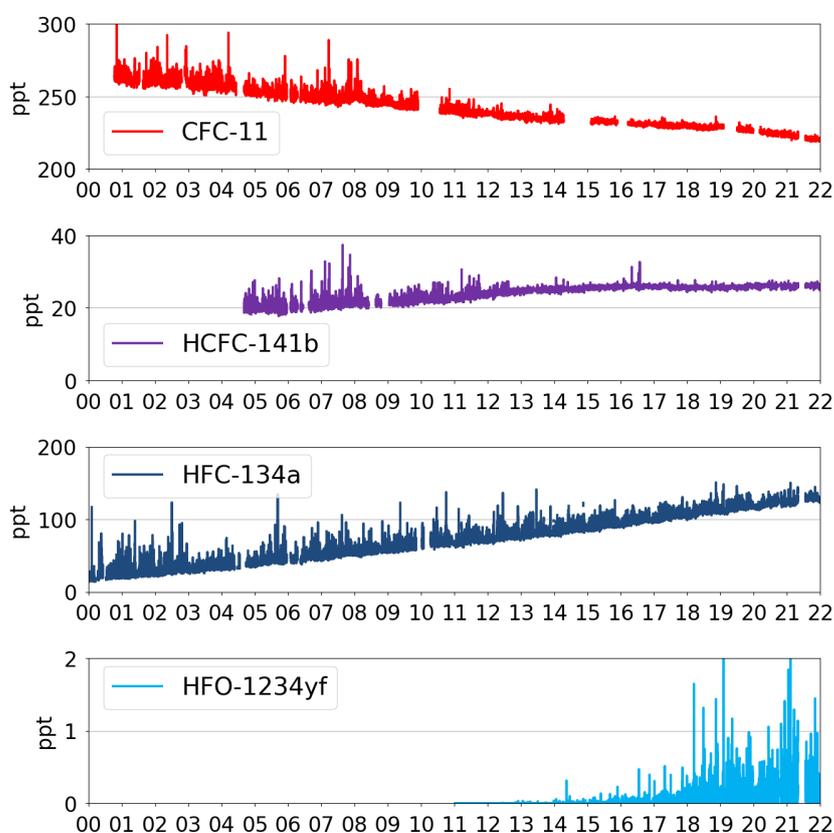


CLIMGAS-CH

Kontinuierliche Messung der Nicht-CO₂-Treibhausgase auf dem Jungfraujoch und in Beromünster

Schlussbericht

Juli 2022



Vier Generationen von halogenierten Substanzen zur Schaumstoffherstellung und für den Einsatz in Kühlanlagen: FCKW-11 (1. Generation, stark ozonschichtabbauend); HFCKW-141b (2. Generation, ozonschichtabbauend), HFKW-134a (3. Generation, treibhauswirksam). Diese Stoffe sind international wie auch national reguliert und werden daher ersetzt, unter anderem durch das HFO-1234yf (4. Generation).

Abteilung Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, Empa, 8600 Dübendorf

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Stephan Henne, Dominik Brunner, Martin Steinbacher, Paul Schlauri, Matthias Hill und Lukas Emmenegger

Projekt mit finanzieller Unterstützung des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Impressum

Projektpartner:

BAFU (Bundesamt für Umwelt), CH-3003 Bern

Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien

Abteilung Klima

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

Empa, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Abteilung Luftfremdstoffe / Umwelttechnik, CH-8600 Dübendorf

Autoren des Berichts (Empa):

Stefan Reimann, Martin K. Vollmer, Stephan Henne, Dominik Brunner, Martin Steinbacher, Paul Schlauri, Matthias Hill und Lukas Emmenegger

Begleitgruppe des Berichts (BAFU):

Vertreter der Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien und der Abteilung Klima

Hinweis:

Diese Studie/dieser Bericht wurde von der Empa in Zusammenarbeit mit der Begleitgruppe des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt sind allein die Autoren des Berichts (Empa) verantwortlich. Diese Studie/dieser Bericht wurde vom BAFU finanziell unterstützt.

1. Zusammenfassungen (d/f/i/eng)	4
1.1 Zusammenfassung.....	4
1.2 Résumé.....	7
1.3 Riassunto.....	10
1.4 Summary.....	13
2. Einleitung	16
2.1 Kontext der Messungen.....	16
2.2 Stationen zur Messungen von Nicht-CO ₂ -Treibhausgasen in der Schweiz.....	16
2.2.1 Jungfrauoch.....	17
2.2.2 Beromünster.....	19
2.3 Globale Stationen zu Messung von Nicht-CO ₂ -Treibhausgasen.....	19
2.4 Ansätze für die Modellierung der Emissionen.....	21
3. Kontinuierliche Treibhausgas-Messungen in der Schweiz	23
3.1 Halogenierte Gase.....	23
3.1.1 Konzentrationen und Trends auf dem Jungfrauoch.....	23
3.1.2 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKW) in Europa.....	27
3.1.3 Kurzlebige ungesättigte HFKW und HFCKW auf dem Jungfrauoch.....	32
3.1.4 Inhalationsanästhetika (Flurane) auf dem Jungfrauoch.....	35
3.1.5 Schwefelhexafluorid (SF ₆) und perfluorierte Verbindungen (PFKW) in Europa.....	35
3.1.6 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Halone in Europa.....	37
3.1.7 Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW) in Europa.....	39
3.1.8 Chlorierte Lösemittel in Europa.....	41
3.1.9 CH ₃ Br (Methylbromid) und SO ₂ F ₂ (Sulfurylfluorid) in Europa.....	43
3.1.10 VOCs in Europa.....	44
3.2 Kontinuierliche Messungen von Kohlendioxid (CO ₂), Methan (CH ₄) und Lachgas (N ₂ O) und Kohlenmonoxid (CO).....	45
4. Modellierung der Schweizer Emissionen	49
4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen von halogenierten Substanzen.....	49
4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase.....	51
4.1.2 Kurzlebige ungesättigte HFKW (HFO) und HFCKW (HCFO).....	57
4.1.3 Ozonzerstörende, im Montrealer Protokoll reglementierte Verbindungen.....	57
4.1.4 Chlorierte Lösungsmittel.....	60
4.1.5 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen.....	61
4.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von Methan und Lachgas.....	62
4.2.1 Methan.....	63
4.2.2 Lachgas.....	66
5. Abschätzung der europäischen Quellgebiet	71
5.1 Methode.....	71
5.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete.....	72
6. Publikationen HALCLIM und CLIMGAS-CH (2017-21)	83
7. Appendix	87
7.1 Analytische Details der Messungen.....	87
7.2 Kalibration, Messpräzision und Datenverfügbarkeit.....	88
7.3 Methode zur Abschätzung der Schweizer Emissionen (mit CO als Tracer).....	92
7.4 Glossar.....	96

1. Zusammenfassungen (d/f/i/eng)

1.1 Zusammenfassung

Der durch den Menschen verursachte Anstieg der atmosphärischen Treibhausgase hat bereits zu einer messbaren Erwärmung der bodennahen Atmosphäre und der Erdoberfläche beigetragen. Diese Erwärmung soll in der Zukunft gemäss den Zielen des Übereinkommens von Paris (Dezember 2015) auf +1.5°C bis höchstens +2.0°C beschränkt werden. In diesem Übereinkommen schlagen die Länder Emissionsminderungen, sogenannte „Nationally Determined Contributions“ (NDCs) vor, damit die vereinbarte Temperaturobergrenze nicht überschritten wird. Das Ziel der Schweiz ist es, die nationalen Treibhausgasemissionen bis 2030 um 50 % gegenüber 1990 zu reduzieren, wobei ein Teil der Reduktionen im Ausland umgesetzt werden soll, z. B. durch sog. Internationally Transferred Mitigation Outcomes (IT-MOs).

Neben Kohlenstoffdioxid (CO₂), dem wichtigsten vom Menschen direkt beeinflussten Treibhausgas, tragen auch anthropogene Nicht-CO₂-Treibhausgase zur globalen Erwärmung bei. Gemessen in CO₂-Äquivalenten, betrug im Jahr 2020 der Anteil von Methan (CH₄) am gesamten schweizerischen Ausstoss von Treibhausgasen rund 10 %, derjenige von Lachgas (N₂O) rund 7 %. Zudem sind in den letzten 20 Jahren die Emissionen der halogenierten Treibhausgase um ein Vielfaches angestiegen und betragen 2020 4% der Schweizer Treibhausgasemissionen. Der grösste Teil dieses Anstiegs geht auf teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) zurück, welche unter dem Kyoto-Protokoll von 1997 rapportiert werden.

Nebst der Erderwärmung tragen etliche der halogenierten organischen Substanzen, wie die chlorhaltigen FCKW und die bromhaltigen Halone, zum Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre bei („Ozonloch“). Die Herstellung und der Verbrauch dieser ozonabbauenden Substanzen wurden durch das Montrealer Protokoll verboten, was zu einer langsamen Verbesserung der Situation geführt hat. Das Montrealer Protokoll wurde im Jahr 2016 durch das sogenannte Kigali Amendment erweitert, und so unterliegen seit 1. Januar 2019 auch die nicht-ozonabbauenden HFKW dem Montrealer Protokoll. Dieses sieht für die HFKW eine schrittweise Verminderung der Herstellung und des Verbrauchs in den nächsten Jahrzehnten vor.

Dieser Bericht behandelt die langjährigen Messungen von Nicht-CO₂-Treibhausgasen (halogenierten organischen Substanzen, Methan und Lachgas) auf dem Jungfraujoch und in Beromünster, sowie die Verwendung dieser Messungen zur Abschätzung von Emissionen aus der Schweiz und umliegenden Ländern („top-down“ Methode). Dies ergänzt die von den Ländern aufgrund von Aktivitätsdaten und Emissionsfaktoren erstellten Treibhausgasinventare („bottom-up“ Methode). Die Messstation auf dem Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) ist für die top-down Abschätzung der schweizerischen und europäischen Emissionen geeignet, da sie abseits von lokalen Emissionsquellen liegt, aber regelmässig von Luftmassen beeinflusst wird, welche mit Emissionen aus den umliegenden Gebieten belastet sind. Beromünster ist, zusammen mit anderen tiefer gelegenen Stationen, andererseits sehr gut geeignet, um die Schweizer Emissionen von Methan und Lachgas auch räumlich aufgelöst abzuschätzen.

Die langjährigen Messungen der halogenierten Substanzen zeigen exemplarisch den Einfluss des Montrealer Protokolls auf die Konzentrationsverläufe dieser ozonabbauenden und klimawirksamen Gase (Abbildung S1). Nach dem Ersatz der FCKWs mit HFKWs gingen zuerst die Konzentrationen von FCKW-11 zurück und anschliessend diejenigen von HFKW-141b. Das als Ersatzsubstanz gebrauchte nicht-ozonabbauende HFKW-134a steigt als Folge dieser Entwicklung immer noch stark an. Da diese HFKWs jedoch einen erheblichen Einfluss auf das Klima haben, werden sie in den nächsten Jahren zunehmend durch die neuen kurzlebigen HFOs (Hydrofluorolefine) ersetzt. Dies führte seit 2012 zu messbaren Konzentrationen von HFO-1234yf auf dem Jungfraujoch.

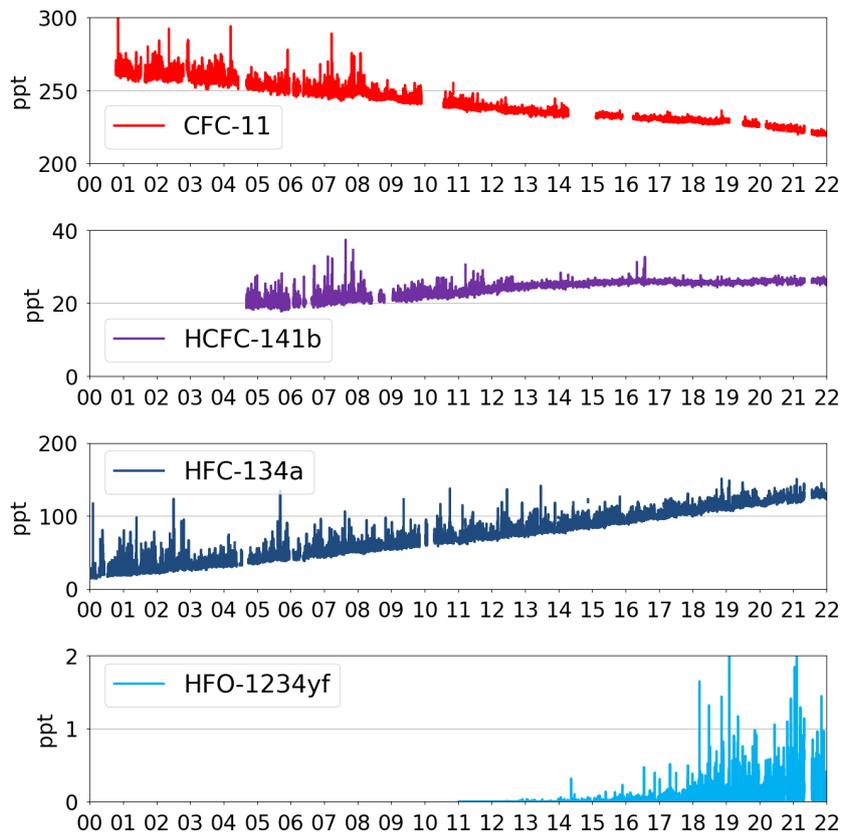


Abbildung S1: Langjährige Messungen der halogenierten organischen Substanzen an der Messstation Jungfraujoch zeigen den Einfluss des Montrealer Protokolls auf die atmosphärischen Konzentrationen der geregelten Substanzen sowie ihrer Ersatzstoffe.

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

Die Summe der vom Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen aller im Kyoto-Protokoll aufgeführten HFKW, SF₆ und perfluorierten Kohlenwasserstoffe (PFKW) betrug 2020 gut 1.3 Mio. t CO₂-Äquivalente (Basis GWP100), was ca. 3 % der gesamten Schweizer Treibhausgasemissionen gemäss Treibhausgasinventar entspricht. Dies ist tiefer als die knapp 1.6 Mio. t CO₂-Äquivalente/Jahr oder ca. 4% der Gesamtemissionen, welche im Schweizer Treibhausgasinventar ausgewiesen werden. Die Differenz ist vor allem durch den Unterschied in der Emissionsabschätzung von HFKW-134a bedingt und Gegenstand weiterer Abklärungen.

Die Emissionen der im Montrealer Protokoll verbotenen ozonabbauenden Substanzen, welche gemäss internationalen Richtlinien im Treibhausgasinventar der Schweiz nicht berücksichtigt werden, betragen 2020 0.7 Mio. t CO₂-Äquivalente. Somit betrug 2020 die Summe aller über die Messungen abgeschätzten Emissionen der halogenierten Treibhausgase (inkl. ozonabbauender Substanzen) 2.0 Mio. t CO₂-Äquivalente.

Nationale Emissionen von CH₄ und N₂O wurden mit Hilfe von zusätzlichen Konzentrationsmessungen im Schweizer Mittelland (Beromünster, Lägern Hochwacht) und im Schwarzwald (Schauinsland, DE, Umweltbundesamt) und inverser Modellierung ermittelt. Dabei wurde für beide Substanzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten im Schweizer Treibhausgasinventar festgestellt. Für CH₄ ergab sich eine fast perfekte Übereinstimmung für die Jahre 2013 bis 2020 (Abbildung S2). Der im Schweizer Treibhausgasinventar leicht negative Trend in den CH₄ Emissionen kann bislang aufgrund der Unsicherheiten in der inversen Modellierung (noch) nicht bestätigt werden. Für N₂O waren 2017-2020 keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Methoden vorhanden. Für beide Substanzen wurden ausgeprägte jahreszeitliche Schwankungen in den Emissionen festgestellt, die jeweils gut mit dem momentanen Verständnis der Hauptemissionsprozesse übereinstimmen.

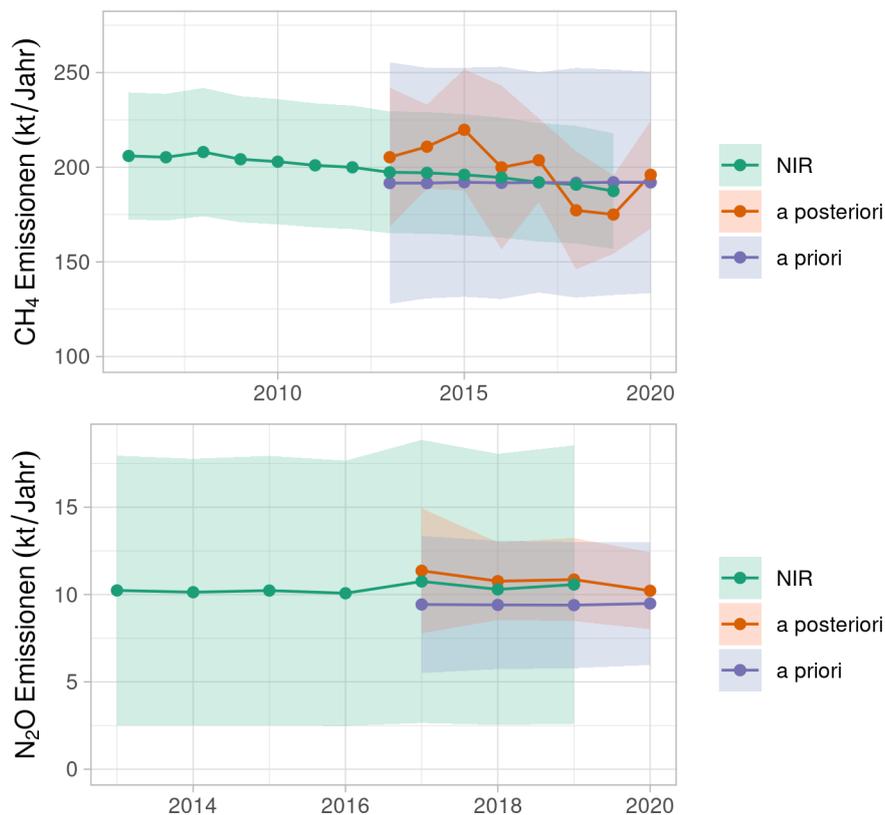


Abbildung S2: Zeitlicher Verlauf der Schweizer CH₄ (oben) und N₂O (unten) Emissionen: Grün, NIR, National Inventory Report) Treibhausgasinventar; violett, als a priori verwendeter Startwert in der inversen Modellierung; orange, Ergebnis (a posteriori) der inversen Modellierung.

1.2 Résumé

L'augmentation de la concentration atmosphérique en gaz à effet de serre provoquée par les activités humaines a déjà entraîné un réchauffement mesurable de la basse atmosphère et de la surface terrestre. Selon l'accord de Paris sur le climat (décembre 2015), ce réchauffement doit être limité à +1,5°C, au pire à +2,0°C. A cette fin, les pays signataires annoncent les réductions d'émissions qu'ils entendent réaliser: ce sont les „contributions déterminées au niveau national“ (NDCs). L'objectif de la Suisse est de réduire jusqu'à 2030 ses émissions de gaz à effet de serre à 50% de leur niveau de 1990, en partie par le truchement de réductions effectuées à l'étranger, par exemple par des „résultats d'atténuation transférés au niveau international“ (ITMOs).

Outre le dioxyde de carbone (CO₂) – principal gaz à effet de serre produit par les activités humaines – d'autres gaz à effet de serre anthropogènes contribuent au réchauffement global. En 2020, exprimée en tonnes d'équivalent de CO₂, la part du méthane (CH₄) s'élevait à quelque 10% et celle du protoxyde d'azote (N₂O) à environ 7% des rejets de gaz à effet de serre en Suisse. A ceci s'ajoutent les composés organiques halogénés dont la concentration – plusieurs fois supérieure à ce qu'elle était il y a 20 ans – représentait 4% des gaz à effet de serre en 2020. Le gros de cette augmentation provient des hydrofluorocarbures (HFC) soumis au Protocole de Kyoto de 1997.

En plus de réchauffer la planète, plusieurs composés organiques halogénés comprenant du chlore, tels que les CFC et les halons bromés, s'attaquent à la couche d'ozone stratosphérique (le "trou de la couche d'ozone"). C'est pourquoi leur production et consommation ont été interdites par le Protocole de Montréal, ce qui a permis d'améliorer progressivement la situation. Le domaine d'application du Protocole de Montréal a été élargi en 2016 par l'Amendement de Kigali si bien que les HFC non nuisibles à la couche d'ozone y sont également soumis depuis le 1er janvier 2019. L'amendement prévoit la réduction progressive de la production et consommation des HFC au cours des prochaines décennies.

Le présent rapport porte sur les mesures de gaz à effet de serre autres que le CO₂ (substances organiques halogénées, méthane et protoxyde d'azote) effectuées depuis de nombreuses années sur le Jungfraujoch et à Beromünster, ainsi que sur l'utilisation de ces données dans l'évaluation des émissions provenant de Suisse et des pays voisins (méthode "top-down"). Elles viennent compléter les inventaires nationaux de gaz à effet de serre basés sur les statistiques d'activités et les facteurs d'émission (méthode "bottom-up"). La station de mesure du Jungfraujoch (3580 m) convient bien à l'évaluation top-down des émissions suisses et européennes car elle est éloignée des sources d'émission mais sous l'influence régulière de masses d'air chargées des émissions des régions avoisinantes. Beromünster et les autres stations de basse altitude sont, elles, très bien placées pour localiser l'origine des émissions suisses de méthane et de protoxyde d'azote.

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

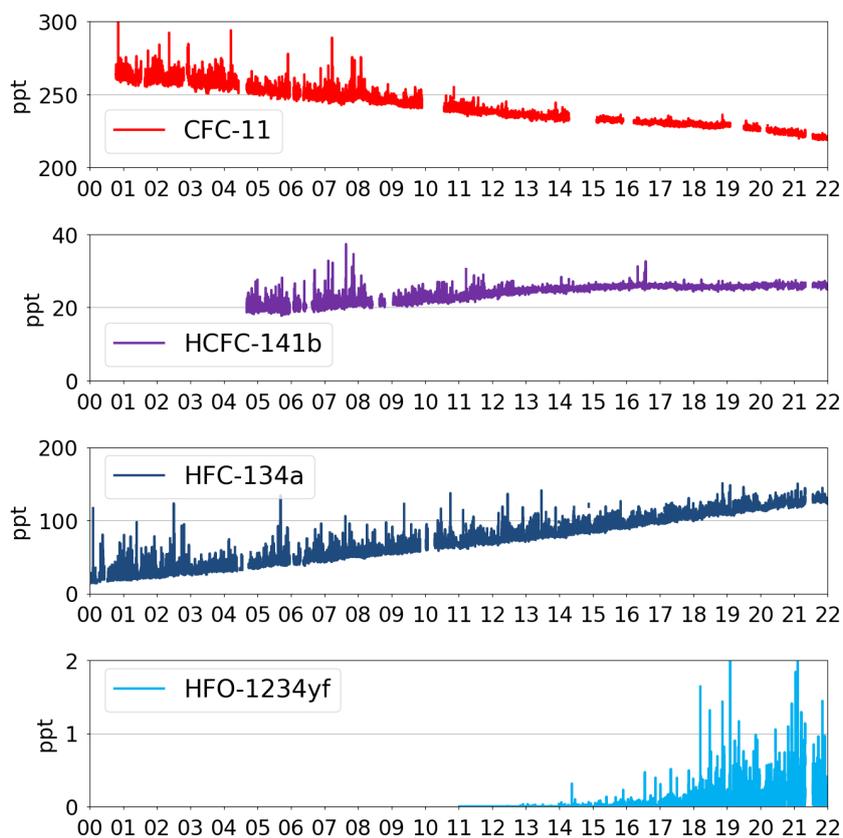


Figure S1: Les mesures pluriannuelles de substances organiques halogénées à la station du Jungfraujoch mettent en évidence l'influence du Protocole de Montréal sur leur concentration atmosphérique et celle de leurs substituts.

Ces dernières années, quelques composés halogénés ont été détectés pour la première fois dans le monde au Jungfraujoch. Mentionnons en particulier les HFO-1234yf, HFO-1234z(E) et HCFO-1233zd(E) dont la durée de vie dans l'atmosphère n'est que de quelques jours. Le HFO-1234yf connaît un usage croissant dans la climatisation automobile, en remplacement du HFC-134a de longue durée de vie et d'un lourd impact climatique. Ce changement de technologie doit être interprété dans le contexte international (Règlement de l'Union européenne sur les F-gaz, Amendement de Kigali) qui prévoit le remplacement des substances persistantes à fort impact sur le climat par des produits de durée de vie réduite ou non-halogénés. Les composés halogénés de durée de vie réduite se dégradent très rapidement dans l'atmosphère mais une partie de leurs produits de dégradation sont très stables (p. ex. l'acide trifluoroacétique); ces derniers devraient être observés dans l'environnement.

La somme des émissions suisses évaluées au Jungfraujoch des principaux HFC soumis au Protocole de Kyoto équivalait en 2020 à 1,3 mio de tonnes de CO₂ (base GWP 100), qu'est environ 3% du total des émissions suisses de gaz à effet de serre. Ce chiffre est inférieur aux 1,6 mio de tonnes d'équivalent CO₂ (environ 4% du total des émissions suisses) reportés dans l'inventaire suisse des gaz à effet de serre. La différence tient essentiellement à un écart d'évaluation des émissions de HFC-134a dont on cherche la raison.

Les émissions de substances nuisibles à la couche d'ozone interdites par le Protocole de Montréal et qui, conformément aux directives internationales, ne sont pas prises en compte dans l'inventaire suisse des gaz à effet de serre, se sont élevées en 2020 à 0,7 mio de tonnes d'équivalent CO₂. La somme des émissions de gaz à effet de serre halogénés évaluée sur la base des mesures a atteint en 2020 l'équivalent de 2,0 mio de tonnes de CO₂ (y compris les substances nuisibles à la couche d'ozone).

Le niveau des émissions nationales de CH₄ et de N₂O a été déterminé au moyen de mesures supplémentaires de concentrations sur le Plateau suisse (Beromünster, Hochwart de Lägern) et dans la Forêt noire (Schauinsland, DE) ainsi que par modélisation inverse. Les valeurs pour ces deux molécules correspondent très bien à ceux de l'inventaire suisse des gaz à effet de serre. Pour le CH₄, l'accord est presque parfait entre 2013 et 2020 (fig. S2). La légère tendance à la baisse des émissions de CH₄ dans l'inventaire n'a pas (encore) pu être confirmée en raison des incertitudes de la modélisation inverse. Quant au N₂O, on n'observe en 2017-2020 aucune différence significative entre les résultats des deux méthodes. Les émissions des deux substances montrent de nettes fluctuations saisonnières correspondant bien à notre compréhension de leurs principaux processus d'émission.

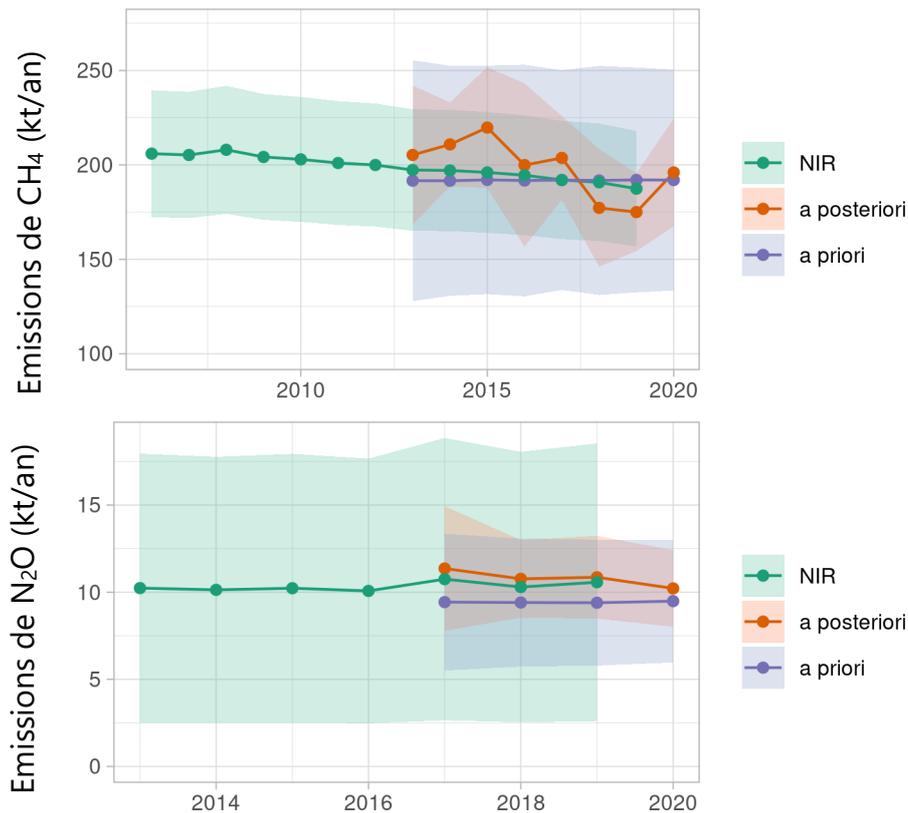


Figure S2: Evolution des émissions suisses de CH₄ (dessus) et N₂O (dessous): Vert, inventaire suisse des gaz à effet de serre (NIR); violet, valeurs initiales (a priori) de la modélisation inverse; orange, résultats (a posteriori) de la modélisation inverse.

1.3 Riassunto

L'aumento delle concentrazioni di gas serra antropogenici nell'atmosfera ha già contribuito a un surriscaldamento misurabile dell'atmosfera vicina al suolo e della superficie terrestre. Questo surriscaldamento in futuro deve essere limitato a + 1,5°C fino a un massimo di + 2.0°C, secondo gli obiettivi dell'accordo di Parigi (dicembre 2015). In quest'accordo i paesi propongono delle diminuzioni delle emissioni, le cosiddette „Nationally Determined Contributions“ (NDC), in modo che il limite massimo dell'aumento della temperatura concordato non venga superato. L'obiettivo della Svizzera è di ridurre entro il 2030 le emissioni nazionali di gas serra del 50% rispetto al 1990, in parte anche grazie a delle riduzioni effettuate all'estero, ad es. mediante i cosiddetti Internationally Transferred Mitigation Outcomes (ITMOs).

Oltre al diossido di carbonio (CO₂), il più importante gas serra influenzato direttamente dall'uomo, anche i gas serra antropogenici diversi dal CO₂ contribuiscono al surriscaldamento globale. Misurata in CO₂ equivalenti, nel 2020, la percentuale di metano (CH₄) nell'emissione complessiva di gas serra ammontava al 10% circa, e quella causata dal gas esilarante (N₂O) al 7% circa. Inoltre, negli ultimi 20 anni le emissioni di gas serra alogenati sono di gran lunga aumentate e nel 2020 ammontavano a circa il 4 per cento delle emissioni di gas serra in Svizzera. La maggior parte di quest'aumento è da ricondurre ai fluorocarburi parzialmente alogenati (HFC), le cui emissioni devono essere riportate secondo il protocollo di Kyoto del 1997.

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

Il presente rapporto affronta il tema delle misurazioni dei gas serra diversi dal CO₂ (sostanze organiche alogenate, metano e gas esilarante) sullo Jungfraujoch e a Beromünster, e dell'utilizzo di queste misurazioni per la stima delle emissioni provenienti dalla Svizzera e dai paesi limitrofi (metodo „top-down“). Queste stime fungono da complemento per gli inventari dei gas serra stilati dalle nazioni sulla base dei dati di attività e dei fattori di emissione (metodo „bottom-up“). La stazione di misurazione sullo Jungfraujoch (3580 m.s.l.m.) è adatta per la stima top-down delle emissioni svizzere ed europee, visto che si trova all'esterno delle fonti di emissioni locali ma viene influenzata regolarmente dalle masse d'aria cariche di emissioni provenienti dalle regioni limitrofe. Beromünster, insieme ad altre stazioni situate ad altitudini inferiori, è molto adatta per la valutazione spaziale delle emissioni svizzere di metano e di gas esilarante.

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

anni verranno sempre più frequentemente sostituiti con gli HFO (idrofluoroolefine), sostanze che possiedono una breve vita nell'atmosfera. Questo ha portato dal 2012 a concentrazioni misurabili di HFO-1234yf sullo Jungfraujoch.

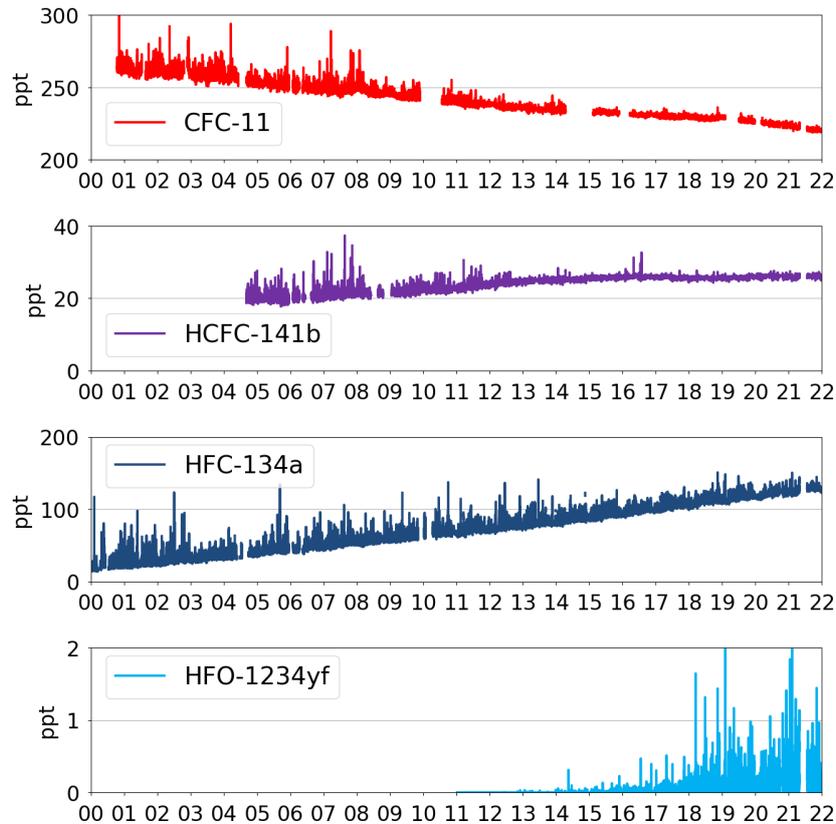


Immagine S1: Le misurazioni delle sostanze organiche alogenate effettuate nel corso degli anni presso la stazione di misurazione sullo Jungfraujoch mostrano l'influsso del protocollo di Montreal sulle concentrazioni atmosferiche delle sostanze regolamentate e dai loro sostituti.

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

Le emissioni totali della Svizzera stimate dallo Jungfraujoch per tutti i HFC elencati nel Protocollo di Kyoto ammontavano nel 2020 a circa 1.3 milioni di tonnellate di CO₂ equivalenti (base GWP100), qu'è circa al 3 per cento di tutte le emissioni di gas serra in Svizzera). Ciò è inferiore ai circa 1.6 milioni di tonnellate di CO₂ equivalenti all'anno (circa al 4 per cento di tutte le emissioni) riportati nell'inventario svizzero dei gas serra. La discrepanza è dovuta soprattutto alla differenza nella stima delle emissioni di HFC-134a ed è oggetto di ulteriori accertamenti.

Le emissioni delle sostanze che impoveriscono lo strato di ozono che, secondo le direttive internazionali, non vengono prese in considerazione nell'inventario svizzero dei gas serra, ammontavano nel 2020 a 0.7 milioni di tonnellate di CO₂ equivalenti. Le emissioni totali stimate tramite le misurazioni di tutti i gas serra alogenati ammontavano nel 2020 a 2.0 milioni di tonnellate di CO₂ equivalenti (incluso sostanze che impoveriscono lo strato di ozono).

Le emissioni nazionali di CH₄ e N₂O sono state rilevate mediante ulteriori misurazioni nell'Altopiano svizzero (Beromünster, Lägern Hochwacht) e nella Foresta Nera (Schauinsland, DE, Umweltbundesamt), e con l'ausilio della modellazione inversa. Nelle misurazioni è stata riscontrata per entrambe le sostanze, una buona congruenza con i valori dell'inventario dei gas serra svizzero. Il risultato delle misurazioni di CH₄ corrisponde molto bene ai risultati delle misurazioni effettuate tra il 2013 e il 2020 (immagine S2). Il trend leggermente negativo nell'inventario svizzero dei gas serra per le emissioni di CH₄ non può per ora (ancora) essere confermato a causa delle insicurezze nella modellazione inversa. Per il N₂O nel 2017-2020 non sono state riscontrate differenze significative tra i due metodi. Per entrambe le sostanze sono state riscontrate forti oscillazioni stagionali delle emissioni, che corrispondono alla comprensione attuale dei principali processi di emissione.



Immagine S2: Evoluzione delle emissioni di CH₄ (sopra) e di N₂O (sotto) in Svizzera: Verde, NIR; National Inventory Report) inventario dei gas serra; viola, come valore a priori utilizzato nella modellazione inversa; arancione, risultato (a posteriori) della modellazione inversa.

1.4 Summary

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

In addition to carbon dioxide (CO₂), the most important greenhouse gas directly influenced by humans, anthropogenic non-CO₂ greenhouse gases also contribute to global warming. Measured in CO₂ equivalents, methane (CH₄) accounted for approximately 10 per cent of Switzerland's overall greenhouse gas emissions in 2020, and nitrous oxide (N₂O) representing around 7 per cent. In addition, there has been a manifold increase in emissions created by halogenated greenhouse gases over the past 20 years, with these accounting for nearly 4% of Switzerland's greenhouse gas emissions in 2020. The lion's share of this increase is due to hydrofluorocarbons (HFC) listed in the Kyoto Protocol of 1997.

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

This report addresses measurements of non-CO₂ greenhouse gases (halogenated organic substances, methane and nitrous oxide) recorded over many years on the Jungfrauoch and in Beromünster, and the use of these measurements to estimate emissions emanating from Switzerland and surrounding countries (the top-down method). This supplements the greenhouse gas inventories created by the countries on the basis of activity data and emission factors (the bottom-up method). The monitoring station on the Jungfrauoch (3580 metres above sea level) is well suited for the top-down estimation of Swiss and European emissions as though it is located at a distance from local emission sources it is also regularly influenced by air masses polluted by emissions from adjacent regions. On the other hand, Beromünster and other stations at a lower level are ideal for spatially resolved estimation of Swiss methane and nitrous oxide emissions.

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

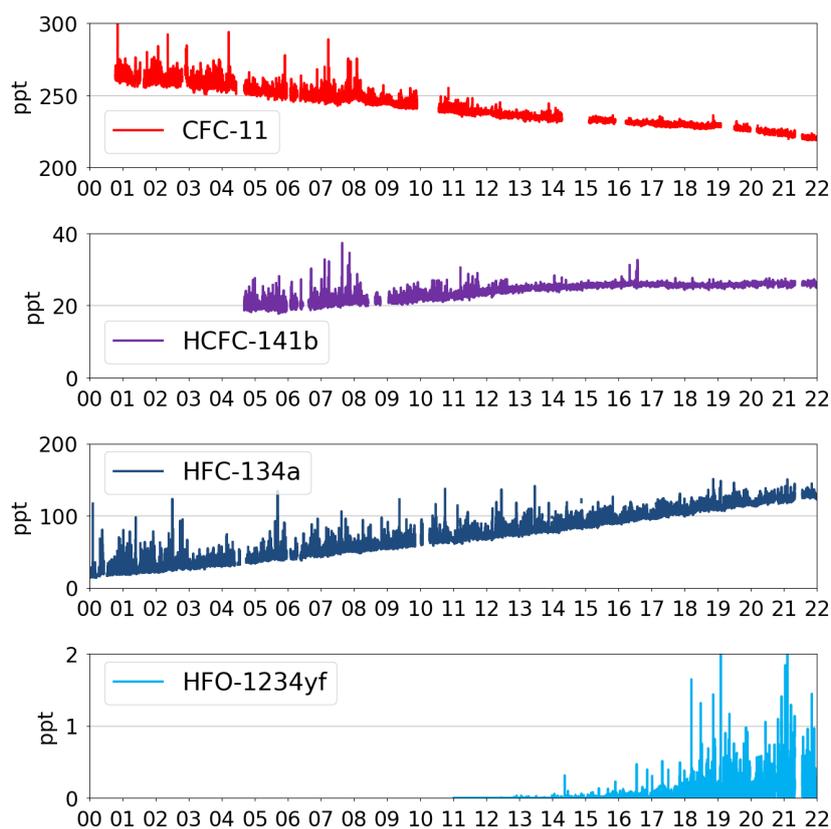


Figure S1: Measurements of halogenated substances conducted over many years at the Jungfraujoch monitoring station demonstrate the impact of the Montreal Protocol on atmospheric concentrations of regulated substances and their replacements.

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

Estimates of the sum of Swiss emissions of the HFCs listed in the Kyoto made on the Jungfraujoch amounted to around 1.3 million tonnes of CO₂ equivalents in 2020 (basis GWP100), which is approximately 3 per cent of all Swiss greenhouse gas emissions. This is lower than the approximately 1.6 million tonnes of CO₂ equivalents per annum (approx. 4 per cent of the emissions) indicated in the Swiss Greenhouse Gas Inventory. The gap is primarily explained by the difference in the estimated emissions for HFC-134a, and this is the subject of further clarifications.

Emissions of ozone-depleting substances prohibited under the Montreal Protocol that, in accordance with international guidelines, are not taken into account in the Swiss Greenhouse Gas Inventory amounted to 0.7 million tonnes of CO₂ equivalents in 2020. The total for emissions of all halogenated greenhouse gases estimated through measurements was 2.0 million tonnes of CO₂ equivalents in 2020, including ozone-depleting gases.

National emissions of CH₄ and N₂O were determined with the aid of additional concentration measurements realised in central Switzerland (Beromünster, Lägern-Hochwacht) and on the Schauinsland in Germany's Black Forest and through inverse modelling. Values for both substances were found to correspond very closely to those in the Swiss Greenhouse Gas Inventory in this respect. Those for CH₄ were almost a perfect match in the years from 2013 to 2020 (Fig. S2). The slightly negative trend for CH₄ emissions in the Swiss Greenhouse Gas Inventory has not (yet) been confirmed due to uncertainties associated with inverse modelling. No significant differences between the two methods were evident for N₂O in 2017-2020. Pronounced seasonal fluctuations in emissions were determined for both substances that correspond well with the current understanding of the main emission processes.

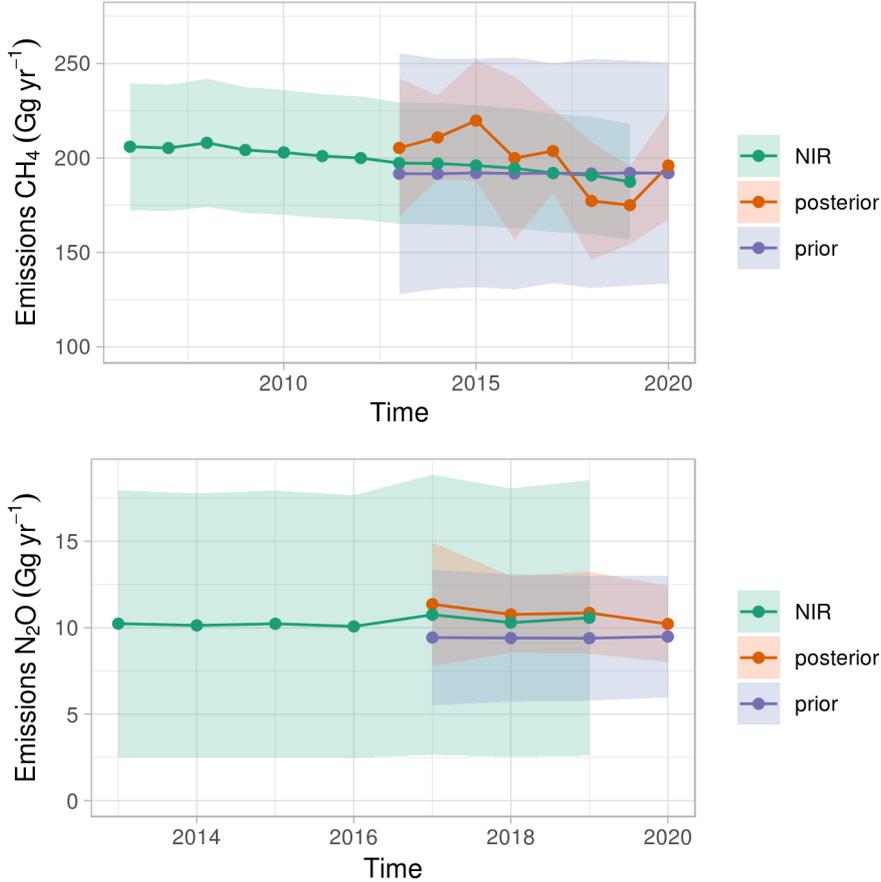


Figure S2: Chronological sequence of Swiss CH₄ emissions (above) and N₂O emissions (below): Green, NIR; National Inventory Report) Greenhouse Gas Inventory; violet, as an a priori start value in inverse modelling; orange, as a result (a posteriori) of inverse modelling.

2. Einleitung

Die Messungen und Analysen des ab dem Jahr 2000 laufenden HALCLIM Projektes wurden ab 2018 im neuen CLIMGAS-CH Projekt fortgeführt, was die langfristige Identifikation von Trends und Trendänderungen gewährleistet. In CLIMGAS-CH werden die kontinuierlichen Messungen von Nicht-CO₂-Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch (halogenierte Substanzen, Methan, Lachgas) ergänzt durch die Analyse der Messungen von Methan und Lachgas an der Station Beromünster im Schweizer Mittelland. Dies ermöglicht eine verbesserte langfristige top-down Abschätzung der Schweizer Emissionen dieser beiden wichtigen Treibhausgase.

2.1 Kontext der Messungen

Die Schweiz hat sich mit der Ratifizierung der Protokolle von Kyoto und Montreal dazu verpflichtet, die Emissionen bzw. die Herstellung und den Verbrauch von Treibhausgasen und ozonschichtabbauenden Stoffen zu reduzieren. Zur Überprüfung der Wirkung und Umsetzung der Vorgaben werden die Emissionen sowie die Herstellung und der Verbrauch abgeschätzt und rapportiert. Für die Treibhausgase werden die nationalen Emissionen mit Hilfe der international festgelegten Richtlinien der UNFCCC und IPCC bestimmt. Die Abschätzungen stützen sich auf Importstatistiken und Annahmen der Emissionen bei den jeweiligen Anwendungen. Für die ozonabbauenden Substanzen sowie bestimmte synthetische Treibhausgase regelt das Montrealer Protokoll die Einschränkungen in der Herstellung und im Verbrauch, welche ebenfalls auf einer Import-Export Statistik basieren. Die Messungen in der Atmosphäre dienen einerseits dazu, diese nationalen Schätzungen zu plausibilisieren und andererseits die globale Entwicklung zu beobachten sowie allfällige Abweichungen von den Zielpfaden zu identifizieren. Zudem können neu in der Industrie verwendete Substanzen identifiziert werden und deren Zuwachsraten gemessen werden, um allfällig Anpassungen der internationalen Erlasse frühzeitig auszulösen.

