



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y BIOINGENIERÍA**

**“Variaciones espaciales y temporales de las emisiones
de metano de ecosistemas acuáticos y terrestres.”**

T E S I S

Que presenta

RODRIGO GONZÁLEZ VALENCIA

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE BIOTECNOLOGÍA

Co-Directores de Tesis: **Dr. FRÉDÉRIC THALASSO**

Dr. LUC DENDOOVEN

México, D. F.

Octubre 2014

Comité tutorial

Co-Directores de tesis:

Dr. Frédéric Thalasso

Dr. Luc Dendooven

Asesores internos:

Dr. Ricardo Aguilar López

Dr. Luis Bernardo Flores Coterá

Asesores externos:

Dr. José Alfredo Álvarez Chávez

Dr. Oscar Armando Monroy Hermosillo

Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Departamento de Biotecnología y Bioingeniería del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, bajo la co-dirección de los Doctores Frédéric Thalasso (CINVESTAV-IPN) y Luc Dendooven (CINVESTAV-IPN) y la asesoría de los Doctores Ricardo Aguilar López (CINVESTAV-IPN), Luis Bernardo Flores Cotera (CINVESTAV-IPN), José Alfredo Álvarez Chávez (CIITEC-IPN) y Oscar Armando Monroy Hermosillo (UAM-Izt). Durante la realización de este trabajo, el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT - 266244).

Agradecimientos

Gracias Daniela, porque contigo disfruté todos los momentos (buenos y malos) de esta etapa de mi vida. Sin tu apoyo y comprensión difícilmente lo habiéramos logrado.

Gracias mamá, Ma. Cristina Valencia del Mazo, y hermana, Ma. Cristina González Valencia, porque siempre están a mi lado apoyándome y escuchándome.

Gracias Fred, a quien considero mi amigo, por darme una vez más la oportunidad de trabajar contigo, enseñarme y permitirme aprender de Ciencia y más. Gracias a ti pude conocer lugares que sólo en mis sueños había visitado.

Gracias Luc, por defender este proyecto cuando no le era posible a Fred. Gracias por enseñarme a decirme: "Ya sé cuál es el resultado de ese análisis, ya lo hice". Gracias por tu apoyo durante todos estos años.

Gracias a los integrantes de mi Comité Tutorial, quienes con sus comentarios enriquecieron este trabajo.

Gracias a mis amig@s del laboratorio, con quienes pasé momentos increíbles. Después de estos años de convivencia, ¿Qué será de la vida sin ver@s diario?

Gracias a Don David, Vicky, Juan, Joel por su apoyo. Gracias a Joel, Efraín, Mario, Gustavo y Carlos de SCR y SAFE.

A todas las personas que colaboraron para que este proyecto pudiera llevarse a cabo.

ÍNDICE GENERAL	
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	3
Capítulo 1	5
INTRODUCCIÓN.....	5
JUSTIFICACIÓN	9
HIPÓTESIS.....	9
OBJETIVO GENERAL.....	11
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
Capítulo II.....	13
DESARROLLO DE MÉTODO DE MEDICIÓN DE EMISIONES DE CH ₄ EN ECOSISTEMAS TERRESTRES	13
INTRODUCCIÓN.....	13
MATERIALES Y MÉTODOS	16
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
CONCLUSIONES	37
Capítulo III	39
DESARROLLO DE MÉTODO DE MEDICIÓN DE EMISIONES DE CH ₄ EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS	39
INTRODUCCIÓN.....	39
MATERIALES Y MÉTODOS	40
RESULTADOS.....	45
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	53
Capítulo IV.....	55
DESARROLLO DE MÉTODO DE MEDICIÓN DE CONCENTRACIONES DE CH ₄ Y CO ₂ DISUELTOS EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS	55
INTRODUCCIÓN.....	55
MATERIALES Y MÉTODOS	57
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
CONCLUSIONES	79

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS..... 81

REFERENCIAS 83

TRABAJOS ACEPTADOS

Methane emissions from Mexican freshwater bodies: correlations with water pollution.Hydrobiologia (2014) 721:9-22

