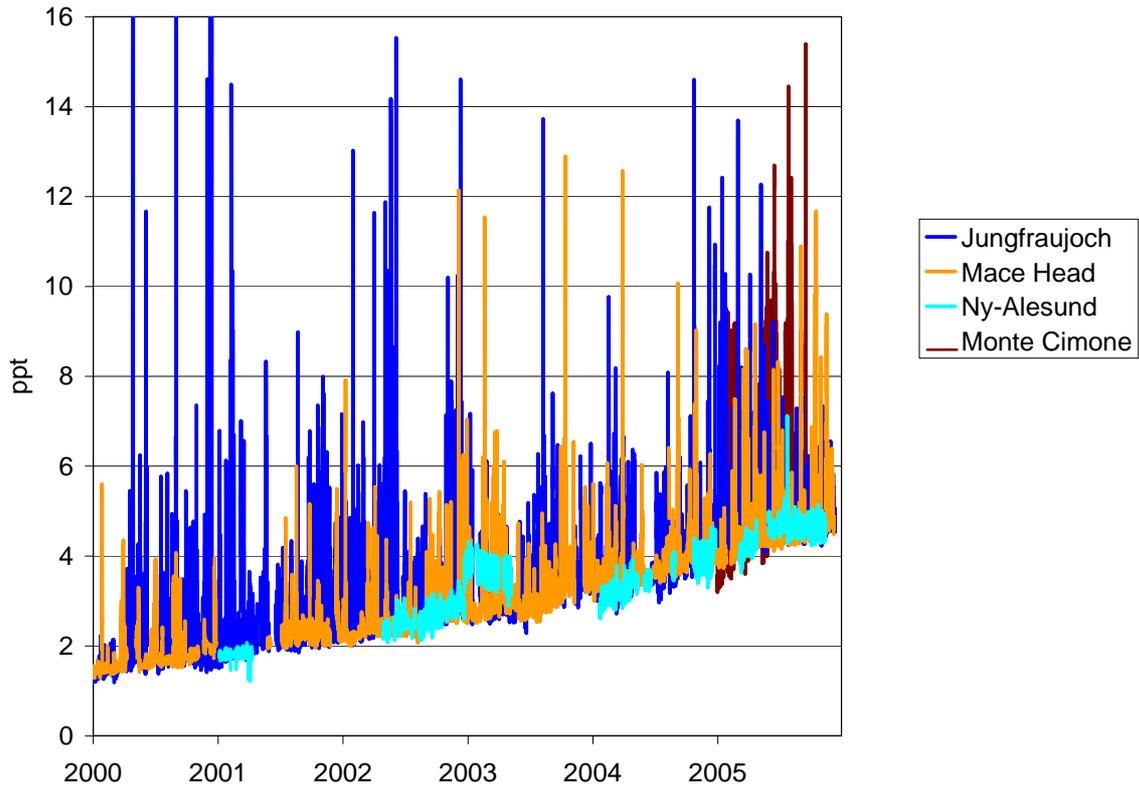


Abb. 2: Zeitreihen von HFKW 125 an 4 europäischen Hintergrundstationen.

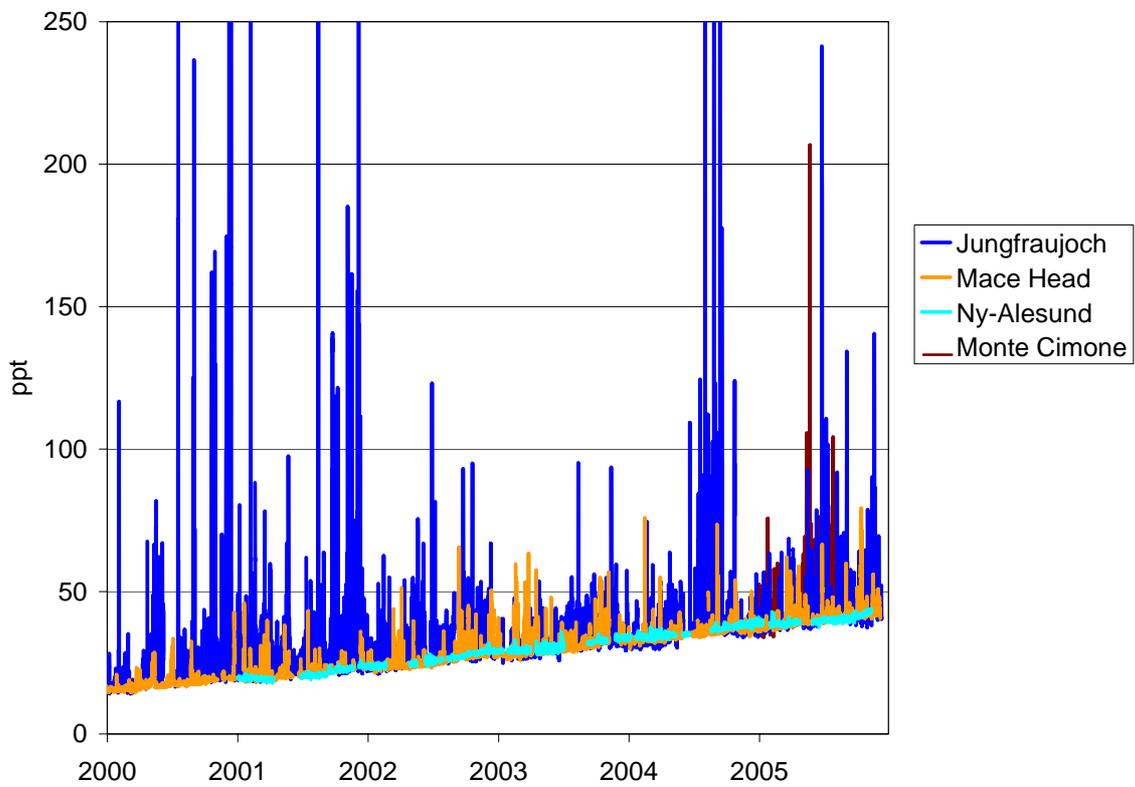


Abb. 3: Zeitreihen von HFKW 134a an 4 europäischen Hintergrundstationen.

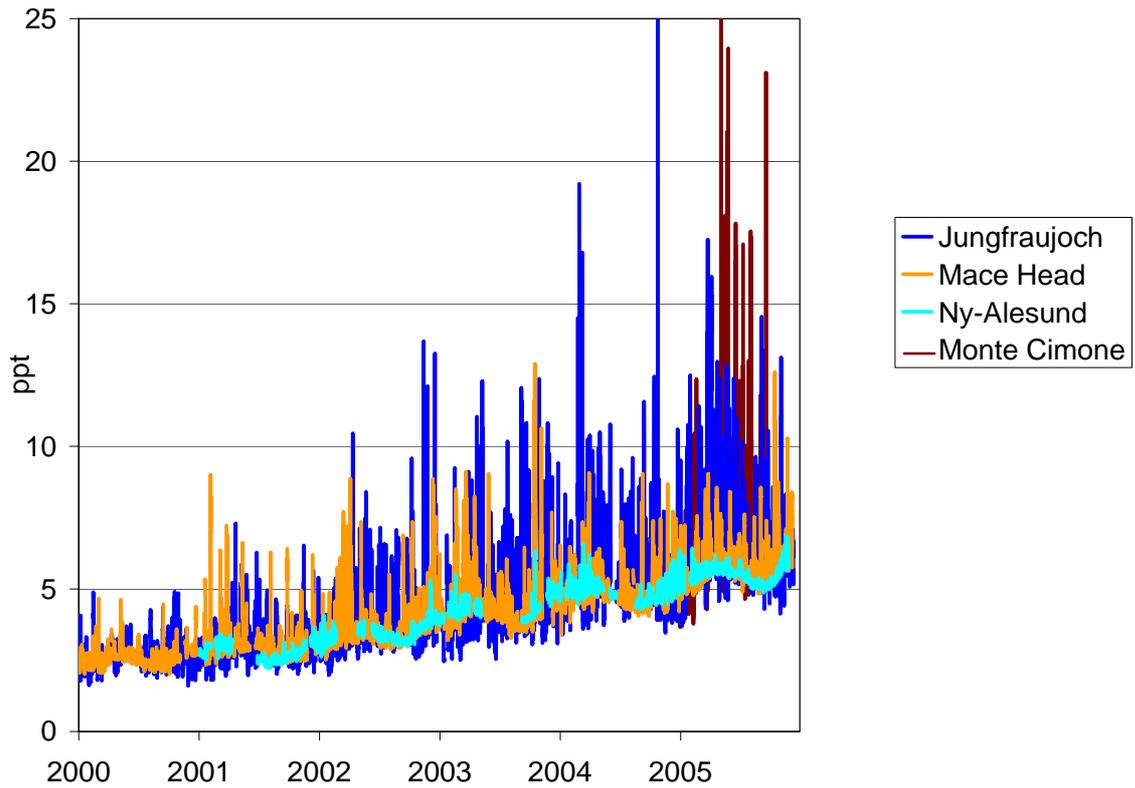


Abb. 4: Zeitreihen von HFKW 152a an 4 europäischen Hintergrundstationen.

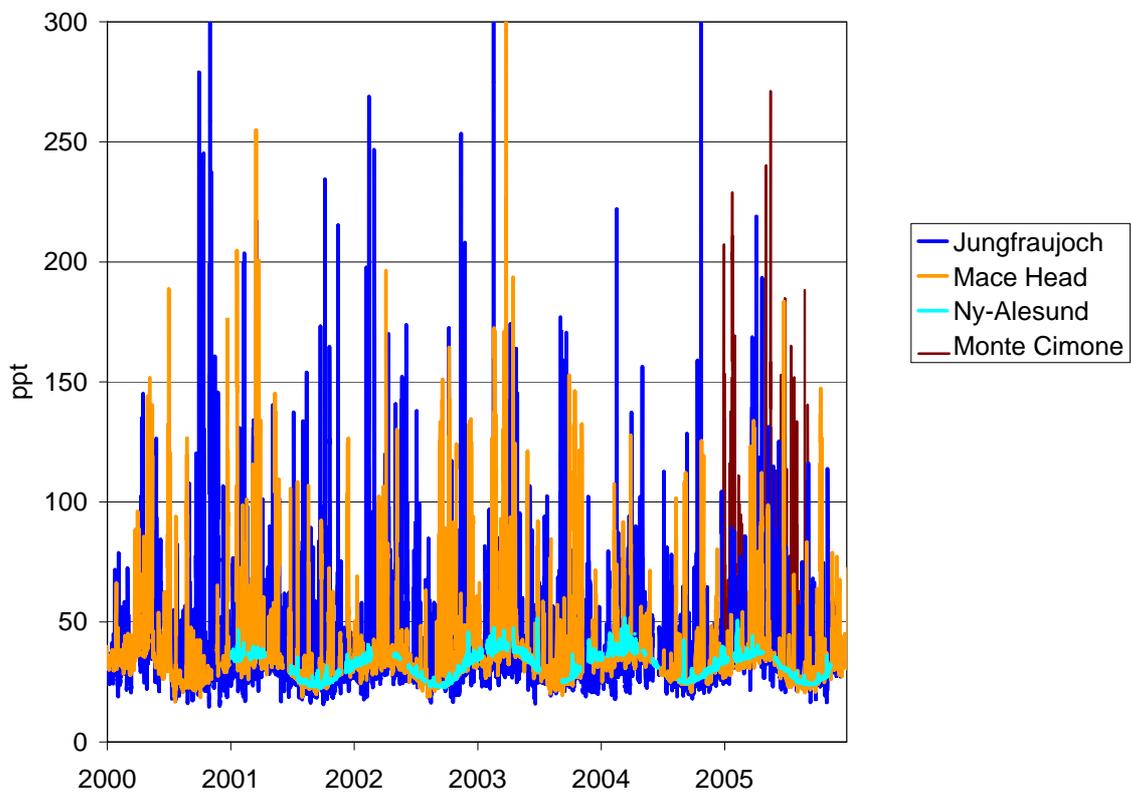


Abb. 5: Zeitreihen von Methylenchlorid (CH_2Cl_2) an 4 europäischen Hintergrundstationen.

Für das seit 2003 gemessene HFCKW 365mfc, welches als Ersatz für das im Montreal Protokoll reglementierte HFCKW 141b eingesetzt wird, zeigt sich ein Anstieg in der Hintergrundkonzentration von ungefähr 50% (Abb. 6). Eine ausführliche Diskussion dieses Gases wird in Kapitel 4.4 gegeben. Als Konsequenz der Umstellung sind die europäischen Quellen von HFCKW 141b erheblich zurückgegangen (Abb. 7), was mit den geringeren Höchstkonzentrationen in den letzten beiden Jahren dokumentiert werden kann. Global ist diese Substanz nur noch in den Entwicklungsländern zum Gebrauch erlaubt, weshalb sich auch die Hintergrundkonzentration im Jahr 2005 bereits stabilisiert hat, was auch auf die relativ geringe Lebensdauer von ca. 9 Jahren zurückzuführen ist.

Eine deutliche Abnahme ist seit längerem beim chlorierten Lösungsmittel 1,1,1-Trichlorethan zu sichtbar (Abb. 8). Diese Substanz wurde schon seit etwa 10 Jahren in den Industrieländern verboten. Sie ist deshalb seit längerem nur noch in sehr geringem Mass im Einsatz und die weltweiten Quellen von 1,1,1-Trichlorethan werden momentan auf noch 20 kt/Jahr geschätzt, im Vergleich zu über 700 kt/Jahr anfangs 1990. Eine eingehende Beschreibung der mit Hilfe der Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Quellen in Europa wird in Abschnitt 4.3 gegeben.

Die ebenfalls im Montreal Protokoll reglementierten FCKWs und Halone zeigen mit Ausnahme des sehr langlebigen FCKW 12 durchwegs negative oder zumindest stabile Trends (Abb. 9). Bei dem langlebigen FCKW 11 sind die Konzentrationen auch unter Einfluss der europäischen Grenzschicht kaum mehr von der Hintergrundkonzentration zu unterscheiden. Beim Halon 1211 können noch einzelne Ereignisse festgestellt werden, da diese Substanz beim Einsatz als Feuerlöschmittel immer noch emittiert wird.

