

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra ekologie a životního prostředí



Produkce a spotřeba metanu v sedimentech toku Sitka

Adam Bednařík

Bakalářská práce

předložená

na Katedře ekologie a životního prostředí

Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci

jako součást požadavků

na získání titulu Bc. v oboru

Ochrana a tvorba životního prostředí

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Martin Rulík, Ph.D.

Olomouc 2011

Bednařík A. (2011): Produkce a spotřeba metanu v sedimentech toku Sitka. Bakalářská práce, Katedra ekologie a životního prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého Olomouc, 38 pp., v češtině.

Abstrakt

Na malém nížinném toku Sitka byly sledovány procesy ovlivňující koloběh metanu. Byl zjišťován metanotrofní a metanogenní potenciál vzorků sedimentu pro odlišné velikostní frakce a hloubky sedimentu. Dále byly měřeny koncentrace rozpuštěného kyslíku a metanu v intersticiální vodě ve vertikálním profilu sedimentu, difuzní toky metanu ze sedimentu a byla provedena optimalizace doby měření emisí metanu z vodní hladiny. Pro odběry vzorků sedimentu z různých hloubek byla použita namražovací sonda („freeze-core“). Odběry vzorků intersticiální vody ve vertikálním profilu byly provedeny za použití tzv. minipiezometru. Difuzní toky metanu ze sedimentu do povrchové vody byly zjišťovány přímým měřením pomocí bentických komor. Hodnoty metanogenního a metanotrofního potenciálu byly v jednotlivých hloubkách sedimentu rozkolísané. V závislosti na velikostních frakcích sedimentu byl zaznamenán signifikantně vyšší metanogenní potenciál u zrn < 6 mm. Koncentrace metanu v intersticiální vodě se zvyšovala s rostoucí hloubkou sedimentu ($r^2 = 0,96$; $P = 0,003$), zatímco koncentrace rozpuštěného kyslíku v intersticiální vodě se s rostoucí hloubkou snižovala ($r^2 = 0,90$; $P = 0,013$). Pozitivní difuzní toky metanu ze sedimentu do povrchové vody naznačily, že se sediment může podílet na obohacování povrchové vody metanem. Nejvhodnější dobou pro odběr vzorků metanu při měření emisí z hladiny vodního toku se jevil úsek mezi 1. a 3. hodinou trvání inkubační doby.

Klíčová slova: metanogenní a metanotrofní potenciál, vertikální profil sedimentu, vodní tok

Bednařík A. (2011): Production and consumption of methane in sediments of Sitka stream. Bachelor's thesis, Department of Ecology and Environmental Sciences, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc, 38 pp., in Czech.

Abstract

Processes affecting the methane cycle were monitored in the small lowland stream Sitka. The methanotrophic and methanogenic potentials of sediment samples were determined for different size fractions and sediment depths. Furthermore, concentrations of the dissolved oxygen and the methane in the interstitial water in the vertical profile of the sediment were measured, as well as the methane diffusion fluxes out of the sediment. The time optimization of measurement of the methane emission from the air-water interface was also realised. The freezing probe („freeze-core“) was used for sediment samples from various depths. Samplings of interstitial water in the vertical profile were performed using so-called minipiezometer. The methane diffusion flux from the sediment to the surface water were determined by direct measurements using benthic chambers. Methanotrophic and methanogenic potential values fluctuated within particular sediment depths. Among size fraction, significantly higher methanogenic potential was found to be in the grains < 6 mm. The methane concentration in the interstitial water increased with rising sediment depth ($r^2 = 0,96$; $P = 0,003$), while the concentration of the dissolved oxygen in the interstitial water decreased with increasing sediment depth ($r^2 = 0,90$; $P = 0,013$). Positive diffusion fluxes of the methane from the sediment to the surface water indicated that the sediment may contribute to the enrichment of the surface water by the methane. The period between 1st and 3rd hour of incubation time appeared to be the best time for the methane sampling during the emission measurement.

Key words: methanogenic and methanotrophic potential, vertical profile of sediment, watercourse

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením Doc. RNDr. Martina Rulíka, Ph.D. a jen s použitím citovaných literárních pramenů.

V Olomouci dne

.....

Podpis

OBSAH

Seznam obrázků	viii
Seznam tabulek	ix
Seznam příloh	ix
Poděkování	x
1. ÚVOD	1
2. CÍLE PRÁCE	2
3. STUDOVANÁ PROBLEMATIKA	3
3.1. Metanogeneze	3
3.2. Difuze metanu ze sedimentu do povrchové vody	5
3.3. Transport metanu proudem	7
3.4. Spotřeba metanu	8
3.5. Emise metanu	9
4. CHARAKTERISTIKA LOKALITY	12
5. METODIKA	13
5. 1. Stanovení metanogenního potenciálu	13
5. 2. Stanovení metanotrofní aktivity	14
5. 3. Odběr vzorků pro stanovení metanogenního potenciálu a metanotrofní aktivity	14
5. 4. Koncentrace metanu a kyslíku v intersticiální vodě	15
5. 5. Měření toků metanu ze sedimentu do povrchové vody	16
5. 6. Měření emisí metanu z vodního prostředí do atmosféry	17
5. 7. Koncentrace metanu v povrchové vodě a chemická analýza vzorků	18
6. VÝSLEDKY	20
6.1. Metanogenní potenciál v odlišných hloubkách a zrnitostních frakcích sedimentu	20
6.2. Metanotrofní potenciál v odlišných hloubkách a zrnitostních frakcích sedimentu	22

6.3. Koncentrace metanu v intersticiální vodě ve vertikálním profilu a v povrchové vodě ...	24
6.4. Vertikální distribuce kyslíku v intersticiální vodě.....	25
6.4. Tok metanu ze sedimentu do povrchové vody.....	25
6.5. Optimalizace doby měření emisí metanu z hladiny vodního toku	26
7. DISKUSE	28
8. SOUHRN	32
9. LITERATURA.....	33
10. PŘÍLOHY	39

Seznam obrázků

Obr. 1: Koloběh metanu ve vodním toku.....	11
Obr. 2: Vyznačení lokality v rámci ČR.....	12
Obr. 3: Metanogenní potenciál ve vertikálním profilu sedimentu.	21
Obr. 4: Metanogenní potenciál odlišných zrnitostních frakcí sedimentu.	21
Obr. 5: Metanotrofní potenciál ve vertikálním profilu sedimentu.	23
Obr. 6: Metanotrofní potenciál odlišných zrnitostních frakcí sedimentu.	23
Obr. 7: Vertikální profil koncentrace CH ₄ v intersticiální vodě.	24
Obr. 8: Vertikální profil koncentrace O ₂ v intersticiální vodě.....	25
Obr. 9: Průměrné koncentrace CH ₄ (μg/l) v headspace komory při různých délkách inkubace (h).....	26
Obr. 10: Vztah mezi dobou inkubace (h) a koncentrací CH ₄ (μg/l) v headspace komory mezi 1. a 3. hodinou měření.	27

Seznam tabulek

Tabulka 1: Výsledky měření bentických toků metanu.	26
----------------------------------------------------------------	----

Seznam příloh

Příloha 1: Sonda potřebná k odběru sedimentu prostřednictvím metody „freeze-core“.	39
Příloha 2: Souprava potřebná k odběru intersticiální vody.	40
Příloha 3: Detail minipiezometru.....	40
Příloha 4: Bentická komora pro měření difuze metanu ze sedimentu.	41
Příloha 5: Plovoucí komora pro měření emisí metanu z hladiny toku.....	42
Příloha 6: Rozmístění plovoucích komor v terénu.	42

Poděkování

Rád bych poděkoval především Doc. RNDr. Martinu Rulíkovi, Ph.D. za odborné vedení mé práce a rady při jejím řešení. Dále děkuji Doc. RNDr. Lubomíru Čápovi, CSc. za provedení chemických analýz odebraných vzorků. Také chci poděkovat Mgr. Václavu Machovi za pomoc při odběrech a zpracování vzorků v terénu. V neposlední řadě děkuji své rodině za důležitou podporu při vykonávání této práce.

1. ÚVOD

Problematika koloběhu metanu je aktuální především z důvodu, že v posledních letech roste jeho koncentrace v atmosféře spolu s ostatními skleníkovými plyny. Metan patří mezi skleníkové plyny, které vznikají jako konečný produkt mikrobiálního rozkladu organických látek. Mezi jeho největší zdroje patří přírodní mokřady, rýžová pole a střevní fermentace živočichů. Schopnost absorbovat infračervené záření je u molekul metanu 20 až 30 × vyšší než u molekul oxidu uhličitého (Srivastava 1998). Úroveň atmosférického metanu roste pravděpodobně o 1 % ročně za posledních 200 let (Cicerone & Oremland 1988). Atmosférická koncentrace metanu se nepřetržitě zvyšovala od začátku průmyslové revoluce a ke stabilizaci došlo v letech 1999-2005 (Foster et al. 2007). Avšak je hlášen zvýšený opětový růst v roce 2007 (Rigby et al. 2008), což dokazuje, že zdroje a propady atmosférického metanu jsou dynamické, vyvíjející se a nejsou dobře probádané. Hlavní propady metanu jsou oxidace ve stratosféře, troposféře a v substrátech, zatímco zdroje jsou rozmanitější (Deborde et al. 2010). Sladkovodní ekosystémy sice nepatří mezi hlavní zdroje atmosférického metanu, ale v tomto směru jsou také nejméně probádanými ekosystémy.

Studie řek na severozápadě USA například ukázaly, že tok metanu v relativně nedotčených řekách je srovnatelný s toky z mokřadních ekosystému zkoumaného povodí (Lilley et al. 1995).

Toky metanu ve vodních ekosystémech je složité přesně odhadnout, protože měření všech různých cest toku je komplikované a časově náročné, zvláště díky vysokému stupni prostorové i časové variability (Delsontro et al. 2010).

Má práce se odvíjí od předešlých poznatků týkajících se bilance metanu zkoumaných na malém nížinném toku Sitka. V předešlých studiích na tomto toku byly potvrzeny zvýšené koncentrace metanu v intersticiální vodě, difuze metanu ze sedimentu do povrchové vody, emise metanu z vodní hladiny do atmosféry, metanogenní a metanotrofní aktivita (Rulík et al. 2000; Hlaváčová et al. 2005; Hlaváčová et al. 2006).

2. CÍLE PRÁCE

Cíle mé práce se týkají procesů, které ovlivňují koloběh metanu v malém nížinném toku Sitka. Jedná se především o metanogenní potenciál, metanotrofní aktivitu, koncentrace metanu a kyslíku v intersticiální vodě, bentické toky a emise metanu ve vodním toku. Konkrétně jde o vazbu metanogenního potenciálu a metanotrofní aktivity na vertikální profil a velikostní frakce sedimentu, koncentraci metanu a kyslíku v intersticiální vodě ve vertikálním profilu, optimalizaci časové řady měření emisí metanu do atmosféry a měření bentických toků metanu ze sedimentu do povrchové vody.

3. STUDOVANÁ PROBLEMATIKA

3.1. Metanogeneze

K produkci metanu dochází převážně při anaerobním rozkladu organického materiálu (Cicerone & Oremland 1988). Hyporheické sedimenty jsou metabolicky aktivní a jsou důležitým místem pro dekompozici organického materiálu. Výsledky ve studii Baker et al. (1999) naznačují, že anaerobní procesy dominují heterotrofnímu metabolismu v hyporheické zóně.

Metanogenní bakterie patří do domény Archea, skupiny Euryarcheota a vyznačují se specifickým typem metabolismu, při němž vzniká metan. Metanogeni mohou využívat jen omezené množství substrátů, ze kterých jsou pro sladkovodní ekosystémy považovány za nejdůležitější acetát a vodík (Peters & Conrad 1996). Ostatní substráty nebyly nikdy odpovědné za víc než 5% produkce metanu (Segers 1998). Acetát a vodík se tvoří fermentací z hydrolyzovaného organického materiálu (Dolfing 1988). O tom, že acetát hraje stěžejní roli v procesu anaerobní dekompozice, svědčí i studie Hlaváčová et al. (2005). Přidání acetátu do inkubovaného vzorku sedimentu stimuluje mikrobiální metabolismus. Mikrobiální metabolismus hyporheické zóny je úzce spjat i s vertikální hydrologickou výměnou povrchové a podpovrchové vody, přičemž závisí především na advektivním transportu terminálních elektronových akceptorů z povrchového toku do hyporheálu. Retenci acetátu v hyporheické zóně převážně určují hydrologické faktory (Baker et al. 1999). Metanogenní bakterie jsou vždy mezofilní až termofilní, a dosud nebyla pozorována kultura s psychrofilním optimem, přesto jsou ale běžné ve všech vodních ekosystémech - metanogeneze koreluje s vyšší teplotou (Frenzel & Karofeld 2000).