In Situ Measurement of Dissolved Methane and Carbon Dioxide in Freshwater Ecosystems by Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy.....Environmen. Sci. Technol. (2014) 48:11421–11428

Detection of hotspots and rapid determination of methane emissions from landfills via a ground-surface method. Environ Monit Assess (2015) 187:4083

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II—1. Detector de CH ₄ conectado a la sonda superficial por medio de manguera de plástico utilizado para medir concentraciones de CH ₄	20
Figura II—2. Distribución espacial de emisiones de CH ₄ de rellenos sanitarios. (A) Parámetros A^*_{50} y H de un relleno sanitario teórico con distribución espacial homogénea de emisiones de CH ₄ ; (B) Parámetros A^*_{50} y H de un relleno sanitario teórico con distribución espacial no homogénea de emisiones de CH ₄ . Notar que (A) y (B) tienen la misma escala en el eje de las ordenadas.....	23
Figura II—3. Tendencias de concentración de CH ₄ dentro de las CE, durante las mediciones de <i>fluxes</i>	25
Figura II—4. (A) Comportamiento del CV de Cs' medido en 17 localidades por más de 120 s y (B) ejemplo de la tendencia a largo plazo de Cs	26
Figura II—5. Correlaciones entre log Cs y log $Flux$ obtenidas en LA (A), LB (B), LC (C) y LA' (D).....	27
Figura II—6. Mapas de <i>fluxes</i> obtenidos con la CE en LA (A) y con el método TOPO en LA (B), LB (C) y LC (D).	30
Figura II—7. Parámetros A^* y H de LA (A), LB (B) y LC (C).....	31
Figura II—8. Correlación cruzada entre <i>fluxes</i> y presión a diferentes lags (barras verticales) con intervalo de confianza (líneas horizontales).	32
Figura II—9. Autocorrelación de serie de tiempo (barras verticales) con intervalo de confianza (línea discontinua).	32
Figura II—10. Diagrama de caja con bigotes de <i>fluxes</i> independientes obtenidos de las series de tiempo de una hora. Los diamantes representan los promedios, mientras que los límites máximos se calcularon de [(1.5 x rango intercuartil) + tercer cuartil] y los mínimos de [(1.5 x rango intercuartil) - primer cuartil].....	34
Figura II—11. Mapas de <i>fluxes</i> medidos con el método TOPO en LA' durante días distintos (A, B, C, D, E, F y G); mapa del Coeficiente de Variación de los mapas de <i>fluxes</i> en escala de días. Notar que los mapas A, B, C, D, E, F y G tienen la misma escala, mientras que H tiene su propia escala.	36
Figura III—1. Equipo laser montado en lancha.....	43
Figura III—2. Comparación de concentración medida a la salida de la CD (C ₂) con el balance de masa.	45

