



Perfluorierte Alkane in der Atmosphäre: Ein Überblick

Johannes C. Laube¹ (j.laube@fz-juelich.de) und Martin K. Vollmer² (martin.vollmer@empa.ch)

¹ Institut für Energie und Klima 7: Stratosphäre, Forschungszentrum Jülich GmbH, Wilhelm-Johnen-Straße, 52425 Jülich

² Abteilung Luftfremdstoffe und Umwelttechnik, Empa, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Überlandstrasse 129, Dübendorf, Schweiz

Abstract

Kurzkettige perfluorierte Alkane sind aufgrund ihrer langjährigen Herstellung durch die chemische Industrie in Kombination mit ihrer hohen Flüchtigkeit und Reaktionsträgheit in der globalen Atmosphäre ubiquitär. Trotz der relativ niedrigen Mischungsverhältnisse, die in von lokalen und regionalen Quellen unbeeinflusster Luft zu finden sind, spielen diese Verbindungen eine zunehmend wichtigere Rolle in Bezug auf ihren Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt. Wir präsentieren einen Überblick über den derzeitigen Stand der Wissenschaft im globalen Kontext, und geben gleichzeitig einen kurzen Einblick in aktuelle Messungen der Luftmassen an der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in der Schweiz sowie in Australien.

1. Einleitung

Dieser Artikel fokussiert sich auf eine Untergruppe der perfluorierten Substanzen, nämlich die der flüchtigen vollfluorierten Alkane oder Perfluorcarbone (PFCs). Diese haben im umweltwissenschaftlichen Sinne vor allem Relevanz als Treibhausgase, da sie sehr starke Absorptionsbanden im sogenannten „atmosphärischen Fenster“ besitzen. Dabei handelt es sich um eine Region im IR-Bereich zwischen Wellenlängen von ca. 8 bis 14 μm die von hoher Bedeutung für die planetare Strahlungsbilanz ist, da hier Wärme das Erdsystem verlassen kann. Des Weiteren richten wir unser Augenmerk hauptsächlich auf Messungen in zumeist unverschmutzten Luftmassen, welche aber auch Aussagen über regionale Quellen sowie globale Trends und Emissionen erlauben.

Erste Messungen von PFC-Spurengasen in solch atmosphärischer „Hintergrundluft“ wurden bereits in den 70er Jahren durchgeführt. Zunächst konnten die beiden kurzkettigsten Vertreter dieser Gruppe, Tetrafluormethan (CF_4) und Hexafluorethan (C_2F_6), nachgewiesen werden (1-3). Langkettigere Varianten wurden, zum Teil aufgrund ihrer niedrigeren Konzentrationen, erst später identifiziert und quantifiziert: Octafluorpropan [C_3F_8 , (4)], Octafluorocyclobutan (c- C_4F_8) (5, 6), sowie Decafluor-n-butan (n- C_4F_{10}), Dodecafluor-n-pentan (n- C_5F_{12}), Tetradecafluor-n-hexan (n- C_6F_{14}), Perfluor-2-methylpentan (hier: i- C_6F_{14}), Hexadecafluor-n-heptan (n- C_7F_{16}) und Octadecafluor-n-oktan (n- C_8F_{18}) (7-9). Weitere perfluorierte aliphatische und zyklische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Perfluormethylcyclopentan (10) oder Perflunafen (Perfluordecalin, 11) sind zwar auch in der Atmosphäre detektiert worden, auf diese wird aufgrund ihrer nachzeitigem Kenntnisstand deutlich niedrigeren Konzentrationen aber hier nicht eingegangen. Eine Zusammenfassung der atmosphärisch besonders relevanten

Eigenschaften der obengenannten zehn Substanzen findet sich in Tabelle 1.

