



Servicio
Meteorológico
Nacional

Evaluación de seis metodologías para analizar ajustes y tendencias de los datos de los tres principales gases de efecto invernadero en la estación de Vigilancia Atmosférica Global de Ushuaia. Parte 2: metano (CH₄)

Nota Técnica SMN 2021-XXX

Gerardo Carbajal Benítez¹, María Elena Barlasina¹ y Lino Fabián Condori¹.

1. Dirección Nacional de Ciencia e Innovación en Productos y Servicios.

Agosto 2021

Información sobre Copyright

Este reporte ha sido producido por empleados del Servicio Meteorológico Nacional con el fin de documentar sus actividades de investigación y desarrollo. El presente trabajo ha tenido cierto nivel de revisión por otros miembros de la institución, pero ninguno de los resultados o juicios expresados aquí presuponen un aval implícito o explícito del Servicio Meteorológico Nacional.

La información aquí presentada puede ser reproducida a condición que la fuente sea adecuadamente citada.

RESUMEN

El trabajo muestra los resultados de seis metodologías para analizar los datos de metano en la atmósfera y seleccionar el mejor método de ajuste y cálculo de sus tendencias. Los datos provienen de tres distintas fuentes, que son Global (GLO), del Observatorio Mauna Loa (MLO) y la Estación de Vigilancia Atmosférica Global (USH) de Ushuaia. El período de los datos es de 1994 a 2020 (26 años). Los resultados obtenidos, también se usa para reforzar al Boletín de Gases de Efecto Invernadero, editado por el SMN. Los métodos son polinomios; de 1er orden o lineal, 2do y 3er orden, el método no paramétrico de suavizado LOESS, polinomios; de 1er y 2do orden más la función seno. El análisis de los residuales en cada metodología, es el criterio que establecemos para evaluar la mejor opción. De esta manera, encontramos que LOESS suavizado es la mejor opción, debido a que, no presentan una tendencia significativa, mientras que los demás métodos sí tienen en sus residuales una tendencia. Después, se analiza las correlaciones para cada método, pero se usa el período de 2007 (inclusive) al 2020, debido a que: a) El CH₄ a partir del año 2007, tiene un incremento exponencial, b) Hay una fluctuación del 2000 al 2006 que es difícil de representar. Se encuentra que el polinomio de 1er orden más la función seno, es la que mejor correlación presentan ($r^2 = 0.9941$) de tal manera que es el usado para los datos producidos por la estación VAG de Ushuaia.

ABSTRACT

This work shows the results of six methodologies to analyze the methane data in the atmosphere, and select the best method for adjusting and calculating its trends. The data comes from three different sources, which are Global (GLO), the Mauna Loa Observatory (MLO) and the Global Atmospheric Watch (GAW) of Ushuaia Station. The data period since 1994 to 2020 (26 years). The results obtained are also used to reinforce the Greenhouse Gas Bulletin, published by the SMN. The methods are polynomials; 1st order or linear, 2nd and 3rd order, nonparametric method of LOESS smoothing, polynomials; 1st and 2nd order plus the sine function. The analysis of the residuals in each methodology is the criterion that we establish to evaluate the best option. In this way, we find that smoothed LOESS is the best option, because they do not present a significant trend, while the other methods do have a trend in their residuals. Afterwards, the correlations for each method are analyzed, but the period from 2007 (inclusive) to 2020 is used, because: a) CH₄ from 2007 has an exponential increase, b) There is a fluctuation from 2000 to 2006 which is difficult to represent. It is found that the 1st order polynomial plus the sine function is the one with the best correlation ($r^2 = 0.9941$) in such a way that it is used for the data produced by the VAG station in Ushuaia.

Palabra clave: Metano (CH₄), VAG Ushuaia, Mauna Loa, Globales, polinomios, LOESS. Residuales y correlaciones.

Citar como:

Carbajal, B., G., Barlasina, Ma. E., y Condori, L., 2021: Evaluación de seis metodologías para analizar ajustes y tendencias de los datos de los tres principales gases de efecto invernadero en la estación de vigilancia atmosférica global de Ushuaia. Parte 2: metano (CH₄). Nota Técnica SMN 2021-XX.

1. INTRODUCCION.

En términos generales, el metano (CH₄) es parte de una familia que pertenece a los llamados Gases de Efecto Invernadero (GEI). Los GEI son gases de origen natural y antropogénico, que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de ondas del espectro de radiación infrarroja emitido por la superficie de la Tierra, la atmósfera, y las nubes, atrapando calor en la atmósfera dando lugar al efecto invernadero.

Cambios en la concentración atmosférica de los GEI, en la radiación solar y en las propiedades superficiales del suelo afectan la absorción, dispersión y emisión de la radiación dentro de la atmósfera y en la superficie de la tierra. Los resultados positivos o negativos en el balance energético debido a estos factores son expresados como forzamiento radiativo, el cual es usado para comparar la influencia en el calentamiento o el enfriamiento sobre el sistema climático. Un forzamiento radiativo positivo tiende a calentar la troposfera y uno negativo tiende a enfriarla. El incremento de los GEI produce un forzamiento positivo, de tal manera que tiene una importancia el medir y calcular, la velocidad con la que se incrementan los GEI, para determinar su impacto en la atmósfera y el clima.

Cualquier cambio en la tendencia de los GEI, podría tener impactos importantes en la naturaleza y en las actividades humanas, a través del cambio climático. Debido a esta posible afectación, es necesario realizar un adecuado análisis de este tipo de cambios o tendencias, y para ello se requieren datos a resolución temporal anual. La recopilación de esta información a escala global es una tarea bastante compleja, en parte a la limitada disponibilidad de series de datos, debido al déficit de mediciones a lo largo del mundo.

El Programa de Vigilancia Atmosférica Global (VAG) o en inglés Global Atmosphere Watch (GAW) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM) organiza, participa y coordina mediciones de la composición química de la atmósfera a escala global, particularmente de los GEI. De esta manera, proporciona información científica confiable para los encargados de formular políticas, apoya las convenciones internacionales y contribuye a mejorar la comprensión del cambio climático y la contaminación atmosférica transfronteriza a largo plazo.