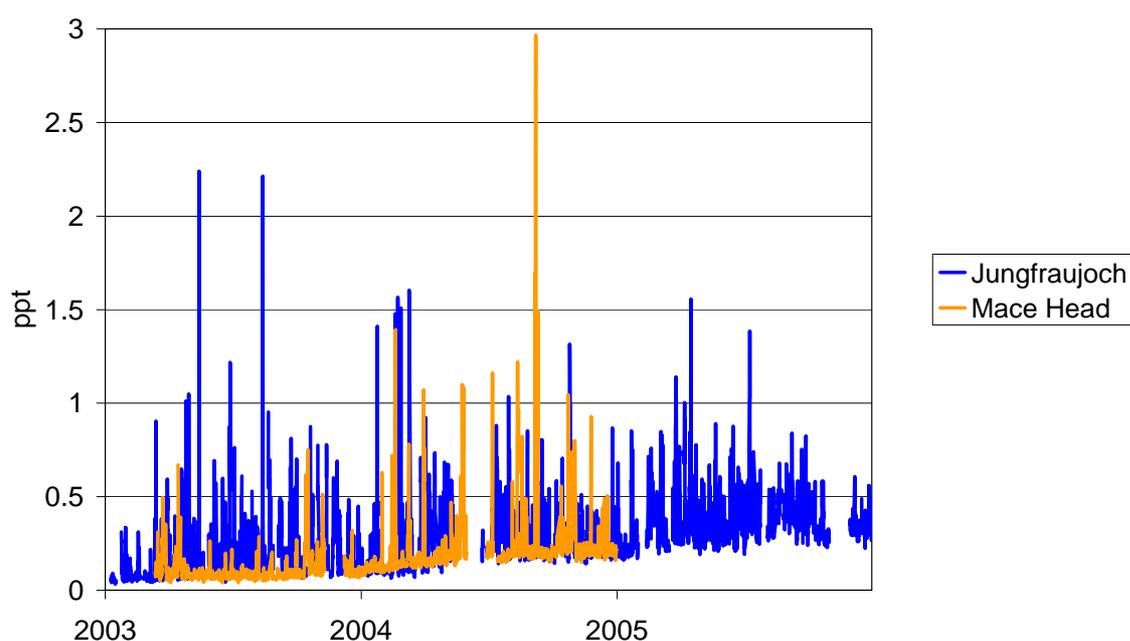


Abb. 6: Zeitreihen von HFCKW 365mfc an 2 europäischen Hintergrundstationen.

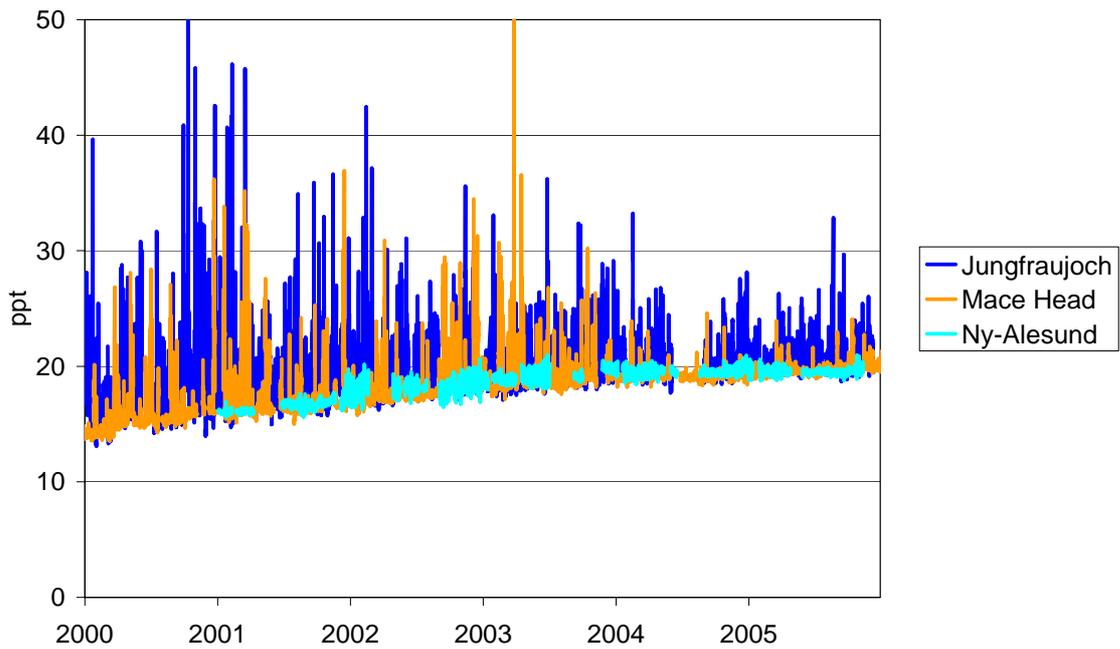


Abb. 7: Zeitreihen von HFKW 141b an 3 europäischen Hintergrundstationen.

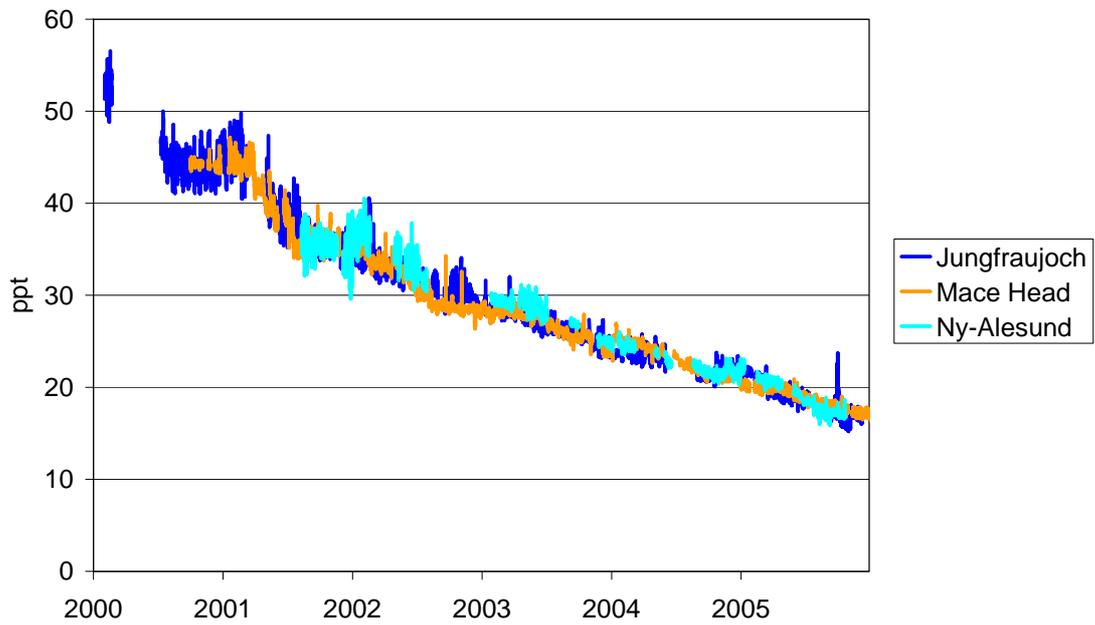
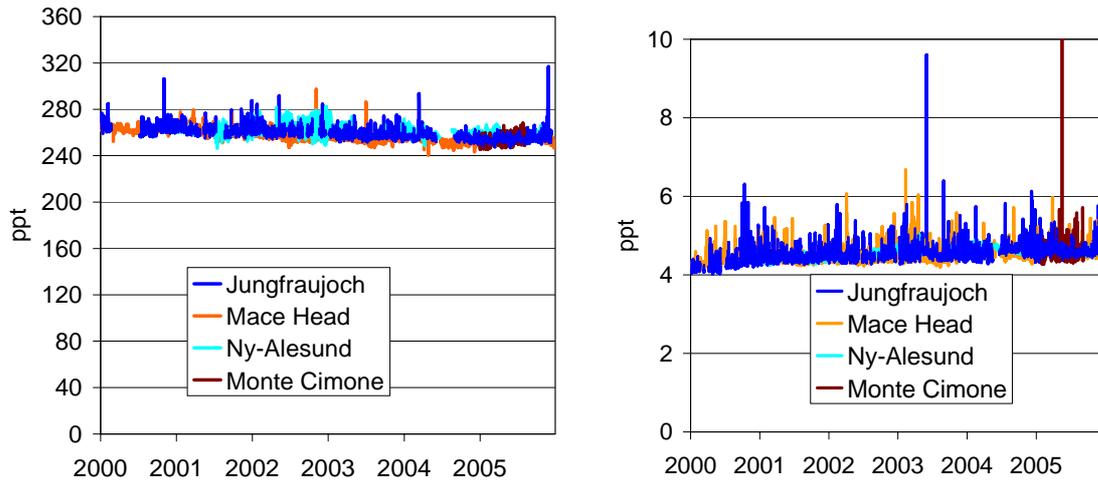


Abb. 8: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan an 3 europäischen Hintergrundstationen.



A

B

Abb. 9: Zeitreihen von FCKW 11 (A) und Halon 1211 (B) an 4 europäischen Hintergrundstationen.

4. Modellierung der Emissionen

4.1. Abschätzung der Schweizer Emissionen

Die Abschätzung der regionalen Emissionen der halogenierten Substanzen wurde mit Hilfe der Korrelation mit CO berechnet. Dabei wurde folgende Formel verwendet:

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

E_H = Emission des halogenierten Gases
 E_{CO} = Emission von CO im Jahr 2004 = **335 kT/Jahr** (Swiss Greenhouse Gas Inventory, BAFU, 2006)
 ΔH = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für das halogenierte Gas
 ΔCO = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für CO

Für die Abschätzung 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. Diese Bedingungen treten meist im Sommer während einer stabilen Hochdrucklage auf.

Die Resultate der Abschätzungen der Schweizer Emissionen durch Messungen auf dem Jungfraujoch und den vom BAFU in den Swiss Greenhouse Gas Inventories 2000–2004 berechneten Werten sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

CH-Emission [t/Jahr]	BAFU 00	BAFU 01	BAFU 02	BAFU 03	BAFU 04	JUN 00	JUN 01	JUN 02	JUN 03	JUN 04	JUN 05
PFKWs, SF₆:											
C ₂ F ₆	1.5	1.4	1.9	1.7	0.4		4	0	6	0	0.4 (-15-7)
SF ₆	7.9	8.8	7.7	7.1	7.4	2	16	4	15	8	4 (0-9)
HFCKWs:											
125	25.6	21.3	28.9	35.9	42.5	27	21	39	49	79	43 (22-53)
134a	239.0	260.4	220.7	237.0	279.0	307	190	221	314	306	278 (197-302)
152a	1.9	22.6	23.3	12.7	11.6	9	31	40	68	66	43 (24-72)
365mfc					1.0				10	5	4 (3-6)
FCKWs											
12						167	220	21	60	0	200 (78-544)
11						187	187	93	221	83	103 (27-279)
115						11	3	1	7	6	11 (4-20)
Halone											
1301						5	13	0	6	6	2 (-10-14)
1211						6	5	5	10	9	2 (0-3)
Methylbromid						24	27	11	18	8	9 (2-15)
HFCKWs											
124							5	4	7	73	3 (-2-7)
141b						154	100	57	66	11	60 (13-152)
Lösemittel											
Trichlorethan						55	51	25	40	38	23 (5-25)
Chloroform						97	121	76	97	15	51 (36-71)
Methylenchlorid						797	842	573	696	840	334 (206-480)
Trichlorethen						285	251	123	255	88	109 (26-214)
Tetrachlorethen						380	308	282	325	197	100 (65-194)

Tab. 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des BAFU (Swiss Greenhouse Gas Inventories 2000 bis 2004) und aus Daten vom Jungfraujoch (2000-2005). Als Streu-Bereich der Abschätzungen sind die 25%- resp. 75% Perzentile für das Jahr 2005 angegeben.

4.1.1 Im Kyoto-Protokoll berücksichtigte Treibhausgase

Für HFKW 134a wurden im HALCLIM in den Jahren 2000-05 Schweizer Emissionen von 200-300 t/Jahr abgeschätzt (Abb. 10). Nach einer anfänglichen Abnahme der geschätzten Emissionen fand zwischen 2001 und 2004 eine kontinuierliche Zunahme statt, welche sich 2005 stabilisiert hat. Dabei ist anzumerken, dass dieses Verhalten für die meisten halogenierten Verbindungen auftritt. Ein Teil der Verminderung ist auf die 16% kleineren Emissionen von CO im Jahr 2004 im Vergleich zu 2003 begründet. Interessanterweise sind die im Jahr 2005 vom HALCLIM abgeschätzten Schweizer Emissionen jedoch in sehr guter Übereinstimmung mit den vom BAFU abgeschätzten Werten für das Jahr 2004. Dies trifft insbesondere auch auf das HFKW 125 zu, welches in der letzten HALCLIM Abschätzung noch um über 30 t höher lag als die vom BAFU geschätzten Werte. Für diese beiden Substanzen ist somit eine Angleichung der vom BAFU und HALCLIM gemachten Abschätzungen im Jahr 2005 zu erwarten.

Im Gegensatz dazu weisen die Abschätzungen des HALCLIM für das HFKW 152a praktisch während der ganzen Zeit von 2000-05 einen konsistent höheren Wert auf als diejenigen vom BAFU. Dabei wird in der BAFU Abschätzung von einem Rückgang ausgegangen, während die HALCLIM Abschätzung eine Zunahme ergibt.

Die Werte für das SF₆ und das perfluorierte C₂F₆ schwanken bei der HALCLIM Abschätzungen stärker, da sich die Emissionen nur wenig von den durch die Messgenauigkeit verursachten Schwankungen der Hintergrundkonzentration unterscheiden, sind aber im Mittel im Bereich der Abschätzungen des BAFU.

In der Abb. 11 ist die addierte Schweizer Emission der halogenierten organischen Verbindungen und die Summe des daraus resultierenden Treibhauseffekts dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass obwohl die Emissionen von HFKW 152a vergleichbar mit denjenigen von HFKW 125 sind, der Klimateffekt von HFKW 152a wegen der kurzen Halbwertszeit sehr viel kleiner ist.

In Abb. 12 werden die vom BAFU und vom HALCLIM getätigten Abschätzungen über 3 Jahre gemittelt. Dabei sind die vom HALCLIM abgeschätzten Werte etwa 20 % höher als diejenigen des BAFU. Der Unterschied ist etwa zu beiden Teilen durch die etwas höheren abgeschätzten Emissionen von HFKW 134a und 125 begründet. Der grösste Anteil geht zu Lasten der Emissionen des Kühlmittels HFKW 134a, von welchem etwa die Hälfte durch Emissionen von Auto-Klimaanlagen verursacht ist (Abb. 13).