Im Gegensatz zu anderen bekannten vollständig fluorierten Verbindungen wie Perfluorooctansäure (PFOA) oder Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) gibt es weder biotransformative noch photolytische Prozesse, die einen signifikanten Abbau der PFCs in Bodennähe, der Troposphäre oder Stratosphäre ermöglichen würden. Dies spiegelt sich in den sehr langen atmosphärischen Lebenszeiten von tausenden von Jahren wieder und führt zu einer kontinuierlichen Anreicherung nach jeglicher Leckage in die Luft; weswegen alle Emissionen quasi als kumulativ betrachtet werden können. Zusätzlich haben die PFCs hervorragende Wärmespeichereigenschaften, die in der Atmosphäre dazu führen, dass sie, pro Masseinheit, sehr hohe Treibhauspotenziale im Vergleich zu CO_2 haben; ein Unterschied um den Faktor 6000 bis 11000 (Tab. 1).

Tabelle 1: Eigenschaften und Konzentrationen von perfluorierten Alkanen in der Atmosphäre

Formel	GWP ₁₀₀	Atm. Lebenszeit [a]	Mischungsverhältnis 2016/17 [ppt]	Trendindikator
CF_4	6630	50000	82,7 ^a	↗
C_2F_6	1110	10000	4,6 ^a	↗
C_3F_8	8900	2600	0,6 ^a	↗
c- C_4F_8	9540	3200	1,5-1,6 ^{b,c}	↗
n- C_4F_{10}	9200	2600	0,18 ^c	→
n- C_5F_{12}	8550	4100	0,15 ^c	→
n- C_6F_{14}	7910	3100	0,22 ^c	→
i- C_6F_{14}	7370	-	0,07 ^c	→
n- C_7F_{16}	7820	3000	0,11 ^c	↗
n- C_8F_{18}	7620	3000	0,09 ^{d*}	?

^a(14); ^b(15); ^c(9); ^d(7); *letztes publiziertes Mischungsverhältnis von 2011

GWP₁₀₀ entspricht dem globalen Treibhauspotenzial relativ zu dem von CO_2 über einen Zeitraum von 100 Jahren (12). Die globale atmosphärische Lebenszeit kann für langlebige Spurengase als die Zeit angesehen werden, in der die Konzentration ohne weitere Quellen auf 1/e abfallen würde (13). Angegebene Konzentrationen sind global repräsentativ und werden üblicherweise als Mischungsverhältnisse in parts per trillion (10^{-12}) angegeben, die einer Mol- oder in etwa einer Volumenfraktion (pmol/mol bzw. pL/L) in trockener Luft entsprechen.

Die Quellen, aus denen PFCs in die Atmosphäre gelangen, sind fast ausschließlich anthropogen. Die einzige Ausnahme bildet CF_4 , welches auch bei der Erosion von bestimmten

Gesteinsarten freigesetzt wird (16, 17). Die vorindustrielle Konzentration über Messungen an in Eis- und Firnschnee eingeschlossener Luft ist auf ca. 34 ppt bestimmt worden (18). Diese hat sich jedoch seitdem mehr als verdoppelt, wobei, genau wie auch für C_2F_6 und im geringeren Ausmaß C_3F_8 , hauptsächlich Emissionen bei der Verhüttung von Aluminium sowie der Herstellung von Halbleitern und verschiedenen Elektronikkomponenten entstehen (19). Während die Effizienz der Aluminiumherstellung in den letzten Jahren verbessert wurde, was auch gleichzeitig die Entstehung von PFCs minimiert, sind alle zehn PFCs in der drastisch expandierenden Elektronikbranche zum Reinigen, Plasmaätzen, oder bei der chemischen Gasphasenabscheidung verwendet worden. Die höhersiedenden PFCs, von C5 bis C8, sind zudem auch als Wärmeträgermedium bei der Elektronikkomponentenherstellung zum Einsatz gekommen (7, 20). Zahlreiche weitere PFC-Anwendungen sind bekannt, z.B. als Kühlmittel, Lösungsmittel, Feuerlöschmittel, oder Schaumtreibmittel (7, 21). Zudem sind für $C-C_4F_8$ wahrscheinlich PTFE-Herstellungsprozesse (z.B. Teflon) von Bedeutung, da es über die Dimerisierung des Ausgangsmonomers C_2F_4 entstehen kann (15). Für C_8F_{18} sind auch medizinische Anwendungen seit langem bekannt (22).