2.2 Stationen zur Messungen von Nicht-CO₂-Treibhausgasen in der Schweiz

An der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch werden halogenierte Treibhausgase teilweise bereits seit dem Jahr 2000 und Lachgas sowie Methan seit 2004 kontinuierlich gemessen. Diese Messungen bilden die Grundlage für die Abschätzung der schweizerischen Emissionen dieser Gase mit Hilfe von Umweltdaten (siehe Kapitel 4). Mit den neu in Beromünster installierten Messungen für Methan und Lachgas konnten die Abschätzungen dieser vor allem aus der Landwirtschaft und im Mittelland emittierten Treibhausgase erheblich verbessert werden. Abbildung 1 zeigt die Lage der Standorte Jungfraujoch und Beromünster in der Schweiz und ihre Position zum Mittelland.

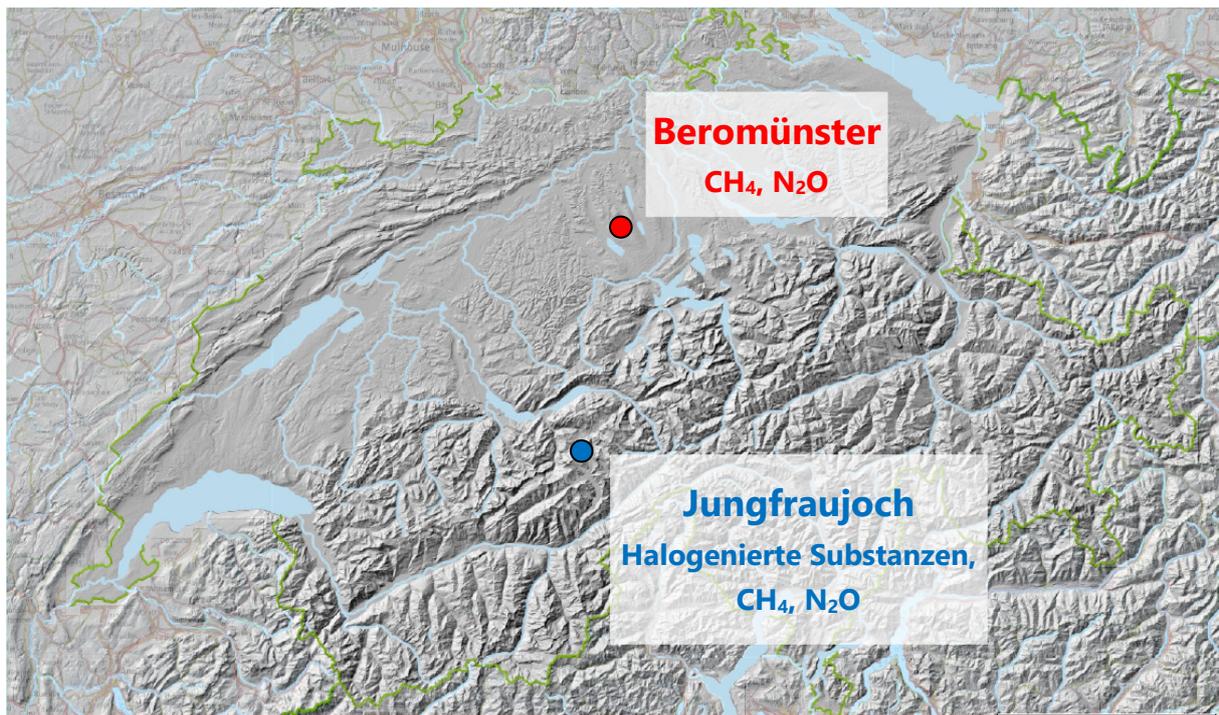


Abbildung 1: Kontinuierliche Messung von Nicht-CO₂-Treibhausgasen in der Schweiz: Halogenierte Treibhausgase, Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) an der hochalpinen Station Jungfraujoch (3580 m.ü.M) sowie Methan und Lachgas in Beromünster (797 m.ü.M) im Schweizer Mittelland.

2.2.1 Jungfraujoch

Die Forschungsstation Jungfraujoch (3580 m.ü.M.) befindet sich am nördlichen Alpenrand zwischen dem Mönch (4107 m.ü.M.) und der Jungfrau (4158 m.ü.M.). Auf Grund der erhöhten Lage ist die Station die meiste Zeit in der freien Troposphäre und damit nicht durch regionale Quellen beeinflusst. Kurzfristig gelangen jedoch durch den Transport von Luft aus tieferen Lagen anthropogene Spurengase aus schweizerischen und europäischen Quellen bis zur Höhe des Jungfraujochs.

Die Forschungsstation Jungfraujoch beherbergt die Messeinrichtung des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL), welches vom BAFU und der Empa betrieben wird. Diese Messstation erfasst mehr als 90 reaktive Gase und Treibhausgase und trägt damit zu internationalen Messprogrammen wie dem "European Monitoring and Evaluation Programme" (EMEP) der UNECE und dem "Global Atmosphere Watch" (GAW) der WMO bei. Seit Januar 2000 werden auf dem Jungfraujoch die Konzentrationen von halogenierten Spurengasen und flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (C₂- bis C₇-VOCs) kontinuierlich gemessen. Zwischen 2000 und 2008 wurden die Verbindungen ca. alle 4 Stunden mit dem Adsorption-Desorption System (ADS) aus 2 Liter Luft an einem mehrphasigen Adsorbens aufkonzentriert, thermisch desorbiert und mit einem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) analysiert. Seit 2008 werden die halogenierten organischen Verbindungen mit dem im AGAGE Netzwerk (*Advanced Global Atmospheric Gases Experiment*) entwickelten Medusa-GCMS analysiert. Bei der Medusa wird eine sich im Hochvakuum befindliche Kupferplatte auf -170 °C gekühlt. Auf der Kupferplatte sind dünne Stahlrohre fixiert, welche mit organischen Partikeln gefüllt sind, auf welchen die Luftproben aufkonzentriert werden. Durch Erhitzen werden die Substanzen desorbiert und mittels GC-MS analysiert. Die Messungen laufen vollautomatisiert, und die Daten werden für die anschliessende aufwändige Datenbearbeitung und Qualitätskontrolle an die Empa transferiert.

Die Kalibrationsskalen beziehen sich entweder auf Standards, welche im weltweiten AGAGE-Messnetz verwendet werden (SIO, Scripps Institution of Oceanography), welche vom METAS (Eidg. Institut für Metrologie) produziert werden oder von der Empa selbst hergestellt werden. Für die nichthalogenierten Kohlenwasserstoffe (VOCs) werden Standards vom NPL (National Physical Laboratory, Grossbritannien) verwendet.

Im Dezember 2020 wurde für die halogenierten Treibhausgase, zusätzlich zum Medusa-GCMS, das an der Empa entwickelte APRECON-GC-TOF-MS auf dem Jungfraujoch installiert. Dabei handelt es sich um eine Weiterentwicklung des seit 2008 am Jungfraujoch eingesetzten Medusa Systems. Einerseits wurde dabei die Aufkonzentrierungseinheit verbessert, so dass die dabei verwendete Kühlfalle schneller zwischen Aufheizen und Kühlen wechseln kann. Andererseits wird zur Analyse neu ein time-of-flight (TOF) Massenspektrometer (MS) verwendet, welches im Gegensatz zu dem bisher verwendeten Quadrupol MS alle gasförmigen Substanzen (in einem bestimmten Massen- und Siedepunktbereich) analysieren kann. Im Jahr 2021 wurden beide Systeme parallel auf dem Jungfraujoch betrieben und die dabei erhobenen Quervergleiche erlauben eine Bewertung der Qualität der neuen gegenüber den bestehenden Messungen. Dabei wurde zum grossen Teil eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Messsystemen gefunden in Bezug auf die Tages- und Monatsmittlwerte gefunden. Bei einigen der unter dem Montrealer Protokoll geregelten FCKWs, CCl₄ und 1,1,1-Trichlorethan sind die Standardabweichungen der einzelnen Messungen jedoch höher als beim bestehenden Medusa System. Die Empa führt 2022 zusammen mit dem Hersteller TOFWERK und METAS weitere Quervergleiche durch um den Grund dieser grösseren Messunsicherheit zu evaulieren.

Nebst den halogenierten Verbindungen werden auf dem Jungfraujoch auch Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) gemessen (Abbildung 25). Zusätzliche kontinuierliche CO₂-Messungen werden auf dem Jungfraujoch seit Dezember 2004 von der Abteilung für Klima- und Umweltphysik (KUP) der Universität Bern mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR) durchgeführt. Die Empa hat im Dezember 2009 parallel dazu ein Infrarotspektrometer („Cavity Ringdown Spectrometer“; CRDS) installiert, welches Messungen von CO₂ und CH₄ mit einem einzigen Gerät erlaubt. Vergleiche der Messreihen zwischen Empa und KUP erfolgten regelmässig bereits seit Beginn der parallelen Messungen und zeigen eine gute Übereinstimmung (Schibig et al., 2015). Die gute Konformität dieser CO₂-Zeitreihen erlaubte die CO₂-Messungen mit dem schnellen und präzisen CRDS Instrument fortzusetzen, ohne die Homogenität der langjährigen Zeitreihe zu gefährden.

Für CH₄ und N₂O wurden die Messungen ab 2005 quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatographen (GC-FID/ECD) und einer Zeitauflösung von 30 min durchgeführt. Mit der Installation des CRDS Spektrometers zur kombinierten Messung von CH₄ und CO₂ im Dezember 2009 wurden zusätzlich CH₄-Messungen im Sekundentakt und sehr guter Präzision möglich. Aufgrund der besseren Qualität der CH₄-Messungen mit Infrarotspektrometrie werden seit Januar 2010 diese Daten als die primäre CH₄-Datenreihe verwendet. Die CH₄-Messungen mittels Gas-Chromatographie wurden bis zum Sommer 2016 parallel zu den CRDS-Messungen weiterbetrieben, um einen mehrjährigen Vergleich der beiden Zeitreihen zu ermöglichen und eine allfällige Inhomogenität der Zeitreihe durch den Instrumentenwechsel zu vermeiden. Zudem stellten die Parallelmessungen eine weitere Qualitätskontrolle dar und erlaubten eine effiziente und schnelle Detektion von Messartefakten.

Ende 2014 wurde auch für N₂O ein Laserspektrometer („Off-Axis Integrated Cavity Output Spectrometer“; OA-ICOS) auf dem Jungfraujoch installiert, mit dem langfristigen Ziel, die semi-kontinuierliche Messung mit Gas-Chromatographie auch für Lachgas abzulösen. Die Langzeitstabilität und Eignung für den kontinuierlichen mehrjährigen Einsatz wurde von Ende 2014 bis Mitte 2016 mit Parallelmessungen evaluiert. Dabei zeigte sich, dass die laserspektrometrische Messung sowohl bei der Messpräzision als

auch in Bezug auf die Zeitauflösung dem GC-ECD überlegen ist. Deshalb wird seit 2015 die N₂O-Messung mit dem Laserspektrometer als primäre N₂O-Datenreihe verwendet und Messungen mit dem GC-ECD wurden im Sommer 2016 eingestellt.

Im Sommer 2020 wurde auf dem Grat Richtung Mönch, ca. 30 m östlich der Besucherterrasse, ein neuer stationärer Einlass und eine geheizte Einlassleitung installiert. Dieser Einlass ersetzt eine provisorische Installation, welche seit 2012 erfolgreich verwendet wurde, um nicht durch die aus der Forschungsstation entweichende verschmutzte Innenluft der Jungfrauochstation beeinflusst zu werden.

2.2.2 Beromünster

Die Messstation Beromünster wurde am ehemaligen Funkturm des Schweizer Landessenders Beromünster im Jahr 2012 von der Universität Bern im Rahmen des SNF Sinergia Projekts CarboCount CH eingerichtet. Die Station wurde mit einem PICARRO G2402 "cavity ring-down" Spektrometer (CRDS) ausgerüstet, das parallel CO₂, CH₄, H₂O und CO misst. Zusätzliche meteorologische Sensoren (Temperatur, Feuchte, Druck, Wind) wurden ebenfalls installiert (Gill MetPak II, Gill Instruments Ltd., Hampshire, United Kingdom). Diese Treibhausgasmessungen werden laufend gegen internationale Standards kalibriert (WMO X2007 für CO₂, WMO X2004 für CH₄ und WMO X2004 für CO). Die dafür verwendeten Kalibrationsgasflaschen wurden an der Empa befüllt und eingemessen. Zusätzlich zu den Kalibrationsgasen wird regelmässig ein Target Gas vermessen, welches nicht in der Kalibration verwendet wird. Letztere Messungen erlauben eine unabhängige Abschätzung der Genauigkeit des Messsystems auf <0.1 ppm für CO₂, <0.5 ppb für CH₄ und <2 ppb für CO. Der Turm verfügt über eine Gesamthöhe von 217 Metern mit Gaseinlässen und meteorologischen Instrumenten auf 5 verschiedenen Höhen über Grund (12, 45, 72, 132, 212 m).

2016 wurde der Standort Beromünster in das Messnetz des Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) aufgenommen und um diverse Messungen der Luftqualität ergänzt. Seit März 2017 werden N₂O-Messungen von der höchsten Einlasshöhe des Turms durchgeführt. Dazu wurde ein weiteres PICARRO CRDS zur parallelen Messung von N₂O und CO installiert. Analog zu den anderen Treibhausgasmessungen wurden auch für die N₂O-Messungen Kalibrationsgasflaschen befüllt, an der Empa eingemessen und an der Station als Kalibrationsgase und Target Gas verwendet. Das G5310 Spektrometer zeigte im Feld eine Genauigkeit von <0.05 ppb für N₂O und <0.1 ppb für CO. Während der ersten zwei Jahre des Betriebs traten zwei längere Unterbrüche der Messungen aufgrund von Gerätefehlern auf: von September 2017 bis Anfang November 2017 aufgrund einer defekten Pumpe der Laserkühlung und von Oktober 2018 bis Februar 2019 aufgrund eines Defekts des Detektors. Im letzteren Fall war es notwendig, das Instrument vom Hersteller in den USA reparieren zu lassen. Seit Februar 2019 liefen die Messungen ohne weiteren Unterbruch.

Zusätzlich wurde an der Station Beromünster von August 2019 bis August 2020 das gleiche Medusa GCMS Instrument wie auf dem Jungfrauoch betrieben. Diese Kampagne wurde im Rahmen einer Dissertation an der Empa durchgeführt (SNF Projekt IHALOME). Gemeinsame Emissionsabschätzungen mit dem Jungfrauoch zeigen für die meisten Substanzen eine relativ gute Übereinstimmung.

2.3 Globale Stationen zu Messung von Nicht-CO₂-Treibhausgasen

Die seit dem Jahr 2000 betriebenen kontinuierlichen Messungen der halogenierten Treibhausgase auf dem Jungfrauoch sind seit dem Jahr 2010 in das weltweite AGAGE-Messnetz integriert. AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) ist das führende Messnetz für die kontinuierliche Messung dieser klimawirksamen- und ozonabbauenden Substanzen und besteht aus 15 Stationen (Abbildung 2). Neben dem Jungfrauoch werden die halogenierten Treibhausgase in Europa an fünf weiteren Stationen

des AGAGE-Netzwerkes kontinuierlich gemessen. Die Station in Mace Head (Irland) ist eine globale Hintergrundstation im Nordwesten Europas, welche aber periodisch von Emissionen aus England und Frankreich beeinflusst wird. Die Station auf dem Monte Cimone (Italien) ist wie das Jungfraujoch eine Hochgebirgsstation (2160 m.ü.M.). Sie ist von grosser Bedeutung für die Lokalisierung und Quantifizierung von Emissionen aus Norditalien. An der neuen Station Taunus in der Nähe von Frankfurt wird in Zukunft, ähnlich wie auf dem Jungfraujoch, versucht die deutschen Quellen abzuschätzen. Die Qualität dieser mit einem TOF-MS gemessenen Daten ist jedoch momentan noch zu wenig gut, um sie gemeinsam mit den anderen europäischen Stationen in den untenstehenden Abbildungen zu zeigen. Zusätzlich werden die halogenierten Treibhausgase in Ny-Ålesund (Spitzbergen) gemessen. Diese Station ist wichtig zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration in der nördlichen Hemisphäre. In den letzten Jahren wurden in Deutschland die Station Taunus und in England die Station Tacolneston neu als zusätzliche Messorte in das AGAGE System eingefügt. Diese beiden neuen Stationen erlauben in den jeweiligen Ländern eine bessere regionale Emissionsabschätzung.

Neben dem weltweiten AGAGE Messnetz betreibt die NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA) ebenfalls ein weltweites Netz zur Messung der Nicht-CO₂-Treibhausgase. Dabei werden in wöchentlichem Abstand Luftproben in Gaskanistern gesammelt und anschliessend in einem zentralen Labor analysiert werden.

Beide Messnetze betreiben einen intensiven Austausch mit dem Vergleich der Messungen und mit gemeinsamen wissenschaftlichen Publikationen. Weitere Informationen über die Messnetze finden sich auf den jeweiligen Webseiten von AGAGE (<https://agage.mit.edu>) und NOAA (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd>).

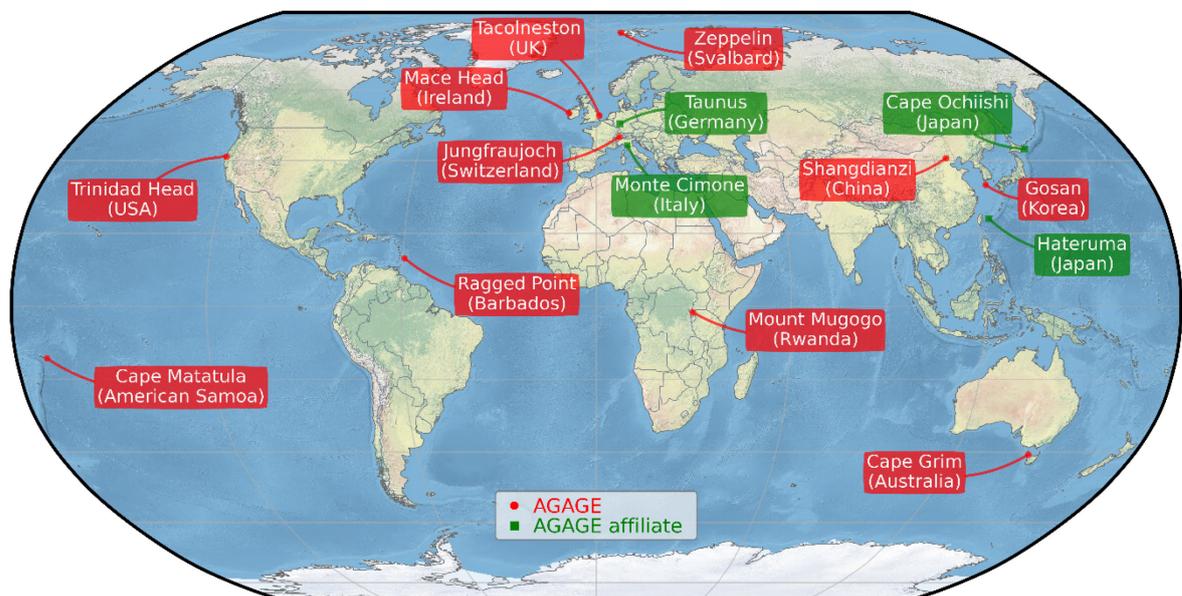


Abbildung 2: Weltweite kontinuierliche Messungen zur Analyse der Nicht-CO₂-Treibhausgase innerhalb von AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) und der assoziierten Messstationen.

Neben den halogenierten Substanzen werden im Projekt ICOS-CH kontinuierliche Messungen der Treibhausgase Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) auf dem Jungfraujoch durchgeführt. Diese Aktivitäten sind Bestandteil des europäischen Forschungsinfrastruktur-Projektes ICOS (Integrated

Carbon Observation System), welches mit Hilfe von Messungen die Quantifizierung und das Verständnis der Treibhausgas-Bilanz in Europa unterstützt.

Die auf Messungen basierenden Emissionsabschätzungen innerhalb von CLIMGAS-CH erlauben die Erfolgskontrolle der Massnahmen zur Einhaltung von internationalen Vereinbarungen im Bereich der Klimagase und ozonabbauender Substanzen, wie sie unter anderem auch in dem neuen IG³IS Projekt der WMO vorgesehen sind.

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

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

2.4 Ansätze für die Modellierung der Emissionen

Die Messung der Konzentrationen in der Luft können in Kombination mit atmosphärischen Transportmodellen dazu verwendet werden Emissionen von den gemessenen Substanzen abzuschätzen. Dabei wird der Ursprung von Verschmutzungsereignissen mit Hilfe der Modelle nachverfolgt und anschliessend die Emissionen quantitativ abgeschätzt.

Für die Abschätzung der Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase wird die in den vorhergehenden HALCLIM Projekten entwickelte Tracer-Ratio Technik benutzt (siehe Abschnitt 7.3). Dabei werden die Emissionen an Tagen mit dominanter Beeinflussung von Schweizer Quellen auf dem Jungfrau-joch mit Hilfe von gleichzeitig gemessenen Konzentrationen von CO und den Emissionen aus dem Schweizer CO Inventar abgeschätzt. Die Methode wird laufend verbessert, so wird zukünftig die Identifizierung geeigneter Situationen mit hoher Verweildauer der Luftmassen über der Schweiz mit Hilfe hochaufgelöster FLEXPART-COSMO Simulationen erfolgen. Diese ergänzenden und verfeinerten Methoden werden jeweils gegenüber der ursprünglichen CO-Tracer Methode evaluiert.

Für die Abschätzung europäischer Emissionen der halogenierten Treibhausgase werden die Messungen am Jungfrau-joch mit denjenigen in Mace Head (Irland) und Monte Cimone (Italien) kombiniert. Zur Berechnung der Sensitivität dieser Messstationen gegenüber europäischen Quellen wird weiterhin das Lagrangesche Transportmodell FLEXPART-ECMWF eingesetzt.

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

Für die Interpretation der Messdaten und für die Bestimmung der Quellen durch inverse Methoden wurden zwei unabhängige Modellsysteme entwickelt, die beide auf dem numerischen Wettervorhersagemodell COSMO der MeteoSchweiz aufbauen, den atmosphärischen Transport jedoch entweder in einem Eulerschen oder in einem Lagrangeschen Rahmen behandeln. Die Empa setzt für die inverse Modellierung vorwiegend das von ihr entwickelte Modell FLEXPART-COSMO ein. Dieses wird standardmässig mit den stündlichen Analysefeldern der operationellen COSMO Simulationen der MeteoSchweiz auf eine Auflösung von ca. 7 km x 7 km durchgeführt (COSMO7).

Die Methanmessungen aus CarboCount CH wurden in zwei durch das BAFU finanzierten Zusatzprojekten detaillierter untersucht. Das Hauptziel der Projekte war eine qualitativ hochwertige Abschätzung

der Schweizer Methanemissionen mittels inverser Modellierung und damit eine unabhängige Überprüfung des nationalen Treibhausgasinventars. Zusätzlich wurde die Inversionsmethode in einem weiteren Zusatzprojekt für die Bestimmung von Lachgasemissionen um die Möglichkeit erweitert, Emissionen nach Sektoren und mit höherer zeitlicher Auflösung statt räumlich aufgelöst zu bestimmen.

Ab 2020 werden anfänglich mit Hilfe von Messungen in der Schweiz und anschliessend auch unter Einbezug von anderen globalen AGAGE Stationen, jährlich die globalen Emissionen aller im Kigali Amendment enthaltenen HFKWs abgeschätzt. Dieser "Kigali-Index" wurde in einem zusätzlichen Projekt von der Empa mit Unterstützung des BAFU entwickelt. Die zeitliche Entwicklung der Emissionen der im Kigali Amendment enthaltenen HFKWs kann dazu verwendet werden, das globale "phase-down" des Gebrauchs und der Produktion dieser Stoffe langfristig zu überprüfen.

3. Kontinuierliche Treibhausgas-Messungen in der Schweiz

3.1 Halogenierte Gase

In diesem Abschnitt werden zuerst die Messungen der halogenierten Gase auf dem Jungfraujoch bezüglich Konzentrationen und Trends analysiert. Anschliessend werden die Messungen auf dem Jungfraujoch mit denjenigen der übrigen drei europäischen Stationen diskutiert, welche ebenfalls Teil des AGAGE Netzwerks sind.

3.1.1 Konzentrationen und Trends auf dem Jungfraujoch

In Tabelle 1 sind die auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Treibhausgase, deren Hintergrundkonzentrationen und ihre Veränderungen in den letzten 4 Jahren (2018-2021) aufgeführt. Zusätzliche Informationen wie die atmosphärische Lebensdauer, das Treibhausgaspotential über 100 Jahre (GWP100, im Folgenden GWP) und deren Verwendung sind zur Einschätzung der Bedeutung der Substanzen angegeben.

Die grössten absoluten atmosphärischen Anstiegsraten sind weiterhin bei den HFKW zu verzeichnen, ihre relativen Anstiegsraten liegen nun aber hinter den HFOs an zweiter Stelle. Die Kältemittel HFKW-32 und HFKW-125 steigen mit durchschnittlich 15 %/Jahr, beziehungsweise mit 11 %/Jahr an, aber auch die Anstiegsraten von HFKW-134a (5 %/Jahr) und HFKW-143a (7 %/Jahr) sind markant. HFKW-134a ist das HFKW, mit der am deutlich höchsten Konzentrationen von ca. 129 ppt (pmol mol^{-1}). Die beiden Schäumungsmittel HFKW-245fa und HFKW-365mfc steigen immer noch mit 5% bzw. 2% pro Jahr an, allerdings hat sich dieser Anstieg beim HFC-365mfc in den letzten Jahren stark reduziert. HFC-365mfc und HFKW-152a sind die beiden ersten HFCs, für welche sich eine Stabilisierung in der Atmosphäre abzeichnet. Das sehr langlebige HFKW-23 mit einem GWP (100 Jahre) von 12'400 wächst weiterhin mit einer mittlerweile relativ konstanten Rate von fast 3.5 %/Jahr und hat 35 ppt überschritten. Diese Substanz entsteht vor allem als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Herstellung von HFCKW-22 und neu wird auch eine Bildung beim atmosphärischen Abbau von HFOs diskutiert, welche aber noch nicht bewiesen ist. Globale Bemühungen zur Reduktion dieses Nebenprodukts – seit 2019 verstärkt auch über die Verpflichtungen unter dem Montrealer Protokoll und dessen Kigali Amendment – sollten zu einem geringeren Wachstum führen. Die faktische Einstellung der CDM (Clean Development Mechanism) Instrumente im Kyoto-Protokoll hat jedoch zu einem Wiederanstieg der globalen Emissionen geführt. Das ebenfalls langlebige HFKW-236fa, welches als Feuerlöschmittel und in Spezialkühlungen eingesetzt wird, verzeichnet in den letzten Jahren ein beschleunigtes jährliches Wachstum (ca. 0.02 ppt, 7 %). Regionale Verschmutzungsereignisse an den europäischen Stationen fehlen für diese Substanz, was darauf hinweist, dass ihre Verwendung in Europa gering ist.

Für die extrem langlebigen perfluorierten Verbindungen SF_6 , PFKW-116, PFKW-218 und PFKW-318 ist bei den Hintergrundkonzentrationen ein relativer Anstieg von mehreren Prozent pro Jahr festzustellen. Den absolut gesehen grössten Anstieg weist jedoch mit 1 ppt/Jahr CF_4 auf. Die Konzentrationen der langlebigen C_4F_{10} und C_6F_{14} , beides Produkte der Elektronikindustrie, sind relativ niedrig (0.22 ppt und 0.33 ppt). Die jährlichen Anstiegsraten dieser langlebigen Substanzen (atmosphärische Lebensdauern von 2600 und 3200 Jahren) sind jedoch ebenfalls im Prozentbereich. Für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF_6 zeigte sich in den letzten Jahren global ein konstantes Wachstum. Aufgrund der Langlebigkeit und des sehr hohen GWPs (23'500) sind Bestrebungen im Gange, SF_6 durch weniger klimawirksame Substanzen zu ersetzen.

Bei den FCKW sind die Auswirkungen des Verbots durch das Montrealer Protokoll weiterhin sichtbar. Die drei Substanzen mit den höchsten atmosphärischen Konzentrationen (FCKW-11, -12, -113) zeigen,

eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme. FCKW-12 auf dem Jungfraujoch ist 2020 erstmalig unter 500 ppt gesunken. Die sehr langlebigen FCKW-114 und FCKW-115 (Lebensdauer 189, resp. 540 Jahre) steigen in der Atmosphäre wieder an, FCKW-114 seit etwa 2020 (0.02 %/Jahr) und FCKW-115 seit 2016 (0.5 %/Jahr). Der Grund dafür ist unklar, es wird vermutet, dass sie als Zwischenprodukte bei der HFCKW Produktion aus den Produktionsanlagen lecken. Auch beim FCKW-13 (Lebensdauer 640 Jahre) ist erstaunlicherweise immer noch ein jährlicher Anstieg von 0.9 % vorhanden.

Bezüglich der Reduktion des totalen Chlorgehalts in der Atmosphäre (als Indikator für den stratosphärischen Ozonabbau) nehmen seit einigen Jahren FCKW-11 und FCKW-12 die wichtigsten Rollen ein. Für diese beiden Substanzen werden globale Emissionen von immer noch 50 – 100 kt/Jahr abgeschätzt und es existieren messbare Unterschiede zwischen der Nord- und der Südhemisphäre, was auf immer noch bedeutende Quellen in der Nordhemisphäre hinweist. Diese Quellen stiegen zwischen 2013 und 2018 für FCKW-11 wieder an mit dem Schwerpunkt der neuen Emissionen aus Ostasien. Diese neuen Emissionen, welche auf neuer illegaler Produktion beruhten, konnten danach wieder reduziert werden, unter anderem aufgrund eines Massnahmenpakets, welches die Vertragsparteien des Montrealer Protokolls gemeinsam verabschiedet haben. Für die anderen FCKW sind innerhalb der Messunsicherheit keine interhemisphärischen Gradienten mehr feststellbar.

Das ebenfalls im Montrealer Protokoll enthaltene 1,1,1-Trichlorethan zeigt weiterhin sinkende Konzentrationen in der Atmosphäre. Die globalen Emissionen haben in den letzten Jahren stark abgenommen – vor allem auch wegen vorgezogenen Verbrauchsverbots in einigen wichtigen Entwicklungsländern (gemäss Artikel 5 des Montrealer Protokolls). Allerdings sind auf dem Jungfraujoch wieder vermehrt Verschmutzungsereignisse gemessen worden, welche auf eine neue Quelle in Westeuropa hinweisen. Für Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) sind weltweit immer noch beträchtliche Emissionen von über 30 kt/Jahr vorhanden, welche zu einem grossen Teil in China lokalisiert sind. Die Konzentrationen des in der Schädlingsbekämpfung eingesetzten Methylbromids (CH_3Br) sind weiterhin abnehmend. Das in gewissen Anwendungsbereichen von CH_3Br als Ersatz verwendete Sulfurylfluorid (SO_2F_2) steigt dagegen mit ca. 4 %/Jahr an.

Die hauptsächlich als Feuerlöschmittel eingesetzten Halone H-1301, H-1211 und H-2402 sind ebenfalls im Montrealer Protokoll reglementiert. H-1211 und H-2402 haben während mehr als 10 Jahre schon stetig abgenommen, aber für H-2402 haben sich die Konzentrationen in den letzten zwei Jahren stabilisiert, was auf neue Emissionen hindeutet, bei H-1301 (ca. 65 Jahre Lebensdauer) ist nun in den letzten ca 8 Jahren auch eine Stabilisierung eingetreten.

Die HFCKW-22 und -141b steigen in der Atmosphäre weiter an (mit 1.4% bzw. 0.1% pro Jahr), ersteres allerdings nur noch sehr gering. Für HFCKW-141b nahmen die Anstiegsraten nach einer Phase erhöhten Wachstums (2006 – 2013) wieder ab. Allerdings scheint dieser Trend in den letzten zwei Jahren wieder eine abrupte Wendung genommen zu haben, mit global ansteigenden Konzentrationen, welche auf eine neue signifikante Quelle hinweisen. HFCKW-142b hat einen Wendepunkt erreicht und zeigt mit etwa 22.6 ppt eine erste Reduktion in der Atmosphäre. Das in der Atmosphäre in geringeren Mengen auftretende HFCKW-124 ist global weiterhin abnehmend, allerdings in den letzten zwei Jahren weniger stark als erwartet. Neu werden im AGAGE auch HFCKW-133a und HFCKW-132b gemessen, dessen Konzentrationen sich auf ca. 0.5 ppt und 0.2 ppt belaufen, letzteres verzeichnet einen relativ starken Anstieg in der Atmosphäre (7 %/Jahr).

	Chemische Formel	Hintergrund ^{e)} Ende 2020 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2017– 12/2020 ^{b)}		Atmosphärische Lebensdauer ^{a)} [Jahre]	Treibhausgas-po- tential GWP (100 Jahre) ^{f)}	Verwendung	Protokolle: Kyoto (KP) Montrealer (MP)
			[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
PFKW SF₆ und NF₃								
Tetrafluormethan	CF ₄	88.5	0.98	1.1	50000	6630	z.T. geogen, Aluminiumindustrie	KP
Perfluorethan, PFKW-116	CF ₃ CF ₃	5.15	0.10	1.9	10000	11100	Leiterplattenindustrie	KP
Octafluorpropan, PFKW-218	CF ₃ CF ₂ CF ₃	0.74	0.018	2.6	2600	8900	Leiterplattenindustrie	KP
Octafluorcyc.butan, PFKW-318	CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂	1.97	0.073	4.0	3200	9540	Leiterplattenindustrie	KP
Decafluorbutan, C ₄ F ₁₀	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₃	0.22	0.008	4.1	2600	7000	Leiterplattenindustrie	KP
Perfl.hexan, C ₆ F ₁₄ , PFKW-51-14	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	0.33	0.003	0.8	3100	7910	Leiterplattenindustrie	KP
Schwefelhexafluorid	SF ₆	11.1	0.38	3.6	3200	23500	Elektr. Isolator, Mg-Industrie	KP
Stickstofftrifluorid	NF ₃	2.90	0.26	10.9	500	16100	Elektronikindustrie	KP
HFKW								
HFKW-23	CHF ₃	36.0	1.2	3.6	222 (228)	12400	Nebenprodukt HFCKW 22 Prod.	KP/MP
HFKW-32	CH ₂ F ₂	36.0	4.1	14.9	5.2 (5.4)	677	Kältemittel	KP/MP
HFKW-125	CHF ₂ CF ₃	41.7	3.8	11.0	28.2 (31)	3170	Kältemittel	KP/MP
HFKW-134a	CH ₂ FCF ₃	129	6.0	5.1	13.4 (14)	1300	Kältemittel, Schäumung	KP/MP
HFKW-143a	CF ₃ CH ₃	29.6	1.7	6.6	47.1 (51)	4800	Kältemittel	KP/MP
HFKW-152a	CH ₃ CHF ₂	10.6 ^{c)}	0.2	2.2	1.5 (1.6)	138	Schäumung	KP/MP
HFKW-365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	1.33	0.03	2.0	8.7	804	Schäumung, Lösemittel	KP/MP
HFKW-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	2.17	0.17	9.2	38.9 (36)	3350	Feuerlöscher, Spray, Schäumung	KP/MP
HFKW-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	3.85	0.18	5.2	7.7 (7.9)	858	Schäumung	KP/MP
HFKW-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	0.24	0.015	7.3	242	8060	Feuerlöscher, Kältemittel	KP/MP
HFKW-43-10mee	CF ₃ CHFCHFCF ₂ CF ₃	0.32	0.005	1.6	16.1	1650	Reinigungsmittel in Elektroindustrie	KP/MP
FCKW								
FCKW-11	CCl ₃ F	221	-2.3	-1.0	45 (52)	4460	Schaumstoffe, Sprays	MP
FCKW-12	CCl ₂ F ₂	496	-3.8	-0.8	100 (102)	10200	Kältemittel	MP
FCKW-13	CClF ₃	3.3	0.03	0.91	640	13900	Kältemittel	MP
FCKW-113	CCl ₂ FCClF ₂	68.6	-0.58	-0.82	85 (93)	5820	Lösemittel, Elektroind.	MP
FCKW-114	CClF ₂ CClF ₂	16.3	0.003	0.02	190 (189)	8590	Kältemittel	MP
FCKW-115	CF ₃ CClF ₂	8.78	0.05	0.52	1020 (540)	7670	Kältemittel	MP
Halone								
H-1301	CBrF ₃	3.15	-0.05	-1.6	65 (72)	6290	Feuerlöschmittel	MP
H-1211	CBrClF ₂	3.40	-0.02	-0.7	16	1750	Feuerlöschmittel	MP
H-2402	C ₂ Br ₂ F ₄	0.394	-0.003	-0.8	20 (28)	1470	Feuerlöschmittel	MP
HFCKW								
HFCKW-22	CHClF ₂	259	1.5	0.6	11.9	1760	Kältemittel, Schäumung	MP
HFCKW-124	CF ₃ CHClF	0.94	-0.03	-3.2	5.9	527	Kältemittel	MP
HFCKW-141b	CH ₃ CFCl ₂	26.2	0.13	0.48	9.2 (9.4)	782	Schäumung, Lösemittel	MP
HFCKW-142b	CH ₃ CF ₂ Cl	22.6	-0.21	-0.92	17.2 (18)	1980	Schäumung	MP
HFCKW-132b	CH ₂ ClCClF ₂	0.18	0.012	7.7	3.5	320	Zwischenprodukt HFKW Herstellung	MP
HFCKW-133a	CF ₃ CH ₂ Cl	0.52	0.00	0.0	4.5	380	Zwischenprodukt HFKW Herstellung	MP

	Chemische Formel	Hintergrund ^{e)} Ende 2020 [ppt]	Änderung Hintergrundkonz. 1/2017– 12/2020 ^{b)}		Atmosphärische Lebensdauer ^{a)} [Jahre]	Treibhausgas-potential GWP (100 Jahre) ^{f)}	Verwendung	Protokolle: Kyoto (KP) Montrealer (MP)
			[ppt/Jahr]	[%/Jahr]				
Halogenierte Substanzen								
1,1,1-Trichlorethan	CH ₃ CCl ₃	1.3	-0.22	-13	5.0	160	Lösemittel	MP
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	75.1	-0.98	-1.3	26 [32]	1730	Lösemittel	MP
Methylbromid	CH ₃ Br	6.8 ^{c)}	-0.03	-0.4	0.8	2	z.T. biogen, Begasungsmittel	MP
Methylchlorid	CH ₃ Cl	545 ^{c)}	1.3	0.23	1.0	12	z.T. biogen	—
Methyliodid	CH ₃ I	0.35	0.038	13.6	~0.02		Biogen	—
Chloroform	CHCl ₃	12.0 ^{c)}	-0.3	-2.2	0.4	16	Lösemittel, z.T. biogen	—
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	73.5 ^{c)}	4.2	6.3	0.4	9	Lösemittel	—
Trichlorethen, TCE	CCl ₂ CHCl	0.30 ^{c)}	0.04	17	~0.05		Lösemittel	—
Tetrachlorethen, PER	CCl ₂ CCl ₂	2.4 ^{c)}	0.05	2.2	0.4		Lösemittel	—
Dibrommethan	CH ₂ Br ₂	1.1 ^{c)}	0.013	1.2	0.3	1	Biogen	—
Bromoform	CHBr ₃	1.3 ⁱ⁾	-0.08	-5.2			Biogen	—
Narkosegase^{g)}								
Halothan (H-2311)	CF ₃ CHClBr	0.005	-0.002	-19	1.0	50	Narkosegas	—
Desfluran	CF ₃ CHFOCHF ₂	0.35	0.00	0.0	14	2540	Narkosegas	—
Sevofluran	(CF ₃) ₂ CHOCH ₂ F	0.25	0.008	3.3	1.1	130	Narkosegas	—
Isoflurane	CF ₃ CHClOCHF ₂	0.15	0.005	3.6	3.2	510	Narkosegas	—
Kurzlebige HFO/HCFO^{h)}								
HFO-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	0.080 ⁱ⁾	0.020 ⁱ⁾	48 ⁱ⁾	11–16 Tage	<4.5	Kältemittel	—
HFO-1234ze(E)	t-CF ₃ CH=CHF	0.12 ⁱ⁾	0.026 ⁱ⁾	38 ⁱ⁾	15–19 Tage	<7.5	Schäumung, Kältemittel	—
HCFO-1233zd(E)	t-CF ₃ CH=CHCl	0.22 ⁱ⁾	0.044 ⁱ⁾	33 ⁱ⁾	26–46 Tage	<14	Lösemittel, Schäumung, Kältemittel	—
Sonstige								
Sulfurylfluorid	SO ₂ F ₂	2.95	0.1	4.2	36	4090	Begasungsmittel, CH ₃ Br Ersatz	—

Tabelle 1: Charakteristika der halogenierten Treibhausgase, die auf dem Jungfrauoch gemessen werden.

- a) Die Lebensdauer ist definiert als Gesamtreservoir einer Substanz im quasistationären Gleichgewicht in der Atmosphäre (Tonnen) über der mittleren globalen Senke (Tonnen/Jahr) (Myhre and Shindell, 2013). Werte in runden Klammern sind ein Update aus SPARC (2013). Werte in eckigen Klammern sind ein Update aus WMO/UNEP Ozone Assessment (2018)
- b) Prozentuale Veränderungen sind auf die Mittelwerte der Konzentrationen für die 4-Jahresperiode auf dem Jungfrauoch bezogen.
- c) Substanzen mit starken saisonalen Zyklen.
- d) Anstiegsraten basieren auf kürzerem Datensatz (für den Bericht 2021 auf keine Substanz anwendbar).
- e) Nordhemisphäre (AGAGE).
- f) Die Werte der hier angegebenen GWPs entsprechen denjenigen, welche im IPCC 5th AR publiziert wurden. Für die Berechnung der CO₂-Äquivalente der Schweizer Emissionen wurden GWPs verwendet, welche im IPCC 4th AR publiziert wurden und welche auch für die zweite Verpflichtungsperiode des Kyoto-Protokolls bindend sind (2013-2020).
- g) Narkosegase: Lebenszeiten und GWPs aus Referenzen in Vollmer et al. (2015b).
- h) Hydrofluoroolefine (HFO, kurzlebige HFVK): Lebenszeiten und GWPs aus Referenzen in Vollmer et al. (2015a).
- i) Basierend auf dem jährlichen Median der Messungen auf dem Jungfrauoch.

3.1.2 Hydrofluorkohlenwasserstoffe (HFKW) in Europa

In Abbildung 3 und Abbildung 4 sind die Konzentrationsverläufe der beiden Kältemittel HFKW-134a und HFKW-125 an den vier europäischen AGAGE Stationen dargestellt. Während HFKW-125 praktisch nur in Mischungen in stationären Klimaanlage eingesetzt wird (z.B. als Teil von R-404A), stammen die Emissionen von HFKW-134a zusätzlich auch aus dessen Verwendung als Kältemittel in Auto-Klimaanlagen. Beide Substanzen weisen grosse jährliche Anstiege auf (11 %/Jahr für HFKW-125 und 5 %/Jahr für HFKW-134a). Emissionen aus Europa werden an allen drei kontinentalen Hintergrundstationen (Jungfraujoch, Mace Head, Monte Cimone) erfasst. In Ny-Alesund auf Spitzbergen sind hingegen praktisch keine regionalen Quellen sichtbar und der Verlauf entspricht der Hintergrundkonzentration in der Nordhemisphäre.

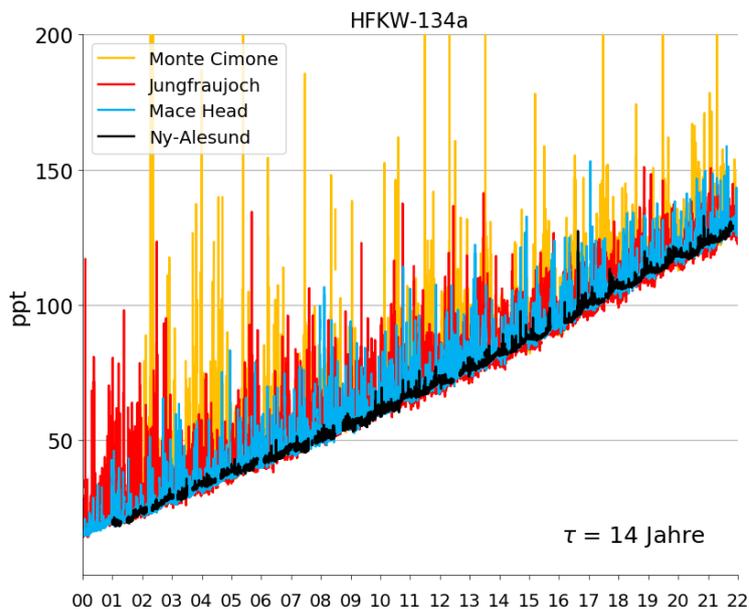


Abbildung 3: Zeitreihen von HFKW-134a an vier europäischen Hintergrundstationen.

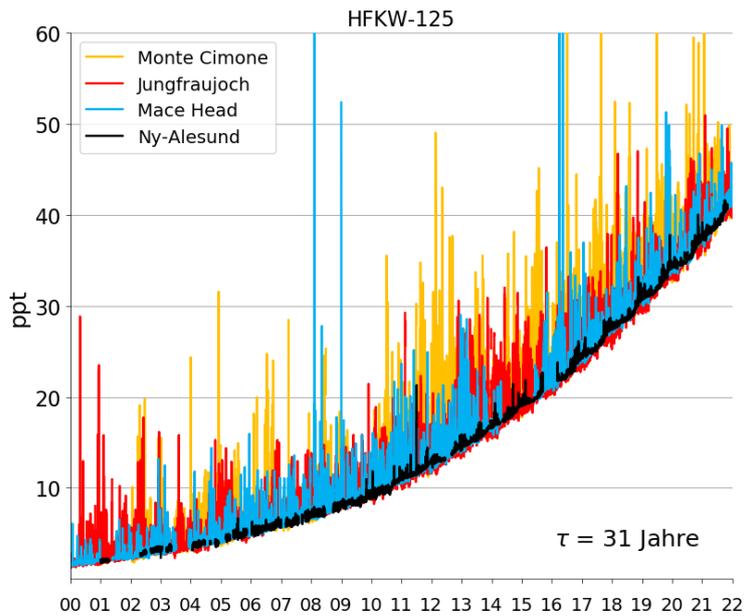


Abbildung 4: Zeitreihen von HFKW-125 an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-143a und HFKW-32 werden mehrheitlich (zusammen mit HFKW-125 und HFKW-134a) in Kältemittel-Mischungen eingesetzt (z.B. in R-407C, R-410A). HFKW-143a zeigt einen stabilen Anstieg und die Spitzenkonzentrationen in Mace Head, auf dem Jungfraujoch und in Monte Cimone sind ähnlich ausgeprägt, was auf eine relativ ausgeglichene Verteilung der europäischen Quellen hinweist (Abbildung 5). Für das HFKW-32 findet sich eine Zunahme der jährlichen Anstiegsrate. Diese Substanz wird wegen ihrem relativ kleinen GWP von 680 vermehrt in Kältemittel-Mischungen eingesetzt und zeigt die höchsten Konzentrationen an der italienischen Station Monte Cimone (Abbildung 6).

