

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra ekologie a životního prostředí



Bilance metanu v toku Sitky

Adam Bednařík

Diplomová práce

předložená

na Katedře ekologie a životního prostředí

Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci

jako součást požadavků

na získání titulu Mgr. v oboru

Hydrobiologie

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

Olomouc 2013

Bednařík A. (2013): Bilance metanu v toku Sitky. Diplomová práce, Katedra ekologie a životního prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého Olomouc, 22 pp.

Abstrakt

Bilance metanu pro experimentální úsek na toku Sitka byla studována během tří letních měsíců v roce 2012. Byl sestaven jednoduchý model, který na základě vstupů (bentické toky) a ztrát metanu prostřednictvím úniků do atmosféry v kombinaci s poproudovým transportem udává bilanci metanu pro konkrétní úsek toku. Vzhledem k vysoké produkci metanu uvnitř hyporheické zóny jsme očekávali, že množství metanu uvolněné bentickými toky do povrchové vody významně ovlivní celkovou bilanci metanu v toku. S cílem posoudit tento předpoklad byly současně měřeny koncentrace metanu ve vertikálním profilu sedimentu, bentické toky metanu pomocí statických komor, emise metanu do atmosféry a koncentrace metanu v povrchové vodě na začátku a konci vymezeného úseku. Zatímco koncentrace metanu v intersticiální vodě výrazně rostly s hloubkou sedimentu, byla nalezena značná variabilita v bentických tocích metanu podporující fakt, že jsou bentické toky ovlivňovány rozmanitými faktory zahrnujícími hlavně metanotrofii v horní vrstvě sedimentu. Obecně byl příspěvek bentických toků metanu do bilance experimentálního úseku nepatrný, avšak tento příspěvek roste se zvětšením zkoumaného úseku, z čehož vyplývá důležitost rozsáhlejšího měření na toku. Jednotlivé modely bilance metanu pro experimentální úsek vždy vykazovaly na základě porovnání vstupů a ztrát metanu chybějící zdroj metanu. Tyto nepřesnosti v jednotlivých modelech bilance metanu jsou pravděpodobně spojeny s obtížnou extrapolací bentických toků na celý experimentální úsek. Nicméně, tato studie prokazuje význam hyporheických sedimentů v dynamice metanu uvnitř říčního systému a jeho potenciálního skleníkového efektu.

Klíčová slova: metan, bentické toky, bilance metanu, emise, potok

Bednařík A. (2013): Methane budget for Sitka stream. Master's thesis, Department of Ecology and Environmental Sciences, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc, 22 pp.

Abstract

Methane budget for an experimental area of a small lowland stream Sitka was studied during three summer months in 2012. A simple model uses rates of inputs (benthic fluxes) and loss of dissolved CH₄ through evasion to the atmosphere combined together with advection inputs and losses to yield a CH₄ dynamics (budget) for any particular section of the stream. Considering that methane is produced in great amount within hyporheic zone sediments, we have expected that amount of methane released by the benthic fluxes into the overlying water should significantly affect the total methane budget of the surface stream. In order to assess this assumption, we measured simultaneously methane concentrations within vertical sediment profile of a hyporheic zone, direct benthic methane fluxes by static chambers, methane emissions into the atmosphere and both upstream and downstream methane concentrations in the surface water, respectively. While methane concentrations in an interstitial water tended sharply to increase with sediment depth, we found considerable variability in the benthic methane fluxes suggesting that there may be various factors affecting rate of the benthic fluxes including methanotrophy in the top sediment layers and stream flow, respectively. Generally, the contributions of benthic fluxes to methane budgets of the experimental area were negligible, however, this contribution will rapidly increase with increasing study area implying an importance of the whole stream measurements. Despite variability in benthic methane fluxes all the methane budgets computed by mass balance of the measured positive and negative fluxes into the stream experimental area showed “missing methane source”. The principal uncertainties in the simple budget models we used are probably the errors associated with individual benthic fluxes and their extrapolation for the whole experimental area. Nevertheless, this study demonstrates the importance of hyporheic sediments on the dynamics of methane in river system and its potential greenhouse effect.

Key words: methane, benthic fluxes, methane budget, emissions, stream

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

Poděkování	vii
1. OBECNÝ ÚVOD.....	1
1. 1. Stručný náhled do globální problematiky metanu.....	1
1.2. Vstupy metanu do vodních toků.....	2
1.2.1. Přísun metanu z přílehlého povodí	2
1.2.2. Tvorba metanu v sedimentech a bentické toky.....	3
1.3. Osud metanu v říčním systému	6
1.3.1. Oxidace metanu v říčním systému	6
1.3.2. Poproudový transport metanu	7
1.3.3. Úniky metanu do atmosféry	8
2. CÍLE PRÁCE.....	10
3. METODIKA	11
3.1. Odběr a analýza vzorků vody	11
3.2. Odběr vzorků sedimentu	11
3.3. Měření toků metanu ze sedimentu do povrchové vody.....	12
3.4. Měření toků metanu do atmosféry	12
3.5. Bilance metanu	13
4. SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ	14
5. LITERATURA	15
6. PŘÍLOHA.....	23

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. a Doc. RNDr. Vítězslavu Maierovi, Ph.D. za provedení chemických analýz odebraných vzorků. V neposlední řadě děkuji své rodině za důležitou podporu při vykonávání této práce.

Také děkuji ČHMÚ pobočce Ostrava za poskytnutí dat týkajících se průtoků na toku Šitka.

Práce byla podpořena projektem GAČR 526/09/1639 „Biogeochemie metanu a detekce metanogenních a metanotrofních bakterií v říčních sedimentech”

1. OBECNÝ ÚVOD

1. 1. Stručný náhled do globální problematiky metanu

Metan se podílí na skleníkovém efektu přibližně z 20 %. Různorodé zdroje metanu jsou převážně biogenního původu a patří mezi ně hlavně mokřadní ekosystémy, rýžoviště a trávení přežvýkavců. Z ostatních zdrojů převažuje těžba fosilních paliv a spalování biomasy. Síla jednotlivých složek hlavních globálních zdrojů a hlavně jejich trendy nejsou zcela jasné (IPCC 2007, Conrad 2009). Do globálních zdrojů metanu nejsou dosud dobře integrovány vnitrozemské vody jako řeky a jezera, přestože přibývá prací o jejich významu pro globální dynamiku metanu (Bastviken et al. 2011). Je také potřeba zmínit rozsáhlé potenciální zdroje metanu tvořené zásobami v permafrostu a pod antarktickým ledovým příkrovem, které jsou v globální bilanci metanu také zanedbány (Brouchkov & Fukuda 2002, Wadham et al. 2012).

Vývoj atmosférických koncentrací metanu se v 70. a 80. letech vyznačoval nárůstem o více než 1 % ročně. Ke konci 80. a v 90. letech došlo ke zpomalení růstu koncentrací metanu, které se v posledních letech blížilo nule (IPCC 2007). Přes výrazné zpomalení růstu koncentrací metanu v atmosféře dochází jak k velkým meziročním výkyvům, tak i k výkyvům v průběhu roku. Vzhledem k rozšíření antropogenních zdrojů (rýžoviště, dobytek) a stagnaci koncentrace metanu v posledních dvou dekadách se nedá předpokládat, že by vlivem člověka v blízké budoucnosti koncentrace výrazně vzrostly (Khalil et al. 2007). Za značnými meziročními výkyvy stojí nejspíše emise metanu z mokřadních ekosystémů a jejich pokles také kompenzuje navýšení antropogenních zdrojů (Bousquet et al. 2006).

Propady metanu v atmosféře jsou oproti různorodým zdrojům metanu zprostředkovány převážně reakcí metanu s hydroxylovými radikály (OH), které vznikají v atmosféře fotochemickou cestou (IPCC 2007). Právě s OH[•] může být spojena stagnace růstu koncentrací metanu v atmosféře. Poklesly totiž emise druhého nejrozšířenějšího uhlovodíku v atmosféře etanu, který je také odstraňován prostřednictvím reakce s OH[•] a zbývá tak větší kapacita na reakci s metanem (Simpson et al. 2012). Dalším možným vysvětlením je zmenšení mikrobiálních zdrojů metanu na severní polokouli spojené pravděpodobně s využíváním hnojiv a efektivnějším

hospodaření s vodou na rýžovištích v posledních třech dekadách, způsobujících snížení emisí metanu na jednotku plochy rýžoviště (Kai et al. 2011).

Nicméně i z důvodu neočekávaného opětovného růstu koncentrací metanu v atmosféře (Rigby 2008) je zřejmé, že roste potřeba kvantifikace metanu ve vnitrozemských vodních systémech, z důvodu významu jejich dynamiky v procesu tvorby a emisí metanu pro globální koloběh metanu. Je také potřeba věnovat zvýšené úsilí charakterizaci časové a prostorové variability emisí metanu z jednotlivých ekosystémů (Ortiz-Llorente & Alvarez-Cobelas 2012).

1.2. Vstupy metanu do vodních toků

1.2.1. Přísun metanu z přilehlého povodí

Významným zdrojem metanu pro tekoucí vody jsou okolní ekosystémy, které v případě vhodných podmínek pro vznik metanu mohou dotovat sousední tok. K tomu dochází například prostřednictvím laterální difuze či odtoku ze saturovaného lesního porostu nebo hnojených zemědělských půd (de Angelis & Lilley 1987). Na úzkou vazbu mezi dynamikou skleníkových plynů a využíváním krajiny v povodí poukazuje také studie Silvennoinen et al. 2008, kdy se zvýšené emise skleníkových plynů vyskytovaly v zalesněném povodí s odvodňovanými rašeliništi stejně jako v zemědělsky obhospodařované krajině. Dominantní postavení zdrojů metanu z okolních půd dále potvrzují například práce Hope et al. 2001, Koné et al. 2010 nebo Striegl et al. 2012.

Také vtok na metan bohatých podpvrchových vod, které mohou procházet organicky bohatým substrátem, může ovlivňovat koncentrace v povrchové vodě. Podpvrchový tok z pobřežních půd se jeví jako významný zdroj metanu do potoka. Podporuje to také fakt, že pobřežní podpvrchová voda je méně bohatá na rozpuštěný kyslík. Koncentrace metanu v podpvrchové vodě má přímý vztah s podílem toku pocházejícím z půd (Jones & Mulholland 1998a). Tento vliv ještě roste v obdobích nízkých průtoků, kdy mají podpvrchové vody vyšší podíl na celkovém průtoku v řece (Jones & Mulholland 1998b).

Dalším důkazem důležitosti saturace toku metanem z okolních půd mohou být vyšší koncentrace metanu i v malých potocích se skalnatým dnem, kde je tvorba metanu

v sedimentu téměř vyloučena z důvodu nepřítomnosti jemnějšího sedimentu (de Angelis & Lilley 1987).

Kromě přírodních stanovišť jsou se zvýšenými koncentracemi metanu spojovány také urbanizované části krajiny, kde mají významný vliv například čističky odpadních vod (Lilley et al. 1996, Yang et al. 2012).

1.2.2. Tvorba metanu v sedimentech a bentické toky

Tvorba metanu v sedimentech

Dalším možným zdrojem metanu pro vodní tok je samotný říční sediment. Význam metanogeneze v říčním sedimentu jako zdroje metanu pro povrchovou vodu již dokázalo několik studií (de Angelis & Scranton 1993, WU 2007, Zhang et al. 2008, Wang et al. 2009), avšak kvantifikace tohoto zdroje je velmi komplikovaná a značně variabilní. Úloha sedimentu v koloběhu metanu tak není zcela jasná.