2. Analyseverfahren

Bei der Analyse von halogenierten Spurengasen im Allgemeinen ist zunächst eine Aufkonzentrierung aus größeren Luftprobenmengen (0,2 – 2 L) notwendig, um eine ausreichende Sensitivität trotz der geringen Konzentrationen zu erreichen. Im ersten Schritt sind diverse Trocknungsverfahren üblich, wie z.B. mittels Nafionmembranen (23) oder Magnesiumperchlorat (24), gefolgt von kryogenen Methoden zur Anreicherung der Spurengase sowie ihrer Separation von den vorwiegend flüchtigeren Lufthauptbestandteilen (O_2 , N_2 , He, Ne, Kr, CO_2). Beim letzteren Schritt wurde klassisch zunächst mit Kühlmitteln wie flüssigem Stickstoff, Argon oder Ethanol-Trockeneismischungen gearbeitet, die in letzter Zeit jedoch zunehmend von Kühlaggregaten wie z.B. Stirlingkühlern verdrängt wurden (23, 25). Außerdem wird die Kühlung zumeist mit hochreinen Adsorptionsmitteln wie HaysSep D oder HiSiv-3000 unterstützt. Die Trennung der Spurengasgemische erfolgt fast ausschließlich über Gaschromatographie (PLOT-Säulen: z. B. CP PoraBOND Q, GS Gaspro, KCl-passiviertes Al_2O_3) und die Detektion mittels Massenspektrometrie. Vor allem für zyklische PFCs liefern hier chemische Ionisationsmethoden deutlich höhere Sensitivitäten (10, 26). Da aber oft ein möglichst großer Bereich an Spurengasen gleichzeitig abgedeckt werden soll, ist die Elektronenstoßionisation die weiter verbreitete Methode. Bei der Ionentrennung sind häufig Quadrupolgeräte im Einsatz, es werden aber auch Sektorenfeld- sowie in letzter Zeit Flugzeit-Instrumente genutzt (9, 23, 25). Die meisten publizierten Datensätze basieren entweder auf direkten *in situ*-Messungen an festinstallierten Messstationen oder der Luftprobennahme (in geeignete Behälter und idealerweise nahezu regelmäßig über einen längeren Zeitraum) mit nachfolgender Analyse in einem Zentrallabor.

3. Ergebnisüberblick

Abbildung 1 zeigt Langzeittrends von zwei PFCs, CF_4 und $n-C_4F_{10}$, am Beispiel der *in situ*-Messungen an den Stationen Jungfrauoch in der Schweiz (46,55 °N, 7,98 °O, 3580 m ü. NHN) sowie Cape Grim in Australien (40,68 °S, 144,69 °O, 94 m ü. NHN). Diese Stationen sind Teil des globalen Messnetzwerkes AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment, <https://agage.mit.edu/>), welches die Konzentrationen einer expandierenden Reihe von Spurengasen seit Jahrzehnten beobachtet. Zunächst erkennbar ist die Häufung von sogenannten Basislinienkonzentrationen, die von gut durchmischten Luftmassen stammen, die sich über einen längeren Zeitraum nicht in der Nähe von Emissionsquellen befunden haben. Solche Messungen sind daher repräsentativ für größere Gebiete und können zur Ableitung von global repräsentativen Mischungsverhältnissen genutzt werden. Dies gilt vor Allem für die australische Station, die an der Ostküste Tasmaniens vorwiegend aus dem Südpolarmeer angeströmt wird. Außerdem erkennbar in Abbildung 1 ist ein bei anthropogen dominierten – und ansteigenden - Spurengasen typisches Phänomen, da Basislinienkonzentrationen in der Nordhemisphäre konsistent über denen in der Südhemisphäre liegen. Grund dafür sind sowohl die höhere Bevölkerung als auch die im Mittel fortgeschrittenere Industrialisierung der Länder, beides im Kontext der größeren Landmassen der Nordhalbkugel.