Figura III—3. <i>Fluxes</i> bajo (A), mediano (B) y alto (C) medidos con CD en LG.	46
Figura III—4. Correlación entre log <i>C_s</i> y log <i>Flux</i> obtenida en LG.....	47
Figura III—5. Mapa de <i>fluxes</i> obtenido con el método AIRTOPO en LG.....	48
Figura III—6. Parámetros A*50 y H de LG.	49
Figura III—7. Mapa de CV entre mapas de <i>fluxes</i> de día y de noche en LG..	50
Figura III—8. Autocorrelación de serie de tiempo (barras verticales) con intervalo de confianza (línea discontinua).....	51
Figura III—9. Diagrama de caja con bigotes de <i>fluxes</i> independientes obtenidos de las series de tiempo durante 20 min. Los diamantes representan los promedios, mientras que los límites máximos se calcularon de [(1.5 x rango intercuartil) + tercer cuartil] y los mínimos de [(1.5 x rango intercuartil) - primer cuartil]. (*) representa diferencia significativa entre 3-V y 3-P, (**) representa diferencia significativa entre 4-V y 4-O, y (***) representa diferencia significativa entre 3-O y 3P.	53
Figura IV—1. Prototipo para mediciones de CH ₄ y CO ₂ : 1. tanque de nitrógeno libre de CH ₄ y CO ₂ ; 2. manorreductor; 3. controlador de flujo másico; 4. puerto de muestreo/inyección de gas con septo; 5. filtro hidrofóbico; 6. vacuómetro; 7. filtro hidrofóbico; 8. módulo de membrana de intercambio gas/líquido; 9. filtro de sonda; 10. puerto de muestreo de agua; 11. jeringa desechable para muestreo de agua e inyección de espacio de cabeza; 12. termómetro; 13. matraz volumétrico; 14. bomba portátil de muestreo de aire; 15. tableta; 16. analizador ultra portátil de gases de efecto invernadero; A, B, C, D. llaves de tres vías.....	59
Figura IV—2. (A) Ejemplo de respuesta pico del UGGA a inyecciones por triplicado de 5 mL de nitrógeno con 2 ppm de CH ₄ y la mínima cantidad de CH ₄ inyectada que fue distinguible del ruido de fondo (interior); (B) Área integrada de la respuesta pico de cantidades de CH ₄ (puntos blancos) y CO ₂ (puntos negros)....	67
Figura IV—3. Concentraciones en el espacio de cabeza normalizadas de CH ₄ (puntos blancos) y CO ₂ (puntos negros) en la jeringa de muestreo para diferentes tiempos de agitación. Las barras de error indican la desviación estándar de los triplicados.	68

Figura IV—4. C_{CH_4} medido por H-ICOS (puntos blancos) y por M-ICOS (puntos negros) vs C_{CH_4} teórico preparado en un tanque agitado. La línea recta muestra la correlación observada (pendiente = 1).....	69
Figura IV—5. Ejemplo de concentraciones medidas de CH_4 por M-ICOS después de cambios bruscos en C_{CH_4} ; gradiente de concentración decreciente (puntos blancos) y gradiente de concentración creciente (puntos negros); concentración normalizada, siendo 1.0 el estado estacionario inicial o final de la concentración.....	70
Figura IV—6. Ejemplo de la respuesta en campo de M-ICOS a cambios repentinos en la concentración (puntos negros) y C_{CH_4} calculado a partir de la Ecuación 7 (puntos blancos); concentración normalizada, siendo 1.0 el estado estacionario final de concentración.....	71
Figura IV—7. Ejemplo de perfiles de C_{CH_4} (A) y C_{CO_2} (B) medidos por triplicado en el Lago de Guadalupe y error relativo absoluto entre mediciones por triplicado de C_{CH_4} (C).....	72
Figura IV—8. Perfiles observados en Lago de Guadalupe (A), Lago el Llano (B), Lago Goldstream (C) y Lago Otto (D) de C_{CH_4} (puntos negros), C_{CO_2} (puntos negros), Oxígeno disuelto (línea punteada), pH (línea punteada), CH_4/CO_2 (línea punteada) y Cociente respiratorio (puntos negros). Notar las diferentes escalas en los ejes de las ordenadas y las abscisas.....	74
Figura IV—9. Mapa tridimensional de C_{CH_4} del Lago Goldstream.....	77
Figura IV—10. Mapa tridimensional de C_{CH_4} del Lago Otto.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II-1. Rellenos sanitarios y condiciones experimentales.	17
Tabla II-2. Medidas de posición de <i>fluxes</i> de CH ₄ (g _{CH₄} m ⁻² d ⁻¹) obtenidos a partir de mapas.....	29
Tabla II-3. Series de tiempo de <i>fluxes</i> , tiempo de autocorrelación, tamaño de muestra efectiva y promedio y coeficiente de variación de <i>fluxes</i> independientes .	33
Tabla II-4. Distribución del coeficiente de variación temporal, en escala de días, de los <i>fluxes</i> de CH ₄ en LA'.....	35
Tabla III-1. Emisiones anuales de ecosistemas acuáticos en diferentes latitudes.	40
Tabla III-2. Condiciones ambientales durante las campañas de muestreo. .	41
Tabla III-3. Distribución del coeficiente de variación temporal, en escala diurna, de los <i>fluxes</i> de CH ₄ en LG.....	50
Tabla III-4. Series de tiempo de <i>fluxes</i> , tiempo de autocorrelación, tamaño de muestra efectiva y promedio y coeficiente de variación de <i>fluxes</i> independientes.	52

