

180 Jahre atmosphärischer CO₂-Gasanalyse mittels chemischer Methoden

von

Ernst-Georg Beck

Abdruck aus

Energy & Environment

18.2/2007

Multi-Science Publishing CO. LTD
5 Wates Way, Brentwood, Essex CM15 9TB, United Kingdom

180 Jahre atmosphärischer CO₂-Gasanalyse mittels chemischer Methoden

Ernst-Georg Beck

Dipl. Biol. Ernst-Georg Beck, 31 Rue du Giessen, F-68600 Biesheim, France

E-mail: egbeck@biokurs.de; 2/2007

Zusammenfassung

Mehr als 90.000 genaue chemische Analysen des CO₂ der Luft lassen sich seit 1812 aufzählen. Die historischen chemischen Daten enthüllen, daß Veränderungen des CO₂ den Veränderungen der Temperatur und damit des Klimas folgen, im Gegensatz zum einfachen, monotonen Trend der Zunahme von CO₂, wie er in der Literatur zum Klimawechsel nach 1990 dargestellt wird. Seit 1812 schwankte die CO₂-Konzentration auf der nördlichen Halbkugel, wobei sie drei maximale Niveaus um 1825, 1857 und 1942 aufweist; letzteres zeigte mehr als 400 ppm (Teile pro Million).

Zwischen 1857 und 1958 war das Pettenkofer-Verfahren die analytische Standardmethode um das atmosphärische Kohlendioxidniveau festzustellen. Sie erreichte für gewöhnlich eine Genauigkeit von mehr als 3 Prozent. Diese Feststellungen wurden von seriösen Wissenschaftlern von Nebelpreisrang getroffen. Indem sie Callendar (1938) folgen, haben moderne Klimaforscher generell CO₂-Bestimmungen in der Vergangenheit ignoriert, ganz abgesehen von den Techniken, die zu den Standardverfahren in den Lehrbüchern verschiedener wissenschaftlicher Disziplinen gehören. Chemische Methoden wurden als unzuverlässig abgetan, indem man nur wenige zuließ, welche zu der Annahme passen, daß das Klima zum CO₂ in Verbindung steht.

Die aktuellen Ansichten über CO₂ und Klimawechsel

Die Ursachen, die Entwicklung und zukünftige Projektionen des Klimawechsels werden in den Berichten der Zwischenstaatlichen Kommission zum Klimawechsel (Intergovernmental Panel of Climate Change – IPCC), einem Organ der Vereinten Nationen, das für die Beratung von Regierungen verantwortlich ist, zusammengefaßt. Vier aufeinanderfolgende Berichte zur Bestandsaufnahme (Assessment Reports) des IPCC – herausgegeben in den Jahren 1992, 1995, 2001 und 2007 – folgen sehr eng den Ansichten von drei einflußreichen Wissenschaftlern, Arrhenius, Callendar und Keeling, was die Bedeutung des CO₂ als Steuerelement für den Klimawechsel betrifft. Zitat aus Keeling (1978, S. 1 [1]).

„Die Hypothese, daß das CO₂ der verbrannten fossilen Brennstoffe sich in der Luft ansammeln und eine Erwärmung der niederen Luftschichten verursachen könnte, wurde bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts aufgestellt (Arrhenius, 1903). Um diese Zeit war der Verbrauch fossiler Brennstoffe zu gering, um einen feststellbaren Anstieg des atmosphärischen CO₂ erwarten zu können. Die Hypothese wurde auf überzeugende Weise wieder von Callendar (1938, 1940) zum Ausdruck gebracht, aber noch ohne einen handfesten Beweis für ein Ansteigen des CO₂.“

Dieser Argumentationsweise folgend, enthielt der dritte Bericht des IPCC' zur Bestandsaufnahme (IPCC, 2001, Kapitel 3.1 [2]), die zusätzliche Erklärung, die ganz deutlich macht, daß direkten Messungen erst ab 1957 vertraut werden kann und daß vorhergehende direkte Messungen zugunsten der indirekten Messungen, vorgenommen an in Eis eingeschlossener Luft, vernachlässigt werden können:

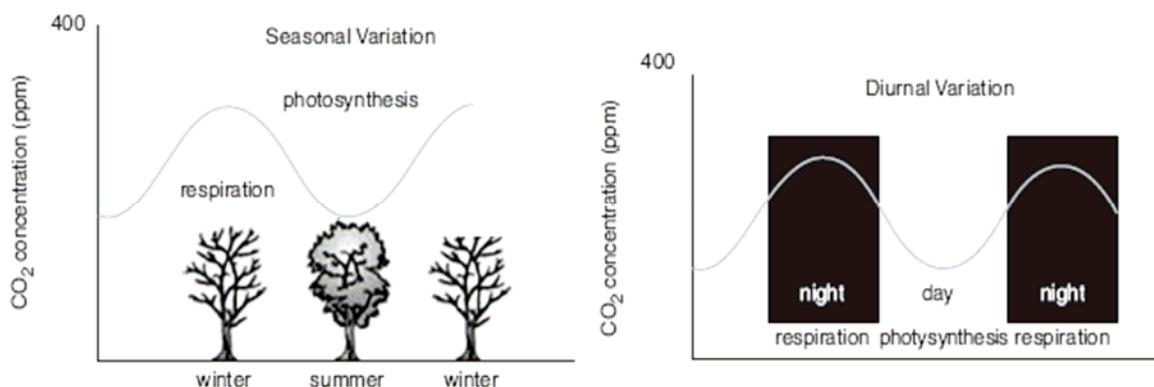
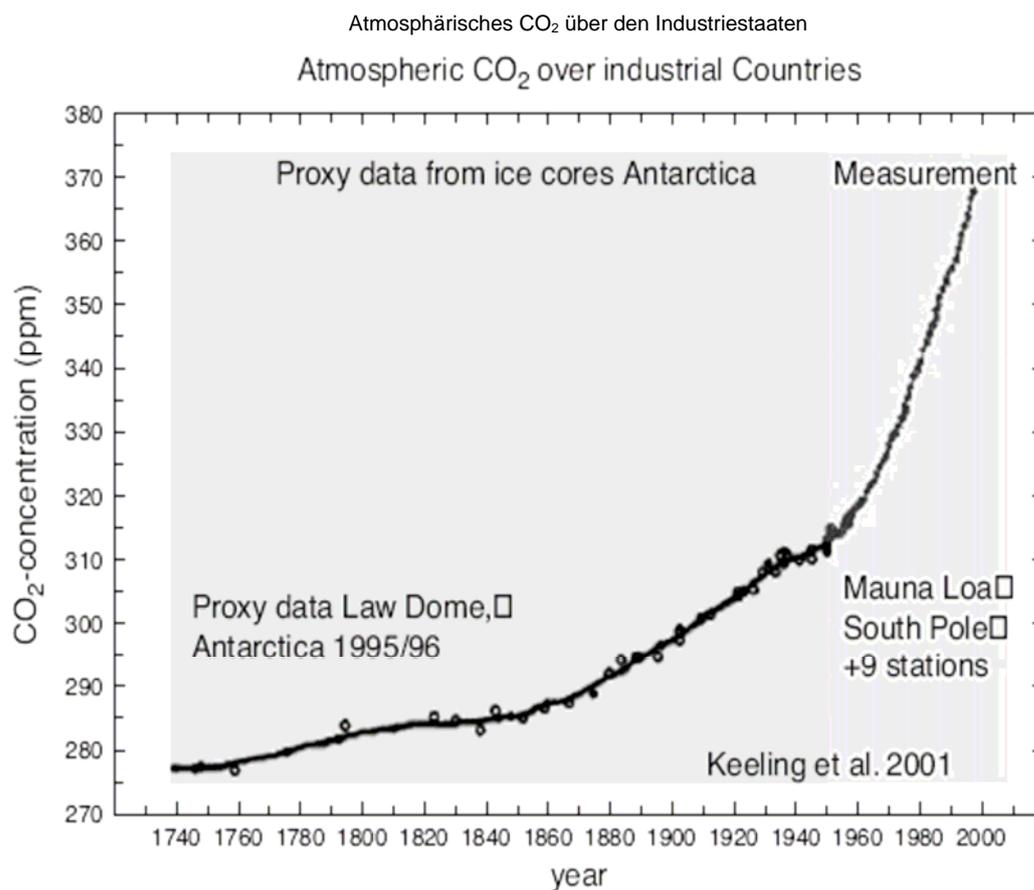


Abbildung 1: Atmosphärisches CO₂ über den Industrieländern (nach Keeling [2]); natürliche CO₂-Variationen.

„Die Konzentration von CO₂ in der Atmosphäre von annähernd 280 Teilen pro Million (ppm) im Jahre 1800 ist - als Antwort auf die weltweite landwirtschaftliche und industrielle Entwicklung - zuerst allmählich und dann zunehmend schneller auf einen Wert von 367 ppm im Jahre 1999 angestiegen. Dies ist bekannt durch zahlreiche, ausreichend wiederholte Messungen der Zusammensetzung von im antarktischen Eis eingeschlossenen Luftblasen. Die atmosphärische CO₂-Konzentration wurde mit hoher Präzision seit dem Jahre 1957 gemessen; diese Messungen stimmen mit den Eiskernmessungen überein und zeigen ein Fortschreiten des Anstiegstrends bis in die Gegenwart.“

Im Jahre 1958 führte C.D. Keeling von der University of California, San Diego, USA, eine neue Technik zum genauen Messen des atmosphärischen CO₂ ein. Keeling nutzte einfrierende (cryogenic) Kondensation von Luftproben, gefolgt von nichtstreuenden spektographischen Infrarotanalysen (NDIR), die einem Vergleichsgas gegenübergestellt werden, kalibriert durch

den Druck (using manometric calibration). Später wurde diese Technik als analytischer Standard für die CO₂-Bestimmung auf der ganzen Welt übernommen, auch vom Meteorologischen Weltbund (World Meteorological Association – WMO) [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Tabelle 1: Bibliographien und Zitate von Veröffentlichungen

Jahr	Autoren	Total	19. Jhrh.	20. Jhrh.	Bemerkungen
1900	Letts and Blake [14]	252	252	-	Nur 19. Jhrh. (+)
1912	Benedict [15]	137	137	-	*; Schwerpunkt auf CO ₂ -Bestimmung
1940	Callendar [16]	13	7	6	Letts&Blake sowie Benidict zitierend
1951	Effenberger [17]	56	32	24	Duerst ¹ , Misra ¹ und Kreutz ¹ zitierend
1952	Stepanova [18]	229	130	99	Zitation als Effenberger
1956	Slocum [19]	33	22	11	Duerst und Kreutz zitierend
1958	Callendar [20]	30	18	12	Duerst, Kreutz und Misra nicht zitierend
1958	Bray [21]	49	20	19	die Wichtigsten durch die Jahrhunderte zitierend
1986	Fraser [22]	6	6	-	+, genauso wie Callendar
1986	Keeling [23]	18	18	-	+, genauso wie Callendar
2006	Beck [diese Untersuchung]	156	82	74	

¹siehe Referenzen.

CO₂-Meßstationen sind über die ganze Welt verteilt. Die meisten liegen jedoch in Küsten- oder Inselgebieten, um Luft ohne Verschmutzung durch Vegetation, Organismen und industrielle Aktivität zu gewinnen, das heißt, um die sogenannte Grundkonzentration des CO₂ festzustellen. Um derartige Messungen zu beurteilen, sollte man der unumstößlichen Tatsache Rechnung tragen, daß die vom Land her kommende Luft, während sie seewärts strömt, ungefähr 10 ppm ihres Kohlendioxyds durch Auflösung in den Ozeanen und sogar noch mehr durch Auflösung in den kälteren Gewässern verliert (Henrys Gesetz).

Die etablierte kritische Betrachtung der historischen CO₂-Daten

Eine wesentliche Voraussetzung bezüglich der Auffassung des IPCC, welche Klima und CO₂ miteinander in Verbindung bringt, ist die Annahme, daß sich das Niveau des atmosphärischen CO₂ vor der industriellen Revolution in einem Gleichgewichtszustand von ungefähr 280 ppm befand, um den herum wenige Abweichungen auftraten. Diese Vermutung von Konstanz und Gleichgewicht hat eine kritische Beurteilung der älteren Literatur zum atmosphärischen CO₂ zur Voraussetzung, wie sie bei Callendar und Keeling vorgenommen wird. (Siehe Tabelle 1) Zwischen 1800 und 1961 wurden mehr als 380 technische Dokumente zur Luftgasanalyse veröffentlicht, welche Angaben zur atmosphärischen CO₂-Konzentration enthielten. Callendar [16, 20, 24]

Keeling und der IPCC boten keine vollständige Auswertung dieser Dokumente und der chemischen Standardmethoden, die sie anwandten. Vielmehr haben sie diese Techniken und Daten vernachlässigt und die meisten von ihnen als mangelhaft oder sehr ungenau verworfen [20, 22, 23, 25, 26, 27].