Na produkci metanu má vliv množství, kvalita a dostupnost organického substrátu a dále také teplota, přítomnost elektronových akceptorů jako NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} , SO_4^{2-} a množství metanogenní mikrobiální biomasy (Segers 1998). Elektronové akceptory jako NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} , SO_4^{2-} potlačují metanogenezi, protože redukce těchto elektronových akceptorů poskytuje mikroorganizmům více energie než metanogeneze (Zehnder & Stumm 1988). S produkcí metanu mohou souviset i zasahující kořeny rostlin, které jednak svým transportem kyslíku produkci metanu potlačují a jednak rozkladem kořenů produkci podporují (Segers 1998).

Je dokázáno, že respirace kyslíku, dusíku, síry a metanogeneze mohou společně koexistovat uvnitř hyporheické zóny a že anaerobní metabolismus je důležitým procesem v koloběhu organického uhlíku v sedimentech vodního toku Sitka (Hlaváčová et al. 2005).

Koncentrace metanu v intersticiální vodě je výrazně vyšší než ve vodě povrchové a koncentrace metanu pozitivně koreluje s teplotou intersticiální vody (Hlaváčová et al. 2005), zatímco s redox. potenciálem a množstvím rozpuštěného kyslíku koreluje negativně (Rulík et al. 2000). Metanogeneze se však vyskytuje i v písčitém sedimentu s větším množstvím kyslíku díky existenci anoxických mikrozon (Deborde et al. 2010).

Z hlediska koloběhu uhlíku představuje metan dle Kuivila et al. (1988) přibližně 20% rozloženého organického uhlíku uvnitř sedimentu. Maximální tvorba metanu se zvyšuje se zvyšujícím se podílem organického uhlíku. Těžší frakce sedimentu obsahují starší, více humifikované části organického materiálu fixovaného v organicko-minerálních látkách, které jsou tak chráněny před mikrobiální degradací, zatímco lehčí frakce obsahují mladší, méně humifikovaný podíl organického materiálu, který je snadněji dostupný mikrobiální degradaci (Gebert et al. 2006). Jak ukázaly analýzy frakcí sedimentu, obsah celkového dusíku odráží podíl snadno rozložitelného mikroorganického materiálu. Celkový dusík je tedy funkcí podílu organického materiálu, a to vysvětluje důležitost dusíku pro tvorbu metanu. Celkový dusík slouží jako substituční faktor pro lehce rozložitelný organický materiál (Gebert et al. 2006).

Způsobem zjišťování produkce metanu v sedimentech je měření jeho potenciální produkce, což je v zásadě sledování produkce metanu anaerobně inkubovaných vzorků sedimentu či půdy. Pro měření potenciální produkce metanu neexistuje standardní postup, ačkoli vliv postupu na naměřené hodnoty může být velký. Potenciální produkce metanu může být ovlivňována provzdušněním, zeměpisnou šířkou, typem ekosystému a teplotou. Produkci prokazatelně ovlivňuje provzdušnění, patrně kvůli vyšší koncentraci elektronových akceptorů nebo nižší hustotě biomasy metanogenů. Obecně potenciální produkci metanu roste s vyšší trofí a teplotou. Vyšší teplota zvyšuje redukci elektronových akceptorů, což má pozitivní vliv na produkci metanu (Segers 1998). K vysoké potenciální metanogenezi také přispívají zdroje organického materiálu ze zemědělské krajiny a čističek odpadních vod, které přináší množství organického materiálu (Sansone et al. 1998; Delsontro et al. 2010; Gar'kusha et al. 2010).

Tvorbu metanu můžeme rozdělit do více fází. Samotné tvorbě metanu předchází lag fáze, při které nevzniká téměř žádný metan. Poté následuje prudké zvýšení produkce metanu až na hranici maxima umožněného sedimentem. To je způsobeno časovými změnami rovnováhy dostupnosti elektronových akceptorů a podílu snadno rozložitelného organického materiálu (Gebert et al. 2006). Limitace produkce metanu mikrobiální biomasou může být výsledkem hlavně periodického poškození bakterií otravou či hladověním, nutričním stresem nebo větší dodávkou substrátu než je růst bakterií (Segers 1998). Výsledky měření provedených na deltě řeky Yangtze naznačují, že i biologická produkce ve vodním sloupci může hrát důležitou roli jako zdroj metanu, a to z toho důvodu, že emise z hladiny výrazně převyšují společný příspěvek metanu ze sedimentu a poproudového transportu (Zhang et al. 2008).

Výsledky nedávných studií ukazují, že v přírodním prostředí je možná i abiotická tvorba metanu za aerobních podmínek, a to pomocí tří chemických složek, mezi které patří kyselina askorbová ($C_6H_8O_6$), peroxid vodíku (H_2O_2) a hydrát oxidu železitého ($Fe_2O_3 \times 0.5 H_2O$). Tyto složky jsou běžně dostupné v přírodních ekosystémech. Fyzikální a chemické vlastnosti druhů minerálního železa hrají klíčovou roli v tvorbě metanu za oxidativních podmínek. Stejně důležitá je i hydroxylová skupina ve struktuře kyseliny askorbové. Zvyšování koncentrace kyslíku nad okolní úroveň inhibuje tvorbu metanu. Nejvyšší tvorba metanu byla při pokusech zaznamenána při $pH = 3$, protože nízké pH podporuje rozpustnost hydrátu oxidu železitého. Když je poměr mezi reaktanty konstantní, tak zvyšování jejich koncentrace má za následek vyšší tvorbu metanu. Ideálním poměrem je 50 μmol $C_6H_8O_6$, 4 μmol $Fe_2O_3 \times 0.5 H_2O$ a 100 μmol H_2O_2 v 1 ml H_2O (Althoff et al. 2010). V mořských prostředích může být metan také produkován aerobně, a to jako vedlejší produkt dekompozice methylfosfonátu ve vodách přesycených fosfáty. Rozklad methylfosfonátu může být ještě zvýšen aktivitou nitrifikačních mikroorganismů (Karl et al. 2008).

3.2. Difuze metanu ze sedimentu do povrchové vody

Metan vzniklý v sedimentech má tendenci pronikat molekulární difuzí sedimentem až na rozhraní sedimentu a povrchové vody, kde dochází k jeho difuzi do vodního sloupce (de Angelis & Scranton 1993, Kuivila et al. 1988, Wang et al.

2009). Většina metanu je zoxidována již při průchodu sedimentem (Deborde et al. 2010, Kuivila et al. 1988, Segers 1998). Množství metanu, který prochází difuzí ze sedimentu do vodního sloupce, je tedy ovlivňováno hlavně mírou oxidace metanu v aerobní zóně uvnitř sedimentu (Kuivila et al. 1988). Nižší emise metanu do atmosféry z parafluviálního sedimentu (tj. vodou shora nezaplaveném sedimentu v říčním korytu) mohou být proto vysvětleny lepšími podmínkami pro bakterie oxidující metan, zatímco metanogenní bakterie se vyskytují hlouběji v redukční zaplavené zóně (Hlaváčová et al. 2006).

Ve srovnání s produkcí metanu jsou difuzní toky ze sedimentu velmi nízké z důvodu velké účinnosti oxidace v sedimentech. Únik metanu ze sedimentu do vody je tedy pravděpodobně omezen na místa průsaku s advektivním transportem (Deborde et al. 2010). Tato prostorová variabilita difuzních toků metanu může být vysvětlena rozrůzněností podmínek, jakými jsou koncentrace kyslíku nebo obsah organického materiálu (Zhang et al. 2008).

Tok plynu ze sedimentu má tendenci být vyšší se stoupající hladinou pravděpodobně díky vyššímu propojení povrchové vody s vodou intersticiální a větší intenzitě proudění povrchové vody (Hlaváčová et al. 2006). Přestože sedimenty do hloubky 40 cm zůstávají obvykle oxické, nachází se zde vysoké koncentrace metanu, což je vysvětlováno přítomností mikrobiálního biofilmu (Rulík et al. 2000). Sedimenty mohou být charakterizovány vysokou vertikální a také prostorovou variabilitou, pravděpodobně díky bioturbaci, způsobené faunou nebo kořeny rostlin (Deborde et al. 2010). Gar'kusha et al. (2010) našel ve své studii blízkou korelaci mezi koncentrací metanu ve vodě a jeho koncentrací v sedimentech a také, že množství metanu v sedimentech přímo závisí na množství organického materiálu daného typem sedimentu a na charakteru a stupni antropogenního vlivu.

Množství metanu procházejícího difuzí ze sedimentu do povrchové vody lze určit přímým měřením pomocí bentických komor (viz kapitola 5.5.) nebo výpočtem. Hodnoty difuzního toku metanu ze sedimentu určené přímou metodou dosahují výrazně nižších hodnot než výše hodnot získaných na základě výpočtu (Kuivila et al. 1988). Teoretický difuzní tok metanu ze sedimentu do vodního sloupce lze vypočítat podle Fickova prvního zákona:

$$J = -D_S \times \Phi \times (\Delta C / \Delta x)$$

kde J je difuzní tok metanu ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$). D_S je difuzní koeficient vyjadřující počet molů látky, které za čas 1 s projdou průřezem 1 m^2 při koncentračním gradientu $1 \text{ mol}/\text{m}$. Závisí na vlastnostech prostředí a difundujících částic. Φ je porosita sedimentu. $\Delta C/\Delta x$ vyjadřuje koncentrační gradient, tj. změnu koncentrace se vzdáleností (Kuivila et al. 1988; Urmann et al. 2007; Deborde et al. 2010).

3.3. Transport metanu proudem

Po úniku metanu do povrchové vody dochází k jeho advekci, která se odhaduje z rychlosti proudění a průměrné koncentrace metanu uvnitř vodního sloupce na začátku a konci úseku (de Angelis & Scranton 1993).

Obsah metanu v říční vodě má velkou prostorovou a časovou proměnlivost (Zhang et al. 2008). I na relativně blízkých místech mohou koncentrace metanu vykazovat dočasně stabilní vysoký rozdíl. Může to být způsobeno například zpomalením toku a zvýšenou metanogenní aktivitou nebo vtokem podzemní vody bohatší na obsah metanu. Koncentrace metanu má tendenci růst v pomalejších a hlubších částech toku (Lilley et al. 1995).

Koncentrace plynů v říční vodě silně odráží využití krajiny v povodí (Silvennoinen et al. 2008). Dle přítomnosti bodových zdrojů na toku, mezi které patří například ústí odpadních sedimentů bohatých na organické látky či přítoky ze zemědělské krajiny, dochází buď k postupnému poklesu koncentrací metanu po proudu (de Angelis & Scranton 1993) nebo k opačnému trendu, který zaznamenal například Lilley et al. (1995). Řeky mohou přijímat také velké množství živin po zimě při tání sněhu v jejich povodí (Silvennoinen et al. 2008).

Výrazná přesycení toků metanem pozorovaná v turbulentních proudech dokazují, že oxidace metanu a jeho emise z hladiny jsou nedostačující k odstranění veškerého metanu vstupujícího do těchto systémů (de Angelis & Lilley 1987).

Rozpustnost plynu ovlivňuje tlak, teplota a jeho složení. Rozpustnost metanu ve vodním roztoku závisí také na rovnováze mezi chemickým potenciálem metanu v kapalně fázi a v plynné fázi. S teplotou rozpustnost klesá a s rostoucím tlakem

rozpuštnost stoupá (Duan & Mao 2006). Primárním faktorem určujícím koncentraci metanu ve vodě je však množství rozpuštěného kyslíku (Wang et al. 2009).

3.4. Spotřeba metanu

Spotřeba metanu je také mikrobiální proces. Metan je oxidován vysoce specializovanou skupinou aerobních metanotrofních bakterií (*Proteobacteria*), které závisí na metanu jako jediném zdroji energie a uhlíku.

Metanotrofní oxidace je řízena hlavně množstvím rozpuštěného kyslíku, dostupností metanu a souvisí také s charakteristikami stanoviště a biomasou metanotrofů (Segers 1998). Množství rozpuštěného kyslíku v sedimentu klesá s dobou jeho zdržení v sedimentu. Jeho koncentrace je tak největší v místech vstupu povrchové vody do sedimentu (downwelling zone) a nejmenších hodnot dosahuje v místech výstupu zpět do povrchové vody (upwelling zone) (Jones et al. 1995). Inhibiční účinky na metanotrofní aktivitu má zvýšená salinita, rozdíly v koncentraci částic či jejich velikostní distribuce a přísun NH_4^+ iontů. Po odstranění částic menších než 11 μm selektivním filtrem klesla metanotrofní aktivita o 50% (de Angelis & Scranton 1993). Na potenciální oxidaci metanu nejspíše nemá vliv pH (Segers 1998).