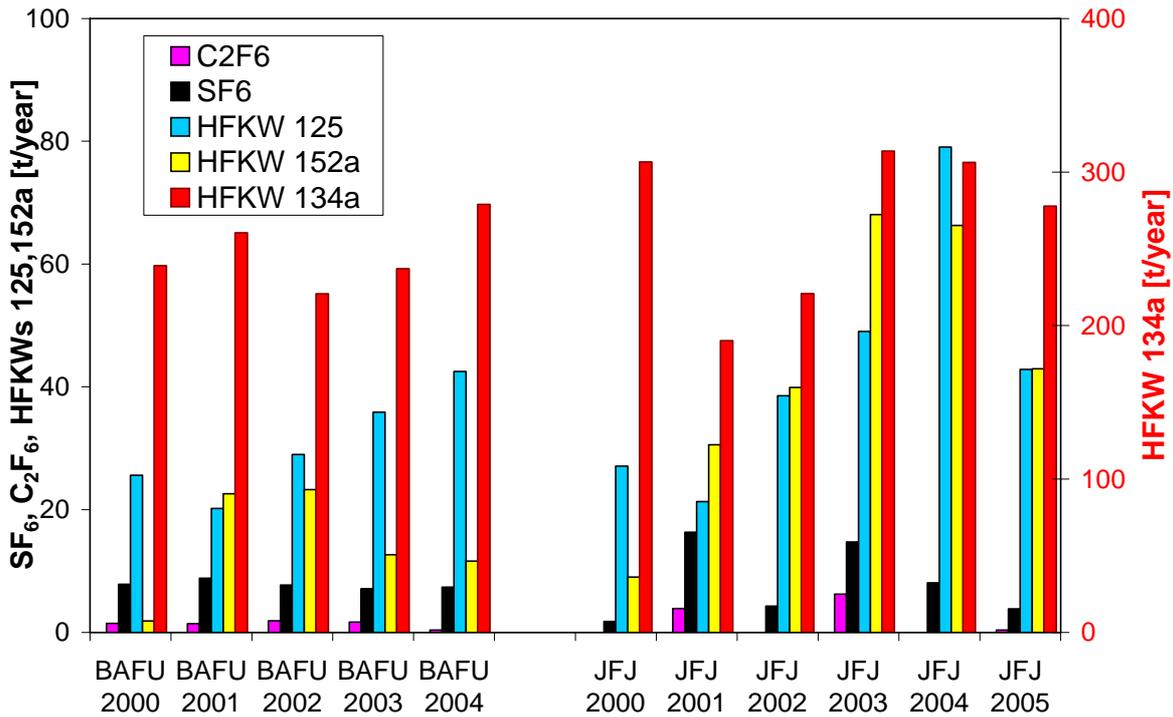
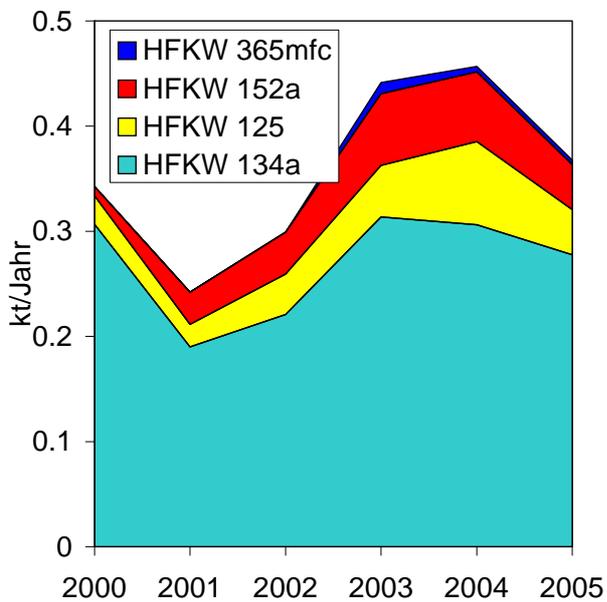
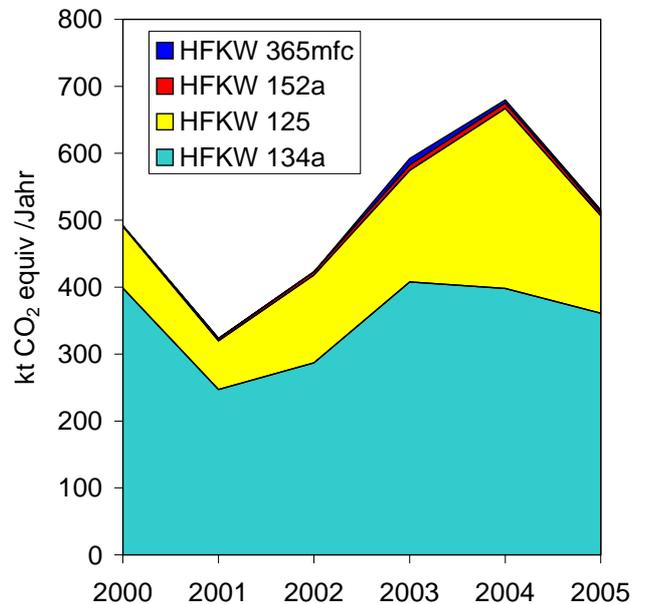


Abb. 10: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen der im Kyoto-Protokoll enthaltenen halogenierten Treibhausgase. BAFU bezieht sich auf die im Rahmen des Swiss Greenhouse Gas Inventories für das IPCC gemachten Abschätzungen. JFJ zeigt die aus den Messdaten vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen.

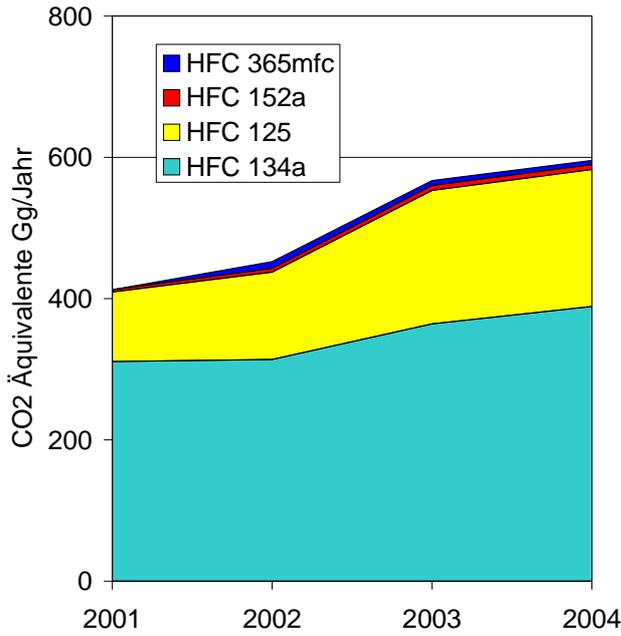


A) Abschätzungen Jungfrauoch [kt/Jahr]

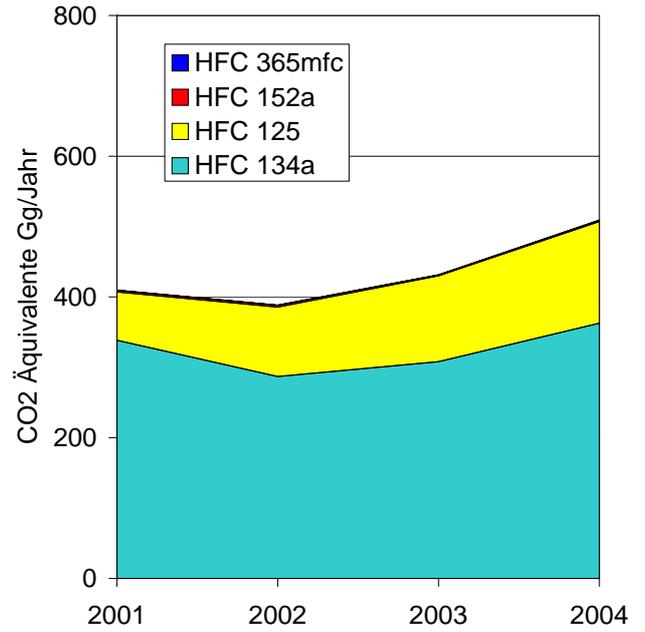


B) Abschätzungen Jungfrauoch [kt CO₂-Äq/Jahr]

Abb. 11: Vergleich der schweizerischen HFKW-Emissionsabschätzungen durch Modellierung aus Messungen des Jungfrauochs: (A) in absoluten Werten; (B) in CO₂ Äquivalenten.



A) Abschätzungen Jungfrauoch



B) Abschätzungen BAFU

Abb. 12: Vergleich der schweizerischen HFKW-Emissionsabschätzungen (auf CO₂-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre) durch Modellierung aus Messungen des Jungfrauochs (A) und durch das BAFU (B). Die angegebenen Werte entsprechen dem Mittel über 3 Jahre (d.h. 2004 entspricht 2003-05).

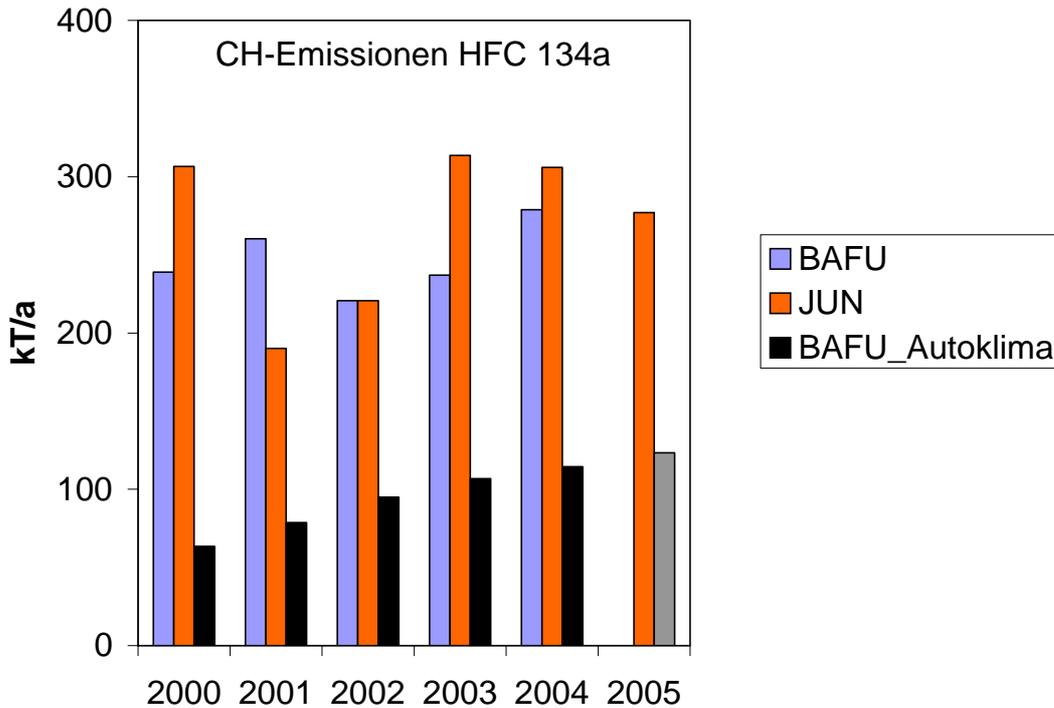


Abb. 13: Vergleich der totalen abgeschätzten Emissionen des Kühlmittels HFKW 134a und der vom BAFU für die Emissionen aus den Autoklimaanlagen abgeschätzten Emissionen (2005: extrapoliert).

Mit Hilfe der Messungen auf dem Jungfraujoch wurden zusätzlich zu den Schweizer Abschätzungen die Emissionen aus Europa abgeschätzt (Abb. 14). Alle CO-Werte über dem Hintergrund wurden als von europäischen Quellen beeinflusst angesehen. Die zeitgleich auftretenden erhöhten Konzentrationen der halogenierten Verbindungen wurden wie bei der Schweizer Abschätzung durch die CO-Werte geteilt und mit den europäischen CO-Emissionen multipliziert. Zur bessern Vergleichbarkeit wurde die Pro-Kopf Emissionen in Europa und der Schweiz berechnet und mit denjenigen des BAFU (Schweiz) und EEA (Europa) verglichen. Für die meisten Substanzen zeigt sich dabei eine sehr gute Übereinstimmung, welche durch eine parallele industrielle Entwicklung und eine ähnliche Gesetzgebung bestimmt ist. Einzig die Abschätzungen des BAFU für HFKW 152a sind kleiner als alle übrigen Werte für diese Substanz. Bemerkenswert ist die gute Vergleichbarkeit der europäischen Abschätzungen vom Jungfraujoch mit denjenigen der EEA (European Environment Agency).

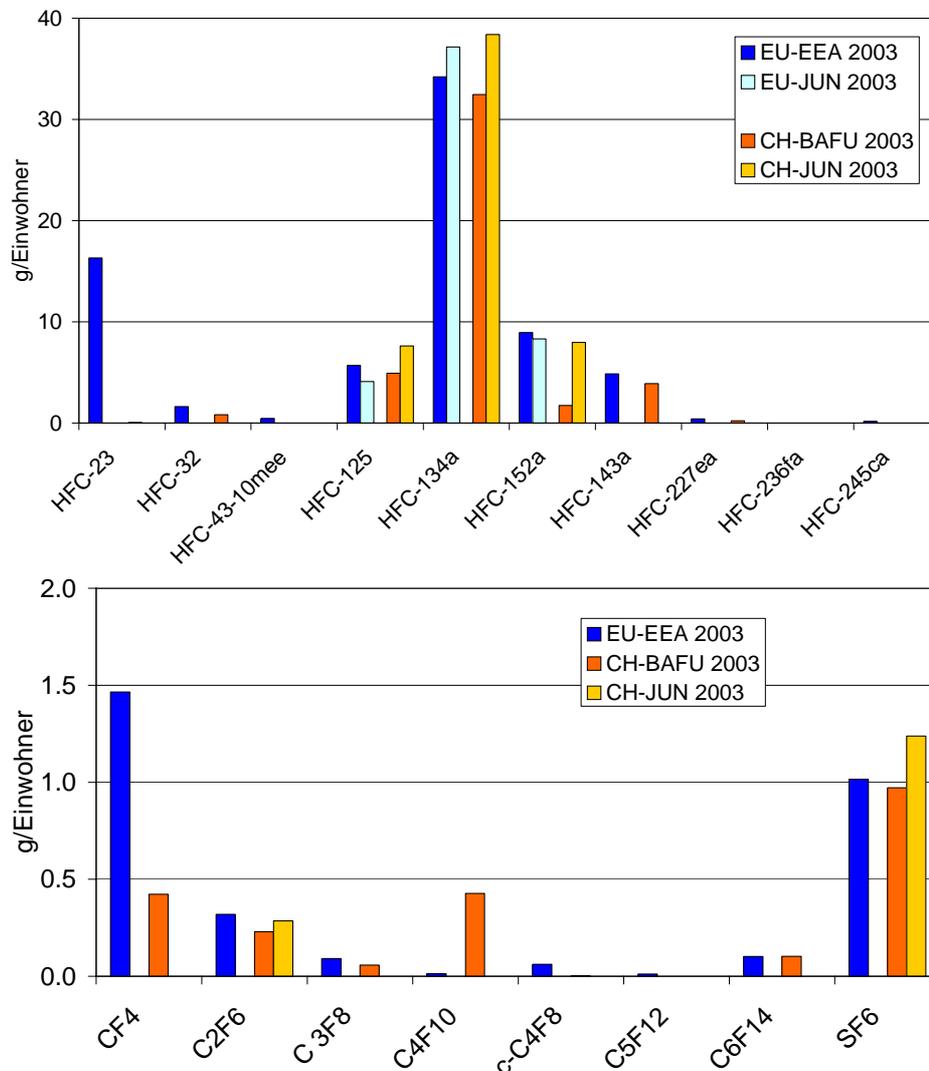


Abb. 14: Vergleich der Emissionen in g/Einwohner und Jahr. EU-EEA und CH-BAFU bezieht sich auf die im Rahmen der Greenhouse Gas Inventories für das IPCC gemachten Abschätzungen für die EU und die Schweiz. JUN zeigt die aus den Messdaten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen.