Schließlich erkennbar sind zwei weitere Details in Abbildung 1: Zum einen der unterschiedliche zeitliche Verlauf der beiden PFCs: Während bei CF_4 ein kontinuierlicher und substanzieller Anstieg über die gesamte Messperiode von fast zwei Dekaden erkennbar ist, sind die Konzentrationen von $n-C_4F_{10}$ nicht nur deutlich niedriger sondern auch nahezu konstant. Dieser Effekt geht zum anderen mit den häufigeren erhöhten CF_4 Konzentrationen einher; ein Hinweis auf kürzliche Berührung mit Emissionsquellen. Um die wahrscheinlichen Quellregionen zu bestimmen, ist die Kombination mit meteorologischen Modellen üblich (Stohl et al., 2009, Hu et al., 2015, Brunner et al., 2017), die bei ausreichender statistischer Häufung über einen längeren Zeitraum gute Abschätzungen erlauben – in diesem Fall fallen die CF_4 -Verschmutzungsereignisse überwiegend mit Luftmassenherkunft aus der Nähe von Aluminiumfabriken in Südaustralien bzw., für die europäische Station, der italienischen Poebene zusammen.

Messungen bzw. Luftprobenentnahmen anderer Stationen weisen darauf hin, dass die Hauptquellen sämtlicher zehn PFCs sich in den letzten zwei Jahrzehnten zunehmend in Richtung Ostasien verlagert haben (9, 15, 30-32). Dies steht im Einklang mit der weltweit dominanten chinesischen Aluminiumproduktion und auch der hohen Anzahl von Halbleiter- und Elektronikfertigungsanlagen in z.B. China, Südkorea, Japan und Taiwan.

Bei den globalen Langzeittrends sind für PFCs regelmäßige und hochfrequente *in situ*-Messungen erst seit ca. zwei Deka-

den durchgeführt worden. Daher sind für die Rekonstruktion des atmosphärischen Konzentrationsverlaufs von Gasen mit ausreichender Langzeitstabilität Analysen an archivierten Luftproben von Bedeutung. Etabliert ist in dieser Hinsicht das sogenannte Cape-Grim-Archiv, in welchem seit 1978 an der oben erwähnten Station mehrmals jährlich etliche tausend Liter an besonders sauberer südhemisphärischer Luft gesammelt und für spätere Analysen gelagert werden. Oft wird auch ein natürlicher Prozess genutzt: Der kontinuierliche Einschluss von Luftblasen in polarem Firnschnee durch Schneefall, vor allem in der Antarktis und auf Grönland. Wenn diese extrahiert und vermessen werden, kann man mit Hilfe von Modellierungsprozessen (18, 33-35) hieraus Rückschlüsse auf Konzentrationen von bis zu hundert Jahren vor der Extraktion ziehen. CF_4 und C_2F_6 sind aufgrund ihrer höheren Mischungsverhältnisse sogar im darunter liegenden Gletschereis nachgewiesen worden, obwohl dieses deutlich weniger Luft enthält (36).