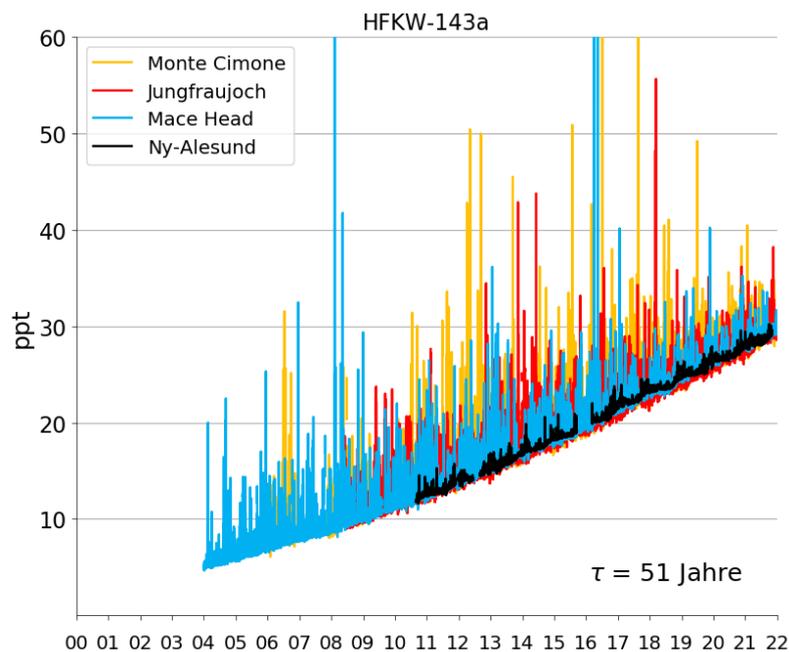


Abbildung 5: Zeitreihen von HFKW-143a an vier europäischen Hintergrundstationen.

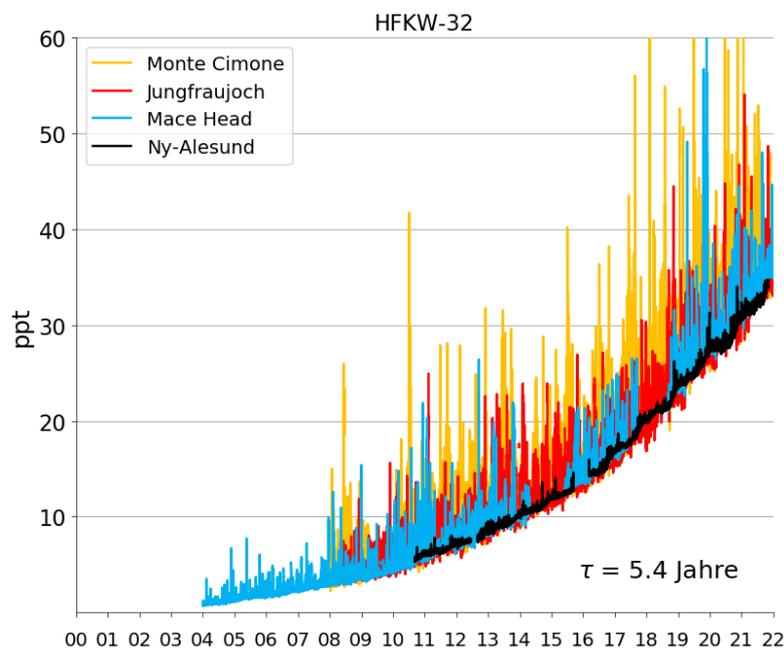


Abbildung 6: Zeitreihen von HFKW-32 an vier europäischen Hintergrundstationen.

HFKW-152a (Abbildung 7) wurde vor allem zur Herstellung von Isolationsschäumen eingesetzt. Seit 2011 findet bei abnehmenden Spitzenereignissen in Europa nur eine kleine globale Zunahme der Konzentrationen statt. Gut sichtbar ist die saisonale Schwankung mit tieferen Werten im Sommer, welche in der erhöhten Konzentration des OH-Radikal im Sommer begründet ist. Die relativ schnelle Reaktion von HFKW-152a mit dem OH-Radikal resultiert in einer relativ kurzen atmosphärischen Lebensdauer von nur 1.5 Jahren. Europäische Emissionen von HFKW-152a stammten in den letzten Jahren mehrheitlich aus Italien, welche aber in den letzten Jahren ebenfalls abnehmen (siehe Abbildung 47). Die kurze Lebensdauer und eine weltweit langsam abnehmende Verwendung haben in den letzten Jahren zu einer Stabilisierung der Konzentrationen geführt. Es könnte jedoch zu einem erneuten Anstieg in der Zukunft kommen, da HFKW-152a wegen seinem kleinen GWP in der EU vermehrt wieder als Treibmittel in Spraydosen eingesetzt werden könnte (in der Schweiz verboten).

HFKW-365mfc (Abbildung 8) wird als Schäumungsmittel eingesetzt. Es dient in Europa vor allem als Ersatz für HFCKW-141b. Die ersten Messungen weltweit wurden auf dem Jungfraujoch 2003 durchgeführt. In den Jahren 2005-2006 wurden in Mace Head relativ hohe Spitzenwerte gemessen, welche anschliessend zurückgegangen sind. Die anfänglich konstante Zunahme der Hintergrundkonzentration hat sich in den letzten Jahren abgeschwächt und die Substanz weist im Moment eine relative stabile Hintergrundkonzentration auf.

HFKW-245fa (Abbildung 8) wird ebenfalls als Ersatz von HFCKW-141b in der Herstellung von Schaumstoff eingesetzt. Es ist weniger feuergefährlich als HFKW-365mfc und deshalb laut Industrieangaben beliebter bei den Schaumstoffherstellern. Sein globaler Anstieg beträgt ca. 5 %/Jahr.

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

Das sehr langlebige HFKW-236fa (Abbildung 9), welches nur in Nischenprodukten in Kühlungen und Feuerlöschern verwendet wird, ist in 10-mal geringeren Konzentrationen als die anderen HFKW in der

Atmosphäre vorhanden. Ab dem Jahr 2011 ist jedoch ein konstanter Anstieg der Hintergrundkonzentration zu beobachten. Obwohl die Konzentration und der absolute Anstieg vergleichsweise klein sind, sind sie trotzdem nicht unerheblich, da diese Substanz eine atmosphärische Lebensdauer von über 220 Jahren aufweist und damit ein starkes Akkumulationspotential besitzt. Sporadische Spitzenkonzentrationen in Mace Head und auf dem Jungfraujoch weisen auf nicht kontinuierliche Quellen hin. Diese sind jedoch in den letzten Jahren nicht mehr aufgetreten.

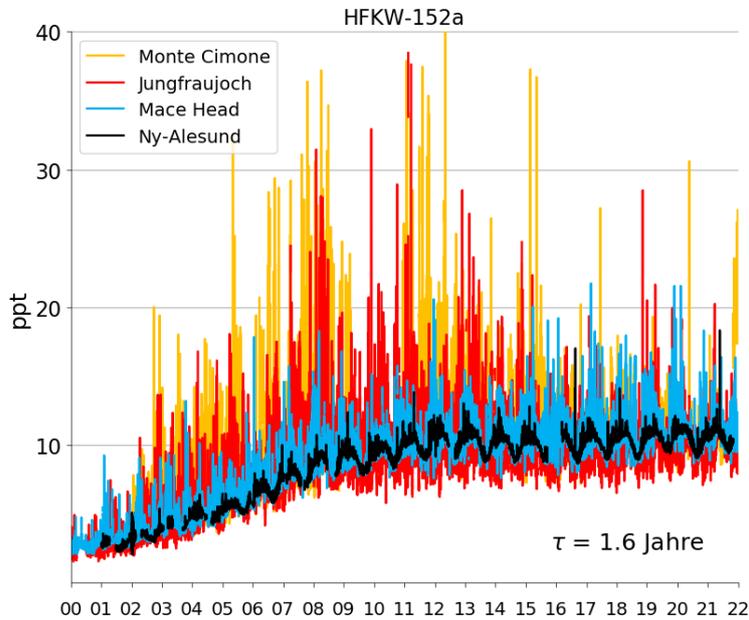


Abbildung 7: Zeitreihen von HFKW-152a an vier europäischen Hintergrundstationen

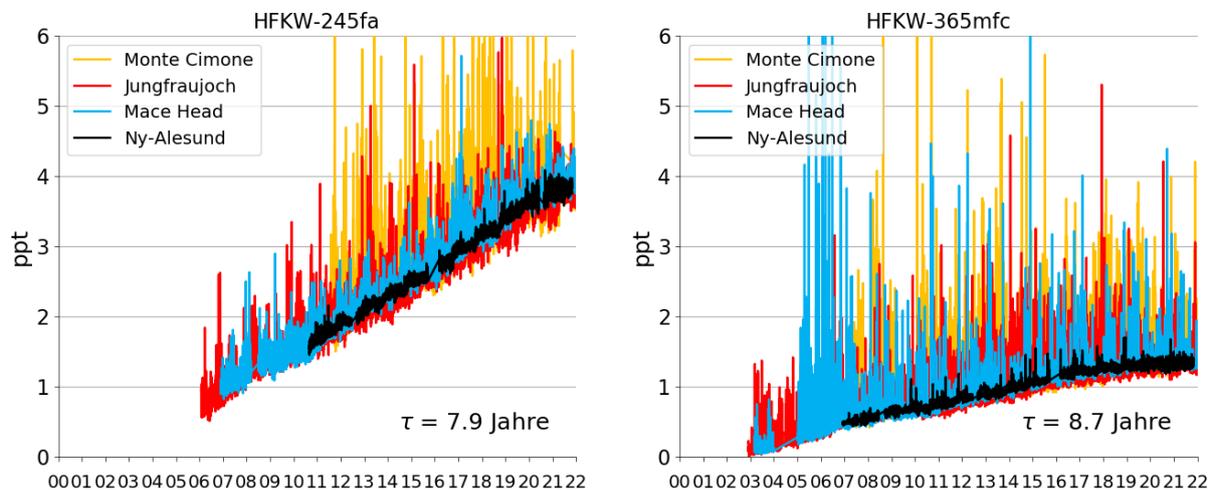


Abbildung 8: Zeitreihen von HFKW-245fa und HFKW-365mfc und an vier europäischen Hintergrundstationen.

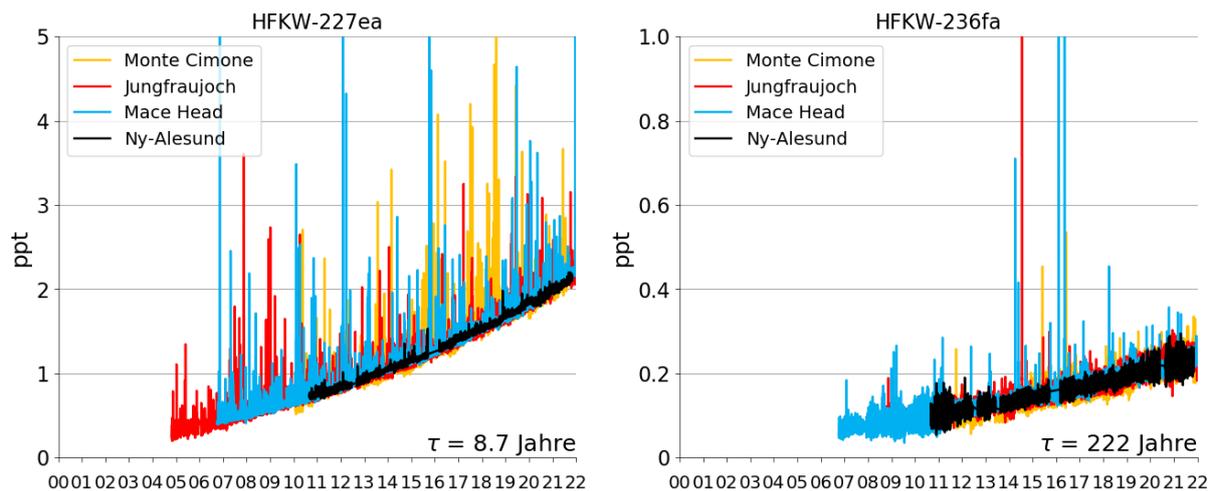


Abbildung 9: Zeitreihen der HFKW-227ea und -236fa an vier europäischen Hintergrundstationen.

Das Lösungsmittel HFKW-43-10mee wird an drei europäischen Stationen gemessen und es steigt global mit 1.6 %/Jahr an (Abbildung 10). Auf Jungfraujoch werden nur sehr selten Verschmutzungsereignisse gemessen, während die Station Mace Head in der frühen Messperiode einige ausgeprägte Ereignisse verzeichnete. Diese Messdaten deuten darauf hin, dass HFKW-43-10mee in Europa keine grosse Verwendung hat. In der Schweiz sind Lösungsmittel mit diesem Stoff nicht zulässig.

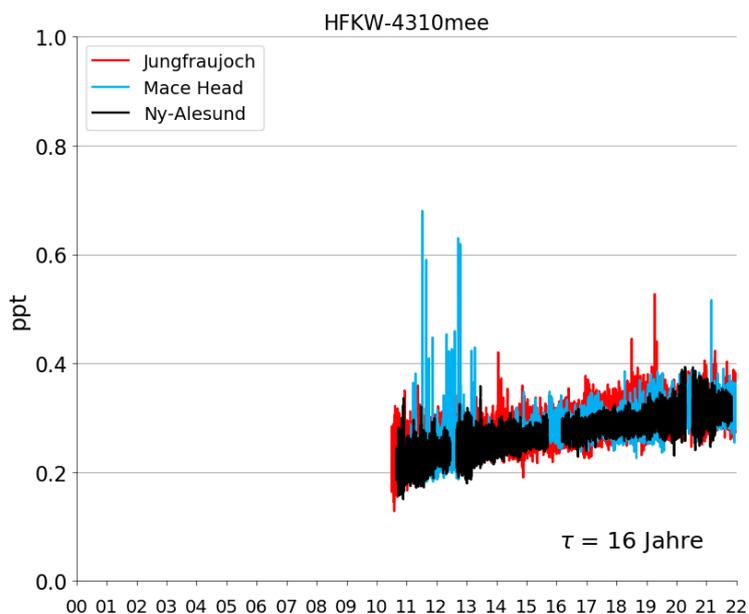


Abbildung 10: Zeitreihen von HFKW-43-10mee auf dem Jungfraujoch, Ny-Alesund und in Mace Head.

HFKW-23 weist auf dem Jungfraujoch und allen anderen weltweiten Stationen einen kontinuierlichen Anstieg der Hintergrundkonzentration auf (Abbildung 11). HFKW-23 stammt zum grossen Teil aus der Produktion von HFKW-22, wo es durch eine sogenannte Überfluorierung als Nebenprodukt der folgenden Reaktion entsteht:



Die auf dem Jungfraujoch auftretenden Spitzenereignisse sind in den letzten Jahren weniger häufig als zuvor und stammen fast ausschliesslich aus einer einzigen HFCKW-22 Produktionsanlage in Norditalien.

Die europäischen Produktionsanlagen sind eigentlich alle mit einer thermischen Nachverbrennung ausgerüstet, welche den Grossteil des gebildeten HFCKW-23 zerstören. Trotzdem gelangt der Stoff teilweise in die Atmosphäre, wo er wegen seinem hohen Treibhausgaspotential ($GWP=12'400$) eine Wirkung auf das Klima hat. Trotz diesen Massnahmen ist die globale Konzentration dieser Substanz immer noch stetig ansteigend, was vor allem durch grosse Emissionen in China bewirkt wird.

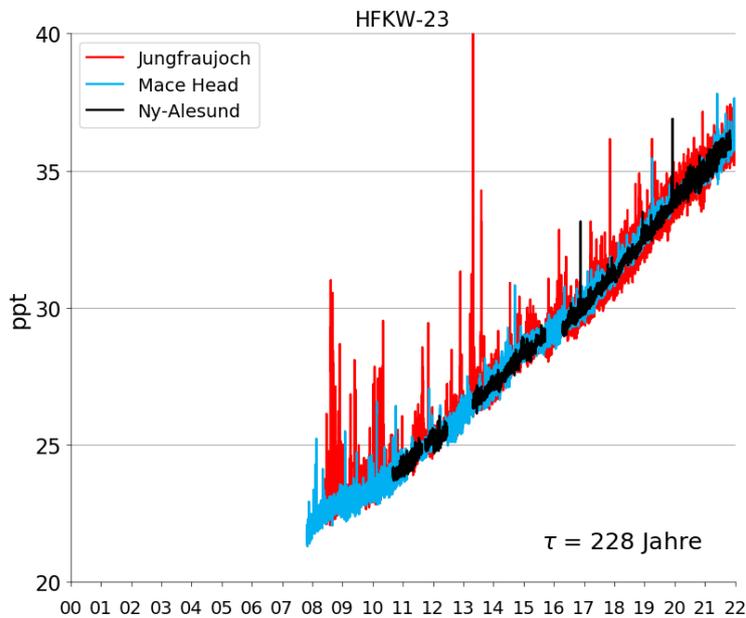


Abbildung 11: Zeitreihen von HFKW-23 an drei europäischen Hintergrundstationen.

3.1.3 Kurzlebige ungesättigte HFKW und HFCKW auf dem Jungfraujoch

Da langlebige HFKW ein hohes Treibhausgaspotential aufweisen (z.B. GWP (100 Jahre) von HFKW-134a: 1300; Myhre and Shindell, 2013), hat sich der umweltpolitische Druck in den letzten Jahren erhöht, diese Substanzen zu ersetzen. Deshalb wurde 2016 im Kigali Amendment zum Montrealer Protokoll beschlossen, dass die Industrieländer die Herstellung und den Verbrauch der langlebigen HFKW bis zum Jahr 2036 schrittweise auf 15 % des Niveaus von 2011-2013 reduzieren müssen. Die Entwicklungs- und Schwellenländer müssen dieses Ziel bis 2047 erreichen, wobei der Referenzzeitraum für diese Länder auf 2020-2022 festgelegt wurde. Die Schweiz hat das Kigali Amendment 2018 ratifiziert.

Als Ersatzprodukte für die langlebigen HFKW werden seit einiger Zeit ungesättigte HFKW (Hydrofluoroolefine, HFO) eingesetzt - als Einzelsubstanzen oder in Mischungen mit langlebigen HFKW. In Abbildung 12 sind die halogenierten Propene gezeigt, welche auf dem Jungfraujoch als weltweit erste Station routinemässig seit 2011 gemessen werden (Vollmer et al., 2015). Seit einigen Jahren haben auch andere AGAGE Stationen begonnen diese kurzlebigen Substanzen zu messen, was in den nächsten Jahren erste Abschätzungen der globalen und regionalen Emissionen erlauben wird.

Das HFO-1234yf ($CF_3CF=CH_2$) wird vor allem in Autoklimaanlagen eingesetzt, da in Europa ab 2017 in allen neuen Autotypen gemäss der Europäischen Richtlinie 2006/40/EG nur noch Kältemittel eingesetzt werden sollen, welche ein $GWP-100$ (Basis 100 Jahre) von weniger als 150 haben. Diese Substanz hat in mittleren Breitengraden eine Lebensdauer von nur 15 Tagen und ein GWP von <1 . Bei ihrem Abbau entsteht jedoch die sehr persistente Trifluoressigsäure (TFA), welche schwach phytotoxisch ist.

HFO-1234yf war auf dem Jungfraujoch 2011/2012 nur während einzelner Verschmutzungsereignisse messbar. Aber seit 2013 haben die Ereignisse mit detektierbarem HFO-1234yf in Häufigkeit und Grösse deutlich zugenommen. Die Messreihe ist daher ein gutes Beispiel der Früherkennung durch kontinuierliche Beobachtungen.

Das HFO-1234ze(E) (trans-CF₃CH=CHF) findet seit einigen Jahren Verwendung als Schäumungsmittel, in Aerosolen/Druckgaspackungen und in Kältemittel-Mischungen. Diese Substanz hat in mittleren Breitengraden eine Lebensdauer von 15-19 Tagen und ein GWP von <1. Bei ihrem Abbau entstehen nur sehr geringe Mengen an TFA. HFO-1234ze(E) zeigt auf dem Jungfraujoch ab 2018 einen erheblichen Anstieg der Konzentrationen, was auf den vermehrten Gebrauch dieser Substanz in Europa zurückzuführen ist. Zudem traten schon in den Jahren vorher kurzzeitig während einiger Tage sehr grosse Verschmutzungsereignisse auf, insbesondere 7 Ereignisse jeweils in den Spätwintern 2012 – 2019, welche Höchstkonzentrationen bis zu 14 ppt zeigten (Abbildung 12).

HCFO-1233zd(E) (trans-CHCl=CH-CF₃) wird als Kälte-, Schäumungs- und Lösungsmittel eingesetzt (in der Schweiz aktuell nur als Kältemittel sowie als Schäumungsmittel eingeschränkt zulässig). Diese Substanz enthält neben Fluor auch Chlor und weist eine etwas längere Lebensdauer als die beiden kurzlebigen HFO auf (37 Tage in mittleren Breitengraden). HCFO-1233zd(E) weist auf Grund des stärkeren photochemischen Abbaus im Sommer einen deutlichen saisonalen Zyklus auf. In den Jahren 2013 und 2014 war HCFO-1233zd(E) auf dem Jungfraujoch in vielen Luftproben noch nicht nachweisbar, aber seit 2015 sind alle Messungen über der Detektionsgrenze, was auf ansteigende Emissionen hinweist (Abbildung 12).

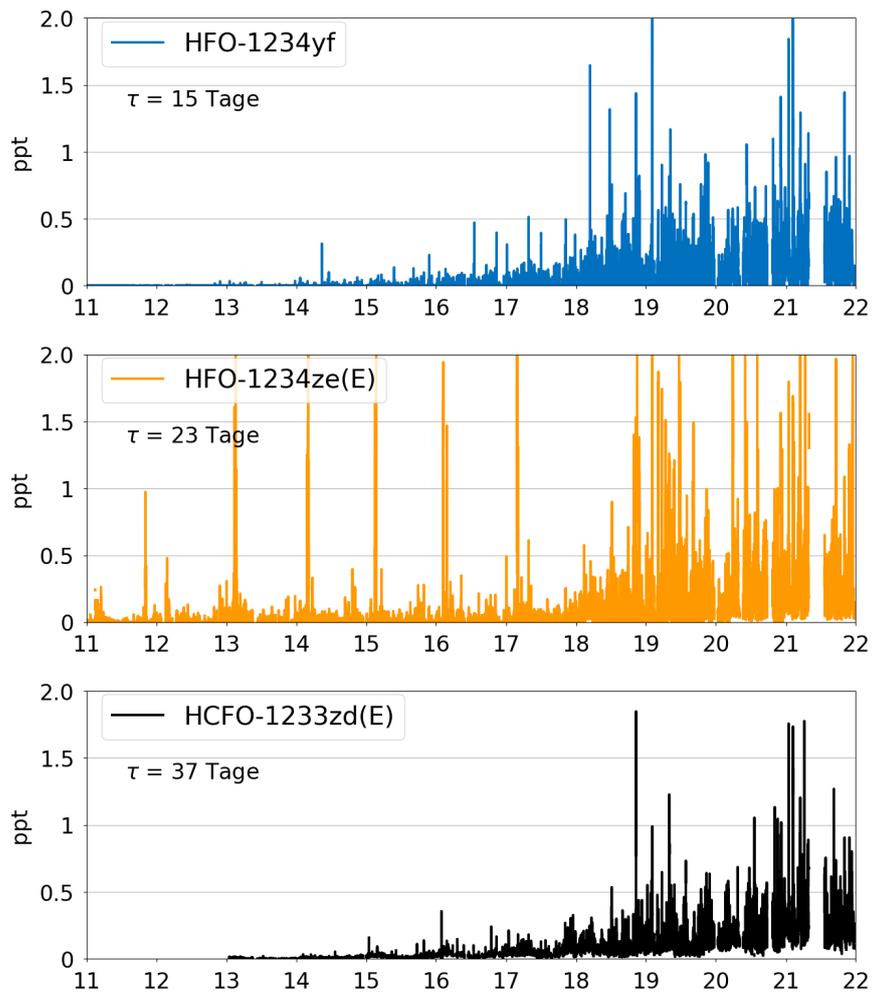


Abbildung 12: Zeitreihen der kurzlebigen ungesättigten HFO-1234yf,-1234ze(E) und HCFO-1233zd(E) auf dem Jungfraujoch.

3.1.4 Inhalationsanästhetika (Flurane) auf dem Jungfraujoch

Seit 2013 werden langlebige fluorierte Inhalationsanästhetika auf dem Jungfraujoch gemessen (Abbildung 13). Die drei Substanzen aus der Gruppe der Flurane (fluorierte Ether) sind sehr stabil, sowohl während der Applikation im Operationssaal (praktisch keine Metabolisierung) als auch in der Atmosphäre. In Europa werden Sevofluran (Lebensdauer 1.1 Jahre, GWP 130), Desfluran (Lebensdauer 14 Jahre, GWP 2540) und Isofluran (Lebensdauer 3.2 Jahre, GWP 510) verwendet. In der Schweiz werden Sevofluran und Desfluran hauptsächlich in der Humanmedizin angewandt, während Isofluran in der Tiermedizin genutzt wird. Die Messungen auf dem Jungfraujoch zeigen häufige kleinere Verschmutzungsereignisse und leicht ansteigende Konzentrationen. In den letzten beiden Jahren ist hingegen die Konzentration von Desfluran leicht sinkend.

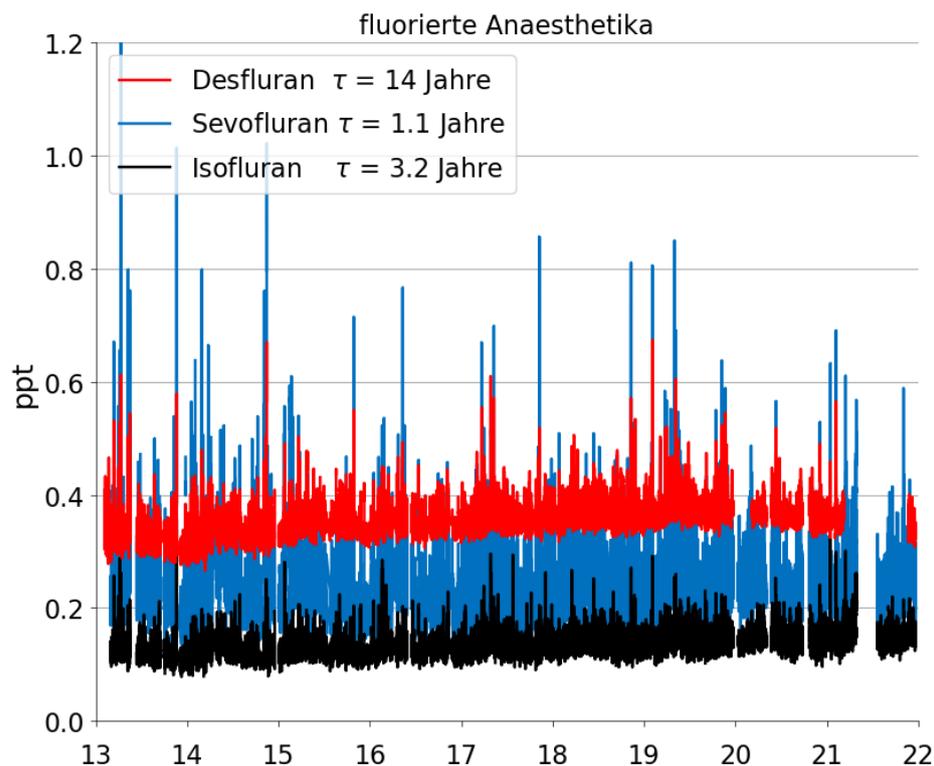


Abbildung 13: Zeitreihen von Sevofluran, Desfluran und Isofluran auf dem Jungfraujoch.

3.1.5 Schwefelhexafluorid (SF₆) und perfluorierte Verbindungen (PFKW) in Europa

SF₆ wird vor allem als Schutzgas in elektrischen Hochspannungsschaltern eingesetzt. Obwohl seine Emissionen klein sind, ist es bedingt durch seine Lebensdauer von 3'200 Jahren ein wichtiges Treibhausgas. Seit Jahren steigen die SF₆ Konzentrationen linear an (Abbildung 14). Eine unverminderte Emission auf dem heutigen Niveau könnte dazu führen, dass SF₆ in der Zukunft zu einem der dominanten Nicht-CO₂-Treibhausgase werden könnte.

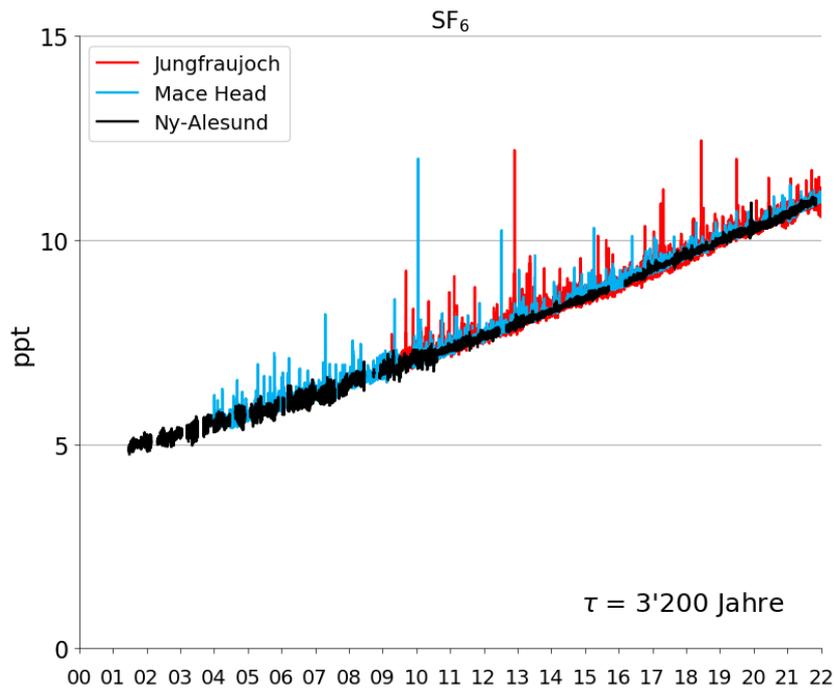


Abbildung 14: Zeitreihen von SF₆ an drei europäischen Hintergrundstationen.

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

Emissionen von PFKW-116 (C₂F₆) und PFKW-218 (C₃F₈) finden bei der Produktion von Aluminium und bei der Herstellung von elektronischen Leiterplatten statt. Auf dem Jungfraujoch werden jedoch praktisch keine Verschmutzungsereignisse gemessen. PFKW-318 (c-C₄F₈) weist nach CF₄ und PFKW-116 die dritthöchsten Konzentrationen innerhalb der PFKW in der globalen Atmosphäre auf. Die globale Anstiegsrate dieser langlebigen Substanz (atmosphärische Lebensdauer 3200 Jahre) beträgt zurzeit etwa 0.07 ppt/Jahr (ca. 4 %/Jahr). Während im Einzugsgebiet des Jungfraujochs selten Emissionen festgestellt werden, zeigen die asiatischen AGAGE Stationen starke und häufige Emissionsereignisse.

CF₄ weist mit fast 90 ppt die höchste Hintergrundkonzentration auf (Abbildung 15, rechte y-Achse). Ungefähr 35 ppt waren vorindustriell schon vorhanden und sind auf natürliche Quellen aus der Verwitterung von fluorhaltigen Gesteinen zurückzuführen. Die dominante anthropogene Quelle für CF₄ ist die Herstellung von Aluminium, wo es bei der Elektrolyse der Schmelze aus Aluminiumoxid und synthetischem, fluorhaltigem Kryolith im Kontakt mit den kohlenstoffhaltigen Elektroden entsteht.

C₆F₁₄ (PFKW-51-14) wird auf dem Jungfraujoch seit 2011 gemessen (Abbildung 15). Die Konzentration liegt momentan bei ca. 0.33 ppt. Die Zeitreihe zeigt einen leichten Aufwärtstrend, dessen Quantifizierung zurzeit jedoch noch unsicher ist. C₆F₁₄ wurde ursprünglich als Ersatzstoff für verschiedene im Montrealer Protokoll reglementierte Substanzen in den Bereichen Kühlung, Reinigung und sogar Feuerchutz eingesetzt. C₆F₁₄ wird in den meisten Einsatzbereichen von Substanzen mit geringerem GWP verdrängt, aber es wird weiterhin in der Halbleiterindustrie verwendet.

Stickstofftrifluorid (NF₃) wurde 2008 von der Arbeitsgruppe am SIO mit einem umgebauten Medusa-GCMS System erstmals in der Atmosphäre bestimmt. Mit dem Umbau der letzten drei Stationen im 2016

wurde diese Substanz in das reguläre Messprogramm von AGAGE aufgenommen. Seit Beginn der Messungen wurden auf dem Jungfraujoch keine Verschmutzungsereignisse beobachtet. Global steigt NF_3 aber mit etwa 11 %/Jahr an, wobei Emissionen vor allem bei Stationen in Asien sichtbar sind.

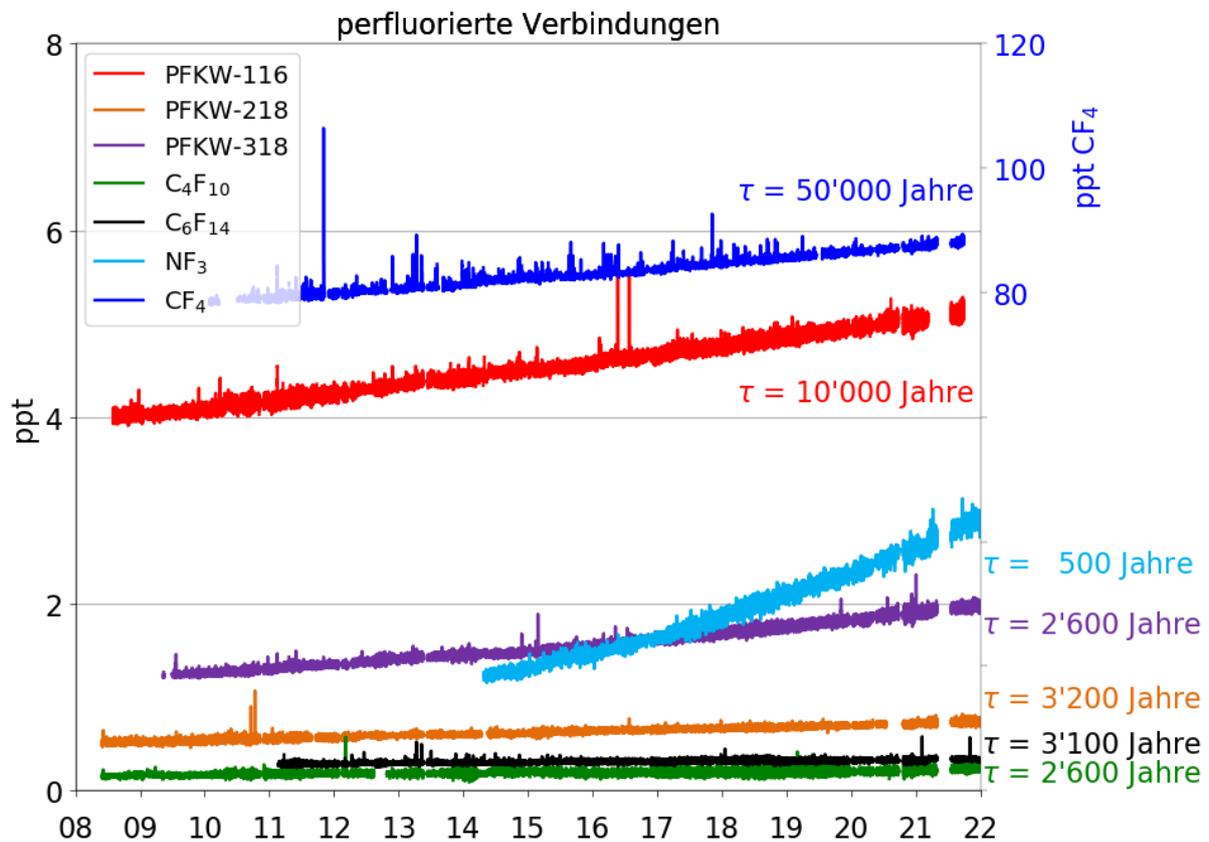


Abbildung 15: Zeitreihen der perfluorierten Verbindungen auf dem Jungfraujoch. Rechte Achse: CF_4 ; Linke Achse: PFKW-116 (C_2F_6), PFKW-218 (C_3F_8), PFKW-318 (cyclo- C_4F_8), C_4F_{10} , C_6F_{14} , und NF_3 .

3.1.6 Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Halone in Europa

Die im Montrealer Protokoll reglementierten FCKW-11, -12 und -113 zeigen auf dem Jungfraujoch (wie auch an allen anderen globalen Stationen) eine kontinuierliche Abnahme (Abbildung 16). Beim FCKW-12 ist die deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit ab 2008 mit der Medusa-Technologie gut sichtbar. Obwohl diese Substanzen seit 2010 mit einem weltweiten Verbot für die Herstellung und den Verbrauch belegt sind, werden auf dem Jungfraujoch immer noch sporadisch kleine Emissionen aus den umliegenden europäischen Ländern gemessen (möglicherweise aus alten Anlagen oder Schäumen), jedoch mit deutlich rückläufigem Trend (siehe auch Abbildung 50).

Während das FCKW-113 einen kontinuierlichen Abfall der Konzentrationen zeigt, war die Konzentration von FCKW-11 in zwischen 2012 und 2018 weniger stark rückläufig als zuvor. Dies konnte mit Hilfe von Messungen an der AGAGE Station in Südkorea auf illegale Produktion und Verwendung von FCKW-11 in China zurückgeführt werden. Ab 2019 konnten keine erhöhten Emissionen mehr nachgewiesen werden und die Abnahme erfolgt wieder im normalen Rahmen. In den in viel kleineren Konzentrationen

vorliegenden aber sehr langlebigen FCKW-13, -114 und -115 findet hingegen keine Abnahme statt (Tabelle 1). Der Grund dafür könnte in deren Verwendung und Bildung in der Produktion von erlaubten halogenierten Verbindungen sein, wo diese unerwünschten Stoffe in die Atmosphäre gelangen.

Halon-1211 (CBrClF_2) und Halon-1301 (CBrF_3) werden in Feuerlöschern eingesetzt und weisen Konzentrationen von ca. 3.5 ppt auf (Abbildung 17). Sie wurden ebenfalls 2010 im Montrealer Protokoll verboten, allerdings mit gewissen Ausnahmen (z.B. Einsatz in Flugzeugen und Militäranlagen). Halon-1301 ist bis vor ein paar Jahren in der Atmosphäre immer noch angestiegen, hat sich aber mittlerweile stabilisiert. Auf dem Jungfraujoch führt wiederum die verbesserte Analytik nach 2008 zu einer besseren Messgenauigkeit. Für das reaktivere Halon-1211 finden sich zwar immer noch messbare Ereignisse aus Europa, die Hintergrundkonzentration sinkt jedoch bedingt durch die relativ kurze Lebensdauer. Die Konzentration von Halon-2402 liegt bei ca. 0.4 ppt und stagniert dort seit ca 2 Jahren (keine Grafik). Auf dem Jungfraujoch werden keine Verschmutzungsereignisse von Halon-2402 gemessen.

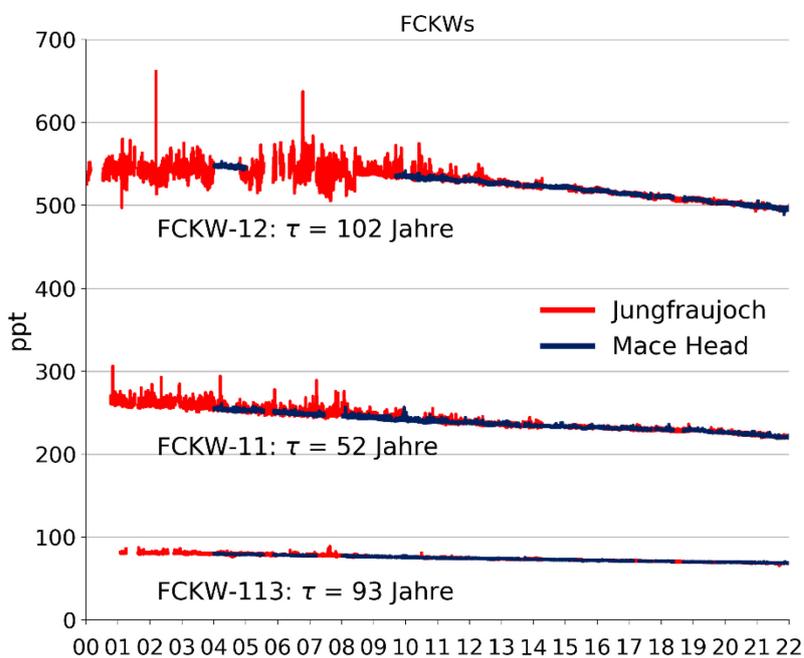


Abbildung 16: Zeitreihen von FCKW-11, FCKW-12 und FCKW-113 an zwei europäischen Hintergrundstationen.

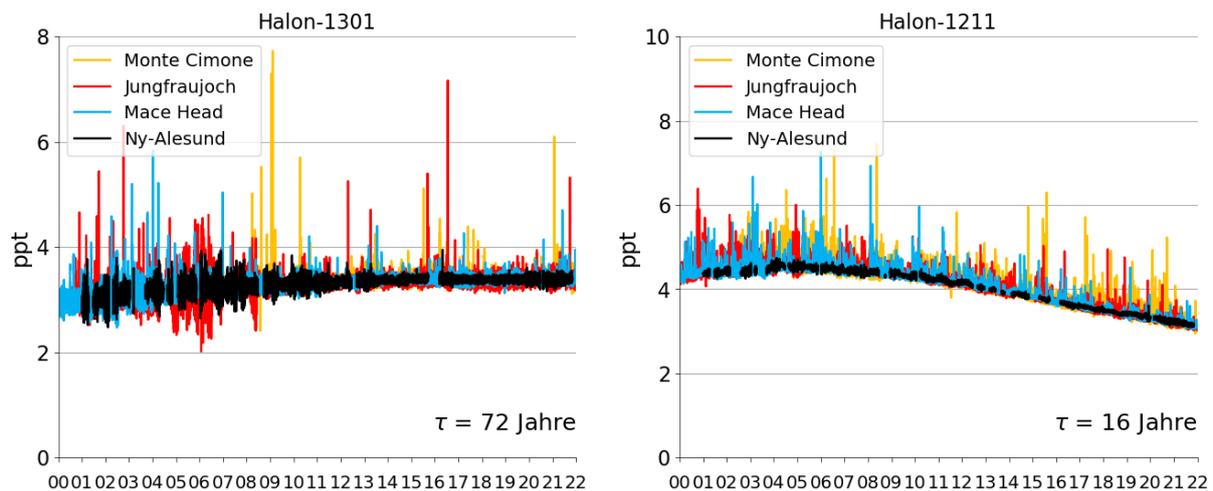


Abbildung 17: Zeitreihen von Halon-1301 (CBrF_3) und Halon-1211 (CBrClF_2) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.1.7 Hydrofluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW) in Europa

HFCKW-22 und HFCKW-142b konnten auf dem Jungfraujoch bis Mitte 2012 nicht gemessen werden, da sehr grosse lokale Emissionen aus den Isolationsschäumen des Liftschachtes und der Abdeckungen im Einlassbereich die Probenluft signifikant beeinflussten. In mehreren Ansätzen wurde versucht, dieses Problem zu lösen, aber erst durch das Verlegen des Lufteinlasses in Richtung Mönch konnte das Problem definitiv behoben werden.

HFCKW-22 wurde in grossen Mengen als Kältemittel in Klimaanlage eingesetzt und eher selten als Treibmittel für Schäume. Sein Einsatz ist heute in Europa sehr stark eingeschränkt. Mit ~260 ppt hat HFCKW-22 die mit Abstand höchste Konzentration aller HFCKW in der Atmosphäre (Abbildung 18). Diese relativ langlebige Substanz (Lebensdauer 12 Jahre) wächst trotz ihres weitverbreiteten Gebrauchs in den Entwicklungsländern nicht mehr an.

Das vor allem in der Schaumstoffherstellung verwendete HFCKW-141b zeigte nach dem Verbot seines Gebrauchs in der EU in der Schaumstoffherstellung ab 2003 (in der Schweiz galt ein Verbot für die Herstellung und die Einfuhr schon ab dem Jahr 2000) zuerst eine Stabilisierung der Konzentrationen (Abbildung 19). Danach fand jedoch wegen dem erhöhten Gebrauch von HFCKW-141b (und der übrigen HFCKW) in Entwicklungsländern wie China und Indien ein Wiederanstieg statt. In den Jahren 2016 – 2018 war wiederum ein Absinken der globalen Konzentrationen zu verzeichnen, dann aber 2018 – 2020 ein Ansteigen mit folgender Stabilisierung. Die Gründe für diese beiden letzten Anstiegsphasen sind unklar.

HFCKW-142b fand seine Verwendung ebenfalls in Kälteanlagen und als Schäumungsmittel. Auf dem Jungfraujoch werden noch zeitweise zum Teil grosse Verschmutzungsereignisse aufgrund von europäischen Emissionen gemessen (Abbildung 19). Global ist die HFCKW-142b Konzentration in den letzten fünf Jahren leicht gesunken.

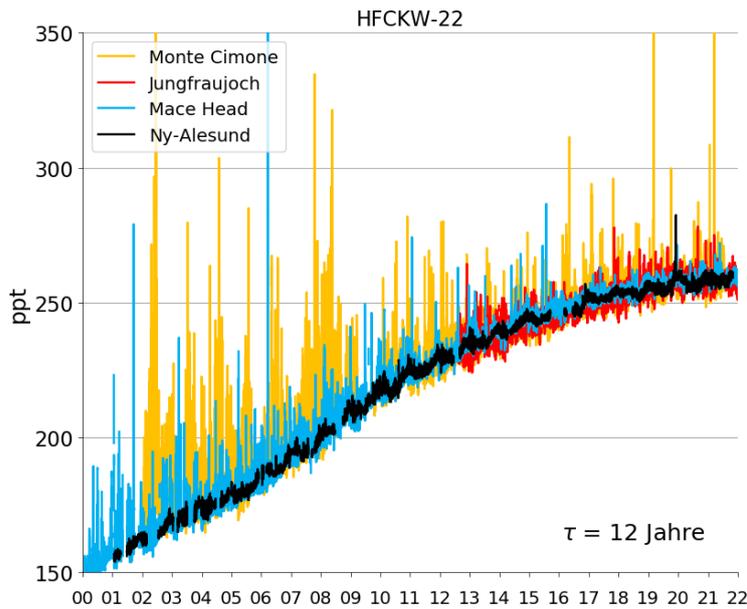


Abbildung 18: Zeitreihen von HFCKW-22 an vier europäischen Hintergrundstationen.