4.1.2 Ozonzerstörende, im Montreal-Protokoll reglementierte Verbindungen

Bei den ozonzerstörenden Substanzen zeigt sich beim Vergleich der Emissionsabschätzungen ein uneinheitlicheres Bild als bei den HFKWs. Bei den FCKWs mit einer hohen Hintergrundkonzentration (FCKW 11 und 12) ist die Genauigkeit der Abschätzungen limitiert durch die analytische Genauigkeit der Messungen. Die gemessenen, erhöhten Konzentrationen sind kleiner als 1 % des Hintergrunds, was eine Unsicherheiten in der Abschätzung von ca. 100 % für diese Substanzen ergibt. So wurden für das FCKW 12 im Jahr 2005 wieder Emissionen festgestellt, nachdem sie im Jahr zuvor nicht mehr feststellbar waren (Abb. 15). Bei der Verwendung eines linearen Langzeittrends ist jedoch auch für diese Substanzen eine Abnahme der Emissionen zwischen 2000 und 2005 erkennbar. Für alle übrigen dieser wichtigen ozonabbauenden Substanzen scheint sich der deutliche Abwärtstrend fortzusetzen. Bei dem HFCKW 141b ist zwischen 2000 und 2002 ein starker Rückgang festzustellen. Dies ist bedingt durch das Verbot dieses Stoffes für die Produktion von Polyurethanschaum und den Ersatz durch nicht-halogenierte Verbindungen sowie HFKWs 365mfc und 245fa. Ab 2003 sind die Emissionen von HFCKW 141b praktisch stabil geblieben und dürften aus langfristig verbauten Schaumstoffen stammen, welche diese Substanz kontinuierlich in die Atmosphäre abgeben. Die Emissionen von 1,1,1-Trichlorethan sind sehr stark zurückgegangen, weshalb mögliche Quellen wie alte Industriestandorte, Deponien und Verbrauch von alten Restbeständen keine grosse Rolle mehr spielen dürften (siehe auch Kapitel 4.3).

Bei den Halonen (1211 und 1301) sind die Emissionen einigermaßen konstant in den letzten Jahren, was mit kleineren Emissionen aus den in Feuerlöschanlagen installierten Mengen erklärt werden kann (Abb. 16). Der Rückgang des Methylbromids (CH_3Br) hat sich im Jahr 2003 fortgesetzt, was durch die im Montreal Protokoll neu eingeführte Limitierung dieses Stoffes in der Landwirtschaft bedingt sein dürfte.

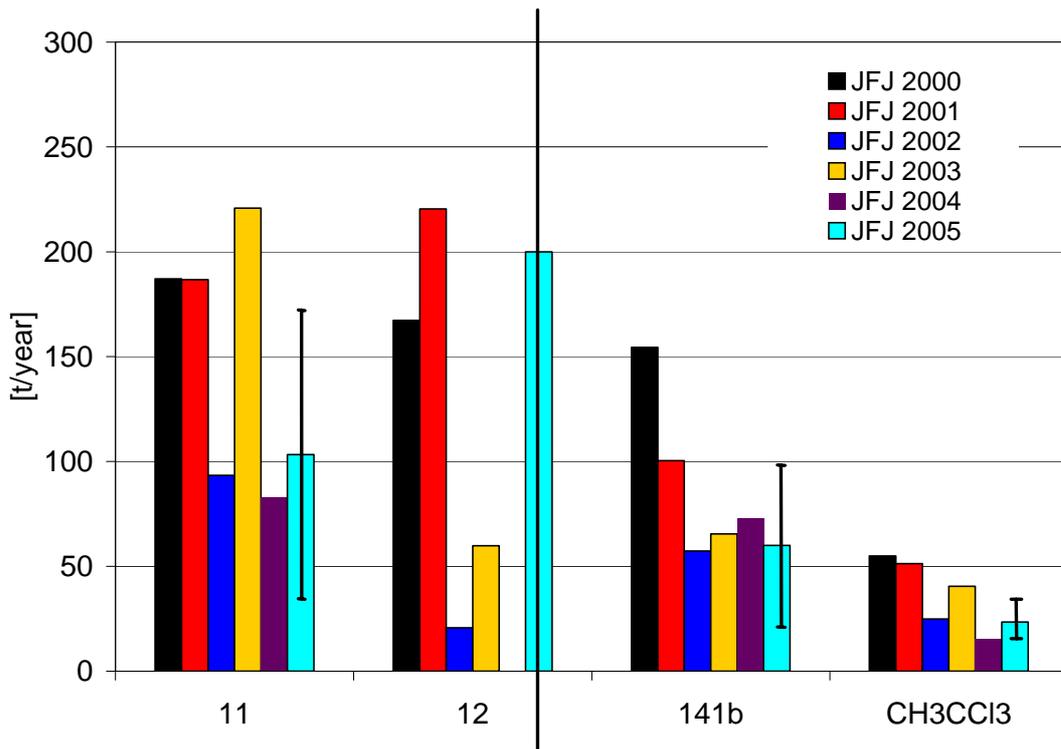


Abb. 15: Abschätzung der Schweizer Emissionen von ozonerstörenden Substanzen, welche durch das Montreal Protokoll reguliert sind, für die Jahre 2000 bis 2005 (Teil 1).

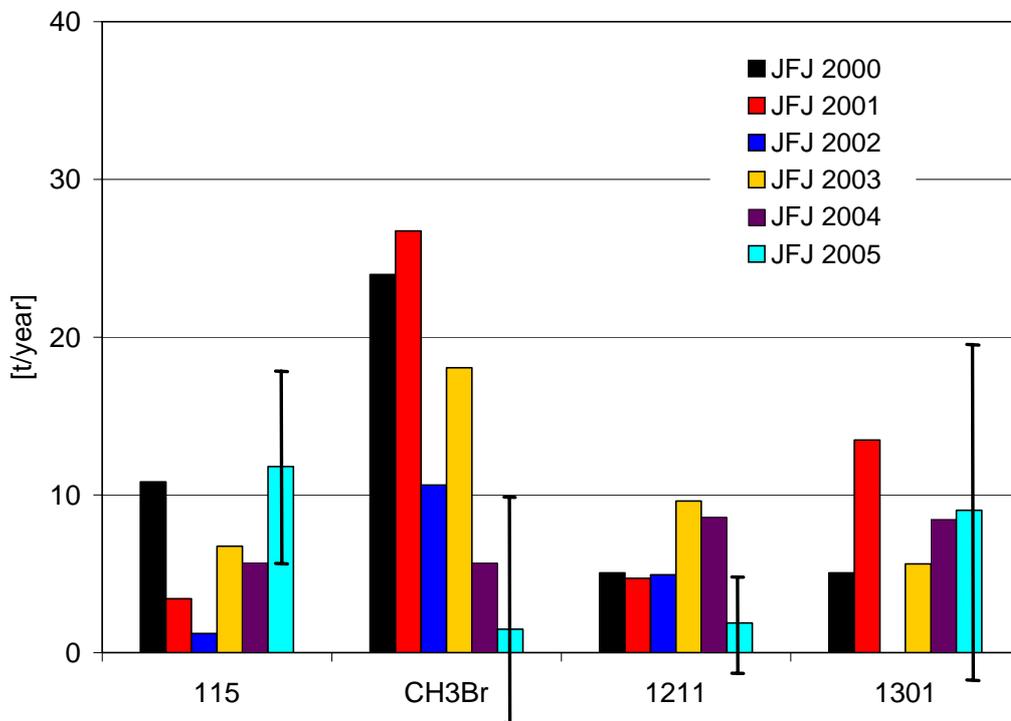


Abb. 16: Abschätzung der Schweizer Emissionen von ozonerstörenden Substanzen, welche durch das Montreal Protokoll reguliert sind, für die Jahre 2000 bis 2005 (Teil 2).

4.1.3 Chlorierte Lösungsmittel

Für alle Lösungsmittel wurden konstante oder abnehmende Schweizer Emissionen abgeschätzt (Abb. 17). Insbesondere im Jahr 2005 sind die Emissionen aller Substanzen dieser Klasse deutlich kleiner gewesen als in den Jahren zuvor. Ob dies eine längerfristige Entwicklung ist, kann im Moment noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Tendenziell ist jedoch schon in den Jahren zuvor ein abnehmender Trend festzustellen. Dieses Resultat wird unterstützt durch neuste Abschätzungen von europäischen Quellen der chlorierten Lösungsmittel aus Daten der irischen Station Mace Head, wo ebenfalls deutlich kleinere Quellen dieser Stoffe in den letzten Jahren abgeschätzt werden.

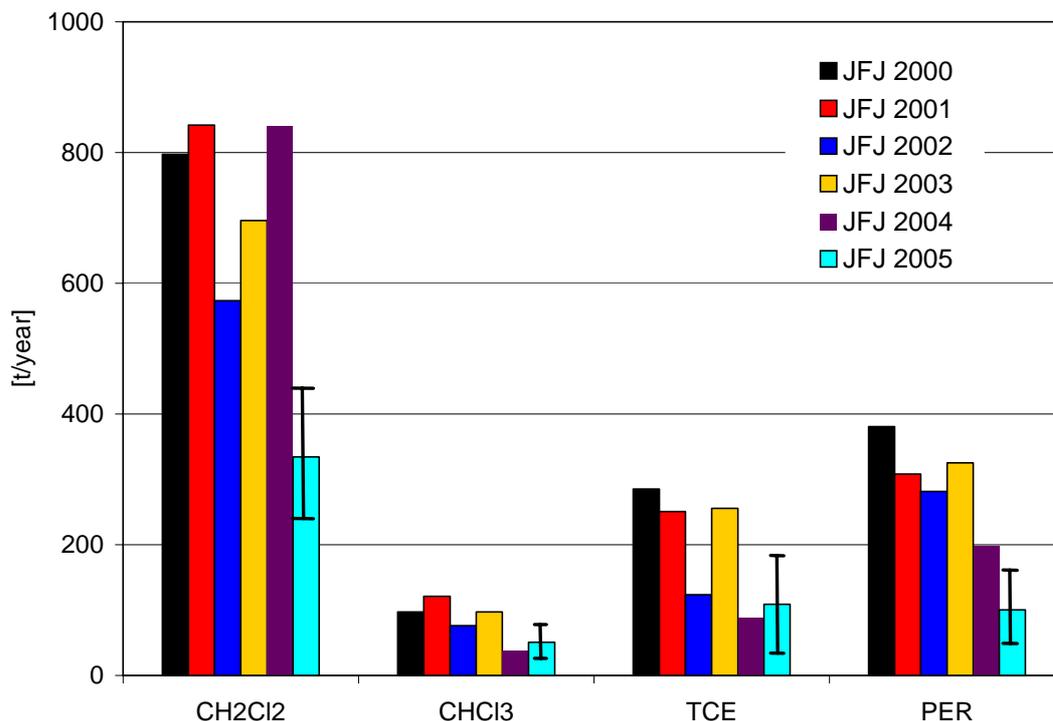


Abb. 17: Abschätzung der Schweizer Emissionen von chlorierten Lösungsmittel für die Jahre 2000 bis 2005.

4.1.4 Treibhauseffekt der Schweizer Emissionen von halogenierten organischen Verbindungen

In der Abb. 18 sind die im HALCLIM abgeschätzten Schweizer Emissionen von halogenierten organischen Verbindungen als CO₂-Äquivalente für die Perioden 2001-03, 2002-04 und 2003-05 aufgezeigt. Dabei zeigt sich, dass die FCKWs und ihre Ersatzprodukte (HFCKWs), welche in vielen langlebigen Applikationen wie Kühlaggregaten und Schaumstoffen eingebaut sind, immer noch den Grossteil der klimawirksamen Emissionen ausmachen – allerdings bei gesamthaft kleiner werdenden Emissionen. Bei den Ersatzprodukten ist das langlebige SF₆, trotz kleiner absoluten Emissionen, etwa gleichbedeutend wie das in viel grösseren Mengen emittierte HFKW 134a.

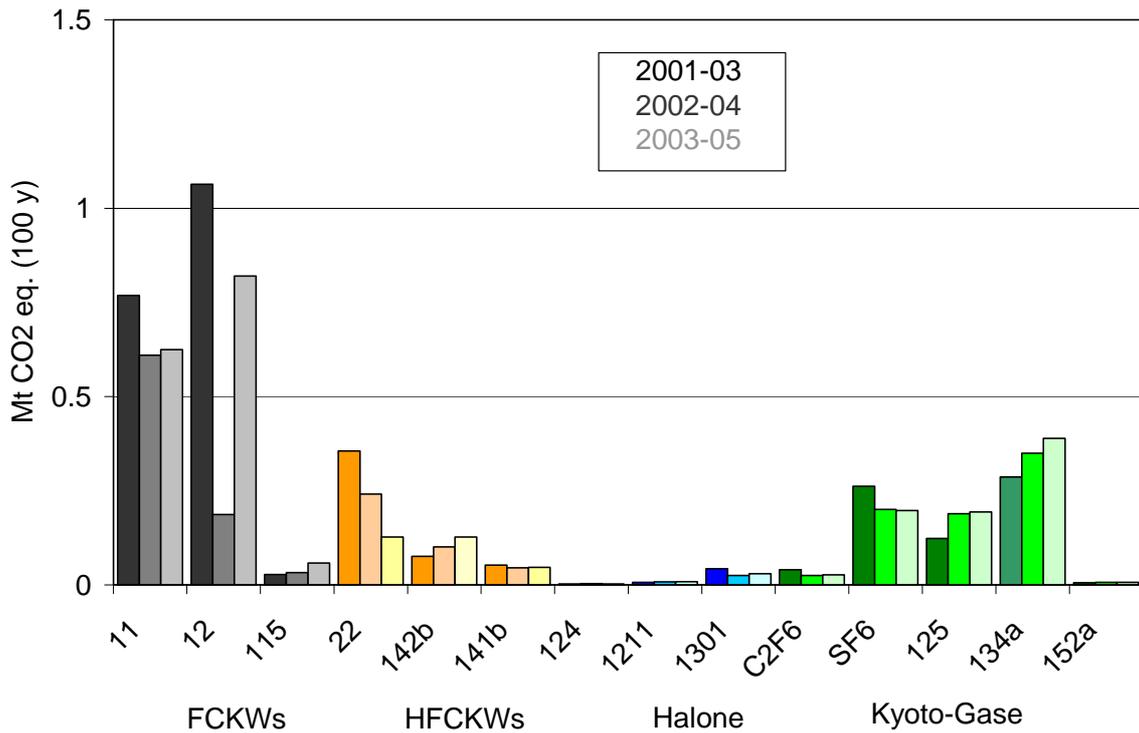


Abb. 18: Treibhauseffekt der Schweizer Emissionen der halogenierten organischen Verbindungen, abgeschätzt mit Hilfe der kontinuierlichen Messungen auf dem Jungfraujoch.

4.1.5 globaler Trend der Treibhausgase

Der gesamte globale Effekt, welcher durch den anthropogen verursachten Anstieg der Treibhausgase bedingt ist, ist in der Abb. 19 dargestellt. Neben dem dominierenden CO₂, welches nach wie vor unvermindert ansteigt, haben das Methan (CH₄) und die FCKWs die grösste Wichtigkeit. Die Konzentration von Methan hat sich in den letzten Jahren aus noch nicht geklärten Gründen stabilisiert. Eventuell könnte dies durch den verminderten Ausstoss dieses Gases aus der ehemaligen Sowjetunion verursacht werden. Ebenfalls stabilisiert hat sich der Effekt der FCKWs, was auf den Erfolg des Montreal Protokolls zurückzuführen ist. Immer noch im Ansteigen sind jedoch das Lachgas (N₂O) und die übrigen halogenierten Verbindungen (u.a. HFCKWs, HFKWs und SF₆), welche eine zunehmende Bedeutung als Treibhausgase erlangen könnten.