Metan vzniká činností metanogenních bakterií patřících do domény Archaea, přičemž mezi nejdůležitější prekurzory metanogeneze ve sladkovodních ekosystémech patří vodík a acetát. Rozdíl ve využívání vodíku nebo acetátu může být dán rozdílnou cestou fermentace organického substrátu, jinými degradačními cestami nebo jinými skupinami mikroorganismů. (Conrad 1996). Obecně platí, že ve sladkovodních ekosystémech je zhruba 70 % metanu vytvořeno za využití acetátu (Conrad 1999, Whiticar 1996). Existují však i výjimky, při kterých může být metan v řece až z 90 % tvořen pomocí vodíku (Zaiss 1981).

Na proces vzniku metanu v říčním sedimentu a jeho možnou difuzi do povrchové vody má vliv celá škála faktorů, mezi které patří například kvalita a dostupnost organického materiálu, teplota, množství metanogenní mikrobiální biomasy či přítomnost akceptorů elektronů jako NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} , SO_4^{2-} (Segers 1998). Produkce metanu pozitivně koreluje s dostupností organického materiálu (Zaiss 1996, Gar'kusha et al. 2010), BSK a CHSK, přičemž nezáleží jen na množství organické hmoty, ale je určována také jejím složením. Tato korelace byla nalezena jak u velmi znečištěných řek, tak i u řek s nízkým znečištěním. Se znečištěním rostly hodnoty produkce metanu v sedimentech, a tudíž se na základě těchto měření dá vyvozovat,

že produkce metanu v sedimentech může být dobrým indexem znečištění vod (Yang 1998).

Místa s větším množstvím organického materiálu v toku a následnou zvýšenou tvorbou metanu mohou být potamální úseky řeky (Lilley et al. 1996, Zaiss 1996). Tyto úseky jsou také místem sedimentace jemného materiálu a bylo zjištěno, že se koncentrace metanu úzce vztahuje k podílu jemného sedimentu (Baulch et al. 2011). Sanders et al. 2007 vysvětluje, že vyšší produkce metanu spojená s množstvím jemného sedimentu hromadícího se v létě při nízkých průtocích, může být způsobena nejen sníženou propustností sedimentu a zamezením vstupu kyslíku, ale právě i obsahem organických látek v hromadícím se sedimentu. O efektu ucpávání sedimentu (tzv. sediment clogging) depozicí jemných částic na dno toku pojednává také Nogaro et al. 2010. Může tak dojít ke snížení propustnosti sedimentu a tím k výraznému ovlivnění mikrobiálních procesů. Efekt ucpávání sedimentu byl signifikantní na mnoha fyzikálně chemických parametrech (vodivost, DO, DOC, PO_4^{3-} , NO_3^-) s výjimkou teploty. Ucpaná místa mají nižší efektivní porositu. Početnost bakterií nebyla ucpáváním stimulována, což je ale také vysvětlováno nízkým množstvím organické hmoty. Vliv ucpávání sedimentu na mikrobiální procesy je velmi komplexní a podává rozporuplné výsledky. Vysoce homogenní ucpávání tak indukuje delší dobu zdržení vody v sedimentu, a to vede ke zvýšené mikrobiální aktivitě. Nepravidelné ucpávání ovšem redukovalo toky vody v písčitých zónách sedimentu a pravděpodobně limitovalo mikrobiální procesy v těchto ucpávaných místech (Nogaro et al. 2010). Ucpávání sedimentu snižuje také dostupnost kyslíku v hyporheálu, a proto limituje aerobní mikrobiální procesy a zvyšuje podíl anaerobních procesů jako je např. metanogeneze (Boulton et al. 1998).

Výše zmíněné procesy také mohou souviset i s určitou sezónní variabilitou koncentrací metanu v sedimentu (Sweerts et al. 1996), kdy během zimy a při vyšších průtocích na jaře, stejně jako v proudících úsecích, nedochází k usazení a akumulaci organického materiálu (Zaiss 1996).

Ve sladkovodních ekosystémech se nepředpokládají vyšší koncentrace SO_4^{2-} , jako akceptoru elektronů, při jehož spotřebě by docházelo k výraznému omezení produkce metanu (Segers 1998). Mohou se však vyskytnout situace kdy tomu tak je. Například ve znečištěných potamálních úsecích řek (Zaiss 1996) nebo bažinách (Westermann & Ahring 1996). Určitým způsobem může metanogenezi v sedimentech ovlivňovat i pH, pokud se nachází v extrémních hodnotách. Například ve studii

zabývající se koloběhem metanu a oxidu uhličitého v rybníce s výrazně nízkým pH pohybujícím se v rozmezí pH 3.3-3.8, byla metanogeneze jen nepatrná a metabolismus sedimentu byl tak směřován na produkci CO₂ (Naguib & Adams 1996).

V řekách je možné pozorovat jistou prostorovou variabilitu v tvorbě metanu. Produkce metanu je největší v příbřežních sedimentech, které jsou relativně hydrologicky izolované. Nejnižší pak může být v hyporheických a parafluviálních sedimentech, které jsou více propojeny s povrchovou vodou toku (Jones et al. 1995). Nicméně i přes vstupy rozpuštěného kyslíku do hyporheického sedimentu, jsou tyto sedimenty charakterizovány vysokým anaerobním metabolismem a vysokými koncentracemi metanu (Baker et al. 1999, Hlaváčová et al. 2005).

Bentické toky

Difuzní toky metanu ze sedimentu do povrchové vody jsou v dynamickém prostředí vodních toků značně variabilní. Podle propočtů může tvořit příspěvek produkce metanu v sedimentu až 40 % z celkového množství metanu odvedeného řekou (Zhang et al. 2008). Množství metanu difundujícího do povrchové vody se odvíjí zejména z koncentračního gradientu v sedimentu, porozity sedimentu a difuzních vlastností samotného metanu (Berner 1980).

Z důležitosti koncentračního gradientu vyplývá, že jsou difuzní toky podmíněny dostatečnou tvorbou metanu v sedimentu a jejich variabilita tak podléhá i faktorům ovlivňujícím vznik metanu v říčním sedimentu (viz. výše). Variabilita v difuzních tocích, daná změnami v porozitě, má mimo jiné podstatný vliv na dodávky substrátu do míst utilizace a na další výměnu mezi vodním sloupcem a atmosférou (King & Blackburn 1996).

Celková variabilita bentických toků metanu je tedy dána celým komplexem faktorů, z čehož vyplývá, že kvantifikace těchto toků je velmi obtížná. Pravděpodobně nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím difuzní toky metanu, který ještě nebyl zmíněn, je oxidace metanu (viz. kap. 1.3.1. Oxidace metanu v říčním systému).

1.3. Osud metanu v říčním systému

1.3.1. Oxidace metanu v říčním systému

Mnoho studií dokazuje, že množství rozpuštěného kyslíku je hlavním faktorem kontrolujícím koncentrace metanu jak v sedimentu, tak v povrchové vodě (Kuivila et al. 1988, de Angelis & Scranton 1993, Wang et al. 2009). Kyslík může pronikat hluboko do říčního sedimentu (Rulík et al. 2000, Fischer et al. 2005), kde umožňuje metanotrofním bakteriím spotřebovat metan. Tloušťka prokysličeného sedimentu je tak mnohokrát větší než například v jezerech, kde je oxidace metanu omezena jen na hloubku několika mm sedimentu a i tak dostačuje k tomu, aby byla většina metanu spotřebována (Huttunen et al. 2006). Důležitost sedimentu jako místa oxidace metanu dokazují i studie, které potvrzují, že oxidace metanu v sedimentu je mnohem vyšší než v povrchové vodě (Lidstrom & Somers 1984, Zaiss 1996). Dynamiku kyslíku ovlivňuje jeho spotřeba, která je funkcí množství organického uhlíku a hloubky jeho penetrace. Při oxidaci metanu může být spotřebováno až 63 % dostupného kyslíku (Sweerts et al. 1996). Oxidace metanu roste lineárně s jeho koncentrací (Deborde et al. 2010). Oxidaci ovlivňuje také teplota či pH, důležitá je i kompetice metanotrofů s jinými bakteriemi. Příkladem jsou NH_4^+ oxidující bakterie, které jsou schopné za určitých podmínek oxidovat metan a naopak metanotrofové mohou oxidovat amoniak (Bedard & Knowles 1989).

Kyslík je také důvodem snížení koncentrací metanu ve vodě při zvýšených průtocích vody, protože kromě zředění dochází i k obnovení zásob kyslíku a následně zvýšené oxidaci oproti obdobím s nízkými průtoky (Wassmann & Thein 1996). Kromě kyslíku se do sedimentu při vyšších průtocích dostávají i alternativní akceptory elektronů (SO_4^{2-} , NO_3^-), jejichž spotřeba je pro bakterie energeticky výhodnější (Zaiss 1996).

Jsou známy případy, kdy negativní korelace kyslíku s metanem není směrodatná. Dobře prokysličená řeka může být velmi bohatá na metan a naopak se mohou vyskytovat nízké koncentrace metanu i v řece chudé na rozpuštěný kyslík (Middelburg et al. 2002).

Oxidace metanu může být stimulována bentickými fotosyntetizujícími organismy. V případě absence těchto organismů je difuze jediným zdrojem kyslíku

v sedimentu. Dostupná data dokonce ukazují, že při vysoké abundanci řas mohou být tyto řasy jediným zdrojem kyslíku pro oxidaci metanu. V takovém případě pak dochází ke zvýšené oxidaci metanu během světelné části dne, zatímco přes noc koncentrace metanu v sedimentu roste a zvyšují se i jeho bentické toky do povrchové vody (King 1990, King & Blackburn 1996).

Místa, kde dochází k míchání rozpuštěných částic a metanu, jsou pravděpodobně „hotspots” pro oxidaci metanu. Metanotrofové transportováni s částicemi se mohou setkat s vysokými hladinami koncentrací metanu (Abril et al. 2007). Hyporheál je ideálním místem pro vznik takové „hot-spot”. Kvůli specifickým podmínkám, jako je anoxie, může mít krátké trvání. Také krátké události, jako jsou například povodně, mohou být „hot-moments” pro oxidaci metanu ve vodních systémech (McClain et al. 2003).

1.3.2. Poproudový transport metanu

Povrchová voda je obohacena metanem, který se dostane výše popsanými procesy do vodního sloupce a není zoxidován. Koncentrace metanu se v řece může měnit v průběhu roku či v podélném profilu. Variabilita koncentrací metanu v povrchové vodě v průběhu sezóny může být značně ovlivněna zředěním při povodňových obdobích (Kone et al. 2010, Anthony et al. 2012). Snížení koncentrace metanu zředěním může být ještě umocněno zvýšenými emisemi metanu do atmosféry (Hope et al. 2001). Dalším důvodem v sezónních změnách v koncentracích metanu může být nárůst koncentrací rozpuštěných částic nad 100 mg l^{-1} , kdy dochází ke zvýšené metanotrofii bakteriemi vázanými na tyto částice (Abril et al. 2007). Co se týká trendu s teplotou, tak data ukazují, že změny v podélném profilu jsou výraznější než změny sezónní (Lilley et al. 1996). Jsou však známy i případy diurnálních změn v koncentracích metanu s nejvyššími koncentracemi v popoledních hodinách, korelující s teplotou vody, a tudíž jsou vysvětlovány možnou akcelerací produkce metanu při vyšších teplotách (Yang et al. 2012).