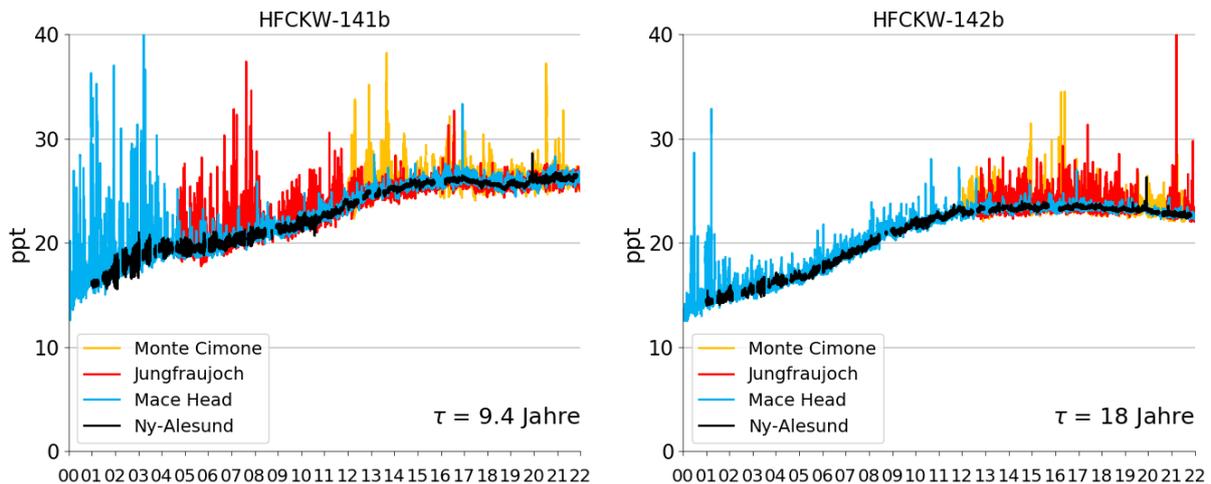


Abbildung 19: Zeitreihen von HFCKW-141b und HFCKW-142b an europäischen Hintergrundstationen.

In Abbildung 20 sind die Konzentrationen von HFCKW-132b, HFCKW-133a, HFCKW-31 und HFCKW-124 dargestellt. HFCKW-124 wurde in kleineren Mengen in Kühlanlagen in Mischungen eingesetzt und nahm bis vor kurzem als Folge des verschärften Montreal Protokolls weltweit ab. Dieser Trend hat nun gestoppt und könnte auf Emissionen als Nebenprodukt aus Industrieanlagen zurückzuführen sein. Die drei übrigen HFCKWs wurden erst vor einigen Jahren in der Atmosphäre entdeckt. HFCKW-132b ($\text{CH}_2\text{ClCClF}_2$) und HFCKW-133a (CH_2ClCF_3) wurde weltweit erstmals auf dem Jungfraujoch gemessen. Die Herkunft beider Substanzen in der Atmosphäre ist unklar, dürfte jedoch einen Zusammenhang mit der Herstellung von HKW-134a haben, wo beide Substanzen als Nebenprodukte anfallen und von wo sie potentiell in die Atmosphäre gelangen können. Die bis 2017 sporadischen hohen, aus westlicher Richtung angeströmten Verschmutzungsereignisse auf dem Jungfraujoch stammten mit grösster Wahrscheinlichkeit von Fabrikationsanlagen von HFKW-134a und HFKW-125 in Frankreich. Diese traten aber in den letzten Jahren nicht mehr auf, was vermutlich mit der Schliessung der Anlage zu tun hat. In der globalen Atmosphäre ist HCFC-132b seit 2017 kontinuierlich angestiegen, HCFC-133a ist nach einer Phase der Abnahme (2017 – 2020) nun wieder leicht am ansteigen.

Das HFCKW-31 kann mit der normalerweise in AGAGE verwendeten Methode wegen chromatographischer Überlappung mit anderen Substanzen nicht gemessen werden. Im Jahr 2021, war es jedoch auf dem Jungfraujoch messbar (siehe Abb. 20). In Dübendorf werden deshalb alle zwei Wochen Luftproben in Kanister gefüllt, welche periodisch nach Umstellen der analytischen Methode auf einem Laborgerät gemessen werden. Die Konzentrationen im Bereich 0.1-0.2 ppt stiegen bis 2019 leicht an und nehmen seither ab. Ende Mai 2021 wurde bei einer starken Westanströmung eine Spitzenkonzentration von fast 1 ppt gemessen. Das produzierte und emittierte HFCKW-31 stammt dabei aus der unvollständigen Umwandlung von Methylenchlorid (CH_2Cl_2) in HFCKW-32. Die momentanen globalen Quellen schwanken, sind aber kleiner als 1 kt/Jahr.

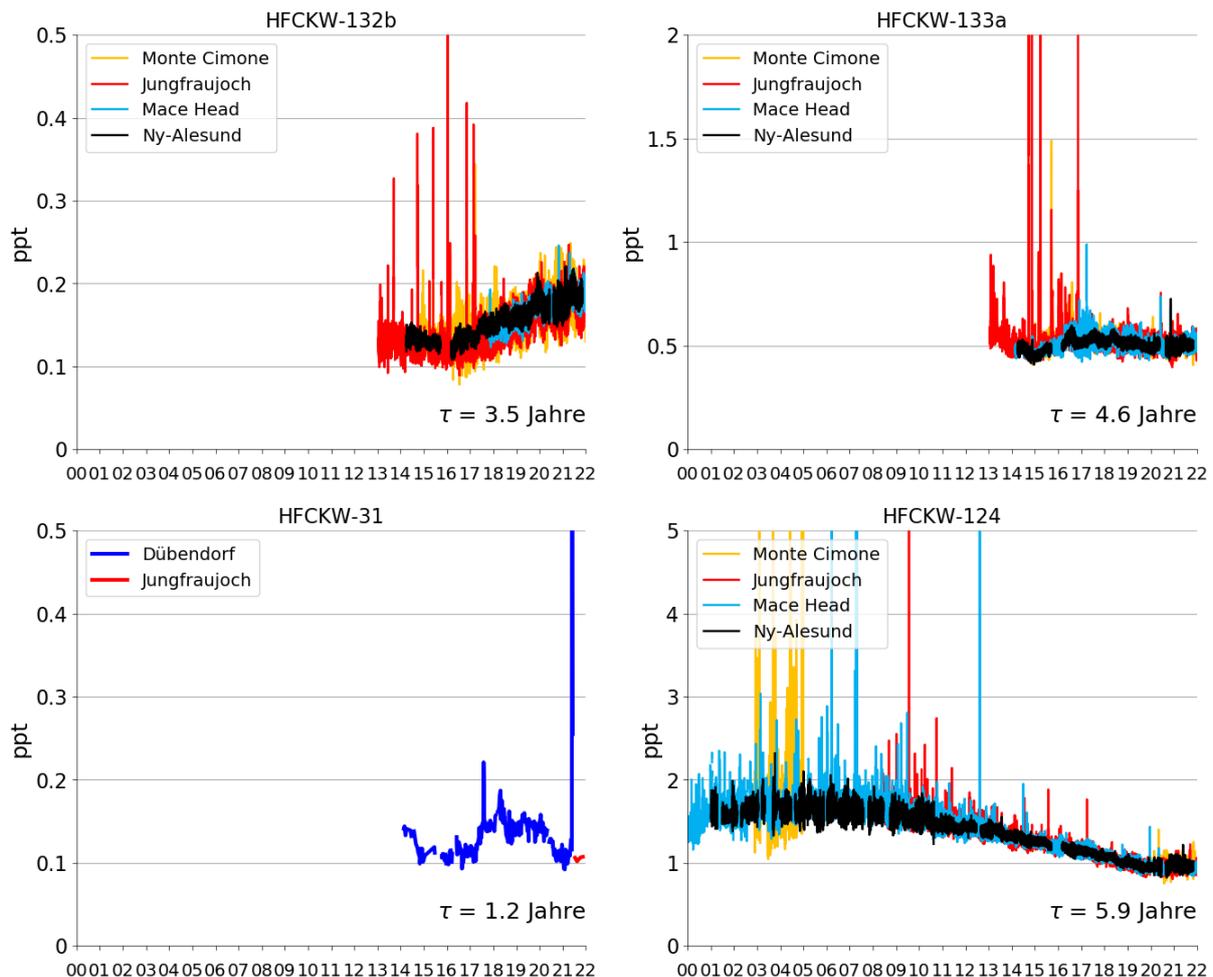


Abbildung 20: Zeitreihen von HFCKW-132b, HFCKW-133a, HFCKW-124 an europäischen Hintergrundstationen und HFCKW-31 in Dübendorf.

3.1.8 Chlorierte Lösemittel in Europa

1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) wurde weltweit in grossen Mengen zur Entfettung von Metallteilen und als Lösemittel eingesetzt. Nach dessen Verbot in den Industrieländern kam es zu einer raschen Abnahme der Konzentrationen, begünstigt durch die kurze Lebensdauer von nur 5 Jahren (Abbildung 21). Diese nahezu exponentielle Abnahme von 1,1,1-Trichlorethan weist darauf hin, dass die Substanz weltweit

praktisch nicht mehr eingesetzt wird. Erhöhte Konzentrationen auf dem Jungfraujoch stammen aus westlicher Richtung.

Für den früher als Lösemittel verwendeten Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) ist die Abnahme, bedingt durch die längere Lebensdauer von 32 Jahren, bedeutend langsamer (Abbildung 21). Seit kurzem sind auf dem Jungfraujoch wieder einige erhöhte Konzentrationen aufgetreten, was auf sporadische europäische Quellen hinweist. Global sind jedoch bedeutend grössere Quellen vorhanden, da der Einsatz von CCl_4 zur Verwendung in Herstellungsprozessen ("feedstock") weiterhin erlaubt ist. Dies wird dadurch begründet, dass nur geringe Mengen dieses Stoffes den Produktionsprozess verlassen könnten. Momentan sinken die Konzentrationen von CCl_4 aber weniger schnell, als auf Grund der Annahmen über die Quellen und der Lebensdauer erwartet würde.

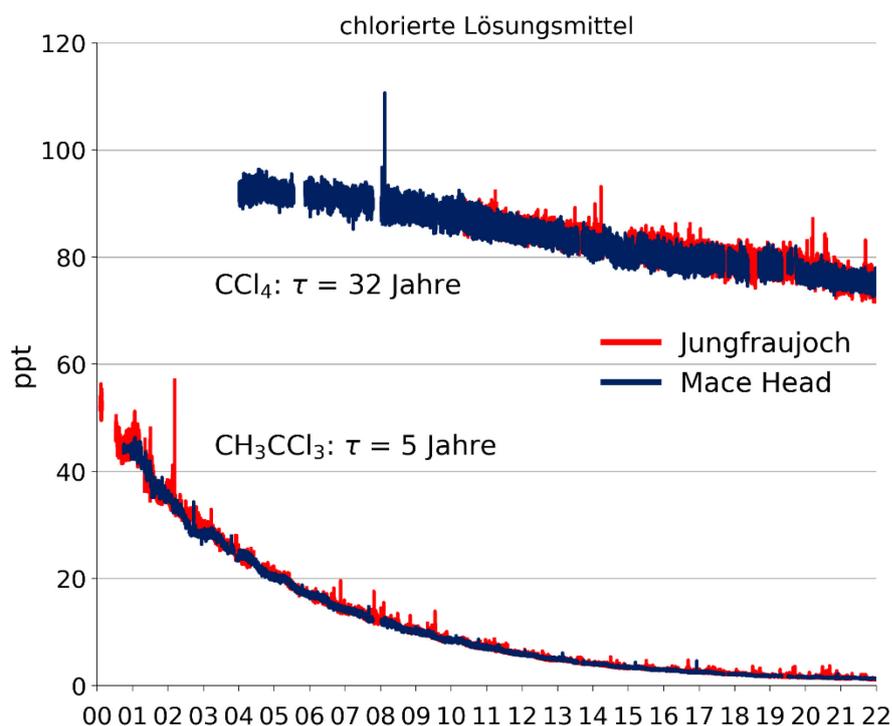


Abbildung 21: Zeitreihen von 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) an zwei europäischen Hintergrundstationen.

Kurzlebige chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche vor allem als Lösungsmittel eingesetzt werden, wurden im Montrealer Protokoll nicht reglementiert, da angenommen wurde, dass nur ein verschwindend kleiner Teil des Chlors dieser Substanzen bis in die Stratosphäre gelangt. Als Beispiel ist in Abbildung 22 das Lösemittel Methylenchlorid (CH_2Cl_2) gezeigt, mit sehr hohen Spitzenkonzentrationen an allen europäischen Stationen mit Ausnahme von Ny-Alesund (Spitzbergen). Der Grund für den für diese Substanz erkennbaren globalen Anstieg ist nicht bekannt, mögliche Ursache könnte aber die vermehrte Herstellung einzelner fluoriertes Substanzen, wie z.B. HFKW-32, sein. Die gleichbleibenden Spitzenereignisse an den europäischen Stationen deuten wiederum auf eine Quelle ausserhalb Europa hin.

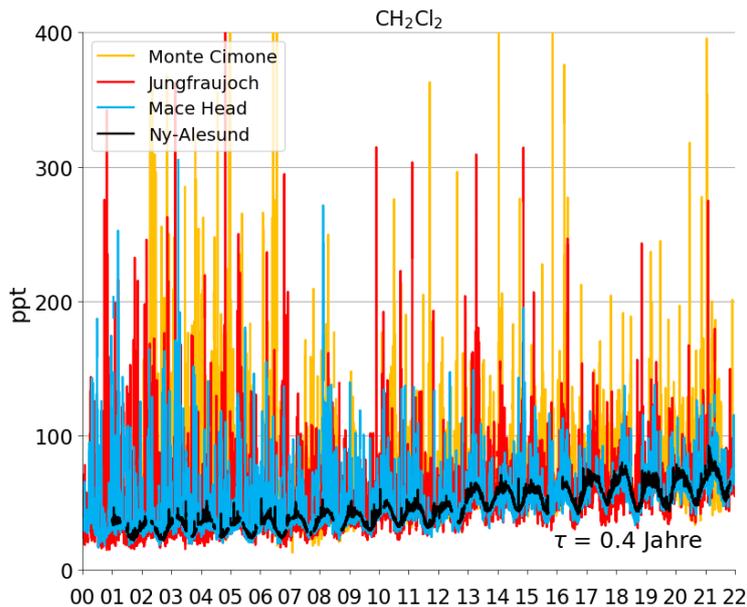


Abbildung 22: Zeitreihen von CH_2Cl_2 (Methylenchlorid) an vier europäischen Hintergrundstationen.

3.1.9 CH_3Br (Methylbromid) und SO_2F_2 (Sulfurylfluorid) in Europa

Methylbromid (CH_3Br) wurde früher als Begasungsmittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Von der Natur wird es auch natürlich aus dem Meer und aus der Vegetation freigesetzt. Durch das Montrealer Protokoll ist die Begasung in der Landwirtschaft in Industrieländern seit 2006 verboten. Die Verwendung zur Desinfektion im Warentransport (Quarantine and Pre-Shipment, QPS) ist jedoch nach wie vor erlaubt. In Europa wurden allerdings seit 2009 (CH seit 2007) keine Ausnahmen mehr genehmigt. In den Entwicklungsländern ist die Verwendung von CH_3Br in der Landwirtschaft ab 2015 ebenfalls verboten.

An den europäischen Stationen ist der Trend für CH_3Br einheitlich negativ und es wird erwartet, dass sich die Konzentration langsam einem natürlichen Wert von ca. 5-6 ppt annähern wird. Zudem sind in den letzten Jahren auf dem Jungfraujoch und auf dem Monte Cimone keine Spitzenereignisse mehr sichtbar, was auf den weitgehenden Verzicht auf diese Substanz in Europa zurückzuführen ist (Abbildung 23).

Sulfurylfluorid (SO_2F_2) wird weltweit als Ersatzprodukt für CH_3Br in den QPS-Anwendungen eingesetzt. Die Messungen auf dem Jungfraujoch und in Mace Head zeigen eine ansteigende Hintergrundkonzentration von 4 %/Jahr (Abbildung 23). Die nur vereinzelt auftretenden Spitzenereignisse deuten darauf hin, dass SO_2F_2 in Europa noch nicht in grossem Umfang eingesetzt wird. Ereignisse werden auf dem Jungfraujoch jeweils im Spätfrühling bis Sommer gemessen und stammen vor allem aus Deutschland (siehe auch Kapitel 5.2). In den letzten Jahren wurden nun allerdings auch im Herbst Spitzenereignisse beobachtet und dies bei unterschiedlichen Anströmungsrichtungen (z.B. Ostanströmung). Bei den Ereignissen gibt es eine Tendenz, dass diese kurz nach Feiertagen oder während der Ferienzeit auftreten. Diese könnte mit der Verwendung von SO_2F_2 zur Desinfektion von Lebensmittelverarbeitenden Industrien (z.B. Mühlen) zu tun haben. In der Schweiz wird dieser Stoff nicht eingesetzt und es konnten auch keine Schweizer Emissionen nachgewiesen werden.

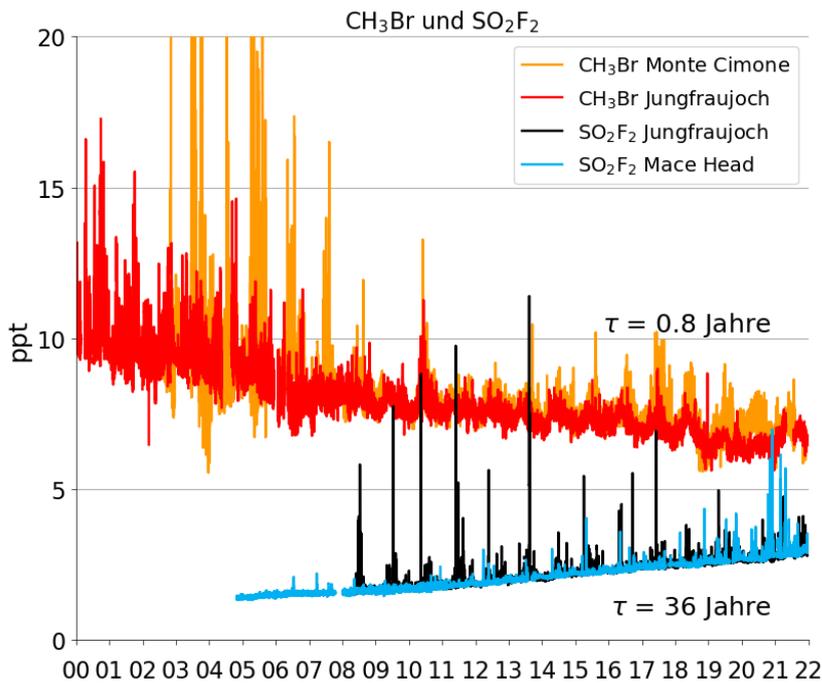


Abbildung 23: Zeitreihen von Methylbromid (CH_3Br) und Sulfurylfluorid (SO_2F_2) an europäischen Hintergrundstationen.

3.1.10 VOCs in Europa

In Abbildung 24 sind mit Ethan und Benzol zwei VOCs aufgeführt, welche eine Lebensdauer von Monaten haben und welche ebenfalls im AGAGE mit Hilfe der Medusa gemessen werden. Gut sichtbar sind die saisonalen Unterschiede, welche einerseits auf erhöhte Emissionen in den Wintermonaten zurückzuführen sind und andererseits auf den verstärkten Abbau der VOCs durch das im Sommer erhöhte OH-Radikal. Diese Schwankungen beim Abbau sind nur bei den relativ kurzlebigen halogenierten Verbindungen zu sehen (siehe Abbildung 7 für HFKW-152a und Abbildung 22 für Methylenchlorid). Während die Konzentration des Ethans nur langsam abnehmen, ist diejenige des Benzols in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen, was auf die erhöhte Kontrolle der Emissionen zurückzuführen ist.

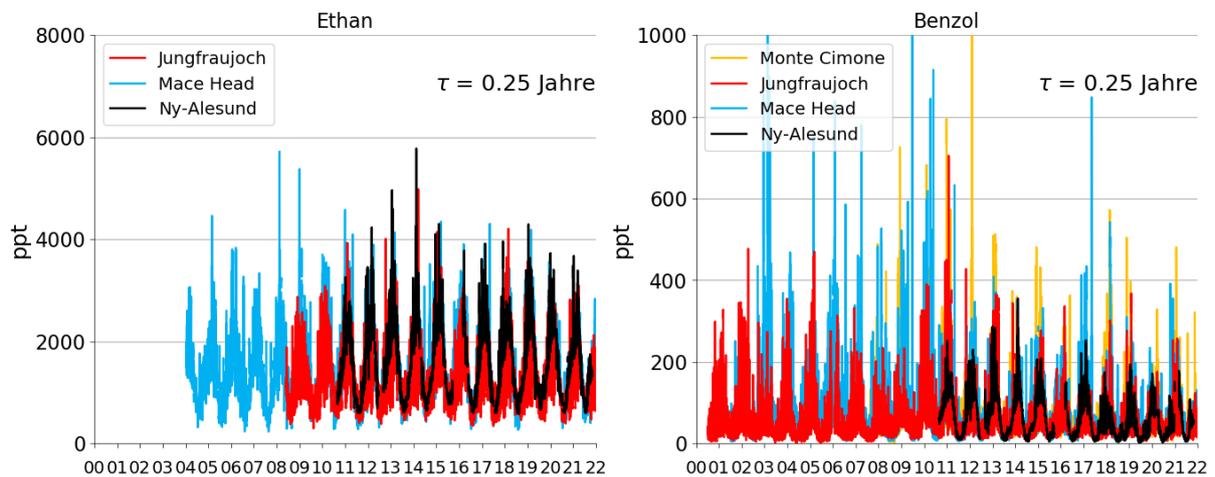


Abbildung 24: Zeitreihen von Ethan und Benzol: Zwei langlebige VOCs, gemessen an europäischen Hintergrundstationen.

3.2 Kontinuierliche Messungen von Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O) und Kohlenmonoxid (CO)

Nebst den halogenierten Verbindungen werden auf dem Jungfraujoch auch die wichtigen Treibhausgase Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Lachgas (N₂O) und das indirekte Treibhausgas Kohlenmonoxid (CO) gemessen (Abbildung 25). Kontinuierliche CO₂-Messungen auf dem Jungfraujoch werden seit Dezember 2004 von der Abteilung für Klima- und Umwelphysik (KUP) am Physikalischen Institut der Universität Bern mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR) durchgeführt. Die Empa hat im Dezember 2009 parallel dazu ein Infrarotspektrometer („Cavity Ringdown Spectrometer“; CRDS) installiert, welches Messungen von CO₂ und CH₄ mit einem Gerät erlaubt. Vergleiche der Messreihen zwischen Empa und KUP erfolgen regelmässig bereits seit Beginn der parallelen Messungen und konnten eine gute Übereinstimmung der Messreihen aufzeigen. Eine ausführliche Analyse des Zeitreihenvergleichs der Jahre 2010 bis inklusive 2012 wurde im Jahr 2015 publiziert (Schibig et al., 2015). Die gute Konformität der CO₂-Zeitreihen der Uni Bern und der Empa hat erlaubt, die CO₂-Messungen mit dem schnellen und präzisen CRDS Instrument in der Zukunft fortzusetzen, ohne die Homogenität der langjährigen Zeitreihe zu gefährden.

Für CH₄ und N₂O wurden die Messungen ab 2005 quasi-kontinuierlich mit einem Gas-Chromatographen (GC-FID/ECD) und einer Zeitauflösung von 30 min durchgeführt. Mit der Installation des CRDS Spektrometers zur kombinierten Messung von CH₄ und CO₂ im Dezember 2009 wurden zusätzlich CH₄-Messungen im Sekundentakt und sehr guter Präzision möglich. Aufgrund der besseren Qualität der CH₄-Messungen mit Infrarotspektrometrie werden seit Januar 2010 diese Daten als die primäre CH₄-Datenreihe verwendet. Ende 2014 wurde auch für N₂O ein Laserspektrometer („Off-Axis Integrated Cavity Output Spectrometer“; OA-ICOS) auf dem Jungfraujoch installiert, um auch für Lachgas die semi-kontinuierliche Messung mit Gas-Chromatographie abzulösen. Seit 2015 wird die N₂O Messung mit dem Laserspektrometer als primäre N₂O-Datenreihe verwendet. Die ursprünglichen CH₄- und N₂O-Messungen wurden bis Sommer 2016 weitergeführt, um die Homogenität in den Zeitreihen trotz der Instrumentenwechsel sicherzustellen. Die N₂O-Messreihe musste im Herbst 2019 aufgrund technischer Probleme für circa 9 Monate unterbrochen werden. Das defekte Gerät musste durch ein neues Laserspektrometer ersetzt werden. Dazu wurde ein CRDS-Spektrometer angeschafft, da sich Geräte mit dieser Technik und von diesem Hersteller bereits für die CO₂ und CH₄-Messungen sehr bewährt haben.

Im Vergleich zu den oben genannten Spurengasen ist Kohlenmonoxid (CO) ein nur schwaches direktes Treibhausgas. Jedoch spielt CO eine wichtige indirekte Rolle, da es mit dem Hydroxylradikal reagiert, welches auch für den Abbau vieler Treibhausgase verantwortlich ist. Zudem kann CO auch zur Bildung von bodennahem Ozon beitragen, welches auch klimawirksam ist. Erhöhte CO-Konzentrationen können negative Auswirkungen auf Menschen und Tiere verursachen. Daher definiert die Luftreinhalteverordnung einen Immissionsgrenzwert für CO. CO wird auf dem Jungfraujoch seit 1996 gemessen. Zu Beginn wurde dafür NDIR-Technik eingesetzt. Mit dem Einsatz eines kombinierten CO₂-CH₄-CO-Instruments in 2012 wurde auch für CO auf CRDS-Infrarotspektrometrie gewechselt. Da die Emissionen von CO recht gut bekannt sind, wird die CO-Zeitreihe auch für Abschätzung der Schweizer Emissionen der halogenierten Treibhausgase (siehe Kapitel 7.3) eingesetzt.

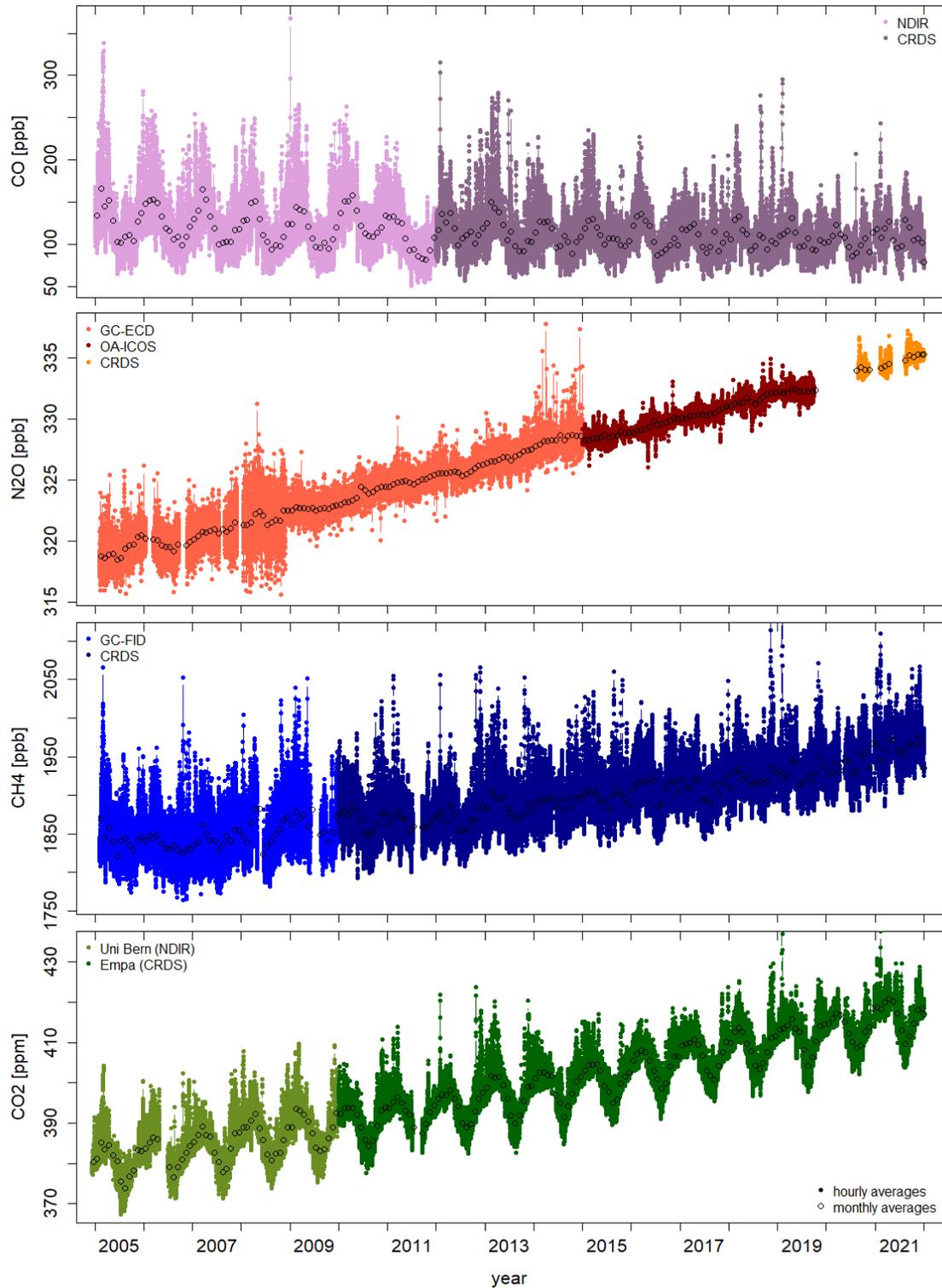


Abbildung 25: Zeitreihen der Stundenmittelwerte von CO_2 , CH_4 , N_2O und CO auf dem Jungfraujoch. Offene Symbole stellen die Monatsmittel dar. Für CO_2 wurden die Messungen der Universität Bern im Januar 2010 durch Messungen der Empa ergänzt. Die CO_2 -Messungen der Universität Bern sind weiterhin operationell.

Die in Abbildung 25 dargestellten CO_2 -, CH_4 - und CO -Daten beziehen sich auf die aktuellen GAW-Kalibrationsskalen (WMO X2019 für CO_2 , WMO X2004A für CH_4 und WMO X2014A für CO). Die WMO

X2019-Skala für CO₂ hat im letzten Jahr die X2007 Skala ersetzt. Nötig wurde dies nach einer Anpassung der Kalibrationskala am Zentralen GAW Kalibrationslabor (Central Calibration Laboratory) in Boulder, USA. Die gesamte CO₂-Zeitreihe wurde auf die neue Kalibrationskala umgerechnet. Im Mittel haben sie die CO₂-Konzentrationen dadurch um circa 0.2 ppm erhöht. Da alle Daten umgerechnet wurden hat dies jedoch keine Auswirkung auf die Bestimmung der Trends. Für N₂O wurden ursprünglich die Standards von AGAGE verwendet (SIO-98 Skala), seit April 2012 beziehen sich auch diese Daten auf die Referenz des zentralen GAW-Kalibrierlabors (WMO X2006A). Der Wechsel der Referenzgase hat keine Auswirkungen auf die Homogenität der Zeitreihe, da die beiden Skalen sehr gut übereinstimmen. Umfassende Analysen der Verbesserungen der Messqualität durch den Einsatz modernerer Messtechniken sind in Zellweger et al. (2016) für CO₂ und CH₄ und in Zellweger et al. (2019) für N₂O und CO beschrieben.

Die Daten der von der Empa betriebenen Messungen werden monatlich an der Empa prozessiert. Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Daten verschiedener Stationen zu erreichen, werden die Rohdaten der CO₂-, CH₄-, N₂O- und CO-Messungen täglich auch zum Atmospheric Thematic Centre (ATC) des Integrated Carbon Observation Systems (ICOS) in Gif-sur-Yvette (Frankreich) geschickt, wo die Daten von mehr als 30 europäischen Messstationen gesammelt und nach einheitlichen Kriterien prozessiert werden. Ein regelmässiger Vergleich der ATC- und Empa-prozessierten Datensätze stellt eine korrekte Aufbereitung der Daten und eine gute Übereinstimmung der Datenreihen sicher. Die aktive Teilnahme am ICOS-Programm ermöglicht es auch die langjährigen Erfahrungen am Jungfraujoch an andere Messstationen in Europa zu transferieren und europaweit möglichst einheitliche Standards für Betrieb, Unterhalt und Qualitätskontrolle zu etablieren. Eine Dokumentation dazu wurde im letzten Jahr in der Fachliteratur veröffentlicht (Yver-Kwok et al., 2021). Im Rahmen des ICOS-Programms wurde unter anderem auch ein neuer Ansatz entwickelt, um den Einfluss von synoptischen Transportereignissen auf die Treibhausgaszeitreihen zu quantifizieren (Resovsky et al., 2021). Die erhaltenen Resultate können helfen um die Reaktion des regionalen Kohlenstoffkreislaufs auf extreme Ereignisse wie anhaltende Trockenheiten besser zu verstehen.

Aufgrund der langen Verweilzeit der Treibhausgase in der Atmosphäre, ihrer daraus resultierenden guten globalen Durchmischung und dem geringen Einfluss von lokalen Prozessen auf die Messungen am Jungfraujoch, sind die langjährigen Trends auf dem Jungfraujoch in der Regel trotzdem sehr ähnlich zu den von der WMO publizierten globalen Trends (siehe WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2021; siehe https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=21975). Die gemessenen Konzentrationen in 2020 bestätigen die positiven Trends aller drei Treibhausgase. Die Wachstumsraten der Zeitreihen über die letzten 10 Jahre (2012 – 2021; basierend auf Monatsmittelwerten) auf dem Jungfraujoch betragen 2.4 ppm CO₂ /Jahr, 9.0 ppb CH₄ /Jahr und 0.96 ppb N₂O/Jahr. Die aktuellsten Trends über die letzten 10 Jahre gemäss dem globalen Treibhausgasbulletin sind 2.4 ppm CO₂ /Jahr, 8.0 ppb CH₄ /Jahr und 0.99 ppb N₂O/Jahr.

Der positive CO₂-Trend blieb unverändert, trotz einer bedeutenden Reduktion der anthropogenen CO₂-Emissionen aufgrund der Covid19-Pandemie vor allem im Jahr 2020. Dies ist auf das grosse Reservoir an CO₂ in der Atmosphäre und vor allem die dominante Rolle der Biosphäre, d.h. Aufnahme und Veratmung von CO₂ durch Pflanzen, und die Tatsache, dass die Reduktion der anthropogenen CO₂-Emissionen geringer als die natürliche Jahr-zu-Jahr Variabilität ist (WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2020), zurückzuführen. Der Einfluss der Biosphäre auf die atmosphärischen CO₂-Konzentrationen wird auch durch den ausgeprägten Jahresgang sichtbar, der vor allem durch die Aufnahme des atmosphärischen CO₂ durch Pflanzen während der Vegetationsperiode im Sommer angetrieben wird. Aufnahme und Veratmung von CO₂ durch die Pflanzen sind durch natürliche Prozesse, wie z.B. das Auftreten von anhaltenden

Trockenperioden oder auch grossräumige Oszillationen des ozeanografisch-meteorologischen Systems wie El Nino, beeinflusst.

Nach einer globalen Stagnation der CH₄-Konzentrationen zu Beginn des 21. Jahrhunderts (circa 2000 bis 2006) werden in den letzten Jahren weltweit wieder zunehmende CH₄-Konzentrationen beobachtet. Die Stagnation kann in der CH₄-Zeitreihe auf dem Jungfraujoch aufgrund des Beginns der Messungen im Jahr 2005 nur teilweise beobachtet werden. Rekonstruktionen des atmosphärischen CH₄-Haushalts geben keine klaren Hinweise auf einen dominierenden und für die Änderung des Trends verantwortlichen Prozess. Vielmehr scheinen die Stagnation und der neuerliche CH₄-Anstieg auf eine Kombination verschiedener Prozesse, wie Emissionen durch Landwirtschaft, durch Verbrennung fossiler Energieträger und Biomasse und durch Änderungen der Emissionen von Feuchtgebieten zurückzuführen sein. In Übereinstimmung mit dem auch global anhaltend starken CH₄-Anstieg in den letzten 5 Jahren hat sich auch der positive Trend über die letzten Jahre (von 7.3 ppb CH₄ pro Jahr im Zeitraum 2010 – 2019, siehe CLIMGAS-CH Report, 2020), 8.1 ppb CH₄ pro Jahr im Zeitraum 2011 – 2020, siehe CLIMGAS-CH Report, 2021) auf nun 9.0 ppb CH₄ pro Jahr im Zeitraum 2012 – 2021 auf dem Jungfraujoch immer weiter erhöht. Der gemessene CH₄-Jahresmittelwert auf dem Jungfraujoch in 2021 ist fast 24 ppb höher als der Vergleichswert des Vorjahres. Dies ist der stärkste beobachtete Anstieg seit Beginn der kontinuierlichen Messungen im Jahr 2005. Ähnliche starke Anstiege werden auch an anderen europäischen Hintergrundstationen beobachtet.

Technische Probleme mit der N₂O-Messung, die Beschaffung eines neuen Geräts und Tests des Geräts am ICOS Atmospheric Thematic Centre in Frankreich führten zu mehreren Unterbrüchen der Zeitreihe in 2020 und 2021. Trotz der mehrmonatigen Lücken in der Zeitreihe reihen sich die Resultate gut in die Messungen zuvor ein und bestätigen den anhaltenden positiven Trend. Seit dem Wechsel der Messtechnik von Gaschromatographie auf Laserspektrometrie im Jahr 2015 erlaubt die bessere Präzision der Messungen auch kleinere atmosphärische Variationen zu detektieren, die zuvor aufgrund des grösseren Rauschens des Signals nicht erkennbar waren. So sind in den letzten Jahren immer wieder kürzere Episoden mit auffallend tiefen N₂O-Konzentrationen zu sehen, die auf Einfluss von stratosphärischen Luftmassen zurückzuführen sind. Landwirtschaft ist bei weitem die stärkste N₂O-Quelle in Europa. Studien deuten jedoch auch darauf hin, dass grossräumige Änderungen in der Niederschlagsverteilung aufgrund des Klimawandels zum verhältnismässig starken Anstieg in der Zuwachsrate in den letzten Jahren (von 0.94 ppb N₂O pro Jahr im Zeitraum 2010 – 2019, siehe CLIMGAS-CH Report, 2020), 0.95 ppb N₂O pro Jahr im Zeitraum 2011 – 2020, siehe CLIMGAS-CH Report, 2021) auf nun 0.96 ppb N₂O pro Jahr im Zeitraum 2012 – 2021 beitragen konnten.

Im Unterschied zu den langlebigen Treibhausgasen kann für CO über die letzten 10 Jahre eine Abnahme von circa 1.2 ppb CO / Jahr beobachtet werden. Aufgrund der grösseren Reaktivität und folglich der kürzeren Verweilzeit von CO in der Atmosphäre, ist der Trend der CO-Konzentration auf dem Jungfraujoch vor allem durch Änderungen der Emissionen in Europa getrieben. CO wird vor allem bei der unvollständigen Verbrennung von Brennstoffen freigesetzt. Abnehmende Emissionen sind durch die Verbesserungen in der Effizienz und in der Optimierung der Verbrennung von Verbrennungsmotoren sowie die Nachbehandlung des Abgases zu erklären.

4. Modellierung der Schweizer Emissionen

4.1 Abschätzung der Schweizer Emissionen von halogenierten Substanzen

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

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

E_H = Emission halogenierte Substanz

E_{CO} = Emission von CO/Jahr (abgeschätzter Wert CLRTAP/EMEP 2020 = 156 kt yr⁻¹)

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

ΔCO = Konzentrationsunterschied zwischen unbelasteter und belasteter Atmosphäre für CO

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

Für die Abschätzung der Schweizer Emissionen werden nur Messdaten verwendet, bei welchen ein Transport aus den belasteten Gebieten auf Grund von parallel ansteigenden Konzentrationen mehrerer Gase festgestellt wird, und bei welchen die 48-Stunden Rückwärtstrajektorien einen überwiegenden Einfluss der Alpennordseite der Schweiz zeigen. Im Jahr 2020 waren diese Bedingungen an 9 Tagen gegeben, welche fast ausschliesslich im Sommer und in der ersten Herbsthälfte während stabilen Hochdrucklagen auftraten. Diese beschränkte Anzahl von Ereignissen in der warmen Jahreszeit könnte einen Einfluss auf die Repräsentativität der Abschätzungen haben und setzt stabile Emissionen voraus, welche nur eine unbedeutende jahreszeitliche Schwankung aufweisen. Intuitiv könnte man annehmen, dass diese Hypothese bei Kältemitteln schlecht erfüllt wird. Es zeigte sich aber, dass zumindest für HFKW-134a die Emissionsraten aus Auto-Klimaanlagen kaum von den klimatischen Bedingungen beeinflusst werden (Schwarz und Harnisch: Establishing the Leakage Rates of Mobile Air Conditioners, EC/DG Environment, 2003).

Die Resultate der Abschätzungen der Schweizer Emissionen durch Messungen auf dem Jungfrauoch und die vom BAFU im Treibhausgasinventar der Schweiz ausgewiesenen Werte (<http://www.climatereporting.ch>) sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dabei werden die vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen zu 3-jährigen Mittelwerten zusammengefasst (Kapitel 4.1.1).

[t/Jahr]	CH-Emissionen (Treibhausgasinventar der Schweiz)												CH-Emissionen (Jungfraujoch)												
	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
CH-Fälle													12	9	14	18	12	11	11	10	10	11	15	11	9
CF ₄	0.3	0.4	0.6	0.6	0.4	0.5	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.8	4.3	5.2	4.9	6.5	5.5	6.4	6.7	5.9	4.7	3.2	4.6	6.1	8.0
PFKW-116 (C ₂ F ₆)	0.3	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5	-0.3	0.4	0.5	0.8	0.5	0.6	1.4	1.3	1.3	0.8	0.9	1.1	1.7
PFKW-218 (C ₃ F ₈)	2.3	2.2	1.8	2.3	1.3	0.7	1.0	1.0	1.1	0.9	0.8	0.8	0.6	0.4	0.8	0.4	0.5	0.1	0.0	-0.5	-0.5	-0.1	0.3	1.5	3.8
PFKW-318 (c-C ₄ F ₈)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.6	-0.1	-0.3	0.3	0.2	0.5	0.1	0.3	-0.1	0.2	0.6	2.2	4.2
C ₆ F ₁₄																					2.6	1.4	1.0	0.3	0.2
SF ₆	8	7	8	10	12	12	12	11	10	8	7	6	5.0	4.1	5.8	6.1	7.4	7.4	8.7	8.3	7.0	6.5	6.3	8.6	10.2
NF ₃	0.4	0.7	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0					0.0	0.4	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4	-0.4	-1.9
HFKW-125	92	98	103	110	110	115	120	116	121	125	124	122	67	68	67	71	74	92	100	110	89	90	76	87	102
HFKW-134a	414	420	454	480	474	481	484	493	499	506	444	415	293	272	283	289	325	351	335	300	285	306	308	302	313
HFKW-152a	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	0.7	0.7	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	43	41	38	36	37	36	35	34	28	25	17	20	27
HFKW-23	0.5	0.3	0.4	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.8	1.0	4.2	3.9	4.5	5.1	4.8	6.5	6.3	6.0	3.1	3.4	2.4	4.5	9.1
HFKW-32	22	24	27	32	34	38	40	42	47	51	54	57	18	17	17	17	21	25	29	31	31	31	28	33	43
HFKW-143a	74	76	76	75	72	74	77	71	70	69	67	65	55	55	54	60	60	71	72	73	58	57	48	52	57
HFKW-365mfc	2.7	2.7	3.1	4.0	5.1	6.0	6.6	6.4	4.9	4.7	4.6	4.4	7.0	8.6	11.5	11.6	12.6	12.3	12.6	9.2	5.7	6.2	5.9	8.7	9.7
HFKW-245fa								0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	2.2	4.3	4.8	4.9	6.1	7.5	9.9	10.0	10.1	10.1	7.4	4.3	-0.7
HFKW-227ea	1.3	0.9	1.2	0.7	0.8	1.0	1.1	1.4	1.4	1.9	1.3	1.3	2.1	2.0	2.5	3.1	3.5	3.6	3.3	3.4	3.0	3.4	2.8	2.2	1.0
HFKW-236fa			0.0	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.3	0.0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4	0.4	0.4	-0.1	0.3	1.4
HFKW-43-10mee	0.3	0.7	0.5	0.4	0.4	0.5	0.6	1.0	0.8	0.5	0.4	0.1					2.1	1.3	1.0	1.2	1.4	1.6	0.6	-0.6	-2.4
FCKW-11													133	119	83	83	75	64	58	57	59	52	49	36	23
FCKW-12													147	149	82	52	20	27	38	35	27	16	21	29	39
FCKW-13													-0.5	-0.6	-0.3	-0.2	-0.5	-0.6	-0.1	0.3	-0.5	-1.5	-1.1	-0.1	0.4
FCKW-113													-11.1	6.8	4.0	11.6	10.1	8.3	5.7	0.2	3.8	0.8	2.0	2.2	4.2
FCKW-114													-0.2	-0.3	-0.3	0.2	1.7	1.1	0.8	-0.3	1.3	1.2	1.6	5.9	16.5
FCKW-115													1.4	1.7	1.6	1.0	0.7	0.9	1.3	1.4	1.5	1.7	1.4	-2.3	-9.3
Halon-1301													-0.8	-0.5	0.0	-0.4	-0.5	0.5	1.1	1.3	1.3	1.5	2.3	1.8	1.6
Halon-1211													4.2	4.4	3.8	3.4	3.7	3.7	4.1	4.5	3.6	3.0	2.5	3.4	4.5
Methylbromid													3.7	3.2	5.1	4.7	5.3	1.5	0.5	2.3	6.1	6.0	3.6	2.7	4.5
SO ₂ F ₂													0.7	0.4	-0.1	0.7	1.0	1.2	0.5	-0.1	-0.4	-0.4	0.2	1.5	3.4
HFCKW-22													131	45	72	48	75	40	60	60	58	48	36	73	126
HFCKW-124													2.6	2.3	1.7	1.4	1.3	0.7	0.7	0.3	0.1	0.2	0.0	0.7	0.7
HFCKW-141b													28	28	17	12	12	12	15	16	15	10	6	8.7	14.4
HFCKW-142b													37	78	58	73	25	26	26	28	27	27	24	24	22
CCl ₄													-12	-11	20	32	55	24	12	-40	-29	-24	6	20	40
1,1,1-Trichlorethan													12.7	10.0	10.3	8.2	6.1	4.4	5.4	6.9	6.3	5.1	3.1	5.4	10.4
Chloroform													80	70	79	71	75	70	81	80	82	74	65	60	61
Methylenchlorid													345	323	334	281	248	273	335	383	295	244	139	165	207
Trichlorethen													34	53	60	45	33	33	31	20	12	14	12	11	11
Tetrachlorethen													154	184	184	159	108	119	156	147	109	75	62	64	70

Tabelle 2: Zusammenstellung der Emissionsabschätzungen [t/Jahr] des Treibhausgasinventars der Schweiz (Werte für 2009 bis 2020 gemäss Submission vom April 2022) und aus Daten vom Jungfraujoch (2009-2021). Die tabellierte Werte sind 3-Jahresmittel, ausser für das Jahr 2021, welches den 1-Jahreswert darstellt. CH-Fälle: Anzahl der Tage, an denen Schweizer Emissionen mit Hilfe der Jungfraujoch-Messungen abgeschätzt werden konnten.