RESUMEN

En el contexto del cambio climático, es importante conocer y entender los mecanismos involucrados en la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). En las últimas décadas, los científicos se dieron a la tarea de determinar estas emisiones de GEI y en particular, las emisiones de metano (CH_4) de ecosistemas acuáticos y terrestres. En estos ecosistemas, las técnicas actuales de medición de las emisiones se basan en la colocación de cámaras estáticas en la superficie del agua o del suelo, con un número limitado de mediciones. Dada la variabilidad espacial y temporal de las emisiones, un número limitado de mediciones resulta estadísticamente pobre. En este trabajo se desarrolló un método rápido y confiable, capaz de medir con precisión las emisiones de CH_4 en tiempos cortos y que permite determinar las variaciones espaciales y temporales de las emisiones de CH_4 .

El método desarrollado se basa en la existencia de una correlación entre los *fluxes* de CH_4 a la atmósfera y las concentraciones por encima de las interfaces agua/aire o suelo/aire. Este método permitió detectar y describir zonas con diferentes magnitudes de emisión de CH_4 de tres rellenos sanitarios y un lago. También permitió describir la variación de las emisiones de un relleno sanitario.

En ecosistemas acuáticos también es de suma importancia entender el ciclo del CH_4 y los diferentes procesos involucrados en su producción y oxidación. Entender dichos procesos, requiere la determinación de la concentración de CH_4 disuelto. Las técnicas actuales requieren de largos tiempos de medición, por lo tanto, la cuantificación de la concentración de CH_4 en lagos se basa comúnmente en un número limitado de mediciones. En este trabajo, también se desarrolló un método rápido y confiable para la cuantificación de la concentración de CH_4 disuelto en ecosistemas acuáticos, que permite determinar sus variaciones.

El método para medir las concentraciones de gases disueltos en ecosistemas acuáticos se basa en el muestreo continuo de agua de un ecosistema acuático hacia un módulo de membrana de intercambio gas/líquido. Los gases disueltos en la muestra de agua son transferidos por difusión a través de la membrana hacia una corriente de gas libre del gas de interés, que es medida con un equipo de espectroscopia laser de cavidad integrada. La resolución obtenida con este método permitió la creación de mapas tridimensionales de CH_4 en ecosistemas acuáticos, que al mejor de nuestro conocimiento, no han sido reportados previamente.

ABSTRACT

In the context of climate change, it is important to know and understand the mechanisms involved in the emission of greenhouse gases (GHG). In recent decades, scientists have been given the task to determine these GHG emissions, and in particular methane (CH_4) emissions from aquatic and terrestrial ecosystems. In such ecosystems, current techniques for quantifying emissions are based on static chambers placed on the surface of the water or soil with a limited number of measurements. Given the spatial and temporal variability of these emissions, a limited number of measurements is statistically poor. In this work, a fast and reliable method, capable of measuring CH_4 emissions in short time, which allows the determination of the spatial and temporal variations of these CH_4 emissions, has been developed.

The developed method to quantify CH_4 emissions is based on the existence of a correlation between CH_4 fluxes to the atmosphere and the air concentration over the water/air and soil/air interfaces. This method, allowed to detect and describe zones with different CH_4 emission magnitudes in three landfills and one lake. It also allowed the description of the temporal variations of CH_4 emissions from a landfill.

In aquatic ecosystems it is of paramount importance to understand CH_4 cycling and the biological processes involved in its production and oxidation. Understanding these processes requires the determination of dissolved CH_4 concentration. Current techniques used to determine dissolved CH_4 , require long measurement times. Thus, the quantification of dissolved CH_4 in lakes is often based on a limited number of measurements. In this work, a fast and reliable method for the quantification of dissolved CH_4 in aquatic ecosystems was also developed, which allows to determine dissolved CH_4 variations.