Mikrobiální oxidace metanu je jediný proces uvnitř vodního sloupce, který může předcházet ztrátám metanu do atmosféry, tudíž může hrát hlavní roli v limitování výdeje metanu do atmosféry z řek a jiných sladkovodních prostředí (de Angelis & Scranton 1993). Největší metanotrofní oxidace bývá pozorována v létě. De Angelis & Scranton (1993) ve své studii měřili míru oxidace metanu, přičemž v srpnu bylo oxidací odstraněno až 70% metanu a nedocházelo tak pravděpodobně k žádné čisté akumulaci metanu v toku. Oproti tomu v březnu dosahovala oxidace 13%, z čehož vyplývá, že do vodního sloupce bylo dodáno více metanu, než mohlo být oxidací spotřebováno. Výsledky podle studie Frenzela & Karofelda (2000) také podporují myšlenku, že oxidace metanu hraje signifikantní roli v omezení emisí metanu do atmosféry. Obecně je procento metanové produkce spotřebované metanotrofními mikroorganismy uváděno v rozmezí 11-100% (Vymazal 1995). Zvýšení metanotrofní aktivity v letních měsících je dáno teplotou, protože obecně dochází ke zdvojnásobení mikrobiální aktivity na každých 10°C (Atlas & Bartha 1981).

Oxidace metanu ukazuje lineární vztah s rostoucí koncentrací metanu (Deborde et al. 2010). Metanotrofní aktivita je tedy řízena dostupností metanu, který souvisí s teplotou potřebnou k produkci metanu. Vysoká produkce vede k vysoké koncentraci, a to vede k vysoké metanotrofní oxidaci, avšak metan také může být dodáván z větší hloubky (Segers 1998). Dle Kuivila et al. (1988) se na oxidaci metanu spotřebuje 7-10% kyslíku z jeho celkového množství v systému a rychlost procesu je pravděpodobně určována koncentrací metanu. Limitaci metanotrofní oxidace nedostatečným množstvím metanu spíše než celkovou biomasou metanotrofů potvrzuje i konstantní oxidace metanu za různého množství mikrobiální biomasy (Urmann et al. 2007).

Termodynamicky je možné oxidovat metan anaerobně s alternativními elektronovými akceptory, jež inhibují produkci metanu. Anaerobní oxidace metanu je možná ve sladkovodních systémech za koncentrace sulfátů 1 mM, což je relativně vysoká koncentrace pro přírodní mokřady. Doposud nebylo nikdy dokázáno, že by anaerobní oxidace byla významná pro bilanci metanu ve sladkovodních systémech (Zehnder & Brock 1980; Segers 1998), přestože stačí velmi tenká vrstva sulfát redukující zóny a naprostá většina metanu je při difuzi odstraněna anoxickými procesy (Gar'kusha et al. 2010). Anaerobní oxidace metanu spojená s redukcí síranů je důležitá v globálním koloběhu uhlíku. Anaerobní oxidaci dokáže zčásti inhibovat oxid uhelnatý a kompletně ji inhibuje methanethiol, známý také jako merkaptan methyl (Meulepas et al. 2010).

Je také prokázáno, že potenciální oxidace se zvyšuje v přítomnosti rostlin. Oxidace metanu ve rhizosféře je omezena jen na velmi tenkou vrstvičku a limitujícím faktorem je spíše kyslík než metan. V rostlinách je spotřebováno 90% metanu přijatého kořeny a tuto oxidaci lze kompletně inhibovat pomocí CH_3F (Bosse & Frenzel 1997).

3.5. Emise metanu

K úniku metanu do atmosféry dochází hlavně formou ebulice, advekcí prostřednictvím rostlin, povrchovou difuzí a turbulentním přenosem (MacIntyre et al. 1995). Ebulice je typická pro sladkovodní anoxické sedimenty bohaté na organický materiál, ve kterých je anaerobní dekompozice zdrojem metanu. Ebulice má významný podíl na emisích metanu z vodních nádrží (Delsontro et al. 2010), zatímco postrádá

význam pro vodní toky. Důležitost aerenchymatických rostlin jako vodiče metanu dokazují ve své práci Frenzel & Karofeld (2000).

K difuzním tokům metanu do atmosféry dochází při přesycení povrchové vody metanem. Metanem je přesycena většina vodních toků a k výjimce může docházet u některých toků prvního řádu s typicky skalnatým dnem, u kterých je koncentrace metanu v rovnováze s atmosférou (Lilley et al. 1995). Tento mechanismus může být hlavním faktorem přesunu metanu z povrchové vody do atmosféry (de Angelis & Scranton 1993).

Emise jsou ovlivňovány hlavně koncentračním gradientem v prostředí, transportními procesy a prouděním vody. Koncentrační rozdíly nastávají při změně teploty a salinity nebo při produkci a spotřebě plynů biologickými a chemickými procesy (MacIntyre et al. 1995).

Přenosovou rychlost může redukovat i přítomnost hydrofobních organických látek. Některé studie dokázali, že i přírodě blízké vody mají dost povrchového organického materiálu k redukcí přenosové rychlosti (Asher & Pankow 1989). Oxidace metanu rostlinnými společenstvy může redukovat potenciální emise metanu až o 97 % (Frenzel & Karofeld 2000).

V rychle proudících částech toku dochází ke zvýšeným emisím naakumulovaného metanu a tento únik je kompenzován v pomalu proudících částech toku (Lilley et al. 1995). V mělkých potocích a řekách dochází k turbulenci v povrchové vrstvičce i díky tření proudící vody o dno (Owens et al. 1964).

Množství metanu emitovaného z povrchové vody do atmosféry lze určit na základě přímých měření pomocí plovoucích komor (viz kapitola 5.6.) nebo na základě výpočtu (Lilley et al. 1995; MacIntyre et al. 1995). Difuzní tok metanu z hladiny povrchové vody do atmosféry lze vypočítat jako

$$F = k (C_m - C_e)$$

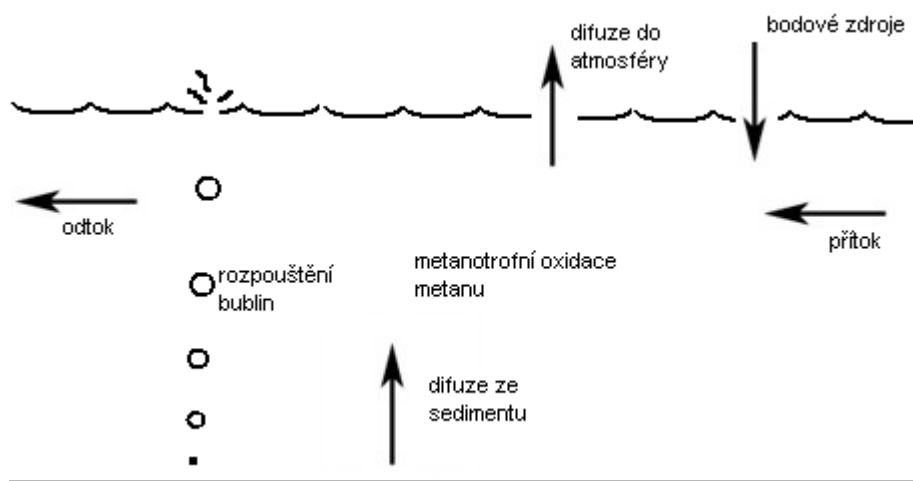
kde F je difuzní tok metanu ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{s}$), C_m je koncentrace metanu naměřená v povrchové vodě (mg/m^3), C_e je koncentrace metanu v atmosféře (mg/m^3). k je koeficient rychlosti přenosu plynu.

Tato hodnota závisí na modelu použitým pro definování koeficientu k . Pro tekoucí vody se stává důležitějším zdrojem turbulence říční dno namísto větrných vlivů.

Pro proudící toky tak můžeme užít „eddy cell“ model, který rozvinuli Lamont & Scott (1970), nebo „large eddy model“ dle Fortescue & Pearson (1967) (Lilley et al. 1995).

Je složité přesně odhadnout podíl emisí metanu z vodních toků v globálním měřítku, nicméně navzdory vysokému přesycení se tato prostředí jeví pravděpodobně jako méně významný zdroj zátěže. Je to díky relativně malému povrchu toků ve srovnání s plochou okolního světa (de Angelis & Scranton 1993).

Výše popsané procesy ovlivňující koloběh metanu ve vodním prostředí lze vyjádřit jednoduchým schématem (viz Obr. 1).



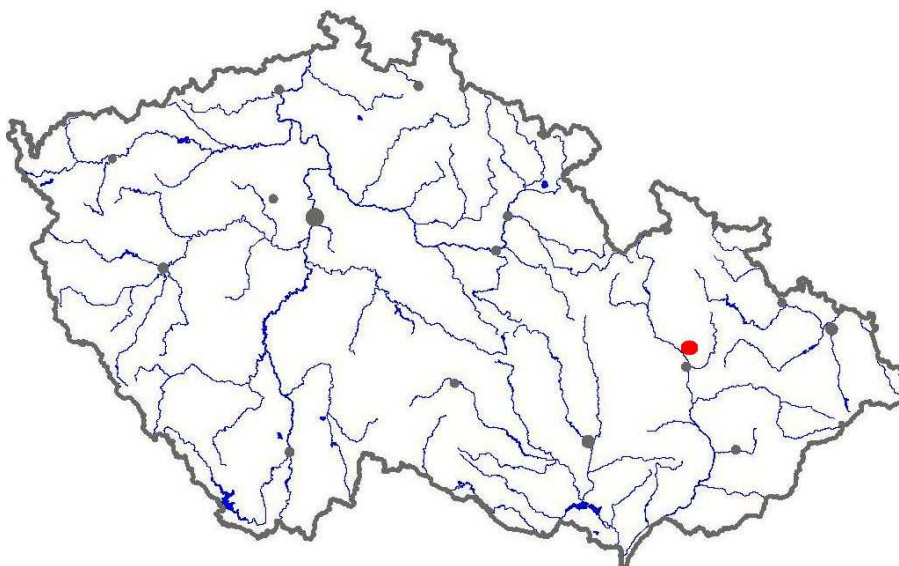
Obr. 1: Koloběh metanu ve vodním toku. Zdroje CH_4 : přítok, difuze ze sedimentu, rozpouštění bublin, bodové zdroje. Propady CH_4 : odtok, metanotrofní oxidace metanu, difuze do atmosféry (upraveno podle de Angelis & Scranton 1993).

4. CHARAKTERISTIKA LOKALITY

Měření bylo prováděno na malém nížinném toku Sítka, (zvaném též Huzovka). Sítka je tokem druhého řádu. Pramení v Bruntálské vrchovině v Nížkém Jeseníku přibližně 2,5 km západně od obce Ryžoviště a ústí do vodního toku Oskava asi 1 km východně od obce Chomoutov. Oskava se dále vtéká asi 0,5 km od soutoku se Sítkou do řeky Moravy.

Plocha povodí je 118,81 km² a délka toku je 35 km. Významnými přítoky jsou Veverský potok, Arnoltický potok, Březina a Grygava. Průtok během roku výrazně kolísá s maximem v zimních a jarních měsících a minimem během letního období.

Studovaná lokalita se nachází přibližně 50 m proti proudu od silničního mostu na silnici spojující obci Benátky s obcí Štarnov (49°40'34'' s.š., 17°14'50'' v.d.). Lokalita leží v nadmořské výšce 225 m n. m. a tok zde přirozeně meandruje v intenzivně obhospodařované zemědělské krajině. Břehová vegetace je složena převážně z olše (*Alnus glutinosa*), vrby (*Salix sp.*) a jasanu (*Fraxinus excelsior*). Šířka toku zde kolísá mezi čtyřmi až šesti metry. Dno není pokryto vegetací a je tvořeno převážně písčítým (velikost zrn = 0,063 – 2 mm) až písčito-jílovitým (velikost zrn jílovité frakce < 0,002 mm) substrátem.



Obr. 2: Vyznačení lokality v rámci ČR. Lokalita je označena červenou tečkou, (www.zemepis.com, Zeměpis.com, (2002-2011).