Ve většině studií dochází k nárůstu koncentrací metanu v podélném profilu toku (de Andelis & Lilley 1987, Silvennoinen et al. 2008). V případě, že dochází k poklesu koncentrací metanu směrem po proudu, je to většinou způsobeno tím, že koncentrace a emise metanu se silně liší podél toku díky značným změnám v charakteristikách

povodí (topografie, půdní typy, tloušťka organického horizontu) (Hope et al. 2001). Dále k takové situaci může docházet díky významnému zdroji (např. odtok z rašeliniště) v horní části toku (Hope et al. 2004). Obvykle v turbulentním prostředí toku nevykazují koncentrace metanu změny s hloubkou vody. Dochází však k nárůstu koncentrací metanu v pomalejších částech toku. (Lilley et al. 1996, Zaiss 1996). Je také dokázána existence rozdílu v koncentracích metanu napříč korytem u velkých toků. V takovém případě jsou pak vyšší koncentrace metanu v příbřežních zónách řeky (Anthony et al. 2012).

K výraznému obohacení povrchové vody metanem dochází v případě existence přehradních nádrží v toku. Koncentrace metanu v povrchové vodě nacházející se stovky metrů pod přehradou jsou mnohonásobně navýšeny metanem pocházejícím převážně z hypolimnia vodní nádrže. Na takovém úseku pak také dochází ke zvýšeným únikům metanu do atmosféry (Guérin et al. 2006).

1.3.3. Úniky metanu do atmosféry

Metan, kterým je voda ve většině případů přesycena, má tendenci přecházet difúzí do ovzduší. Tyto emise metanu vykazují určitou sezónní či prostorovou variabilitu (Hlaváčová et al. 2006, Ma et al. 2012, Striegl et al. 2012).

Ke zvýšeným emisím většinou dochází v turbulentnějších částech toku, kde je přechod metanu do atmosféry rychlejší (Lilley et al. 1996). Na celkových emisích z vodního toku může mít ovšem vysoký podíl i ebulice (uvolňování metanu ve formě bublin) (Rajkumar et al. 2008), která je známa spíše z jezer (Delsontro et al. 2010) a může k ní docházet v pomalu tekoucích úsecích toku, kde je sediment stabilnější (Zaiss 1996). Ebulice tak může tvořit 20 – 67 % emisí metanu z toku. Bylo také zjištěno, že vysoké koncentrace metanu v bublinách souvisí s vysokým obsahem organického uhlíku v sedimentu (Baulch et al. 2011).

Emise metanu dosahují vysoké variability v letním období (Dahm et al. 1996), ale k výrazným emisím metanu (55 %) může docházet i v zimním období v nezamrznutých částech vodního toku (Silvennoinen et al. 2008). Emise metanu do atmosféry korelují s množstvím rozpuštěného metanu v povrchové vodě (Yang et al. 2012).

Na emisích metanu se mohou výraznou měrou podílet také vyšší rostliny (Van Der Nat & Middelburg 1998). Například ve studii Sanders et al. 2007 bylo více než 90 % emisí metanu do atmosféry zprostředkováno skrz lakušník (*Ranunculus sp.*). Vyšší emise metanu byly pozorovány také v místech s porosty rákosin (*Phragmites australis*), mimo jiné i z důvodu velké fotosyntetické aktivity (fixování uhlíku) a následného vysokého organického opadu (Ma et al. 2012). Zvýšení emisí metanu prostřednictvím rostlin má za následek výrazné snížení zásob metanu v sedimentu oproti plochám bez vegetace, a to i díky zvýšené oxidaci metanu v rhizosféře (Van der Nat & Middelburg 1998).

Komplexní studie, která měřila základní charakteristiky vody a sedimentu v řece jasně označila, že emise metanu nejvíce ovlivňuje oxidačně-redukční potenciál. Dále, že zvýšené emise metanu pozitivně korelují s obsahem TOC a TN v sedimentu. Regresní vztah mezi emisemi metanu (y) a oxidačně-redukčním potenciálem (x) v řece může být popsán jako $y = -0.825216x + 169.02257$. Vztah mezi emisemi metanu a ostatními charakteristikami sedimentu může být popsán jako $y = 5.073962x_{1(\text{TOC})} + 2.871245x_{2(\text{T-N})} - 12.3262$. Experimentální výsledky podporují, že emise metanu z řek mohou být dobře predikovány pomocí těchto rovnic (s maximální odchylkou 17,5 %) a dokonce mohou být redukovány manipulací se vtokem organického materiálu do řeky (Wu et al. 2007).

2. CÍLE PRÁCE

V této práci byly vytyčeny dva hlavní cíle. Prvním bylo současně změřit jednotlivé komponenty důležité pro bilanci metanu ve vodním toku. Těmito složkami byly koncentrace metanu v intersticiální a povrchové vodě, bentické toky metanu do povrchové vody a jeho emise do atmosféry. Druhým cílem bylo na základě naměřených hodnot sestavit jednoduché schéma bilance metanu pro studovaný úsek vodního toku.

Diplomová práce je tvořena stručným přehledem použitých metod a hlavních výsledků v českém jazyce a manuskriptem v anglickém jazyce (kap. Příloha).

3. METODIKA

Měření bylo prováděno na dolním úseku toku Sitka během letních měsíců roku 2011 a 2012. Studovaná lokalita byla 45 m dlouhá a 4,5 m široká.

3.1. Odběr a analýza vzorků vody

Byly odebírány vzorky povrchové a intersticiální vody. Odběr vzorků povrchové vody byl prováděn na začátku a konci studovaného úseku 5-10 cm pod hladinou do skleněných vialek opatřených šroubovým uzávěrem s PTEF silikonovým septem zabraňujícím úniku plynů.

Do stejných vialek byly odebírány i vzorky intersticiální vody. Intersticiální voda byla odebírána vždy ve třech hloubkách sedimentu, a to 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm. Odběr probíhal pomocí duté sondy umístěné do požadované hloubky sedimentu, do které byl umístěn tzv. minipezometr napojený hadičkou na plastovou stříkačku o objemu 100 ml. Touto stříkačkou pak byla odčerpána voda ze sedimentu a umístěna do skleněných vialek.

Ve vzorcích byly měřeny koncentrace rozpuštěného železa (Fe^{2+}), metanu a acetátu. Koncentrace Fe^{2+} byly měřeny pomocí absorpční spektrofotometrie po reakci s 1,10-fenatrolinem. Pro analýzu koncentrací metanu byl použit plynový chromatograf CHROM 5 vybavený 19 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 acetátu byly měřeny pomocí kapilární elektroforézy vybavené diodovým detektorem HP 3D CE Agilent (Waldbron, Germany). Detekční limit 6.2 $\mu\text{mol l}^{-1}$.

3.2. Odběr vzorků sedimentu

Vzorky sedimentu byly odebírány pomocí namražovací sondy („freeze-core“) s využitím N_2 jako chladicího média. Byly odebrány vzorky sedimentu do hloubky 50 cm, které byly posléze rozděleny po 10cm vrstvách na 5 dílčích vzorků.

Obsah organické hmoty v sedimentu byl stanoven sušením vzorku při 105 °C do konstantní hmotnosti a následným žíháním při 550 °C po dobu 5 hodin. Vzorky sedimentu pro granulometrickou analýzu byly sušeny při 105 °C.

3.3. Měření toků metanu ze sedimentu do povrchové vody

Bentické toky metanu byly stanovovány jednak přímým měřením pomocí bentických komor a jednak pomocí výpočtu.

Bentické komory byly náhodně rozmístěny uvnitř studovaného úseku tak, aby nedošlo k narušení povrchové vrstvy sedimentu. Vzorky vody z vnitřního prostoru komor byly odebrány před započítáním a po skončení doby inkubace, která byla 24 hod.

Stanovení bentických toků metanu pomocí výpočtu je možné na základě Fickova prvního zákona (Berner 1980):

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

kde J je difuzní tok v $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, Φ je porozita sedimentu, D_S je difuzní koeficient sedimentu v $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $\Delta C / \Delta x$ je koncentrační gradient metanu v $\mu\text{g cm}^{-3} \text{cm}^{-1}$. Difuzní koeficient sedimentu (D_S) je založen na difuzním koeficientu metanu ve vodě (D_0) a tortuositě (θ) podle rovnice:

$$D_S = D_0 \theta^{-2}$$

Tortuositu (θ) je možné vypočítat z porozity podle rovnice (Boudreau 1996):

$$\theta^{-2} = 1 - \ln(\Phi^2)$$

3.4. Měření toků metanu do atmosféry

Emise metanu z povrchové vody do atmosféry byly měřeny přímo pomocí plovoucích komor rozmístěných na hladinu uvnitř studovaného úseku. Plyn z vnitřního prostoru komor byl odebírán pomocí plynotěsné stříkačky skrz gumovou zátku po uplynutí doby inkubace, která byla 2 hodiny. Získané hodnoty pak byly porovnávány s hodnotami v okolním ovzduší získanými při započítání inkubační doby.

3.5. Bilance metanu

Jednotlivá výše uvedená měření byla provedena vždy současně. Nejprve došlo k umístění minipiezometrů pro odběr intersticiální vody. Následovalo umístění plovoucích a bentických komor pro měření toků metanu. Nakonec byly odebírány vzorky povrchové vody. Vše bylo prováděno tak, aby nedošlo k ovlivnění ostatních měření.

Výsledné hodnoty pak sloužily k výpočtu bilance metanu na daném úseku v daném čase. Množství metanu na přítoku a odtoku ze sledovaného úseku bylo vypočítáno na základě koncentrací metanu v povrchové vodě a průtocích Sítky během 24 hodin. Naměřené hodnoty bentických toků a emisí metanu do atmosféry byly přepočítány na plochu studovaného úseku ($\approx 200 \text{ m}^2$), přičemž bentické toky metanu byly redukovány o podíl plochy, na které nebyly tyto toky pozitivní. Plocha s pozitivními bentickými toky tvořila v průměru 38 % vymezeného úseku.

4. SHRnutí VÝSLEDKŮ

Koncentrace metanu v povrchové vodě byly vždy vyšší na konci studovaného úseku. Koncentrace metanu v intersticiální vodě vždy rostly s hloubkou sedimentu. Byla nalezena silná pozitivní korelace mezi průměrnou koncentrací metanu v sedimentu (0-30 cm) a bentickými toky metanu do povrchové vody.

Přímo měřené bentické toky metanu značně přesahovaly hodnoty bentických toků získaných výpočtem. Emise metanu do atmosféry ve všech případech převyšovaly hodnoty bentických toků do povrchové vody.

Bilance metanu vykazovala značnou časovou variabilitu během měřeného období. Příspěvek bentických toků metanu byl na studovaném úseku nepatrný, avšak jejich podíl výrazně rostl při přepočtu na delší úsek toku. Na 5km úseku toku tak mohou bentické toky ze sedimentu do povrchové vody tvořit až 15.4 % z celkové bilance metanu. V této práci vždy výstupy metanu přesahovaly jeho vstupy do bilančního schématu, z čehož se dá vyvodit chybějící zdroj metanu. Tento chybějící zdroj lze převážně vysvětlit variabilitou uvnitř jednotlivých komponent bilance metanu, a to především kvantifikací bentických toků na daném úseku.

Z výsledků této práce vyplývá, že bentické toky metanu i jeho emise do atmosféry jsou důležitými procesy v dynamice metanu vodního toku, avšak jejich příspěvek je časově i prostorově variabilní.