The developed method to measure dissolved gases concentrations in aquatic ecosystems is based on the continuous water sampling from an aquatic ecosystem to a gas/liquid exchange membrane module. Dissolved gases in the water sample are transferred by diffusion through the membrane to a gas flow free of the gas of interest, which is then measured with an off-axis integrated cavity input output laser spectroscopy equipment. The resolution obtained with this method allowed the creation of dissolved CH_4 tridimensional maps in aquatic ecosystems, which, to the best of our knowledge, had not been reported yet.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En la Tierra se han dado numerosos cambios climáticos históricamente, a saber, glaciaciones y épocas sin hielo en los polos. Dichos cambios son, de forma general, el resultado del balance radiativo, que depende de: La radiación solar que entra a la Tierra, la fracción de radiación solar que es reflejada y la energía radiada de regreso al espacio (Garduño, 2003).

La energía radiada hacia el espacio está relacionada con la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera (Jansen et al., 2007). Desde la era industrial, las actividades del ser humano han incrementado la concentración de GEI en la atmósfera, provocando un calentamiento en los últimos 50 años (Le Treut et al., 2007).

Entre los principales GEI se encuentran, por orden de importancia, el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y el óxido nitroso (N_2O), entre otros. El CH_4 , tiene un potencial de calentamiento global 25 veces mayor que el del CO_2 y contribuye con aproximadamente 20% al calentamiento global (Dalal & Allen, 2008). Su concentración en la atmósfera se ha incrementado en aproximadamente 2.5 veces desde la era pre-industrial (Forster et al., 2007).

El CH_4 se genera de forma natural a partir de casi cualquier materia orgánica. La materia orgánica es inicialmente digerida por un amplio rango de bacterias que producen hidrógeno, CO_2 , formato, acetato y compuestos metilados (metanol, trimetilaminas, dimetilsulfuro). Esos compuestos son utilizados por las arqueas metanogénicas que producen metano (Zinder, 1993).

Por otro lado, el CH_4 es susceptible de ser oxidado, por organismos metanotróficos en condiciones aerobias (Chanton et al., 2011) y anaerobias (Islas-Lima, Thalasso, & Gomez-Hernandez, 2004) que se agrupan en α -Proteobacteria y γ -Proteobacteria. Los organismos metanotróficos utilizan la enzima metano monooxigenasa (MMO) para convertir el CH_4 a metanol, como intermediario para llegar al CO_2 . La MMO tiene dos formas, particulada – que se encuentra en la membrana citoplasmática, y soluble – que se encuentra en el citoplasma (Semrau, 2011). El balance entre estos dos procesos antagónicos da lugar a las emisiones naturales de CH_4 .

Las principales fuentes de CH₄ incluyen a los rumiantes, el suelo, las termitas, los humedales y los lagos, entre otros. Los humedales y lagos son responsables de la tercera parte de las emisiones de CH₄ (Dalal & Allen, 2008). Se calcula que los humedales emiten de 100 a 231 Tg de CH₄ (O'Connor et al., 2010), mientras que los lagos, en conjunto con otros ecosistemas acuáticos, emiten aproximadamente 103 Tg de CH₄ (David Bastviken, Tranvik, Downing, Crill, & Enrich-Prast, 2011).

Las emisiones de CH₄ de los ecosistemas acuáticos están sujetas a variaciones espaciales (David Bastviken et al., 2010) y temporales (Ringeval et al., 2010), que a su vez son dependientes de factores tales como la profundidad de la columna de agua (Juutinen et al., 2009), los ciclos circadianos (Grinham, Dunbabin, Gale, & Udy, 2011) y las estaciones del año (Xing et al., 2005).