5. METODIKA

Měření byla prováděna v letním období, a to od června do října 2010. Analýza dat byla provedena použitím programu NCSS 2007. Popis a charakteristika použitých metod jsou sestaveny na základě následujících zdrojů: Stocker & Williams (1972); De Angelis & Scranton (1993); Sansone et al. (1998); Duchemin et al. (1999); Hill (1999); Rulík et al. (2000); Hlaváčová et al. (2005); Hlaváčová et al. (2006); Silvennoinen et al. (2008); Deborde et al. (2010).

5. 1. Stanovení metanogenního potenciálu

Potenciální produkce metanu je definována jako schopnost mikrobiálního společenstva sedimentu produkovat metan při anaerobních inkubacích *ex situ* a je stanovována inkubací sedimentu bez přídavku nebo po přídavku acetátu nebo jiného substrátu metanogenů.

Inkubace je prováděna v tmavých lahvích 250 ml se speciálními šroubovacími uzávěry (Mininert Valves), umožňujícími opakovaný odběr plynu z headspace láhve.

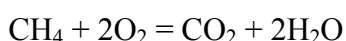
Do lahví se vkládá 100 g vlhkého sedimentu, sediment je pak zalit obohacenými roztoky nebo destilovanou vodou. Jako uhlíkatý substrát slouží acetát ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (použitá koncentrace byla cca 100 mg C na 1 lahev). Lahve s roztokem acetátů se nechávají po 5 min probublávat dusíkem (N_2). Objem headspace je udržován $\pm 20 \text{ cm}^3$ (20 ml).

Inkubace probíhá při 20°C po dobu 72 hodin, podvzorky headspace jsou analyzovány na plynovém chromatografu každých 24 hodin. Po ukončení inkubace byl každý vzorek sedimentu vysušen a zvážen. Sušina hmotnosti byla následně použita pro výpočet potenciální produkce metanu.

Produkce metanu v lahvích byla vypočtena z rozdílu mezi počátečním a finálním množstvím metanu ve sklenici a přepočtena na 1 kg suché hmotnosti sedimentu (hmotnost sedimentu po vysušení = dry weight, DW) za 1 den ($\mu\text{g}/\text{kg DW}/\text{d}$).

5. 2. Stanovení metanotrofní aktivity

Spotřeba metanu určuje schopnost mikrobiálního společenstva sedimentu oxidovat metan. Do skleněných lahví o objemu 250 ml se vloží 100 g vlhkého sedimentu a následně se doplní metan skrz šroubovací vzduchotěsný uzávěr (Mininert Valves) pomocí sterilní stříkačky. Množství metanu v headspace skleněných lahví by mělo dosahovat koncentrace 10 % metanu a 90 % vzduchu, přičemž jeden mol metanu a dva moly kyslíku jsou dobrým poměrem pro oxidaci metanu podle rovnice:



Inkubace probíhá při 20 °C po dobu 72 hodin, subvzorky headspace jsou odebírány stříkačkou po 24 hodinách, v závislosti na míře spotřeby metanu, a následně analyzovány na plynovém chromatografu. Po ukončení inkubace se každý vzorek sedimentu vysuší a zváží a následně se použije pro výpočet potenciální spotřeby metanu. Spotřeba metanu v lahvích je vypočtena z rozdílu mezi počátečním a finálním množstvím metanu ve sklenici a přepočtena na 1 kg suché hmotnosti sedimentu (DW) za 1 den ($\mu\text{g}/\text{kg DW}/\text{d}$).

5. 3. Odběr vzorků pro stanovení metanogenního potenciálu a metanotrofní aktivity

Stanovení metanogenního potenciálu a metanotrofní aktivity bylo provedeno jednak ve vertikálním profilu sedimentu, jednak v odlišných zrnitostních frakcích sedimentu. Vzorky sedimentu pro měření v různých zrnitostních frakcích byly odebrány lopatkou z horní vrstvy dna (hloubka sedimentu 0-10cm) a přesety na granulometrických sítích o velikosti otvorů 1 mm, 3 mm a 6 mm. Byly tak získány 3 různé vzorky o velikosti zrn < 1 mm, < 3 mm a < 6 mm, které pak byly inkubovány způsobem popsaným v kapitolách 5.1. a 5.2. Odběr materiálu pro stanovení metanogenního potenciálu a metanotrofní aktivity u různých frakcí zrn proběhl v září 2010. Od každé velikostní frakce byly inkubovány vždy 3 vzorky.

Vzorky sedimentu pro měření metanogenního potenciálu a metanotrofní aktivity ve vertikálním profilu dna byly odebírány až do hloubky 60 cm pomocí namražovací

sondy („freeze-core“) (Příloha 1). Výhodou této metody je, že umožňuje získat vzorky sedimentu současně z povrchové i hlubší podpovrchové vrstvy a tím získat údaje o sedimentu a dalších sledovaných parametrech v různých hloubkách v rámci jednoho odběru. Namrazovací sonda se skládá z kovové trubice, do které se lije zmrazovací látky (např. tekutý dusík), pomocí nichž dosáhneme namražení sedimentu (tzn. vzorku) k povrchu sondy. Sonda je zaražena do požadované hloubky v říčním dně pomocí palice. Do sondy bylo nalito přibližně 6-7 l tekutého dusíku. K vytažení sondy s namraženým vzorkem byl použit čtyřnohý stojan opatřený kladkou a řetězem. Samotné lití a příprava kladky trvá několik minut, což stačí k tomu, aby došlo k přimrznutí dostatečného množství sedimentu ke kovové trubici. Avšak množství materiálu, který přimrzne k sondě, závisí na více faktorech. Roli hraje hlavně teplota povrchové vody v toku, velikost částic substrátu a především porozita sedimentu, čili množství vody v intersticiálních prostorech. K omezení vlivu teploty povrchové vody byl použit molitanový obal na část kovové trubice, jež byla vystavena vlivu proudící vody. V případě nedostatečného namražení je možnost použít většího množství zmrazovacího média.

Po vytažení sondy byly odebrané vzorky odděleny zvlášť pro každých 10 cm a tím byly získány vzorky sedimentu z šesti různých hloubek, a to pro hloubku 0 až 10 cm, 10 až 20 cm, 20 až 30 cm, 30 až 40 cm, 40 až 50 cm, 50 až 60 cm. Vzorky sedimentu z jednotlivých hloubek sedimentu pak byly přesety na granulometrických sítích o velikosti otvorů 2 mm a inkubovány způsobem popsáním v kapitolách 5.1. a 5.2. Odběr materiálu pro stanovení metanogenního potenciálu a metanotrofní aktivity v různých hloubkách sedimentu proběhl v říjnu 2010. Z každé hloubky byly inkubovány 2 vzorky.

5. 4. Koncentrace metanu a kyslíku v intersticiální vodě

Intersticiální voda byla odebrána z hyporheické zóny náhodně v korytě toku na sledované lokalitě. Odběry intersticiální vody proběhly ve vertikálním profilu za účelem sledování variability koncentrace metanu s hloubkou sedimentu. Do sedimentu byla v pěti různých hloubkách, a to v hloubce 10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm a 50 cm, zatlačena kovová sonda. Dutou výplň kovové sondy pak byl do dna umístěn tzv. minipiezometr (Příloha 2 a 3).

Vzorky intersticiální vody byly odebrány pomocí polypropylenové stříkačky o objemu 100 ml, napojené na hadičku druhým koncem umístěnou na dně minipiezometru. Část vody je nejprve odčerpána a až poté se intersticiální voda použije na vypláchnutí vialek o objemu 40 ml, které jsou následně odebranou vodou naplněny. Vialky byly uzavřeny uzávěry s PTFE silikonovými septy. Odběr proběhl v září 2010 a byly odebrány 2 vzorky z každé hloubky.

Zároveň byla pro stejné hloubky změřena koncentrace rozpuštěného kyslíku pomocí přenosného přístroje Hanna HI 9828 pH/ORP/EC/DO metr. Toto měření proběhlo ve stejnou dobu jako odběr vzorků intersticiální vody a pro každou hloubku byly získány 2 údaje o koncentraci rozpuštěného kyslíku v intersticiální vodě.

5. 5. Měření toků metanu ze sedimentu do povrchové vody

Pro měření difúzního toku plynů ze sedimentu vodního toku do povrchové vody byla použita metoda vespuďu otevřených statických komor umístěných na dně toku. Jedná se o uzavřené plexisklové komory s povrchovou vodou uzavřenou uvnitř komory, které mají vespuďu otvor ohraničující určitou plochu dna (Příloha 4). Komora má objem 2,6 l a pokrývá plochu dna o velikosti 0,0154 m². Skrz horní stěnu komory je umístěn kovový ventil s nasazenou pryžovou hadičkou, která umožňuje odběr vody z vnitřního prostoru. Komory jsou umístěny na dno toku, zajištěny proti odplavení 4 nerezovými hřeby (délka 20 cm) a ponechány určitou dobu tak, aby do komory mohly na rozhraní sediment-voda difúzí pronikat sledované plyny. Optimální doba inkubace komory na povrchu sedimentu byla 24 hodin. Po uplynutí doby inkubace se skrz pryžovou hadičku odebral z komory vzorek vody pomocí plynotěsné stříkačky a byl přečerpán do skleněné vialky o objemu 40 ml, která byla předem stejnou vodou vypláchnuta. Poté byla vialka zavřena šroubovým uzávěrem s PTFE/silikonovým septem. Současně byl před započítím inkubace odebrán vzorek pro určení počátečních koncentrací plynu ve vodě uvnitř komory. Měření probíhalo ve dvou termínech, a to v červenci a září 2010. Vždy bylo na dno lokality náhodně rozmístěno 7 bentických komor. Koncentrace metanu byla stanovena pomocí plynové chromatografie.

Výpočet množství (emise) unikajícího plynu (μg nebo mg) z jednotky plochy dna (m²) za jednotku času (den) byl proveden na základě zjištěných koncentrací plynů před a po inkubaci, objemu vnitřního prostoru komory, doby inkubace a plochy dna,

ze které unikál plyn. Denní tok sledovaného plynu z metru čtverečného sedimentu lze vypočítat pomocí následující rovnice:

$$F = [(c_I - c_R) \times V \times 24 / t \times 1000] / p$$

kde F je tok plynu v $\text{mg/m}^2/\text{den}$, c_I je koncentrace sledovaného plynu ve vzorku odebraném z komory po inkubační době v mg/l , c_R je počáteční koncentrace sledovaného plynu povrchové vody v mg/l , V je objem komory v litrech, t je doba inkubace komory v hodinách, p je plocha dna v m^2 .

5. 6. Měření emisí metanu z vodního prostředí do atmosféry

Pro měření emisí plynů z vodní hladiny do atmosféry byla použita metoda vespuđu otevřených statických komor plovoucích na hladině. Jedná se o uzavřené polyetylenové komory nasazené na pěnový plovák, ve kterém je kruhový otvor uzavírající určitou plochu hladiny vody (Příloha 5). Komora plováku má objem 3,1 l a pokrývá plochu hladina o velikosti $0,024 \text{ m}^2$. Do horní stěny komory je umístěna pryžová zátka, která umožňuje pozdější odběr plynů.

Měření probíhalo v červnu 2010. Plováky s komorou byly umístěny na hladinu vody, zajištěny proti odplavení. Na hladinu vody ve studované lokalitě bylo vždy náhodně rozmístěno 24 plováků (Příloha 6). Vzorky byly odebírány současně ze tří plováků po uplynutí dané inkubační doby. Pro odběry vzorků headspace bylo zvoleno 8 různých inkubačních časů, tj. jednotlivé odběry byly prováděny po 0,5 hod., 1 hod., 1,5 hod., 2 hod., 3 hod., 4 hod., 5 hod. a 6 hod. Rozdílné doby trvání inkubace umožnily sledování vývoje koncentrace metanu v komoře v průběhu času. Za předpokladu, že nárůst koncentrace metanu v headspace komor s rostoucí dobou inkubace má lineární charakter, pak pro měření emisí metanu z hladiny vodního toku byla akceptovatelná hodnota determinačního koeficientu lineární regrese $> 0,9$ a korelačního koeficientu $> 0,95$.

Po uplynutí doby inkubace je jehlou perforována pryžová zátka a z vnitřku komory (headspace) je do plynotěsné stříkačky o objemu 100 ml odebrán vzorek plynu. Po nasátí vzorku plynu byla plynotěsná stříkačka utěsněna pryžovou zátkou. Takto byl vzorek plynu uchován až do chemického rozboru. Během měření byla také

zaznamenávána teplota vody a okolního vzduchu, a to před započítáním inkubace, po 3 hodinách a po ukončení inkubace. Současně byl před započítáním inkubace odebrán vzorek okolního vzduchu pro určení počátečních hodnot plynu. Koncentrace sledovaných plynů je stanovena pomocí plynové chromatografie.