Esta ficha técnica tiene por objetivo analizar las distintas maneras y metodología de medir tendencias de los GEI (CO₂, CH₄ y N₂O), a través de distintos tipos de regresión, de los datos producidos en superficie a nivel global, en el Observatorio Mauna Loa (Hawái), Estación VAG Cape Grim (Australia) y Estación VAG Ushuaia. De esta manera establecer el tipo de regresión adecuada para la elaboración del Boletín GEI del Servicio Meteorológico Nacional (SMN).

2. LOS DATOS.

Los datos que se usan son a escala global (GLO) y puntuales, tal como el observatorio de Mauna Loa (MLO) y la estación VAG Ushuaia (USH). Dichos datos son obtenidos a través de muestras de aire, de tres o cuatro veces por mes, en promedio y posteriormente analizados por técnicas de espectrometría.

Todos los datos se expresan como una fracción molar de aire seco, que se define como el número de moléculas de metano (CH₄) dividido por el número de todas las moléculas en el aire, incluido el propio CH₄, una vez eliminado el vapor de agua. La fracción molar se expresa como partes por billón (ppb). Ejemplo: 1,0x10⁻⁶ se expresa como 1000 ppb.

2.1 Datos Globales, Observatorio Mauna Loa, Hawái y Estación VAG Ushuaia, Argentina.

Los datos y la metodología de obtención (QA) de cada uno de los campos de CH₄, son descritos en la ficha técnica No.1 (Carbajal, B., G., et al. 2021), debido a que las técnicas de instrumentación de análisis, son muy similares al CO₂.

En la misma ficha técnica No.1 se encuentra una descripción de la metodología aplicadas para el control de calidad (QC) de los datos adquiridos.

3. METODOLOGIA.

Los métodos son polinomios; de 1er orden o lineal, polinomios de 2do y 3er orden, el método no paramétrico de suavizado LOESS, polinomios de 1er y 2do orden más la función seno (Primer y Segundo armónico). El análisis de los residuales para cada metodología es determinante, debido a que es el criterio que tomamos para evaluar cual es la mejor opción para los datos de CH₄ para la VAG Ushuaia.

4. RESULTADOS.

4.1. Ajustes y tendencias.

En los datos de CH₄ podemos observar dos patrones que repiten año tras año: 1) una tendencia que se incrementa a lo largo de la serie, y 2) una tendencia cíclica a lo largo de toda la serie. No es la intención ni el objetivo, hacer un análisis y descomposición de las series de tiempo.

S.T. = Estacionalidad + Tendencia + Residuales

Empezaremos por suavizar la tendencia al encontrar un modelo que explique mejor la variabilidad general, luego eliminaremos esa tendencia de los datos para explorar el componente cíclico.

4.1.1 Ajuste Lineal.

Podemos intentar modelar la tendencia, ajustando una línea recta a los datos utilizando un procedimiento de análisis de regresión estándar. La línea en negro representa los datos de CH₄ y la línea ajustada se muestra en rojo (Figura 1).

$$Y = a_0 + a_1 * X$$

$$\text{CH}_4 \text{ (ppb)} = a_0 + a_1 * (\text{Año})$$

En la figura 1 se muestra el ajuste lineal. A inicios del año 2000 y finales 2006, se observa que esa secuencia cíclica es aproximadamente constante y posteriormente empieza a crecer nuevamente. Por lo que el ajuste lineal no puede reproducir esa fluctuación en los datos y por lo tanto no es un buen método para representar el ajuste, ni la tendencia de los datos.

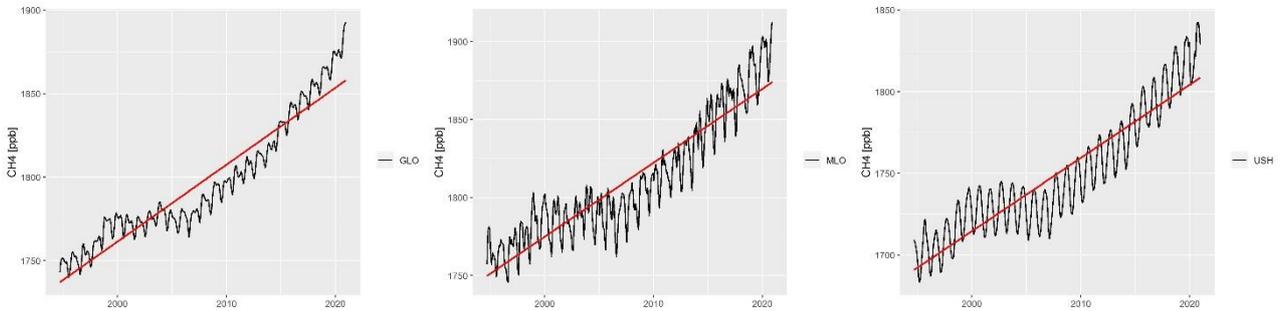


Figura 1. Incremento de CH_4 desde octubre del 1994 a diciembre del 2020. a) a la izquierda es el global, al centro es el Observatorio Mauna Loa (MLO) y a la izquierda la Estación VAG Ushuaia (USH).

A continuación, restamos la línea modelada de los datos de CH_4 ($CH_4 - CH_{4corr}$) Esto nos da los **residuos** (Figura 2). Se puede observar que una tendencia sigue presente. Esto sugiere que nuestro modelo lineal simple no tiene un buen desempeño al representar nuevamente una tendencia, tal como se esperaba.

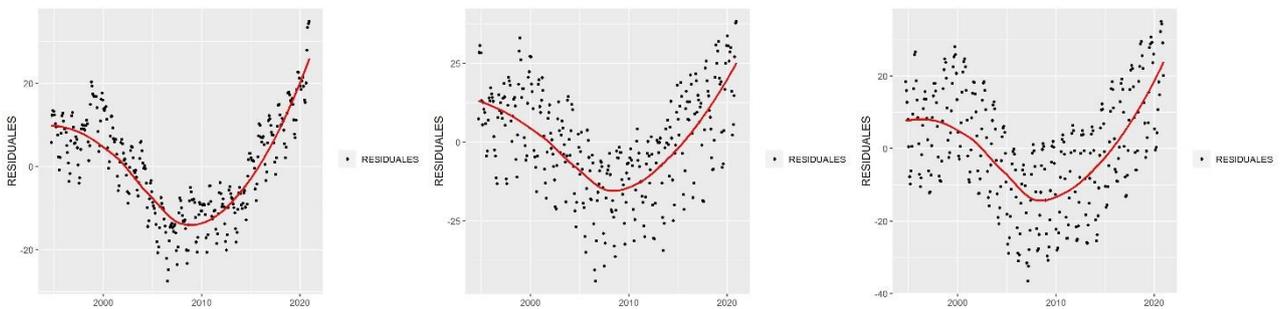


Figura 2. Análisis de residuos. Izquierda corresponde a los datos globales. Al centro son del Observatorio Mauna Loa y a la derecha la estación VAG Ushuaia.