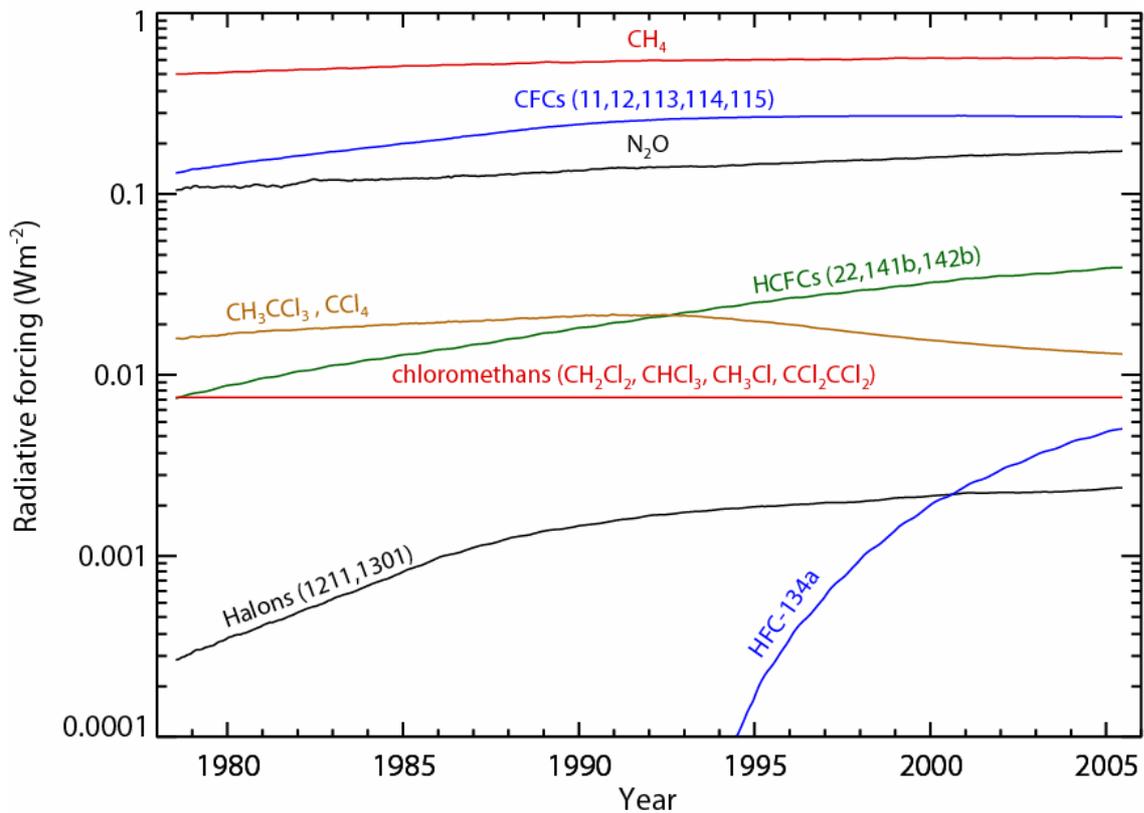
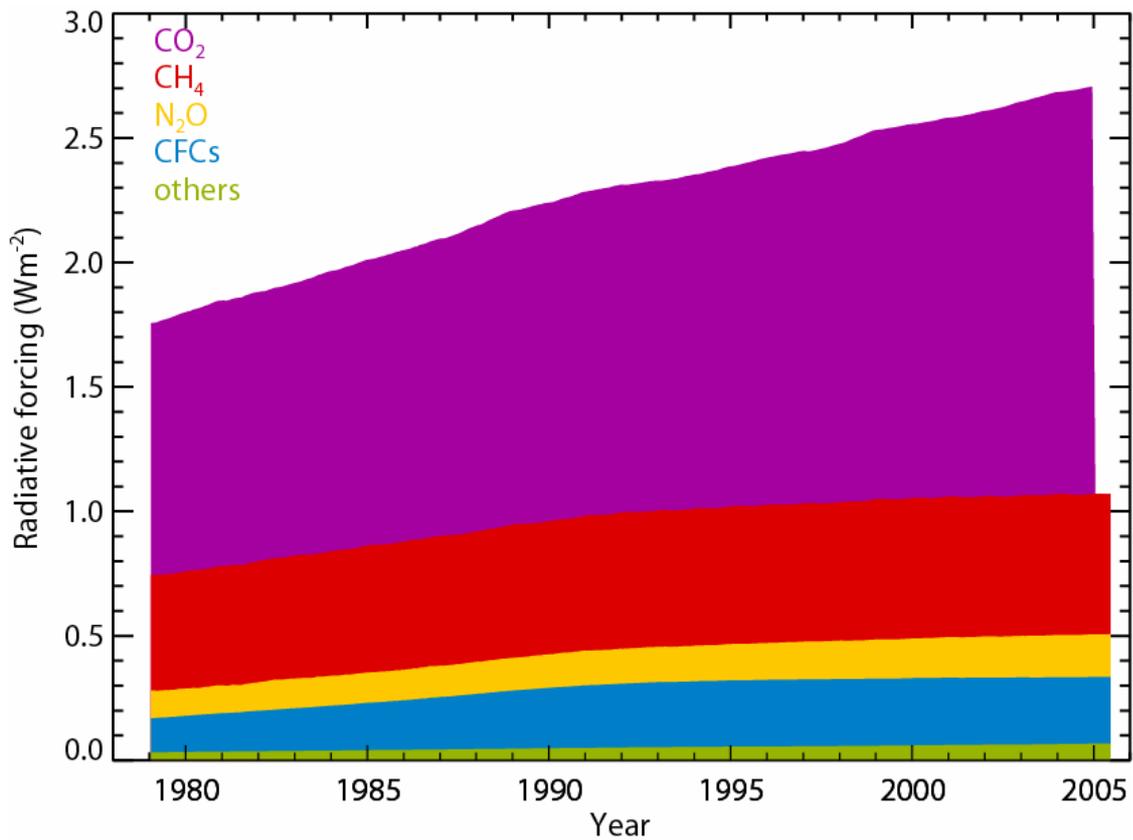


Abb. 19: Klimateffekt von verschiedenen Treibhausgasen, anhand von Messungen an globalen Hintergrundstationen im AGAGE Netzwerk.

4.2 Lokalisierung wichtiger europäischer Quellregionen

Zur Lokalisierung von potentiellen Quellgebieten werden die auf dem Jungfraujoch gemessenen Konzentrationen mit zeitgleich ankommenden 2-Tage Rückwärtstrajektorien verbunden. Für jede Gitterfläche, welche bodennah von der Trajektorie überströmt wird werden die der Trajektorie zugeordneten Konzentration gespeichert. Der Durchschnitt aller einer Gitterfläche zugewiesenen Konzentrationen über einen bestimmten Zeitraum (z.B. 1 Jahr) führt zu einem Abbild der potentiellen europäischen Quellgebiete.

Die meteorologischen Daten stammen aus dem Schweizer Modell (numerisches Wettervorhersage-Modell) und werden seit Februar 2001 mit dem Local Model (aLMO) berechnet, welches eine räumliche Auflösung der Gitterflächen von 7 km x 7 km besitzt. Dabei werden alle 4 Stunden ein Bündel von fünf Trajektorien 100 Meter über dem Modellgrund verwendet.

Zusätzlich wurde im Rahmen der Dissertation von S. Ubl ein LPDM Modell (Lagrange Partikel Dispersions Modell) für den Standort Jungfraujoch angewandt. Das Modell bestimmt die Aufenthaltszeiten der Luftmassen in der Grenzschicht und kann Informationen über eine potentielle Aufnahme von Verschmutzungen und deren Verdünnung während dem Transport liefern. Im Rahmen der Dissertation wurden Qualitäts- und Sensitivitätsstudien für das LPDM durchgeführt. Anhand der modellierten Aufenthaltsdauern (Rückwärtsrechnungen über jeweils 60 Stunden) wurde sodann das Einflussgebiet der Station Jungfraujoch näher analysiert. Es zeigt sich, dass der Standort Jungfraujoch geeignet ist, Quellregionen bis zu einer Distanz von einigen hundert Kilometern zu erfassen. Quellen im Osten werden dabei allerdings teilweise durch die Alpen abgeschirmt und entsprechend schlecht erfasst, wie aus Abb. 20 ersichtlich ist. Gut erfasst werden dagegen die Po-Ebene, Gebiete im Osten Frankreichs (Region Lyon beispielsweise), sowie Teile Süddeutschlands. In Zukunft soll versucht werden, die berechneten Aufenthaltsdauern für eine quantitative Schätzung von Quellregionen zu nutzen.

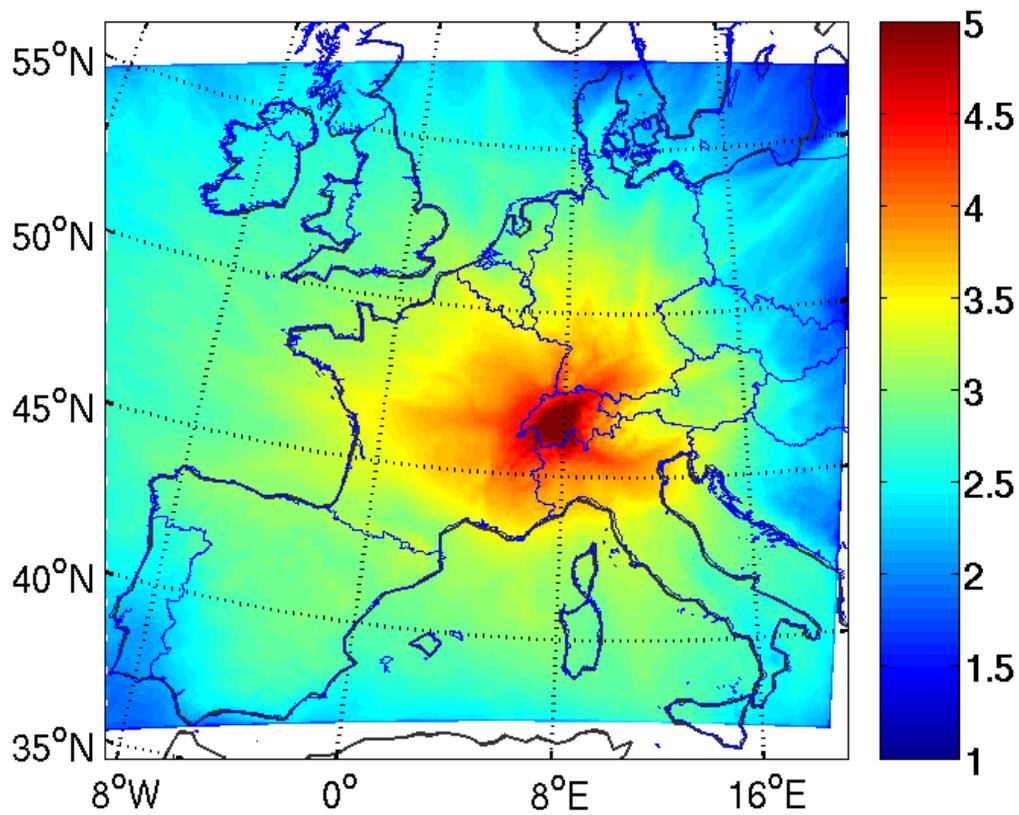


Abb. 20: Einflussgebiet der Station Jungfraujoch, bestimmt mittels Lagranger Partikel Dispersions Modellierung. Quellen in roten Gebieten beeinflussen die Messungen am Jungfraujoch besonders stark. Gezeigt ist die totale (integrierte) Aufenthaltsdauer von Juni 2002 bis Dezember 2004 in Sekunden (logarithmische Skala).

4.2.1 Ergebnisse der Lokalisierung potentieller Quellgebiete

Die Resultate des Trajektorienmodells für die Daten der Jahre 2002 bis 2005 sind in den Abb. 21 und 22 dargestellt. Zu beachten ist, dass durch die Zuweisung der erhöhten Konzentrationen auf die gesamte 2-tägige Trajektorie Quellen 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.

Für die HFKWs 125 und 134a (Abb. 21) zeigen sich grosse Quellen in südlicher und südwestlicher Richtung vom Jungfrauoch. Nach einer zwischenzeitlichen Verminderung der Emissionen im Jahr 2003 wurden 2004/05 wiederum höhere Emissionen aus südlicher Richtung gesehen. Dies dürfte auf eine zwischenzeitlichen verminderten Gebrauch dieser Substanz in Zusammenhang mit wichtigen Industriezweigen (wie z.B. in der Autoindustrie) zurückzuführen sein. Die zunehmende Verwendung von HFKW 152a in Europa bis 2004 scheint sich im Jahr 2005 stabilisiert zu haben (Abb. 21). Quellen in Deutschland sind bekannt und im Inventar aufgeführt. Im Gegensatz dazu sind jedoch die in Italien sichtbaren Quellen im Inventar nicht vorhanden, obwohl diese schon seit einigen Jahren auftreten.

Bei den im Montreal Protokoll verbotenen ozonabbauenden Substanzen ist eine deutliche Verringerung der europäischen Quellen sichtbar (Abb. 22), welche am deutlichsten bei dem nun verbotenen HFCKW 141b sichtbar ist. Die verbleibenden Emissionen stammen dabei von vielen kleineren diffusen Quellen aus bereits verbautem Schaumstoff zur Isolation.

Für das FCKW 11 und das Halon 1211 zeigen sich die schon in früheren Jahren sichtbare langsame Verminderung der Emissionen aus Europa.