4.1.1 Im Kyoto-Protokoll aufgeführte halogenierte Treibhausgase

In Abbildung 26 bis Abbildung 28 sind die aus den Messungen auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der gemessenen HFKW, SF₆ und PFKW aufgezeigt. Die im Folgenden diskutierten vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen sind jeweils über drei Jahre gemittelt.

HFKW-134a ist der wichtigste fluorierte Kohlenwasserstoff, welcher zum grössten Teil als Kältemittel eingesetzt wird. So sind zum Beispiel bis vor kurzem alle Autoklimaanlagen ausschliesslich mit HFKW-134a betrieben worden. Daneben wird HFKW-134a auch in Mischungen mit anderen HFKW in stationären Klimaanlagen verwendet. Die vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen von HFKW-134a sind in den letzten Jahren stabil geblieben – diejenigen des Inventars gingen im Jahr 2019 erstmals zurück. Die vom Inventar abgeschätzten Mengen sind jedoch immer noch beträchtlich höher als die vom Jungfrauoch abgeschätzten Werte.

HFKW-125, -143a und -32 finden vor allem als Mischungen in stationären Kälte- und Klimaanlagen Verwendung. Während für HFKW-125 die Schweizer Emissionen bereits seit 2000 auf dem Jungfrauoch abgeschätzt werden, konnten die Emissionen von HFKW-143a und HFKW-32 erst seit 2008 mit der Einführung der Medusa-GCMS Technik bestimmt werden. Für HFKW-125 und HFKW-143a findet sich bei den vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen seit 2017 eine abnehmende Tendenz. Auch für diese Substanzen sind die Emissionen kleiner als diejenigen im Inventar. Während auch beim Inventar für HFKW-143a eine Abnahme festgestellt wird, vergrössert sich die Differenz beim HFKW-125, wo im Inventar stabile Emissionen abgeschätzt werden. Für HFKW-32 sind die Jungfrauoch-basierten Emissionsabschätzungen konsistent ca. 40% geringer als diejenigen des Inventars. Im Inventar werden immer noch kontinuierlich ansteigende Emissionen abgeschätzt, während dem bei den Jungfrauoch-basierten Abschätzungen eine Tendenz zu einer Stabilisierung sichtbar ist. Prinzipiell wird aber damit gerechnet, dass in Zukunft die Emissionen von HFKW-32 auf Kosten von HFKW-125 und HFKW-143a ansteigen werden, da HFKW-32 das geringste GWP dieser Kältemittel aufweist.

Die vom Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-152a zeigen in den letzten Jahren eine fallende Tendenz und lagen 2020 bei ca. 20 t/Jahr (Abbildung 27). Die grosse Differenz zwischen den vom Jungfrauoch aus abgeschätzten Werten und dem Inventar ist methodisch dadurch bedingt, dass die Emissionen von HFKW-152a, welches als Schäumungsmittel für offenporige Polyurethan (PU)-Schaumstoffe verwendet wird, dem Herstellerland zugerechnet werden.

In Abbildung 27 sind weitere HFKW aufgeführt, bei denen die Schweizer Emissionen im Inventar unter 10 t/Jahr liegen. Für die Schäumungsmittel HFKW-245fa und HFKW-365mfc sind die vom Jungfrauoch abgeschätzten jährlichen Emissionen in den letzten Jahren zwischen 5-10 t/Jahr. Während die Werte des Inventars für HFKW-365mfc von der gleichen Grössenordnung sind, sind die Emissionen für HFKW-245fa im Inventar deutlich kleiner. Diese Differenz könnte durch Emissionen aus eingeführtem Schaumstoff stammen. Für das in der Schweiz fast nicht verwendete HFKW-227ea liegen die vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen bei ca. 3 t pro Jahr, während die im Inventar abgeschätzten Emissionen bei 1-2 t/Jahr liegen.

Die Schweizer Emissionen der perfluorierten Verbindungen (SF₆, CF₄ und PFKW) sind in Abbildung 28 zusammen mit HFKW-23 dargestellt. Diese sehr starken Treibhausgase mit atmosphärischen Lebensdauern von tausenden von Jahren haben in der Schweiz nur geringe Emissionen im Bereich von 10 Tonnen/Jahr oder weniger. Die beiden Abschätzungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Die höchsten vom Jungfrauoch abgeschätzten Emissionen von ca. 8 t wurden 2020 für das vor allem in elektrischen Umschaltanlagen eingesetzte SF₆ gefunden. Im Gegensatz zum Inventar, wo in den letzten Jahren abfallende Emissionen für SF₆ bestimmt wurden, sind die Emissionen, welche auf Messungen

basieren innerhalb der Unsicherheiten stabil geblieben. Für CF_4 und die Summe der PFKW (-116 (C_2F_6), -218 (C_3F_8), -318 (c- C_4F_8), C_4F_{10} , C_6F_{14}), welche vor allem in der Elektronikindustrie eingesetzt werden, stimmen die vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen von einigen Tonnen/Jahr sehr gut mit den Inventarwerten überein. Die Fehlerbalken sind bei der Jungfraujoch-basierten Abschätzung im Bereich von ca. 10 Tonnen/Jahr und sind deshalb nicht angegeben. Beim HFKW-23 ist eine Differenz von einigen Tonnen zwischen den Abschätzungen vorhanden; die Unsicherheiten der Abschätzungen vom Jungfraujoch sind jedoch ebenfalls zu gross, um von einer signifikanten Abweichung auszugehen.

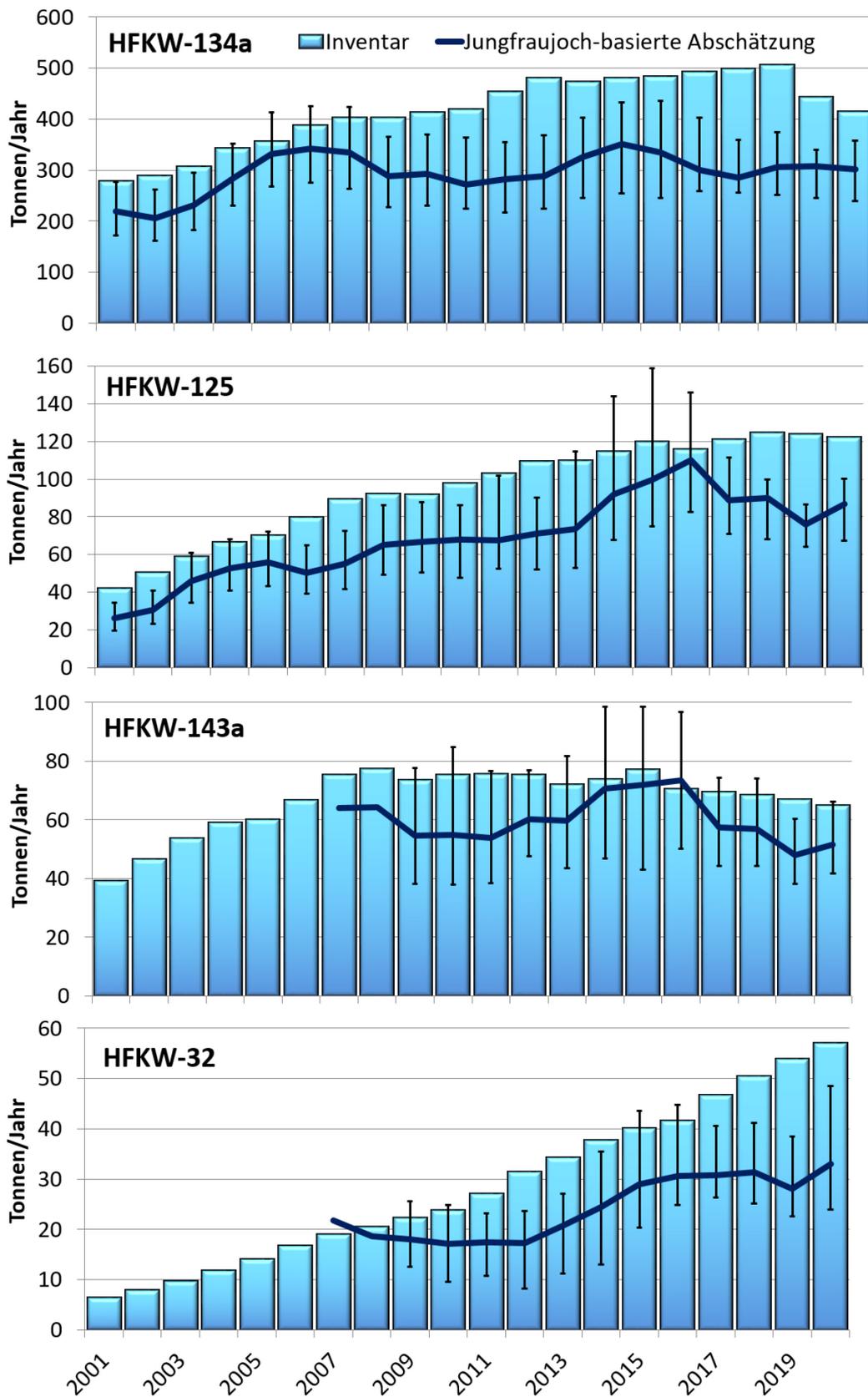


Abbildung 26: Vergleich der auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-134a, -125, -143a und -32 (inkl. 25%/75%-Quartile) mit den Werten aus dem Inventar. Diese Substanzen werden vorwiegend in Kälteanlagen eingesetzt.

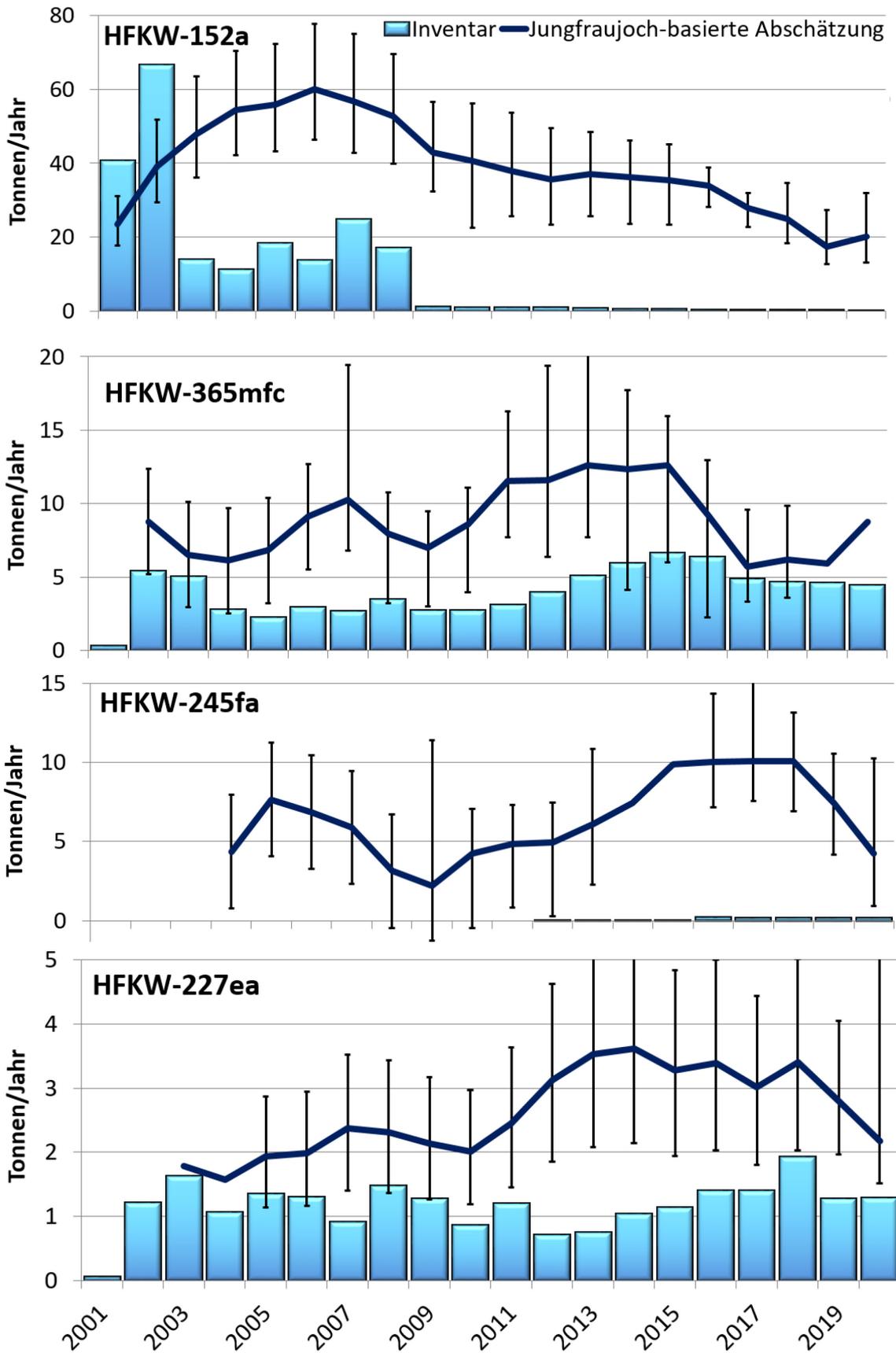


Abbildung 27: Vergleich der auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von HFKW-152a, -365mfc, -245fa und -227ea (inkl. 25%/75%-Quartile) mit den Werten aus dem Inventar.

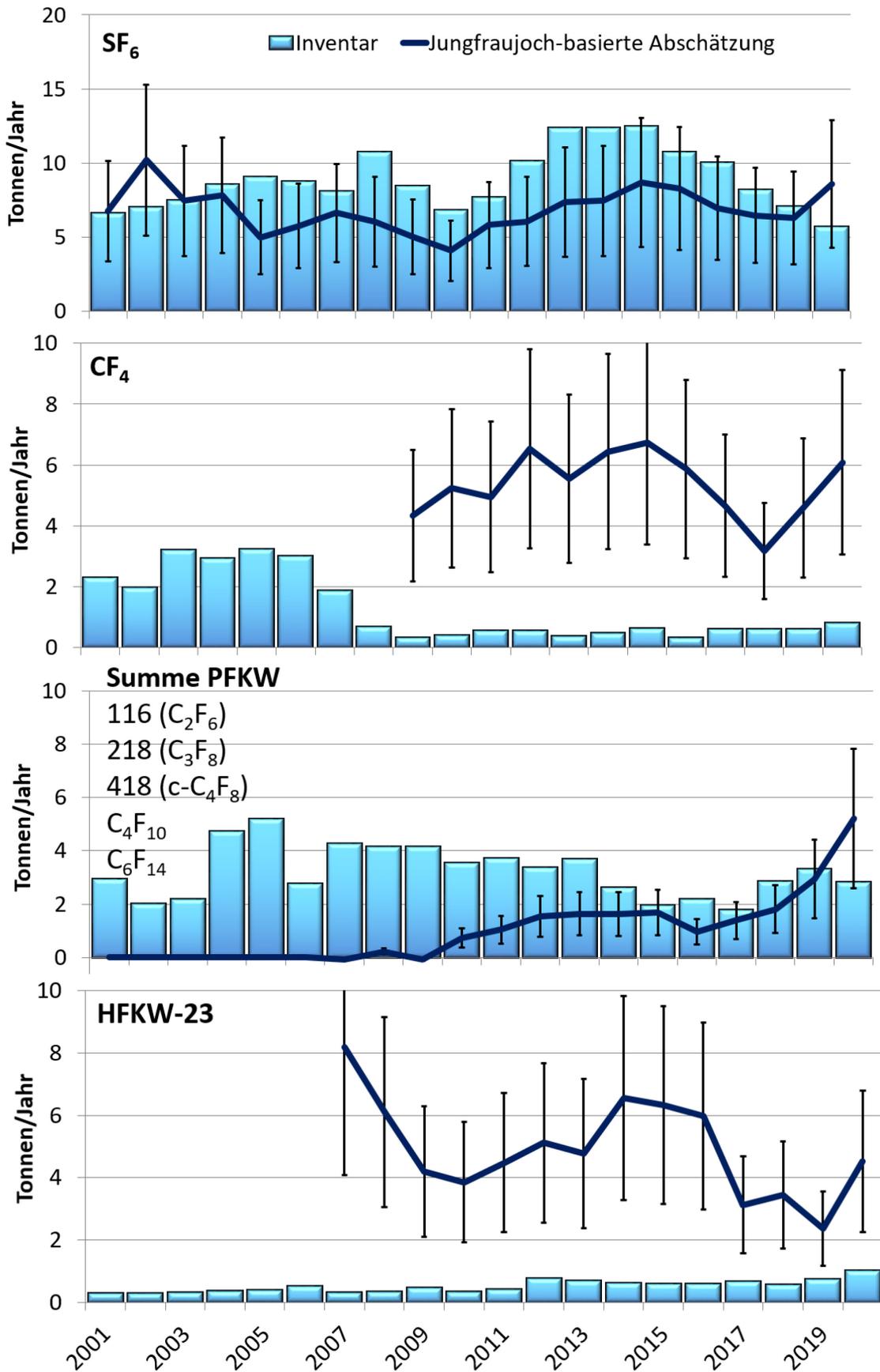


Abbildung 28: Vergleich der auf dem Jungfrauoch abgeschätzten Schweizer Emissionen von SF₆, CF₄, Summe der PFKW (-116, -218, -318, C₄F₁₀, C₆F₁₄) und HFKW-23 mit den Werten aus dem Inventar.

Die Summe der vom Jungfraujoch aus abgeschätzten Emissionen der fünf HFKW mit der höchsten Konzentration hat seit ca. 2015 abgenommen. Bei den aus dem Inventar zusammengestellten Emissionen zeigt sich erst im letzten Jahr eine Abnahme, welche vor allem auf die geringeren Emissionen von HFKW-134a zurückzuführen sind (Abbildung 29 für die absoluten Werte und Abbildung 30 für die CO₂-Äquivalente). Die Differenz zwischen den beiden Abschätzungen ist vor allem bedingt durch den Unterschied bei den HFKW-134a Emissionen. Dies ist jedoch bezogen auf die gesamten Treibhausgasemissionen der Schweiz eine Differenz von weniger als 1 %.

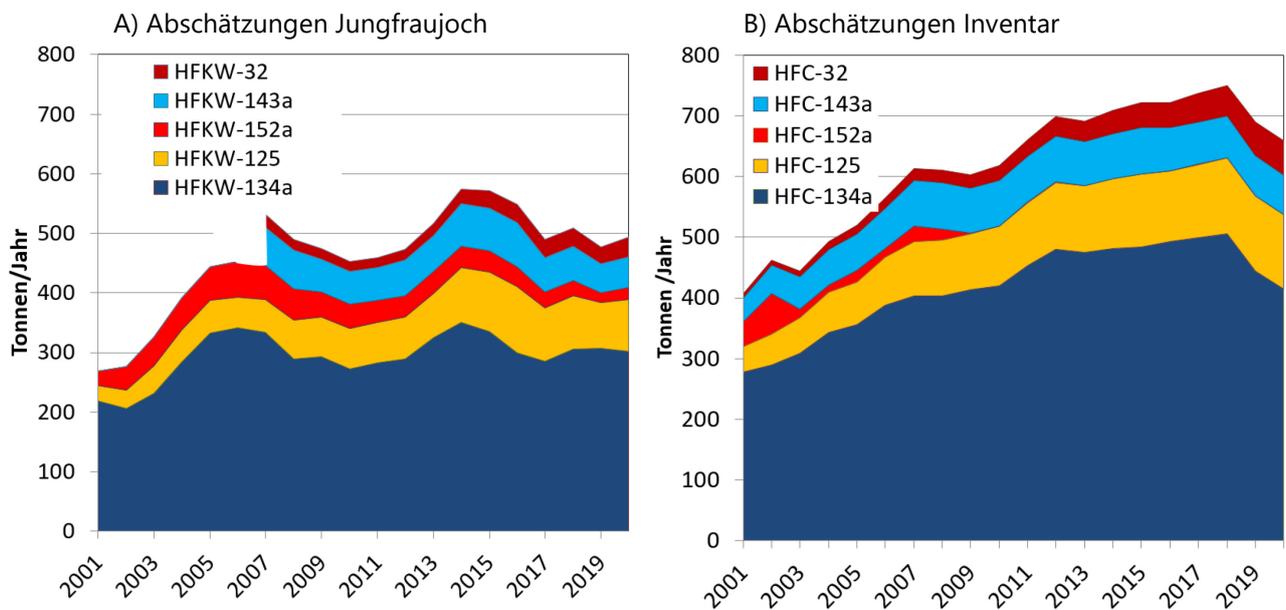


Abbildung 29: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (A) (arithmetisches Mittel über 3 Jahre) mit den Zahlen des Inventars (B).

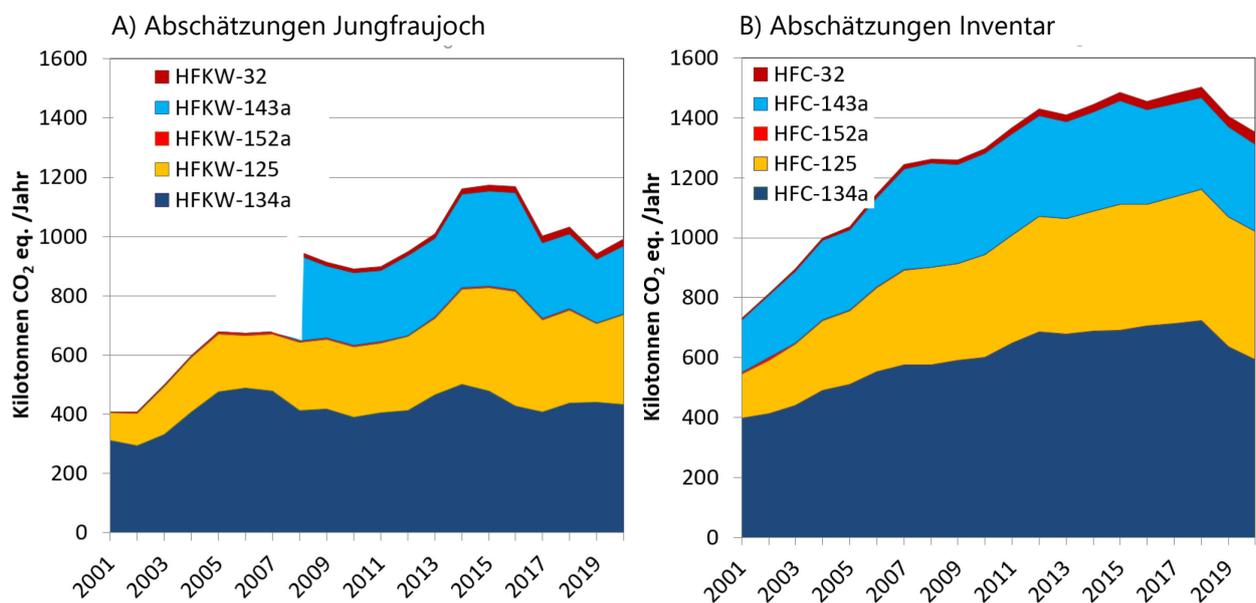


Abbildung 30: Vergleich der mit Messungen am Jungfraujoch abgeschätzten schweizerischen HFKW-Emissionen (auf CO₂-Äquivalente bezogen, Referenz: 100 Jahre, GWPs aus IPCC 2014), arithmetisches Mittel über 3 Jahre A) mit den Zahlen des Inventars (B).

4.1.2 Kurzlebige ungesättigte HFKW (HFO) und HFCKW (HCFO)

Kurzlebige ungesättigte HFKW (HFO, Hydrofluorolefine) und HFCKW (HCFO, Hydrochlorfluorolefine) werden als Ersatz der langlebigen HFKWs eingesetzt. Obwohl ihr Einfluss auf das Klima sehr klein ist, werden ihre Konzentrationen auf dem Jungfraujoch im Sinne einer Vorsorge erhoben (siehe Kapitel 3.1.3). Die Konzentrationen dieser Substanzen sind seit ca. 2017 auf dem Jungfraujoch genügend gross, um eine Abschätzung der Schweizer Emissionen durchzuführen (Abbildung 31). Diese werden in dem diesjährigen Bericht erstmals vorgestellt.

HFO-1234yf, welches vor allem in mobilen Kühlanlagen eingesetzt wird, ist stark ansteigend. Die Schweizer Emissionen betragen 2020 ungefähr 15 t/Jahr. Ähnlich hohe Emissionen sind für das vor allem in stationären Kühlanlagen verwendete HFO-1234ze(E) vorhanden. Das ebenfalls in Kühlmischungen und in Schaumstoffen eingesetzte HCFO-1233zd(E) zeigt im Moment Emissionen von ca. 5 t/Jahr.

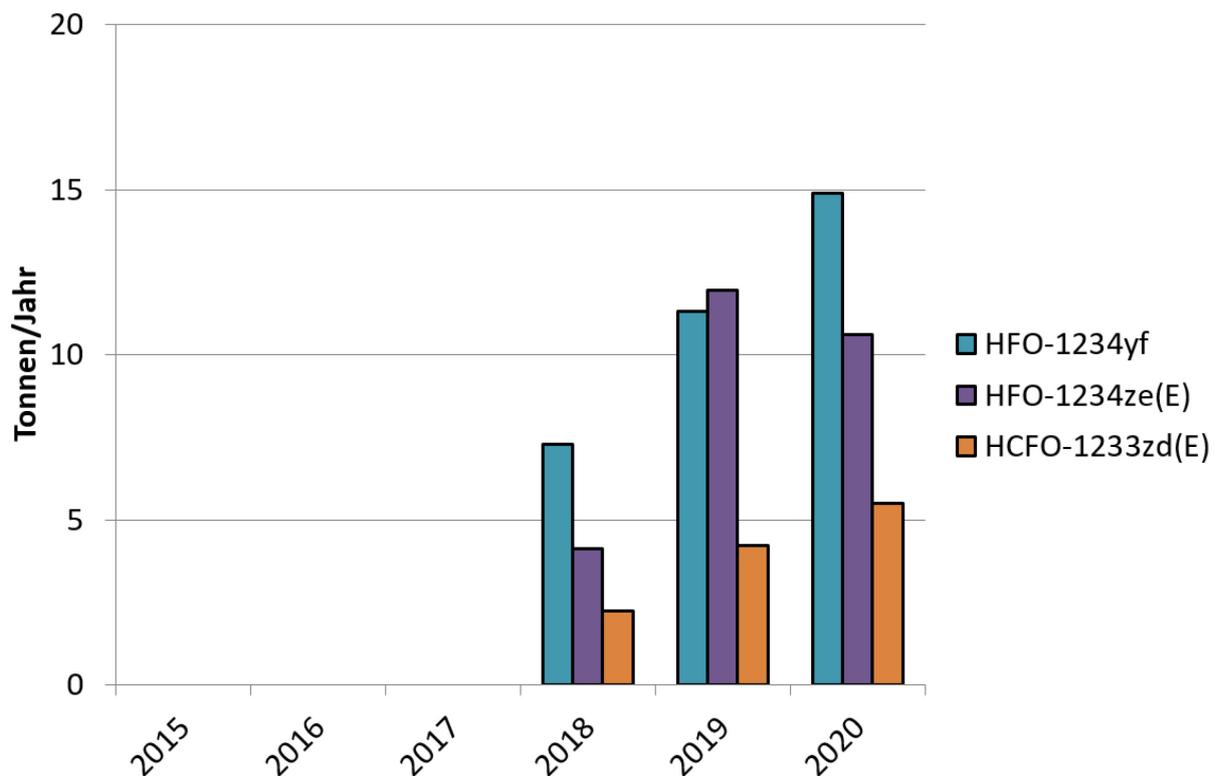


Abbildung 31: Jungfraujoch-basierte Emissionsabschätzung der HFO-1234yf, HFO-1234ze(E) und HCFO-1233zd(E).

4.1.3 Ozonerstörende, im Montrealer Protokoll reglementierte Verbindungen

Bis zum Verbot ihres Verbrauchs im Montrealer Protokoll waren FCKW-11 und FCKW-12 die am meisten eingesetzten FCKW. Die Abschätzung der Schweizer Emissionen vom Jungfraujoch für diese beiden Substanzen ist erschwert, da bestehende Quellen bei den Messungen auf dem Jungfraujoch nur eine minimale Erhöhung über der grossen globalen Hintergrundkonzentration bewirken. Deshalb weisen die jährlichen Emissionsabschätzungen für diese beiden Substanzen eine gewisse Variabilität auf (Abbildung 32). Beim vor allem in Kühlanlagen und Haushaltskühlschränken eingesetzten FCKW-12 fand ab 2010

eine starke Abnahme der Emissionen statt. In den letzten Jahren haben sich die Emissionen dieser Substanz auf tiefem Niveau stabilisiert, was auf die kontinuierlichen Verlusten aus alten Kühlmitteln zurückzuführen ist. FCKW-11, welches vor allem noch in Schaumstoffen vorhanden ist, zeigt ebenfalls eine Abnahme. Diese ist jedoch weniger schnell, da die Emissionen aus Schaumstoff länger anhaltend sind. Beim früher als Lösemittel eingesetzten 1,1,1-Trichlorethan sind die Schweizer Emissionen fast gegen null gesunken. Für alle übrigen FCKWs (-13, 114, 115) sowie für CCl₄ sind keine relevanten Emissionen aus der Schweiz festzustellen (siehe Tabelle 2).

Die Emissionen der heute in der Schweiz praktisch verbotenen HFCKW sind in Abbildung 33 dargestellt. Dabei zeigte sich für das seit 2000 gemessene HFCKW-141b nach einer kontinuierlichen Abnahme zwischen 2012-16 ein geringer Wiederanstieg, was auf Quellen von immer noch in Gebrauchsgegenständen vorhandenem HFCKW-141b schliessen lässt. Seit 2017 findet aber wiederum eine Abnahme statt, so wie das für diese verbotene Substanz zu erwarten ist. HFCKW-142b und HFCKW-22 konnten wegen deren Gebrauch in Schaumstoffen auf dem Jungfraujoch erst ab 2013 nach der Verlegung des Lufteinlasses gemessen werden. Dabei zeigen sich für das HFCKW-142b relativ stabile Emissionen. Für HFCKW-22 zeigte sich bis 2019 ebenfalls eine abnehmende Tendenz. 2020 wurden jedoch wieder höhere Emissionen abgeschätzt. Dies könnte ev. mit der definitiven Ausserbetriebsetzung von alten Kühlanlagen in Verbindung stehen.

In Abbildung 34 sind die Schweizer Emissionen der bromierten ozonabbauenden Substanzen dargestellt. Während für Halon-1211 noch kleine aber konstante Schweizer Emissionen von einigen Tonnen/Jahr abgeschätzt werden, sind für Halon-1301 fast keine signifikant messbaren Quellen mehr vorhanden. Die Schweizer Methylbromid (CH₃Br) Emissionen sanken anfangs der 2000er Jahre deutlich und betragen in den letzten Jahren noch ungefähr 5 Tonnen/Jahr oder weniger.

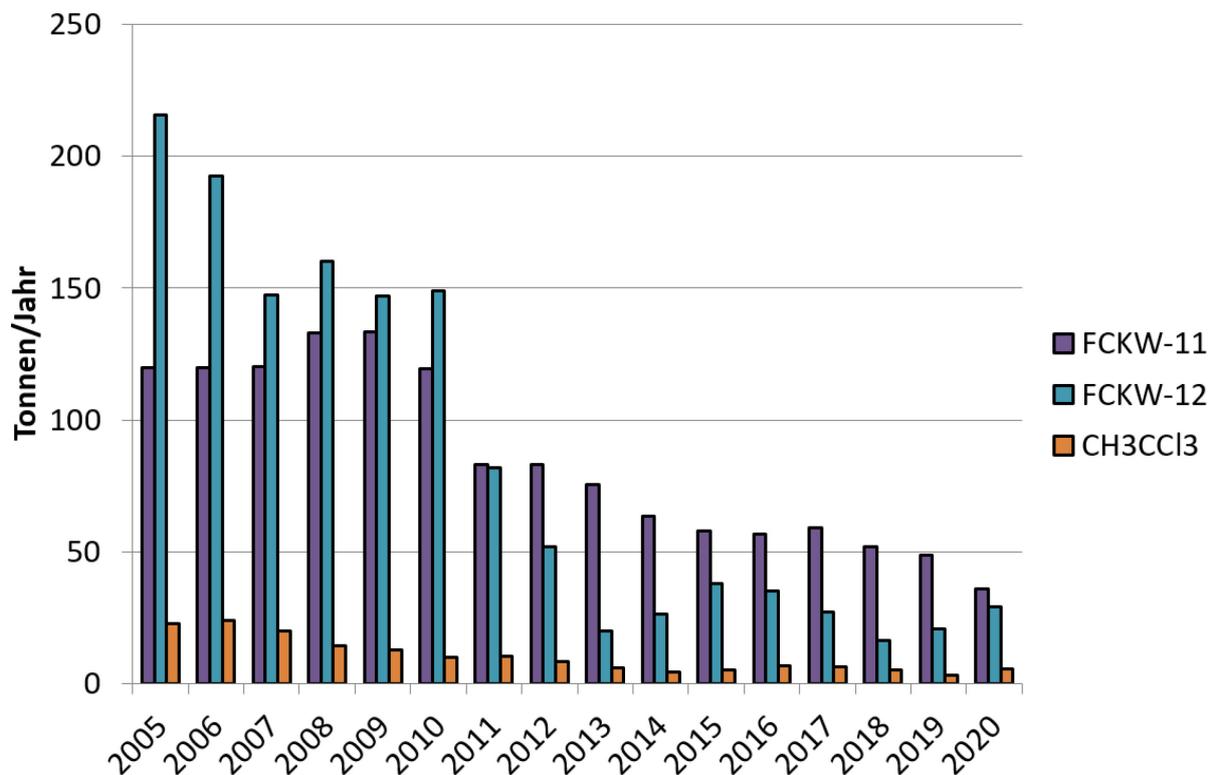


Abbildung 32: Jungfraujoch-basierte Emissionsabschätzung der FCKW-11 und -12 sowie von 1,1,1-Trichlorethan (CH₃CCl₃).

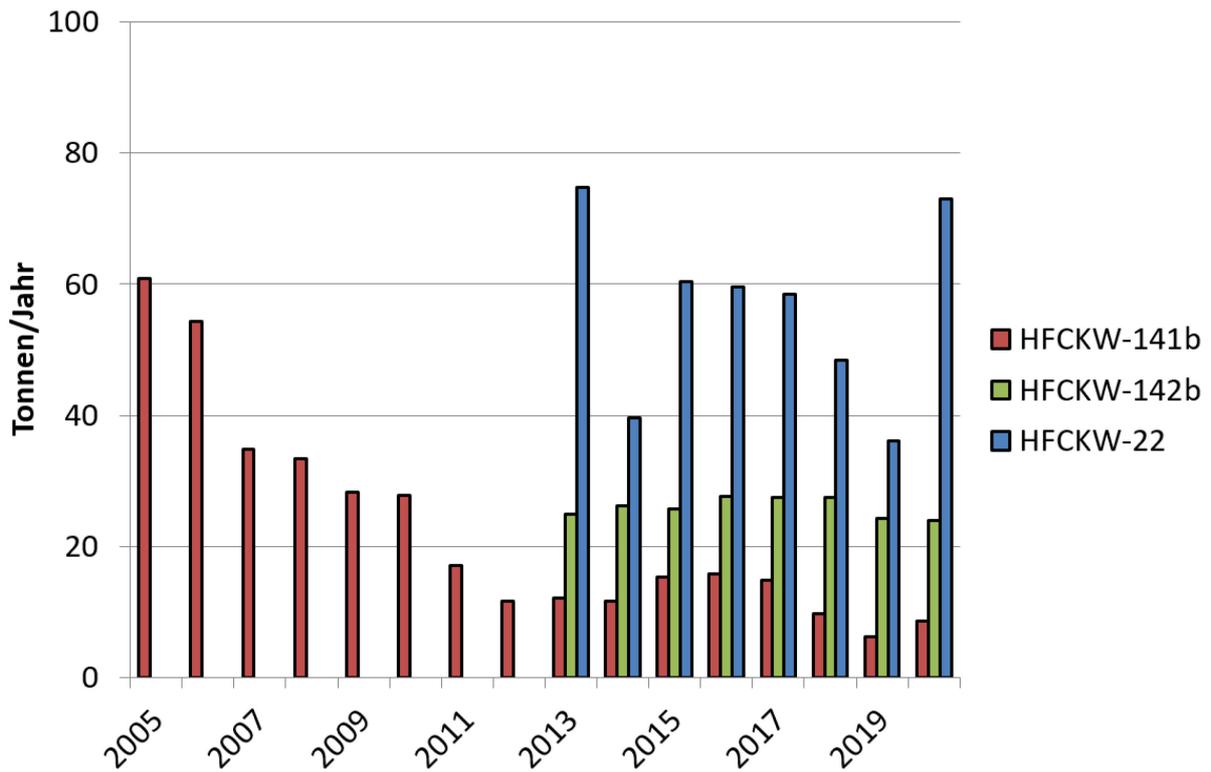


Abbildung 33: Jungfraujoch-basierte Emissionsabschätzung der HFCKW-141, -142b, -22. Für HFCKW-142 und -22 waren Abschätzungen erst ab 2013 möglich wegen internen Verschmutzungen.

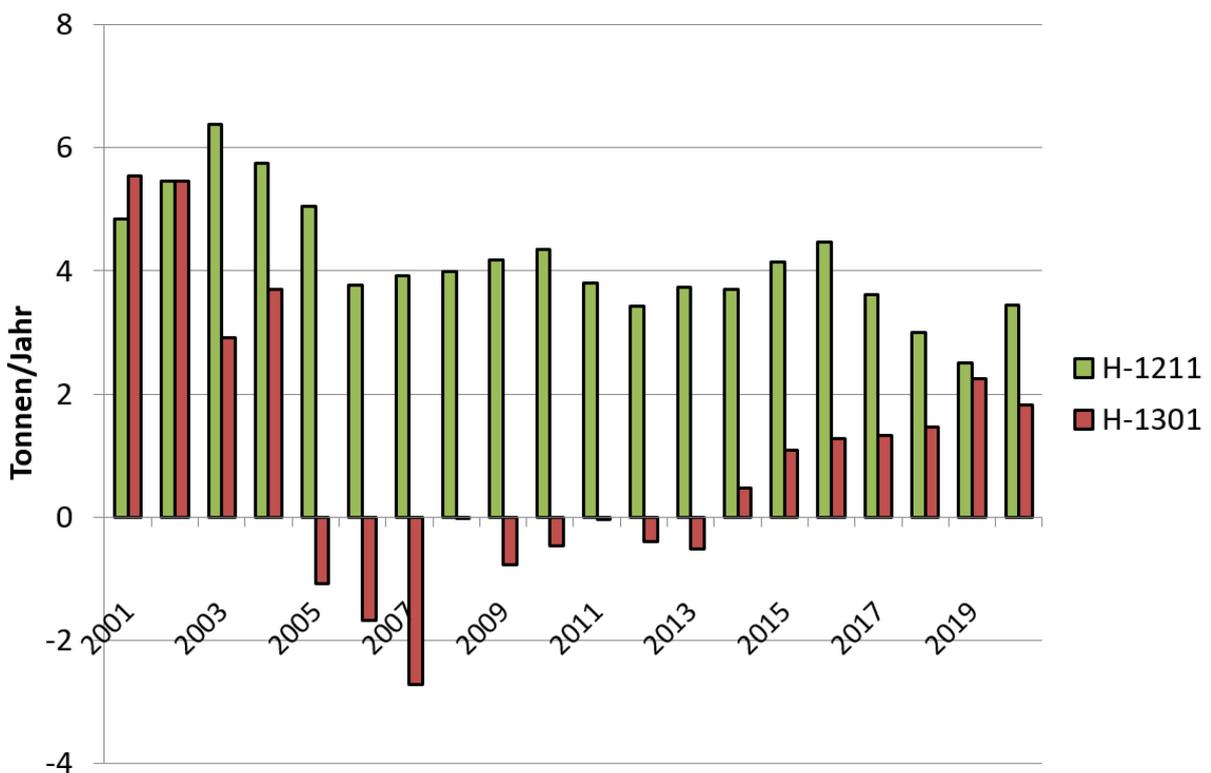


Abbildung 34: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von ozonerstörenden bromierten Substanzen, welche durch das Montrealer Protokoll reguliert sind (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Negative Werte sind durch die Unsicherheiten der Abschätzungen begründet.

4.1.4 Chlorierte Lösungsmittel

Die abgeschätzten Schweizer Emissionen der noch in Gebrauch stehenden chlorierten Lösemittel sinken langfristig (Abbildung 35). In den letzten Jahren hat jedoch eine Stabilisierung auf tieferem Niveau stattgefunden oder es kann wie im Fall von Methylenchlorid (CH_2Cl_2) und Perchlorethen (C_2Cl_4) zeitweise sogar ein kleiner Wiederanstieg gesehen werden. Seit 2017 sinken jedoch wieder alle Emissionen. Methylenchlorid weist die höchsten Emissionen auf, gefolgt von Perchlorethen, Chloroform (CHCl_3) und Trichlorethen ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$). Alle diese Substanzen haben relativ kurze atmosphärische Lebensdauern von Wochen bis Monaten und sind deshalb im Montrealer Protokoll nicht verboten. Die abgeschätzten Emissionen des im Montrealer Protokoll reglementierten CCl_4 aus der Schweiz schwanken um Null. Das heisst mit den Abschätzungen von Jungfraujoch können keine Emissionen aus der Schweiz mehr festgestellt werden.

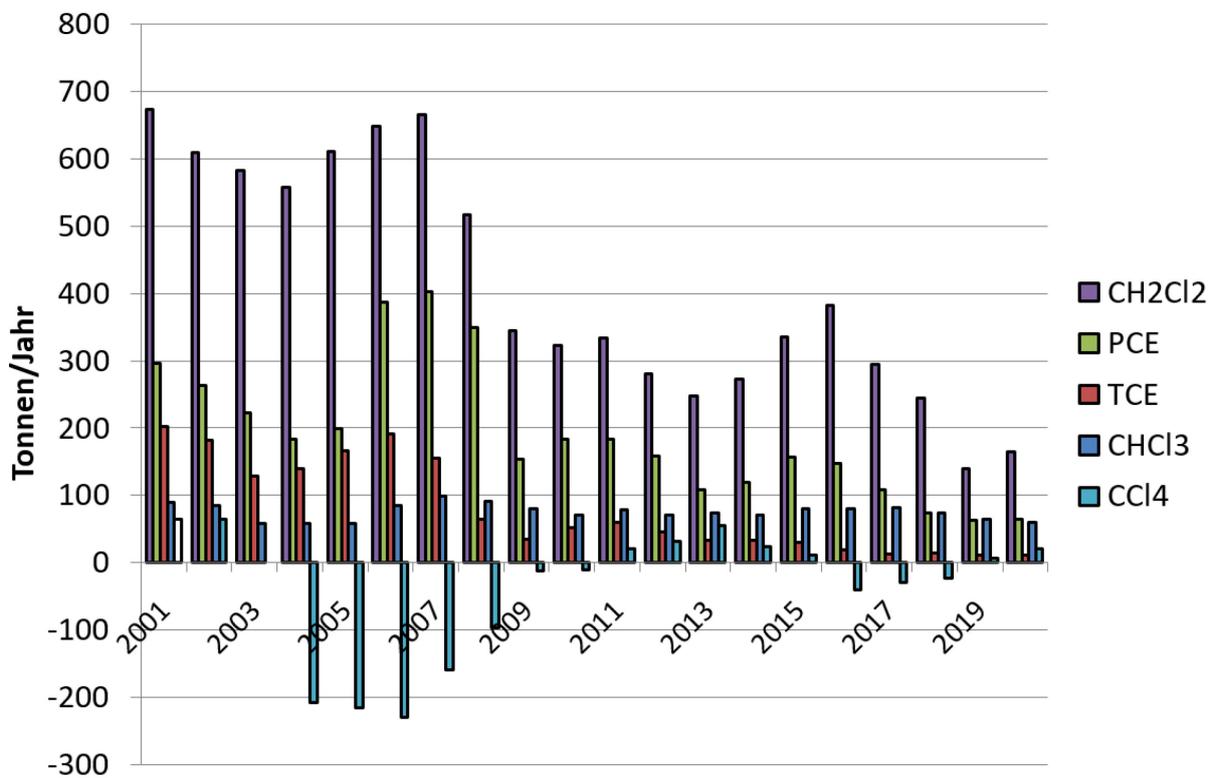


Abbildung 35: Mit Messungen auf dem Jungfraujoch abgeschätzte Schweizer Emissionen von chlorierten Lösungsmitteln (als arithmetisches Mittel über 3 Jahre). Negative Werte sind durch die Unsicherheiten der Abschätzungen begründet.

4.1.5 Zusammenfassende Klimawirksamkeit der Schweizer Emissionen.

In Abbildung 36 sind die Schweizer Emissionen der auf dem Jungfraujoch gemessenen halogenierten Klimagase relativ zu ihrem Einfluss auf die Erwärmung des Klimas dargestellt. Dabei wurden die absoluten vom Jungfraujoch abgeschätzten Emissionen mit den Treibhauspotentialen (Global Warming Potentials, GWP100) aus dem Vierten Sachstandsbericht des IPCC verrechnet. Die Emissionen der ozonabbauenden chlorierten und bromierten Substanzen Treibhausgase, welche im Montrealer Protokoll stark reglementiert sind, tragen immer noch 35 % zum Klimaeinfluss der Schweizer Emissionen der halogenierten Verbindungen bei. Dabei haben FCKW-12 aus alten Kälteanlagen und FCKW-11 aus verbauten Schaumstoffen den grössten Einfluss. Der grösste Anteil der durch ausschliesslich klima-aktive fluoridierte Substanzen verursachten Emissionen (65%), werden durch das aus Kälteanlagen entweichende HFKW-125 verursacht.