Hauptsächlich aus diesen beiden Archiven stammen Informationen über den globalen Konzentrationsverlauf der PFCs im 20. Jahrhundert. Für neun Verbindungen (bis auf CF_4) konnte keine atmosphärische Präsenz vor 1900 nachgewiesen werden (8, 15, 18, 36). Im weiteren Verlauf wurden für CF_4 , C_2F_6 und C_3F_8 Emissionsanstiege ab den 20er Jahren gefunden, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der neuen Aluminiumherstellung. Für diese drei Gase gab es zudem einen abrupten Emissionsanstieg um 1940, der vermutlich auf die erhöhte und auch gleichzeitig unsauberere Produktion während des zweiten Weltkrieges zurückzuführen ist (18). Auf einen temporären Rückgang in den 50er Jahren folgte ein starker Anstieg, gut korreliert mit der expandierenden Aluminiumindustrie. Ab den 70ern begannen PFC-ärmere Herstellungsprozesse mit zunehmender Produktion zu konkurrieren, was zu einer Verlangsamung der Emissionsanstiege und im Falle von CF_4 sogar zu einem Rückgang führte (19). Der Aufstieg der Elektronikindustrie und die damit verbundenen Anwendungen für die C_2F_6 und C_3F_8 verursachte allerdings ein weiteres Emissionsmaximum um das Jahr 2000 (37). Bereits in den 90er Jahren wurde erkannt, welche Langzeitgefahr von allen perfluorierten Alkanen ausgeht, da die Kombination von hohen Treibhauspotentialen und extrem langen atmosphärischen Verweilzeiten (Tab. 1) ihnen den Beinamen „Super-treibhausgase“ einbrachte. Industrielle Reaktionen beinhalteten verschiedene Strategien, unter anderem verbesserte Anlagendichtigkeit, Hochtemperaturverbrennung von Abgasen, sowie der Einsatz von weniger klimaschädlichen Alternativen (38). In der Folge gingen die Emissionen wieder zurück, haben sich aber innerhalb der letzten Dekade auf immer noch relativ hohem Niveau stabilisiert (14, 18); wahrscheinlich ein Ausgleichseffekt der steigenden Anzahl an Produktionsanlagen sowohl für die Aluminium- als auch die relevante Elektronikproduktion.

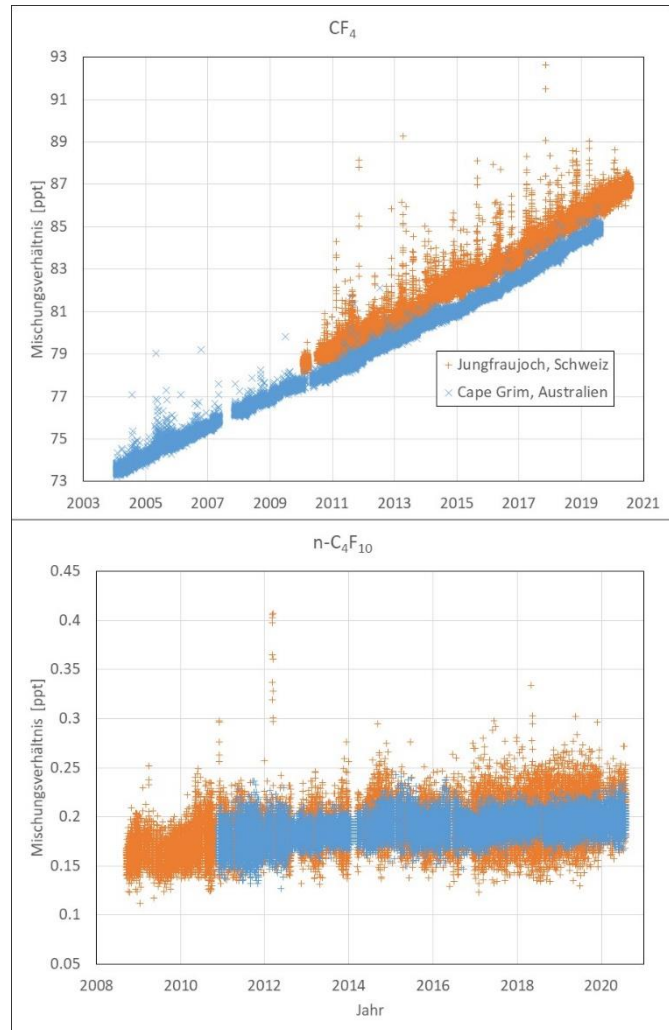


Abbildung 1: Hochfrequente Messreihen der atmosphärischen Mischungsverhältnisse an den Stationen Jungfraujoch, Schweiz (orange) sowie Cape Grim, Australien (blau) für CF_4 (oben) und $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (unten).