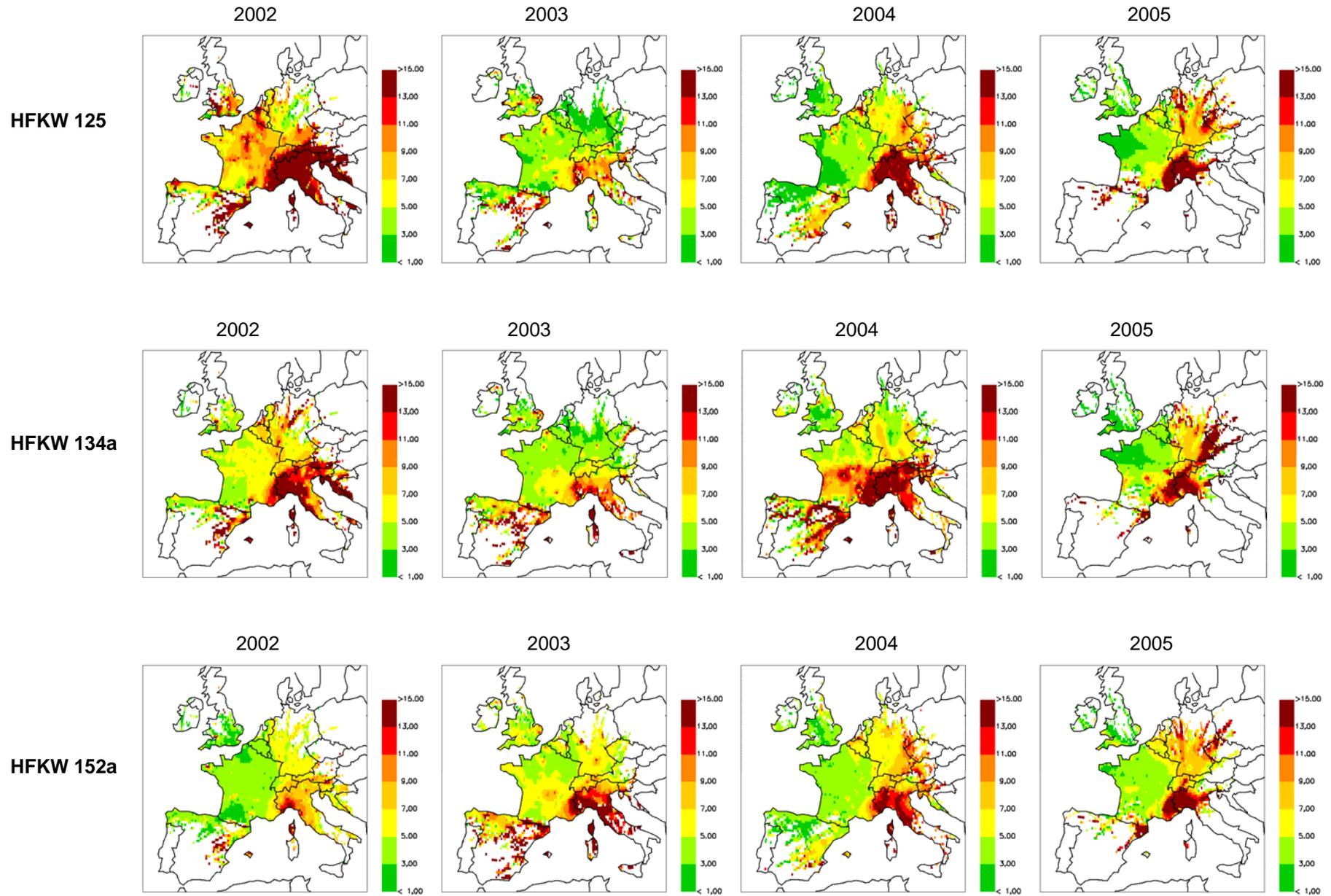


Abb. 21: Verlauf der potentiellen Quellen von HFKWs 125, 134a und 152a in Europa von 2002 bis 2005. Die Einheiten der Skala sind relativ zu den kleinsten Emissionen (grün).

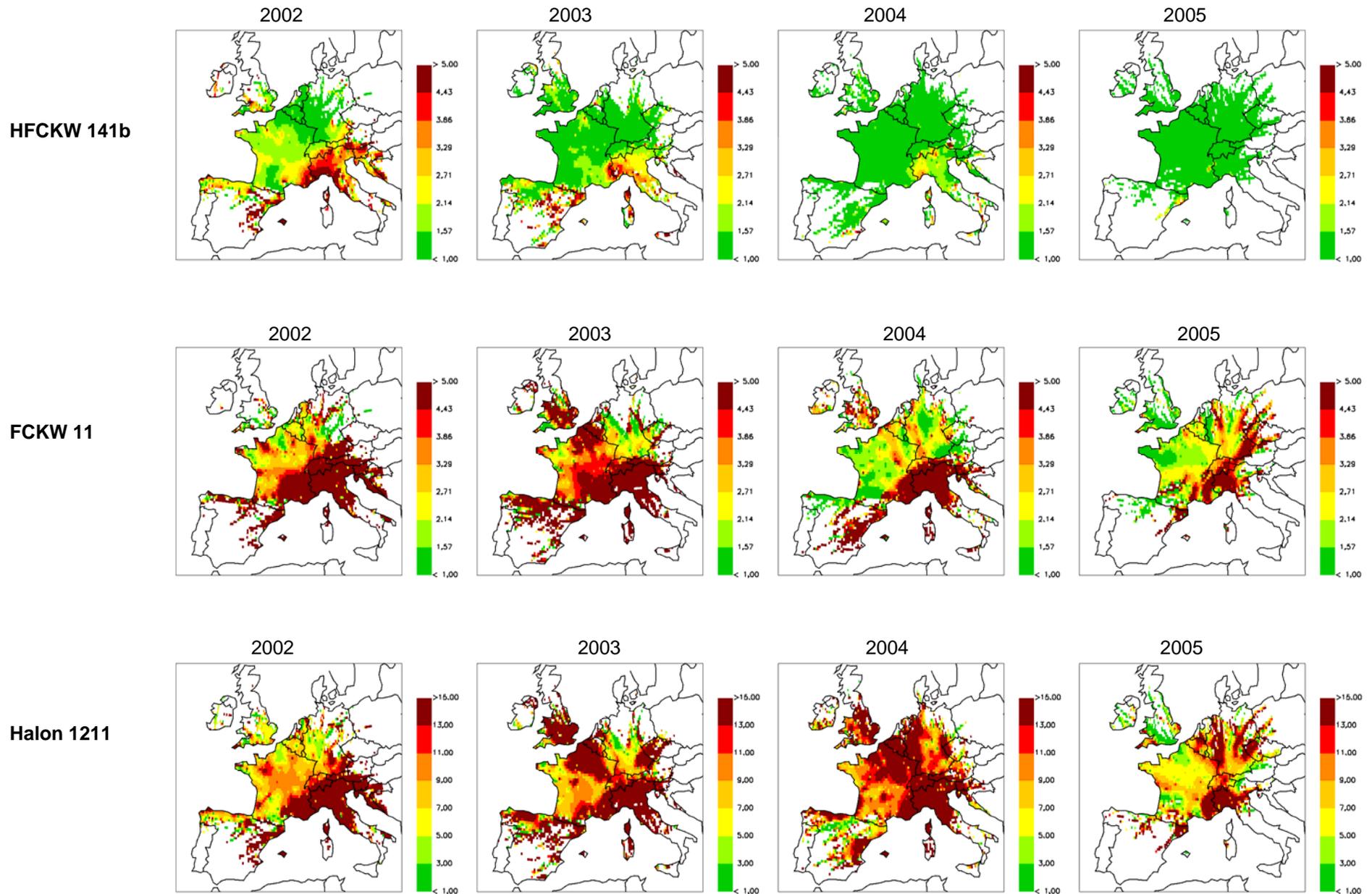


Abb. 22: Verlauf der potentiellen Quellen von HFCKW 141b, FCKW 11 und Halon 1211 in Europa von 2002 bis 2005. Die Einheiten der Skala sind relativ zu den kleinsten Emissionen (grün).

4.3 Abschätzung der europäischen Quellen von 1,1,1-Trichlorethan

In den Jahren 2000-01 wurden in einem europäischen Forschungsprojekt mit Flugzeugkampagnen über Deutschland (EXPORT) und dem Mittelmeerraum (MINOS) jährliche Emissionen von über 20'000 t/Jahr aus Europa abgeschätzt (Krol et al., Nature 2004). Da der Gebrauch dieses Stoffes jedoch in Europa seit längerem als Folge des Montreal Protokolls verboten ist, erregten diese Zahlen grosses Aufsehen, da dies eine erhebliche Umgehung des Verbotes bedeutet hätte. Deshalb wurden europäischen Emissionen von 1,1,1-Trichlorethan durch die Kombination von Modellen und Langzeit-Messungen auf dem Jungfrauoch resp. in Mace Head (Irland) (Abb. 23) abgeschätzt (Reimann et al., Nature, 2005). Die dabei erhaltenen Emissionen von 300–3'400 t/Jahr zeigen, dass zwar immer noch Quellen in Europa vorhanden sind, sich diese aber im Bereich von einigen Gramm 1,1,1-Trichlorethan pro Einwohner und Jahr bewegen. Diese tieferen Werte sind konsistent mit den innerhalb des Montreal Protokolls von UNEP veröffentlichten globalen Emissionen.

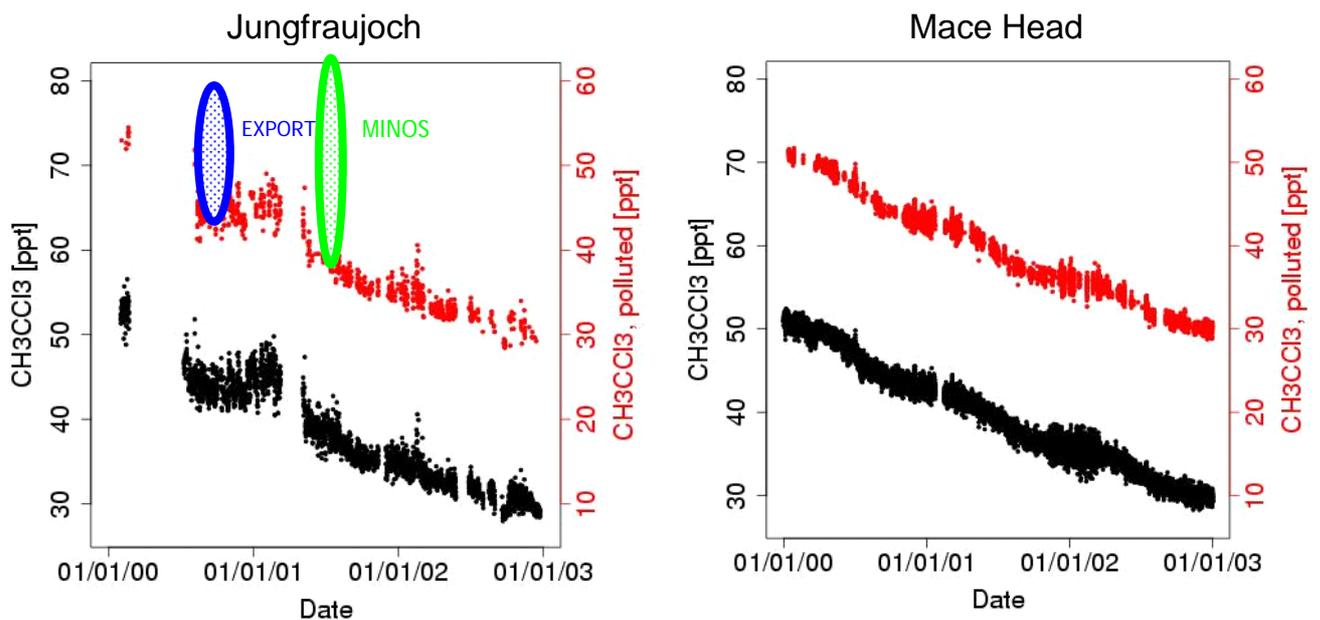


Abb. 23: Messreihen von 1,1,1-Trichlorethan auf dem Jungfrauoch und in Mace Head (Irland). Zur besseren Sichtbarkeit sind die anthropogen beeinflussten Konzentrationen (in rot) um 20 ppt verschoben. Zusätzlich sind die Konzentrationsbereiche der EXPORT und MINOS-Kampagnen angegeben.

4.4 Abschätzung der europäischen Quellen von neu verwendeten HFKWs

Die als Ersatzstoffe für die FCKWs eingesetzten HFCKWs werden im Montreal Protokoll als Übergangslösung zu den vollständig chlor- und bromfreien HFKWs behandelt. Die industrialisierten Länder haben mit diesem Wechsel bereits begonnen. Dadurch sind einige neue Substanzen auf dem Markt und folglich auch in der Atmosphäre erschienen. Die Empa hat als erstes Institut mit den Messungen von HFKW 365mfc (Pentafluorbutan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$) und HFKW-245fa (Pentafluorpropan, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) begonnen, welche als Ersatz für HFKW 141b als Schäumungsmittel eingesetzt werden. HFKW-365mfc wird weltweit nur in Tavaux, Frankreich (Firma Solvay) hergestellt und exklusiv in Europa eingesetzt. HFKW-245fa wird auch nur an einem Ort (Geismar, USA; Firma Honeywell) hergestellt und hauptsächlich in Nordamerika vertrieben. Allerdings führten Engpässe in der europäischen HFKW-365mfc Produktion im Jahr 2004 dazu, dass HFKW-245fa auch in Europa eingesetzt wurde. Während der Produktion von Schaumstoffen entweichen durchschnittlich 30 % der eingesetzten halogenierten Treibmittel an die Atmosphäre. Der Rest entweicht über längere Zeiträume während der Alterung der Schaumstoffe. HFKW-365mfc zeigt die von anderen Substanzen her bekannten Quellen in Norditalien, welche durch Emissionen während der Produktion von Schaumstoffen verursacht werden (Abb. 24). Interessanterweise ist jedoch exklusiv für diese Substanz eine Quelle in Frankreich sichtbar. Diese ist ungefähr identisch mit Produktionsanlage für diese Substanz in Tavaux. Dabei sind nach der anfänglichen Zunahme der Emissionen aus Frankreich und Italien ab Mitte 2004 auf dem Jungfraujoch nur noch moderat mit HFKW 365mfc belastete Luftmassen angelangt. Dies ist auf die Lieferengpässe bei der Produktion von HFKW 365mfc und deren verminderten Gebrauch zurückzuführen.

HFKW-245fa wird zur Zeit weltweit erst auf dem Jungfraujoch gemessen. Aktivitäten sind im Gange, um die Messungen und die Empa-Primärkalibration auch auf andere Messnetze (AGAGE/NOAA) auszudehnen. Erhöhte Konzentrationen treten auf bei der Beeinflussung aus belasteten Gebieten, insbesondere aus Italien und Spanien, wo viele Schaumstoffproduzenten angesiedelt sind. Wegen dem geringeren Einsatz von HFKW-245fa in Europa sind auf dem Jungfraujoch gemessene Spitzenwerte kleiner als diejenigen von HFKW-365mfc.

Schliesslich werden auf dem Jungfraujoch seit 2006 weltweit die ersten Messungen von HFKW-236fa (Hexafluorpropan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$) durchgeführt. Diese Substanz ist mit einer atmosphärischen Lebensdauer von etwa 240 Jahren sehr langlebig, wird aber nur beschränkt in Europa eingesetzt, hauptsächlich als Kühlmittel. Die neuen Messungen auf dem Jungfraujoch sollten in Zukunft potentielle Quellen im Einflussbereich und einen möglichen globalen Trend aufzeigen können. Quantitative Angaben können aufgrund fehlender Kalibration noch nicht gemacht werden.