Výpočet množství (emise) unikajícího plynu (μg nebo mg) z jednotky hladiny (m^2) za jednotku času (den nebo rok) byl proveden na základě zjištěných koncentrací plynů před a po inkubaci, objemu vnitřního prostoru komory, doby inkubace a plochy hladiny, ze které emitoval plyn (tj. velikost otvoru v plováku). Denní tok sledovaného plynu z metru čtverečného vodní hladiny lze vypočítat pomocí následující rovnice:

$$F = [(c_I - c_R) \times V \times 24 / t \times 1000] / p$$

kde F je tok plynu v $\text{mg}/\text{m}^2/\text{den}$, c_I je koncentrace sledovaného plynu v plynovém vzorku odebraného z vnitřku komory po inkubační době v $\mu\text{g}/\text{l}$, c_R je koncentrace sledovaného plynu v referenčním plynovém vzorku okolního vzduchu v $\mu\text{g}/\text{l}$, V je objem komory v litrech, t je doba inkubace polyetylenové komory v hodinách, p je plocha hladiny ze které emitoval metan přepočtená na m^2 .

5. 7. Koncentrace metanu v povrchové vodě a chemická analýza vzorků

Vzorky povrchové vody byly na lokalitě odebírány zhruba 5 až 10 cm pod úrovní vodní hladiny. Povrchová voda byla odebrána do skleněných vialek o objemu 40 ml. Vialky byly nejprve dvakrát vypláchnuty odebíranou vodou a poté naplněny vzorkem pro analýzu. Okamžitě po odebrání vzorku byly vialky uzavřeny šroubovými uzávěry s PTEF silikonovými septy, které zabraňují úniku plynů.

Stanovení koncentrací metanu ve vzorcích vody a plynu provedl pracovník na Katedře analytické chemie Univerzity Palackého. Po převezení vzorků vody do laboratoře bylo 10 ml vody nahrazeno umělou atmosférou (N_2) a vialky byly protřepávány, aby mohlo dojít k ustavení ekvilibria mezi vodní a plynovou fází. Metan byl analyzován vstříknutím 2 ml plynu z headspace vialek nebo polypropylenových plynotěsných stříkaček pomocí skleněné plynotěsné stříkačky do plynového chromatografu. Pro určení koncentrace metanu v plynových vzorcích a ve vzorcích z povrchových vod byl použit plynový chromatograf CHROM 5 vybavený

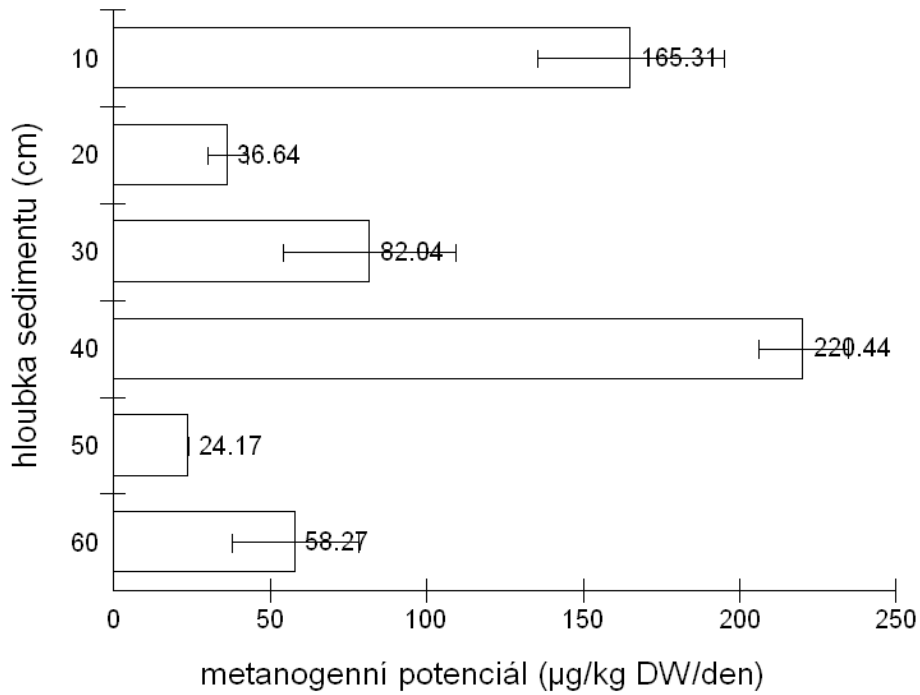
FID detektorem (detekční limit 1 $\mu\text{g/l}$) a 1,2 PORAPAK Q kolonou (i. d. 1,8 mm), s dusíkem jako nosným plynem. Koncentrace metanu byly stanoveny v $\mu\text{g/l}$.

6. VÝSLEDKY

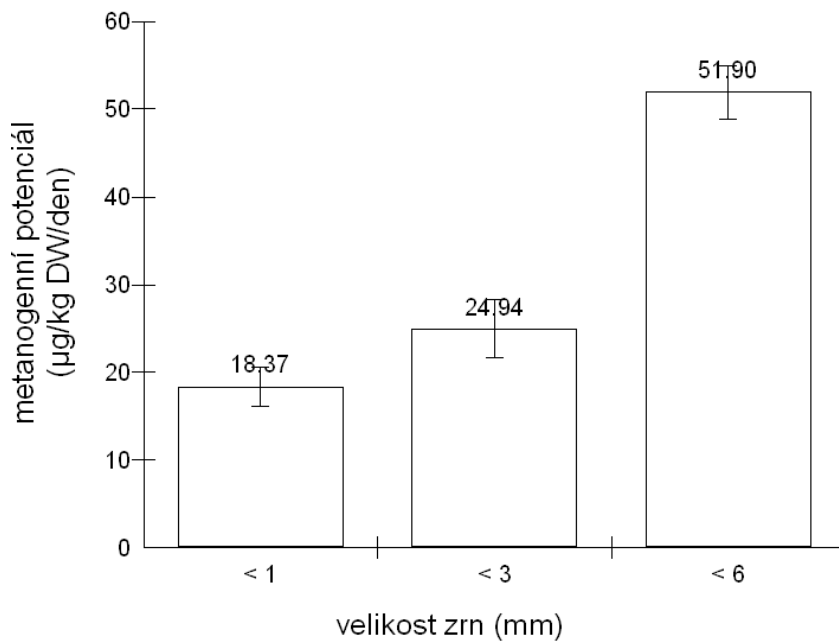
6.1. Metanogenní potenciál v odlišných hloubkách a zrnitostních frakcích sedimentu

Metanogenní potenciál zjišťovaný pro odlišné hloubky sedimentu se pohyboval v rozsahu od 24,12 do 249,10 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($n = 11$). Celková průměrná hodnota metanogenního potenciálu pro data z různých hloubek sedimentu byla 104,51 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($SE \pm 25,89 \mu\text{g/kg DW/den}$). Průměrné hodnoty metanogenního potenciálu v jednotlivých hloubkách znázorňuje Obr. 3. Výsledky testování lineární závislosti metanogenního potenciálu na hloubce sedimentu indikují, že tato závislost není signifikantní. To značí převážný podíl jiných faktorů na naměřené hodnoty metanogenního potenciálu v různých hloubkách sedimentu.

Metanogenní potenciál měřený pro různé velikosti zrn sedimentu se pohyboval v rozsahu od 9,82 do 61,97 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($n = 9$). Celková průměrná hodnota metanogenního potenciálu pro data z různých velikostí zrn sedimentu byla 31,74 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($SE \pm 5,89 \mu\text{g/kg DW/den}$). Průměrné hodnoty metanogenního potenciálu pro různé velikosti zrn sedimentu znázorňuje Obr. 4. Průměrné hodnoty metanotrofního potenciálu naměřené u zrn sedimentu s velikostí $< 1 \text{ mm}$ a $< 3 \text{ mm}$ nejsou od sebe průkazně odlišné, zatímco pro velikost zrn $< 6 \text{ mm}$ je průměr naměřených hodnot metanotrofního potenciálu signifikantně vyšší než u zrn s velikostí $< 1 \text{ mm}$ a $< 3 \text{ mm}$ (ANOVA, $P = 0,014$).



Obr. 3: Metanogenní potenciál ve vertikálním profilu sedimentu. Jsou uvedeny průměrné hodnoty metanogenního potenciálu. Chybové úsečky vyjadřují střední chyby průměru.

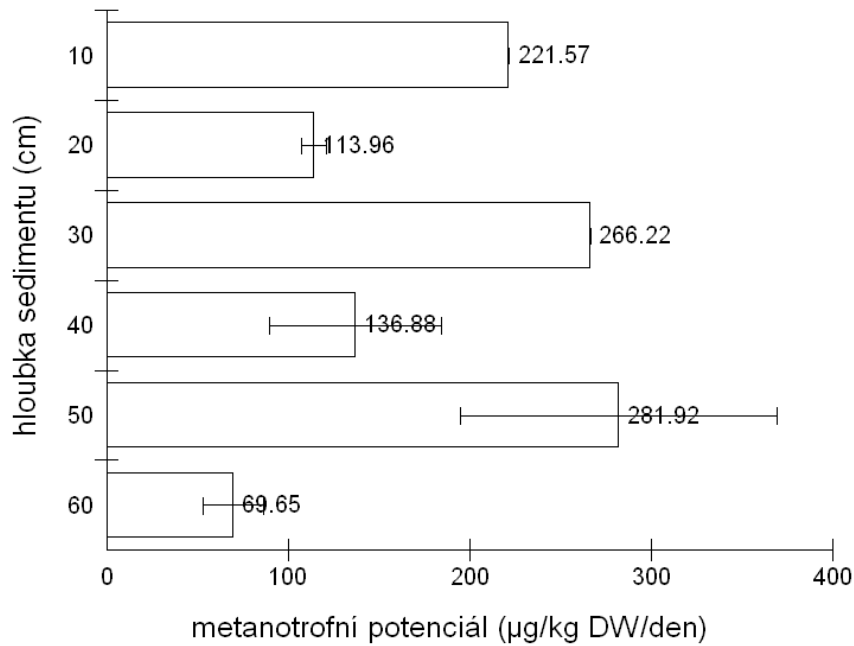


Obr. 4: Metanogenní potenciál odlišných zrnitostních frakcí sedimentu. Jsou uvedeny průměrné hodnoty metanogenního potenciálu. Chybové úsečky vyjadřují střední chyby průměru.

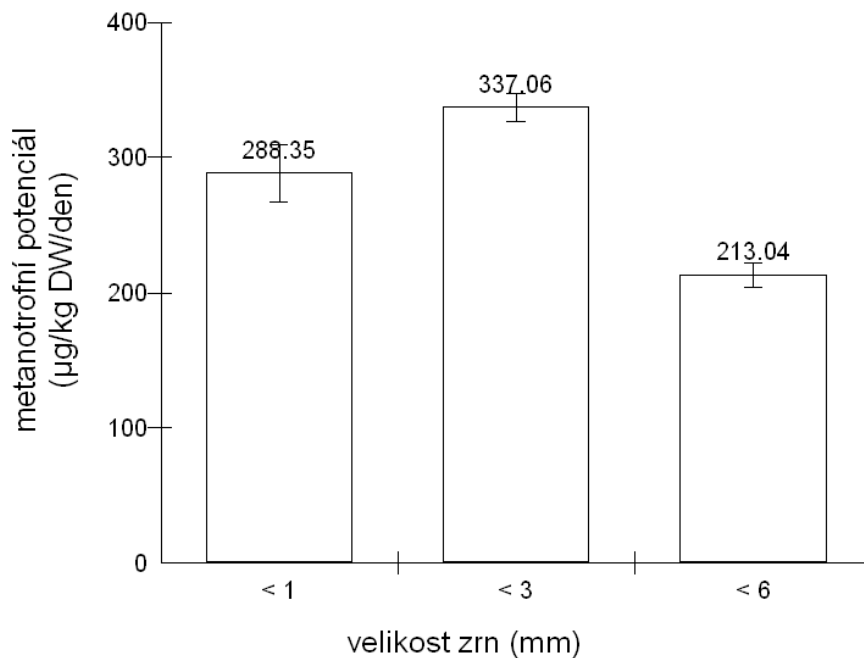
6.2. Metanotrofní potenciál v odlišných hloubkách a zrnitostních frakcích sedimentu

Metanotrofní potenciál zjišťovaný pro odlišné hloubky sedimentu se pohyboval v rozsahu od 36,02 do 456,21 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($n = 10$). Celková průměrná hodnota metanotrofního potenciálu pro data z různých hloubek sedimentu byla 169,26 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($SE \pm 40,39 \mu\text{g/kg DW/den}$). Průměrné hodnoty metanotrofního potenciálu v jednotlivých hloubkách znázorňuje Obr. 5. Výsledky testování lineární závislosti metanotrofního potenciálu na hloubce sedimentu indikují, že tato závislost není signifikantní. To značí převážný podíl jiných faktorů na naměřené hodnoty metanotrofního potenciálu v různých hloubkách sedimentu.