Die sieben langkettigeren PFCs sind in der Atmosphäre in signifikanten Mengen erst seit den 60er bis 70er Jahren präsent (7, 8, 15). Fünf dieser Substanzen, nämlich $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$, $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$, $i\text{-C}_6\text{F}_{14}$ und $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$, zeigen ein sehr ähnliches Langzeitemissionsverhalten mit einem Anstieg bis ca. Mitte der 90er Jahre gefolgt von einer ähnlich starken Abnahme (9, 18, 39). Emissionen haben sich seit Mitte der 2000er auf relativ niedrigem Niveau stabilisiert, sind aber nicht vollständig verschwunden, was sich in den immer noch langsam steigenden Konzentrationen reflektiert – alles in allem aber eine Erfolgsgeschichte. Angemerkt werden sollte auch, dass für $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$ Trendverläufe nur bis 2011 publiziert sind.

Eine Sonderstellung nehmen $c\text{-C}_4\text{F}_8$ sowie $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$ ein. Bei ersterem, wahrscheinlich auch aufgrund seiner Assoziation zur PFTE-Herstellung, trat ein Emissionsmaximum bereits in den 80er Jahren auf, gefolgt von einem Minimum in den 90ern. Seitdem steigen die Emissionen allerdings wieder kontinuierlich und haben in den letzten Jahren den früheren Emissionsrekord bereits deutlich überschritten. Dies ist gleichbedeutend mit

einem exponentiellen Anstieg der Mischungsverhältnisse (9, 15, 21). Für $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$ sind seit Erreichen eines Maximums in den 90ern die Emissionen nahezu konstant geblieben, was einem linearen Anstieg entspricht. Es sind bisher keine akzeptierten Hypothesen vorhanden, die erklären könnten, warum dieses PFC sich nicht so verhält, wie z. B. $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$, das sehr ähnliche Anwendungen hat.

4. Fazit

Die zehn hier diskutierten perfluorierten Alkane sind im Hinblick auf den atmosphärischen Treibhauseffekt als hochproblematisch einzustufen. Verdeutlicht wird dies durch die Umrechnung ihres Wärmeeffektes in CO_2 -Äquivalente. Mit Hilfe der Zahlen in Tab. 1 war der bisherige anthropogene Ausstoß im Jahr 2019, wenn aufsummiert, gleichwertig mit mindestens 7,8 Milliarden Tonnen CO_2 . Dies ist zwar positiverweise eine geringe Zahl im Vergleich mit den über 1,5 Trillionen (1018) Tonnen an anthropogen verursachten CO_2 -Emissionen (40). Man sollte allerdings bedenken, dass es sich hierbei aufgrund der fast vollständigen Unzerstörbarkeit dieser PFCs um eine nahezu permanente Addition zur Atmosphäre handelt. Daher sind die sehr niedrigen Anstiegsraten von $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$, $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$, $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$, $i\text{-C}_6\text{F}_{14}$ und $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$ sehr zu begrüßen. Es handelt sich bei diesen fünf aber durchweg um PFCs mit niedrigen atmosphärischen Mischungsverhältnissen. Bei den anderen fünf – CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , $c\text{-C}_4\text{F}_8$ und $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$ – sind zwar schon Teilerfolge erzielt worden. Es sind aber noch weitere Anstrengungen nötig, um eine weitere Akkumulation zu minimieren. In der EU ist bereits die wegweisende F-Gasverordnung in Kraft, die einen stufenweisen Abbau der Nutzung von Substanzen mit sehr hohen Treibhauspotentialen vorsieht. Da aber ein großer Teil der atmosphärischen Quellen außerhalb der EU liegt, sind globale Vereinbarungen von besonderer Wichtigkeit. Das Pariser Klimaabkommen bietet z. B. bereits Ansätze in dieser Richtung, da PFCs explizit erwähnt werden und eine zunehmende Erfassung nationaler Emissionen vorgesehen ist. Bisher sind im Vergleich der auf Basis von Atmosphärenmessungen ermittelten globalen Emissionen und der Summe der national gemeldeten Ausstöße allerdings für fast alle PFCs noch große Diskrepanzen vorhanden. Es ist also noch ein weiter Weg zu gehen.