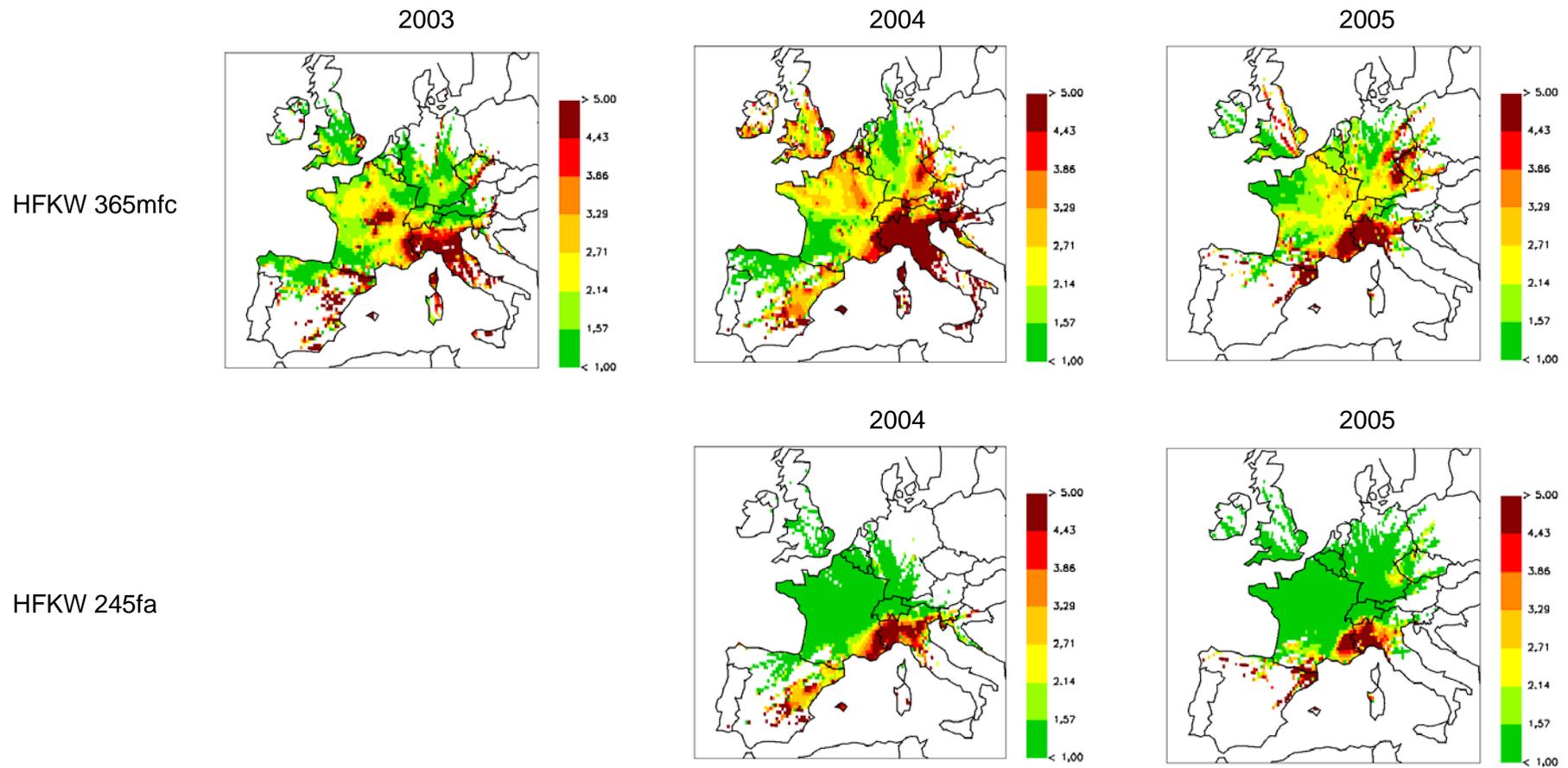


Abb. 24: Die potentiellen Quellregionen der "neuen" HFKWs 365mfc und 245fa. Die Einheiten der Skala sind relativ zu den kleinsten Emissionen (grün).

4.5 Auswirkung des Montreal Protokolls auf die globalen Treibhausgas-Emission

Sowohl die im Montreal-Protokoll enthaltenen Verbindungen (Halone, CFCs, 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 Zeitreihen der übrigen Treibhausgase, ist es möglich den Effekt des Wechsels von Montreal-Protokoll regulierten Gasen zu ihren Ersatzprodukten auf den Treibhauseffekt abzuschätzen.

Dabei wird der Ansatz des 'verhinderten Anstiegs' verfolgt. Dazu werden die beobachteten Trends vor dem Inkrafttreten des Montreal Protokolls unter Annahme eines 'business-as-usual' Szenarios bis in die Gegenwart extrapoliert und die extrapolierten Konzentrationen mit den aktuell beobachteten Konzentrationen verglichen (siehe Abb. 25).

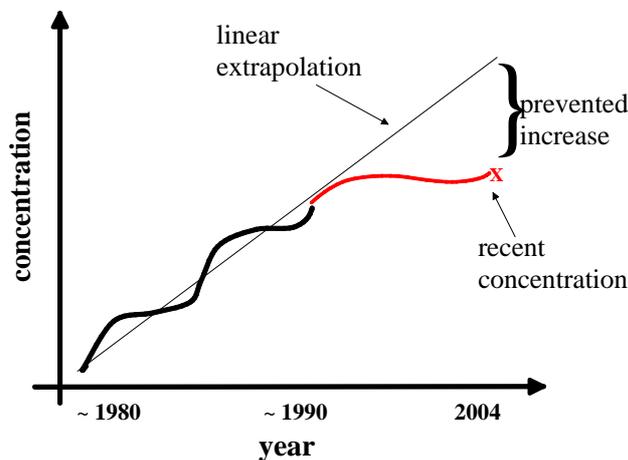


Abb. 25: Skizze zur Illustration des 'verhinderten Anstiegs' (prevented increase). Daten vor dem Inkrafttreten des Montreal Protokolls können zum Beispiel vom ALE/GAGE/AGAGE Netzwerk (Prinn et al., JGR, 2000) übernommen werden.

Tabelle 3 zeigt die Trends der wichtigsten Treibhausgase, der halogenierten Substanzen sowie die 'verhinderten Anstiege' der im Montreal-Protokoll regulierten Gase. Multipliziert man die Trends und die 'verhinderten Anstiege' mit den Treibhauswirkungen der jeweiligen Gase erhält man Trends der gesamten Treibhauswirkung. Dieser Ansatz ergibt einen verhinderten jährlichen Anstieg der Treibhauswirkung von 8.25 mW m^{-2} durch das Auslaufen der Verwendung von FCKWs. Dieser verhinderte Anstieg wird zu 18.5% ($+1.53$ zu -8.25 mW m^{-2}) durch den Anstieg der Ersatzprodukte kompensiert. Dennoch gleicht der Netto-Effekt durch das Montreal-Protokoll 23% des Treibhauseffekt-Anstiegs durch CO_2 , CH_4 , N_2O und SF_6 , die im Kyoto-Protokoll enthalten sind, aus. Somit wirkt sich das Montreal-Protokoll nicht nur positiv auf den stratosphärischen Ozon-Abbau aus, sondern wirkt auch einem stärkeren Anstieg des Treibhauseffekts entgegen.

Spezies	Trend [ppt yr ⁻¹]	verhinderter Anstieg [ppt yr ⁻¹]	Treibhaus- effekt [mW m ² ppb ⁻¹]	Trend Treibhaus- effekt [mWm ⁻² yr ⁻¹]	Trend verhinderter Treibhaus- effekt [mW m ⁻² yr ⁻¹]	Trend Summe Treibhaus- effekt [mWm ⁻² yr ⁻¹]
Major GHGs + SF₆						28.8
CO ₂	+1'560'000		0.015	23.1		
N ₂ O	+ 800		3.70	3.0		
CH ₄	+ 7'000		0.37	2.6		
SF ₆	+ 0.3		520	0.16		
HCFCs, HFCs						1.53
HFC134a	+ 4		150	0.6		
HCFC142b	+ 0.6		200	0.12		
HCFC22	+ 3.5		200	0.7		
HFC125	+ 0.47		230	0.11		
CFCs + CH₃CCl₃ + CCl₄						-8.25
CFC11	- 1.5	- 9	250		- 2.25	
CH ₃ CCl ₃	- 5	-12	60		- 0.72	
CFC113	0	- 5	300		- 1.50	
CFC12	0	- 11	320		- 3.52	
CCl ₄	0	- 2	130		- 0.26	

Tabelle 3: Trends der Treibhausgase (GHGs), 'verhinderte' Trends der im Montreal-Protokoll enthaltenen Gase und deren Treibhauswirkungen und der 'verhinderten' gesamten Treibhauswirkungen. Die Trends von CO₂, N₂O und CH₄ sind von IPCC, 2001 und vom World Data Centre for Climate gases (WDCGG, 2005) übernommen. Alle anderen Trends sind aus den Messungen am Jungfraujoch extrahiert. Strahlungseffizienzen sind aus IPCC, 2001 übernommen.

5. Zusätzliche Messungen

5.1. Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O)

Um alle relevanten Treibhausgase auf dem Jungfraujoch kontinuierlich zu messen, wurde im Februar 2005 mit der Messung von Methan (CH₄) and Lachgas (N₂O) begonnen. Die beiden Treibhausgase werden quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatograph (GC) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID, für CH₄) und einem Elektroneneinfangdetektor (ECD; zur Messung von N₂O) mit einer Zeitauflösung von 15 min gemessen. Es ist keine Probenaufbereitung notwendig, da ein Volumen von nur 10 ml in den Gaschromatographen injiziert und anschliessend analysiert wird. Aufgrund alternierender Messungen von Aussenluft und Arbeitsstandard wird eine effektive Zeitauflösung der Aussenluftproben von 30 min erreicht. Die Kalibrationsskala für CH₄ bezieht sich auf das Weltkalibrierzentrum für Ozon, CH₄ und CO. Die Konzentrationen der N₂O Standards sind durch Vergleiche mit AGAGE Standards bestimmt worden, welche übereinstimmen (-0.1 %) mit den Standards des Weltkalibrierzentrums (IMK-IFU, Garmisch).

Die CH_4 -Mischungsverhältnisse zeigen weder einen ausgeprägte Saisonalität noch einen signifikanten Trend (Abb. 26). Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen an anderen schwach belasteten Stationen, die in den letzten Jahren eine Abnahme des positiven CH_4 Trends in Verbindung mit einer grossen Variabilität von Jahr zu Jahr gezeigt haben. Die Gründe für die abgeschwächte Zunahme als auch die grosse Jahr zu Jahr-Variabilität sind bis jetzt ungeklärt (IPCC, 2001). Ein schwach ausgeprägter Jahresgang und ein positiver Trend wurden für N_2O beobachtet (Abb. 26). Auch dieses Resultat stimmt gut mit Messungen an anderen vergleichbaren Stationen überein. Die Veränderungen sind auf die saisonale Variabilität der natürlichen N_2O -Emissionen, grossräumigen Transport bzw. anthropogene Aktivitäten zurückzuführen. Um verlässliche Aussagen über CH_4 und N_2O -Trends auf dem Jungfraujoch zu machen, sind die Zeitreihen jedoch noch zu kurz.

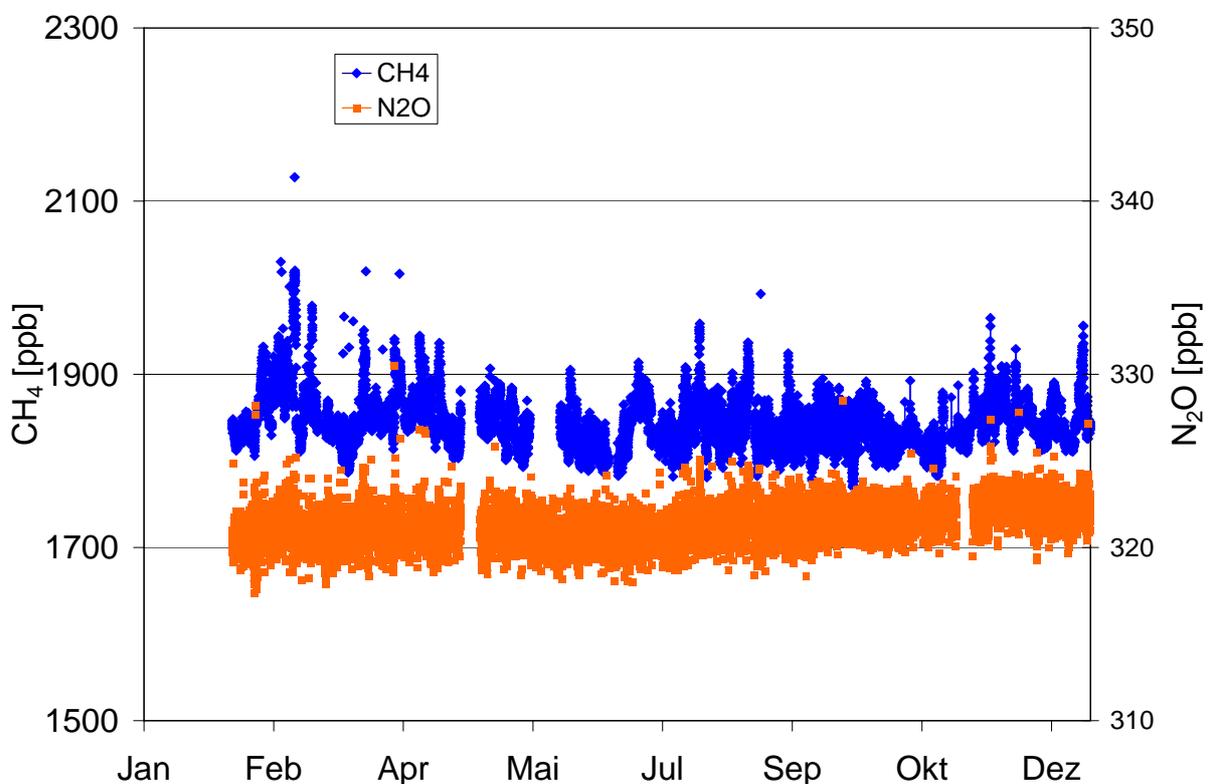


Abb. 26: Konzentration von Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O) auf dem Jungfraujoch im Jahre 2005.

Mit den im Jahr 2005 auf dem Jungfraujoch gemessenen Daten wurde mit der gleichen Methode wie oben für die halogenierten Verbindungen beschrieben die Emissionen aus der Schweiz abgeschätzt (Abb. 27). Für das Methan wurden dabei anthropogene Quellen von knapp 200 kt/Jahr für Methan und ca. 12 kt/Jahr für Lachgas berechnet. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den vom BAFU erhobenen Zahlen, welche innerhalb des Kyoto-Protokolls erhoben werden.