Obwohl sie das Konzept einer „nicht verschmutzten Grundkonzentration“ des CO₂ anerkennen, untersuchten diese Autoren nur etwa 10 % der verfügbaren Literatur, wobei sie behaupten, daß nur 1 % aller früheren Angaben als genau betrachtet werden könnten (Müntz [28, 29, 30], Reiset [31], Buch [32]).

Die Herausforderung durch die vorherrschende Ansicht über die historischen Daten

Während meiner eigenen Durchsicht der Literatur, beobachtete ich, daß die Auswertung von Reisets und Münz Arbeiten durch Callendar und Keeling fehlerhaft waren. Dies veranlaßte mich dazu, sorgfältig die Kriterien zu überprüfen, welche von diesen und anderen Autoren angewandt wurden, um historische Daten zu akzeptieren oder zu verwerfen.

Die von Callendar und Keeling akzeptierten Daten mußten ausreichend niedrig sein, um mit der Treibhathypothese eines Klimawechsels konform zugehen, der durch den Anstieg von CO₂-Emissionen aus dem Verbrennen fossiler Brennstoffe verursacht wird. Callendar verwarf nahezu alle Daten vor 1870 wegen der „verhältnismäßig primitiven Geräte“ und gab nur zwölf passende Datensätze [20] von insgesamt 99 aus dem 20. Jahrhundert, welche durch Stepanowa im Jahre 1952 veröffentlicht wurden [18], als ihm bekannt an. Die Absicht dieser Autoren war es, die Bestimmungen von CO₂ aufzuzeigen, welche in der reinen unverschmutzten Luft vorgenommen wurden, um die wirkliche Grundkonzentration des CO₂ festzustellen. Callendar stellte Kriterien auf, die er benutzte, um zu beurteilen, ob ältere Bestimmungen in seinem Dokument von 1958 [20] „zugelassen“ waren. Darin gab er nur Daten wieder, die innerhalb von 10 % des langjährigen Durchschnittes lagen, der für die betreffende Region erhoben wurde, und verwarf also alle Messungen, selbst wenn sie genau waren, mit der Begründung, sie wären „zu besonderen Zwecken bestimmt gewesen, wie etwa biologischen, Untersuchungen der Bodenluft oder der atmosphärischer Verschmutzung.“

Nun zitiere ich die Einschätzung der im 19. Jahrhundert vorgenommenen Analysen der CO₂-Werte, die Keeling rückblickend im Jahre 1986 vorgenommen hat (From/Keeling 1986, S. 101-103 [23]):

„Unser ursprüngliches Ziel war es, wenn möglich, einen Jahreszeitenzyklus der atmosphärischen CO₂-Werte des 19. Jahrhunderts zu finden, der sich in Übereinstimmung mit den modernen Beobachtungen befindet, die durch die Anwendung der Luft-Masse-Kriterien Callendars [1940a] befindet, um die von Verschmutzung betroffenen Werte auszufiltern. Wir haben gezeigt, daß dieses Ziel nicht zu erreichen ist.

Wir stellen fest, nachdem wir die verdächtigen Werte durch die Anwendung der Luft-Masse-Kriterien ausgefiltert haben, daß keiner der fünf Datensätze Callendars den jahreszeitlichen Zyklus zeigt, den Callendar bei seinen Untersuchungen entdeckte.

Brown und Escombe [1905b] untersuchten das atmosphärische Kohlendioxyd nur als Nebenprodukt ihrer botanischen Studien. Sie bieten nur minimale Informationen über ihre Methodologie und die Wetterbedingungen. Wenige ihrer Werte erscheinen als außergewöhnlich niedrig. Ihre Proben wurden sporadische über einen Zeitabschnitt von vier Jahren an einem Platz entnommen, der allein zum Zwecke der CO₂-Untersuchung ausgewählt worden war, obwohl er in günstigem Abstand zu ihrem botanischen Labor lag. Ihre Ergebnisse sind hauptsächlich deshalb von Interesse, weil sie einen Apparat benutzten, der dem Reiset's ähnelte, welcher mit einer unabhängigen Methode gründlich getestet wurde.

„Als Schlußfolgerung scheinen die Messungen des atmosphärischen Kohlendioxyds, die von Reiset (1882) zwischen 1872 und 1880 an der Küste Nordfrankreichs durchgeführt wurden, zu zuverlässigen Ergebnissen geführt zu haben. Sie geben Hinblick auf die trockene Luft eine mittlere jährliche Konzentration von 292,4 ± 1,2 ppm an. Vergleiche mit anderen wahrscheinlich zuverlässigen Ergebnissen aus derselben Zeit legen nahe, daß diese Werte

nicht um mehr als 10 ppm verzerrt worden sind. Es ist deshalb unwahrscheinlich daß die CO₂-Konzentration im späten neunzehnten Jahrhundert geringer als 282 ppm war und wahrscheinlich sogar nahe bei 292 ppm lag.“

Es gab weder eine Bestätigung noch eine Verwerfung von Ergebnissen und Methoden die von anderen Autoren angewendet wurden, insbesondere von denjenigen, die im 19. Jahrhundert veröffentlicht wurden (z. B. Lundegardh [35, 36], Duerst [37], Kreutz [38], Misra [39], Scholander [40]), mit Ausnahme von Buch 1935 [32], der auf der „Kraftstoffleitung“ liegt (Callendar 1958 [20]).

Callendar, Keeling und dem IPCC zufolge, handelt es sich bei Veränderungen des CO₂, die in der Luft beobachtet worden sind, um tages- oder jahreszeitlichen Zyklen, oder um eis- oder warmzeitliche Schwankungen. Man nimmt an, daß die natürlichen Konzentrationen sich in einem Gleichgewicht befanden, bis die Menschheit die natürliche Lage störte. Auf diese Weise wurden alle Langzeitbeobachtungen, die natürliche Abweichungen des atmosphärischen CO₂ innerhalb des Verlaufes von Jahrzehnten oder Jahrhunderten anzeigen, von vornherein von Callendar und Keeling ausgesondert.

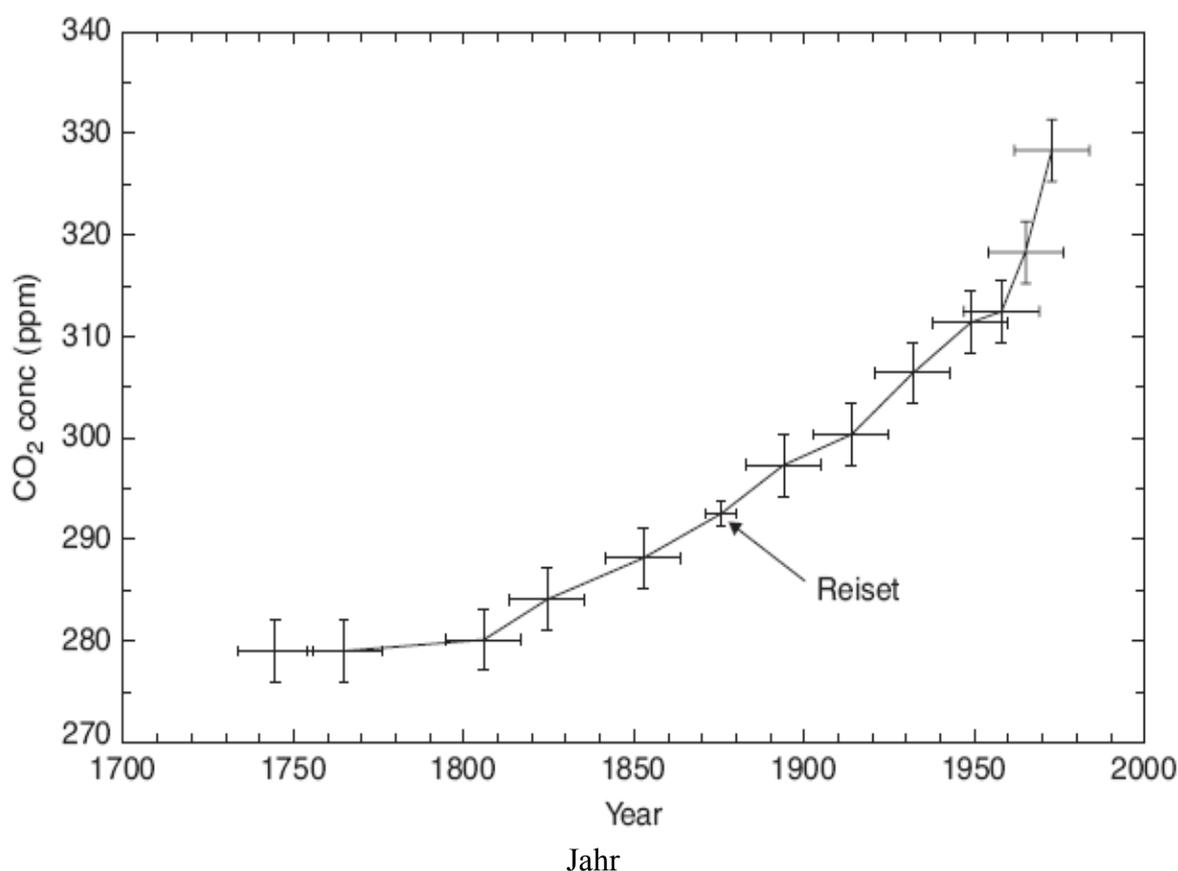


Abbildung 2: Reisets Werte, die zur CO₂-Eiskern Rekonstruktion durch Neftel und andere (1985) passen [33] (From & Keeling, Abbildung 10, S. 102 [23]).

Wie ich weiter unten diskutieren werde, kann diese Beurteilung durch Callendar und Keeling und die selektive Art und Weise, in der sie frühere Werte ausgesondert haben, keinesfalls gerechtfertigt werden. Ihr schwerwiegendster Irrtum war wahrscheinlich die Aussonderung von allen Werten, welche Abweichungen von ihrem vorausgesetzten Durchschnitt zeigten.

Das heißt aus dem Grunde, weil manche der älteren Werte aus technischen, analytischen Gründen als wenig zuverlässig betrachtet wurden, wie ebenfalls unten gezeigt werden wird.

Kritischer Überblick über die in der Vergangenheit eingesetzten chemischen Methoden

In diesem Dokument habe ich eine Darstellung des jährlichen CO₂-Niveaus über eine Zeitspanne von 138 Jahren gegeben, deren Angaben aus mehr als 180 Fachpublikationen, veröffentlicht zwischen 1812 und 1961, entnommen wurden. Das letzte Jahr markiert das Ende der klassischen chemischen Analyse.

Die Zusammenstellung der Werte war selektiv. Fast alle Messungen von Luftproben, die ich benutzte, wurden ursprünglich in ländlichen Gebieten oder am Rande von Städten vorgenommen. Dabei waren die Bedingungen der Entnahme vergleichbar mit einem Abstand von etwa 2 m oberhalb der Erdoberfläche, an Plätzen fern von möglicher industrieller oder militärischer Verschmutzung. Die Überprüfung der benutzten chemischen Methoden zeigte systematisch eine hohe Genauigkeit, mit einer Fehlerquote von höchstens 3 % sich vermindern auf 1 % für die Werte von Henrik Lundegardh (1920-1926), einem Pionier der Pflanzenphysiologie und Ökologie [34, 35, 36].

Drei verbreitete Techniken wurden seit 1812 entwickelt, um den CO₂-Gehalt der Luft zu messen (gravimetrisch, titrimetrisch, volumetrisch oder manometrisch). Die titrimetrische Pettenkofermethode – sie ist einfach, schnell und leicht verständlich – wurde für mehr als einhundert Jahre nach 1857 als optimale Standardmethode benutzt [45, 46, 47, 48]. Verschiedene Wissenschaftler stimmten ihre Methoden aufeinander ab, indem sie Gasproben mit bekanntem CO₂-Gehalt miteinander verglichen. Einzelheiten über die Meßwerte, örtliche Gegebenheiten und Meßfehler können der allgemein zugänglichen Literatur entnommen werden.