5. LITERATURA

Abril, G., Commarieu, M. V. & Guérin, F. (2007): Enhanced methane oxidation in an estuarine turbidity maximum. *Limnol Oceanogr.* 52(1): 470–75

Anthony, S. E., Prahl, F. G. & Peterson, T. D. (2012): Methane dynamics in the Willamette River, Oregon. *Limnol. Oceanogr.* 57(5): 1517–1530

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

Baulch, H. M., Dillon, P. J., Maranger, R. & Schiff, A. L. (2011): Diffusive and ebullitive transport of methane and nitrous oxide from streams: Are bubble-mediated fluxes important? *Journal of geophysical research.* 116

Bastviken, D., Tranvik, L. J., Downing, J. A., Crill, P. M. & Prast, A. E. (2011): Freshwater Methane Emissions Offset the Continental Carbon Sink. *Science.* 331: 50

Bedard, C. & Knowles, R. (1989): Physiology, biochemistry and specific inhibitors of CH₄, NH⁴⁺ and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers. *Microbiol. Rev.* 53: 68–84

Berner, R. A. (1980): *Early Diagenesis: A theoretical approach.* Princeton University Press.

Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C. & White, J. (2006): Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature.* 443: 439–443

Boulton, A. J., Findlay, S., Marmonier, P., Stanley, E. H. & Valett, H. M. (1998): The functional significance of the hyporheic zone in streams and rivers. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29:59–81

Brouchkov, A. & Fukuda, M. (2002): Preliminary Measurements on Methane Content in Permafrost, Central Yakutia, and some Experimental Data. *Permafrost Periglac. Process.* 13: 187–197

Conrad, R. (1996): Anaerobic hydrogen metabolism in aquatic sediments. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 15–24

Conrad, R. (1999): Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 28: 193–202

Conrad, R. (2009): The global methane cycle: recent advances in understanding the microbial processes involved. *Environmental Microbiology* 1(5): 285–292

Crill, P. M. (1996): Latitudinal differences in methane fluxes from natural wetlands. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 163–171

Dahm, C. N., Gosz, J. R. & Risser, P. G. (1996): Long-path FTIR spectroscopy to quantify atmospheric CH₄, CO₂, N₂O and H₂O over aquatic ecosystems. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 91–95

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

Delontro, 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

Fischer, H., Kloep, F., Wilzcek, S. & Pusch, M. T. (2005): A river's liver – microbial processes within the hyporheic zone of a large lowland river. *Biogeochemistry*. 76: 349–371

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

Gue'rin, F., Abril, G., Richard, S., Burban, B., Reynouard, C., Seyler, P. & Delmas, R. (2006): Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers, *Geophys. Res. Lett.* 33: L21407

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

Hope, D., Palmer, S. M., Billett, M. F. & Dawson, J. C. (2001): Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream. *Limnol. Oceanogr.* 46(4): 847–857

Hope, D., Palmer, S. M., Billett, M. F. & Dawson, J. C. (2004): Variations in dissolved CO₂ and CH₄ in a first-order stream and catchment: an investigation of soil–stream linkages. *Hydrol. Process.* 18: 3255–3275

Huttunen, J. T., Väisänen, T. S., Hellsten, S. K. & Martikainen, P. J. (2006): Methane fluxes at the sediment-water interface in some boreal lakes and reservoirs. *Boreal environment research.* 11: 27–34

IPCC 2007: Summary for policymakers. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., Miller, H. L. (eds.) *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press, Cambridge

Jones, J. B., Holmes, R. M., Fisher, S. G., Grimm, N. B. & Greene, D. M. (1995): Methanogenesis in Arizona, USA dryland streams. *Biogeochemistry*. 31(3): 155–173

Jones, J. B. & Mulholland, P. J. (1998a): Methane input and evasion in a hardwood forest stream: Effects of subsurface flow from shallow and deep pathways. *Limnol. Oceanogr.* 43(6): 1243–1250

Jones, J. B. & Mulholland, P. J. (1998b): Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of streamwater. *Biogeochemistry*. 40: 57–72

Kai, F. M., Tyler, S. C., Randerson, J. T. & Blake, D. R. (2011): Reduced methane growth rate explained by decreased Northern Hemisphere microbial sources. *Nature*. 476: 194–197

Khalil, M. A. K., Butenhoff, C. L. & Rasmussen, R. A. (2007): Atmospheric methane: trends and cycles of sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 41. 2131–2137

King, G. M. (1990): Regulation by light of methane emission from a Danish wetland. *Nature*. 345: 513–515

King, G. M. & Blackburn, T. H. (1996): Controls of methane oxidation in sediments. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 25–38

Kone, Y. J. M., Abril, G., Delille, B., Borges, A. V. (2010): Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry*. 100: 21–37

- 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
- Lidstrom, M. E. & Somers, L. (1984): Seasonal study of methane oxidation in Lake Washington. *Appl. Environ. Microbiol.* 47: 1255–1260
- Lilley, M. D., de Angelis M. A. & Olson E. J. (1996): Methane concentrations and estimated fluxes from Pacific Northwest rivers. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 187–196
- Ma, A., Lu, J. & Wang, T. (2012): Effects of elevation and vegetation on methane emissions from a freshwater estuarine wetland. *Journal of Coastal Research*, 28(6): 1319–1329
- McClain, M. E., Boyer, E. W., Dent, L., Gergel, S. E., Grimm, N. B., Groffman, P. M., Hart, S. C., Harvey, J. W., Johnston, C. A., Mayorga, E., McDowell, W. H. & Pinay, G. (2003): Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems. *Ecosystems*. 6: 301–312
- Middelburg, J. J., Nieuwenhuize, J., Iversen, N., Høgh, N., de Wilde, H., Helder, W., Seifert, R. & Christof, O. (2002): Methane distribution in tidal estuaries. *Biogeochemistry* 59: 95–119
- Naguib, M. & Adams, D. D. (1996): Carbon gas (CH₄ and CO₂) cycling in sediments of the Tonteich, a Northern German acid pond. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 83–90
- Nogaro, G., Datry, T., Mermillod-Blondin, F., Descloux, S. & Montuelle, B. (2010): Influence of streambed sediment clogging on microbial processes in the hyporheic zone. *Freshwater biology*. 55: 1288–1302
- Ortiz-Llorente, M. J. & Alvarez-Cobelas, M. (2012): Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands. *Atmospheric Environment*. 59: 328–337

- 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): L22805
- Rulík, M., Čáp, L. & Hlaváčová, E. (2000): Methane in the hyporheic zone of a small lowland stream (Sitka, Czech Republic). *Limnologica*. 30: 359–366
- Sanders, I. A., Heppell, C. M., Cotton, J. A., Wharton, G., Hildrew, A. G., Flowers, E. J. & Trimmer, M. (2007): Emission of methane from chalk streams has potential implications for agricultural practices. *Freshwater biology*. 52: 1176–1186
- 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
- Simpson, I. J., Andersen, M. P. S., Meinardi, S., Bruhwiler, L., Blake, N. J., Helmig, D., Rowland, F. S. & Blake, D. R. (2012): Long-term decline of global atmospheric ethane concentrations and implications for methane. *Nature*. 488: 490–494
- Striegl, R. G., Dornblaser, M. M., McDonald, C. P., Rover, J. R. & Stets, E. G. (2012): Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system. *Global biochemical cycles*. 26: GB0E05
- Sweerts, J. P. R. A., Dekkers, T. M. J. & Cappenberg, T. E. (1996): Methane oxidation at the sediment-water interface of shallow eutrophic Lake Loosdrecht and deep meso-eutrophic Lake Vechten. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 197–203

Wadham, J. L., Arndt, S., Tulaczyk, S., Stibal, M., Tranter, M., Telling, J., Lis, G. P., Lawson, E., Ridgwell, A., Dubnick, A., Sharp, M. J., Anesio, A. M. & Butler, C. E. H. (2012): Potential methane reservoirs beneath Antarctica. *Nature*. 488: 633–637

van der Nat, F. J. W. A. & Middelburg, J. J. (1998): Effects of two common macrophytes on methane dynamics in freshwater sediments. *Biogeochemistry*. 43: 79–104

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

Wassmann, R. & Thein, U. G. (1996): Spatial and seasonal variation of methane emission from an Amazon floodplain lake. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 179–185

Westermann, P. & Ahring, B. K. (1996): The role of sulfate-reducing and methane-producing bacteria in the metabolism of hydrogen and short-chained fatty acids in a freshwater swamp. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 73–81

Whiticar, M. J. (1996): Isotope tracking of microbial methane formation and oxidation. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 39–54

Wu, L. Ch., Wei, Ch. B., Yang S. S., Chang T. H., Pan H. W. & Chung Y. Ch. (2007): Relationship between carbon dioxide/methane emissions and the water quality/sediment characteristics of Taiwan's main rivers, *Journal of the Air & Waste Management Association*. 57: 319–327

Yang, S. S. (1998): Methane production in river and lake sediments in Taiwan. *Environmental Geochemistry and Health*. 20: 245–249

Yang, L. B., Li, X. Y., Yan, W. J., Ma, P. & Wang, J. N. (2012): CH₄ concentrations and emissions from three rivers in the Chaohu Lake watershed in Southeast China. *Journal of Integrative Agriculture*. 11(4): 665–673

Zaiss, U. (1981): Seasonal studies of methanogenesis and desulfurication in sediments of the river Saar. *Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. C.* 2: 76–89

Zaiss, U., Winter, P. & Kaltwasser, H. (1982): Microbial methane oxidation in the river Saar. *Z. Allgem. Mikrobiol.* 22: 139–148

Zaiss, U. (1996): A comparison of hydrogen sulfide, hydrogen and methane production and consumption in different aquatic ecosystems. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* 25: 63–71

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

6. PŘÍLOHA

Variability in methane benthic fluxes of a small lowland stream – role of hyporheic zone in total methane budget

Adam Bednařík, Lubomír Čáp, Vítězslav Maier, Martin Rulík

(Submitted to *International review of hydrobiology*)



Variability in methane benthic fluxes of a small lowland stream – role of hyporheic zone in total methane budget

Journal:	<i>International Review of Hydrobiology</i>
Manuscript ID:	Draft
Wiley - Manuscript type:	Research Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Bednařík, Adam Rulík, Martin Čáp, Lubomír Maier, Vítězslav
Keywords:	methane, benthic fluxes, methane budget, emissions, stream
Abstract:	<p>Methane budget for an experimental area of a small lowland stream Sitka was studied during three summer months in 2012. A simple model uses rates of inputs (benthic fluxes) and loss of dissolved CH₄ through evasion to the atmosphere combined together with advection inputs and losses to yield a CH₄ dynamics (budget) for any particular section of the stream. Considering that methane is produced in great amount within hyporheic zone sediments, we have expected that amount of methane released by the benthic fluxes into the overlying water should significantly affect the total methane budget of the surface stream. In order to assess this assumption, we measured simultaneously methane concentrations within vertical sediment profile of a hyporheic zone, direct benthic methane fluxes by static chambers, methane emissions into the atmosphere and both upstream and downstream methane concentrations in the surface water, respectively. While methane concentrations in an interstitial water tended sharply to increase with sediment depth, we found considerable variability in the benthic methane fluxes suggesting that there may be various factors affecting rate of the benthic fluxes including methanotrophy in the top sediment layers and stream flow, respectively. Generally, the contributions of benthic fluxes to methane budgets of the experimental area were negligible, however, this contribution will rapidly increase with increasing study area implying an importance of the whole stream measurements. Despite variability in benthic methane fluxes all the methane budgets computed by mass balance of the measured positive and negative fluxes into the stream experimental area showed "missing methane source". The principal uncertainties in the simple budget models we used are probably the errors associated with individual benthic fluxes and their extrapolation for the whole experimental area. Nevertheless, this study demonstrates the importance of hyporheic sediments on the dynamics of methane in river system and its potential greenhouse effect.</p>