Danksagung

Die Autoren danken dem European Research Council (Projekt EXC3ITE-678904-ERC-2015-STG), dem schweizerischen Bundesamt für Umwelt (BAFU) (Projekt CLIMGAS-CH) und der Internationalen Stiftung Hochalpine Forschungsstationen Jungfrauoch und Gornergrat, der australischen Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) und dem Bureau of Meteorology, sowie dem internationalen AGAGE-Netzwerk.

Literaturverzeichnis

- (1) Gassmann, M.: Freon-14 in pure krypton and in atmosphere, *Naturwissenschaften*, 61, 127–127, 1974.
- (2) Rasmussen, R. A., et al.: Measurement of carbon tetrafluoride in the atmosphere, *Nature*, 277, 549–551, 1979.
- (3) Goldman, A., et al.: Identification of the V3-vibration-rotation band of CF_4 in balloon-borne infrared solar spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 609–612, 1979.
- (4) Culbertson, J. A., et al.: Observed trends for CF_3 -containing compounds in background air at Cape Meares, Oregon, Point Barrow, Alaska, and Palmer Station, Antarctica, *Chemosphere*, 55, 1109–1119, 2004.
- (5) Harnisch, J.: Reactive fluorine compounds, in: *Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere Vol. 4 Part E, The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, 81–111, 1999.
- (6) Sturges, W. T., et al.: Long-lived halogenated compounds in the stratosphere, in: *Non- CO_2 Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control, and Implementation*, Kluwer Academic Publishers, Alphen aan den Rijn, NL, 239–240, 2000.
- (7) Ivy, D. J., et al.: Atmospheric histories and growth trends of C_4F_{10} , C_5F_{12} , C_6F_{14} , C_7F_{16} and C_8F_{18} , *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4313–4325, 2012.
- (8) Laube, J. C., et al.: Distributions, long term trends and emissions of four perfluorocarbons in remote parts of the atmosphere and firn air, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4081–4090, 2012.
- (9) Droste, E. S., et al.: Trends and emissions of six perfluorocarbons in the Northern Hemisphere and Southern Hemisphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 4787–4807, 2020.
- (10) Simmonds, P.G., et al.: The background atmospheric concentrations of cyclic perfluorocarbon tracers determined by negative ion-chemical ionization mass spectrometry. *Atmos. Environ.* 36, 2147–2156, 2002.
- (11) Shine, K. P., et al.: Perfluorodecalin: global warming potential and first detection in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 39, 1759–1763, 2005.
- (12) Myhre, G., et al.: Anthropogenic and natural radiative forcing, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, chap. 8, Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, USA, 658–740, 2013.
- (13) Chipperfield, M. P., et al.: Chap. 5: Model estimates of lifetimes, in *SPARC Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, Their Replacements, and Related Species*, SPARC Report No. 6, WCRP-15/2013, 2013.
- (14) Engel, A., et al.: Chapter 1: Update on ozone-depleting substances (ODSs) and other gases of interest to the Montreal Protocol, in *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 58*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland., 2018.