4.1.2. Polinomio de Segundo Grado.

Si observamos la tendencia de los datos de CH₄, notamos que tiene tres etapas, la primera es de crecimiento, a partir del año 2000 parece una constante y del año 2007 en adelante, un crecimiento constante y monotono. Ahora vamos a intentar ajustar la tendencia usando un polinomio de segundo orden de la forma (Figura 3):

$$CH_4 \text{ (ppb)} = a_0 + a_1 * (\text{Año}) + a_2 * (\text{Año}^2)$$

En la figura 3 se observa claramente que a través del ajuste polinomial, no es una buena representación, sobre todo, la primera etapa de los datos.

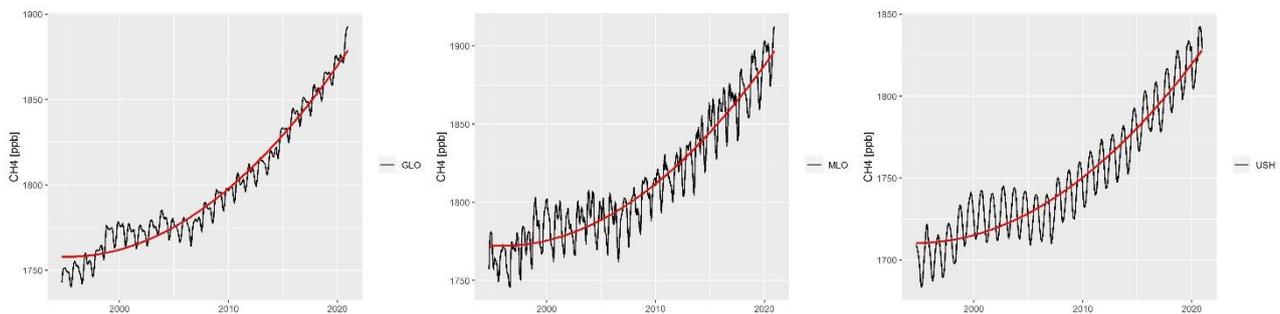


Figura 3. Incremento de CH₄ desde octubre del 1994 a diciembre del 2020. a) a la izquierda es el global, al centro es el Observatorio Mauna Loa (MLO) y a la izquierda la Estación VAG Ushuaia (USH).

Ahora, veamos los residuos, usando la misma metodología que en la lineal. Recordando que esto nos ayuda a discernir cualquier patrón en nuestros residuos y agregamos un loess suave para ajustar los residuos y nos permita visualizar si se nota una tendencia (Figura 4).

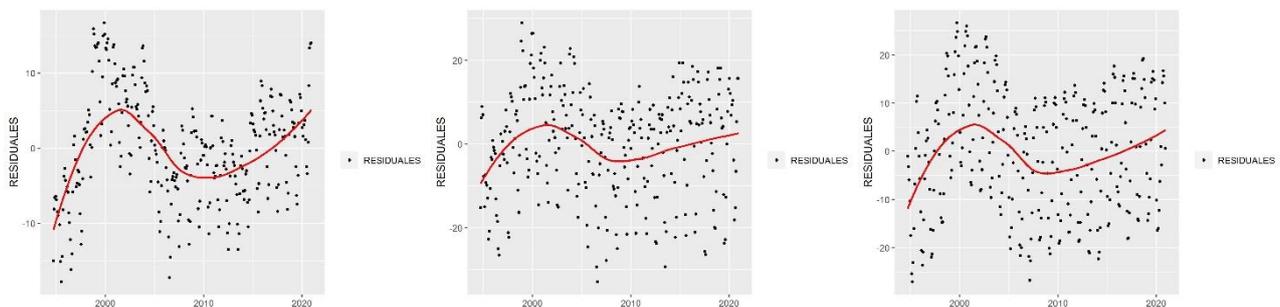


Figura 4. Análisis de residuos. Izquierda corresponde a los datos globales. Al centro son del Observatorio Mauna Loa y a la derecha la estación VAG Ushuaia.

Se observa una mejora con respecto al modelo de regresión lineal (ajuste polinomial de primer orden). Sin embargo, todavía podemos distinguir una tendencia en forma de "N" en los datos globales y de Mauna Loa, así como en la estación de Ushuaia. Por lo tanto, no es una buena metodología para usar en el ajuste de los datos de CH₄.

4.1.3 Polinomio de Tercer Grado.

Podemos probar con un polinomio de tercer orden y ver si mejoramos las anteriores situaciones (Figura 5).

$$\text{CH}_4 \text{ (ppb)} = a_0 + a_1 * (\text{Año}) + a_2 * (\text{Año}^2) + a_3 * (\text{Año}^3)$$

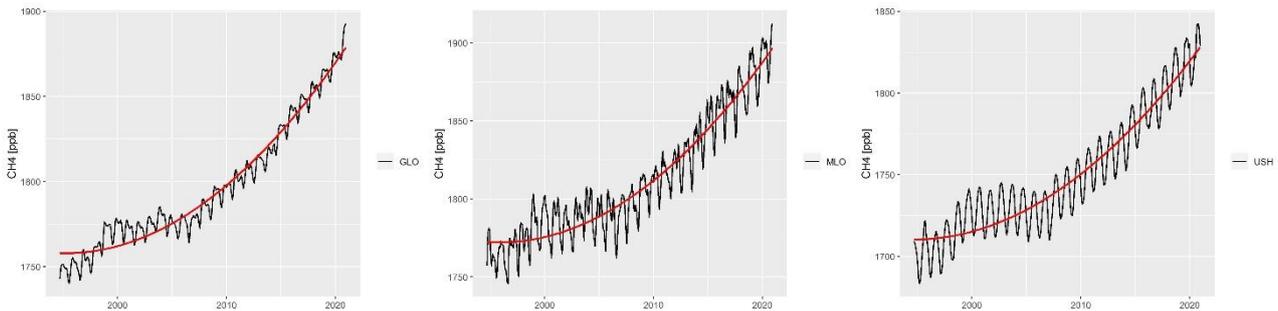


Figura 5. Incremento de CH₄ desde octubre del 1994 a diciembre del 2020. a) a la izquierda es el global, al centro es el Observatorio Mauna Loa (MLO) y a la izquierda la Estación VAG Ushuaia (USH).