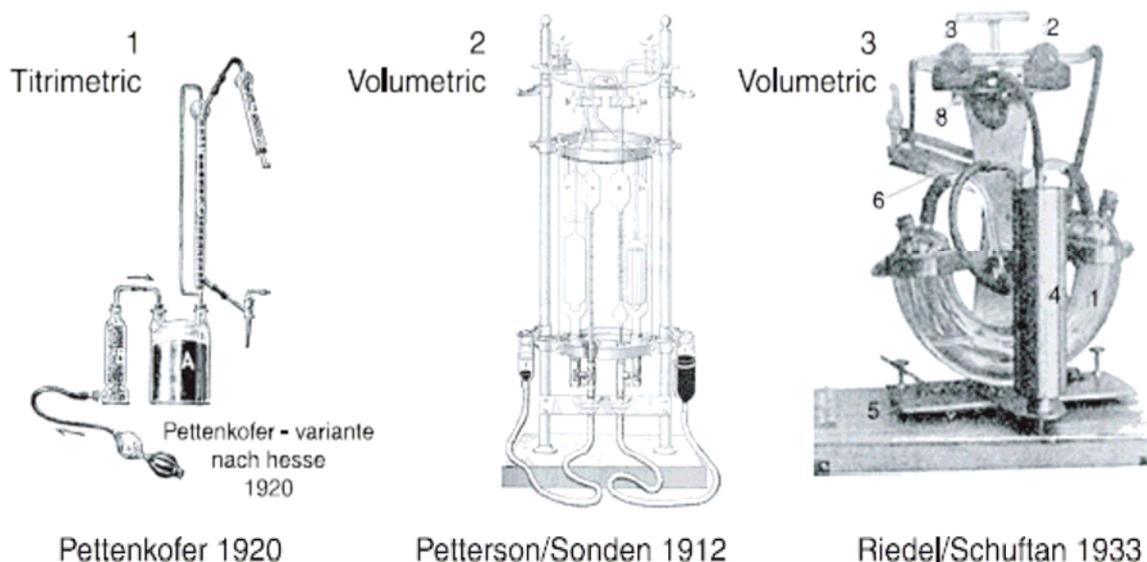


Abbildung 3: Bedeutende historische Gasanalysatoren, die von hunderten Wissenschaftlern bis 1961 benutzt wurden

Der Pettenkoferprozeß beruht mit allen seinen Varianten auf der Absorption eines bekannten Luftvolumens in alkalischer Lösung (Ba(OH)₂, KOH, NaOH) und der Titration (Ausführung einer chemischen Maßanalyse) mit Säure (Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure) des

erzeugten Kohlenstoffs. Die Grundgenauigkeit beträgt +/- 0,0006 Volumenprozent [34,45], optimiert auf +/- 0,0003 Volumenprozent durch Lundegardh [35], der Vergleichsmessungen mit anderen Techniken vornahm (siehe Tabelle 3).

Die volumetrischen Apparaturen, die vor Haldane [70] und Benedict/Sonden/Petterson benutzt wurden (z. B. 1900; [15, 44]), auch die Gasanalysatoren, welche die französischen Autoren Regnault, Müntz, Tissander und noch frühere Autoren benutzten, waren **offene Systeme**, denen es an einer wirksamen Kontrolle der Reaktionstemperatur mangelte (siehe Schuftan 1933, [43]). Deshalb waren ihre Werte weniger zuverlässig. Die meisten französischen Autoren wie Müntz, Tissander und Reiset (Pettenkoferprozess) benutzten Schwefelsäure um die Luft zu trocknen (oder CO₂ freizusetzen, Müntz [28, 29,30]) bevor sie den CO₂-Gehalt feststellten. Wegen der Absorption eines beträchtlichen Anteils von CO₂ in der Schwefelsäure, fallen ihre Meßwerte zu niedrig aus (Bunsen-Absorptionskoeffizient H₂SO₄ bei 25° C = 0,96; H₂O bei 25° C = 0,759; [72]). Diese systematischen Fehler sind seit 1848 bekannt geworden, Hlasiwetz [73] 1856 und Spring [57] 1885 stellten fest, daß diese Absorption zu Verlusten von 7-10 % oder ungefähr 20 ppm führte.

Weder Callendar noch Keeling noch der der IPCC kommentierten diese systematischen Irrtümer als zu niedrige Werte. Tatsächlich wurden jedoch Reiset und Müntz unter besonderem Lob von Keeling und dem IPCC als Quelle der besten zur Verfügung stehenden Werte für ihre Zeit hervorgehoben [22, 23, 25, 26, 27, 74]. Sie wurden jedoch wegen der mangelhaften Ergebnisse, die unter Anwendung dieser Methoden erzielt werden, nicht mit in die vorliegende Studie einbezogen.

Wenn wir solch unbefriedigende Werte nicht berücksichtigen, können wir in jedem Jahrzehnt seit 1857 noch mehrere Meßserien erkennen, die Hunderte von genauen, zusammenhängenden Werten enthalten.

Messungen, die vor 1857 (Einführung der Pettenkofermethode mit 3 % Genauigkeit) angestellt wurden, besonders von französischen Autoren (Boussingault [14], Brunner [14] Regnault [14], [74]), weisen systematische Fehler auf, verursacht durch zu lange Verbindungen (Absorption in Kautschuk), H₂SO₄, um die Luft zu trocknen, und in fehlendem Temperaturmanagement. Da es hier keine Vergleichsmessungen zu Pettenkofer- oder zu modernen volumetrischen/manometrischen Ausstattungen gibt, kann ich die Schwankungsbreite der fehlerhaften Abweichungen nicht genau quantifizieren. Gut bekannte Fehler durch Absorption belaufen sich ungefähr um 30. ppm. Unter diesen Autoren maß nur de Saussure (1926-1830; [76]) ein realistisches Bild des jahreszeitlichen CO₂-Zyklus.

Die höchste Dichte von Werten wurde von Wilhelm Kreuz in der sich auf dem neuesten Stand der Technik befindenden meteorologischen Station in Giessen (Deutschland) [38] erreicht. Er benutzte ein geschlossenes, volumetrisches, automatisches System, gezeichnet von Paul Schuftan, dem Vater der modernen Gaschromatography; [43, 78]. Kreuz stellte mehr als 64 000 einzelne Messungen zusammen, indem er diese Apparatur während einer 18-monatigen Zeitspanne zwischen 1939 und 1941 benutzte.

Tabelle 2: Reihen von CO₂-Messungen seit 1855, die länger als ein Jahr dauerten und den titrimetrischen Pettenkoferprozeß einsetzten

	Jahr	Autor	Ort	Anzahl der Messungen
1	Seit 1855	v. Pettenkofer [46]	München (D)	viele
2	1856 (6 Monate) ¹	v. Gilm ¹ [50]	Innsbruck ¹ (AUS)	19
3	1863-1864	Schulze ² [51]	Rostock (D)	426
4	1864-1865	Schmidt [52]	London, Manchester, Schottland (GB)	246
5	1863-1871	Schulze ² [51]	Rostock (D)	1600

	Jahr	Autor	Ort	Anzahl der Messungen
6	1872-1873	Reiset [53]	Dieppe, France (Nordsee) (F)	92
7	1873	Truchot [54]	Clermont Ferrand (F)	60
8	1874-1875	Farsky ² [55]	Tabor, Böhmen (Cz)	295
9	1874-1875	Hasselbarth ² [56]	Dahme (D)	347
10	1879-1880	Reiset [31]	Dippe (F)	118
11	1883	Spring [57]	Liege (B)	226
12	1886-1887	Ueffelmann [58]	Rostock (D)	420
13	1889-1890	Petermann [59]	Gembloux (B)	525
14	1897-1898	Letts&Blake [14]	near Belfast (IRL)	64
15	1898-1901	Brown&Escombe [60]	Kew Garden England (GB)	92
16	1917-1918	A. Krogh [61, 62]	Kopenhagen (DK)	Viele
17	1920-1926	Lundegardh [35]	In Südschweden (Kattegat) (S)	>3000
18	1928	Krogh / Rehberg [62]	Kopenhagen (DK)	Viele
19	1932-1935	Buch [32]	Nordatlantischer Ozean / Finnland (Fin)	176
20	1936-1939	Duerst [37]	Bei Bern (Schweiz) (CH)	>1000
21	1941-1943	Misra [39]	Poona, India (IND)	>250
22	1950	Effenberger [17]	Hamburg (D)	>40
23	1954	Chapman und andere [63]	Ames (IOWA, USA)	>100
24	1955-1960	Steinhauser [64]	Wien (AUS)	>500
25	1955-1969	Fonselius und andere [65] Bischof [66]	Skandinavien	>3400

¹v. Gilm: ähnlicher Prozeß wie Pettenkofer, zuerst abgestimmt (kalibriert).

²identische Variante des Pettenkoferprozeßes, Stichprobe durch eine Röhre vermittels Öffnen in einem Fenster (sampling by through opening in window).

Die höchste Dichte an Meßwerten wurde von Wilhelm Kreutz in der sich auf dem modernsten Stand der Technik befindenden meteorologischen Station von Gießen (Deutschland) erzielt. Er benutzte ein geschlossenes volumetrisches, automatisches System, das von Paul Schuftan, dem Vater der modernen Gaschromatographie konstruiert wurde [43, 78]. Kreutz stellte mehr als 64 000 einzelne Messungen zusammen, indem er diese Ausrüstung in einer Zeitspanne von 18 Monaten während der Jahre 1939-1941 benutzte.

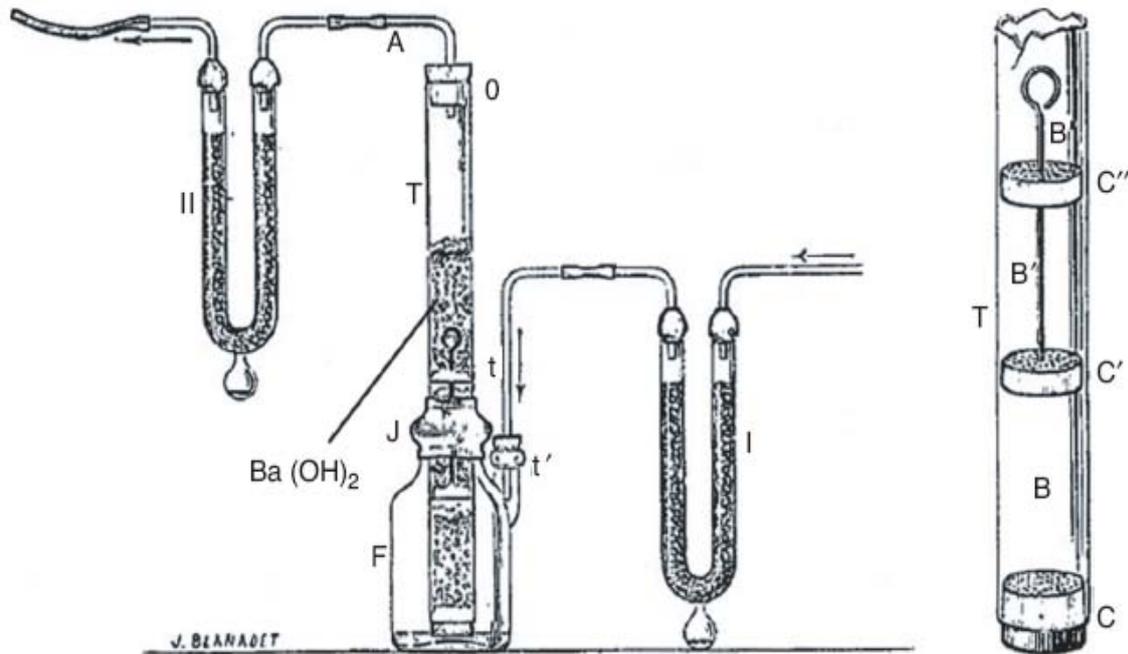


Abbildung 4: Teil der Ausrüstung, die von Reiset in Dieppe (F) in den Jahren 1872-1880 benutzt wurde. Schwefelsäure diente zum Trocknen der Luft (31). **I** = U-Röhre mit Schwefelsäure.