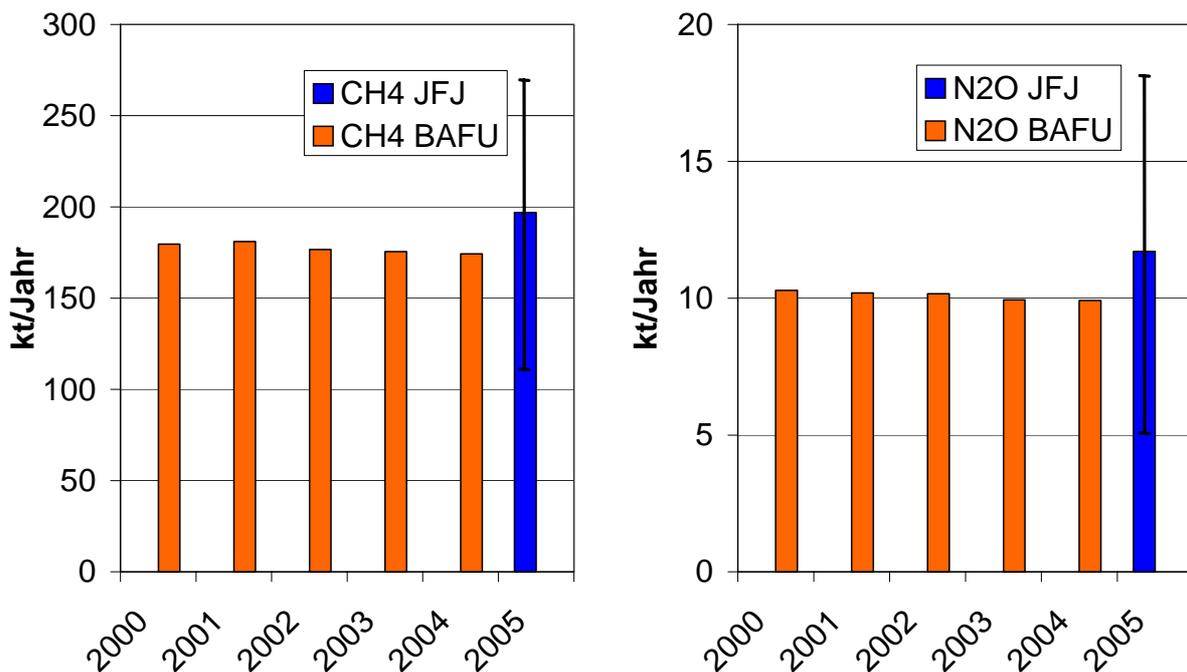


Abb. 27: Vergleich der Abschätzungen der schweizerischen Emissionen von Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O). BAFU bezieht sich auf die im Rahmen des Swiss Greenhouse Gas Inventories für das IPCC gemachten Abschätzungen. JFJ zeigt die aus den Messdaten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen.

5.2. Flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOCs)

Zusätzlich zu den halogenierten Treibhausgasen werden einige Kohlenwasserstoffe kontinuierlich mit dem GCMS auf dem Jungfraujoch gemessen. Die Konzentrationen dieser Stoffe zeigen einen deutlichen Jahrgang, da deren atmosphärische Lebensdauer stark von dem Hydroxyl-Radikal bestimmt ist, welches im Sommer eine höhere Konzentration aufweist. Die verschiedenen VOC Spezies haben unterschiedliche Lebensdauern. Deshalb kann, falls das Verhältnis von verschiedenen VOCs an der Quelle bekannt ist, mit Hilfe der Veränderung des Verhältnisses das Alter der Luftmassen abgeschätzt werden. Diese Information kann dazu verwendet werden die Herkunft der gemessenen Beeinflussung besser abzuschätzen und das Ausmass des interkontinentalen Transports zu beurteilen. Als Beispiel sind die Konzentrationen von Benzol und Toluol in der Abb. 28 dargestellt. Diese beiden Substanzen stammen vor allem aus dem Verkehr. Das anfängliche Verhältnis von Toluol zu Benzol von 3:1 verringert sich im Laufe des Transports kontinuierlich, da das Toluol schneller als das Benzol abgebaut wird. So sinken auf dem Jungfraujoch vor allem im Winter oft die Toluol Konzentrationen unter diejenigen von Benzol, was repräsentativ für eine Luftmasse ist, welche seit längerer Zeit nicht mehr in Kontakt mit anthropogenen Emissionen gekommen ist (Abb. 29).

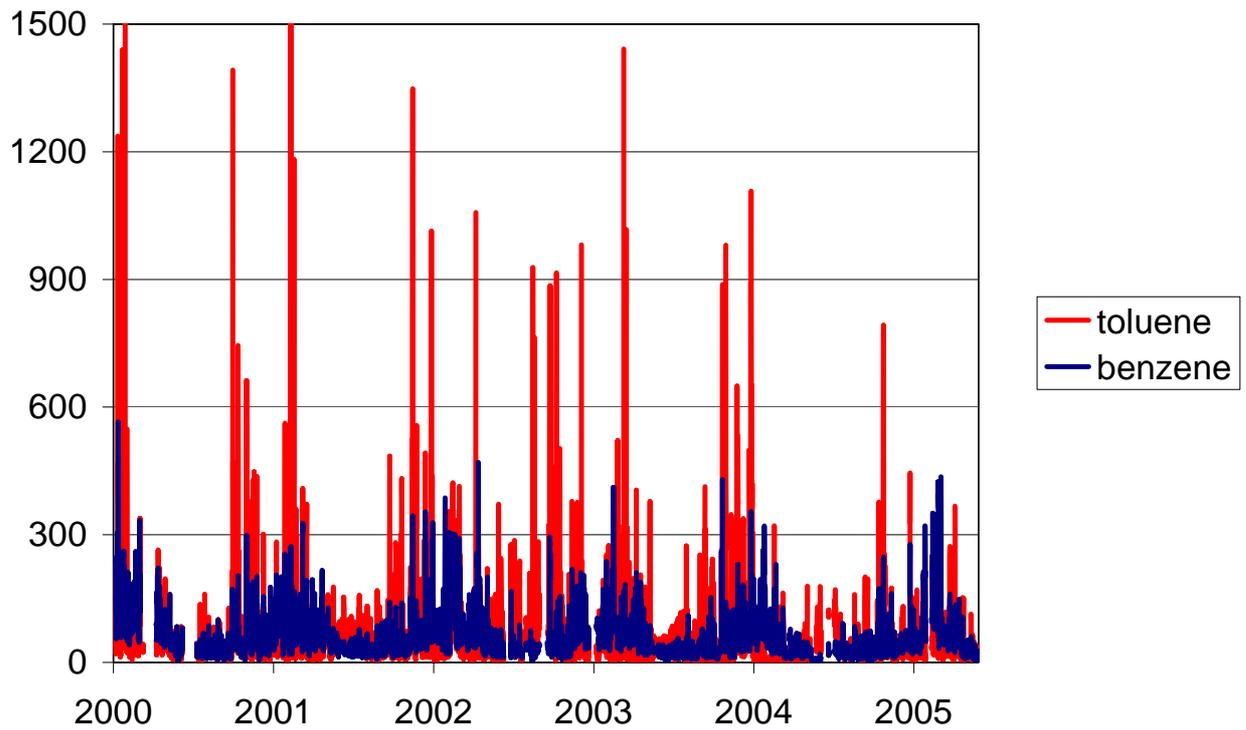


Abb. 28: Konzentrationen von Benzol und Toluol [ppt] auf dem Jungfraujoch 2000-05.

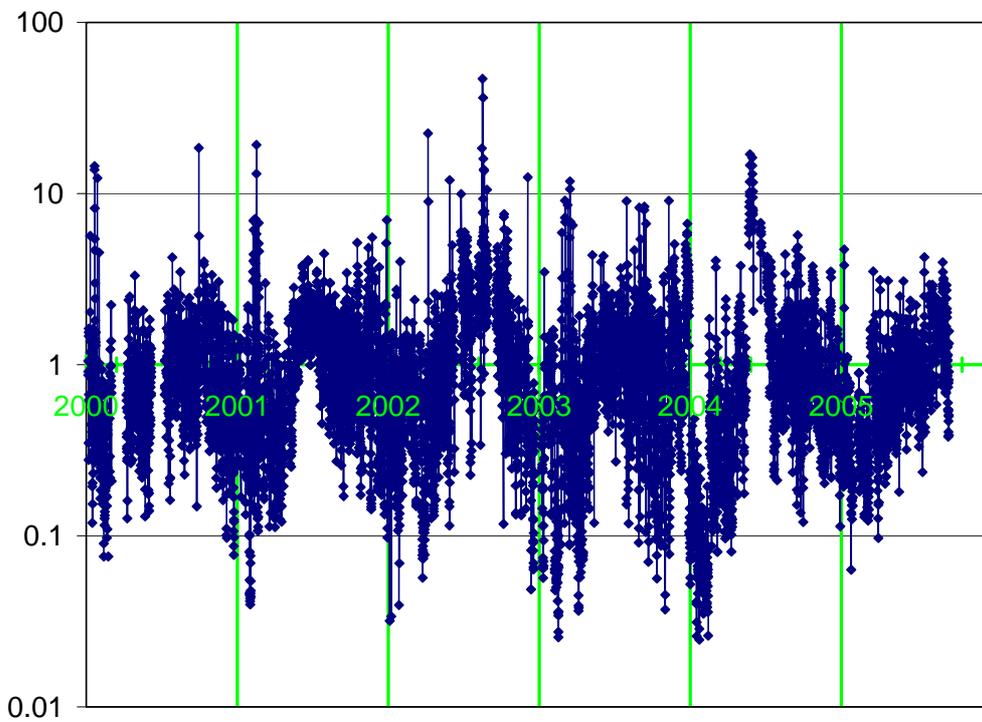


Abb. 29: Verhältnis von Toluol zu Benzol [logarithmisch] auf dem Jungfraujoch 2000-05 als Indikator für Transportprozesse.

6. Publikationen

Die Messungen auf dem Jungfrauoch wurden innerhalb des HALCLIM-2 Projektes (2003-2005) in folgenden Publikationen und Vorträgen vorgestellt:

publiziert

Reimann, S., Manning, A. J., Simmonds, P. G., Cunnold, D. M., Wang, R. H. J., Li, J., McCulloch, A., Prinn, R. G., Huang, J., Weiss, R. F., Fraser, P. F., O'Doherty, S., Grealley, B. R., Stemmler, K., Hill, M. and Folini, D. Low European methyl chloroform emissions inferred from long-term atmospheric measurements, *Nature* (2005) 506–508.

Li, Y., Campana, M., Reimann, S., Schaub, D., Konrad, K., Staehelin, J. and Peter, T. Hydrocarbon concentrations at the Alpine mountain sites Jungfrauoch and Arosa, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 1113–1127.

Prinn, R.G., Huang, J., Weiss, R.F., Cunnold, D.M., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., McCulloch, A., Harth, C., Reimann, S., Salameh, P., O'Doherty, S., Wang, R.H.J., Porter, L.W., Miller B.R., Krummel P.B., Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals in the past quarter century, *Geophysical Research Letters*, 32, L07809, doi: 10.1029/2004GL022228, 2005.

Henne, S., Dommen, J., Neining, B., Reimann, S., Staehelin, J., Prevot, A.S.H., Ozone production following mountain venting studied with a Lagrangian chemistry box-model, *J. Geophys. Res.*, 110 (D22): Art. No. D22307, 2005.

In Vorbereitung

Stemmler, K., Folini, D., Vollmer, M.K., Manning, A., O'Doherty, S., Simmonds, P., Reimann, S. European emissions of HFC-365mfc, a chlorine free substitute for the foam blowing agents HCFC-141b and CFC-11, submitted to *Environ. Sci. & Technol.*, 2006.

Vollmer, M.K., Reimann, S., First Appearance and Rapid Growth of Anthropogenic HFC-245fa ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) in the Atmosphere, submitted to *Geophys. Res. Lett.*, 2006.

Derwent, R.G., Simmonds P.G., Grealley B.R., O'Doherty, S., McCulloch, A., Manning, A., Reimann, S., Vollmer, M.K., Folini, D., 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 Jungfrauoch, Switzerland from 1994-2004, submitted to *Atmos. Environ.*, 2006.

Vorträge

2003

S. Reimann, S. On-line Measurements of Halogenated Greenhouse Gases for Allocation of European Sources. Invited talk at the EGS conference, Nice, (F), 2003.

Reimann, S., Schaub, D., Weiss, A., Stemmler, K. and Buchmann, B., Ambient air measurements of halogenated greenhouse gases at Jungfraujoch as a tool for verification of their anthropogenic emissions, IGAC-Symposium, September, Creta (GR), 2003.

Folini, D, Analysis of halogenated greenhouse gases at the high Alpine site of Jungfraujoch for assessment of European sources. Invited talk at the EGS conference, Nice, (F), 2003.

2004

Folini, D., Reimann, S., Stemmler, K., Buchmann, B. Halogenated greenhouse gases: trends, emission estimates, and regional source allocation from continuous measurements at Jungfraujoch. European Geoscience Union, Nice.

Vollmer, M. K., Reimann, S., Stemmler, K., Folini, D., Schaub, D. Observations of chloroform (CHCl₃)-depleted air masses at the Jungfraujoch high-altitude observatory, American Geophysical Union, San Francisco (USA).

2005

Buchmann, B., Folini, D., Reimann, Vollmer, M. K. Trends of Halogenated Greenhouse Gas Emissions in Europe, Symposium NCCR Climate 2005: Interface between Climate and Economic Dynamics, Interlaken.

Buchmann, B., The GAW-CH Greenhouse and Reactive Gas Programme at Jungfraujoch; GAW-CH Review, MeteoSchweiz, Zurich.

Reimann, S., Vollmer, M. K., Folini, D., Inverse Modelling of European SF₆ Emissions from the high Alpine site of Jungfraujoch, NCGG-4, Utrecht, Netherlands.

Reimann, S., Vollmer, M. K., Folini, D., Evaluation of emissions halocarbons from mobile air conditioning systems, NCGG-4, Utrecht, Netherlands.

Folini, D., European emission estimates for the new foam blowing agent HFC-365mfc, NCGG-4, Utrecht, Netherlands.

Vollmer, M. K., Reimann, S., Folini, D., Buchmann, B., Hofer, P., European Emissions of HFC-245fa and HFC-227ea using continuous atmospheric measurements from the high-altitude observatory at Jungfraujoch, Switzerland; NCGG-4, Utrecht, Netherlands.

Vollmer, M.K., Reimann, S. New substances at Jungfraujoch: HFC-245fa and HFC-227ea; 31st Meeting of AGAGE Scientists and Cooperating Networks, Christ Church, Barbados.

Folini, D. HFC-365mfc: European emission estimates for a new foam blowing agent, EGU General Assembly, Vienna, Austria.

Reimann, S., Vollmer, M.K., Folini, D. European emission estimated of halogenated greenhouse gases from continuous measurements at Jungfraujoch, Switzerland, 1st ACCENT symposium Urbino, Italy.

Hüglin, C., Folini, D., Reimann, S., Ruckstuhl, A., Extraction of background concentrations of atmospheric trace gases using robust local regression, 1st ACCENT Symposium, Urbino, Italy.

Steinbacher, M., Vollmer, M.K., Stemmler, K., Reimann, S., Global Warming Budget of Non-CO₂ Trace Gases at the High Alpine Site Jungfraujoch, Switzerland, 1st: ACCENT Symposium, Urbino, Italy.

Vollmer, M. K., Reimann, S., Folini, D., Foaming the North: HFC-365mfc as a promising atmospheric tracer for interhemispheric transport; 32nd Meeting of AGAGE Scientists and Cooperating Networks, Florence, Italy.

Vollmer, M. K., Reimann, S., Folini, D., Buchmann, B., Hofer, P. Trends in halogenated trace gases derived from observations at the high-altitude observatory at Jungfraujoch, Switzerland; Global Atmospheric Watch International Symposium & Ten-Year Anniversary of Waliguan Observatory; Xining, China.