Metanotrofní potenciál měřený pro různé velikosti zrn sedimentu se pohyboval v rozsahu od 179,56 do 373,71 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($n = 9$). Celková průměrná hodnota metanotrofního potenciálu pro data z různých velikostí zrn sedimentu byla 279,49 $\mu\text{g/kg DW/den}$ ($SE \pm 23,23 \mu\text{g/kg DW/den}$). Průměrné hodnoty metanotrofního potenciálu pro různé velikosti zrn sedimentu znázorňuje Obr. 6. Při srovnání průměrných hodnot metanotrofního potenciálu odlišných zrnitostních frakcí sedimentu nebyl mezi nimi na 5% hladině významnosti nalezen signifikantní rozdíl (ANOVA, $P = 0,063$).



Obr. 5: Metanotrofní potenciál ve vertikálním profilu sedimentu. Jsou uvedeny průměrné hodnoty metanogenního potenciálu. Chybové úsečky vyjadřují střední chyby průměru.

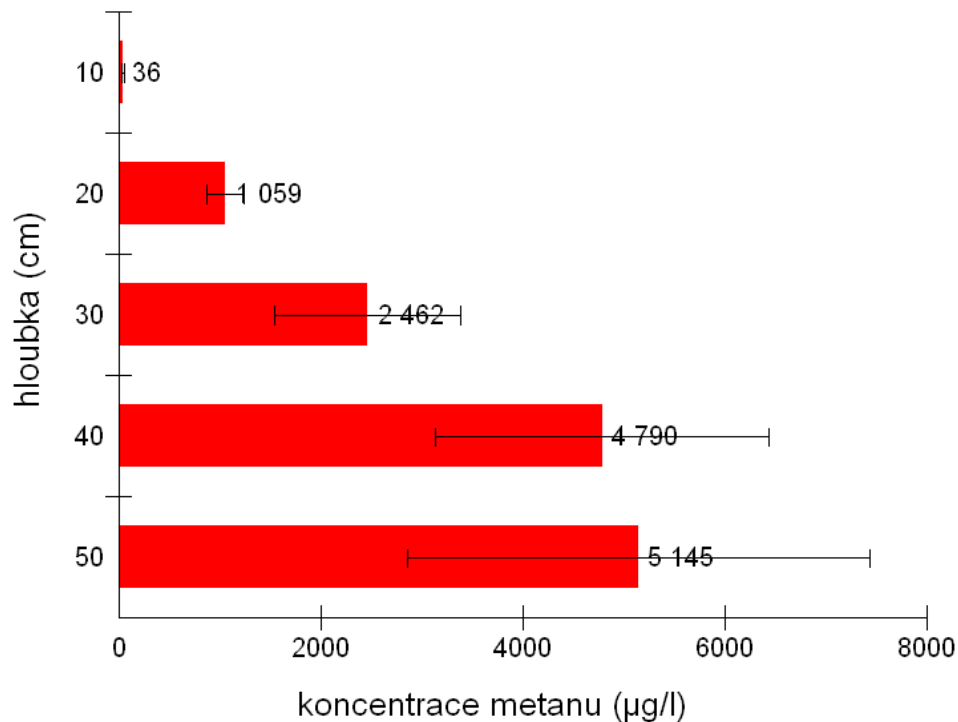


Obr. 6: Metanotrofní potenciál odlišných zrnitostních frakcí sedimentu. Jsou uvedeny průměrné hodnoty metanotrofního potenciálu. Chybové úsečky vyjadřují střední chyby průměru.

6.3. Koncentrace metanu v intersticiální vodě ve vertikálním profilu a v povrchové vodě

Koncentrace CH₄ v povrchové vodě se v září (období odběru intersticiální vody) pohybovaly v rozmezí 5,5 až 6,9 µg/l (n = 7).

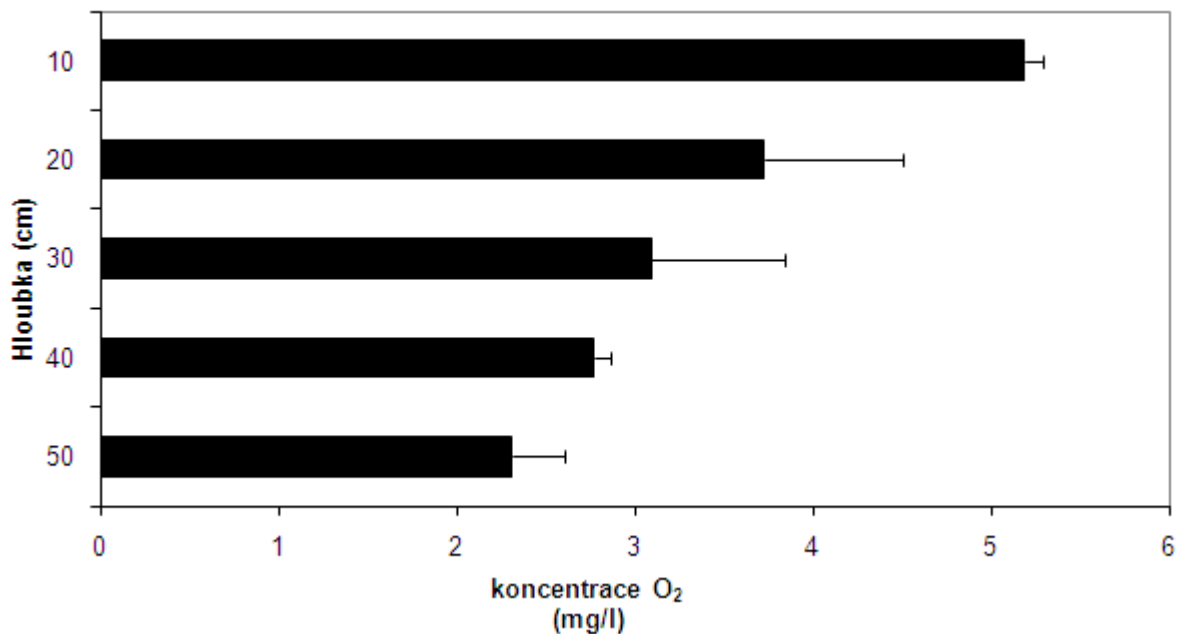
Koncentrace CH₄ v intersticiální vodě se pohybovaly v rozmezí 16,5 až 9730 µg/l (n = 10). Průměrná koncentrace CH₄ v intersticiální vodě byla 2698 µg/l (SE ± 1112,42 µg/l). Průměrné hodnoty koncentrací CH₄ v intersticiální vodě v jednotlivých hloubkách společně se středními chybami průměru znázorňuje Obr. 7, na kterém můžeme pozorovat signifikantní růst koncentrace metanu v intersticiální vodě se zvyšující se hloubkou ($r^2 = 0,96$; P = 0,003).



Obr. 7: Vertikální profil koncentrace CH₄ v intersticiální vodě. V grafu jsou uvedeny průměrné hodnoty koncentrací CH₄ pro jednotlivé hloubky. Chybové úsečky vyjadřují střední chyby průměru.

6.4. Vertikální distribuce kyslíku v intersticiální vodě

Koncentrace O_2 v intersticiální vodě se pohybovaly v rozmezí 2,1 až 5,26 mg/l ($n = 10$). Průměrné hodnoty koncentrací O_2 v intersticiální vodě v jednotlivých hloubkách společně se směrodatnými odchylkami znázorňuje Obr. 8. Výsledky testování lineární regrese dokazují signifikantní pokles koncentrace O_2 v intersticiální vodě se zvyšující se hloubkou sedimentu ($r^2 = 0,90$; $P = 0,013$).



Obr. 8: Vertikální profil koncentrace O_2 v intersticiální vodě. V grafu jsou uvedeny průměrné hodnoty koncentrací O_2 pro jednotlivé hloubky. Chybové úsečky vyjadřují směrodatné odchylky.

6.4. Tok metanu ze sedimentu do povrchové vody

Celkem bylo odebráno 14 vzorků ve dvou měřeních. Z toho pozitivní tok metanu byl pozorován u 6 vzorků, a tak může být na základě provedení měření sediment označen za zdroj metanu do povrchové vody. K úbytku metanu v komoře po inkubační době došlo u 5 vzorků a ke změně v koncentraci nedošlo u 3 vzorků. Průměrné koncentrace metanu v povrchové vodě a průměrné pozitivní toky metanu i se středními chybami průměru a rozsahy hodnot jsou uvedeny v Tabulce 1.

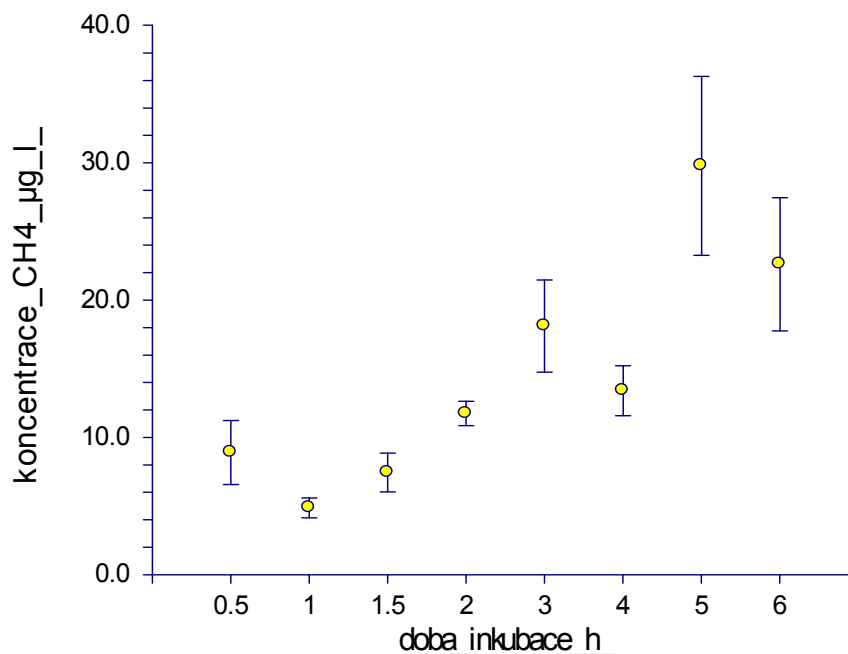
Tabulka 1: Výsledky měření bentických toků metanu. Jsou uvedeny průměrné hodnoty \pm SE, rozsah hodnot je uveden v závorkách.

Termín měření	Koncentrace CH ₄ v povrchové vodě (μg/l)	Pozitivní toky μg/m ² /den
Červenec 2010	9,9 \pm 0,28 (9,3-11,5)	0,32 \pm 0,14 (0,14-0,59)
Září 2010	6,24 \pm 0,16 (5,5-6,9)	0,04 \pm 0,02 (0,02-0,08)

6.5. Optimalizace doby měření emisí metanu z hladiny vodního toku

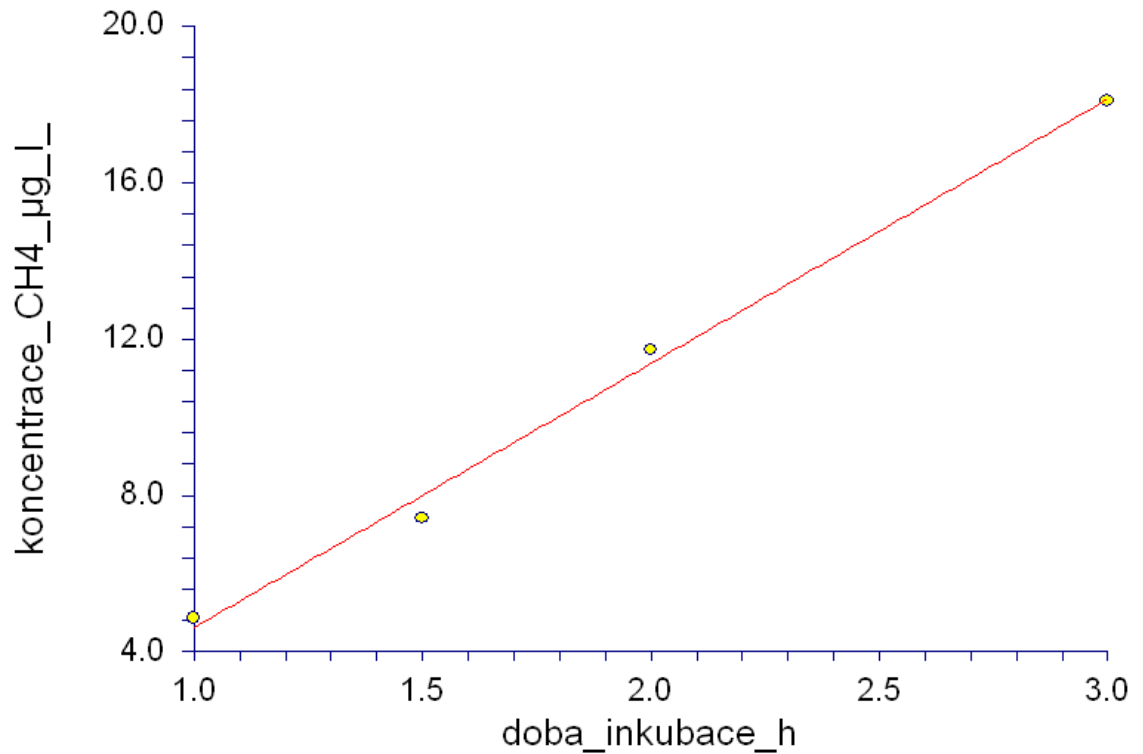
V rozmezí délek měření emisí metanu provedených v experimentu a k nim vztahujících se hodnot koncentrací metanu v komoře měřícího zařízení byla hledána taková doba inkubace, jež by odpovídala hodnotám determinačního a korelačního koeficientu lineární regrese ($r^2 > 0,9$; $r > 0,95$) uvedeným již výše v kapitole 5.6.