Tabelle 2: Volumetrische und manometrische Messungen

1	1875 (März)	Tissander [64]	Paris, im Ballon, volumetrisch	< 10
2	1880-1912	Müntz & Aubin [28, 29, 30]	nahe Paris, Pyrenees, Caribbean etc. (F), volumetrisch	81 +
3	1910-1912	Benedict [15]	Washington (USA), volumetrisch	> 264
4	1920-1930	Rheinau [68]	Orte in Deutschland, Davos, Schweiz, volumetrisch	> 500
5	1925-1970	van Slyke [69]	weltweit, manometrisch	Viele
6	1912-1936	Haklane [70]	UK, volumetrisch	1500
7	1939-1941	Kreutz [38]	Deutschland, volumetrisch	64 000
8	1946-1970	Scholander [40, 41]	weltweit, volumetrisch	> 1000

Die längste zusammengehörende Reihe, wurde im Pariser Montsouris Laboratorium durchgeführt und umfaßt 12 000 Messungen über 30 Jahre von 1876 bis 1910 [79]

Tägliche, monatliche und jahreszeitliche Abweichung

Ich habe zuerst die kurzfristige Abweichung des CO_2 untersucht, angeregt von Callendar und Keelings Behauptung, daß die historischen Werte unzuverlässig seien, weil sie Messungen widerspiegeln, deren tages- oder jahreszeitlicher Zyklus ungeklärt sei. Sicherlich verdienen manche Beobachtungen solche Kritik. Viele andere jedoch nicht, wie weiter unten gezeigt wird.

Ausgerüstet mit der zu seiner Zeit besten verfügbaren technischen Apparatur [80, 81], richtete Kreutz vier Plätze ein, um parallel Werte für die Meßreihen zu erlangen, die er zwischen 1939 und 1941 durchführte, wobei er alle Wetterparameter einschließlich Strahlung, Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit, Wind usw. maß. Über eine achtzehnmonatige Zeitspanne analysierte er über 60 000 einzelne CO₂-Werte mit einer Rate von 120 Proben am Tag. Dabei benutzte er einen Gasanalysator, der von Riedel & Co. in Essen, Deutschland, und dem berühmten Experten der Gasanalyse, Paul Schuftan (Linde & Co (D), später BOC UK), konstruiert wurde [43, 71, 78]. In seiner Abhandlung [38] dokumentieren Kreutz' Ergebnisse sowohl den jahreszeitlichen Zyklus als auch die Wetterverhältnisse um die Stadt Giessen herum gründlich, und bestätigen eindrucksvoll das Andauern von CO₂-Niveaus über 400 ppm während des größten Teils einer Zeitspanne von zwei Jahren.

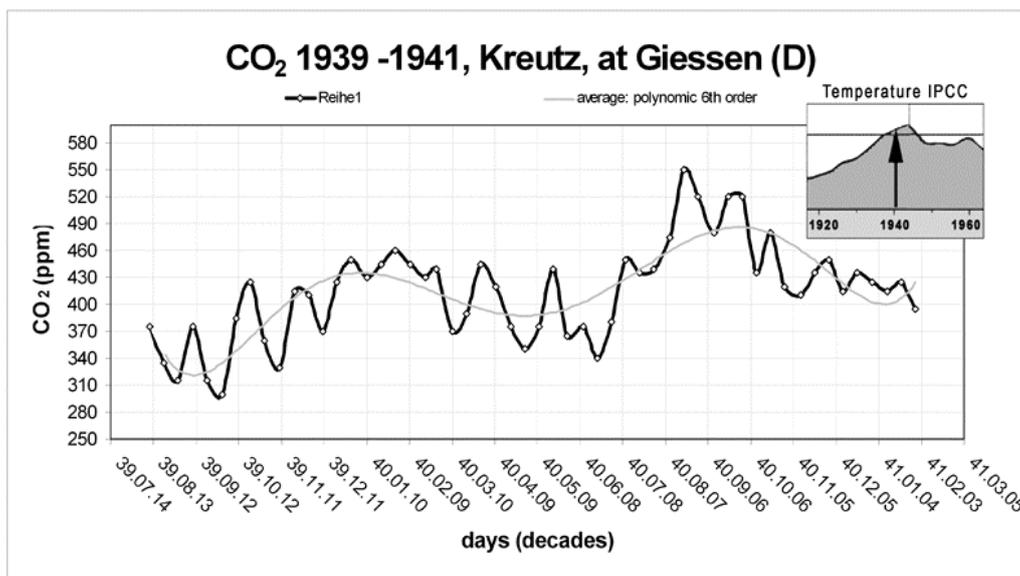


Abbildung 5: CO₂-Konzentrationen, Proben in 2 m Höhe entnommen (0; 0,5; 14 m verfügbar) in der meteorologischen Station nahe Giessen (Deutschland) 1939/41 [38] die auch monatliche Schwankungen zeigt. Entnahme- und Analysezeit pro Meßwert: wenige Minuten; Gasanalysator in einem Raum mit konstanter Temperatur; Ort: einige hundert Meter entfernt von den Gebäuden am Rande der Stadt Giessen, gründlich entlüftet; Durchschnitt 438,5 ppm; sehr kalter Winter 1939/40; Sommer 1940: wahrscheinlich regionaler Einfluß feststellbar.

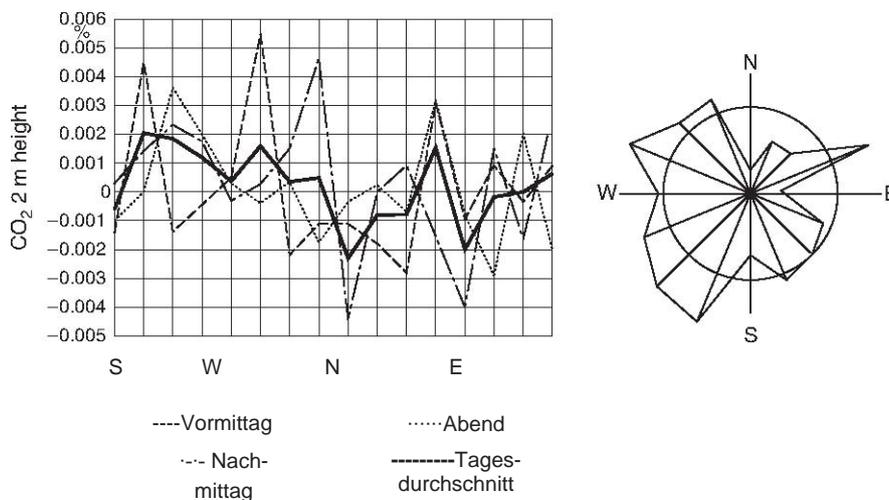


Abbildung 6: CO₂ und Windrichtung in der Gießener Wetterstation 1939-1941 ([38], S. 112), (Teil der detaillierten Diskussion der Wetter- und lokalen Parameter im Zusammenhang mit dem gemessenen CO₂, dort Abbildung 10), welche den Einfluß der nahen Stadt in südwestlicher Richtung bis zu einer durchschnittlichen Abweichung von 20 ppm zeigt.

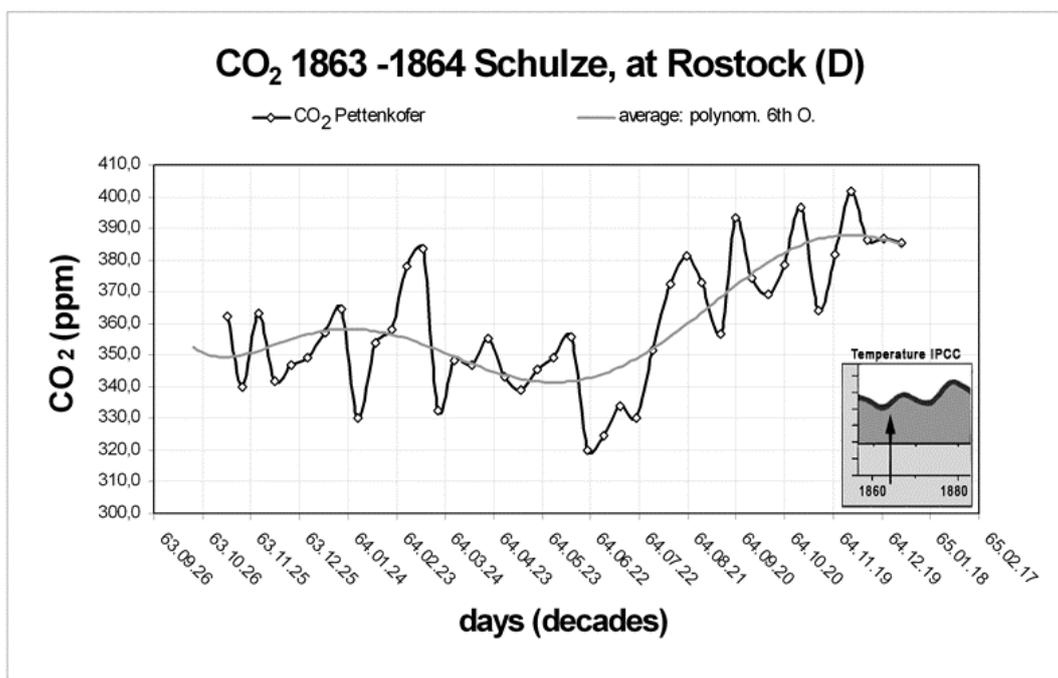


Abbildung 7: CO₂-Konzentration im Museum von Rostock, Ostsee (Deutschland) 1863/64 [51], 1465 Proben in 4 m Höhe in westlicher Richtung entnommen; Durchschnitt 364 ppm; wieder die monatliche Schwankung zeigend. Diskussion der Methode, des Ortes und des Einflusses der Wetterbedingungen.

Der allgemeine Durchschnitt des CO₂-Niveaus für die 25 000 Meßwerte, die in Gießen aufgezeichnet wurden, beträgt 438,5 ppm. Dieses Ergebnis muß nach unten korrigiert werden, um den CO₂-Quellen menschlichen Ursprungs der nahen Stadt Rechnung zu tragen, ein Einfluß, der zwischen 10 und 70 ppm (durchschnittlich 30 ppm) liegt, wie verschiedene Autoren festgestellt haben (61, 57, 82, 83).

Selbst nach dieser Korrektur widersprechen die Gießener Ergebnisse stark den modernen (IPCC) Feststellungen des Kohlendioxidniveaus während der 1940iger Jahre. Diese Ergebnisse von Kreutz wurden von Callendar und Keeling weder zitiert noch ausgewertet. Andere, die das Werk erwähnt haben, wie Slocum [19], Effenberger [17] und Bray [21], zitieren die Details ständig falsch.

Aus Dutzenden anderer hochwertiger Datensätze nach 1857, die für die Untersuchung zur Verfügung stehen, führe ich drei an, um die Genauigkeit zu zeigen, die von der historischen Gasanalyse bei der Entdeckung jahreszeitlicher und täglicher Schwankungen des CO₂-Niveaus demonstriert wurde. Die drei Untersuchungen stammen von F. Schulze (1863-71) in Rostock (D), W. Spring 1883 [57] in Liege (B) und P. Hässelbarth in Dahme (Preußen, 1876) [56], und werden in den Abbildungen 7-9 graphisch dargestellt.

Die Bedingungen der Beschaffung der Meßwerte, die Beschreibung der Methoden, die vorherrschenden Wetterbedingungen und die Informationen über die genaue Lage der Meßstationen können den zugehörigen Abhandlungen entnommen werden. Im Allgemeinen haben diese drei Beobachtungsreihen jedoch hohe CO₂-Niveaus gemeinsam, die sich etwa auf 350 ppm und mehr belaufen, und zwar zu einer Zeit, als die Werte, die aus den Eiskernen interpretiert wurden, ein Niveau von um die 290 ppm anzeigen.

W. Spring, ein Chemiker der Universität von Liege (Belgien), analysierte zwischen 1883 und 1885 266 Luftproben, die einen Durchschnitt von 355 ppm ergaben. Er überprüfte und justierte seine Ausrüstung sorgfältig und quantifizierte lokale CO₂-Quellen (Staub und Industrie) sowie systematische CO₂-Verluste durch das Trocknen der Luft mit Schwefelsäure. Weiterhin diskutierte er den Einfluß des Wetters und die Ergebnisse anderer Wissenschaftler.