Ahora calculamos los residuales (Figura 6).

Se puede observar claramente que no hay una mejora con respecto al polinomio de segundo orden. Nuevamente encontramos una tendencia en los datos globales, Mauna Loa y la estación de Ushuaia en forma de "N". Inclusive en la serie de tiempo original (Figura 5) se observa que el ajuste en la primera etapa, no representa adecuadamente la curva de crecimiento de los datos de CH₄.

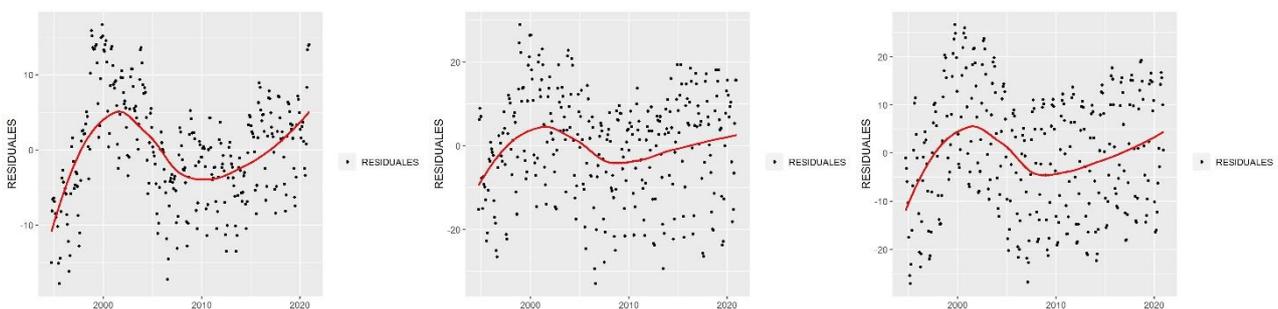


Figura 6. Análisis de residuales. Izquierda corresponde a los datos globales. Al centro son del Observatorio Mauna Loa y a la derecha la estación VAG Ushuaia.

4.1.4 Ajuste LOESS (TECNICA DE SUAVIZADO NO PARAMÉTRICO).

Cuando tenemos por objetivo el desplegar un patrón para encontrar otro o cualquier patrón subyacente, no debemos limitarnos a los ajustes paramétricos, que imponen un modelo matemático a nuestros datos y, en cambio, explorar técnicas de suavizado no paramétrico que no imponen ninguna estructura a los datos en absoluto. Un ejemplo de tal técnica de suavizado es **el ajuste Loess** (Figura 7).

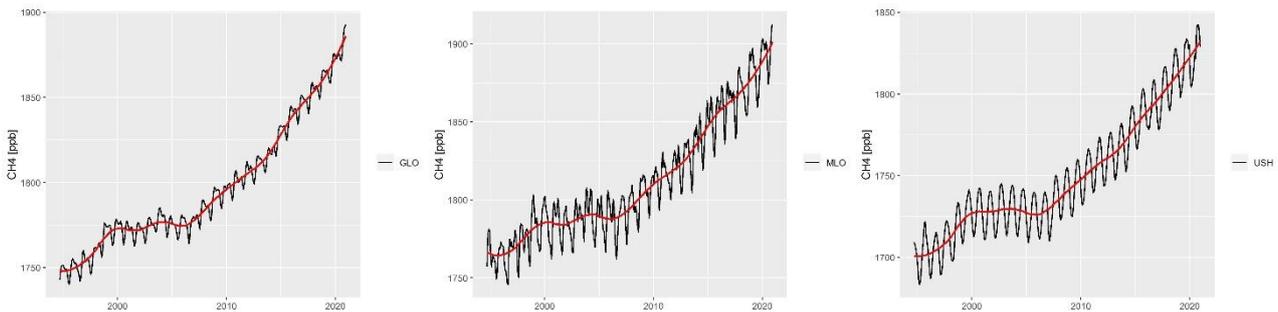


Figura 7. Incremento de CH_4 desde octubre del 1994 a diciembre del 2020. a) a la izquierda es el global, al centro es el Observatorio Mauna Loa (MLO) y a la izquierda la Estación VAG Ushuaia (USH).

A primera vista, se puede observar que ajusta y representa muy bien los datos de CH_4 , inclusive la fluctuación del período 2000 al 2006. Después, se observa que Loess es la función ideal, ya que hizo un mejor trabajo al eliminar cualquier patrón decenal en nuestros valores obtenidos de las mediciones de CH_4 . Ya que no se observa una tendencia definida en la comparación de los tres sitios (Figura 8).

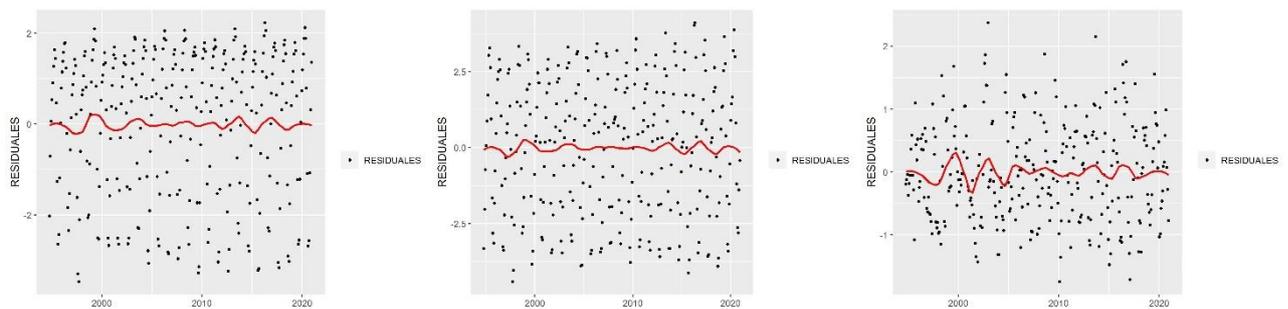


Figura 8. Análisis de residuales. Izquierda corresponde a los datos globales. Al centro son del Observatorio Mauna Loa y a la derecha la estación VAG Ushuaia.