Obr. 9 znázorňuje průměrné koncentrace metanu naměřené v komoře měřícího zařízení v jednotlivých délkách inkubace. Naměřené koncentrace metanu se pohybovaly v rozmezí 3,9 až 40 μg/l (n = 24).



Obr. 9: Průměrné koncentrace CH₄ (μg/l) v headspace komory při různých délkách inkubace (h). Chybovými úsečkami jsou v grafu znázorněny střední chyby průměrů.

Nejvhodnější dobou pro odběr vzorků metanu se jevil úsek mezi 1. a 3. hodinou trvání inkubační doby, což vyjadřuje Obr. 10. V průběhu těchto inkubačních dob sledované koeficienty dosahovaly akceptovatelných hodnot ($r^2 = 0,99$; $r = 0,99$; $P = 0,002$).



Obr. 10: Vztah mezi dobou inkubace (h) a koncentrací CH₄ (µg/l) v headspace komory mezi 1. a 3. hodinou měření.

7. DISKUSE

Ve všech zkoumaných hloubkách sedimentu i na různých velikostech zrn sedimentu jsme potvrdili metanotrofní a metanogenní aktivitu. Pozitivní koncentrace metanu byly naměřeny ve všech zkoumaných hloubkách intersticiální vody i v měření bentických toků ze sedimentu do povrchové vody a emisí do atmosféry, což potvrzuje účast těchto zkoumaných procesů na koloběhu metanu na zkoumané lokalitě. Získané výsledky přispívají k bližšímu pochopení těchto jednotlivých procesů na bilanci metanu v tocích.

Měření týkající se zjišťování míry metanogenní a metanotrofní aktivity v různých hloubkách sedimentu, ve kterých jsme pozorovali různorodé vysoké změny hodnot metanogenního a metanotrofního potenciálu v jednotlivých hloubkách, poukazují na vysokou heterogenitu tohoto prostředí. Vysokou nepravidelnost výskytu metanu v říčním sedimentu sledoval ve své studii i Gar'kusha et al. (2010). Nejvyšší naměřené hodnoty metanotrofního potenciálu ve vzorcích sedimentu z hloubky od 40 do 50 cm dokazují přítomnost vhodných podmínek pro oxidaci metanu nejen ve vrchních vrstvách sedimentu, ale i v hlubších vrstvách. Tomuto tvrzení odpovídají i výsledky měření koncentrací kyslíku v intersticiální vodě provedené za účelem určení vertikální distribuce koncentrací tohoto plynu. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v největší zkoumané hloubce (40 až 50 cm) nebyla nižší než 2,1 mg/l. Tato koncentrace by na základě údajů, které uvádí Jones et al. (1995), neměla být limitující pro respiraci v těchto zónách. Za nelimitující koncentrace rozpuštěného kyslíku považuje 2,0 mg/l i s tím, že výjimečně tyto koncentrace klesaly až na 1,3 mg/l. Výskyt vhodných podmínek pro oxidaci metanu v tak velkých hloubkách znamená výrazný rozdíl od oxidace metanu v sedimentech jezer. Například Kuivila et al. 1988 uvádí, že v sedimentech jezera je oxidace metanu omezena na horní vrstvu sedimentu o tloušťce 6 až 7 mm. Kuivila et al. (1988) také v souvislosti na významu limitujícího vlivu množství kyslíku uvádí, že spíše než koncentrace kyslíku se stává limitujícím faktorem nedostatečné množství metanu pro oxidaci metanotrofními bakteriemi. Předpokládáme, že vhodné podmínky pro metanotrofii ve větších hloubkách sedimentu představuje dostatečné množství metanu, biomasa metanotrofů a množství rozpuštěného kyslíku (cf. Segers 1997). Vzhledem k tomu, že se nacházíme ve sladkovodním ekosystému, nepředpokládáme zde průběh anaerobní oxidace (Zehnder & Brock 1980; Segers 1998),

kteřá je naopak běžná v mořském prostředí. Na místě měření nebereme v úvahu ani možné zvýšení oxidace metanu přítomností rostlin (Bosse & Frenzel 1997) z důvodu nepřítomnosti vegetačního krytu dna. Na druhou stranu může docházet ke zvýšené metanogenezi i v sedimentu s větším množstvím kyslíku díky existenci anoxických mikrozón (Deborde et al. 2010).

Metanogenní a metanotrofní potenciál souvisí i s velikostí zrn v jednotlivých hloubkách (de Angelis & Scranton 1993). V této práci jsme odebírali vzorky pro analýzu zrnitostních frakcí sedimentu z povrchové vrstvy dna (0 až 10 cm). Metanogenní potenciál sice dosahoval nejvyšších hodnot u částic s velikostí do 6 mm, ale podle výsledků je zřejmý vysoký podíl na těchto hodnotách metanogenního potenciálu u částic s velikostí do 1 mm a do 3 mm. V porovnání s dřívější prací prováděnou na toku Sitka (Hlaváčová et al. 2005) jsou hodnoty metanogenního potenciálu zjištěné v této práci několikrát menší, což může být mimo jiné způsobeno odběrem vzorku sedimentu z jiné hloubky (30 cm) pro danou zrnitostní frakci (< 3 mm) a také prováděním odběrů v jiné části roku. Metanotrofní potenciál dosahoval v porovnání s ostatními velikostmi zrn nejvyšších hodnot u částic sedimentu s velikostí do 3 mm a metanotrofní potenciál naměřený u částic do 1 mm dosahoval také vysokých hodnot, ale tento rozdíl nebyl signifikantně odlišný od metanotrofního potenciálu pro zrna s velikostí do 6 mm. Tyto výsledky i tak naznačují blízký vztah mezi naměřeným metanotrofním potenciálem a podílem zrn sedimentu s velikostí do 3 mm. Pro přesnější informace by však bylo vhodné provést analýzu tak, aby vybrané velikostní kategorie částic sedimentu byly rozděleny zvlášť (tzn. 0 až 1 mm, 1 až 3 mm, 3 až 6 mm). Závislost vysoké metanotrofní aktivity na jemných částicích sedimentu uvádí de Angelis & Scranton (1993) a vztah mezi největšími naměřenými koncentracemi metanu v říčním sedimentu a jemnějším sedimentem uvádí Gar'kusha et al. (2010).

U koncentrací metanu v intersticiální vodě, naměřených v rámci jednotlivých hloubek sedimentu, se vyskytuje relativně velká střední chyba průměru patrně z důvodu nízkého počtu odebraných vzorků v rozsahu dané hloubky, ale poměr mezi hloubkami zůstával stejný. Koncentraci metanu charakterizovanou vysokou vertikální a také prostorovou variabilitou potvrdili rovněž Deborde et al. (2010) nebo Gar'kusha et al. (2010). Ve výsledku můžeme pozorovat postupný nárůst koncentrací CH₄ v intersticiální vodě se zvyšující se odběrovou hloubkou. Nárůst koncentrací CH₄ je nejvíce patrný mezi první a druhou odběrovou hloubkou (tj. 0 až 10 cm a 10 až 20 cm),

kdy došlo téměř k 30-ti násobnému zvýšení koncentrace ve druhé odběrové hloubce. Tuto tendenci růstu koncentrace CH_4 si lze vysvětlit vhodnějšími podmínkami pro metanogenezi v hlubších částech sedimentu a pro metanotrofii v povrchových vrstvách sedimentu, což naznačují i koncentrace rozpuštěného kyslíku v intersticiální vodě, které mají tendenci klesat směrem s rostoucí hloubkou. Hodnoty koncentrací metanu v intersticiální vodě naměřené v této práci odpovídají rozsahem dřívějším měřením na toku Sitka (Hlaváčová 2000; Hlaváčová et al. 2005) s tím rozdílem, že uvedená předešlá měření byla prováděna v hloubce cca 30 cm, a tak jejich maximální hranice nedosahují tak vysokých hodnot jako v této práci v důsledku vysokých koncentrací metanu ve větší hloubce sedimentu (30 až 50 cm). V předešlé práci provedené ve stejné lokalitě zaměřené již i na větší hloubky sedimentu (Mach 2007) dosáhly zjištěné hodnoty koncentrací metanu v intersticiální vodě srovnatelného rozsahu jako v této práci.

S množstvím metanu v intersticiální vodě pak souvisí i difuzní toky ze sedimentu do povrchové vody. Na základě provedených měření je zřejmé, že difuzní tok metanu ze sedimentu se může podílet na obohacování povrchové vody metanem. V obou termínech měření těchto toků metanu byly naměřeny poměrně nízké hodnoty, což odpovídá i naměřeným koncentracím metanu v intersticiální vodě, které v povrchové vrstvě sedimentu (0 až 10 cm) byly již velmi nízké v porovnání s ostatními hloubkami. V horních vrstvách již dochází k vysoké metanotrofii a metanu tak prochází difuzí do povrchové vody výrazně nižší množství. Na zkoumané lokalitě není brán v úvahu ani únik metanu ze sedimentu formou ebulice z důvodu turbulentního charakteru toku Sitka ani únik prostřednictvím rostlin z důvodu absence vegetačního krytu. V této práci došlo k nespoteřování metanu a jeho pozitivním tokům do povrchové vody jen u necelé poloviny měření. Nízké hodnoty difuzních toků metanu ze sedimentu ve srovnání s produkcí metanu také naměřil Deborde et al. (2010), což vysvětluje vysokou účinností oxidace metanu v sedimentech. Únik metanu ze sedimentu do vody je tedy pravděpodobně omezen na místa průsaku s advektivním transportem (Deborde et al. 2010). Výsledky tak nasvědčují tomu, že ze sedimentu prochází do povrchové vody určité množství metanu, ale pro určení míry tohoto zdroje je nezbytné provést větší množství měření těchto toků v rozličných obdobích. Výše naměřených hodnot je v porovnání s některými pracemi ve stejném rozmezí (Sansone et al. 1998), ale většinou jsou tyto hodnoty výrazně nižší, což se ale odvíjí i od typu prostředí, ve kterém může být vyšší přísun organického materiálu či vyšší míra

anaerobního metabolismu. Například v deltě řeky Yangtze byly naměřeny průměrné hodnoty difuzních toků metanu ze sedimentu cca 20× vyšší než v této práci (Zhang et al. 2008). Zvolená doba inkubace 24 hodin by neměla mít vedlejší vliv na vývoj koncentrace metanu v komoře. Stejnou dobu měření použil například Sansone et al. (1998). Na základě pokusného měření po dobu 50 hodin, které provedl Rust (1993), koncentrace metanu uvnitř komory narůstala lineárně s časem ($r^2 = 0,969$). Při zjišťování výše emisí lze také využít přímo rovnice lineární regrese vytvořením lineární časové řady při odběru vzorků (Frenzel & Karofeld 2000, Deborde et al. 2010).