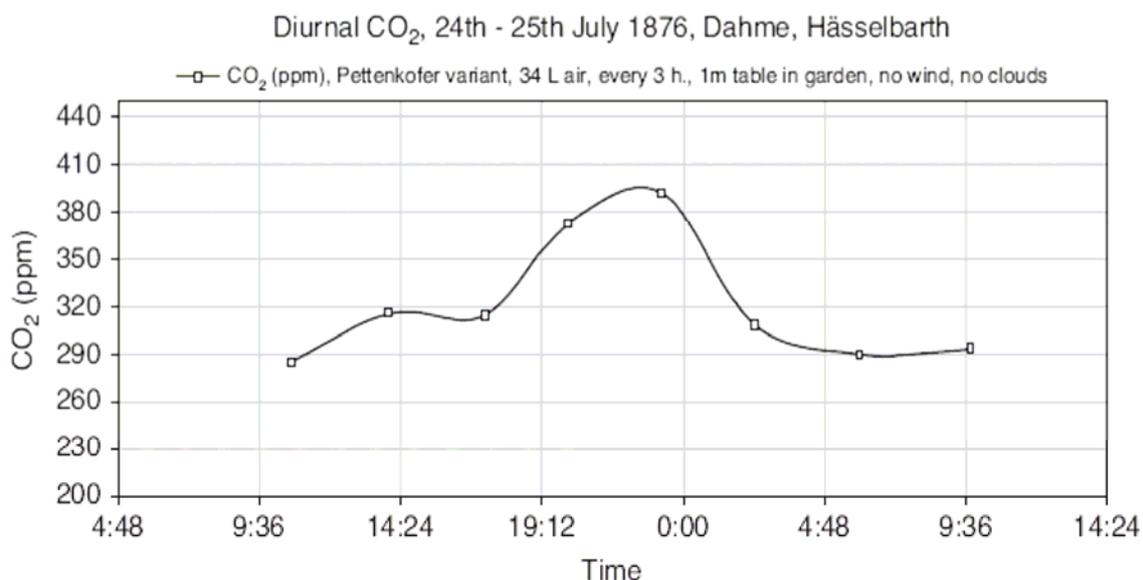


Abbildung 8: Tägliche Abweichung des atmosphärischen CO₂ am 24./25. Juli 1876, am Rande der kleinen bäuerlichen Stadt Dahme (Preußen, Deutschland, Zentrum landwirtschaftlicher Aktivitäten) [56], gemessen im Garten der Forschungsstation. Gezeigt werden die Atmung der Pflanzen und das Fehlen der Photosynthese in der Nacht. Zeitraum zwischen der Entnahme und der Analyse der Proben: 3 Stunden; Durchschnitt 322 ppm.

Weitere historische Meßreihen, die eine Auswertung der Methoden und Meßorte enthalten, werden für die Publikation vorbereitet. Hier wies ich auf eine außergewöhnliche Beobachtung hin, welche auch an den neuerlichen Meßwerten aus Mauna Loa und anderen Angaben gemacht werden kann, die bisher anscheinend keine Beachtung erlangten. Sie stimmen in allen jahreszeitlich bedingten Abweichungen überein und zeigen eine andere monatliche Variation mit einer Wellenlänge von 28-30 Tagen.

Zusammenstellung der historischen Meßwerte

In diesem Abschnitt stelle ich die analytischen Werte der Luftgasanalyse, die mit klassischen chemischen Techniken gewonnen wurden, für einen Zeitraum von 150 Jahren vor, wie sie in 138 wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht wurden. Die vorgestellten Werte wurden unverändert gelassen. Sie beinhalten zumeist Messungen, die an Proben gemacht wurden, welche man in einer Höhe von annähernd 2 (oder einigen) m über der Erdoberfläche gesammelt hatte, in Stationen, welche überall auf der nördlichen Halbkugel lagen, von Alaska, durch Europa, bis nach Pune (Indien).

Als erstes wird in Abbildung 11 ein grobes Bild der Zeitspanne von 1812-1961 vorgestellt, das über jeweils 11 Jahre geglättet ist (über 11 Jahre wird der Durchschnittsfilter bewegt [85]).

Abbildung 12 zeigt einen Vergleich zwischen der Elfjahresdurchschnittskurve für den CO₂-Gehalt und der laut IPCC (2001) jährlichen Durchschnittstemperatur, die zwischen 1860 und 2000 aufgezeichnet wurde. Kurzzeitige Schwankungen des CO₂-Gehaltes sind ausgefiltert worden, aber allgemein betrachtet gibt es eine enge Übereinstimmung zwischen dem Spitzenwerten im Jahre 1942 sowohl für den CO₂-Gehalt als auch für die Temperatur.

Die folgende Abbildung 13 stellt ein grobes Bild von 41 jährlichen Durchschnittswerten während des Zeitraumes zwischen 1920 und 1961, verglichen mit den Eiskernaufzeichnungen durch Nevel et al. [33], vor.

Man beachte, daß sich der Spitzenwert des CO₂-Gehaltes und der Spitzenwert der Temperatur im Jahre 1942 decken, eine Beobachtung, der weiter unten mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden wird. Die allgemeine Bedeutung des Musters der CO₂-Schwankungen wird durch die folgenden Überlegungen unterstützt.

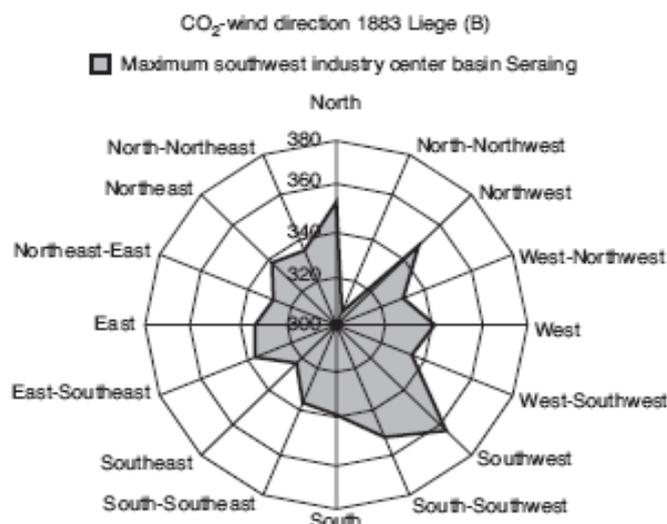


Abbildung 10: Atmosphärisches CO₂ (ppm) in den Jahren 1883/1834 in Liege, Belgien (Spring et al., [57]) und Windrichtung, die den Einfluß industrieller Aktivitäten von Südwesten her zeigt.

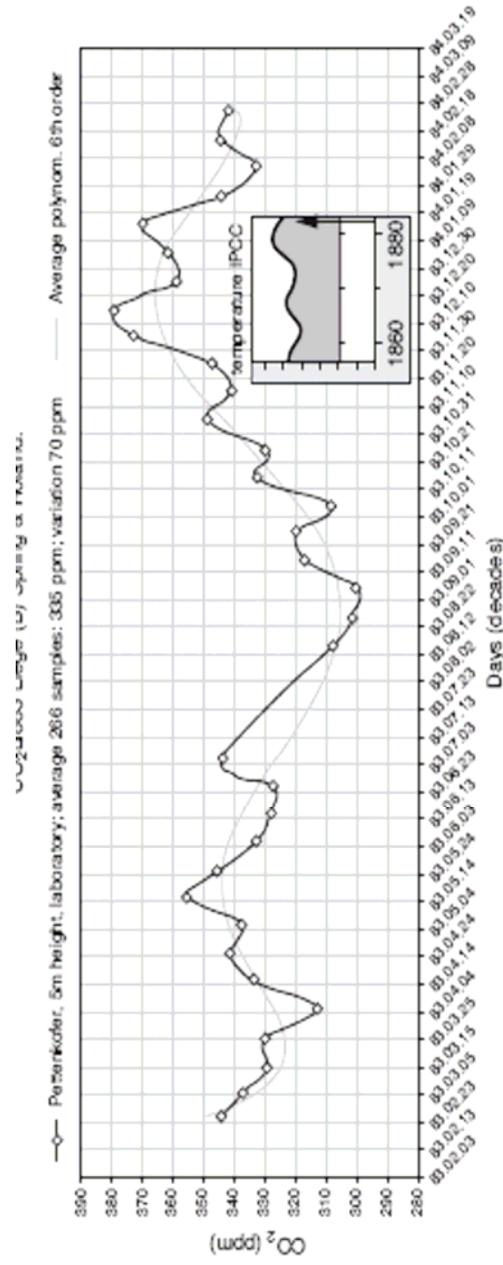


Abbildung 9: Zehnjähriger Durchschnitt des atmosphärischen CO_2 in den Jahren 1883/1884 in Liege, Belgien (Spring et al. [57]), welche die jahreszeitlich bedingte Abweichung und das monatliche Schwanken zeigt; Durchschnitt: 355 ppm. Spring hat seine Ausrüstung sorgfältig überprüft und justiert und die lokale Verschmutzung sowie systematische CO_2 -Verluste durch das Trocknen der Luft mit Schwefelsäure quantifiziert.

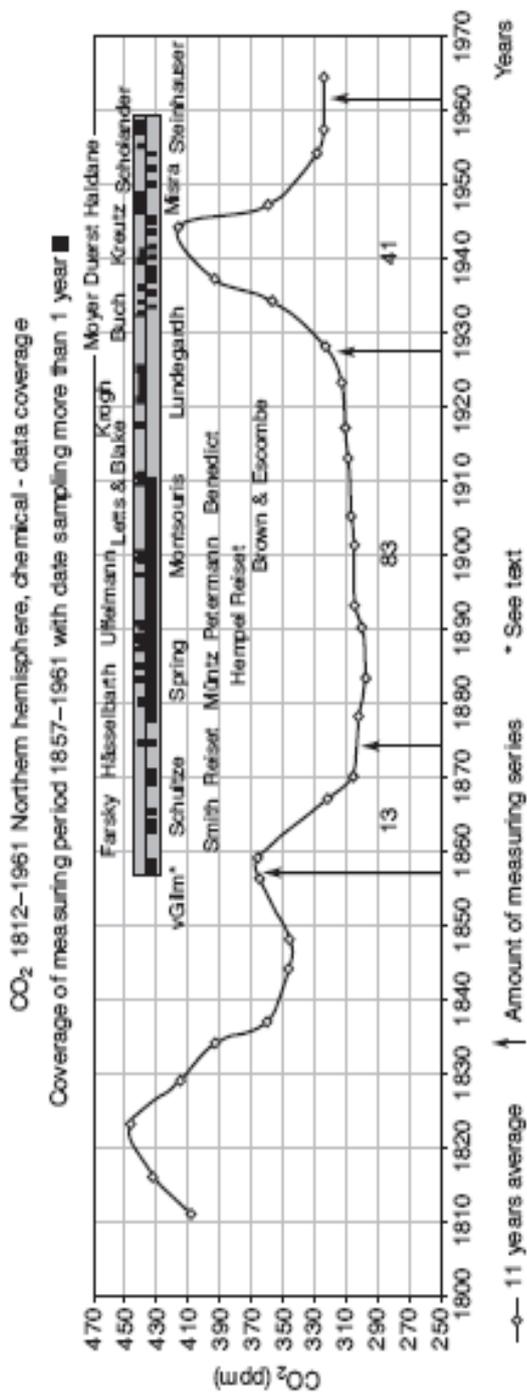


Abbildung 11: Lokale CO₂-Konzentration auf der nördlichen Halbkugel, festgestellt durch chemische Analysen zwischen 1812 und 1861. Die Werte wurden als ein elfjähriger Durchschnitt dargestellt. Die Deckung der Werte und bedeutende Wissenschaftler werden dunkel angezeigt (grau/schwarz). Die Kurve skizziert drei größere Maxima des CO₂-Gehaltes, obwohl das eine um 1020 gelegene nur als ein provisorisches behandelt werden muß. 13 jährliche Durchschnitte, 83 bis 1927 und bis 1961 41 Aufzeichnungen der Werte (elf angeleglichen).