Podemos continuar con los polinomios a modo de ensayos, pero agregáramos el componente cíclico, es decir una función que nos represente no solo la tendencia sino además la estacionalidad y para ello agregamos la función seno (Primer y Segundo armónico).

4.1.5 Polinomio de primer grado más la función SENO.

A la función del polinomio de primer grado o lineal le vamos a sumar la función seno con el primer y segundo armónico para representar no solo la tendencia sino modelar la estacionalidad, para después observar sus valores residuales y establecer si es una buena aproximación para usarla como tendencia. Se puede ver en la figura 9 que la estacionalidad es bien representada, pero la tendencia no lo es para las tres series de datos, ya que los extremos mínimos y máximos, hay un desplazamiento que tiende a subestimar los datos de las mediciones de CH₄.

$$CO_2 \text{ (ppm)} = a_0 + a_1 * (\text{Año}) + \text{Seno}(2*\pi*\text{Año}) + \text{Cos}(2*\pi*\text{Año}) + \text{Seno}(4*\pi*\text{Año}) + \text{Cos}(4*\pi*\text{Año})$$

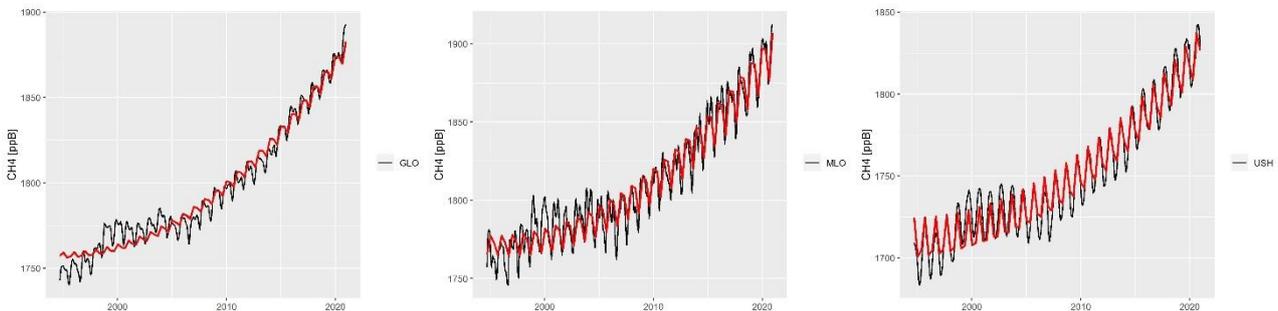


Figura 9. Incremento de CH₄ desde octubre del 1994 a diciembre del 2020. a) a la izquierda es el global, al centro es el Observatorio Mauna Loa (MLO) y a la izquierda la Estación VAG Ushuaia (USH).

Ahora calculamos los residuales y los resultados se presentan en la figura 10.

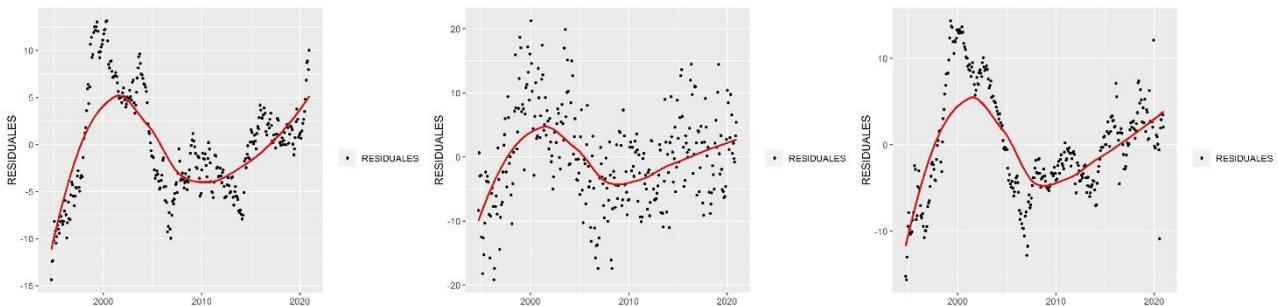


Figura 10. Análisis de residuales. Izquierda corresponde a los datos globales. Al centro son del Observatorio Mauna Loa y a la derecha la estación VAG Ushuaia.

Claramente en los residuales se observa una tendencia tipo “N” para los datos de los datos globales, del observatorio Mauna Loa y la estación de Ushuaia. Por lo tanto, no es una buena aproximación para establecer como método de cálculo para la tendencia.

4.1.6 Polinomio de segundo grado más la función SENO.

Finalmente, para abarcar un amplio margen de metodologías para establecer la tendencia más clara que representen las mediciones y valores de CH₄, se procede a usar un polinomio de segundo orden o cuadrático, más la función seno con el primer y segundo armónico (Figura 11). Se observa que representa mejor la tendencia y la estacionalidad que en el polinomio de primer grado y la función seno.

$$CO_2 \text{ (ppm)} = a_0 + a_1 * (\text{Año}) + a_1 * (\text{Año}^2) + \text{Seno}(2*\pi*\text{Año}) + \text{Cos}(2*\pi*\text{Año}) + \text{Seno}(4*\pi*\text{Año}) + \text{Cos}(4*\pi*\text{Año})$$