SCHOLARONE™
Manuscripts

For Review Only

1 **Variability in methane benthic fluxes of a small lowland stream –**
2 **role of hyporheic zone in total methane budget**

3 Adam Bednařík^{1*}, Lubomír Čáp², Vítězslav Maier², Martin Rulík¹

4
5 ¹ *Department of Ecology and Environmental Sciences - Laboratory of Aquatic Microbial Ecology,*
6 *Faculty of Science, Palacky University in Olomouc, Šlechtitelů 11, CZ-783 71 Olomouc,*
7 *Czech Republic*

8 ² *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc,*
9 *Czech Republic*

10
11 * corresponding author: adam.bednarik@seznam.cz

12 Running title: Role of hyporheic zone in total methane budget

13 total number of words: 5482

14
15 **Abstract**

16 Methane budget for an experimental area of a small lowland stream Sitka was studied during
17 three summer months in 2012. A simple model uses rates of inputs (benthic fluxes) and loss
18 of dissolved CH₄ through evasion to the atmosphere combined together with advection inputs
19 and losses to yield a CH₄ dynamics (budget) for any particular section of the stream.
20 Considering that methane is produced in great amount within hyporheic zone sediments, we
21 have expected that amount of methane released by the benthic fluxes into the overlying water
22 should significantly affect the total methane budget of the surface stream. In order to asses
23 this assumption, we measured simultaneously methane concentrations within vertical
24 sediment profile of a hyporheic zone, direct benthic methane fluxes by static chambers,
25 methane emissions into the atmosphere and both upstream and downstream methane
26 concentrations in the surface water, respectively. While methane concentrations in an

1 interstitial water tended sharply to increase with sediment depth, we found considerable
2 variability in the benthic methane fluxes suggesting that there may be various factors affecting
3 rate of the benthic fluxes including methanotrophy in the top sediment layers and stream flow,
4 respectively. Generally, the contributions of benthic fluxes to methane budgets of the
5 experimental area were negligible, however, this contribution will rapidly increase with
6 increasing study area implying an importance of the whole stream measurements. Despite
7 variability in benthic methane fluxes all the methane budgets computed by mass balance of
8 the measured positive and negative fluxes into the stream experimental area showed “missing
9 methane source”. The principal uncertainties in the simple budget models we used are
10 probably the errors associated with individual benthic fluxes and their extrapolation for the
11 whole experimental area. Nevertheless, this study demonstrates the importance of hyporheic
12 sediments on the dynamics of methane in river system and its potential greenhouse effect.

13

14 **Key words** methane, benthic fluxes, methane budget, emissions, stream

15

16 1. Introduction

17

18 Methane belongs among important greenhouse gases and changes of atmospheric
19 methane concentrations indicate irregularity in methane sources and sinks (IPCC 2007, Khalil
20 et al. 2007). There are reported significant emissions of methane from the rivers and estuaries
21 to the atmosphere (Lilley et al. 1995, Hlaváčová et al. 2006, Zhang et al. 2008), however,
22 quantification of the methane sources isn't absolutely clear in these ecosystems. Main role for
23 the river methane concentrations play surrounding ecosystems (de Angelis & Lilley 1987,
24 Silvennoinen et al. 2008, Hope et al. 2001, Koné et al. 2010), nevertheless the sediments can

1 also significantly contribute to the methane budget in the river (Yang 1998, Gar'kusha et al.
2 2010, Gebert et al. 2006, Wang et al. 2009).

3 The methane produced by archaeal activity in the sediment diffuses into the surface
4 water (de Angelis & Scranton 1993). Both in surface water and in the sediment, the methane
5 is oxidized (Segers 1998, Deborde et al. 2010). Remaining amount of the methane contributes
6 to river methane concentration and is further emitted to the atmosphere mainly by surface
7 diffusion and turbulent transport (MacIntyre et al. 1995). Importance of the river hyporheic
8 sediment for the methane budget can be inferred from high interstitial concentrations of the
9 methane (Gar'kusha et al. 2010, Hlaváčová et al. 2005). Even the ebullitive transport, which
10 is important for the sediments of lakes (Shalini et al. 2006), can achieve high values in
11 streams (Baulch et al. 2011). The methane benthic fluxes are significant despite of high
12 oxidation in considerable layer of the sediment in lotic ecosystems (Baker et al. 1999, Jones et
13 al. 1995), while the layer of dissolved oxygen in lakes is limited on a few millimeters (Kuivila
14 et al. 1988, Huttunen et al. 2006). Existence of the benthic fluxes from oxygenated sediments
15 are possible because of the spatial variability of oxygen level (Jones et al. 1995, Jones &
16 Mulholland 1998a) or due to the occurrence of anoxic microzones just below the sediment
17 surface (Deborde et al. 2010).

18 The aim of this study was to construct simple model of the methane budget for the
19 study site with emphasis on quantification of benthic fluxes. The methane fluxes from the
20 sediment are characterized by high spatial and temporal variability and their quantification
21 and extrapolation is rather complicated. Our study provides further evidence that hyporheic
22 zone and subsequent methane fluxes into the surface stream might be an important source of
23 the methane for surface water. It also shows differences between two methods employed for a
24 detection of fluxes at the sediment-water interface. Complex measurements are conducive to
25 determine the simple models of the methane budget for the study site.

2. Material and methods

2.1. Study site

The study area is located on downstream part of the Sitka stream, Czech Republic. The Sitka is an undisturbed, third-order, 35 km long lowland stream originating in the Hrubý Jeseník mountains at 650 m above sea level. The catchment area is 118.81 km², geology being composed mainly of Plio-Pleistocene clastic sediments of lake origin covered by quaternary sediments. The mean annual precipitation of the downstream part of the catchment area varies from 500 to 600 mm. In study area the Sitka stream flows through an area of agricultural fields. River bed sediments are characterised by finer sediment with a median grain size of 2.8 mm. Bottom sediments were without vegetation cover. More detailed characteristics of the geology, gravel bar, longitudinal physicochemical (e.g. temperature, pH, redox, conductivity, O₂, CH₄, NO₃, SO₄) patterns in the sediments and a schematic view of the site with sampling point positions have been published previously (Rulík et al. 2000, Rulík & Spáčil 2004). Earlier measurements of a relatively high production of methane, as well as potential methanogenesis, confirmed the suitability of the field sites for the study of methane cycling (Rulík et al. 2000, Hlaváčová et al. 2005, 2006).

The study area was ≈ 45 m long and 4.5 m wide. Measurements were carried out during the summer months of two years. Mean monthly values of temperature and water discharge at the study area during the sampling are shown in Table 1.

2.2. Water samples

Surface water was collected from running water at a depth of 10 cm below the surface level at the beginning and the end of the study area. Interstitial water samples were collected using a set of 15 minipiezometers (Trulleyová et al. 2003) placed at three different depths (0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm). The initial 50–100 ml of water was used as a rinse and

1 discarded. As usual, two subsamples of interstitial water from each minipiezometer were
2 collected from a continuous column of water with a 100 ml polypropylene syringe connected
3 to a hard PVC tube, drawn from a minipiezometer and injected into sterile, clear vials (40 ml)
4 with screw-tops, covered by a polypropylene cap with PTFE silicone septa (for analysis of
5 dissolved gasses) and stored before returning to the laboratory.

6 Dissolved ferrous iron (Fe^{2+}) concentration was measured using absorption
7 spectrophotometry after reaction with 1,10-phenanthroline. Concentrations of dissolved
8 methane in the stream and interstitial water were measured directly using a headspace
9 equilibration technique. Dissolved methane was extracted from the water by replacing 10 ml
10 of water with N_2 and then vigorously shaking the vials for 15 seconds (to release the
11 supersaturated gas from the water to facilitate equilibration between the water and gas
12 phases). All samples were equilibrated with air at laboratory temperature. Methane was
13 analysed from the headspace of the vials by injecting 2ml of air sub-sample with a gas-tight
14 syringe into a CHROM 5 gas chromatograph, equipped with the flame ionization detector
15 (CH_4 detection limit = $1\mu\text{g l}^{-1}$) and with the 1.2m PORAPAK Q column (i.d. 3 mm), with
16 nitrogen as a carrier gas. Gas concentration in water was calculated using Henry's law.
17 Concentrations of acetate were measured using capillary electrophoresis equipped with diode
18 array detector HP 3D CE Agilent (Waldbron, Germany). Limit of detection was set as LOD =
19 $6.2\mu\text{mol l}^{-1}$.

20

21 **2.3. Sediment samples**

22 Hyporheic sediments were collected with a freeze-core using N_2 as a coolant
23 (Bretschko & Klemens 1986). Three cores were taken for subsequent analyses. After
24 sampling, surface 0-25 cm sediment layer and layer of 25-50 cm in depth were immediately
25 separated and were stored at a low temperature whilst being transported to the laboratory.

1 Sediment organic matter content was determined by oven-drying at 105 °C to constant
2 weight and subsequent combustion at 550 °C for 5 hours to obtain ash-free dry weight
3 (AFDW). Organic matter values were then converted to carbon equivalents assuming 45 %
4 carbon content of organic matter (Meyer et al. 1981). Sediment from another freeze-core was
5 oven-dried at 105 °C and subjected to granulometric analysis. Grain size distribution and
6 descriptive sediment parameters were computed using the database SeDi (Schönbauer &
7 Lewandowski 1999).

8

9 **2.4. Fluxes of methane across the sediment-water interface**

10 Fluxes of methane across the sediment-water interface were estimated either by direct
11 measurement with benthic chambers or calculated by applying Fick's first law.

12

13 *Benthic fluxes*

14 The methane fluxes across the sediment-water interface were measured using the
15 method of benthic chambers (e.g. Sansone et al. 1998). The plexiglas chamber (2.6 dm³)
16 covered an area 0.0154 m². The chambers (n = 7) were installed randomly and gently
17 anchored on the substrate without disturbing the sediment. Samples to determine of initial
18 concentration of CH₄ were collected from each chamber before the beginning of incubation.
19 Incubation time was 24 hours. Samples of water were stored in 40 ml glass vials closed by
20 cap with PTFE/silicone septum until analysis.

21

22 *Diffusive fluxes*

23 Fluxes of methane between the sediment and overlying water were calculated from
24 Fick's first law as described by Berner (1980):

$$25 \quad J = -D_s \times \Phi \times (\Delta C / \Delta x) \quad (1)$$

1 where J is the diffusive flux in $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, Φ is the porosity of the sediment, D_S is the
 2 bulk sediment diffusion coefficient in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\Delta C/\Delta x$ is the methane concentrations gradient in
 3 $\mu\text{g cm}^{-3} \text{cm}^{-1}$. Bulk sediment diffusion coefficient (D_S) is based on diffusion coefficient for
 4 methane in the water (D_0) and tortuosity (θ) according to the formula:

$$5 \quad D_S = D_0 \theta^2 \quad (2)$$

6 Tortuosity (θ) is possible calculate from porosity according to equation (Boudreau
 7 1996):

$$8 \quad \theta^2 = 1 - \ln(\Phi^2) \quad (3)$$

9 **2.5. Fluxes of methane across the air-water interface**

10 Gas flux across the air-water interface was determined by the floating chamber
 11 method. The open-bottom floating PE chambers (3.1 L domes with an area of 0.024 m^2) were
 12 maintained on the water's surface by a floating body (Styrene) attached to the outside. The
 13 chambers ($n = 7$) were allowed to float on the water's surface for a period of 2 hours.
 14 Previous measurements confirmed that time to be quite enough to establish linear dependence
 15 of concentration change inside the chambers on time for the gas samples collected every 30
 16 min over a 3 hour period. The fluxes were calculated using linear regression based on the
 17 concentration change as a function of time, regardless of the value of the coefficient of
 18 determination (cf. Duchemin et al. 1999, Silvenoinen et al. 2008).