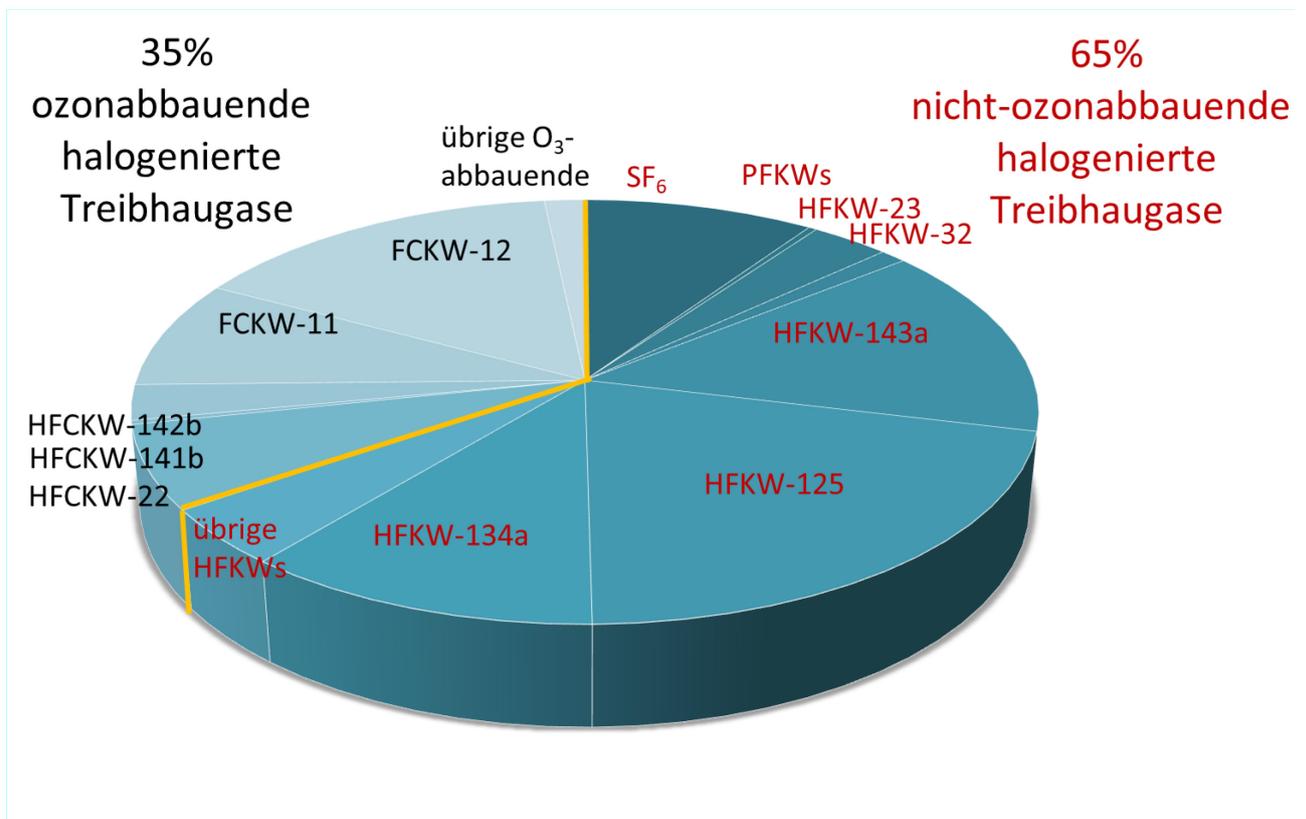


Abbildung 36: Summe der klimarelevanten Schweizer Emissionen in 2020 (als CO₂-Äquivalente) von halogenierten Verbindungen, welche nur Treibhausgase sind (HFKWs, PFKWs, SF₆) im Vergleich mit der Summe der halogenierte Verbindungen welche zusätzlich noch eine ozonabbauende Wirkung haben (FCKWs, HFCKWs, Halone, Methylbromid, chlorierte Lösungsmittel).

4.2 Abschätzung der Schweizer Emissionen von Methan und Lachgas

Für eine genauere Bilanzierung der Emissionen und natürlichen Flüsse von Methan und Kohlendioxid in der Schweiz wurde im SNF Sinergia Projekt CarboCount CH ein Messnetz von vier Stationen aufgebaut, um die bodennahe Konzentration dieser Treibhausgase in der Schweiz besser zu überwachen. Eine Übersicht über das CarboCount CH Messnetz und weitere Messungen von Treibhausgasen in und ausserhalb der Schweiz ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Messungen in Frübüel wurden per Projektende 2015 eingestellt, diejenigen in Beromünster (Uni Bern), Gimmiz (Uni Bern) und Lägern-Hochwacht (Empa) jedoch bis heute fortgeführt. Seit März 2017 werden am Standort Beromünster zusätzlich kontinuierliche Lachgas Messungen durchgeführt (Empa).

Für die hier präsentierten Resultate der inversen Modellierung für die Jahre 2013 bis 2021 wurden lediglich die vorhandenen Messungen an den Standorten Jungfrauoch, Beromünster, Lägern-Hochwacht und Schauinsland verwendet. Es muss darauf hingewiesen werden, dass für 2021 zum Zeitpunkt der Berichterstellung noch keine abschliessend kalibrierten CH₄ und N₂O Messungen für den UBA Standort Schauinsland zu Verfügung standen (Umstellung auf ICOS Standards, Stationsumbau). Die Ergebnisse der inversen Modellierung für 2021 sind daher als vorläufig zu betrachten.

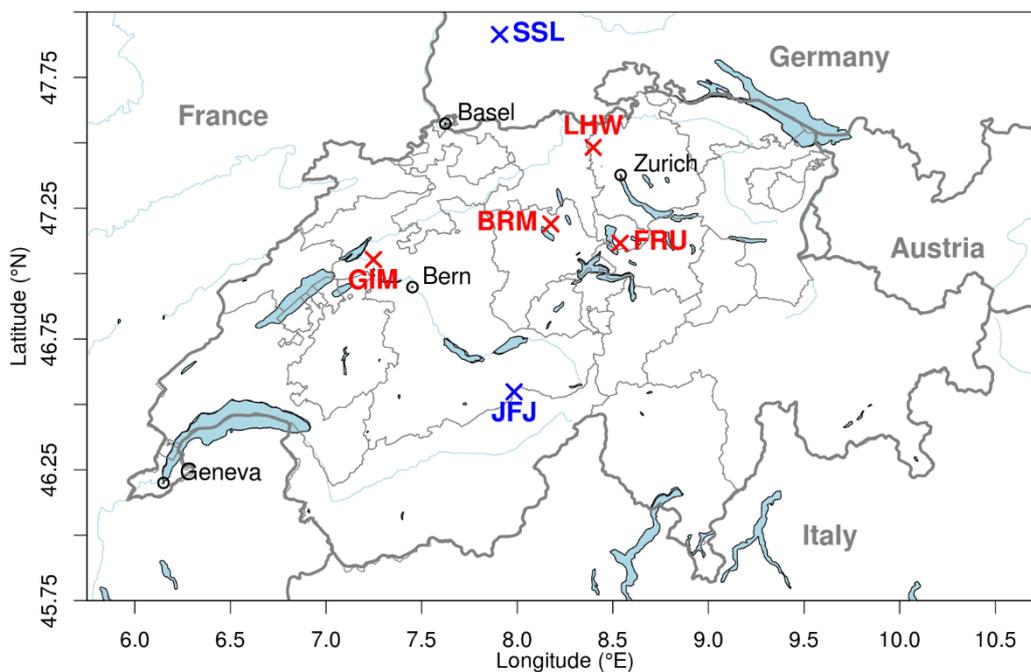


Abbildung 37: Übersicht über das Messnetz von CarboCount CH (rot) mit den vier Standorten Lägern-Hochwacht (LHW, seit Aug. 2012), Beromünster (BRM, seit Nov. 2012), Frübüel (FRU, Nov. 2012-Dez. 2015) und Gimmiz (GIM, seit Feb. 2013) sowie weiteren Messstellen (blau; Jungfrauoch, JFJ; Schauinsland, SSL).

Für die Interpretation der Messdaten und für die Bestimmung der Quellen durch inverse Methoden wurde an der Empa ein Modellsystem entwickelt, das auf dem numerischen Wettervorhersagemodell COSMO der MeteoSchweiz aufbaut, den atmosphärischen Transport jedoch in einem Lagrangeschen Rahmen mit dem Modell FLEXPART-COSMO behandelt. Seit Ende Oktober 2020 wurden die bisher verwendeten COSMO Analysen der MeteoSchweiz auf 7 km Auflösung eingestellt. Seitdem werden diese COSMO Simulationen eigenhändig von der Empa weitergeführt. Zusätzlich wurden seit Anfang 2021 FLEXPART Simulationen basierend auf MeteoSchweiz COSMO Analysen mit 1 km Auflösung durchgeführt. Basierend auf diesen Transportsimulationen wurden zwei Systeme zur Inversen Modellierung der

Emissionen entwickelt. Das erste System optimiert das Emissionsfeld räumlich und pro Jahreszeit (Henne et al. 2016), während das zweite System Emissionen einzelner Sektoren und Regionen zeitlich höher aufgelöst (monatlich) ermittelt. Das zweite System wurde hier ausschliesslich auf Lachgas angewandt, für welches starke zeitliche Emissionsschwankungen erwartet werden können. Als Ausgangspunkt für beide inversen Modellierungsansätze dienen räumlich aufgelöste Emissionskataster, die an die Emissionstotalen des Treibhausgasinventars gekoppelt sind.

4.2.1 Methan

Eine erste Studie von Henne et al. (2016) für den Messzeitraum Februar 2013 bis März 2014 zeigte eine generell gute Übereinstimmung zwischen den für das Jahr 2013 rapportierten CH_4 Emissionen des Schweizer Treibhausgasinventars ($206 \pm 33 \text{ Gg yr}^{-1}$, 1σ Konfidenzintervall) und denen aus der inversen Modellierung gewonnenen ($196 \pm 18 \text{ Gg yr}^{-1}$). Die Fehlerabschätzung der inversen Modellierung resultiert dabei aus der Standardabweichung über ein Ensemble von 30 verschiedenen Sensitivitätsinversionen und ist deutlich höher als die aus einer einzelnen Inversion ermittelte analytische Unsicherheit. Die inverse Modellierung erlaubt auch eine räumliche Bestimmung der Emissionsstärke und deren jahreszeitlichen Verlauf. Zusammen lassen sich daraus Rückschlüsse auf einzelne Emissionsprozesse ziehen. Grundsätzlich wurden für die Wintermonate (Dezember, Januar, Februar) geringere CH_4 Emissionen festgestellt als für die übrigen Jahreszeiten. Ausserdem konnten leicht geringere Emissionen in den intensiv landwirtschaftlich genutzten Regionen der nördlichen Voralpen ermittelt werden (Abbildung 38). Zusammen wurde daraus der Schluss gezogen, dass die tatsächlichen CH_4 Emissionen aus der Landwirtschaft bis zu 10 % geringer sein könnten als im Schweizer Treibhausgasinventar angegeben und dass diese Diskrepanz höchst wahrscheinlich auf die Emissionen aus der Hofdüngerlagerung zurück zu führen ist. Weiterhin konnte mit Hilfe der inversen Modellierung gezeigt werden, dass die niedrigen CH_4 Emissionen aus dem Erdgasnetz, wie sie im Schweizer Treibhausgasinventar angegeben sind, realistisch sind. Dies konnte aus der Tatsache geschlossen werden, dass die inverse Modellierung keine zusätzlichen Emissionen in Ballungsgebieten ergeben hat, wenn das Schweizer Treibhausgasinventar als Ausgangsinventar verwendet wurde. Nicht geklärt werden konnte dagegen die Ursache der durch die Inversion identifizierten erhöhten Emissionen in der Nord-Ost-Schweiz.

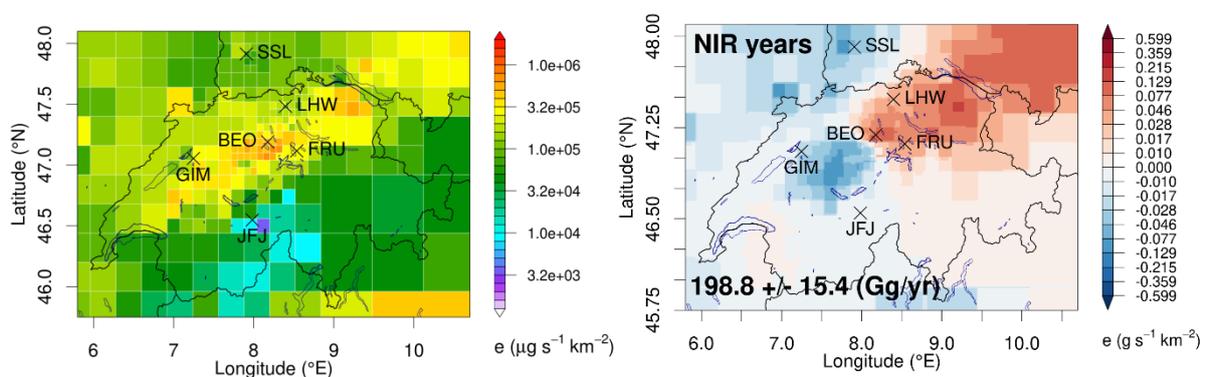


Abbildung 38: Links; räumliche Verteilung der Schweizer CH_4 Emissionen nach Hiller et al. (2014); Rechts; Emissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung als Mittel für die Jahre 2013-2020. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin.

Der gleiche Modellierungsansatz wie in Henne et al. (2016) wurde hier mit einer reduzierten Anzahl Sensitivitätsinversionen, auf die Jahre 2013 – 2021 angewandt.

Dabei konnten die Ergebnisse aus der ersten Studie in Bezug auf die totalen Schweizer Methanemissionen grundsätzlich bestätigt werden. Die mittleren Methanemissionen für den Zeitraum 2013 - 2020 (im Inventar erfasste Jahre) wurden mit Hilfe der inversen Modellierung zu $199 \pm 15 \text{ kt yr}^{-1}$ ($1-\sigma$ Konfidenzintervall des Mittelwerts) bestimmt (Abbildung 39). Diese Zahl stellt ein Mittel über alle Sensitivitätsinversionen und Jahre dar und stimmt sehr gut mit den im Schweizer Treibhausgasinventar rapportierten Werten von 195 bis 184 kt yr^{-1} (2013-2020, CRF Table10s3, inkl. LULUCF) überein. Für letztere wurde für das Jahr 2020 eine Unsicherheit von $\pm 15 \text{ kt yr}^{-1}$ rapportiert. Der im Schweizer Treibhausgasinventar rapportierte leichte Rückgang der Methanemissionen über die letzten Jahre scheint auch in der inversen Modellierung vorhanden zu sein, kann aber aufgrund der involvierten Unsicherheiten zurzeit noch nicht statistisch robust validiert werden. Zusätzliche Beobachtungen weiterer Jahre werden notwendig sein, um diese Tendenz zu bestätigen.

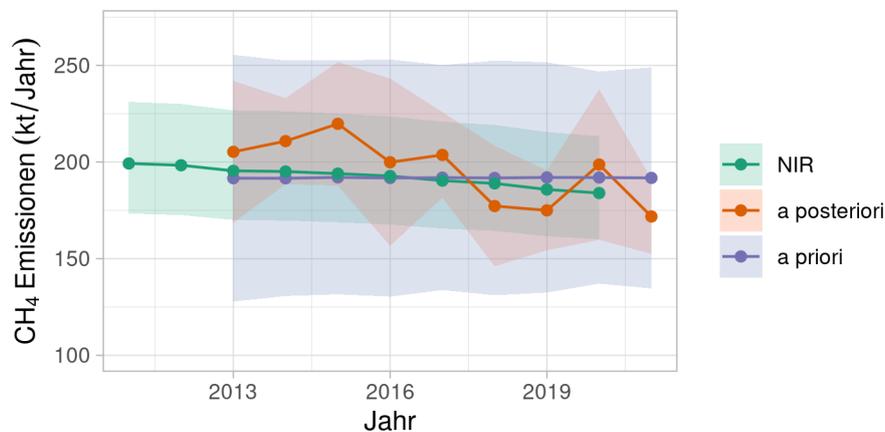


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Schweizer CH_4 Emissionen: (grün, NIR) Treibhausgasinventar, (violett) als a priori verwendeter Startwert in der inversen Modellierung und (orange) Ergebnis (a posteriori) der inversen Modellierung. Die Unsicherheitsbänder geben das 2σ Konfidenzintervall der Jahresmittel an.

Neben den Emissionstotalen für die Schweiz wurden auch die Ergebnisse von Henne et al. (2016) bzgl. räumlicher Verteilung und saisonaler Variabilität weitgehend für den erweiterten Zeitraum bestätigt. In Bezug auf die räumliche Verteilung konnte für alle Jahre ein West/Ost-Kontrast in den Emissionsdifferenzen (a posteriori minus a priori) festgestellt werden, welcher höher als vermutete Emissionen in der Nord-Ost-Schweiz und niedrigere Emissionen in der Westschweiz aufzeigte (Abbildung 40). Das hier verwendete a priori Inventar entsprach dem der Vorgängerstudie (Abbildung 38). Dieses Ergebnis wurde auch bestätigt, wenn ein aufwändigeres Verfahren zur Bestimmung des Methanrandwerts für die inverse Modellierung verwendet wurde. Statt wie bisher diesen Randwert aus den Messungen zu schätzen, wurde er direkt von einem globalen Methanmodell entnommen. Ein Unterschied in der räumlichen Verteilung ergab sich dadurch allerdings nicht, so dass kein grundlegendes Defizit in der bisherigen Randwertbestimmung erkannt werden konnte. Zusätzlich wurden für das Jahr 2016 Methanmessungen in der Nord-Ost-Schweiz (Gäbris) durchgeführt. Wurden diese ebenfalls in der inversen Modellierung verwendet, ergab sich eine Verschiebung der hohen Emissionsdifferenzen in den süddeutschen Raum, während die Gesamtemissionen für die Schweiz relativ konstant blieben und auch weiterhin geringere Emissionen im Mittelland westlich von Beromünster bestimmt wurden. Daraus wurde gefolgert, dass die hohen

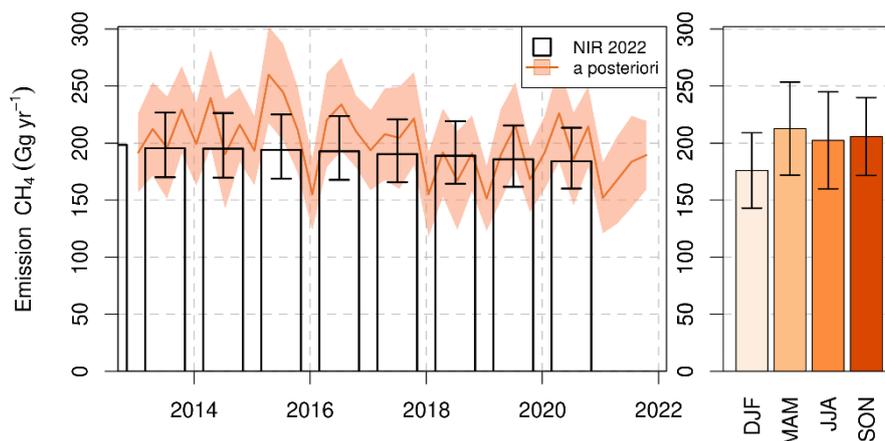


Abbildung 41: (links) Zeitliche Entwicklung der Schweizer Methanemissionen. A posteriori Ergebnisse der inversen Modellierung mit monatlicher Auflösung (orange Linie und Unsicherheitsband). Jahresemissionen aus dem NIR sind als schwarze Balken dargestellt. (rechts) Mittlere monatliche Methanemissionen aus der inversen Modellierung, 2013-2021 (DJF: Dezember, Januar, Februar; MAM: März, April, Mai; JJA: Juni, Juli, August; SON: September, Oktober, November). Alle Unsicherheitsangaben auf 2σ -Level.

4.2.2 Lachgas

Schweizer Lachgasemissionen konnten mit Hilfe der Messungen in Beromünster, am Jungfrauoch und in Schauinsland (Deutschland) und durch inverse Modellierung für den Zeitraum März 2017 bis November 2021 bestimmt werden. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass an den drei Messstationen diverse längere Lücken in den beobachteten Zeitserien auftauchen, die auf Messgerätefehler und -ausfälle zurückzuführen sind (Abbildung 42) und dass für 2021 zum Zeitpunkt der Berichtserstellung keine definitiven Daten von Schauinsland zu Verfügung standen. Neben den für die Bestimmung der Schweizer Emissionen entscheidenden Messungen in Beromünster, stellen auch die Messungen am Jungfrauoch einen wichtigen Eckpunkt in der Analyse dar, da deren beobachtete Hintergrundwerte ebenfalls in die Inversion einfließen. Aufgrund der aufgetretenen Lücken in der Jungfrauoch Datenreihe für 2019 mussten für die Inversion daher weitere N_2O Messungen herangezogen werden, die Hintergrundkonzentrationen repräsentieren. Dazu wurde die Zeitserie von Mace-Head (Irland) ausgewählt, deren Hintergrundmessungen insbesondere im Winter stets gut mit denen am Jungfrauoch übereinstimmen. Zusätzlich ist auch die N_2O Zeitserie der Messstation Hohenpeissenberg (Bayern; 2021 vorläufige Daten) gezeigt, die als weitere Referenz dient und in Zukunft mit in die inverse Modellierung mit einbezogen werden könnte.

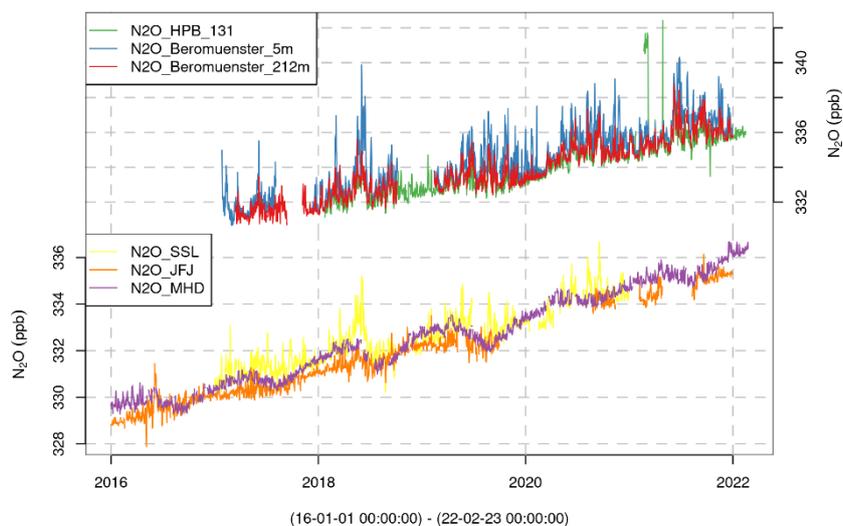


Abbildung 42: Zeitserie der täglichen Mittelwerte der N₂O Konzentrationen an den in der inversen Modellierung verwendeten Stationen Beromünster (BRM: Messhöhen 5 m und 212 m über Grund, blau, rot), Jungfrauoch (orange) und Schauinsland (gelb) und den zusätzliche Hintergrundstationen Mace-Head (violett) und Hohenpeissenberg (grün).

Ähnlich wie für Methan wurden verschiedene Sensitivitätsinversionen für Lachgas durchgeführt, diese beinhalten auch die Verwendung von zwei verschiedenen inversen Ansätzen: 1) räumlich/zeitliche Optimierung der totalen Emissionen, 2) zeitliche Optimierung von Emissionen aus Teilbereichen (Sektoren). Drei verschiedene Sets von Inversionen wurden mit der ersten Methode durchgeführt, wobei jeweils saisonal konstante Emissionen angenommen wurden. Diese Inversionen unterschieden sich in a priori Emissionen und a priori Hintergrund. Weiterhin wurden vier Sets von sektoriellen Inversionen berechnet, wobei die zeitliche Auflösung der Emissionen (monatlich gegenüber saisonal), deren a priori Verteilung und ebenfalls der a priori Hintergrund variiert wurde.

Als Mittel über alle Sensitivitätsinversionen und umgerechnet auf ein Jahresmittel wurden die Schweizer Lachgasemissionen für die Jahre 2017 bis 2020 auf 10.9 ± 3.1 kt yr⁻¹ bestimmt (2- σ Konfidenzintervall des Mittelwerts, Abbildung 43). Im Vergleich dazu gibt das Schweizer Treibhausgasinventar für den gleichen Zeitraum Lachgasemissionen von 10.1 (4.1 bis 18.3) kt yr⁻¹ an. Damit unterscheiden sich die invers bestimmten Emissionen nicht signifikant vom Inventar. Für 2021 ergab die inverse Modellierung deutlich reduzierte Emissionen (8.0 ± 2.5 kt yr⁻¹) allerdings ist dieses Ergebnis aufgrund der noch ausstehenden Messdaten der Schauinsland Messstelle noch als vorläufig zu betrachten.

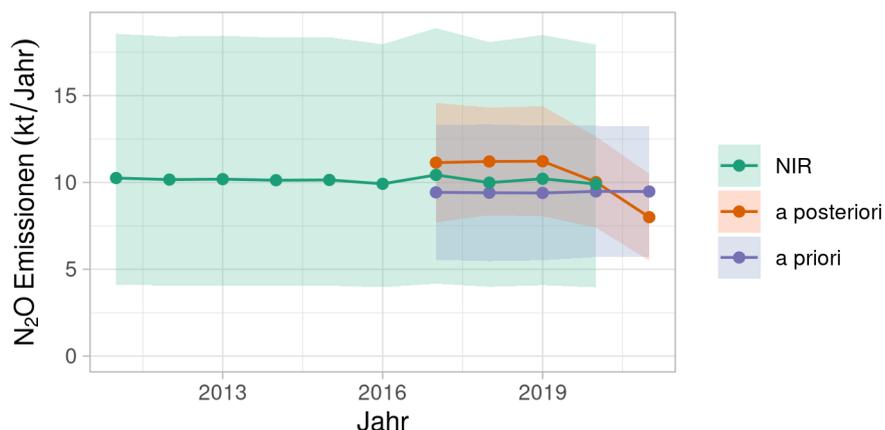


Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf der Schweizer N_2O Emissionen: (grün, NIR) Treibhausgasinventar, (violett) als a priori verwendeter Startwert in der inversen Modellierung und (orange) Ergebnis (a posteriori) der inversen Modellierung. Die Unsicherheitsbänder geben das 2σ Konfidenzintervall der Jahresmittel an.

Bei der räumlichen Verteilung der Lachgasemissionen in Abbildung 44 fällt auf, dass die Inversion für die Westschweiz nur sehr leicht höhere Emissionen berechnet wie schon im a priori Inventar angegeben, während die Emissionen im zentralen Mittelland und in der Ostschweiz von der Inversion deutlich höher bestimmt werden. Ausserdem werden auch für die südliche Schweiz (Tessin, Wallis, Graubünden) nur leicht höhere Emissionen ermittelt.

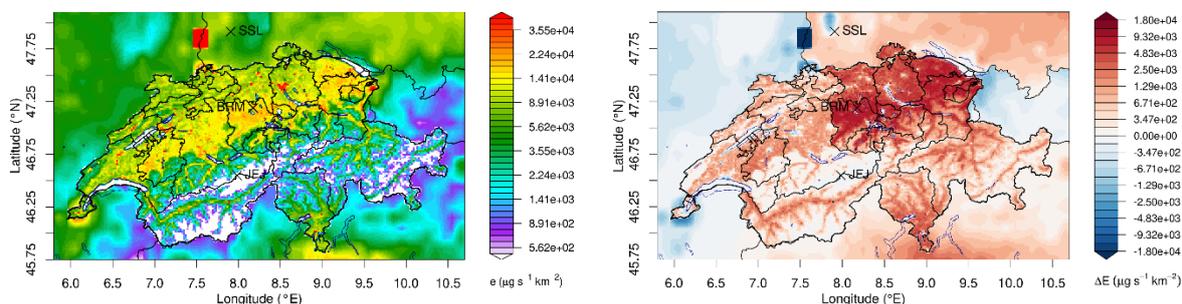


Abbildung 44: (links) Räumliche Verteilung der Schweizer N_2O Emissionen nach MeteoTest Inventar und (rechts) Emissionsdifferenz der aus der inversen Modellierung gewonnenen Verteilung als Mittel für die Jahre 2017-2021. Dabei weisen blaue (rote) Regionen auf geringere (stärkere) Emissionen als im Inventar hin.

Da die Inversion der Lachgasemissionen für Sub-Regionen und nach Emissionskategorie durchgeführt wurde, lassen sich direkte Erkenntnisse über einzelne Emissionsprozesse gewinnen (Abbildung 45). Der mit Abstand grösste Anteil der Lachgasemissionen in der Schweiz wird von direkten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen verursacht, gefolgt von indirekten Emissionen von (halb)natürlichen Ökosystemen und indirekten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen. Weitere Emissionssektoren wie Industrie, Abwasseraufarbeitung, Verkehr, Heizungen, usw. spielen dagegen eine untergeordnete Rolle, zeigen allerdings auch eine ausgeprägt andere räumliche Verteilung, was es der Inversion ermöglicht, sie von den Hauptemissionen aus der Landwirtschaft zu unterscheiden. Grundsätzlich ergab die Inversion erhöhte Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen (direkt und indirekt) aber auch aus (halb)natürlichen Ökosystemen, während sich in allen anderen Sektoren ähnliche oder niedrigere Emissionen als im Treibhausgasinventar ergaben, insbesondere aus industriellen Quellen. Dies ist auch in der räumlichen Verteilung der a posteriori Emissionen erkennbar, die in urbanen Regionen deutlich geringere

Emissionen als im a priori aufweist. Die a posteriori Unsicherheiten der einzelnen Emissionssektoren zeigen allerdings, dass diese hauptsächlich für die direkten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen und industrielle Quellen reduziert wurden und die Unsicherheitsreduktion für viele weitere Sektoren (insbesondere auch Verkehr und Heizungen) recht gering ausfällt. Die Emissionsreduktionen für diese Sektoren sollten daher mit Vorsicht betrachtet werden.

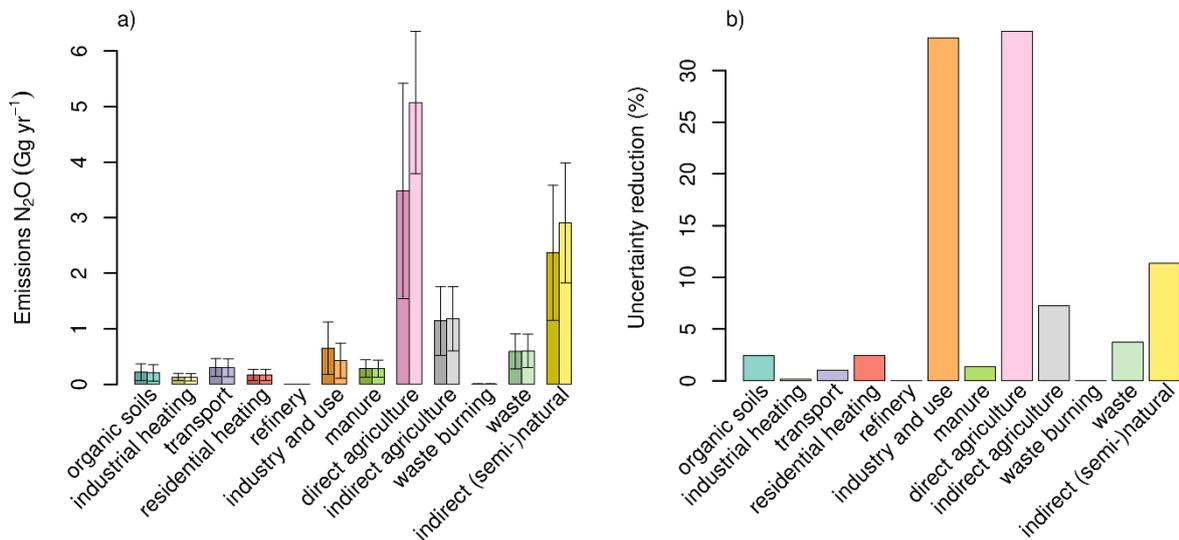


Abbildung 45: (links) mittlere Schweizer N₂O Emissionen nach Emissionssektor für die Jahre 2017-2020 und über alle Sensitivitätsinversionen. A priori Werte sind als dunklere Färbung angegeben. Fehlerbalken repräsentieren 2-σ Konfidenzbereiche. (rechts) Unsicherheitsreduktion zwischen a priori und a posteriori Emissionen.

Der zeitliche Verlauf der Schweizer Lachgasemissionen zeigte einen ausgeprägten Jahresgang mit niedrigen Emissionen im Winterhalbjahr und hohen Emissionen im Sommerhalbjahr (Abbildung 46). Die Amplitude dieses Jahresgangs lag bei ±50 %. Ein Grossteil dieser Schwankung wird von direkten und indirekten Emissionen von landwirtschaftlichen Flächen verursacht, während die Emissionen von (halb)natürlichen Ökosystemen eher ein Emissionsmaximum im Frühling aufwiesen und die Variabilität in anderen Sektoren wenig ausgeprägte Schwankungen zeigt. Neben dem Jahresgang lassen sich auch klare Unterschiede zwischen denselben Monaten in verschiedenen Jahren erkennen. Zum Beispiel waren die Emissionen im März/April im Jahr 2017 deutlich kleiner als diejenigen im Jahr 2018. Weiterhin fielen die Emissionen im Hochsommer (Juli/August) 2018 deutlich unter die des Vorjahres, während im August 2019 sehr hohe Emissionen auftraten. Im Jahresmittel hingegen unterschieden sich die einzelnen Jahre wenig. Auffällig sind die geringen Sommeremissionen in 2021, die auch teilweise für die insgesamt sehr niedrigen Emissionen für das ganze Jahr 2021 verantwortlich sind.

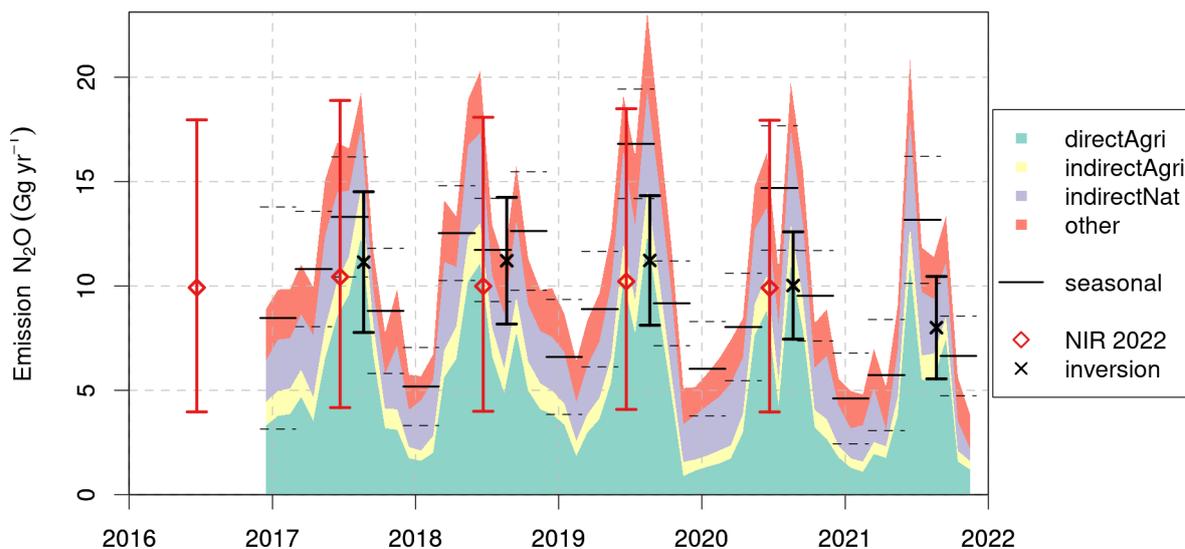


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der aus der Inversion bestimmten monatlichen Schweizer Lachgas Emissionen (schattierte Flächen; grün: Landwirtschaft direkt, gelb: Landwirtschaft indirekt, violett: (semi-)natürliche Flächen indirekt, orange: andere) als Mittel über alle Sensitivitätsinversionen mit monatlicher Auslösung. Horizontale Linien geben die a posteriori Emissionen aller saisonalen Inversionen (Mittel: durchgezogene Linien, Unsicherheit: gestrichelte Linien). Jahresmittel des Inventars und über alle a posteriori Emissionen sind als Symbole mit Fehlerbalken gegeben (horizontal versetzt für bessere Sichtbarkeit). Alle Unsicherheiten sind auf dem 2- σ Niveau angegeben.

5. Abschätzung der europäischen Quellgebiet

5.1 Methode

Die hier verwendete Methode zur räumlichen Zuordnung der europäischen Quellen wurde im Projekt HALCLIM-5 eingeführt und hier unverändert übernommen. Sie basiert auf Rückwärtssimulationen mit dem Lagrangeschen Partikeldispersionsmodell (LPDM) FLEXPART, das neben dem advektiven auch den turbulenten und konvektiven Transport berücksichtigt. Das Modell wird mit meteorologischen Feldern der operationellen Analysen des Europäischen Zentrums für Mittelfristvorhersage (ECMWF) angetrieben. Das Modell berechnet sogenannte *Footprints* des Kontakts der gemessenen Luftmassen mit der Erdoberfläche. Diese werden anschliessend mit den gemessenen Konzentrationen durch ein Verfahren verknüpft, das als Trajektorienstatistik bezeichnet wird und qualitative Karten der Herkunft der Spurengase liefert. Die Karten werden in Einheiten von Emissionen erstellt [$\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$], sollten aber nur qualitativ interpretiert werden, da z.B. weiter entfernte Quellen von näherliegenden Emissionen aus der gleichen Richtung verdeckt werden können. Details zur Methode und zur Definition der Footprints sind in Brunner et al. (2013) beschrieben.

Im Wesentlichen erfolgt die Berechnung der Karten in zwei Schritten: Zunächst wird jeder Messung zu einem Zeitpunkt k eine Emissionsrate \dot{q}_k [$\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$] zugewiesen, welche dem mittleren Fluss innerhalb des Footprints entspricht, der nötig ist, um die über Hintergrund gemessene Konzentration zu erklären. Diese Rate berechnet sich als

$$\dot{q}_k = \frac{M_s}{M_d} \cdot \frac{\chi_k \cdot h}{\sum_{ij} \left(\frac{\tau_{ij}}{\rho_{ij}} \right)_k}$$

wobei χ_k das zurzeit k gemessene Mischungsverhältnis über Hintergrund und $(\tau_{ij}/\rho_{ij})_k$ den dazugehörenden Footprint bezeichnet (Aufenthaltszeit τ_{ij} der simulierten Luftpakete ("Partikel") in Gitterzelle mit räumlichen Indizes ij dividiert durch die Dichte trockener Luft ρ_{ij}). Weiter ist h die Samplinghöhe über Grund, für welche diese Aufenthaltszeiten berechnet wurde. Standardmässig ist diese auf 100 m gesetzt. M_s ist die Molmasse der gemessenen Substanz, M_d diejenige trockener Luft.

Nachdem allen Messungen eine Emissionsrate zugewiesen wurde, wird das räumliche Feld \dot{Q}_{ij} der mittleren Emissionsraten berechnet als

$$\dot{Q}_{ij} = \frac{\sum_k \dot{q}_k \left(\frac{\tau_{ij}}{\rho_{ij}} \right)_k}{\sum_k \left(\frac{\tau_{ij}}{\rho_{ij}} \right)_k}$$

Diese Formel entspricht dem Mittel aller Raten \dot{q}_k gewichtet mit den jeweiligen Footprints. Durch die Kombination dieser beiden Gleichungen werden die gemessenen Mischungsverhältnisse χ_k räumlich ihren Quellregionen zugeordnet. Die Methode erlaubt es, Messungen (und Footprints) mehrerer Stationen zu kombinieren. Die Methode kann ausserdem iteriert werden, indem die Footprints $(\tau_{ij}/\rho_{ij})_k$ mit der Verteilung (Q_{ij}) aus der vorangegangenen Iteration gewichtet werden (Stohl et al., Atmos. Environ., 1996). Damit wird berücksichtigt, dass nur der Aufenthalt der Luftmassen über Gebieten, in denen tatsächlich Emissionen stattfinden, zu den gemessenen Konzentrationen beiträgt. In unserem Fall wird ein einzelner Iterationsschritt durchgeführt. Durch die Iteration werden die Quellregionen schärfer abgegrenzt.

5.2 Abschätzung europäischer Quellgebiete

Die abgeschätzten Quellregionen sind für die Jahre 2001 bis 2021 in den Abbildungen 47 bis 54 als 3- bzw. 4-Jahresmittel dargestellt. Für sämtliche Karten wurden sowohl Messungen vom Jungfrauoch als auch von Mace Head verwendet. Einzig bei der Substanz CH₃Br (Abbildung 51) konnten die Daten von Mace Head aufgrund natürlicher lokaler Quellen aus dem Meer nicht verwendet werden.

Wie bereits in früheren Berichten erwähnt, dürften die hohen Werte entlang der nördlichen Atlantikküste Frankreichs und der Niederlande (zu sehen etwa bei HFKW-134a) ein Artefakt der Methode sein, da die Stationen Mace Head und Jungfrauoch die Emissionen aus diesen Regionen nur ungenügend von Emissionen aus Grossbritannien unterscheiden können. Ein ähnliches Phänomen ist über der iberischen Halbinsel sichtbar: Luftmassen aus dieser Region überqueren auf ihrem Transport zum Jungfrauoch oft die Po-Ebene, sodass diese Quellen nur schwer von denjenigen in Norditalien zu trennen sind. Obwohl die Karten nur qualitativen Charakter besitzen, liefern sie wertvolle Einsichten in die grossflächige Verteilung der Quellen innerhalb Europas sowie ihre Langzeit-Entwicklung.

Bei HFKW-134a zeigt sich über die 21 Jahre eine nur wenig variierende Verteilung, was auf die weitverbreiteten diffusen Quellen aus Autoklimaanlagen und stationären Klimaanlagen zurückzuführen sein dürfte (Abbildung 47). Wichtige Quellregionen sind die dicht besiedelten Gebiete Europas wie Westdeutschland, Benelux, Grossbritannien und Norditalien. Emissionen in Grossbritannien und eventuell den Benelux-Ländern scheinen über die Jahre zugenommen zu haben, während Emissionen von der iberischen Halbinsel eher rückläufig waren.

HFKW-125, welches vor allem in Kältemittel-Mischungen eingesetzt wird, zeigt eine ähnliche räumliche Verteilung wie HFKW-134a aber eine unterschiedliche zeitliche Entwicklung. Von 2001 bis etwa 2012 haben die Quellen europaweit deutlich zugenommen. In Norditalien sind die Emissionen ab 2012 wieder gesunken, während sie z.B. über Grossbritannien konstant hoch blieben. Emissionen des Schäumungsmittels HFKW-152a sind nördlich der Alpen nach 2008 weitgehend verschwunden, konzentrierten sich danach auf Norditalien, wo sie ab 2013 ebenfalls stark zurückgingen und ab 2016 ebenfalls praktisch verschwanden. Die als Ersatz für das verbotene HFCKW-141b zur Schaumstoffherstellung eingesetzten HFKW-245fa und HFKW-365mfc zeigen anfänglich eine recht unterschiedliche räumliche Verteilung (Abbildung 48). Die Emissionen von HFKW-245fa konzentrierten sich bis etwa 2014 vor allem auf Norditalien, während in den letzten Jahren erhöhte Emissionen auch nördlich der Alpen von Grossbritannien über Nordfrankreich bis Westdeutschland zu finden waren. Über Italien sind die Emissionen in den letzten Jahren wieder deutlich gesunken. Im Unterschied zu HFKW-245fa lagen die bedeutendsten Quellen von HFKW-365mfc in Frankreich, Grossbritannien und eventuell den Benelux-Ländern. Direkte Emissionen aus der Produktionsstätte von HFKW-365mfc in Tavaux dürften in der Vergangenheit einen wichtigen Beitrag zu den Emissionen Frankreichs geleistet haben. In den letzten Jahren werden diese jedoch zunehmend durch Emissionen aus einer unscharf definierten Region überlagert, die sich von Westdeutschland bis Frankreich und Grossbritannien erstreckt und seit etwa 2012 deutlich erhöht sind. Dabei haben sich die Quellregionen für diese beiden in der Schaumstoffherstellung verwendeten Substanzen mehrheitlich angeglichen, wobei deutlich mehr HFKW-365mfc als HFKW-245fa emittiert wird.

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

In der Abbildung 49 ist die Verteilungen der europäischen Quellen derjenigen HFKW abgeschätzt, welche erst seit 2008 mit der Medusa gemessen werden. Die praktisch ausschliesslich in Kältemittelm-

schungen eingesetzten HFKW-32 und HFKW-143a zeigen eine relative ähnliche Verteilung wie die Substanzen HFKW-125 und HFKW-134a. Während bei dem weniger klimawirksameren HFKW-32 die Emissionen von 2008-2021 eher zunahmen, sind die Emissionen von HFKW-143a seit etwa 2015 rückläufig.

In der Abbildung 50 sind europäische Quellen von sehr stabilen Substanzen mit einem entsprechend hohen Treibhauspotential dargestellt. HFKW-23 entweicht vor allem als Nebenprodukt bei der Produktion von HFCKW-22. Die dominante Quelle in Norditalien ist eine Fabrik zur Herstellung von HFCKW-22 (Keller et al., 2011). Die Grösse dieser Quelle scheint seit 2018 deutlich abgenommen zu haben, was auch von Simmonds et al. (2018) festgestellt wurde, ist aber noch immer deutlich erkennbar.

Potentielle Quellen für das ebenfalls sehr langlebige CF_4 sind die Aluminiumherstellung, die Elektroindustrie und möglicherweise ebenfalls die Produktion von HFCKW-22. Für Europa scheint die Herstellung von HFCKW-22 dominant zu sein, da CF_4 der gleichen Quellregion wie HFKW-23 zugewiesen wird und die meisten Verschmutzungsereignisse eine parallele Erhöhung für beide Substanzen zeigen. In der letzten 3-Jahreperiode haben die Emissionen von CF_4 aus Italien stark abgenommen – auch dies in auffälliger Übereinstimmung zu den HFKW-23 Emissionen.

Für das äusserst langlebige und klimaschädliche SF_6 , mit Emissionen aus elektrischen Hochspannungsschaltanlagen und der Metallherstellung zeigen sich die mit Abstand grössten Quellen in Deutschland, gelegentlich auch in Norditalien. Ein klarer Trend der Emissionen ist bisher nicht ersichtlich.

Massiv abgenommen haben in Europa die Quellen des im Montrealer Protokoll in den Industrieländern verbotenen CH_3Br (Abbildung 51), welches vor allem als Begasungsmittel in der Landwirtschaft eingesetzt wurde. Bis Mitte der 2000er Jahre fanden sich Quellen vor allem in den südlichen Ländern Italien und Spanien. Seit 2007 werden am Jungfrauoch aber praktisch keine Verschmutzungsereignisse mehr registriert. Natürliche Emissionen aus dem Mittelmeer sind gegenüber den früheren Emissionen aus der Landwirtschaft offensichtlich vernachlässigbar. Bei SO_2F_2 (Sulfurylfluorid), welches in gewissen Anwendungsbereichen als Ersatz von CH_3Br eingesetzt wird, waren die Emissionen bis 2018 auf wenige, zeitlich stark begrenzte Ereignisse konzentriert, die bisher vor allem in Deutschland, Italien und Spanien auftraten. SO_2F_2 wird zum Beispiel als Begasungsmittel in der Kontrolle von Schädlingen in Holzgebäuden sowie wie Silos oder Mühlen eingesetzt. Solche Begasungsereignisse erfolgen sporadisch, z.B. wenn eine Mühle über Feiertage länger geschlossen bleibt. Seit 2019 gibt es jedoch deutlich erhöhte Emissionen besonders aus der Benelux-Region, was auf vermehrte und breitere Nutzung hindeutet.