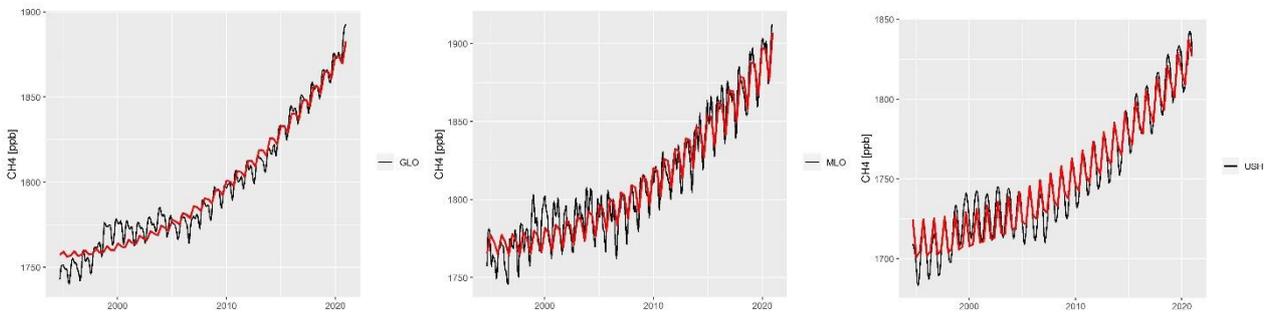


Figura 11. Incremento de CH₄ desde octubre del 1994 a diciembre del 2020. a) a la izquierda es el global, al centro es el Observatorio Mauna Loa (MLO) y a la izquierda la Estación VAG Ushuaia (USH).

Calculamos los residuales y observemos su comportamiento (Figura 13).

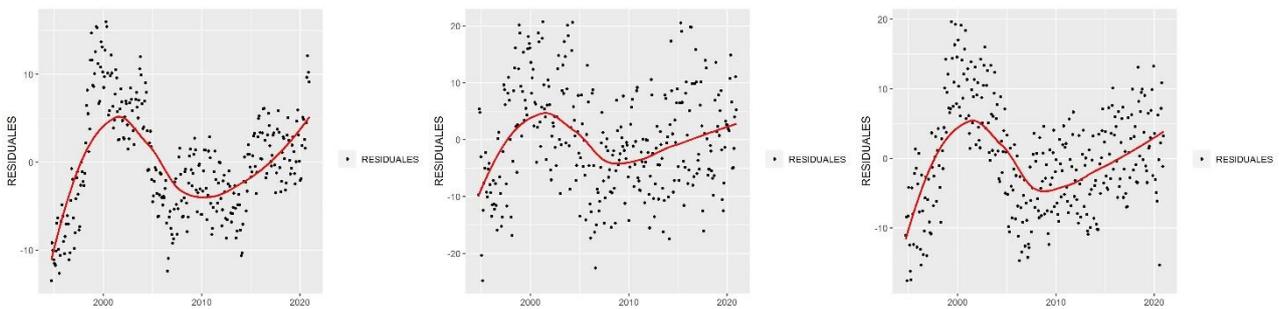


Figura 12. Análisis de residuales. Izquierda corresponde a los datos globales. Al centro son del Observatorio Mauna Loa y a la derecha la estación VAG Ushuaia.

Los residuales obtenidos son muy parecidos al polinomio de primer grado y la función seno. Para los datos de CO₂ globales, el observatorio Mauna Loa y la estación Ushuaia tiene una tendencia tipo “N”. Por lo tanto, no hay una buena representación por este método.

4.2 Tendencia.

Seis diferentes metodologías de evaluación de ajuste y tendencia se han analizado para un período de tiempo que va desde octubre de 1994 al 2020 (26 años) de datos de CH₄ con tres diferentes series de datos, globales, del observatorio Mauna Loa y la estación de Ushuaia, haciendo evidente que la mejor opción para realizar el ajuste de los datos de CH₄ e inclusive poder modelar la curva, es el ajuste no paramétrico, mejor llamado LOESS suavizado. Pero LOESS no cuantifica el cambio de CH₄ para determinado intervalo de tiempo. En este sentido y confines de cuantificar esa tendencia, hacemos un comparativo con las metodologías paramétricas, con el fin de observar a través de la correlación, cuál sería la que tiene mejor desempeño (Tabla 1). Además, cortamos las series de tiempo para observar el cambio en los últimos 14 años (2007 a 2020) debido a que: a) El CH₄ después del año 2007 (inclusive) tiene un incremento exponencial, b) La fluctuación del 2000 al 2006 solo es bien representada por LOESS la cual es excluida.

Tabla 1. Correlación para cada estación y la metodología que se usa para obtener el mejor ajuste a los datos de CH₄. **GLO** son los datos globales, **MLO** es el observatorio Mauna Loa y **USH** es la estación de Ushuaia.

	GLO		MLO		USH	
	R ² - Múltiple	R ² - Ajustada	R ² - Múltiple	R ² - Ajustada	R ² - Múltiple	R ² - Ajustada
Polinomial 1er Orden	0.9599	0.9597	0.8667	0.8659	0.8606	0.8598
Polinomial 2do Orden	0.9736	0.9733	0.8728	0.8712	0.8662	0.8645
Polinomial 3er Orden	0.9736	0.9733	0.8728	0.8712	0.8662	0.8645
Polinomial 1er Orden + Seno	0.9943	0.9941	0.9731	0.9721	0.9932	0.9930
Polinomial 2do Orden + Seno	0.9879	0.9876	0.9481	0.9468	0.9724	0.9717

Después de analizar las correlaciones, notamos que todas tienen una alta correlación, inclusive la lineal. Las más altas correlaciones son las polinomiales de primer y segundo orden más la función seno con el primer y segundo armónico. Tal como se obtiene en la página web de Global Monitoring Laboratory de la NOAA: https://gml.noaa.gov/ccgg/about/global_means.html (Dlugokencky et al., 1994). Además de la mejor correlación, puede describir la estacionalidad de los 14 años de medición de CH₄ de los tres sitios.

En la figura 13, 14, 15, 16 y 17 se muestran los resultados del ajuste de los 14 años de medición (2007 a 2020), a través del ajuste lineal o polinomio de primer grado, incluidos la función seno. Específicamente, en la figura 16 se muestra el ajuste con mejor correlación y de donde se obtiene que, para los datos GLO un valor de la tendencia de aproximadamente **7,1 ppb·año⁻¹**, mientras que para los datos MLO se obtienen una tendencia de aproximadamente **7,69 ppb·año⁻¹**. Finalmente, en USH el valor de tendencia es de **7,29 ppb·año⁻¹**.