- (15) Mühle, J., et al.: Perfluorocyclobutane (PFC-318, $c\text{-C}_4\text{F}_8$) in the global atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 10335–10359, 2019.
- (16) Harnisch, J., et al.: Effect of natural tetrafluoromethane, *Nature*, 384, p. 32, 1996.
- (17) Schmitt, J., et al.: Atmospheric CF_4 trapped in polar ice – A new proxy for granite weathering, in: Goldschmidt Conference, Mineral. Mag., 77, 2160, <http://epic.awi.de/34102/>, 2013.
- (18) Trudinger, C. M., et al.: Atmospheric abundance and global emissions of perfluorocarbons CF_4 , C_2F_6 and C_3F_8 since 1800 inferred from ice core, firn, air archive and in situ measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11733–11754, 2016.
- (19) Khalil, M. A. K., et al.: Atmospheric perfluorocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4358–4361, 2003.
- (20) Office of Air and Radiation and Office of Atmospheric Programs, Climate Change Division: Uses and Emissions of Liquid PFC Heat Transfer Fluids from the Electronics Sector, in: US EPA Report EPA-430-R-06-901, United States Environmental Protection Agency, 2006.
- (21) Oram, D. E., et al.: Long-term tropospheric trend of octafluorocyclobutane ($c\text{-C}_4\text{F}_8$ or PFC-318), *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 261–269, 2012.
- (22) Menz, D.-H., et al.: Hydrofluoric acid and other impurities in toxic perfluorooctane batches. *Trans Vis Sci Tech.*, 8(3):24, <https://doi.org/10.1167/tvst.8.3.24>, 2019.
- (23) Miller, B. R., et al.: A sample preconcentration and GC/MS detector system for in situ measurements of atmospheric trace halocarbons, hydrocarbons, and sulfur compounds, *Anal. Chem.*, 80, 1536–1545, 2008.
- (24) Fraser, P. J., et al.: Southern hemispheric halon trends (1978-1998) and global halon emissions. *J. Geophys. Res.* 1999, 104, 15985-15999.
- (25) Obersteiner, F., et al.: An automated gas chromatography time-of-flight mass spectrometry instrument for the quantitative analysis of halocarbons in air, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 179–194, 2016.
- (26) Ren, Y., et al.: An airborne perfluorocarbon tracer system and its first application for a Lagrangian experiment, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 69–80, 2015.
- (27) Stohl, A., et al.: An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1597–1620, 2009.
- (28) Hu, L., et al.: U.S. emissions of HFC-134a derived for 2008–2012 from an extensive flask-air sampling network, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 801–825, 2015.
- (29) Brunner, D., et al.: Comparison of four inverse modelling systems applied to the estimation of HFC-125, HFC-134a, and SF_6 emissions over Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10651–10674, 2017.
- (30) Saito, T., et al.: Large emissions of perfluorocarbons in East Asia deduced from continuous atmospheric measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4089–4095, 2010.
- (31) Kim, J., et al.: Overview of the findings from measurements of halogenated compounds at Gosan (Jeju Island, Korea) quantifying emissions in East Asia, *J. Integr. Environ. Sci.*, 9:sup1, 71-80, 2012.
- (32) Arnold, T., et al.: Inverse modelling of CF_4 and NF_3 emissions in East Asia, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 13305–13320, 2018.
- (33) Butler, J. H., et al.: A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air, *Nature*, 399, 749–755, 1999.
- (34) Martinerie, P., et al.: Long-lived halocarbon trends and budgets from atmospheric chemistry modelling constrained with measurements in polar firn, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3911–3934, 2009.
- (35) Buizert, C., et al.: Gas transport in firn: multiple-tracer characterisation and model intercomparison for NEEM, Northern Greenland, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4259–4277, 2012.
- (36) Worton, D. R., et al.: Atmospheric trends and radiative forcings of CF_4 and C_2F_6 inferred from firn air, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2184–2189, 2007.
- (37) Mühle, J., et al.: Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5145–5164, 2010.
- (38) Tsai, W.-T., et al.: A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 15, 65–75, 2002.
- (39) Ivy, D. J., et al.: Global emission estimates and radiative impact of C_4F_{10} , C_5F_{12} , C_6F_{14} , C_7F_{16} and C_8F_{18} *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7635–7645, 2012.
- (40) <https://ourworldindata.org/> abgerufen am 12.08.2020.

Korrespondenzadresse

Dr. Johannes Laube
 Institut für Energie und Klima 7: Stratosphäre
 Forschungszentrum Jülich GmbH
 Wilhelm-Johnen-Straße
 52425 Jülich
 Tel.: 02461 61-6524
 E-Mail: j.laube@fz-juelich.de
 Internet: <https://www.fz-juelich.de/iek/iek-7/>