Die Emissionen der verbotenen FCKW-11 und -12 haben in Europa zwischen den Jahren 2001 und 2021 deutlich abgenommen, schneller und stärker bei FCKW-12 als bei FCKW-11 (Abbildung 52). Bis etwa 2010 waren Emissionen der beiden Substanzen noch fast überall in Europa vorhanden, was auf diffuse Emissionen von langlebigen Produkten wie Schaumstoffen und bestehenden Kälteanlagen hinweist. Nach 2012 sind die Emissionen von FCKW-12 fast vollständig verschwunden, während es von FCKW-11 bis 2018 noch gewisse Emissionen in einer Region von Nordfrankreich über Benelux bis nach Grossbritannien gab. Seit 2019 sind aber auch hier die Emissionen praktisch verschwunden. Halon-1211, welches nur noch in Ausnahmefällen zugelassen ist (z.B. als Löschmittel in Flugzeugen), scheint über die Jahre überwiegend in Italien und Grossbritannien emittiert worden zu sein. Bis etwa 2010 waren die Emissionen deutlich rückläufig, dann relativ konstant und seit 2016 wieder abnehmend.

Bei den nicht verbotenen aber auch potentiell ozonabbauenden chlorierten Lösungsmitteln Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Perchloroethylen (C_2Cl_4) (Abbildung 53) zeigt sich über die Jahre ein deutlicher Rückgang der gesamteuropäischen Emissionen. Bei CH_2Cl_2 stammen die verbleibenden Emissionen hauptsächlich aus Norditalien und Grossbritannien. Bei C_2Cl_4 kontrastiert ein starker Rückgang bis auf verschwindend kleine Emissionen in den Ländern nördlich der Alpen und in Spanien mit der Situation in

Italien. Bis etwa 2013 sind auch in Italien die Emissionen deutlich gesunken, seither sind sie aber relativ stabil geblieben.

Bei den HFOs werden seit dem Beginn der Messungen im Jahr 2012 auf dem Jungfraujoch immer mehr Konzentrationen über dem Detektionslimit der HFOs gemessen. Dies zeigt sich in einer starken Zunahme zwischen 2016 und 2021 (Abbildung 54). In der letzten 3-Jahresperiode (2019-2021) fanden sich für das HFO-1234yf erhebliche Quellen in den Beneluxländern und England. Dieselben Regionen sind auch für das in stationären Klimaanlage und zur Schaumstoffherstellung gebrauchte HFO-1234ze(E) sichtbar, wobei hier zusätzlich in weiten Teilen von Deutschland erhöhte Emissionen sichtbar sind.

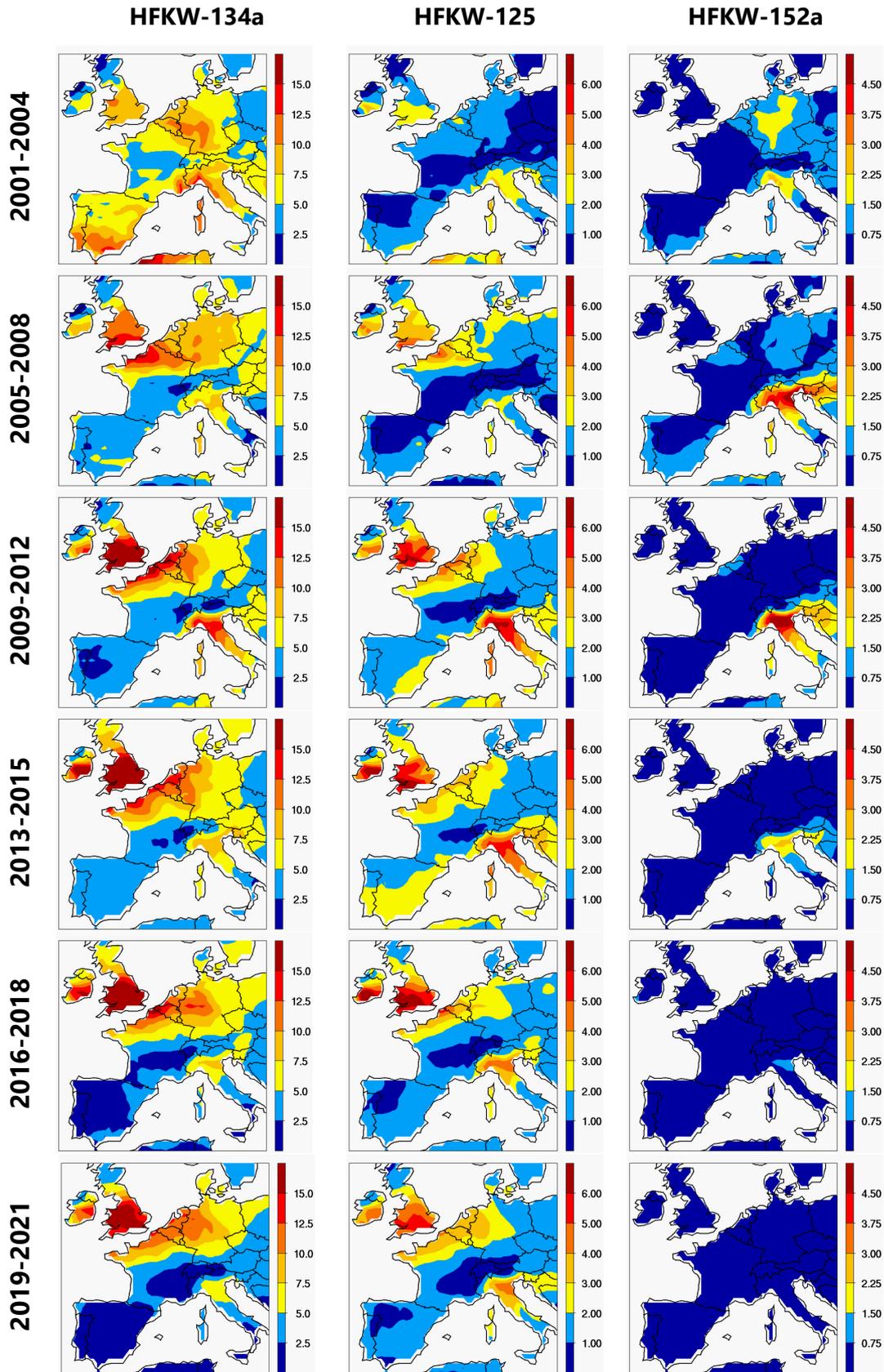


Abbildung 47: Potentielle europäische Quellregionen von HFKW-134a, -125, -152a. Die Werte bezeichnen Emissionsraten in Einheiten von $\text{kg km}^{-2} \text{Jahr}^{-1}$.

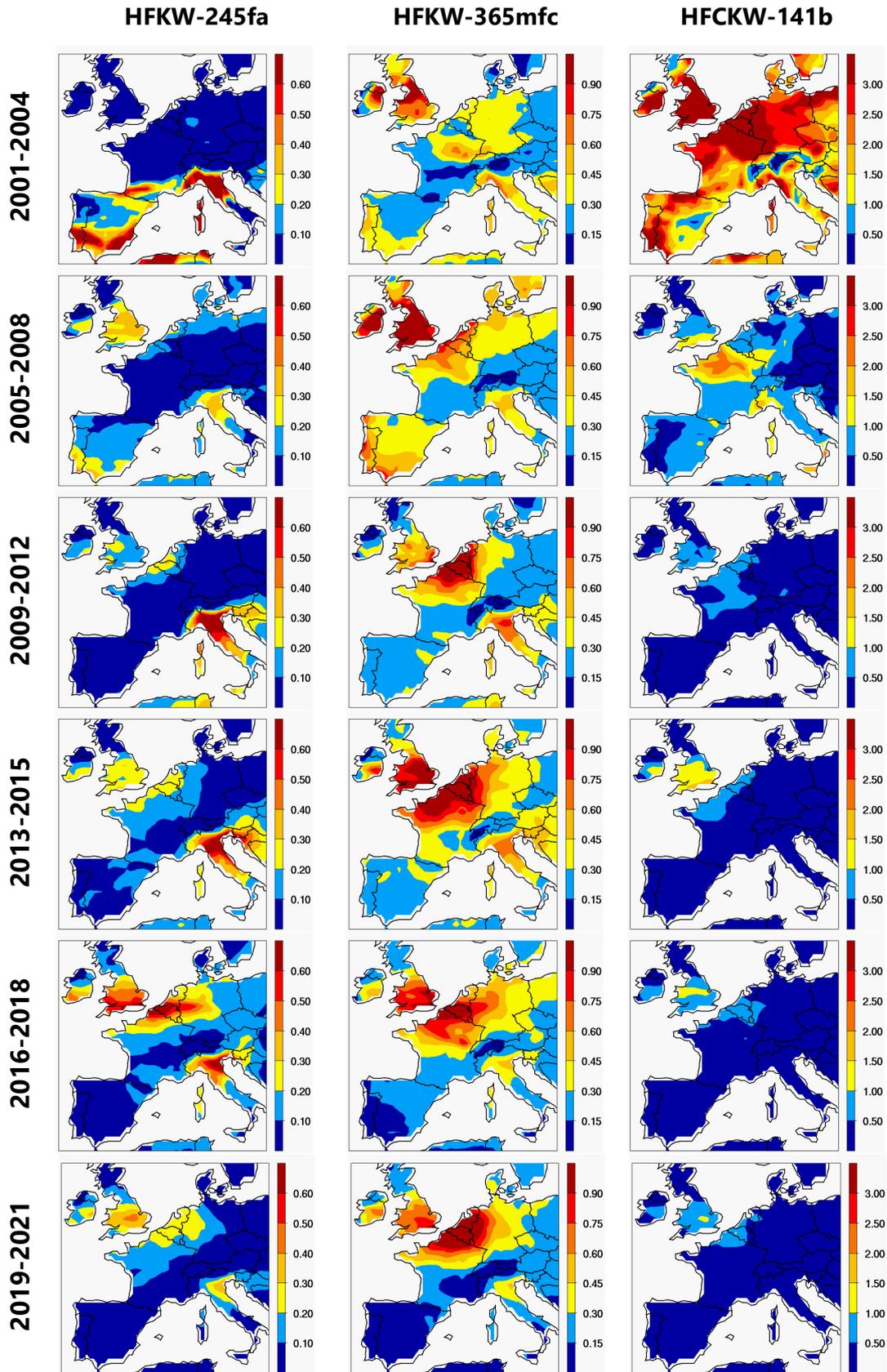


Abbildung 48: Analog zu Abbildung 47 für HFKW-245fa, HFKW-365mfc und HFCKW-141b.

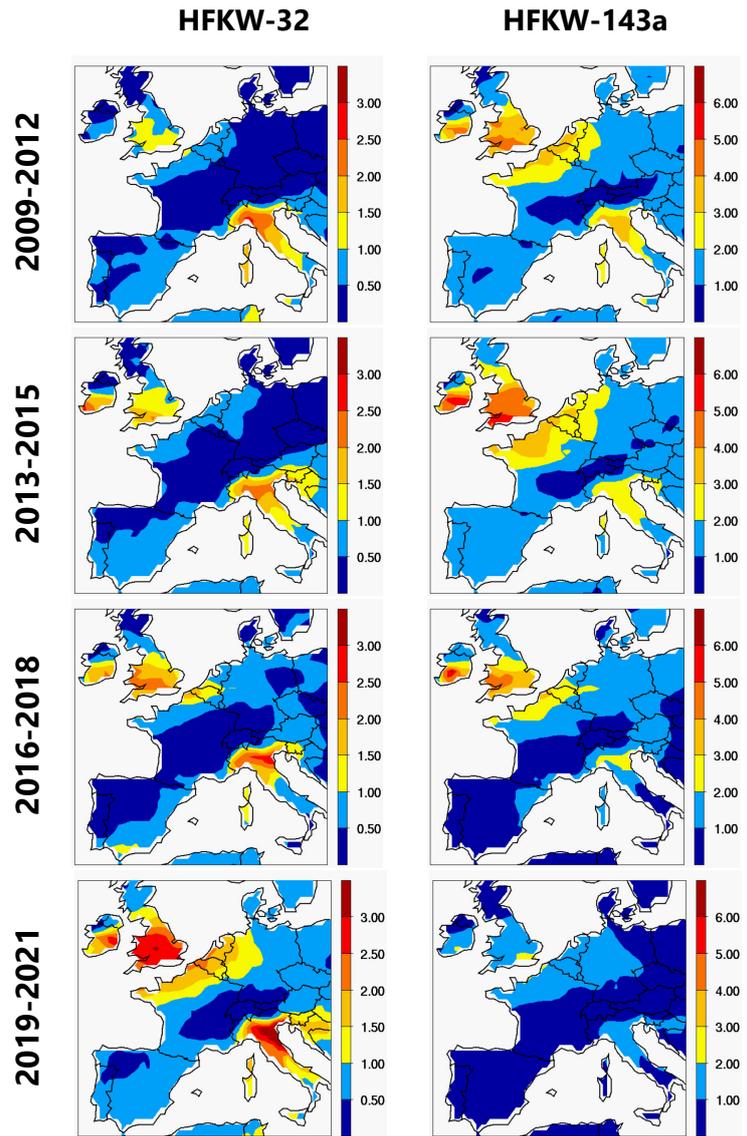


Abbildung 49: Analog zu Abbildung 47 für HFKW-32 und HFKW-143a, welche erst ab 2008 gemessen wurden.

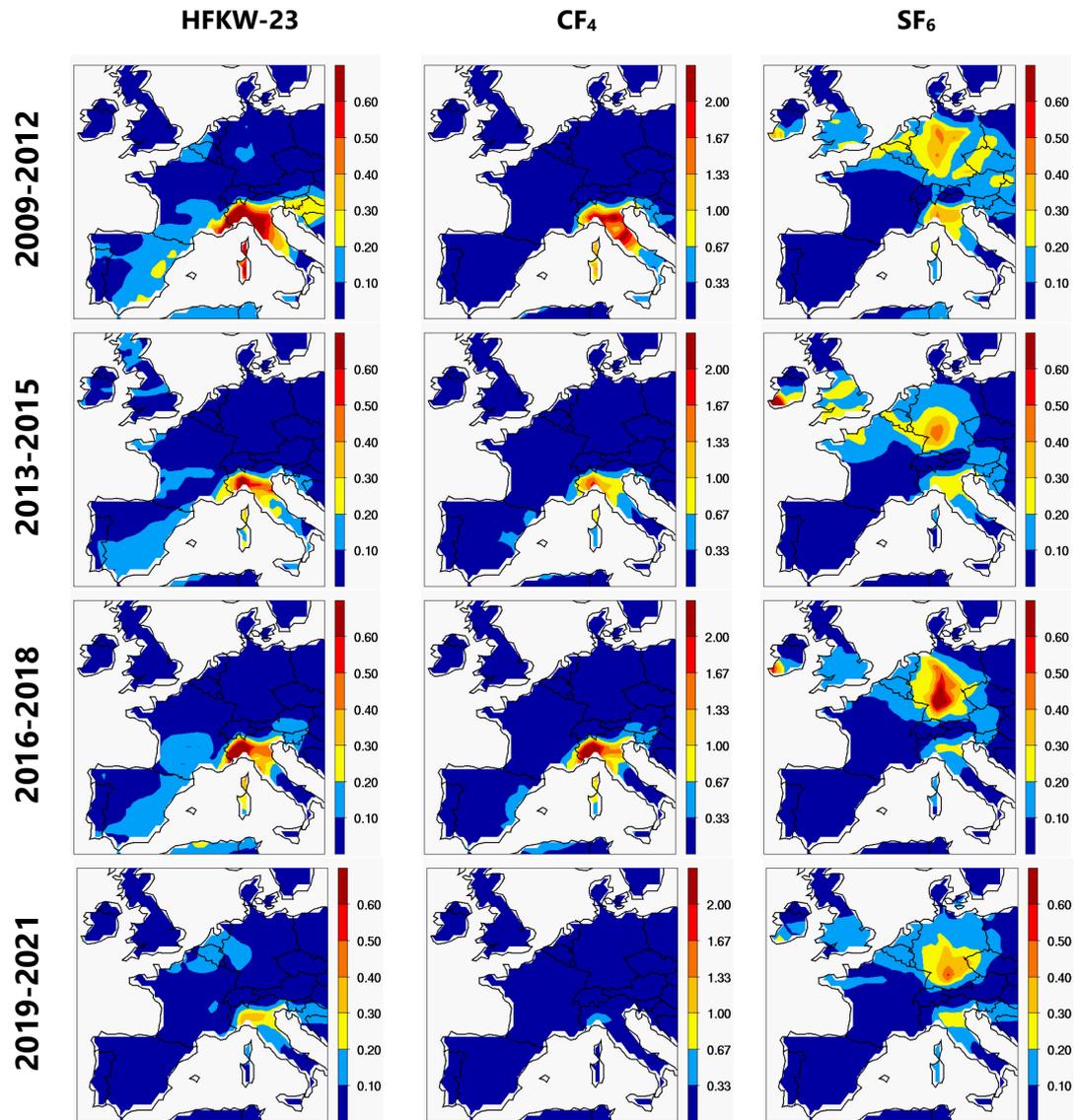


Abbildung 50: Analog zu Abbildung 47 für HFKW-23, CF₄ und SF₆, welche erst ab 2008 genügend genau gemessen werden konnten.

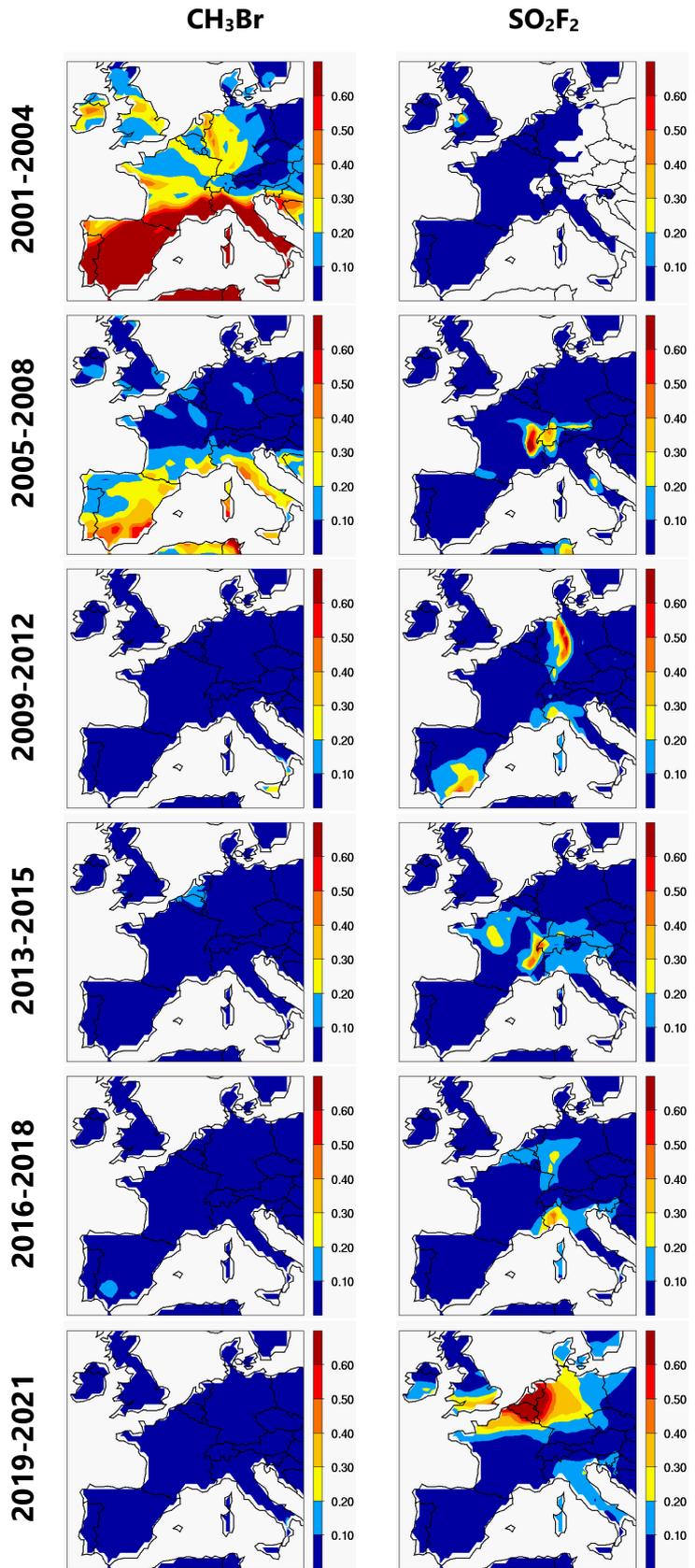


Abbildung 51: Analog zu Abbildung 47 für Methylbromid (CH_3Br) und SO_2F_2 .

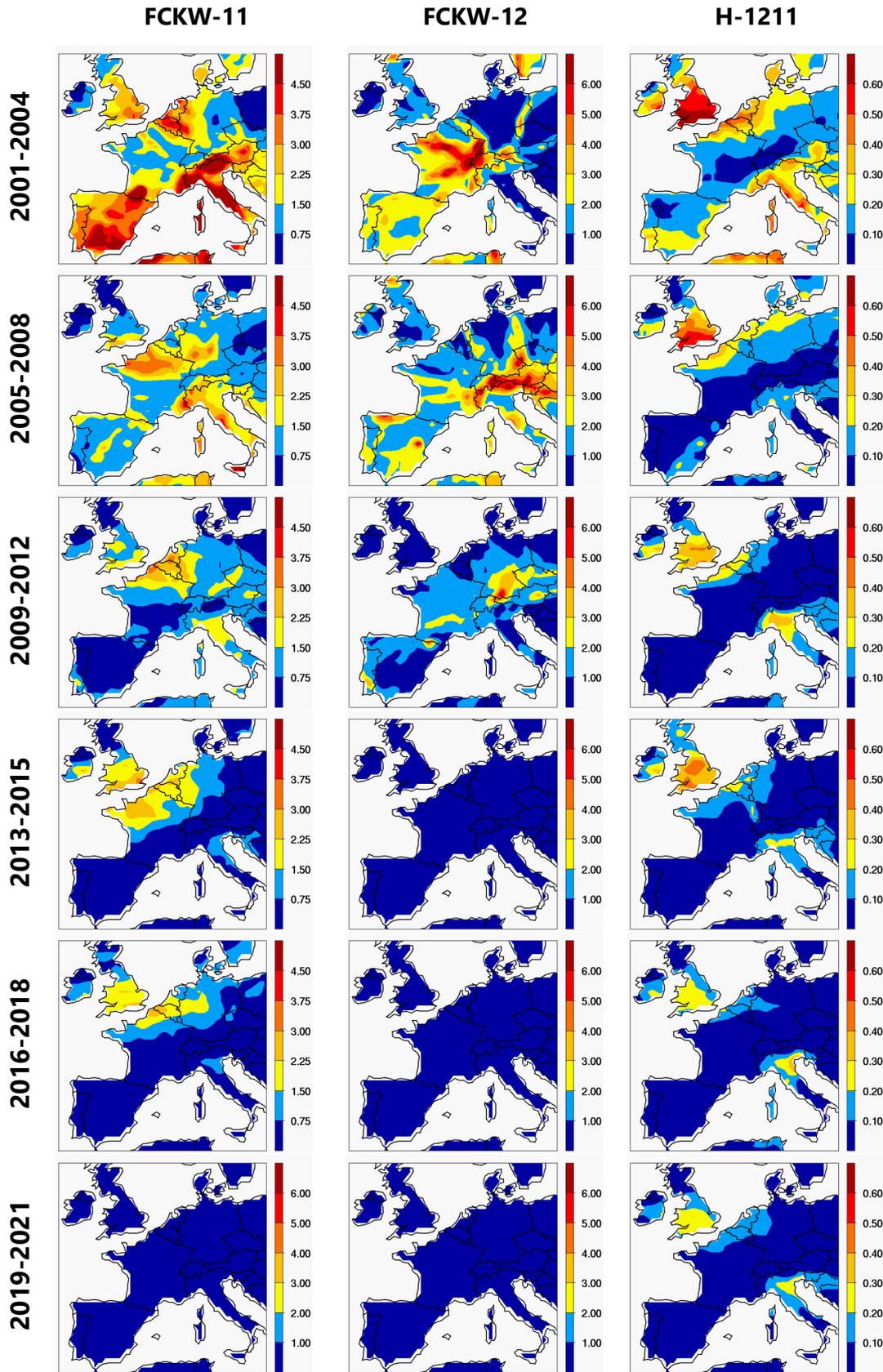


Abbildung 52: Analog zu Abbildung 47 für FCKW-11, FCKW-12 und Halon-1211.

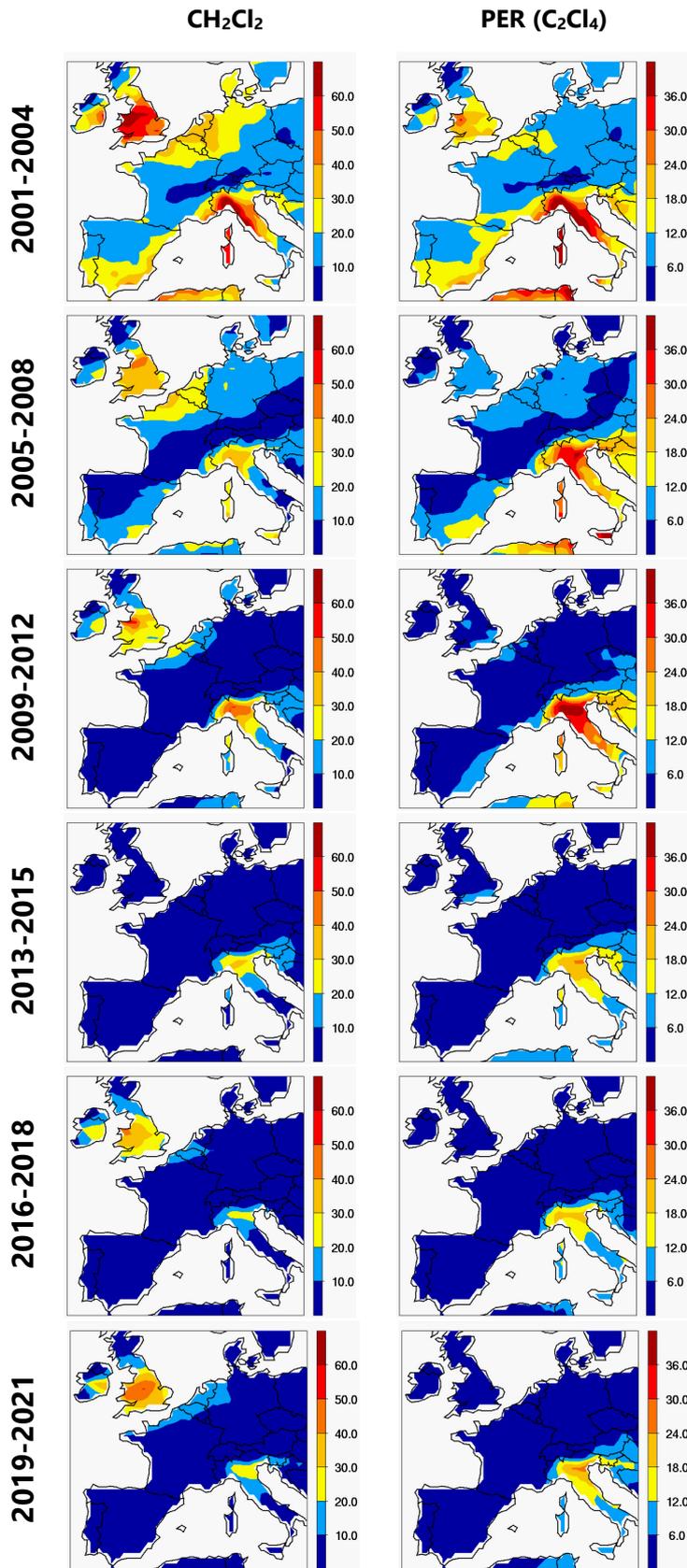


Abbildung 53: Analog zu Abbildung 47 für die chlorierten Lösemittel Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Perchlorethylen (C_2Cl_4)

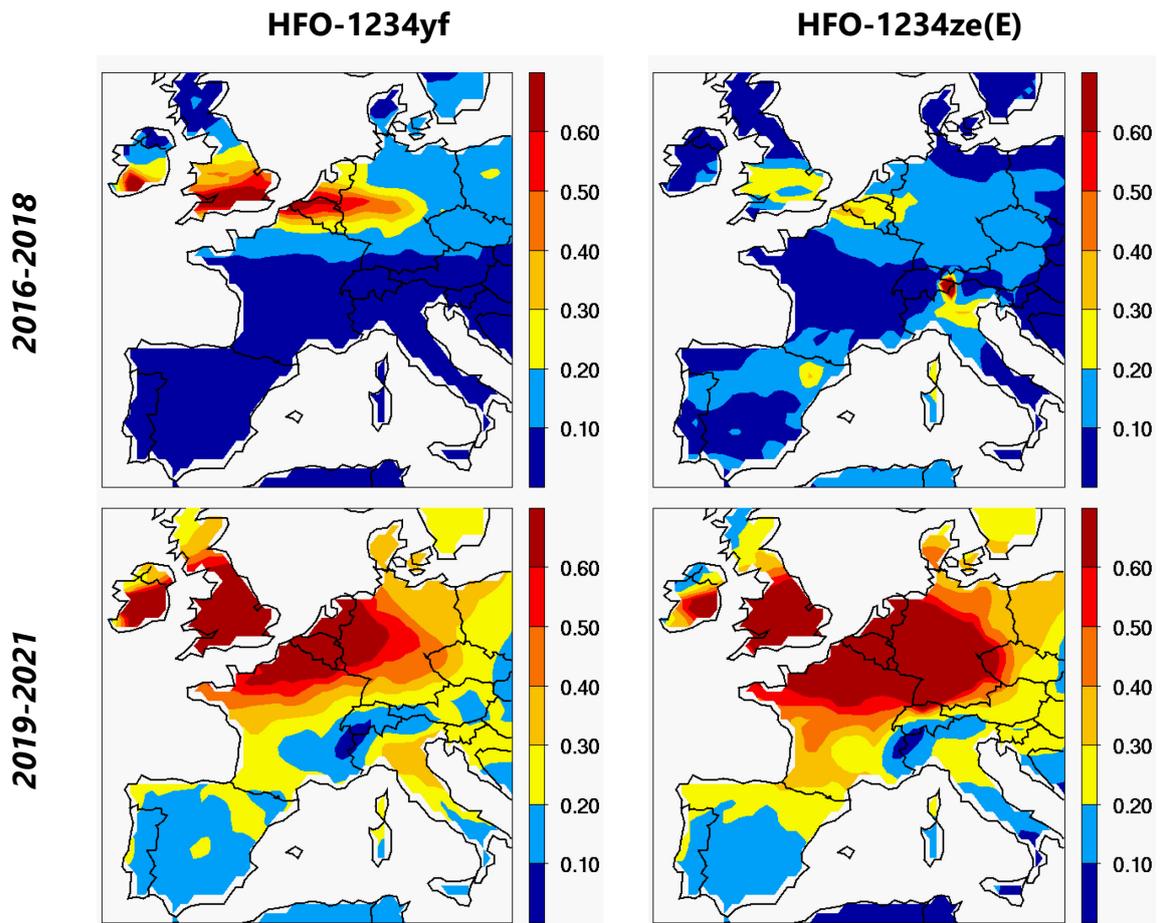


Abbildung 54: Analog zu Abbildung 47 für HFO-1234yf und HFO-1234ze(E).

6. Publikationen HALCLIM und CLIMGAS-CH (2017-21)

Die auf dem Jungfraujoch innerhalb des HALCLIM und CLIMGAS-CH Projektes erstellten Messungen und Analysen wurden während der letzten 5 Jahre in folgenden Publikationen verwendet. Die vollständige Publikationsliste ist unter: https://www.empa.ch/web/s503/publications_climate .

2021

- Guillevic, M.**, A. Guillevic, **M.K Vollmer**, **P. Schlauri**, **M. Hill**, **L. Emmenegger** and **S. Reimann**, Automated fragment identification for electron ionisation mass spectrometry: application to atmospheric measurements of halocarbons, *J Cheminform* (2021) 13:78.
- Vollmer, M.K.**, J. Mühle, **S. Henne**, D. Young, M. Rigby, B. Mitrevski, S. Park, C.R. Lunder, T-S Rhee, C.M. Harth, **M. Hill**, R.L. Langenfelds, **M. Guillevic**, **P.M. Schlauri**, O. Hermansen, J. Arduini, R.H.J. Wang, P.K. Salameh, M. Maione, P.B. Krummel, **S. Reimann**, S. O'Doherty, P.G. Simmonds, P.J. Fraser, R.G. Prinn, R.F. Weiss, and L.P. Steele, Unexpected nascent atmospheric emissions of three ozone-depleting hydrochlorofluorocarbons, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 118(5), e2010914118, 2021.
- Gressent, A., M. Rigby, A.L. Ganesan, R.G. Prinn, A. Manning, J. Mühle, P.K. Salameh, P. Krummel, P.B. Fraser, L.P. Steele, B. Mitrevski, R.F. Weiss, C.M. Harth, R. H. Wang, S. O'Doherty, D. Young, S. Park, S. Li, B. Yao, **S. Reimann**, **M.K. Vollmer**, M. Maione, J. Arduini and C.R. Lunder, Growing atmospheric emissions of sulfuryl fluoride *J. Geophys. Res.*, 126, e2020JD034327, 2021.
- Manning, A.J., A.L. Redington, D. Say, S. O'Doherty, D. Young, P.G. Simmonds, **M.K. Vollmer**, J. Muhle, J. Arduini, G. Spain, A. Wisher, M. Maione, T.J. Schuck, K. Stanley, **S. Reimann**, A. Engel, P.B. Krummel, P.J. Fraser, C.M. Harth, P.K. Salameh, R.F. Weiss, R. Gluckman, P.N. Brown, J.D. Watterson, and T. Arnold, Evidence of a recent decline in UK emissions of HFCs determined by the InTEM inverse model and atmospheric measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 12739–12755, 2021.
- Resovsky A., M. Ramonet, L. Rivier, J. Tarniewicz, P. Ciais, **M. Steinbacher**, I. Mammarella, M. Mölder, M. Heliasz, D. Kubistin, M. Lindauer, J. Müller-Williams, S. Conil, R. Engelen, 2021, An algorithm to detect non-background signals in greenhouse gas time series from European tall tower and mountain stations, *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 6119–6135, <https://doi.org/10.5194/amt-14-6119-2021>.
- Say, D., A.J. Manning, L.M. Western, D. Young, A. Wisher, M. Rigby, **S. Reimann**, **M.K. Vollmer**, M. Maione, J. Arduini, P.B. Krummel, J. Mühle, C.M. Harth, and B. Evans, R.F. Weiss, R.G. Prinn, and S. O'Doherty, Global trends and European emissions of tetrafluoromethane (CF₄), hexafluoroethane (C₂F₆) and octafluoropropane (C₃F₈), *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 2149–2164, 2021.
- Yver-Kwok C., C. Philippon, P. Bergamaschi, T. Biermann, F. Calzolari, H. Chen, S. Conil, P. Cristofanelli, M. Delmotte, J. Hatakka, M. Heliasz, O. Hermansen, K. Kominkova, D. Kubistin, N. Kumpp, O. Lauritzen, T. Laurila, I. Lehner, J. Levula, M. Lindauer, M. Lopez, I. Mammarella, G. Manca, P. Marklund, J.-M. Metzger, M. Mölder, S. M. Platt, M. Ramonet, L. Rivier, B. Scheeren, M. K. Sha, P. Smith, **M. Steinbacher**, G. Vitkova, **S. Wyss**, 2021, Evaluation and optimization of ICOS atmospheric station data as part of the labeling process, *Atmospheric Measurement Techniques*, 14, 89-116, <https://doi.org/10.5194/amt-14-89-2021> .

2020

- Reimann, S.**, **M.K. Vollmer**, **M. Hill**, **P. Schlauri**, **M. Guillevic**, **D. Brunner**, **S. Henne**, **D. Rust** and **L. Emmenegger**, Long-term Observations of Atmospheric Halogenated Organic Trace Gases, *Chimia*, 74, 136–141, 2020.

Yu, L., Harris, E., Henne, S., Eggleston, S., Steinbacher, M., Emmenegger, L., Zellweger, C., and Mohn, J., The isotopic composition of atmospheric nitrous oxide observed at the high-altitude research station Jungfrauoch, Switzerland, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, in review, 2020.

Meinshausen, M., Z.R.J. Nicholls, J. Lewis, M.J. Gidden, E. Vogel, M. Freund, U. Beyerle, C. Gessner, A. Nauels, N. Bauer, J.G. Canadell, J.S. Daniel, A. John, P.B. Krummel, G. Luderer, N. Meinshausen, S.A. Montzka, P.J. Rayner, **S. Reimann**, S.J. Smith, M. van den Berg, G.J.M. Velders, **M.K. Vollmer**, and R.H.J. Wang, The SSP greenhouse gas concentrations and their extensions to 2500, *Geosci. Mod. Develop.*, 13, 3571–3605, 2020.

Simmonds, P.G., M. Rigby, A.J. Manning, S. Park, K. Stanley, A. McCulloch, **S. Henne**, F. Graziosi, M. Maione, J. Arduini, **S. Reimann**, **M.K. Vollmer**, J. Mühle, S. O'Doherty, D. Young, P.B. Krummel, P.J. Fraser, R.F. Weiss, P.K. Salameh, C.M. Harth, M-K Park, H. Park, T. Arnold, C. Rennick, L.P. Steele, R.H.J. Wang and R.G. Prinn, The increasing atmospheric burden of the greenhouse gas sulfur hexafluoride (SF₆), *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 7271–7290, 2020.

Ramonet, M., P. Ciais, F. Apadula, J. Bartyzel, A. Bastos, P. Bergamaschi, P.E. Blanc, **D. Brunner**, L. Caracciolo di Torchiariolo, F. Calzolari, H. Chen, L. Chmura, A. Colomb, S. Conil, P. Cristofanelli, E. Cuevas, R. Curcoll, M. Delmotte, A. di Sarra, **L. Emmenegger**, G. Forster, A. Frumau, C. Gerbig, F. Gheusi, S. Hammer, L. Haszpra, J. Hatakka, L. Hazan, M. Heliasz, **S. Henne**, A. Hensen, O. Hermansen, P. Keronen, R.Kivi, K. Komínková, D. Kubistin, O. Laurent, T. Laurila, J.V. Lavric, I. Lehner, K.E.J. Lehtinen, A. Leskinen, M. Leuenberger, I. Levin, M. Lindauer, M. Lopez, C. Lund Myhre, I. Mammarella, G. Manca, A. Manning, M.V. Marek, P. Marklund, D. Martin, F. Meinhardt, N. Mihalopoulos, M. Mölder, J.A. Morgui, J. Necki, S. O'Doherty, C. O'Dowd, M. Ottosson, C., Philippon, S. Piacentino, J.M. Pichon, C. Plass-Duelmer, A. Resovsky, L.Rivier, X. Rodó, M.K. Sha, H.A. Scheeren, D. Sferlazzo, T.G. Spain, K.M. Stanley, **M. Steinbacher**, P. Trisolino, A. Vermeulen, G. Vítková, D. Weyrauch, I. Xueref-Remy, K. Yala, and C. Yver Kwok, The fingerprint of the summer 2018 drought in Europe on ground-based atmospheric CO₂ measurements, *Phil. Trans. R. Soc. B*, 10.1098/rstb. 2019.0513, 2020.

2019

Vollmer, M.K., F. Bernard, B.L. Mitrevski, P. Steele, C.M. Trudinger, **S. Reimann**, R.L. Langenfelds, P.B. Krummel, P.J. Fraser, D.M. Etheridge, M.A.J. Curran and J.B. Burkholder, Abundances, emissions, and loss processes of the long-lived and potent greenhouse gas octafluorooxolane (octafluorotetrahydrofuran, c-C₄F₈O) in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 1–12, 2019.

Zellweger, C., Steinbrecher, R., Laurent, O., Lee, H., Kim, S., **Emmenegger, L., Steinbacher, M., and Buchmann, B.**, Recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon monoxide and nitrous oxide observations, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 5863–5878, 2019.

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

Mühle, J., C.M. Trudinger, M. Rigby, L.M. Western, **M.K. Vollmer**, S. Park, A.J. Manning, D. Say, A.L. Ganesan, L.P. Steele, D.J. Ivy, T. Arnold, S. Li, A. Stohl, C.M. Harth, P.K. Salameh, A. McCulloch, S. O'Doherty, M.-K. Park, C.O. Jo, D. Young, K.M. Stanley, P.B. Krummel, B. Mitrevski, O. Hermansen, C. Lunder, N. Evangeliou, B. Yao, J. Kim, B. Hmiel, C. Buizert, V.V. Petrenko, J. Arduini, M. Maione, D. Etheridge, D. M. Etheridge, E. Michalopoulou, M. Czerniak, J.P. Severinghaus, **S. Reimann**, P.G. Simmonds, P.J. Fraser, R.G. Prinn, and R.F. Weiss, Cyclo-octafluorobutane (PFC-318, c-C₄F₈) in the global atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 10335–10359, 2019.

2018

- Reimann, S.**, J.W. Elkins, P.J. Fraser, B.D. Hall, M.J. Kurylo, E. Mahieu, S.A. Montzka, R.G. Prinn, M. Rigby, P.G. Simmonds and R.F. Weiss, Observing the atmospheric evolution of ozone-depleting substances, *Comptes Rendus Geoscience*, doi.org/10.1016/j.crte.2018.08.008, 2018.
- Vollmer, M.K.**, D. Young, C.M. Trudinger, J. Mühle, **S. Henne**, M. Rigby, S. Park, S. Li, M. Guillevic, B. Mitrevski, C.M. Harth, B.R. Miller, **S. Reimann**, B. Yao, L.P. Steele, **S.A. Wyss**, C. Lunder, J. Arduini, A. McCulloch, S. Wu, T. S. Rhee, R.H.J. Wang, P.K. Salameh, O. Hermansen, **M. Hill**, R.L. Langenfelds, D. Ivy, S. O'Doherty, P.B. Krummel, M. Maione, D.M. Etheridge, L. Zhou, P.J. Fraser, R.G. Prinn, R.F. Weiss and P.G. Simmonds, Atmospheric histories and emissions of chlorofluorocarbons CFC-13 (CClF₃), ΣCFC-114 (C₂Cl₂F₄), and CFC-115 (C₂ClF₅), *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 979–1002, 2018.
- Bergamaschi P., U. Karstens, A. J. Manning, M. Saunois, A. Tsuruta, A. Berchet, A. T. Vermeulen, T. Arnold, G. Janssens-Maenhout, S. Hammer, I. Levin, M. Schmidt, M. Ramonet, M. Lopez, J. Lavric, T. Aalto, H. Chen, D. G. Feist, C. Gerbig, L. Haszpra, O. Hermansen, G. Manca, J. Moncrieff, F. Meinhardt, J. Necki, M. Galkowski, S. O'Doherty, N. Paramonova, H. A. Scheeren, **M. Steinbacher** and E. J. Dlugokencky, Inverse modelling of European CH₄ emissions during 2006–2012 using different inverse models and reassessed atmospheric observations, *Atmos. Chem. and Phys.*, 18, 901–920, 2018.
- Garcia O. E., M. Schneider, B. Ertl, E. Sepulveda, C. Borger, C. Diekmann, A. Wiegeler, F. Hase, S. Barthlott, T. Blumenstock, U. Raffalski, A. Gomez-Pelaez, **M. Steinbacher**, L. Ries and A. M. de Frutos, The MUSICA IASI CH₄ and N₂O products and their comparison to HIPPO, GAW and NDACC FTIR references, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 4171–4215, 2018.
- Guillevic, M., **M.K. Vollmer**, **S.A. Wyss**, D. Leuenberger, A. Ackermann, C. Pascale, B. Niederhauser and **S. Reimann**, Dynamic-gravimetric preparation of metrologically traceable primary calibration standards for halogenated greenhouse gases, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 3351–3372, 2018.
- Prinn, R.G., R.F. Weiss, J. Arduini, T. Arnold, H.L. DeWitt, P.J. Fraser, A.L. Ganesan, J. Gasore, C.M. Harth, O. Hermansen, J. Kim, P.B. Krummel, S. Li, Z.M. Loh, C.R. Lunder, M. Maione, A.J. Manning, B.R. Miller, B. Mitrevski, J. Mühle, S. O'Doherty, S. Park, **S. Reimann**, M. Rigby, T. Saito, P.K. Salameh, R. Schmidt, P.G. Simmonds, L.P. Steele, **M.K. Vollmer**, R.H. Wang, B. Yao, Y. Yokouchi, D. Young, and L. Zhou, History of chemically and radiatively important atmospheric gases from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE), *Earth System Science Data*, 10, 985–1018, 2018.
- Sherry, D., A. McCulloch, Q. Liang, **S. Reimann** and P.A. Newman, Current Sources of Carbon Tetrachloride (CCl₄) in our Atmosphere, *Env. Res. Lett.*, 13, 024004, doi: 10.1088/1748-9326/aa9c87, 2018.
- Simmonds, P.G., M. Rigby, A. McCulloch, **M.K. Vollmer**, S. Henne, J. Mühle, B.R. Miller, S. O'Doherty, A.J. Manning, P.B. Krummel, P.J. Fraser, D. Young, R.F. Weiss, P.K. Salameh, C.M. Harth, **S. Reimann**, C.M. Trudinger, L.P. Steele, R.H.J. Wang, D. Ivy, R.G. Prinn, B. Mitrevski and D.M. Etheridge, Recent increases in the growth rate and emissions of HFC-23 (CHF₃) and the link to HCFC-22 (CHClF₂) production, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 4153–4169, 2018.
- Yuan Y., L. Ries, H. Petermeier, **M. Steinbacher**, A. J. Gomez-Pelaez, M. C. Leuenberger, M. Schumacher, T. Trickl, C. Couret, F. Meinhardt and A. Menzel, Adaptive selection of diurnal minimum variation: a statistical strategy to obtain representative atmospheric CO₂ data and its application to European elevated mountain stations, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 1501–1514, 2018.

2017

- Brunner, D.** T. Arnold, **S. Henne**, A. Manning, R.L. Thompson, M. Maione, S. O'Doherty and **S. Reimann**, Comparison of four inverse modelling systems applied to the estimation of HFC-125, HFC-134a and SF₆ emissions over Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10651–10674, 2017.
- Graziosi, F., J. Arduini, F. Furlani, U. Giostra, P. Cristofanelli, O. Hermansen, X. Fang, C. Lunder, G. Maenhout, S. O'Doherty, **S. Reimann**, N. Schmidbauer, **M.K. Vollmer** and D. Young, European emissions of the powerful greenhouse gases hydrofluorocarbons inferred from atmospheric measurements and their comparison with annual national reports to UNFCCC, *Atmos. Environ.*, 158, 85–97, 2017.