19 Due to trees on the banks, the chambers at all study sites were continuously in the
 20 shade. On each sampling occasion, ambient air samples were collected for determining the
 21 initial background concentrations. Samples of headspace gas were collected through the
 22 rubber stopper inserted at the chamber's top, and stored in 100ml PE gas-tight syringes until
 23 analysis. Emissions were calculated as the difference between initial background and final
 24 concentration in the chamber headspace, and expressed on the 1m^2 area of the surface level
 25 per day according to the formula:

$$F = [(c_I - c_R) * V * 24 / t * 1000] / p \quad (4)$$

2

3 where F is a gas flux in $\text{mg m}^{-2}\text{day}^{-1}$; c_I is a concentration of particular gas in the chamber
4 headspace in $\mu\text{g l}^{-1}$; c_R is a concentration of particular gas in background air; V is volume of
5 the chamber in L; t is time of incubation in hr; p is an area of chamber expressed in m^2 .

6

7 **2.6. Methane budget**

8 The potentially important source and sinks terms for dissolved methane in the water
9 column of the Sitka stream are shown in Figure 1. Previously calculated rates of inputs
10 (benthic fluxes) and loss of dissolved CH_4 through evasion to the atmosphere can be
11 combined together with advection inputs and losses to yield a CH_4 dynamics (budget) for any
12 particular section of the stream.

13 Individual components of the methane budget were measured simultaneously in the
14 same place during three summer months in 2012, as well as measurement of other parameters
15 (temperature, river flow, Fe^{2+}). Firstly, sets of minipiezometers were placed into the sediment.
16 This was followed by installation of floating and benthic chambers. Finally, samples of
17 surface water were taken. The whole process was performed so that manipulation in study site
18 did not affected other measurements. Resulting values enabled assemble simple model of
19 methane budget for time-separate situations within the Sitka stream.

20 Values of the advection in and advection out were calculated from the methane
21 concentrations in the surface water and water discharge of Sitka stream during 24 hours.
22 Detected methane benthic fluxes and emissions to atmosphere were converted to area of the
23 study site. Positive fluxes were not found at the whole area of study site, thus, resulting values
24 of benthic fluxes were reduced by proportion of an area without positive fluxes. Proportion of
25 an area with positive methane benthic fluxes was an average 38 %. The difference among

1 losses and inputs of the methane expresses strength of missing source and it may be
2 determined from individual models by calculating of this difference.

3 4 **2.7. Statistics**

5 Data analyses were performed using NCSS 2007. Sample differences were compared
6 statistically using a one-way analysis of variance ($P < 0.05$). To investigated the relationships
7 among variables, Spearman's correlation analysis of data was performed.

8 9 **3. Results and discussion**

10 **3.1. Environmental parametres**

11 Temperature of surface and interstitial water measured during sampling period ranged
12 from 12.03 to 28.25 °C and 13.24 to 20.62 °C, respectively. Temperature of interstitial water
13 differed by only a few tenths of a °C on days of measurements. Therefore, we conclude that
14 temperature was not responsible for variability of methane benthic fluxes. There were found
15 also no correlations among temperature of surface water and other parameters (benthic fluxes,
16 methane concentrations in surface water, river flow).

17 Other parametres of the hyporheic interstitial water and sediment are shown in
18 Table 2. Parametres were measured up to 30 cm of the sediment depth because sufficient CH₄
19 concentration gradient and our main emphasis to diffusive processes in the upper sediment
20 layer.

21 Concentrations of Fe²⁺ in the interstitial water ranged from 0 (under detection limit) to
22 19.29 mg l⁻¹ with an average of 1.71 ± 0.41 mg l⁻¹. Values of interstitial Fe²⁺ positively
23 correlated with CH₄ concentrations in July 2012 ($p < 0.01$, $r = 0.76$). However, no clear
24 relationship was found in other months. This might be due to large temporal variability of
25 both Fe²⁺ and CH₄.

1 The concentrations of Fe^{2+} and CH_4 in interstitial water were compared with assuming
2 that rising concentrations of Fe^{2+} should indicate redox potential conditions suitable for the
3 methanogenesis (Wang et al. 1993, Segers 1997). However, results of this study showed
4 certain obscurity in the relationship among Fe^{2+} and CH_4 concentrations in hyporheic zone of
5 Sitka stream.

6 Concentrations of acetate in interstitial water ranged from 0.23 to 5.25 mg l^{-1} and
7 tended to increase with sediment depth (Tab. 2). Concentrations of acetate were identified
8 because of their suitability as a substrate for methanogens (Conrad 2009).

9

10 3.2. *CH_4 in surface and interstitial water*

11 Methane concentrations in surface water ranged from 7.89 to 18.34 $\mu\text{g l}^{-1}$ and were
12 always higher in a lower part (i.e. downstream) of a study area. Mean concentrations of
13 stream CH_4 in the sampling periods of 2011 and 2012 were $8.20 \pm 0.25 \mu\text{g l}^{-1}$ and $15.99 \pm$
14 $0.70 \mu\text{g l}^{-1}$, respectively. The Sitka stream CH_4 concentrations are comparable with those from
15 rivers reported by Sanders et al. (2007) and Kone et al. (2010) or from estuaries (Zhang et al.
16 2008 and literature cited here).

17 Generally, methane concentrations in an interstitial water tended to increase with
18 sediment depth (see Fig. 2). Significant difference was found between 0-10 cm and other
19 depths in the first sampling period (2011), whereas the depth 20-30 cm was significantly
20 different from others during the second sampling period (2012). Methane concentrations in
21 the interstitial water ranged from 8.59 to 11789.19 $\mu\text{g l}^{-1}$ and measured concentrations of CH_4
22 were significantly higher during the first sampling period (2011) with an average of $2362.9 \pm$
23 $439.7 \mu\text{g CH}_4 \text{ l}^{-1}$ compared to $712.1 \pm 99.4 \mu\text{g CH}_4 \text{ l}^{-1}$ in year 2012, respectively.

24

25

3.3. *CH₄ fluxes across sediment-water and air-water interface*

According to our data, the sediment of a Sitka stream was found to be a source of CH₄ for surface water. Benthic fluxes measured directly by static chambers ranged from 0 to 202.09 mg m⁻² day⁻¹, while calculated fluxes ranged from only 0.009 to 2.082 mg m⁻² day⁻¹. Thus, mean values of measured benthic fluxes significantly exceeded calculated fluxes (11.90 ± 4.54 and 0.38 ± 0.10 mg m⁻² day⁻¹). From this comparison we inferred higher suitability of direct measurement of benthic fluxes for river sediment with these conditions (shallow depth of surface water, sediment without vegetation). Values of measured benthic fluxes tended to increase with methane concentrations in the upper layer of the sediment (0-10 cm) in first sampling period (2011), while opposite trend was observed in second sampling period (2012) (Fig. 3). It might be partly caused by overall lower values of methane concentrations in interstitial water in 2012, although methane concentrations in the upper layer of the sediment (0-10 cm) were similar.

Strong positive correlation was found between mean concentrations of CH₄ in interstitial water (0-30 cm of depth) of the sediment and measured benthic fluxes ($r = 0.88$, $p < 0.05$). Benthic fluxes measured by chambers were found to be higher compared with other studies carried out in rivers (e.g. Sansone et al. 1998, Zhang et al. 2008).

Despite higher average values of methane concentrations in the interstitial water and methane fluxes from sediment, there was found lower average methane concentration in surface water within the first sampling period in 2011. One possible explanation could be dilution, as described by Kone et al. (2010), because four times greater average river flow was observed within the first sampling period. River also receives water primarily from surface runoff, which is low in methane. The reverse is true during periods of low flow, when there is an increase in the concentration of methane in the surface water flows through subsurface waters rich in methane (Jones & Mulholland 1998b). Except dilution, there are at least two

1 other processes affecting stream methane depletion – higher emissions to atmosphere (Hope
2 et al. 2001) and increased oxidation of CH₄ can occur due to the higher river flow (McClain et
3 al. 2003). However, the opposite effect of high flow occurs when the river is surrounded by a
4 methane rich habitats (Zhang et al. 2008).

5 Methane emissions from surface water to atmosphere ranged from 1.14 to 11.72 mg
6 m⁻² day⁻¹ with an average of 5.94 ± 0.59. It corresponds to the range of methane emissions
7 from rivers (e.g. de Angelis & Scranton 1993, Jones & Mulholland 1998b, Kone et al. 2010),
8 however it is relatively low compared with our previous studies on the Sitka stream
9 (Hlaváčová et al. 2006).

10 Methane concentrations in surface water were always higher in downstream site
11 compared to the upstream site although methane emissions to atmosphere were always higher
12 than input of methane from the sediments. This discrepancy between sources and losses of
13 methane to its total surface concentration suggests existence of more methane sources within
14 study site, such as drainage of adjacent soil (de Angelis & Lilley 1987), or failings in
15 quantification of benthic fluxes.

16

17 **3.4. CH₄ budget**

18 The result of integrated measurements is shown in Fig. 4. Budgets were characterized
19 by distinct temporal variability during the sampling period. The contributions of benthic
20 fluxes for methane budgets of the experimental area were negligible (ranged from 0.1 to
21 1.2 %), however, this contribution will increase with increasing study area. Therefore, after
22 conversion to several kilometres long section (e.g. 5 km), the contribution of the methane
23 fluxes from the sediments to methane budget of the section increases several fold (ranged
24 from 1.3 to 15.4 %). Emission fluxes of CH₄ across the water-air interface are expected to

1 behave in the same manner. Hence both benthic methane fluxes and emission fluxes can play
2 an important role in methane budget of the Sitka stream.

3 Spatial and temporal variability of methane budget may be explained by the different
4 conditions and therefore it's required more measurements to assess the strenght of individual
5 components of the budget.

6 In our models of the methane budget losses always exceed inputs of methane,
7 therefore there must be missing source of the methane in the study area, which was not
8 detected in our measurements. Strenght of the missing source was different in each methane
9 budget, as well as values of other components of the budget. The values of the missing
10 sources for individual models are included in figure 4.

11 Missing source may be partly explained by quantification of benthic fluxes. Benthic
12 fluxes were temporally and spatially variable and in this study we calculated benthic fluxes
13 from proportion of study area with positive fluxes; it could underestimate considerably
14 methane benthic fluxes. Importance of benthic fluxes increase with generalization of positive
15 benthic fluxes on the whole study area. This conversion explained substantial part of missing
16 source, but not all. Values of benthic fluxes and missing sources of methane for individual
17 models after this conversion are shown in Table 3.

18 Next possible factors influencing the final value of the missing source are
19 overestimation of methane emission to atmosphere or too different methane concentrations at
20 the beginning and the end of the study site because of variability of individual measurements.
21 The combination of factors mentioned above can substantially reduce the amount of missing
22 source. In our case we do not expect existence of drainage of adjacent soil as methane source
23 (de Angelis & Lilley 1987) because of a short length of the study area. Therefore, it is
24 necessary to do more mesurements to quantify the benthic fluxes in the study area. In any
25 case, we have proved the hyporheic sediments are potential source of the methane for the

1 Sitka stream, however their contribution to the stream methane budget is highly variable,
2 both spatially and temporally.