Pro měření emisí metanu z hladiny povrchové vody metodou plovoucích komor je vhodné znát optimální dobu inkubace pro odběr vzorků. Tato doba se liší z hlediska mnoha faktorů, a proto je vhodné provést tuto optimalizaci doby měření, která pak poslouží při následném měření hodnot emisí metanu do atmosféry. Odebíráním vzorků při méně vhodných časových intervalech může docházet k podhodnocování nebo naopak k nadhodnocování míry emisí metanu z hladiny vod do atmosféry. V této práci byla nejvhodnější dobou odběru vzorků metanu při měření pomocí použitých plováků určena v rozmezí první až třetí hodiny trvání inkubace. Pro toto rozmezí hodnot byl determinační koeficient lineární regrese roven hodnotě 0,99, a tak odpovídal obvykle užívaným hodnotám determinačního koeficientu v jiných výzkumech. Například Silvennoinen et al. (2008) považuje za akceptovatelnou výši $r^2 > 0,9$ a Deborde et al. (2010) užívá hodnot $r^2 > 0,85$. Často se také přímo užívá k určení emisí metanu lineární řady získané při odběru vzorků. Odběry jsou ovšem realizovány v intervalech několika minut (Silvennoinen et al. 2008, Deborde et al. 2010), což je nad rámec měření provedených v této práci. Metoda měření pomocí plovoucích komor je jednoduchá a odstraňuje mnoho nejistot výraznějších u výpočtů emisí pomocí rovnic (viz kapitola 3.5.), ale je nad rámec terénních možností měřit všechny parametry ovlivňující přenosovou rychlost. Nevýhodou této metody je, že se změní turbulence pod plovákem oproti okolní vodě, a to pravděpodobně změní i přenosové možnosti plynu. Houpající pohyby plováků mohou vytvářet proměny tlaku uvnitř komory, a to může mít vliv na rychlost přenosu plynu (MacIntyre et al. 1995). Metoda pomocí plovoucích komor se jeví vhodnější k měření v heterogenních prostředích a je běžně využívána pro určení emisí CH_4 z rozličných typů ekosystémů (Duchemin et al. 1999).

8. SOUHRN

Na základě provedených měření metanogenního a metanotrofního potenciálu ve vertikálním profilu sedimentu byla zaznamenána značná rozkolísanost těchto hodnot v jednotlivých hloubkách sedimentu, která může být způsobena heterogenitou prostředí a dynamikou zkoumaného vodního toku. Hodnoty metanogenního potenciálu měřeného u různých frakcí sedimentu dosahovaly signifikantně vyšších hodnot u zrn sedimentu s velikostí < 6 mm, zatímco hodnoty naměřeného metanotrofního potenciálu se prokazatelně u jednotlivých frakcí nelišily.

Koncentrace metanu v intersticiální vodě měřené ve vertikálním profilu sedimentu rostly lineárně s hloubkou sedimentu. Koncentrace metanu dosahovaly značně vysokých hodnot v největší zkoumané hloubce (40 až 50 cm) a v porovnání s tím dosahovaly nízkých hodnot při povrchu sedimentu (0 až 10 cm). Koncentrace kyslíku v intersticiální vodě, na rozdíl od metanu, s hloubkou sedimentu lineárně klesaly.

Byly naměřeny pozitivní difuzní toky metanu ze sedimentu do povrchové vody. Tyto toky dosahovaly v porovnání s koncentrací metanu v intersticiální vodě nízkých hodnot, přesto je však na základě tohoto měření zřejmé, že se sediment může podílet na obohacování povrchové vody metanem.

Podle výsledků měření koncentrací metanu v headspace plovoucích komor v časové řadě za účelem optimalizace doby měření emisí metanu z hladiny vodního toku byla jako nejvhodnější doba pro odběr vzorků stanovena 1. až 3. hodina měření.

9. LITERATURA

Althoff, F., Jugold, A. & Keppler, F. (2010): Methane formation by oxidation of ascorbic acid using iron minerals and hydrogen peroxide, *Chemosphere* 80: 286–292

Asher, W. & Pankow, J. F. (1989): Direct observation of concentration fluctuations close to a gas-liquid interface. *Chemical engineering science* 44 (6): 1451–1455

Atlas, R. & Bartha, R. (1998): *Microbial ecology: Fundamentals and applications*. 4th ed. Benjamin/Cummings Science Publishing, Menlo Park, California, 694 pp.

Baker, M. A., Dahm, C. N. & Vallet, H. M. (1999): Acetate retention and metabolism in the hyporheic zone of a mountain stream. *Limnol. Oceanogr.* 44(6): 1530–1539

Bosse, U. & Frenzel, P. (1997): Activity and distribution of methane-oxidizing bacteria in flooded rice soil microcosms and in rice plants (*Oryza sativa*). *Appl. Environ. Microbiol.* 63 (4): 1199–1207

Cicerone, R. J. & Oremland, R. S. (1988): Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles* 2 (4): 299–327

de Angelis, M. A. & Lilley, M. D. (1987): Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. *Limnol. Oceanogr.* 32: 716–722

de Angelis, M. A. & Scranton, M. I. (1993): Fate of methane in the Hudson River and Estuary. *Global Biogeochemical Cycles* 7 (3): 509–523

Deborde, J., Anschutz, P., Guérin, F., Poirier, D., Marty, D., Boucher, G., Thouzeau, G., Canton, M. & Abril, G. (2010): Methane sources, sinks and fluxes in a temperate tidal Lagoon: The Arcachon lagoon (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 89: 256–266

Delsontro, T., McGinnis, D. F., Sobek, S., Ostrovsky, I. & Wehrli, B. (2010): Extreme methane emissions from a miss hydropower reservoir: contribution from bubbling sediments, *Environ. Sci. Technol.* 44: 2419–2425

Dolfing, J. (1988): Acetogenesis. In: Segers, R. (1998). Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry* 41: 23–51

Duan, Z. & Mao, S. (2006): A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 3369–3386

Duchemin, E., Luccote, M. & Canuel, R. (1999): Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environ. Sci. Technol.* 33: 350–357

Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M. & Van Dorland, R. (2007): Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. & Miller, H. L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Fortescue, G. E. & Pearson, J. R. A. (1967): On gas absorption into a turbulent liquid. *Chem. Eng. Sci.* 22: 1163–1175

Frenzel, P. & Karofeld, E. (2000): CH₄ emission from a hollow-ridge complex in a raised bog: The role of CH₄ production and oxidation. *Biogeochemistry* 51: 91–112

Gar'kusha, D. N., Fedorov, Yu. A. & Khromov, M. I. (2010): Methane in the Water and Bottom Sediments of the Mouth Area of the Severnaya Dvina River (White Sea). *Oceanology* 50 (4): 498–512

- Gebert, J., Köthe, H. & Gröngröft, A. (2006): Prognosis of methane formation by river sediments. *J Soils & Sediments* 6 (2): 75–83
- Hill, M. T. R. (1999): A freeze-corer for simultaneous sampling of benthic macroinvertebrates and bed sediment from shallow stress. *Hydrobiologia* 412: 213–215
- Hlaváčová, E. (2000): Distribuce metanu a finálních elektronových akceptorů $\text{NO}_3^{-\text{I}}$ a $\text{SO}_4^{-\text{II}}$ v hyporheických sedimentech toku, Diplomová práce, PřF UP Olomouc
- Hlaváčová, E., Rulík M. & Čáp L. (2005): Anaerobic microbial metabolism in hyporheic sediment of a gravel bar in a small lowland stream. *River Res. Applic.* 21: 1003–1011
- Hlaváčová, E., Rulík, M., Čáp, L. & Mach, V. (2006): Greenhouse gas (CO_2 , CH_4 , N_2O) emissions to the atmosphere from a small lowland stream in Czech Republic. *Arch. Hydrobiol.* 165: 339–353
- Jones, J. B., Fisher, S. G. & Grimm N. B. (1995): Vertical hydrologic exchange and ecosystem metabolism in a Sonoran Desert stream. *Ecology* 76: 942–952
- Karl, D. M., Beversdorf, L., Björkman, J. M., Churh, M. J., Martinez, A. & DeLong, E. F. (2008): Aerobic production of methane in the sea. *Nature Geoscience* 1: 473–478
- Kuivila, K. M., Murray, J. W., Devol, A. H., Lindstrom, M. E. & Reimers, C. E. (1988): Methane cycling in the sediments of Lake Washington. *Limnol. Oceanogr.* 33: 571–581
- Lamont, J. C. & Scott, D. S. (1970): An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. *AIChE J.* 16: 513–519
- Lilley, M. D., de Angelis M. A. & Olson E. J. (1995): Methane concentrations and estimated fluxes from Pacific Northwest rivers. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 187–196

MacIntyre, S., Wanninkhof, R. & Chanton, J. P. (1995): Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. In: Matson, P. A. & Harris, R. C. (editors): Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water. Blackwell Science Ltd., Oxford, 52–97

Mach, V. (2007): Produkce skleníkových plynů (CO₂, CH₄, N₂O) Sitka, Diplomová práce, PřF UP Olomouc

Meulepas, R. J. W., Jagersma, Ch. G., Khadem, A. F., Stams, A. J. M. & Lens, P. N. L. (2010): Effect of methanogenic substrates on anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction by an anaerobic methanotrophic enrichment. *Appl Microbiol Biotechnol.* 87: 1499–1506

Owens, M., Edwards, R. W. & Gibbs, J. W. (1964): Some reaeration studies in stress. *International journal of air and water pollution* 8: 469–486

Rigby, M., Prinn, R. G., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Langenfelds, R. L., Huang, J., Cunnold, D. M., Steele, L. P., Krummel, P. B., Weiss, R. F., O'Doherty, S., Salameh, P. K., Wang, H. J., Harth, C. M., Mühle, J. & Porter, L. W. (2008): Renewed growth of atmospheric methane. *Geophysical Research Letters* 35 (22)

Rulík, M., Čáp, L. & Hlaváčová, E. (2000): Methane in the hyporheic zone of a small lowland stream (Sitka, Czech Republic). *Limnologia.* 30: 359–366

Rust, T. M. (1993): The relative importance of processes controlling the distribution of methane in Tomales Bay, In: Sansone, F. J., Rust, T. M. & Smith, S. V. (1998): Methane distribution and cycling in Tomales bay, California. *Estuaries.* 21 (1): 66–77

Sansone, F. J., Rust, T. M. & Smith, S. V. (1998): Methane distribution and cycling in Tomales bay, California. *Estuaries.* 21 (1): 66–77

Segers, R. (1998). Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry* 41: 23–51

Silvennoinen, H., Liikanen, A., Rintala, J. & Martikainen, P.J. (2008): Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki river and its estuary in the Liminganlahti bay (the Baltic sea), *Biogeochemistry* 90: 193–208

Srivastava, K. K. P. (1998): Thermodynamic model of global warming. *Curr. Sci.* 75: 1374–1380

Stocker, Z. S. J. & D. D. Williams (1972): A freezing core method for describing the vertical distribution of sediment in a streambed. *Limnol. Oceanogr.* 17: 136–139

Urmann, K., Norina, S. E., Schroth, M. H., Zeyer, J. & (2007): Methanotrophic activity in a diffusive methane/oxygen counter-gradient in an unsaturated porous medium. *J. Contam. Hydrol.* 94: 126–138

Vymazal, J. (1995): Čištění odpadních vod v kořenových čistírnách. ENVI s. r.o., Třeboň, 146 pp

Wang, D. Q., Chen, Z. L., Sun, W. W., Hu, B. B. & Xu, S. Y. (2009): Methane and nitrous oxide concentration and emission flux of Yangtze Delta plain river net. *Science in China Series B: Chemistry* 52 (5): 652–661

Zehnder, A. J. B. & Brock, T. D. (1980): Anaerobic methane oxidation: occurrence and ecology. *Appl. Environ. Microbiol.* 39: 194–204

Zehnder, A. J. B. & Stumm, W. (1988): Geochemistry and biogeochemistry anaerobic habitats. In: Segers, R. (1998). Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry* 41: 23–51

Zhang, G., Zhang, J., Liu, S., Ren, J., Xu, J. & Zhang, F. (2008): Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeochemistry* 91: 71–84

Internetové zdroje:

Zeměpis.com, 2002–2011, <http://www.zemepis.com/reky3.php>

10. PŘÍLOHY



Příloha 1: Sonda potřebná k odběru sedimentu prostřednictvím metody „freeze-core“.



Příloha 2: Souprava potřebná k odběru intersticiální vody.



Příloha 3: Detail minipiezometru.



Příloha 4: Bentická komora pro měření difuze metanu ze sedimentu.



Příloha 5: Plovoucí komora pro měření emisí metanu z hladiny toku.



Příloha 6: Rozmístění plovoucích komor v terénu.