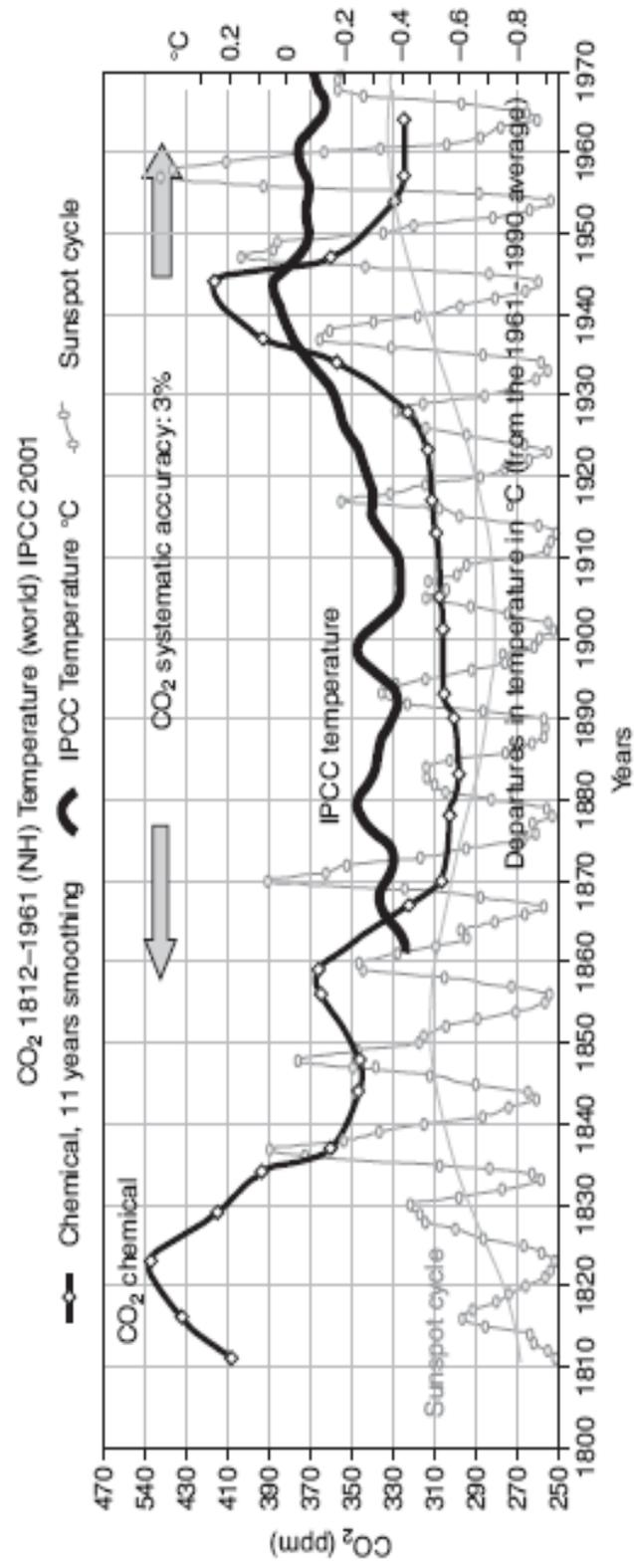


Abbildung 12: Globale Temperatur (Stationen, IPCC 2001) seit 1860, atmosphärisches CO₂, festgestellt durch chemische Analysen, Zyklen der Sonnenflecken (NGDC 2006 [96]).

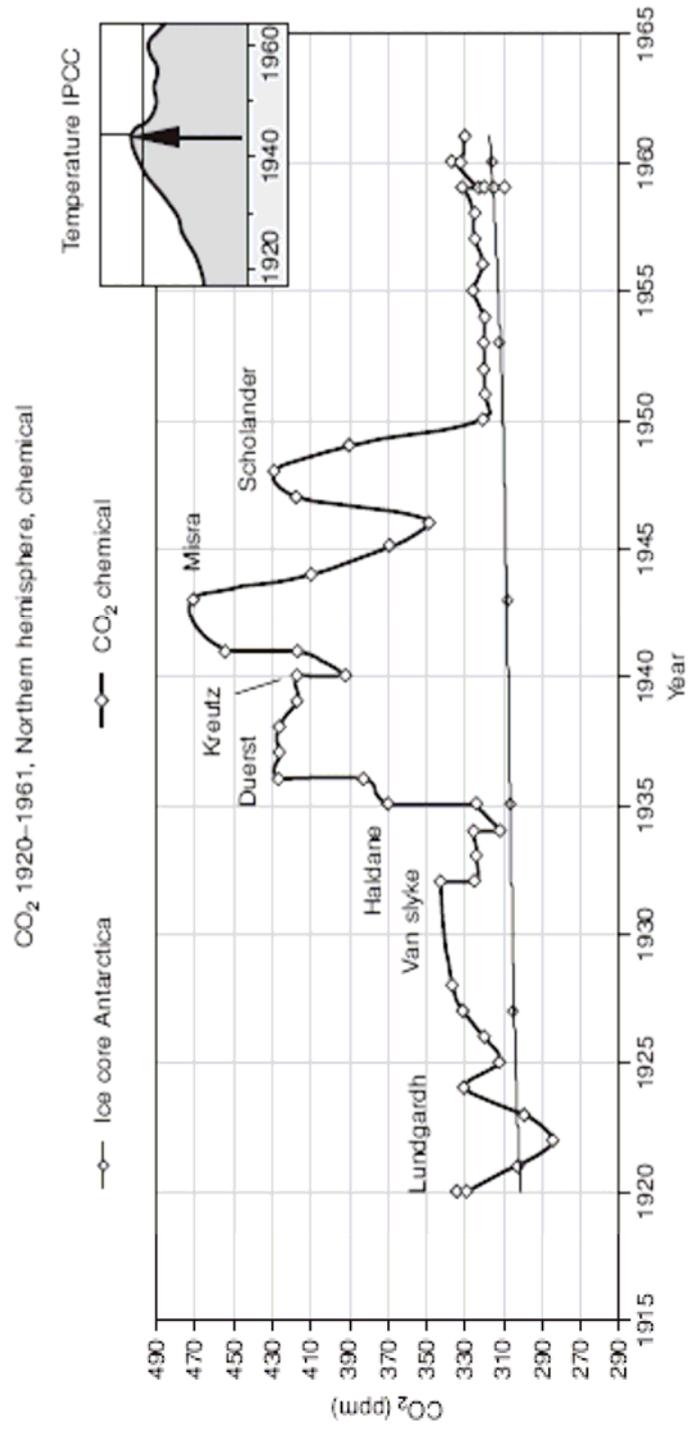


Abbildung 13: Das CO₂-Maximum im Jahre 1942 auf der nördlichen Halbkugel, beschrieben aufgrund der historischen chemischen Analyse, einschließlich der Eiskerndaten von Neftel et al. [33] und den IPCC Temperaturangaben zur Orientierung.

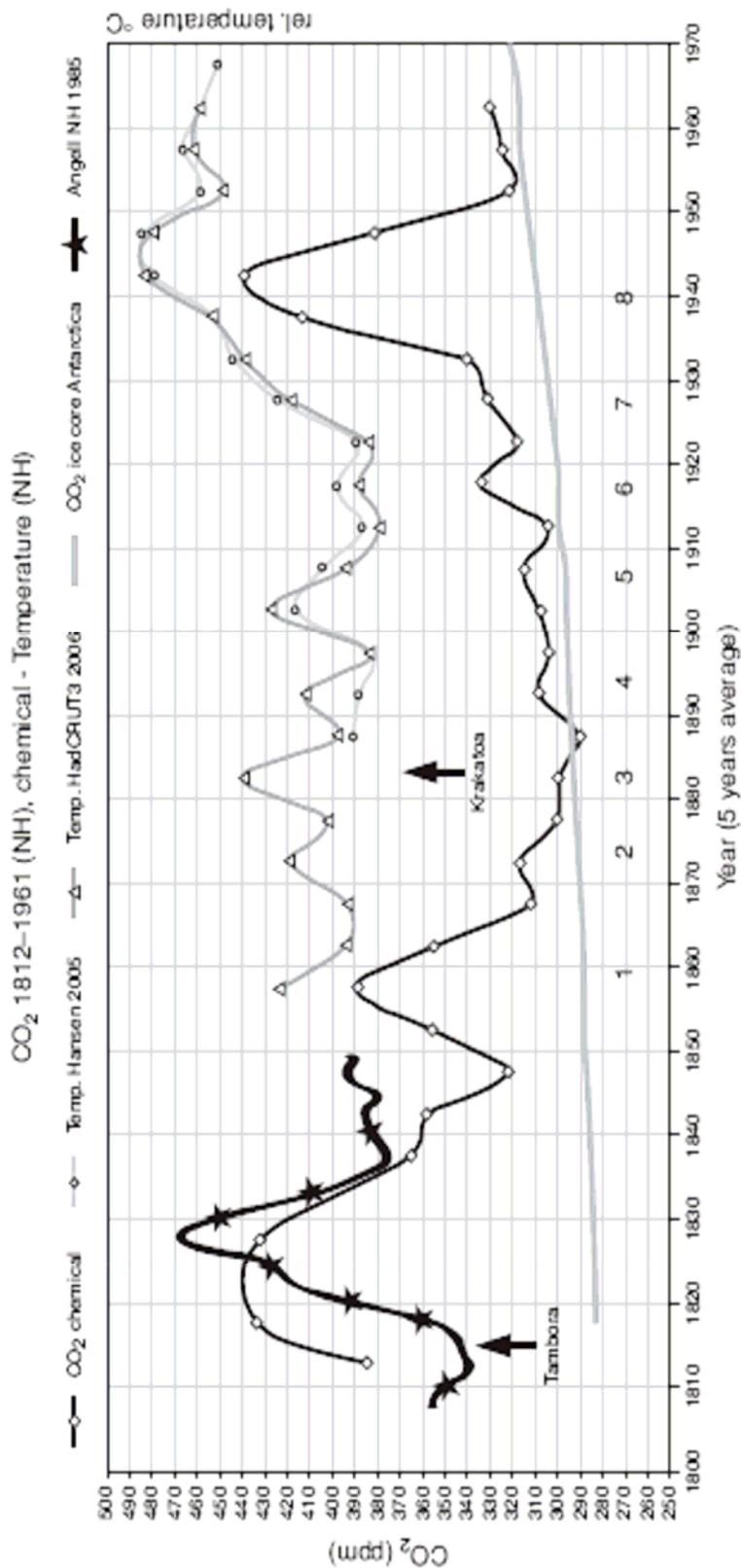


Abbildung 14: Gemessene jährliche Durchschnittstemperatur auf der nördlichen Halbkugel seit 1850 (Jones [88], Hansen [89], Angell von 1810 bis 1850 [90]), verglichen mit dem 5-jährigen Durchschnitt des atmosphärischen CO₂-Niveaus, Abweichungen innerhalb eines Zeitrahmens von 5 Jahren ausgeglichen, Temperaturwerte (Hansen/HandCRUT3) bestimmten CO₂-Werte. Vulkanexplosionen in Tambora 1815 und Krakatoa 1883 eingeschlossen. CO₂-Spitzenwerte 2, 3, 4,

- Breite geographische Abdeckung **mit Meßstationen, verbreitet** über ganz Mitter- und Nordeuropa, die USA, den Atlantischen Ozean, Indien und die Antarktis.

- **Hohe Datendichte: die 41** benutzten **CO₂-Reihen** beinhalten 70 000 einzelne Messungen mit der höchsten Datendichte während des Abschnittes des Spitzenwertes zwischen 1939 und 1942.
- **Die Anwendung verschiedener genauer Standardmeßsysteme** mit hoher Genauigkeit von 2-3% Irrtumswahrscheinlichkeit, wie sie von Krogh, Schuftan, van Slyke, Haldane und Scholander konstruiert wurden.
- **Die Messungen wurden von mehreren unterschiedlichen, hochkompetenten Experten durchgeführt:** Buch [32], Haldane [70], Duerst [37], Kreutz [38], Scholander [40], Lockhart [84].
- **Nachweislich geeignete Orte für die Meßstationen:** keine Verschmutzung, die aus menschlichen oder natürlichen Quellen stammt, ist bekannt - etwa durch Ballungsgebiete, Krieg, Staubentgasung, vulkanische Emissionen.
- Der zweite Weltkrieg kann nicht für die hohen Werte verantwortlich gemacht werden, weil ein Anstieg des CO₂ von 1925 an gezeigt wird, der seinen Höchststand im Jahre 1942 erreicht, und der zweite Teil der Maxima an Plätzen aufgezeichnet wurde, an denen es keine kriegerischen Aktivitäten gab (Alaska, Indien).