3

4 **4. Acknowledgement**

5 This work was supported by the Czech Grant Agency grant 526/09/1639 and partly by the
6 Ministry of Education, Youth and Sports grants 1708/G4/2009 and 2135/G4/2009 and
7 Palacký University IGA grant 913104161/31. Czech hydrometeorological Institute, branch
8 Ostrava is acknowledged for providing data on Sitka stream flow. We thank our colleagues P.
9 Badurová, I. Buriánková, L. Brablcová and P. Zachovalová for their selfless help during the
10 field sampling.

11

12 **5. References**

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

15

16 Baulch, H. M., Dillon, P. J., Maranger, R. & Schiff, A. L. 2011: Diffusive and ebullitive
17 transport of methane and nitrous oxide from streams: Are bubble-mediated fluxes important?
18 *Journal of geophysical research* **116**.

19

20 Berner, R. A. 1980: *Early Diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press.

21

22 Boudreau, B. P. 1996: The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments.
23 *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3139–3142.

24

25 Bretschko, G. & Klemens, W. E. 1986: *Quantitative methods and aspects in the study of the*

- 1 interstitial fauna of running waters. *Stygologia* **2**, 297–316.
- 2
- 3 Conrad, R. 2009: The global methane cycle: Recent advances in understanding the microbial
4 processes involved [Minireview]. *Environ. Microbiol. Reports* **1**, 285–292.
- 5 de Angelis, M. A. & Lilley, M. D. 1987: Methane in surface waters of Oregon eustaries and
6 rivers. *Limnology and Oceanography* **33**, 716–722.
- 7
- 8 de Angelis, M. A. & Scranton, M. I. 1993: Fate of methane in the Hudson river and estuary.
9 *Global Biogeochemical Cycles* **7**, 509–523.
- 10
- 11 Deborde, J., Anschutz, P., Guérin, F., Poirier, D., Marty, D., Boucher, G., Thouzeau, G.,
12 Canton, M. & Abril, G. 2010: Methane sources, sinks and fluxes in a temperate tidal
13 Lagoon: The Arcachon lagoon (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **89**,
14 256–266.
- 15
- 16 Duchemin, E., Lucotte, M. & Canuel, R. 1999: Comparison of static chamber and thin
17 boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water
18 bodies. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 350–357.
- 19
- 20 Gar’kusha, D. N., Fedorov, Yu. A. & Khromov, M. I. 2010: Methane in the water and
21 bottom sediments of the mouth area of the Severnaya Dvina river (White Sea).
22 *Oceanology* **50**, 498–512.
- 23
- 24 Gebert, J., Köthe, H. & Gröngröft, A. 2006: Prognosis of methane formation by river
25 sediments. *J Soils & Sediments* **6**, 75–83.

- 1 Hlaváčová, E., Rulík, M. & Čáp, L., 2005: Anaerobic microbial metabolism in hyporheic
2 sediment of a gravel bar in a small lowland stream. *River Res. Appl.* **21**, 1003–1011.
3
- 4 Hlaváčová, E., Rulík, M., Čáp, L. & Mach, V. 2006: Greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O)
5 emissions to the atmosphere from a small lowland stream. *Arch. Hydrobiol.* **165**, 339–353.
6
- 7 Hope, D., Palmer, S. M., Billet, M. F. & Dawson, J. C. 2001: Carbon dioxide and methane
8 evasion from a temperate peatland stream. *Limnol. Oceanogr.* **46**, 847–857.
9
- 10 Huttunen, J. T., Väisänen, T. S., Hellsten, S. K. & Martikainen, P. J. 2006: Methane fluxes at
11 sediment-water interface in some boreal lakes and reservoirs. *Boreal Env. Res.* **11**, 27–34.
12
- 13 IPCC 2007: Summary for policymakers. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z.,
14 Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., Miller, H. L. (eds.) *Climate change 2007: The*
15 *physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the*
16 *intergovernmental panel on climate change.* Cambridge University Press, Cambridge
17
- 18 Jones, J. B., Fisher, S. G. & Grimm N. B. 1995: Vertical hydrologic exchange and
19 ecosystem metabolism in a Sonoran Desert stream. *Ecology* **76**, 942–952.
20
- 21 Jones, J. B. & Mulholland, P. J. 1998a: Methane input and evasion in a hardwood forest
22 stream: Effects of subsurface flow from shallow and deep pathways. *Limnol. Oceanogr.* **43**,
23 1243–1250.
24

- 1 Jones, J. B. & Mulholland, P. J. 1998b: Influence of drainage basin topography and elevation
2 on carbon dioxide and methane supersaturation of streamwater. *Biogeochemistry* **40**, 57–72.
3
- 4 Khalil, M. A. K., Butenhoff, C. L. & Rasmussen, R. A. 2007: Atmospheric
5 methane: trends and cycles of sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 2131–2137.
6
- 7 Kone, Y. J. M., Abril, G., Delille, B. & Borges, A. V. 2010: Seasonal variability of methane
8 in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry* **100**, 21–37.
9
- 10 Kuivila, K. M., Murray, J. W., Devol, A. H., Lidstrom, M. E. & Reimers, C. E. 1988:
11 Methane cycling in the sediments of Lake Washington. *Limnol. Oceanogr.* **33**, 571–581.
12
- 13 Lilley, M. D., de Angelis, M. A. & Olson, J. E. 1995: Methane concentrations and estimated
14 fluxes from Pacific Northwest rivers. *Mitt. Internat. Verein. Limnol.* **25**, 187–196.
15
- 16 MacIntyre, S., Wanninkhof, R. & Chanton, J. P. 1995: Trace gas exchange across the air-
17 water interface in freshwater and coastal marine environments. In: *Biogenic trace gases:
18 measuring emissions from soil and water.* (Matson, P. A. & Harris, R. C., eds): Blackwell
19 Science Ltd., Oxford, pp. 52–97.
20
- 21 McClain, M. E., Boyer, E. W., Dent, L., Gergel, S. E., Grimm, N. B., Groffman, P. M., Hart,
22 S. C., Harvey, J. W., Johnston, C. A., Mayorga, E., McDowell, W. H. & Pinay, G. 2003:
23 Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic
24 ecosystems. *Ecosystems* **6**, 301–312.
25

- 1 Meyer, J. L., Likens, G. E. & Sloane, J. 1981: Phosphorus, nitrogen, and organic carbon flux
2 in a headwater stream. *Arch. Hydrobiol.* **91**, 28–44.
3
- 4 Rulík, M., Čáp, L. & Hlaváčová, E. 2000: Methane in the hyporheic zone of a small lowland
5 stream (Sitka, Czech Republic). *Limnologica* **30**, 359–366.
6
- 7 Rulík, M. & Spáčil, R. 2004: Extracellular enzyme activity within hyporheic sediments of a
8 small lowland stream. *Soil Biol. & Biochem.* **36**, 1653–1662.
9
- 10 Sansone, F. J., Rust, T. M. & Smith S. V. 1998: Methane distribution and cycling in Tomales
11 bay, California. *Estuaries* **21**, 66–77.
12
- 13 Sanders, I. A., Heppell, C. M., Cotton, J. A., Wharton, G., Hildrew, A. G., Flowers, E. J. &
14 Trimmer, M. 2007: Emissions of methane from chalk streams has ptential implications for
15 agricultural practices. *Freshw. Biol.* **52**, 1176–1186.
16
- 17 Segers, R. 1998: Methane production and methane consumption: a review of processes
18 underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry* **41**, 23–51.
19
- 20 Shalini, A., Ramesh, R., Purvaja, R. & Barnes, J. 2006: Spatial and temporal distribution of
21 methane
22 in an extensive shallow estuary, south India. *J. Earth Syst. Sci.* **115**, 451–460.
23
- 24 Schönbauer, B. & Lewandowski, G. 1999: SEDI – a database oriented analysis and evaluation
25 tool for processing sediment parameters. *J. Biol. Stn. Lunz* **16**, 13–27.

- 1 Silvennoinen, H., Liikanen, A., Rintala, J. & Martikainen, P. J. 2008: Greenhouse gas fluxes
2 from eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea).
3 *Biogeochemistry* **90**, 193–208.
- 4
- 5 Truleyová, Š., Rulík, M. & Popelka, J., 2003: Stream and interstitial water DOC of a gravel
6 bar (Sitka stream, Czech Republic): characteristics, dynamics and presumable origin. *Arch.*
7 *Hydrobiol.* **158**, 407–420.
- 8
- 9 Wang, Z. P., Delaune, R. D., Patrick, W. H. Jr. & Masscheleyn, P. H. 1993: Soil redox and
10 pH effects on methane production in a flooded rice soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 382-385.
- 11
- 12 Wang, D. Q., Chen, Z. L., Sun, W. W., HU, B. B. & XU, S. Y. 2009: Methane and nitrous
13 oxide concentration and emission flux of Yangtze Delta plain river net. *Science in China*
14 *series B: Chemistry* **52**, 652–661.
- 15
- 16 Yang, S. S. 1998: Methane production in river and lake sediments in Taiwan. *Environmental*
17 *Geochemistry and Health* **20**, 245–249.
- 18
- 19 Zhang, G., Zhang, J., Liu, S., Ren, J., Xu, J., Zhang, F. 2008: Methane in the Changjiang
20 (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediments release and
21 atmospheric fluxes. *Biogeochemistry* **91**, 71–84.
- 22
- 23
- 24
- 25

1 **Tables**

2

3 **Table 1.** Stream flow and temperature conditions in study area during two summer periods
 4 (mean monthly values). Long term observation of interstitial water temperature was carried
 5 out using temperature dataloggers Minikin (EMS Brno, Czech Republic) buried in the
 6 sediment depth of 25-30 cm for a period of one year.

year	month	water discharge (l s ⁻¹)	temperature (°C)	
			surface water	interstitial water
2011	June	191.18	17.22	15.60
	July	537.48	16.38	15.59
	August	447.48	16.73	15.72
	September	60.39	15.39	15.12
2012	June	77.44	17.17	15.60
	July	98.33	19.36	18.06
	August	77.47	18.59	17.80
	September	69.27	14.84	15.19

7

8

9 **Table 2.** Selected environmental parameters of the hyporheic interstitial water and sediment
 10 of the study area in the summer months of 2012 (mean values ± SE).

parameter/ sediment depth	0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm
CH ₄ (μg l ⁻¹)	251.71 ± 55.83	641.28 ± 108.34	1243.26 ± 242.95
Fe ²⁺ (mg l ⁻¹)	1.29 ± 0.57	2.68 ± 1.09	1.26 ± 0.35
acetate (mg l ⁻¹)	2.21 ± 0.26	2.33 ± 0.23	2.55 ± 0.27
conductivity (μS cm ⁻¹)	526.9 ± 13.67	516.5 ± 9.41	516.6 ± 13.62
grain median size (mm)	1.92 ± 0.55	2.38 ± 0.25	0.72 ± 0.30
grain < 1 mm (%)	29.60 ± 3.04	20.33 ± 1.63	43.28 ± 11.80
TOC (%)	1.27 ± 0.03	1.04 ± 0.20	4.39 ± 2.24

11

12

13 **Table 3.** Values of benthic fluxes and missing sources of methane after generalization of
 14 positive benthic fluxes on the whole study area (compare to Fig. 4)

year	month	benthic fluxes (mol day ⁻¹)	missing source (mol day ⁻¹)
2012	June	0.112	0.353
	July	0.068	0.508
	August	0.041	0.062

1 **Figure legends**

2

3 **Fig. 1.** Simple box model used to calculate a CH₄ budget for the Sitka stream experimental
4 section; advection in + supply = advection out + removal (box adjusted after de Angelis &
5 Scranton 1993)

6

7 **Fig. 2.** Concentrations of methane ($\mu\text{g l}^{-1}$) in different depths of an interstitial water during
8 two sampling periods 2011 and 2012, respectively (mean monthly values \pm SE).