- Lejeune, B., E. Mahieu, M.K. Vollmer, **S. Reimann**, P.F. Bernath, C.D. Boone, K.A. Walker and C. Servais, Optimized approach to retrieve information on the atmospheric carbonyl sulfide (OCS) above the Jungfraujoch station and trend evolution since 1995, *J. Quant. Spec. Radiat. Trans.*, 186, 81–95, 2017.
- Mahieu, E., B. Lejeune, B. Bovy, C. Servais, G.C. Toon, P.F. Bernath, C.D. Boone, K.A. Walker, **S. Reimann**, **M.K. Vollmer** and S. O'Doherty, Retrieval of HCFC-142b from ground-based high-resolution infrared solar spectra: trend since 1989 and comparison with surface and satellite measurements, *J. Quant. Spec. Radiat. Trans.*, 186, 96–105, 2017.
- Meinshausen, M., E. Vogel, A. Nauels, K. Lorbacher, N. Meinshausen, D. Etheridge, P. Fraser, S.A. Montzka, P. Rayner, C. Trudinger, P. Krummel, U. Beyerle, J.G. Cannadell, J.S. Daniel, I. Enting, R.M. Law, S. O'Doherty, R.G. Prinn, **S. Reimann**, M. Rubino, G.J.M. Velders, **M.K. Vollmer** and R. Weiss, Historical greenhouse gas concentrations, under review in *Geoscientific Model Development*, 10, 2057–2116, 2017.

7. Appendix

7.1 Analytische Details der Messungen

Die auf dem Jungfrauoch durchgeführten Messungen basieren auf einer Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS). Die Resultate vor April 2008 basieren auf Messungen durch das GC-MS-ADS Messgerät, welches danach durch das GC-MS-Medusa System abgelöst wurde. Im April 2014 wurde die Medusa permanent für die zusätzliche Messung von NF_3 umgebaut. Obwohl diese Massnahme signifikante technische Umbauten verlangten (Ersetzen eines 6-port Ventils durch ein 10-port Ventil, Einbau einer zusätzlichen Chromatographie-Säule), sind davon (bei korrekter Durchführung) nur CF_4 (und NF_3) betroffen.

Bei der Medusa wurden wesentliche Verbesserungen gegenüber dem GC-MS-ADS erzielt. Dies betrifft besonders die Probenaufkonzentrierung. Die ca. 2 Liter Probenluft werden neu auf einem System von 2 Kältefallen bei sehr viel tieferen Temperaturen aufkonzentriert, nämlich bei -155 °C im Vergleich zu -50 °C beim GC-MS-ADS. Das erlaubt das Verwenden schwächerer Adsorbentien, was wiederum Vorteile bei der Desorption der Substanzen mit sich bringt. Obwohl auch die Problemdiagnose durch umfassendere Fernsteuerung (von der Empa aus) und durch die Aufnahme vieler diagnostisch wichtiger Zustandsvariablen (Temperaturen, Drücke, Flussraten) wesentlich verbessert wurde, wird durch die zunehmende Komplexität des Messgeräts und durch die mehr als Verdoppelung der Datenpunkte (doppelte Messfrequenz und grössere Anzahl Substanzen) der Aufwand zur Betreuung und Datenauswertung erhöht. Mit der Medusa werden gegenwärtig 60 Substanzen gemessen. Unter der Annahme von 1 Messung pro Stunde, und mindestens einem Paar von Ionen pro Substanz, gibt das jährlich mehr als 1 Million chromatographische Peaks, welche im Zuge der Datenqualitätskontrolle überprüft werden müssen. Abb. A1 zeigt einen Ausschnitt aus einem 3-dimensionalen Spektrogramm einer Luftmessung.

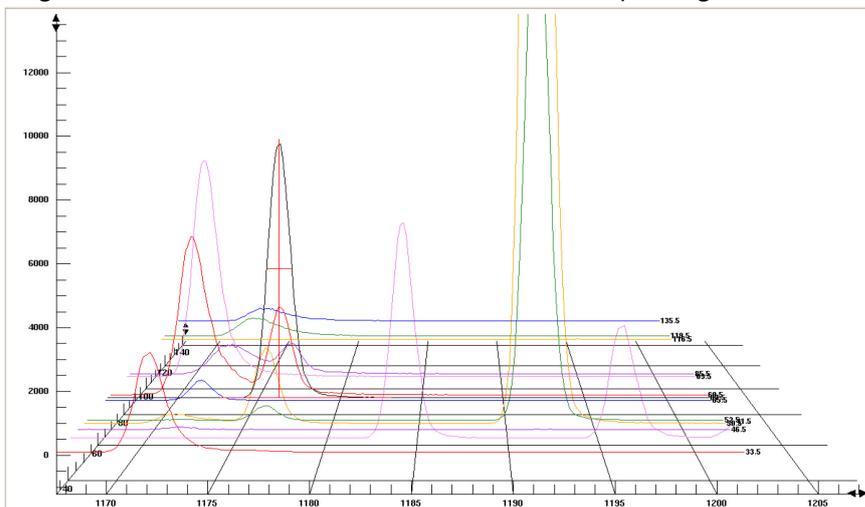


Abbildung A1: 3-Dimensionales Spektrogramm für einen zeitlichen Messausschnitt der Medusa. Die x-Achse zeigt die Retentionszeiten der Substanzen (in sec), die y-Achse die Detektor Response (arbiträre Einheiten), und die z-Achse die m/z der Fragmente. Beispielsweise zeigen die beiden grossen Peaks bei 1191 das Haupt ($m/z = 52$)- und Nebenion ($m/z = 50$) von CH_3Cl .

7.2 Kalibration, Messpräzision und Datenverfügbarkeit

Aufgrund der ändernden Empfindlichkeit der GC-MS Detektion muss das System oft kalibriert werden. Die Kalibration wird durch Messung eines Arbeitsstandards durchgeführt, welcher alternierend zu den Aussenluftmessungen gemessen wird, d.h. für jede Aussenluftmessung gibt es ein Paar eingrenzender Messungen eines Arbeitsstandards. Diese Praxis wurde 2010 leicht abgeändert, sodass zurzeit zwei Luftmessungen nacheinander durchgeführt werden, bevor wieder ein Arbeitsstandard gemessen wird. Arbeitsstandards sind in elektropolierten Edelstahlflaschen abgefüllte Luftproben mit Spurengaskonzentrationen, die in der gleichen Grössenordnung wie die Aussenluftmessungen liegen. Diese Arbeitsstandards reichen typischerweise ca. 6 Monate, bevor sie ersetzt werden müssen. Arbeitsstandards werden an der Empa während einer Periode mit relativ sauberer Luft mit Hilfe einer modifizierten öl-freien Taucherpumpe abgefüllt. 2009 hat die Empa einen stärkeren Kompressor modifiziert, mit welcher Probeflaschen auf dem Jungfrauoch gefüllt werden könnten. Aufgrund technischer Schwierigkeiten bei der Implementierung (tiefe Aussentemperaturen) wurden die Standards in den Jahren 2009/10 aber nicht auf dem Jungfrauoch, sondern in Mace Head gefüllt. Seit 2012 werden nun die Arbeitsstandards an der Station Rigi während Perioden mit saubereren Luftbedingungen gefüllt. Für einige der neuen Substanzen werden geringste Aliquote von hochkonzentrierten Proben dazugegeben, um grössere chromatographische Peaks in den Standards zu erreichen, was ein besseres Abschätzen der Empfindlichkeitsänderungen des Massenspektrometers erlaubt.

Die gefüllten Arbeitsstandards werden regelmässig gegen andere Standards mit bekannter Zusammensetzung vermessen, welche über weitere Standards (Transferstandards, Sekundärstandards) gegen Primärstandards vermessen werden. Die Primärstandards sind künstlich zusammengesetzte Gemische von Spurengasen in einem synthetischen O₂/N₂-Gemisch, welche auf sehr aufwendige Art hergestellt werden. Diese bilden die Primärkalibrationsskalen. Weil Primärstandards im Konzentrationsbereich von Aussenluft nicht kommerziell erhältlich sind, haben sich hauptsächlich zwei Labors (NOAA und SIO) spezialisiert, solche Standards selbst herzustellen. Die Messungen auf dem Jungfrauoch beruhen hauptsächlich auf Kalibrationsskalen des Scripps Institution of Oceanography (SIO, UC San Diego) aber auch auf Skalen der Empa, Universität Bristol, oder METAS. Das war z.B. der Fall für die neueren HFKW (Skala Empa-03 für HFKW-365mfc, Empa-05 für HFKW-227ea und -245fa und Empa-09 für HFKW-236fa), diese wurden allerdings 2014 in SIO Skalen überführt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen (engl. *precision*) der einzelnen Substanzen wird durch die Standardabweichung der Arbeitsstandard Messungen angegeben und ist in Tabelle A1 aufgeführt. Die Reproduzierbarkeit charakterisiert ausschliesslich das Messinstrument. Eine gute Reproduzierbarkeit wird erreicht, wenn das Messgerät stabil läuft und die chromatographischen Peaks der Substanzen gross sind, d.h. die Empfindlichkeit und/oder die atmosphärische Konzentration gross sind. So ist die Reproduzierbarkeit z.B. für HFKW-134a und die häufigeren FCKW unter 1 % während z.B. diejenigen der neuen HFKW (HFKW-245fa, -365mfc, -227ea) wegen der kleinen Peaks im Bereich von 5 % sind. Weil die Konzentrationen in den Arbeitsstandards oft sehr ähnlich zu den Aussenluftkonzentrationen sind, ist die Präzision der Standards in erster Annäherung derjenigen der Luftmessung ähnlich. Das stimmt allerdings nicht bei denjenigen Substanzen, welche den Arbeitsstandards zugeführt werden, um die Peaks zu vergrössern, z.B. bei den HFO. Das wird gemacht um die Änderungen der MS-Empfindlichkeiten besser zu charakterisieren.

Die absolute Genauigkeit der Messresultate (engl. *accuracy*) der Kalibrationsskala ist ein Mass dafür, wie gut die Primärstandards mit den wahren (unbekannten) Konzentrationen übereinstimmen. Für die Substanzen, welche via SIO-05 definiert sind, wird die absolute Genauigkeit typischerweise auf ~2 – 5 %

geschätzt, während diejenigen auf der UB-98 Skala (HFKW-125 und CH₂Cl₂) auf ca. 2 % und diejenigen auf den Empa Skalen (HFKW-365mfc, -227ea, -245fa, -236fa) auf ca. 6 % geschätzt werden.

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

Mit dem GC-MS-ADS wurde auf dem Jungfraujoch alle 4 Stunden eine Aussenluftmessung gemacht (std–air–std mit 2-stündlichen Messungen). Mit der Medusa war in den ersten Jahren die Messequenz std–air–std mit 1-stündlichen Messungen. Dies wurde vor ein paar Jahren in std–air–air–std gewechselt. Die realistische maximale Verfügbarkeit der eigentlichen Messungen liegt im Bereich von 80–90 %, bedingt durch Defekte am Messgerät, Stromausfälle und andere Störungen. Die nach der Datenbearbeitung erreichten Verfügbarkeiten sind in Tabelle A1 aufgeführt. Sie liegen im Bereich von 70-80 %. Während der Datenbearbeitung werden die durch verschiedene, hauptsächlich analytische Ursachen beeinträchtigte Resultate eliminiert.

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

Substanz	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
NF3	NaN (NaN) [0]	NaN (NaN) [0]	1.7 (1412) [51]	1.5 (1952) [69]	1.1 (1974) [76]	1.4 (2190) [83]	1.4 (2388) [87]	1.2 (2445) [89]	1.0 (1784) [54]	1.2 (1909) [79]
CF4	0.2 (2456) [69]	0.2 (1986) [59]	0.2 (2020) [74]	0.1 (1901) [72]	0.1 (1858) [74]	0.1 (2173) [82]	0.1 (2317) [86]	0.2 (2367) [80]	0.2 (1740) [52]	0.3 (1360) [53]
PFKW-116	0.5 (2509) [74]	0.5 (2153) [70]	0.5 (2142) [78]	0.5 (1976) [73]	0.5 (1994) [75]	0.6 (2218) [82]	0.6 (2422) [87]	0.6 (2573) [88]	0.6 (1776) [55]	0.9 (1285) [38]
PFKW-218	1.7 (2538) [75]	1.7 (2200) [71]	2.0 (2192) [72]	2.0 (1978) [73]	1.7 (1991) [75]	1.6 (2207) [83]	1.7 (2407) [87]	1.8 (2322) [82]	1.8 (1494) [32]	2.2 (1910) [79]
PFKW-318	1.0 (2497) [75]	1.0 (2212) [72]	1.0 (2148) [78]	1.0 (2021) [74]	1.1 (2050) [76]	1.2 (2259) [83]	1.2 (2423) [88]	1.1 (2528) [89]	1.2 (1925) [62]	1.2 (1750) [78]
C6F14	2.6 (2479) [75]	2.3 (2259) [72]	2.4 (2193) [79]	2.6 (1995) [74]	2.8 (1955) [76]	3.2 (2205) [83]	3.2 (2406) [88]	2.2 (2445) [89]	2.3 (1895) [65]	1.8 (1869) [79]
C4F10	6.6 (2514) [57]	5.7 (2206) [71]	6.1 (2130) [59]	5.9 (1995) [74]	6.1 (1980) [76]	7.6 (2190) [82]	8.5 (2395) [86]	7.3 (2432) [88]	7.1 (1699) [56]	6.4 (1865) [78]
SF6	0.4 (2477) [74]	0.4 (2089) [70]	0.4 (2069) [78]	0.5 (1983) [73]	0.6 (2055) [76]	0.6 (2270) [83]	0.5 (2347) [87]	0.3 (2465) [89]	0.5 (1773) [63]	0.5 (1356) [54]
SO2F2	0.9 (2506) [75]	0.9 (2204) [71]	0.8 (2155) [78]	0.7 (1981) [73]	0.6 (1957) [76]	0.8 (2178) [83]	0.9 (2395) [88]	0.8 (2417) [89]	0.7 (1823) [65]	1.0 (1866) [79]
HFKW-23	0.3 (2481) [68]	0.4 (2138) [71]	0.4 (2111) [78]	0.5 (1933) [58]	0.5 (2030) [76]	0.7 (2260) [82]	0.7 (2387) [87]	0.7 (2512) [88]	0.7 (1927) [64]	0.5 (1939) [78]
HFKW-32	1.3 (2518) [74]	1.1 (2197) [71]	0.7 (2138) [78]	0.7 (1975) [74]	0.5 (1928) [75]	0.7 (2151) [83]	0.7 (2413) [88]	0.6 (2399) [89]	0.5 (1810) [64]	0.6 (1871) [79]
HFKW-125	0.3 (2518) [74]	0.3 (2077) [70]	0.3 (2074) [77]	0.3 (1854) [69]	0.2 (1869) [74]	0.3 (2173) [80]	0.3 (2384) [87]	0.2 (2400) [88]	0.2 (1807) [64]	0.3 (1837) [78]
HFKW-134a	0.2 (2514) [74]	0.3 (2051) [70]	0.3 (2042) [77]	0.2 (1960) [73]	0.2 (1876) [75]	0.3 (2133) [82]	0.2 (2369) [87]	0.2 (2365) [87]	0.2 (1797) [64]	0.3 (1910) [78]
HFKW-143a	0.5 (2517) [75]	0.5 (2145) [71]	0.6 (2081) [78]	0.8 (1858) [73]	0.8 (1788) [74]	0.8 (2051) [79]	0.8 (2292) [87]	0.7 (2312) [88]	0.5 (1760) [64]	0.5 (1901) [78]
HFKW-152a	0.6 (2497) [74]	0.6 (2116) [71]	0.6 (2117) [78]	0.7 (2018) [73]	0.6 (1980) [76]	0.8 (2164) [83]	0.8 (2394) [88]	0.6 (2399) [89]	0.7 (1825) [65]	0.7 (1865) [79]
HFKW-227ea	1.9 (2524) [75]	1.6 (2248) [72]	1.3 (2151) [79]	1.3 (2017) [74]	1.2 (1984) [76]	1.0 (2199) [83]	0.9 (2394) [87]	0.7 (2440) [89]	0.6 (1848) [55]	0.7 (1927) [79]
HFKW-236fa	3.8 (2442) [61]	4.9 (2226) [71]	5.4 (2158) [78]	4.5 (2030) [74]	4.2 (1965) [76]	5.1 (2190) [83]	5.2 (2412) [87]	4.9 (2441) [89]	5.5 (1794) [65]	5.2 (1892) [79]
HFKW-245fa	1.2 (2504) [75]	1.2 (2202) [72]	1.0 (2171) [78]	1.0 (2014) [74]	0.9 (1969) [76]	1.2 (2186) [83]	1.6 (2412) [88]	1.5 (2372) [89]	1.3 (1579) [46]	1.2 (1862) [79]
HFKW-365mfc	1.9 (2485) [75]	1.8 (2170) [71]	1.5 (2128) [78]	1.3 (1999) [73]	1.4 (1963) [76]	1.9 (2180) [83]	1.9 (2401) [88]	1.8 (2430) [89]	1.9 (1857) [56]	1.9 (1854) [78]
HFKW-4310mee	4.0 (2477) [71]	4.4 (2247) [72]	4.2 (2182) [78]	3.9 (2002) [74]	4.4 (1960) [76]	4.9 (2186) [83]	4.7 (2426) [88]	4.3 (2445) [89]	4.0 (1851) [65]	4.8 (1840) [78]
HFCKW-22	0.2 (2514) [32]	0.2 (2068) [70]	0.2 (2036) [77]	0.2 (1985) [71]	0.2 (1921) [75]	0.2 (2134) [82]	0.2 (2380) [87]	0.2 (2386) [84]	0.2 (1815) [64]	0.3 (1925) [78]
HFCKW-124	1.9 (2456) [75]	1.7 (2227) [72]	1.8 (2182) [79]	1.7 (2009) [74]	1.8 (2050) [76]	1.7 (2188) [83]	1.7 (2406) [86]	2.1 (2442) [88]	2.0 (1559) [55]	2.5 (1885) [79]
HFCKW-132b	NaN (NaN) [0]	1.7 (2072) [69]	3.3 (2188) [78]	3.4 (1755) [63]	3.5 (1992) [76]	4.5 (2203) [83]	3.8 (2403) [88]	4.2 (2431) [85]	3.7 (1856) [65]	4.3 (1903) [79]
HFCKW-133a	NaN (NaN) [0]	1.8 (2146) [70]	2.1 (2184) [78]	2.1 (2046) [74]	2.0 (1983) [76]	2.4 (2169) [83]	3.0 (2396) [88]	3.2 (2424) [88]	3.1 (1822) [64]	2.9 (1916) [78]
HFCKW-141b	0.3 (2501) [74]	0.4 (2113) [71]	0.3 (2085) [78]	0.2 (1957) [73]	0.3 (1961) [75]	0.3 (2176) [82]	0.3 (2373) [87]	0.2 (2348) [88]	0.2 (1790) [64]	0.4 (1943) [78]
HFCKW-142b	0.3 (2550) [32]	0.3 (2067) [71]	0.3 (2091) [77]	0.3 (1949) [70]	0.3 (2018) [75]	0.3 (2128) [82]	0.3 (2326) [86]	0.3 (2352) [43]	0.3 (1788) [14]	0.3 (1917) [55]
FCKW-11	0.2 (2368) [68]	0.2 (2050) [66]	0.2 (2084) [26]	0.1 (1977) [58]	0.2 (1886) [57]	0.2 (2144) [82]	0.1 (2367) [86]	0.2 (2280) [51]	0.2 (1546) [55]	0.2 (1922) [78]
FCKW-12	0.1 (2487) [69]	0.1 (1982) [61]	0.1 (2013) [25]	0.1 (1934) [64]	0.1 (1896) [57]	0.1 (2104) [79]	0.1 (2321) [86]	0.1 (2343) [86]	0.1 (1784) [54]	0.1 (1917) [64]
FCKW-13	1.1 (2494) [75]	1.0 (2185) [71]	1.1 (2167) [78]	1.0 (2002) [74]	0.9 (1973) [76]	1.2 (2180) [83]	1.3 (2396) [88]	1.3 (2453) [89]	1.2 (1829) [64]	1.6 (1907) [79]
FCKW-113	0.2 (2466) [26]	0.2 (2018) [69]	0.2 (2045) [26]	0.2 (1941) [58]	0.2 (1996) [57]	0.2 (2242) [82]	0.2 (2358) [86]	0.2 (2588) [84]	0.2 (1544) [36]	0.2 (1876) [78]
FCKW-114	0.3 (2520) [67]	0.3 (2048) [69]	0.3 (2134) [26]	0.2 (1943) [61]	0.3 (1925) [58]	0.3 (2181) [83]	0.3 (2357) [87]	0.3 (2401) [81]	0.3 (1768) [37]	0.3 (1851) [65]
FCKW-115	0.5 (2512) [74]	0.5 (2136) [61]	0.4 (2125) [78]	0.4 (1945) [73]	0.4 (1928) [75]	0.5 (2177) [82]	0.5 (2381) [87]	0.4 (2435) [88]	0.4 (1581) [51]	0.6 (1830) [79]
H-1211	0.5 (2505) [74]	0.5 (2127) [71]	0.4 (2097) [26]	0.5 (2006) [67]	0.5 (1966) [75]	0.6 (2159) [83]	0.6 (2389) [88]	0.6 (2423) [89]	0.6 (1582) [55]	0.6 (1852) [79]
H-1301	1.2 (2479) [75]	1.1 (2207) [67]	1.3 (2157) [78]	1.4 (2002) [74]	1.1 (1950) [76]	1.3 (2192) [83]	1.6 (2392) [87]	1.5 (2443) [89]	1.4 (1834) [65]	1.5 (1857) [79]
H-2402	1.2 (2480) [75]	1.4 (2176) [71]	1.2 (2142) [78]	1.3 (1983) [74]	1.5 (1957) [76]	1.8 (2173) [83]	1.8 (2403) [88]	1.5 (2354) [88]	1.4 (1797) [65]	2.3 (1840) [64]
CH3Cl	0.2 (2531) [74]	0.2 (2013) [69]	0.2 (2040) [77]	0.2 (1937) [72]	0.2 (1866) [74]	0.2 (2142) [82]	0.2 (2353) [87]	0.2 (2386) [81]	0.3 (1788) [64]	0.2 (1787) [78]

CH3Br	0.5 (2510) [74]	0.5 (2125) [70]	0.4 (2119) [78]	0.4 (1990) [73]	0.4 (2030) [76]	0.5 (2311) [83]	0.5 (2392) [87]	0.6 (2444) [74]	0.6 (1858) [65]	0.6 (1910) [79]
CH3I	1.1 (2469) [75]	0.9 (2176) [71]	0.9 (2126) [78]	1.1 (2014) [74]	1.3 (2035) [76]	1.5 (2255) [83]	1.2 (2388) [87]	1.6 (2412) [82]	1.4 (1820) [65]	1.8 (1896) [79]
CH2Cl2	1.0 (2559) [73]	1.2 (2237) [71]	1.3 (2184) [78]	1.2 (1995) [73]	1.4 (2049) [76]	1.5 (2262) [83]	0.7 (2395) [87]	0.6 (2489) [89]	1.0 (1642) [55]	0.7 (1949) [79]
CHCl3	1.1 (2498) [74]	1.1 (2231) [71]	1.2 (2162) [78]	1.3 (2005) [74]	1.3 (1984) [76]	0.4 (2194) [82]	0.3 (2377) [87]	0.3 (2465) [88]	0.3 (1572) [55]	0.4 (1893) [78]
CCl4	0.9 (2485) [74]	0.9 (2230) [71]	1.0 (2154) [26]	1.1 (1990) [73]	1.1 (1998) [75]	1.2 (2262) [83]	1.1 (2414) [88]	1.0 (2420) [89]	1.2 (1921) [55]	1.2 (1942) [79]
CH2Br2	1.0 (2490) [75]	0.9 (2211) [71]	0.9 (2131) [78]	0.8 (1989) [73]	1.2 (1999) [69]	1.5 (2232) [83]	1.3 (2379) [88]	1.2 (2402) [89]	1.1 (1847) [65]	1.4 (1930) [79]
CHBr3	2.8 (2422) [75]	2.8 (2084) [71]	4.2 (1978) [76]	6.8 (1846) [14]	9.0 (1222) [0]	11.2 (1864) [0]	7.2 (1882) [0]	3.9 (1998) [0]	2.7 (1654) [43]	1.6 (1696) [77]
CH3CCl3	1.1 (2426) [74]	1.1 (2201) [71]	1.3 (2161) [78]	1.4 (2010) [73]	1.4 (1975) [76]	1.5 (2180) [83]	1.7 (2429) [88]	1.7 (2433) [89]	1.8 (1836) [64]	2.6 (1904) [79]
TCE	1.1 (2445) [72]	1.3 (2185) [70]	0.9 (2117) [77]	1.1 (2065) [73]	1.4 (1951) [76]	2.6 (2106) [82]	2.6 (2395) [87]	1.3 (2321) [89]	1.0 (1897) [65]	9.9 (1797) [79]
PCE	0.5 (2547) [74]	0.4 (1366) [49]	0.3 (2082) [78]	0.4 (1707) [60]	0.5 (1914) [74]	0.6 (2138) [82]	0.5 (2297) [87]	0.4 (2333) [87]	0.4 (1889) [64]	0.4 (1873) [78]
Ethan	0.3 (2524) [69]	0.4 (2095) [70]	0.3 (2052) [78]	0.2 (1895) [73]	0.3 (1907) [74]	0.3 (2109) [82]	0.3 (2359) [87]	0.2 (2386) [88]	0.3 (1781) [64]	0.6 (1737) [78]
Propan	0.8 (2535) [67]	0.8 (2141) [71]	0.8 (2178) [78]	0.8 (2003) [73]	0.8 (1977) [75]	0.8 (2194) [82]	0.8 (2411) [87]	0.3 (2366) [87]	0.3 (1807) [64]	0.6 (1668) [63]
c-Propan	1.3 (1574) [51]	1.4 (2229) [69]	1.1 (2162) [78]	1.2 (2006) [73]	1.0 (1982) [75]	1.4 (2215) [82]	1.4 (2433) [88]	1.3 (2432) [89]	1.3 (1858) [43]	1.6 (1808) [64]
n-Butan	1.0 (2598) [68]	1.0 (2223) [71]	1.0 (2142) [78]	1.1 (2001) [73]	1.1 (2006) [75]	1.1 (2196) [82]	1.0 (2414) [87]	1.0 (2463) [88]	1.0 (1873) [64]	1.2 (1963) [79]
i-Butan	0.9 (2585) [74]	0.9 (2196) [71]	0.9 (2175) [78]	0.9 (1976) [73]	0.9 (1963) [75]	1.0 (2211) [82]	1.0 (2384) [87]	0.9 (2428) [87]	0.9 (1033) [37]	1.0 (1954) [49]
n-Pentan	1.2 (2594) [75]	1.1 (2228) [71]	1.2 (2141) [78]	1.3 (2065) [73]	1.3 (2013) [75]	1.2 (2204) [82]	1.2 (2411) [87]	1.2 (2446) [86]	1.1 (1863) [64]	1.3 (1937) [78]
i-Pentan	1.1 (2512) [0]	1.0 (2172) [0]	1.3 (2110) [0]	1.2 (1899) [0]	1.1 (1997) [8]	1.2 (2208) [82]	1.1 (2396) [86]	1.2 (2455) [85]	1.2 (1862) [0]	1.2 (1934) [16]
Benzol	0.2 (2503) [74]	0.3 (2032) [69]	0.2 (2025) [77]	0.2 (1893) [73]	0.2 (1848) [74]	0.4 (2099) [79]	0.4 (2186) [86]	0.2 (2278) [87]	0.2 (1715) [64]	0.3 (1887) [78]
Toluol	0.3 (2434) [71]	0.4 (2051) [70]	0.3 (1972) [68]	0.4 (1121) [41]	0.4 (1873) [74]	0.4 (2007) [79]	0.3 (2206) [83]	0.2 (2213) [86]	0.3 (1774) [58]	0.2 (1804) [77]
COS	0.2 (2501) [74]	0.5 (1977) [70]	0.4 (1923) [77]	0.2 (1753) [68]	0.2 (1809) [74]	0.2 (2081) [82]	0.2 (2263) [87]	0.2 (2309) [73]	0.3 (1826) [64]	0.2 (1918) [63]
HFKW-1234zeE	11.1 (2138) [69]	4.4 (2231) [72]	2.6 (2228) [78]	2.3 (2068) [74]	2.4 (2062) [76]	3.3 (2209) [83]	2.7 (2379) [88]	0.9 (2324) [89]	0.7 (1854) [62]	1.4 (1804) [77]
HFKW-1234yf	10.0 (2056) [64]	4.8 (2211) [71]	3.1 (2235) [78]	2.6 (2016) [74]	2.8 (2061) [76]	3.6 (2261) [83]	2.8 (2404) [88]	1.9 (2528) [89]	1.5 (1877) [65]	1.8 (1855) [78]
HFKW-1233zdE	NaN (NaN) [0]	2.9 (2019) [68]	1.6 (2236) [77]	1.2 (2010) [73]	1.3 (1975) [75]	1.6 (2172) [82]	1.3 (2389) [87]	1.2 (2432) [88]	1.2 (1857) [64]	1.1 (1894) [79]

Tabelle A1: Messpräzision und Datenverfügbarkeit der Jungfrauoch GC-MS Messungen während der letzten 10 Jahre. Die erste Zahl in jeder Spalte ist die Messpräzision in %, die zweite Zahl (in geschwungener Klammer) ist die Anzahl Standardmessungen und die dritte Zahl (in eckigen Klammern) ist die Datenverfügbarkeit in %, wobei die theoretisch mögliche Anzahl Luftmessungen als 100% gesetzt werden. Eine Datenverfügbarkeit von 0 % bedeutet, dass die Qualität der Messungen ungenügend war. Die Messpräzision wurde aus den Standardmessungen berechnet. Für Substanzen, welche in den Standards stark erhöht sind gegenüber der Aussenluft („gespikte“ Standards für HFO) ist diese Messpräzision eine ungeeignete Abbildung für die Präzision der eigentlichen Luftmessung.

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

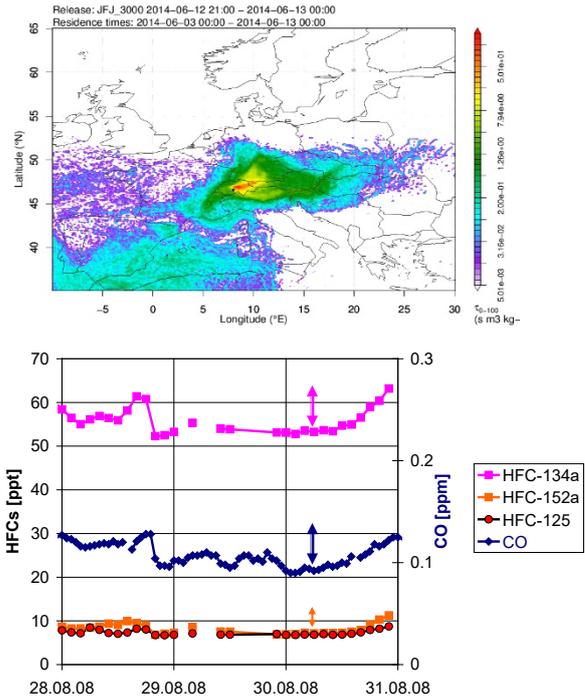
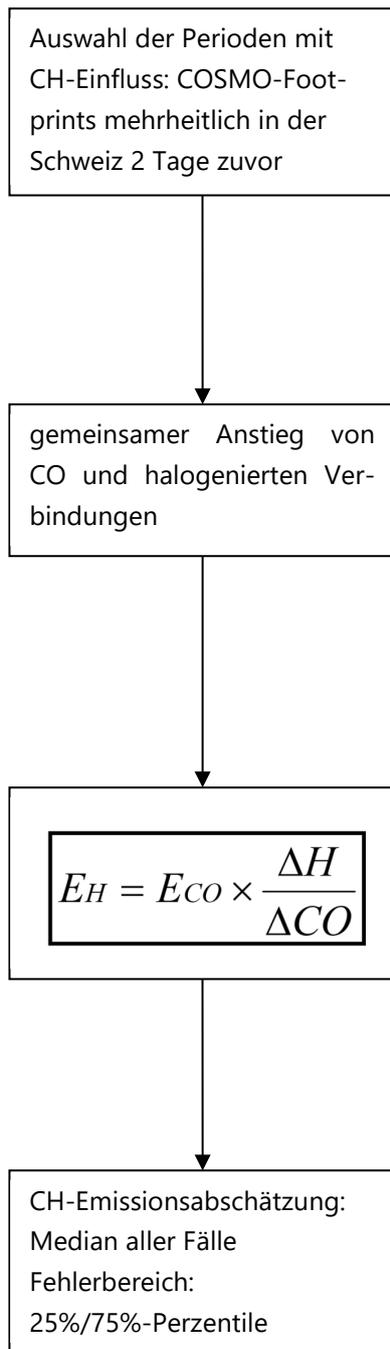
Das Vorgehen zur Abschätzung der Schweizer Emissionen ist in Abb. A2 graphisch dargestellt. Es werden nur Perioden verwendet, bei welchen meteorologische Bedingungen vorherrschen, bei denen ein hauptsächlichlicher Transport aus der Schweiz festgestellt wird. Danach werden durch eine visuelle Durchsicht der COSMO-Footprints der MeteoSchweiz Perioden ausgewählt, während denen das Jungfraujoch von Luftmassen beeinflusst wird, welche sich während 2 Tagen zuvor hauptsächlich in der Schweiz aufgehalten haben. Danach werden Konzentrationsverläufe von CO und der halogenierten Kohlenwasserstoffe während dieser ausgewählten Perioden verglichen. Die Perioden werden definitiv zur Bestimmung der Schweizer Emissionen verwendet, falls ein gemeinsamer Anstieg von CO und der halogenierten Kohlenwasserstoffe stattfindet, was auf eine gute Durchmischung der eigentlich unabhängigen Schadstoffe vor dem Transport hinweist. Im Jahr 2020 wurden diese restriktiven Kriterien an 12 Tagen erfüllt, welches im Bereich der vorhergehenden Jahre liegt (Tabelle A2).

Jahr	Fälle	Daten
2003	7	07.07./08.07./11.07./12.07./13.07./14.07./05.08.
2004	11	18.02./24.02./06.03./07.03./08.04./16.07./25.07./29.07./02.08./04.08./16.09.
2005	10	10.06./18.06./20.06./21.06./06.07./06.08./07.08./30.08./02.09./03.09.
2006	9	07.06./08.06./30.06./01.07./02.07./05.07./10.07./12.07./20.07.
2007	10	20.05./23.05./31.05./01.06./09.06./10.06./14.07./26.07./27.07./12.08.
2008	8	21.05./24.06./29.06./25.08./26.08./27.08./28.08./30.08.
2009	12	26.06./30.06./07.08./15.08./18.08./11.09./12.09./14.09./17.09./23.09./25.09./26.09.
2010	9	24.05./05.06./24.06./25.06./20.07./14.08./21.08./03.09./04.09.
2011	14	17.04./19.04./20.04./08.05./10.05./18.05./24.05./29.05./08.06./12.06./15.06./26.7./ 29.8./ 23.09.
2012	18	26.05./28.05./30.05./24.06./04.07./23.07./26.07./27.07./03.08./09.08./10.08./11.08./ 12.08./14.08./21.08./07.09./08.09./10.09.
2013	12	09.07./13.07./14.07./15.07./16.07./22.07./12.08./15.08./16.08./18.08./26.08./30.08.
2014	11	17.06./20.06./21.06./24.06./26.06./01.07./16.07./17.07./18.07./31.07./25.08.
2015	11	16.06./01.07./05.08./21.08./22.08./03.09./04.09./08.09./19.09./25.09./14.10.
2016	10	24.04./21.05./17.07./18.07./14.08./25.08./26.08./27.08./25.09./26.09.
2017	10	25.05./11.06./13.07./17.07./27.07./29.07./06.08./14.08./17.08./30.08.
2018	11	16.06./18.06./20.06./24.06./26.06./08.07./10.07./11.07./12.07./13.07./26.07.
2019	15	31.05./02.06./17.06./14.07./17.07./23.07./25.07./26.07./24.08./25.08./26.08./04.09./15.09 18.09./20.09.
2020	12	26.05./27.05./28.05./31.05./16.06./05.07./08.07./20.07./07.08./09.08./09.09./18.09.
2021	9	31.03./14.04./23.04./29.05./14.06./15.06./22.07./04.08./20.08.

Tabelle A2: Anzahl und Daten der Fälle an denen die Schweizer Emissionen in den Jahren 2003-2021 mit CO als Tracer abgeschätzt werden konnten.

Danach werden die Emissionen für jeden der Fälle unter Verwendung der in Abb. A2 dargestellten Formel einzeln berechnet. Die erhaltenen Daten werden nur verwendet, falls sie weniger als die 3-fache Standardabweichung vom Mittelwert abweichen (Grubbs-Test). Dies ist im Mittel für mehr als 90 % der Daten der Fall. Anschliessend wird die Emission als der Median der übrigen Werte angegeben und der Fehlerbereich mit den 25%/75% Perzentilen angegeben. In Abb. A3 sind die Abschätzungen für die HFKW für die einzelnen Tage angegeben. Zusätzlich werden die Mediane gezeigt, welche als jährliche Abschätzungen verwendet werden und die 25%/75% Perzentile.

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



- E_H = Emission halogenierte Substanz
- E_{CO} = Emission von CO im Jahr 2021
= 156 kt
- ΔH = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für halogenierte Verbindungen
- ΔCO = Unterschied unbelastete-belastete Atmosphäre für CO

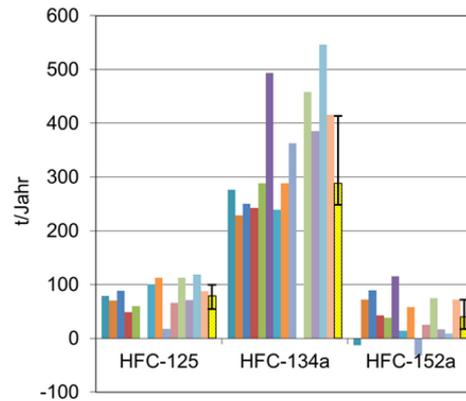


Abbildung A2: Grafische Darstellung der Auswahlkriterien und des Vorgehens zur Bestimmung der Emissionen halogenierter Spurengase der Schweiz (im Jahr 2021 mit 9 Fällen).

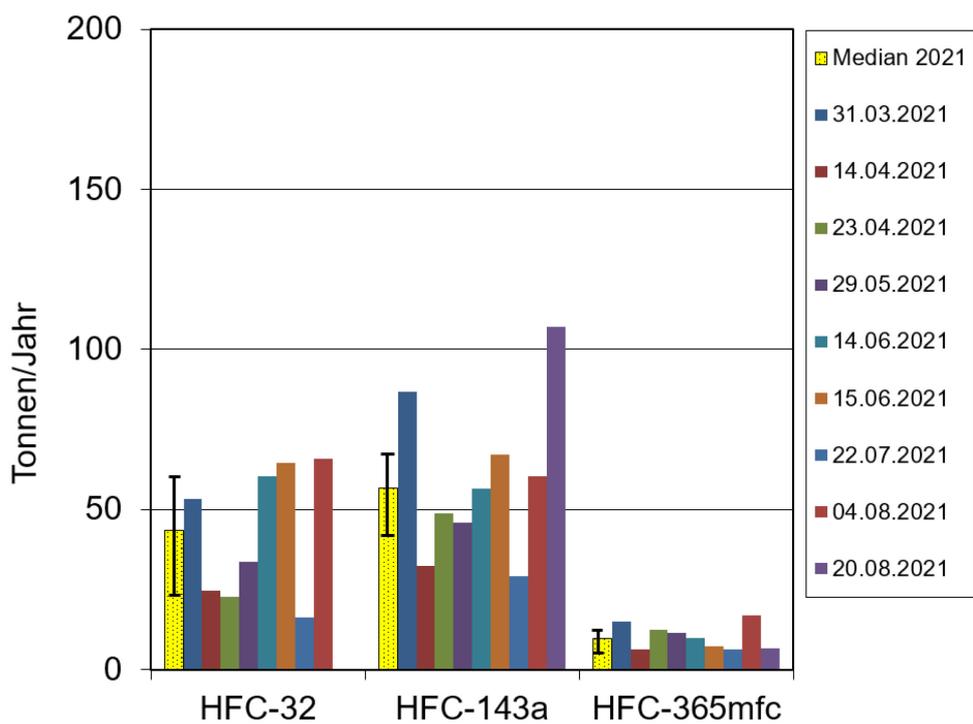
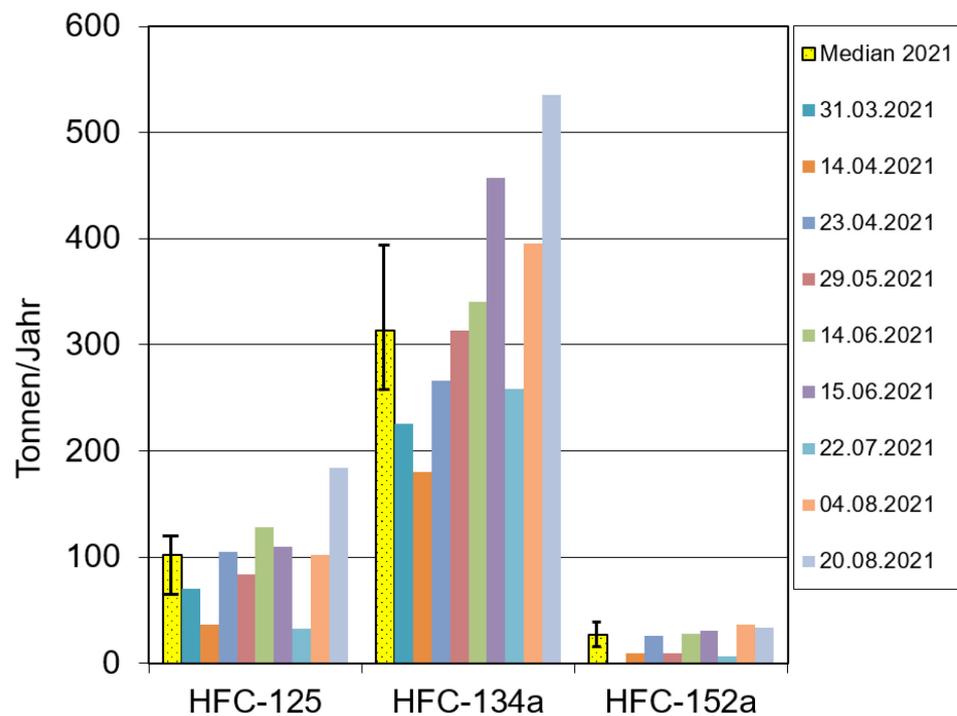


Abbildung A3: Grafische Darstellung der auf dem Jungfraujoch abgeschätzten Schweizer Emissionen der HFKW im Jahr 2021 an den 9 Tagen an welchen das Jungfraujoch vornehmlich unter Einfluss von Emissionen aus der Schweiz stand. Die jährliche Abschätzung entspricht dem Median.

7.4 Glossar

ADS	A dsorption- D esorption S ystem. Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS
AGAGE	A dvanced G lobal A tmospheric G ases E xperiment: Ein Beobachtungsnetzwerk, welches seit über 30 Jahren kontinuierliche Messungen von Spurengasen durchführt
AGU	A merican G eophysical U nion
APRECON	A dvanced P RECONcentration System: Eine von der Empa im 2016/2017 neu gebaute Aufkonzentriereinheit
COSMO	C onsortium for S mall scale M odelling: Das Wettervorhersagemodell der Meteo Schweiz
CDM	C lean D evelopment M echanism
CRDS	Cavity Ring-Down Spectroscopy
ECMWF	E uropean C entre for M edium-Range W eather F orecasts
EMEP	E uropean M onitoring and E valuation P rogramme
FLEXTRA	Trajektorienmodell; verwendet Windfelder des ECMWF Modells IFS
FLEXPART	Lagrangisches Partikelausbreitungsmodell; verwendet ECMWF Modelldaten
FCKW	F luor ch lor k ohlen w asser s toffe (engl. CFC)
GAW	G lobal A tmosphere W atch
GC-MS	G aschromatographie – M assenspektrometrie zur Messung von Spurengasen.
GWP-100	G lobal W arming P otential über 100 Jahre integriert
HFCKW	H ydro f luor ch lor k ohlen w asser s toffe (engl. HCFC)
HFKW	H ydro f luor k ohlen w asser s toffe (engl. HFC)
HFO	Hydrofluorolefin (ungesättigtes HFKW)
Halone	bromierte halogenierte Kohlenwasserstoffe
IPCC	I nternational P anel for C limate C hange
Kontamination	Lokale (unerwünschte) Verunreinigung an der Mess-Station oder im Messgerät. Siehe auch Verschmutzung
LPDM	L agrangian P article D ispersion M odel. Bezeichnet eine Klasse von Modellen, die neben advektivem auch turbulenten und (meist) konvektiven Transport simulieren.
Medusa	(plural: Medusae): Eine Luftprobenaufbereitungseinheit gekoppelt mit GC-MS, welche mehrheitlich die älteren GC-MS-ADS Messgeräte abgelöst hat.
NIES	N ational I nstitute of E nvironmental Sciences (Japan)
NILU	N orsk I nstitut for L Uftorskning (Norwegian Institute for Air Research)
NOAA	N ational O ceanic and A tmospheric A dministration. Diese US-amerikanische Institution betreibt ein weltweites Messnetz ähnlich zu AGAGE, das auf kontinuierlichen aber vor allem auch Flaschenproben basiert.
NPL	N ational P hysical L aboratory (Englische Institution, welche Referenzgase bereitstellt).
ODS	O zone D epleting S ubstance
PFKW	P erfluorierte K ohlen w asser s toffe (engl. PFC)
ppb	p arts p er b illion. Anzahl Moleküle in 10^9 Molekülen (nmol mol^{-1}). Die atmosphärische Konzentration der Spurengase wird oft als trockene molare Anteile (dry air mole fraction) angegeben. Oft werden synonym zu Trockenmolfraktion die Begriffe Konzentration oder Mischungsverhältnis (mixing ratio) verwendet.
ppt	p arts p er t rillion. Sinngemäss zu ppb, aber 3 Grössenordnungen weniger (Anteil in 10^{-12} , pmol mol^{-1}).

ppq	p arts p er q uadrillion. Sinngemäss zu ppb, aber 6 Grössenordnungen weniger (Anteil in 10^{-15} , fmol mol^{-1}).
QPS	Q uarantaine and P re S hipment. Eine Sonderregelung des Montrealer Protokolls für den ausnahmsweisen Einsatz von reglementierten Verbindungen
SIO	S cripps I nstitution of O ceanography. Ein Institut an der Universität von Kalifornien, in welchem die meisten instrumentellen Entwicklungen von AGAGE durchgeführt werden.
SNU	S eoul N ational U niversity
SOGE	S ystem for O bservations of G reenhouse G ases in E urope. Ein loses Netzwerk von 4 europäischen Station
SOGE-A	Erweiterung von SOGE auf Asien, insbesondere auf die chinesische Beobachtungsstation Shangdianzi
SPARC	S tratospheric P rocesses and their R ole in C limate. Eine internationale Initiative zur Erforschung der Stratosphäre
TFA	T rifluoroacetic a cid (Trifluoressigsäure)
TOF-MS	T ime- o f- F light M ass S pektrometer (Flugzeit-Massenspektrometer)
UNEP	U nited N ations E nvironment P rogramme
UNFCCC	U nited N ations F ramework C onvention on C limate C hange
Verschmutzung	oder Verschmutzungsereignis: Darunter wird hier die Heranführung von Luft an die Stationen verstanden, welche erhöhte Konzentrationen von Luftfremdstoffen mit sich bringt.
WMO	W orld M eteorological O rganization