Wenn dieselben CO₂-Werte als ein 5-jähriger Durchschnitt dargestellt werden (Abbildung 14), dann bestätigen die kurzzeitigeren CO₂-Schwankungen sich wieder selbst. Diese Darstellung zeigt, daß alle acht Temperaturmaxima während der 100 Jahre von 1850 bis 1950 mit CO₂-Maxima in Verbindung stehen. Zum Vergleich dargestellt, beachte, daß die Ergebnisse der Eiskernuntersuchungen keine Schwankungen mit zehnjähriger Frequenz enthalten. Die Unzuverlässigkeit der Eiskernrekonstruktionen wurde von Jaworowski [86] gezeigt.

Die enge Verbindung zwischen Temperaturveränderung und CO₂-Niveau, die durch diese Ergebnisse aufgezeigt wurde, entspricht einem Ursache-Wirkung Zusammenhang, aber sie zeigt nicht von sich aus an, welche der beiden Parameter die Ursache und welche die Wirkung ist. Die Treibhaustheorie des IPCC behauptet, daß das CO₂ (durch die Strahlungsreaktion) die Ursache des Temperaturanstiegs sei. Meine Ergebnisse sind in gleicher Weise, wenn nicht mehr, folgerichtig mit der Annahme, daß die Temperatur die Kraft ist, welche das Niveau des CO₂ im atmosphärischen System kontrolliert. Diesen Kausalzusammenhang unterstützen die Eiskernwerte, die zeigen, daß durchweg über klimatische Zeiträume Temperaturwechsel ihren parallelen Wechseln im Kohlendioxyd vorangehen, und zwar Verläufe von mehreren hundert bis zu mehr als eintausend Jahren [91].

Die meisten der historischen chemischen Messungen wurden an Proben durchgeführt, die in den nördlichen Gebieten der Nordhalbkugel gesammelt wurden. Hier weisen die täglichen und jahreszeitlichen Schwankungen des atmosphärischen CO₂ eine weitaus höhere Amplitude auf als es in den ozeanischen Gebieten der Fall ist, wo ausgleichende Einflüsse eine Verminderung der CO₂-Niveaus um 10 ppm und mehr bewirken. Ein Ungleichgewicht von Photosynthese, Atmung und Staubaussäureungen in und in der Nähe von Wäldern können zu periodischen Emissionen von großen Mengen an CO₂ führen [83, 92]. Grundlegende Unterschiede in der Amplitude von Teilen des Kohlenstoffkreislaufs sind auf der nördlichen Halbkugel gut bekannt (zum Beispiel Methan [93]; Luxembourg [94]). Solche Wirkungen können die verschiedenen kleineren Schwankungen beim CO₂-Gehalt innerhalb der historischen chemischen Aufzeichnungen erklären, welche nicht durch die Eiskerne oder in den ozeanischen Meßstationen abgebildet werden.

Diskussion und Schlußfolgerungen

Während des späten 20. Jahrhunderts wurde die Theorie, daß der fortschreitende Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre von der Verbrennung fossiler Brennstoffe herrührt, zu einer alles dominierenden Vorstellung. Um diese Vorstellung durchzusetzen und zunehmend, seitdem sie durchgesetzt wurde, wurden historische Messungen, die zwischen 300 und mehr als 400 ppm schwankende CO₂-Niveaus anzeigen, vernachlässigt.

Eine Neubewertung der historischen Literatur zu den atmosphärischen CO₂-Niveaus seit der Einführung zuverlässiger chemischer Meßtechniken in der frühen Mitte des 19. Jahrhunderts ist durchgeführt worden. Mehr als 90 000 einzelne Bestimmungen von CO₂-Niveaus sind zwischen 1812 und 1961 aufgezeichnet worden. Die Mehrheit dieser Bestimmungen wurde von qualifizierten Forschern durchgeführt, die gründlich erprobte Analysetechniken für Laboratorien benutzten. Werte aus 138 Quellen und Plätzen sind zusammengestellt worden, um eine Kurve des jährlichen Durchschnitts des atmosphärischen CO₂ für die Nordhalbkugel zu erstellen.

Die historischen Werte, die ich als zuverlässig angesehen habe, können natürlich mit der Begründung bezweifelt werden, daß sie nur örtliche Messungen darstellen, und deshalb für den Weltmaßstab nicht repräsentativ sind. Hohe Wahrscheinlichkeit, daß dies nicht der Fall ist und daß die zusammengestellte historische CO₂-Kurve von weltweiter Bedeutung ist, rührt aus der Verbindung zwischen der Kurve und anderen weltweiten Phänomenen her, einschließlich der Zyklen der Sonnenflecken und der Mondphasen, letzterer hier wahrscheinlich zum ersten Mal in der Literatur dargestellt, und der Statistik der durchschnittlichen globalen Temperaturen. Darüber hinaus wird die Zuverlässigkeit der historischen Werte dadurch bestärkt, daß sie glaubwürdige jahreszeitliche, monatliche und täglichen Schwankungen zeigen, das Muster, welches mit modernen Messungen übereinstimmt. Es ist jedoch überraschend, daß die Qualität und Genauigkeit dieser historischen CO₂-Messungen der Aufmerksamkeit anderer Wissenschaftler entgangen ist.

Wie die monatliche Schwankung des CO₂ (siehe Abbildung 5, 7, 9 und moderne Messungen zum Beispiel Mauna Loa) zu deuten sind, welche ein Zusammenfallen mit den Mondphasen anzeigen, ist eine andere Frage, die in einer sich in Vorbereitung befindlichen Publikation behandelt werden soll.

Die moderne Treibhaustheorie gründet sich auf das Werk von G.S. Callendar und C.D. Keeling, die darin S. Arrhenius folgten, und wurde neuerdings durch den IPCC verbreitet. Eine Überprüfung der zugänglichen Literatur wirft die Frage auf, ob diese Autoren eine große Anzahl stichhaltiger technischer Veröffentlichungen und ältere atmosphärische CO₂-Bestimmungen verworfen haben, weil sie nicht zu ihrer Hypothese paßten. Zweifellos benutzten sie nur sehr wenige sorgfältig ausgewählte Werte aus der älteren Literatur, wobei sie lediglich Ergebnisse auswählten, die mit der Theorie eines von außen bewirkten Anstiegs des CO₂ in der Atmosphäre, verursacht durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, übereinstimmten. Die Wahrscheinlichkeit der mangelhaften Bewertung der Methoden stammt aus dem Befund, daß als genau ausgewählte Ergebnisse systematische Irrtümer aufweisen, die mindestens 20 ppm betragen [28, 29, 30, 31, 57, 73]. Die meisten Autoren und Quellen haben die historischen CO₂-Bestimmungen durch chemische Methoden ungenau zusammengefaßt und den nicht zu rechtfertigenden Standpunkt vertreten, daß die historischen Analysemethoden unzuverlässig waren und dürftige Ergebnisse hervorbrachten [2, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 65, 74, 95].

Danksagungen

Es ist der Wunsch des Autors den folgenden Personen seinen speziellen Dank für ihre Hilfe bei der Erlangung der historischen Informationen auszusprechen:

Dr. L. Brake, Archive der Stadt Giessen (D)

Jana Farová, Informationszentrum Město Tábor, (Cz)

Dr. Haus, Archivar Buderus Gesellschaft in Wetzlar (D)

Ralph-Christian Mendelsohn, Deutscher Wetterdienst (DWD), Offenbach (D)

Dr. Franziska Rogger, Archivar der Universität Bern (CH)

Prof. Dr. Albrecht Vaupel, Mitarbeiter von W. Kreutz, RWD/ DWD (D)

Dr. W. Wranik, Institute of Biosciences, Marine Biology Rostock (D)

In besonderer Weise bin ich folgenden Personen verpflichtet:

Prof. Dr. Arthur Roersch, Dr. Hans Jelbring, Andre Bijkerk and Prof. Dr. Bob Carter für hilfreiche Diskussionen, **Prof. Dr. Arthur Roersch, Dr. Hans Jelbring** für ihre Hilfe bei der Erstellung eines kurzgefaßten Entwurfs und **Prof. Dr. Arthur Roersch and Prof. Dr. Bob Carter** für ihre Unterstützung auf sprachlichem Gebiet.

Literaturverzeichnis

1. Keeling, C.D., THE INFLUENCE OF MAUNA LOA OBSERVATORY ON THE DEVELOPMENT OF ATMOSPHERIC CO₂ RESEARCH; Scripps Institution of Oceanography; University of California at San Diego, 1978
<http://www.mlo.noaa.gov/HISTORY/PUBLISH/20th%20anniv/co2.htm>
2. IPCC Third Assessment Report: Climate Change 2001: The Scientific Basis, J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden and D. Xiaosu (Eds.) Cambridge University Press, UK. S. 944.
http://www.unep.no/climate/ipcc_tar/wg1/index.htm
3. Dickson, A. G., Reference Materials For Oceanic CO₂ Measurements, Scripps Institution of Oceanography University of California, San Diego, La Jolla California USA; Unesco 1991
4. Bate, G. C., D'Aoust, A., and Canvin; D. T., Calibration of Infra-red CO₂ Gas Analyzers, Department of Biology, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, 1969.
<http://www.pubmedcentral.gov/articlerender.fcgi?artid=396226>
5. AEROCARB Research Station Italy, Mt. Cimone, ISAC National Research Council
http://www.aerocarb.cnrs-gif.fr/sites/ifa/monte_cimone/monte_cimone.html
6. Zhao, C.L., P.P. Tans, and K.W. Thoning, A high precision manometric system for absolute calibrations of CO₂ in dry air, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D 5), 5885, 1997.
7. Scriptum „Meereschemische Analytik“, WS 2002/2003; Körtzinger, Arne, University of Kiel, Germany
http://www.ifm.uni-kiel.de/fb/fb2/staff/Koertzinger/files/Meereschemische_Analytik/meereschem_analytik_DI_C.pdf
8. A High Precision Manometric System for Absolute Calibrations of CO₂ Reference Gasep. NOAA/ESRL Global Monitoring Division 325 Broadway R/GMD1; Boulder, CO 80305–

3328

<http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg/refgases/manometer.html>

9. Climate Science Pioneer: Charles David Keeling *Scripps Institution of Oceanography, UC San Diego*
<http://sio.ucsd.edu/keeling/>
10. Keeling, C.D.. The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus* 1960,12:200–203.
11. Keeling C. D., THE INFLUENCE OF MAUNA LOA OBSERVATORY ON THE DEVELOPMENT OF ATMOSPHERIC CO₂ RESEARCH; *Scripps Institution of Oceanography; University of California at San Diego*
<http://www.mlo.noaa.gov/HISTORY/PUBLISH/20th%20anniv/co2.htm>
12. Keeling, C.D. and T.P. Whorf. 2005. Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
<http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/sio-mlo.htm>
13. WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION GLOBAL ATMOSPHERE WATCH No. 143; GLOBAL ATMOSPHERE WATCH MEASUREMENTS GUIDE; 2001/2003
<http://www.wmo.ch/web/arep/reports/gaw143.pdf> and
<http://www.wmo.ch/web/arep/reports/gaw148.pdf>
14. Letts E., Blake R., The carbonic anhydride of the atmosphere; Roy. Dublin Soc. Sc.Proc., N. P., Vol. 9, 1899–1902; Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society 15. Benedict, F. G. “The composition of the atmosphere,” Carnegie Publication, No. 166, Washington, 1912.
16. Callendar, G. P., “Variations of the Amount of Carbon Dioxide in Different Air Currents,” *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, vol. 66, No. 287, October 1940, S. 395–400.
17. Effenberger, E., “Messmethoden zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes der Atmosphäre und die Bedeutung derartiger Messungen für die Biometeorologie und Meteorologie,” *Annalen der Meteorologie*, Vierter Jahrgang, Heft 10 bis 12, 1951, S. 417–427.
18. Stepanova, Nina A. “A Selective Annotated Bibliography of Carbon Dioxide in the Atmosphere,” *Meteorological Abstracts* 3: 137–170, 1952.
19. Slocum, G. HAS THE AMOUNT OF CARBON DIOXIDE IN THE ATMOSPHERE CHANGED SIGNIFICANTLY SINCE THE BEGINNING OF THE TWENTIETH CENTURY, *Monthly Weather Review*: Vol. 83, No. 10, S. 225–231, 1955.
20. Callendar, G.P. “On the Amount of Carbon Dioxide in the Atmosphere,” *Tellus* 10: 243–48. (1958).
21. Bray, J., An analysis of the possible recent Change in Atmospheric Carbon Dioxide Concentration, *Tellus* XI 1959, 2, S 220.
22. Fraser et al., in “The changing Carbon Cycle,” Springer Verlag 1986, S. 66.
23. From, E., Keeling C. D. “Reassessment of Late 19th-Century Atmospheric Carbon Dioxide Variations,” *Tellus*, 38B: 87–105, 1986.
24. Callendar, G.P. “The Artificial Production of Carbon Dioxide and Its Influence on Climate,” *Quarterly J. Royal Meteorological Society* 64: 223-40, 1938.