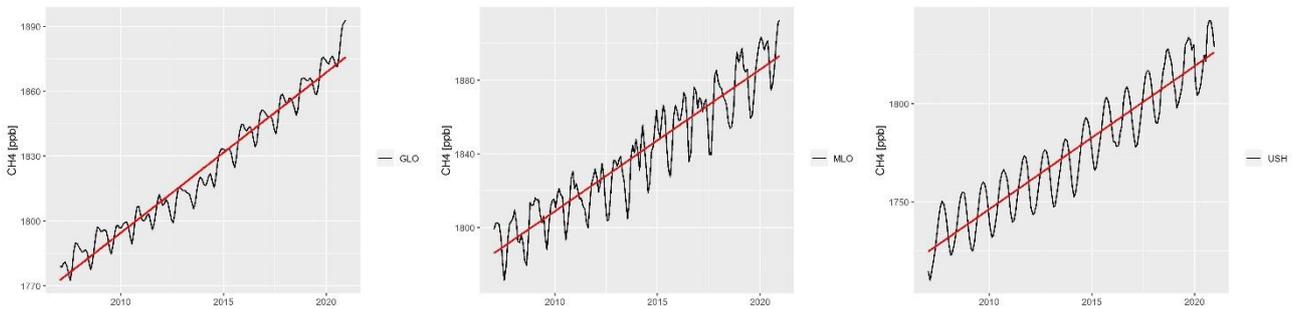


Figura 13. Ajuste lineal o polinomial de 1er orden para los datos de CH4; Izquierda global (GLO), centro Muna Loa (MLO) y derecha Ushuaia (USH). Para el período 2007 a 2020 (14 años)

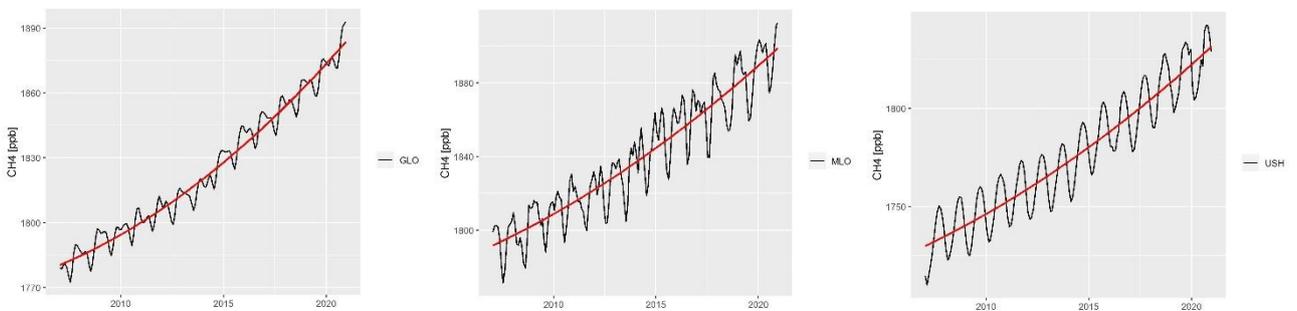


Figura 14. Ajuste de un polinomio de 2do grado para los datos de CH4; Izquierda global (GLO), centro Muna Loa (MLO) y derecha Ushuaia (USH). Para el período 2007 a 2020 (14 años)

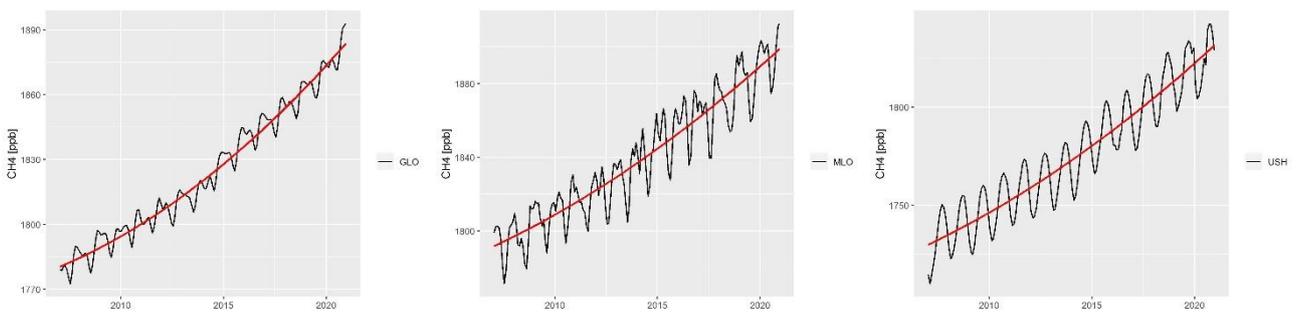


Figura 15. Ajuste de un polinomio de 3er grado para los datos de CH4; Izquierda global (GLO), centro Muna Loa (MLO) y derecha Ushuaia (USH). Para el período 2007 a 2020 (14 años)

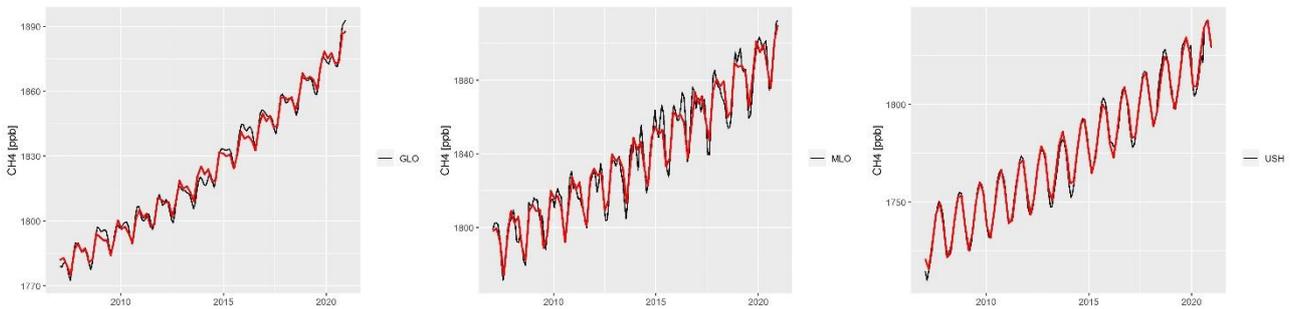


Figura 16. Ajuste de un polinomio de 1er grado (Lineal) más la función seno para los datos de CH₄; Izquierda global (GLO), centro Muna Loa (MLO) y derecha Ushuaia (USH). Para el período 2007 a 2020 (14 años)