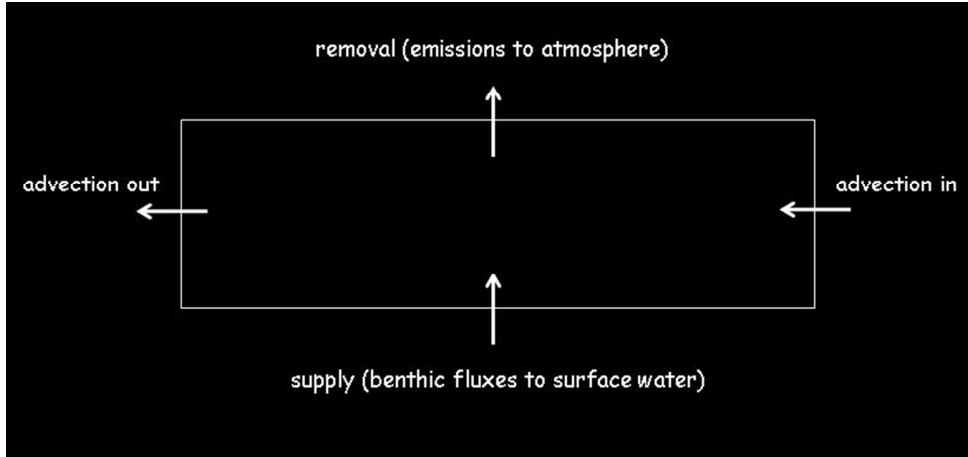
9

10 **Fig. 3.** Comparison of CH₄ concentrations ($\mu\text{g l}^{-1}$) in the upper layer of the sediment (0-10
11 cm) with measured and calculated CH₄ benthic fluxes ($\text{mg m}^{-2} \text{day}^{-1}$) for two sampling
12 periods (mean monthly values \pm SE).

13

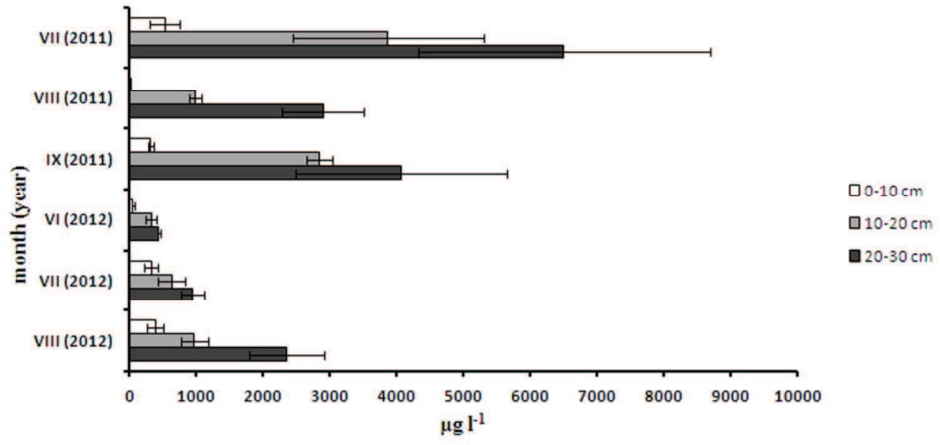
14 **Fig. 4.** Comparison of simple box models expressing CH₄ budgets (mol day^{-1}) for
15 experimental area in each month of the sampling period 2012. There are interpolated values of
16 the missing source in parentheses. Note that advection out values are always higher than
17 advection in values in spite of lower benthic fluxes compared to emissions to atmosphere.

18



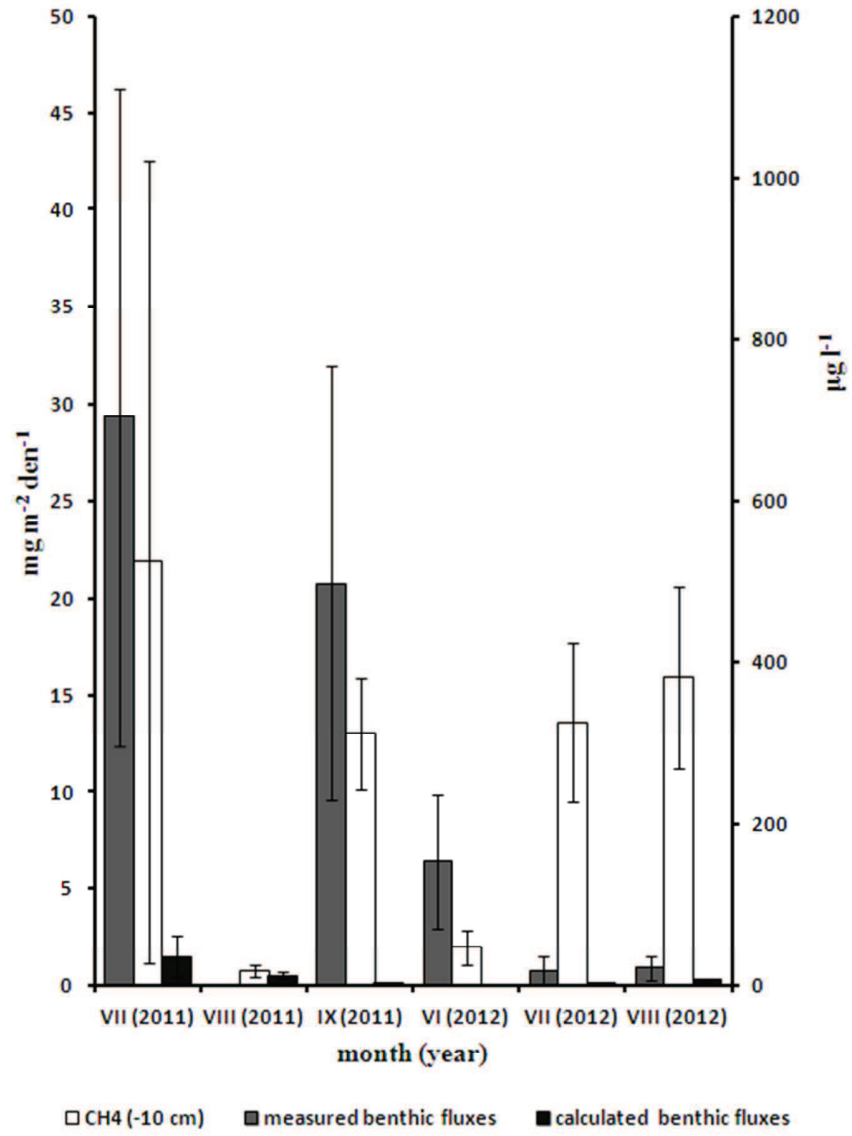
217x101mm (96 x 96 DPI)

Review Only

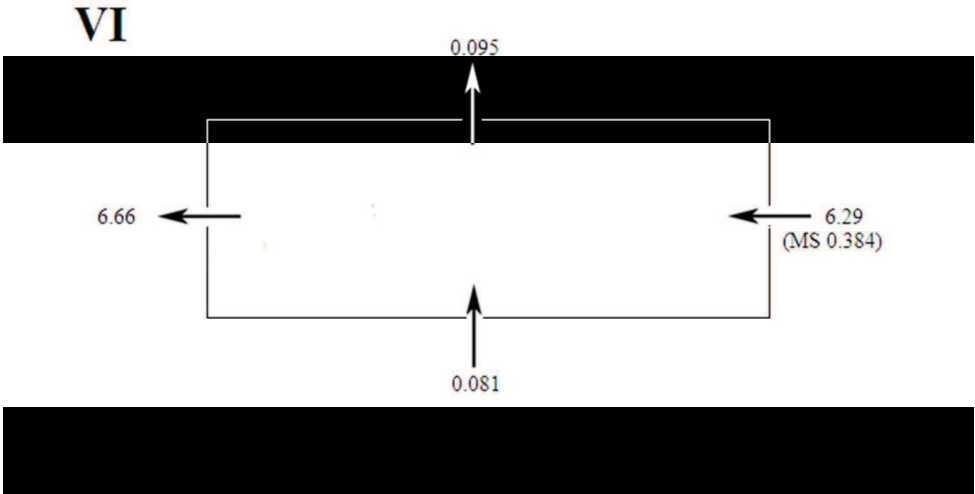


188x101mm (96 x 96 DPI)

Review Only



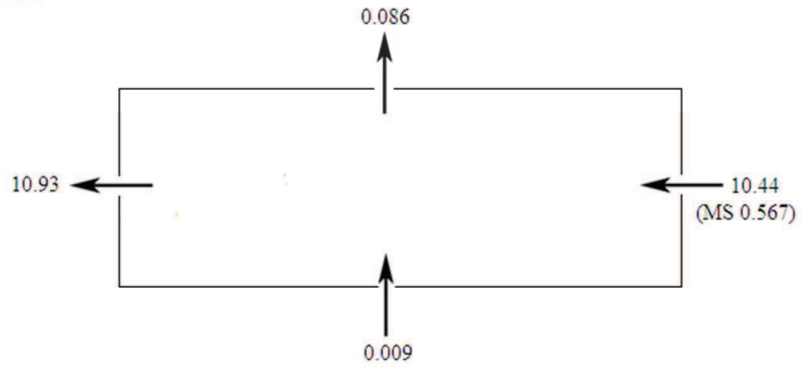
134x177mm (96 x 96 DPI)



188x101mm (96 x 96 DPI)

Review Only

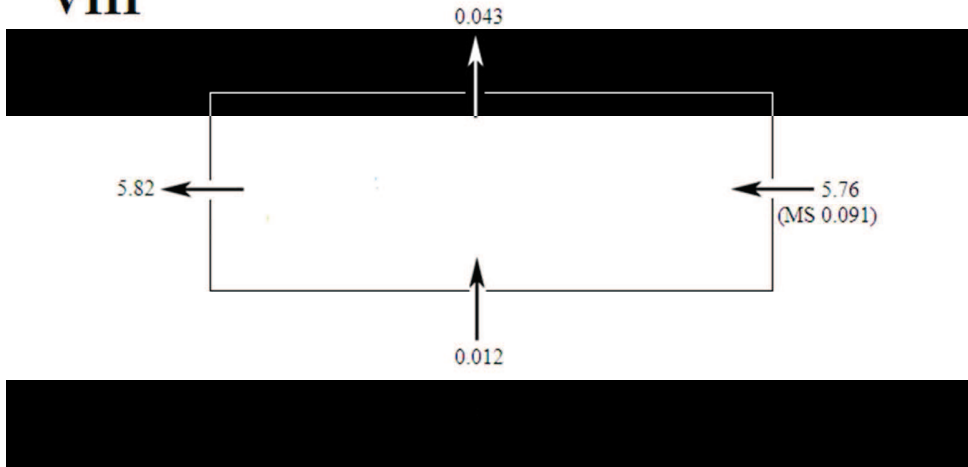
VII



188x101mm (96 x 96 DPI)

Review Only

VIII



188x101mm (96 x 96 DPI)

Review Only