25. Wigley, T., The Preindustrial Carbon Dioxide Level; *Climate Change* 5, S. 315–320, 1983.
26. The Pre-1958 Atmospheric Concentration of Carbon Dioxide; EOS Meeting June 26, 1984 S. 415.
27. WPC-53, WMO –Report of the Meeting in the CO₂-Concentrations from pre-industrial Times I.G.Y 1983.
28. Müntz, A., Aubin, E., *Ann. Chim. Phys. Serie 5*, T.26, 1882, p 222.
29. Müntz A., Aubin, E., Recherches sur les Proportions d'acide carbonique contenues dans l'air, *Ann. Chim. Phys. Serie 5*, T.26, 1882, S. 222.
30. Müntz A., Aubin, E., L'acide carbonique de l'air, *La Nature*, Paris, 1882 , 2. Jahr, S. 385
<http://cnum.cnam.fr/CGI/page.cgi?4KY28.18/399/>
31. Reiset, J., Recherches sur la proportion de l'acide carbonique dans l'air; *Annales de Chimie* (5), 26 1882, S. 144.
32. Buch, E., “Der Kohlendioxydgehalt der Luft als Indikator der Meteorologischen Luftqualität,” *Geophysica*, vol. 3, 1948, S. 63–79.
33. Neftel, A. et al. Ice core sample measurements give atmospheric CO₂ content during the past 40,000 yr. *Nature* 295:220–223, 1982.
34. Lundegardh, H., *Neue Apparate zur Analyse des Kohlensäuregehalts der Luft*, *Biochem. Zeitschr.* Bd. 131, 1922, S 109.
35. Lundegardh, H., *Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur*. Fischer, Jena, (680), 1924.
36. Larkum, A., Contributions of Henrik Lundegårdh; *Photosynthesis Research* 76: 105–110, 2003. Biography H. Lundegardh: http://www.life.uiuc.edu/govindjee/Part2/09_Larkum.pdf
37. Duerst, U., “Neue Forschungen über Verteilung und Analytische Bestimmung der wichtigsten Luftgase als Grundlage für deren hygienische und tierzüchterische Wertung,” *Schweizer Archiv für Tierheilkunde*, vol. 81, No. 7/8, August 1939, S. 305–317.
38. Kreutz, W., “Kohlensäure Gehalt der unteren Luftschichten in Abhängigkeit von Witterungsfaktoren,” *Angewandte Botanik*, vol. 2, 1941, S. 89–117.
39. Misra , R.K., Studies on the Carbon dioxide factor in the air and soil layers near the ground, *Indian Journal of Meteorology and Geophysics*, Vol I, No. 4, S. 127.
40. Scholander; P. F., ANALYZER FOR ACCURATE ESTIMATION OF RESPIRATORY GASES IN ONE-HALF CUBIC CENTIMETER SAMPLES; *J. Biol. Chem.* 1947 167: 235–250.
<http://www.jbc.org/cgi/reprint/167/1/235>
41. Hock et al.; Composition of the ground-level atmosphere at Point Barrow. *Journal of meteorology*, Vol 9, 1952, S. 441
42. Abderhalden, *Handbuch der biochemischen Arbeitmethoden*, Berlin 1919, S. 480 und Treadwell, F.P. *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, II. Band; Wien 1949, S. 511
43. Schuftan, P., *Chem. Fabrik*, Nr. 51, 1933, S. 513.
44. Pettersson, O. & Sonden, K.. *Skand. Arch. Physiol.*, 1895, 6, 16.
45. Kauko, Y., Mantere ; V. ,Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes der Luft *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. Volume 223, Issue 1, 1935. Pages 33–44.

46. Pettenkofer, M., "Über eine Methode die Kohlensäure in der atmosphärischen Luft zu bestimmen," *Chem. Soc. Journ. Tranp.* 10 (1858), S. 292 und *Journ. Prakt. Chem.* 85, 1862, S. 165.
47. Pettenkofer, M. und Voit, C., *Zeitschrift für Biologie*, 1866, 2, S. 459.
48. Pettenkofer, M., *Ann. Chem. Pharm.*, 1862, Suppl. Bd. 2, I.
49. The respiration apparatus by M. Pettenkofer; Letter exchange by Dr. Eugen Freih. Von Gorup-Besanez.
<http://gorup.heim.at/Briefe/Pettenkofer.htm>
50. v. Gilm, H., Über die Kohlensäurebestimmung der Luft Sitzungsberichte d. kaiserl. Akademie d. Wissenschaften Volume 24, 1857.
51. Schulze, F., *Landw. Versuchsstationen*, Vol. 9, 1867, S. 217; Vol. 10, 1868, S. 515, Vol. 12, 1875 S. 1, Vol. 14, 1871, S. 366.
52. Smith, S., On the composition of the atmosphere; *Manchester Lit. Phil. Soc. Proc.*, 1865, Vol 4, S. 30.
53. Reiset, J.A., *Compt. Rend.*, T. 88, S. 1007, T. 90, S.1144–1457, 1879–1880.
54. Truchot, P. Sur la proportion d'acide carbonique existant dans l'air atmospherique, *Compt. Rend.*, 77, 1873, S. 675.
55. Farsky, F., Bestimmungen der atmosphärischen Kohlensäure in den Jahren 1874–1875 zu Tabor in Böhmen, *Wien, Akadem. Sitzungsberichte*, 74, 1877, Abt. 2, S. 67.
56. Hässelbarth P., Fittbogen, J., Beobachtungen über lokale Schwankungen im Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft, *Landw. Jahrbücher*, 8, 1879, S. 669.
57. Spring, W., Roland, L. Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft; *Chemisches Centralblatt* Nr. 6, 10.2.1886, 3. Folge 17. Jahrgang and *Mémoires couronnés par l'Academie royal de Belgique*, 37, 1885, S. 3.
58. Uffelmann, J. Luftuntersuchungen, *Archiv f. Hygiene*, 1888, S. 262.
59. Petermann, A., Acide carbonique contenu dans l'air atmospherique, *Brux. Mem. Cour.*, T. 47, 1892–93, 2. Abt. P. 5.
60. Brown H. , Escombe; F., On the variation in the amount of Carbon Dioxide in the Air of Kew during the Years 1898–1901; *Proc. Roy. Soc.*, B. 76, 1905, S. 118.
61. Krogh, A., A Gas Analysis Apparatus Accurate to 0.001% mainly designed for Respiratory Exchange Work; *Biochem J.* 1920 July; 14(3–4): 267–281.
62. Krogh, A., Rehberg, P. "CO₂-Bestimmung in der atmosphärischen Luft durch Mikrotitration," *Biochemische Zeitschrift*, 1929, 205, S. 265.
63. Chapman, H. et al., The carbon dioxide content of field air, *Plant Physiology* 1956, Vol 29, S. 500.
64. Steinhauser, F. Der Kohlendioxidgehalt der Luft in Wien und seine Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, *Berichte des deutschen Wetterdienstes*, Nr. 51, S 54, 1958.
65. Fonselius, S., Microdetermination of CO₂ in the air, with current Data for Scandinavia, *Tellus* 7, 1955, S. 259–265.
66. Bischof, W., 1960: Periodical variations of the atmospheric CO₂ content in Scandinavia. *Tellus*, 12:216–226.

67. Tissandier, G., Dosage de l'acide carbonique, de l'air a bord du ballon le Zenith, Comt. Rend. 80, 1875, S. 976.
68. Rheinau, E. Praktische Kohlensäuredüngung in Gärtnerei und Landwirtschaft, Springer Verlag Berlin, 1927.
69. Van Slyke D. D., et al., Manometric analysis of Gas Mixtures, I,II Biol. Chem. 95 (2): S. 509 und 531.
<http://www.jbc.org/cgi/reprint/95/2/531>
70. Haldane, J. P., Methods of Air Analysis, London, 1912.
71. Schuftan, P., "Gasanalyse in der Technik," P. Hirzel Verlag,. Leipzig. (1931).
72. IUPAC NIST Solubility database;
http://srdata.nist.gov/solubility/sol_detail.asp?sys_ID=62_79.
73. Hlasiwetz, W, Über die Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft, Wien akad. Sitzungsberichte Vol. 20, 1856, S. 18.
74. Keeling, C.D., Atmospheric Carbon Dioxide in the 19th Century, Science, 202, S. 1109, 1978.
75. Regnault, V., Reiset, J. (1849]. *Ann. Chim. (Phyp.)*, 26 (3), 299.
76. de Saussure; T., Sur la variation de l'acide de carbonique atmosphérique. Annales de Chimie et Physique, 44,1830, S. 5.
77. Riedel, F.; Deutsche Patentschrift Nr. 605333, 18.10.1934; Gasuntersuchungsapparat.
78. Paul Schuftan and the early developement of gas- adsorption chromatography; Journal of high resolution chromatography, Vol. 8, Issue 10, S 651–658, 1985.
79. Stanhill, G., The Montsouris series of Carbon dioxide Concentration Measurements 1877–1910, Climatic Change 4 ,1982, 221–237.
80. Kreutz, W. , Spezialinstrumente und Einrichtungen der agrarmeteorologischen Forschungsstelle; Biokl. Beibl. H2, 1939.
81. Vaupel, A., Coworker of W. Kreutz, Deutscher Wetterdienst; personal notes 2006.
82. HENNINGER, S., W. KUTTLER (2004): Mobile measurements of carbon dioxide within the urban canopy layer of Essen, Germany. In: Proc. Fifth Symposium of the Urban Environment, 23.-26. August 2004, Vancouver, Canada, American Meteorological Society, S. J 12.3.
83. Schindler, D. et al., CO2 fluxes of a scots pine forest growing in the warm and dry southern upper Rhine plain, SW Germany; Eur. J Forest Res, 2006; 125: 201–212.
84. Lockhart, E., COURT, A., OXYGEN DEFICIENCY IN ANTARCTIC AIR; Monthly weather report, Vol 70, No. 5, 1942.
85. Rogers, M. et al., Long-term Variability in the length of the solar cycle, Penn. State Tech. Reports 2005;
www.stat.psu.edu/reports/2005/tr0504.pdf
86. Jaworowski, Z., Ancient atmosphere - validity of ice records. Environ. Sci. & Pollut. Res., 1994. 1(3): S. 161–171.
87. National Geographic Data Center (NGDC] 2006;
<http://www.ngdc.noaa.gov/stp/SOLAR/ftpsunspotnumber.html>

88. Jones et al., Climatic Research Unit 2006;
<http://www.cru.uea.ac.uk/cru/data/temperature/>
89. Hansen, J.E. et al, NASA GISS Surface Temperature analysis.
<http://cdiac.ornl.gov/trends/temp/hansen/hansen.html>
90. Angell, J. et al., Surface Temperature Changes Following the six Major Volcanic Episodes between 1780 and 1980; *Journal. of Climate and Appl. Meteorology*; Vol 24, 1985, S. 937.
91. Mudelsee, M. The phase relations among atmospheric CO₂ content, temperature and global ice volume over the past 420 ka. *Quaternary Science Reviews* 20, 583–589, 2001.
92. Studies on carbon flux and carbon dioxide concentrations in a forested region in suburban Baltimore ;John Hom et al. 2001; 1USDA Forest Service, Northeast Research Station, Indiana University, Bloomington, IN
http://www.beslter.org/products/posters/johntower_2003.pdf
93. NOAA, global distribution of atmospheric methane; <http://www.cmdl.noaa.gov/ccgg>
94. Meteorological station at Diekirch, Luxembourg; <http://www.meteo.lcd.lu>
95. Keeling, C. D. A Brief History of Atmospheric CO₂ Measurements and Their Impact on Thoughts about Environmental Change; Speech: Winner of the Second Blue Planet Prize (1993);
http://www.af-info.or.jp/eng/honor/bppcl_e/e1993keeling.txt