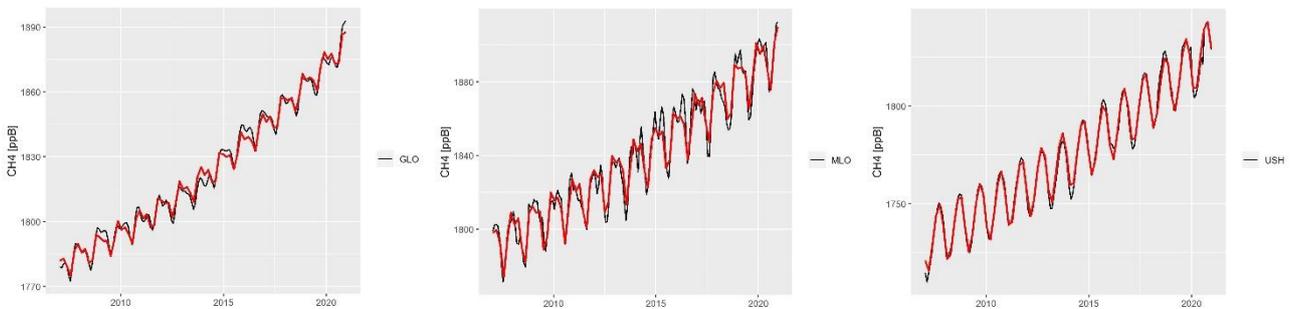


Figura 17. Ajuste de un polinomio de 2do grado más la función seno para los datos de CH₄; Izquierda global (GLO), centro Muna Loa (MLO) y derecha Ushuaia (USH). Para el período 2007 a 2020 (14 años)

5. CONCLUSIONES.

Con la finalidad de entender las metodologías usadas, se analizan y evalúan seis pruebas de ajuste y cálculo de tendencia del metano (CH₄) en la atmósfera. Para esto, se usan datos GLO, MLO y USH, de esta manera se elige la mejor opción, según los residuales y correlación, para el programa de medición de los GEI en la Estación VAG de Ushuaia y en el Boletín de Gases de Efecto Invernadero, editado por el Servicio Meteorológico Nacional (Barlasina et al, 2021).

El período de análisis es de octubre de 1994 a diciembre de 2020 (26 años). Después de aplicar las 6 metodologías para obtener el ajuste de los datos en los 3 sitios de medición de CH₄, nosotros encontramos que, según el análisis de residuales (sin tendencia), es el método no paramétrico de ajuste LOESS suave, que es el que sigue y describe mejor los datos a lo largo del tiempo.

Para calcular la tendencia, hemos considerado los últimos 14 años, es decir a partir del año 2007 (inclusive) debido al crecimiento exponencial del CH₄. Después de analizar las correlaciones, notamos que todas tienen valores aceptables, inclusive la lineal. Pero el más alto es polinomiales de primer y segundo orden más la función seno. $r^2 = 0,9941$. Obteniendo, los valores para la tendencia de los datos **GLO** aproximadamente de **7,1 ppb^oaño⁻¹**, para los datos **MLO** es de **7,69 ppb^oaño⁻¹** y **USH** es de **7,29 ppb^oaño⁻¹**.

6. AGRADECIMIENTOS.

Se agradece a “Manny” Gimond por la iniciativa: <https://mgimond.github.io/ES218/Week10a.html>.

Se agradece a la NOAA/EEUU por la disponibilidad de los datos de las series de tiempo del CO₂, Globales y del Observatorio Mauna Loa: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>.

Se agradece a la NOAA/EEUU por el análisis de las muestras de aire que se toman en la Estación VAG de Ushuaia, Argentina.

7. REFERENCIAS.

Barlasina, Ma. E., Carbajal, B., G y Condori, L. Boletín de Gases de Efecto Invernadero 2020, Repositorio Institucional SMN, <http://repositorio.smn.gov.ar/handle/20.500.12160/1314>

Carbajal, B., G., Barlasina, Ma. E., y Condori, L., 2020: Evaluación de seis metodologías para analizar ajustes y tendencias de los datos de los tres principales gases de efecto invernadero en la estación de vigilancia atmosférica global de Ushuaia. Nota Técnica SMN 2020-91.

Conway, T.J., P.P. Tans, L.S. Waterman, K.W. Thoning, D.R. Kitzis, K.A. Masarie, and N. Zhang, 1994, Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the NOAA/CMDL global air sampling network, J. Geophys. Res., 99, 22831-22855.

Dlugokencky, E.J., L.P. Steele, P.M. Lang, and K.A. Masarie, 1994, The growth rate and distribution of atmospheric methane, J. Geophys. Res., 99, 17,021-17,043.

GLOBALVIEW-CO2: Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. NOAA ESRL, Boulder, Colorado, 2010. www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/globalview/co2/co2_intro.html.

Masarie, K.A. and P.P. Tans, 1995, Extension and Integration of Atmospheric Carbon Dioxide Data into a Globally Consistent Measurement Record, J. Geophys. Res., 100, 11593-11610.

Novelli, P.C., L.P. Steele, and P.P. Tans, 1992, Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere, J. Geophys. Res., 97, 20,731-20,750.

Tans, P. P., T. J. Conway and T. Nakazawa, 1989, Latitudinal distribution of the sources and sinks of atmospheric carbon dioxide derived from surface observations and atmospheric transport model, J. of Geophys. Res., 94., 5151-5172.

Thoning, K.W., P.P. Tans, and W.D. Komhyr, 1989, Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory, 2. Analysis of the NOAA/GMCC data, 1974 1985., J. Geophys. Res. ,94, 8549 8565.

Trolier, M., J.W.C. White, P.P. Tans, K.A. Masarie and P.A. Gemery, 1996, Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO₂: measurements from the NOAA Global Air Sampling Network, J. Geophys. Res., 101, 25897-25916.

14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques (Helsinki, Finland, 10-13 September 2007) WMO TD No. 1487, April 2009^a.

Tsutsumi, Y., M. Kazumasa, H. Takatoshi, I. Masaaki and T.J. Conway, Technical Report of Global Analysis Method for Major Greenhouse Gases by the World Data Center for Greenhouse Gases, WMO TD No. 1473, June 2009^b.