El ser humano también contribuye al balance de CH₄ atmosférico con actividades tales como la quema de combustibles fósiles, la agricultura y el manejo de residuos. Dentro del manejo de residuos se encuentran los rellenos sanitarios, que contribuyen con 8% de las emisiones globales de CH₄ (Barlaz, Green, Chanton, Goldsmith, & Hater, 2004), ascendiendo a entre 40 y 60 Tg por año (Ritzkowski & Stegmann, 2007), pudiendo variar en distintos órdenes de magnitud, de 4×10^{-4} a 4×10^3 g m⁻² d⁻¹ (J. Bogner, Meadows, & Czepiel, 1997; Czepiel et al., 1996).

Las variaciones de las emisiones de CH₄ de rellenos sanitarios se deben a factores tales como: composición y edad de los desechos, precipitación, temperatura y las características del recubrimiento (cuando son rellenos sanitarios controlados). La tendencia actual es recuperar el CH₄ producido en los rellenos sanitarios para reducir las emisiones a la atmósfera, pero también para recuperar la energía contenida en ese CH₄. No obstante, incluso en los rellenos sanitarios con recuperación de los gases emitidos, la emisión de CH₄ sigue siendo importante, debido a grietas, fisuras y porosidad de la superficie del relleno sanitario. De forma general, la eficiencia del sistema de recuperación, las tasas de producción en la zona anóxica y oxidación de CH₄ en la cubierta del relleno sanitario también influyen en la variabilidad de las emisiones (Scheutz et al., 2009).

Conocer la variabilidad espacial y temporal de las emisiones de CH₄ en ecosistemas acuáticos y terrestres, permitiría un mejor entendimiento de los procesos que se llevan a cabo en dichos ecosistemas. Además, proporcionarían mayor exactitud a

las estimaciones globales de las emisiones (Bridgham, Cadillo-Quiroz, Keller, & Zhuang, 2013; Kirschke et al., 2013).

Las técnicas actuales de medición de emisiones de gases consisten en la colocación de cámaras en la superficie del suelo o el agua. Dichas cámaras colectan los gases emitidos y mediante la toma de muestras y su posterior análisis en laboratorio, permiten cuantificar las emisiones. El cálculo de las emisiones se lleva a cabo de acuerdo a la Ecuación I-1 (Rolston, 1986); donde F es la densidad del *flux* ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), dC/dt es la tasa de cambio de concentración con respecto al tiempo ($\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$), V es el volumen de aire dentro de la cámara (m^3) y A es el área de intercambio entre el suelo/agua y la cámara (m^2).

$$F = \frac{dC}{dt} \cdot \frac{V}{A} \quad (\text{Ec. 1-1})$$

Estas técnicas son relativamente fáciles de implementar en campo, son de bajo costo, son mediciones directas y el cálculo de las emisiones es simple. Sin embargo, pueden presentar algunos problemas, por ejemplo, fugas de gases, inhibición del *flux* debido al incremento de la concentración (Denmead, 2008), diferencias de presión entre el exterior y el interior de la cámara y variaciones de temperatura de los gases dentro de la cámara (Rochette & Eriksen-Hamel, 2008). Por otro lado, requieren transferir las muestras recolectadas en el ecosistema al laboratorio y requieren de largos tiempos de mediciones (de 4 a 8 horas por punto de muestreo). Debido a estos inconvenientes, la cuantificación de las emisiones se basa comúnmente en un número limitado de mediciones (David Bastviken et al., 2011; J. Bogner et al., 1997). Dada la alta variabilidad espacial y temporal de las emisiones (David Bastviken et al., 2010; J. E. Bogner, Spokas, & Burton, 1999; Yoojin Jung, Imhoff, & Finsterle, 2011; Marani & Alvala, 2007), un número limitado de mediciones resulta estadísticamente muy pobre.

Aunado a las emisiones de CH_4 , es de suma importancia entender el ciclo del CH_4 en los ecosistemas acuáticos y los procesos involucrados en este, ya que los ecosistemas acuáticos tienen un papel importante en el ciclo global del carbono (Tranvik et al., 2009). El balance general del CH_4 en estos ecosistemas, es el resultado de dos procesos antagónicos, la producción de CH_4 en ecosistemas acuáticos, que se lleva a cabo por arqueas metanogénicas encontradas en los sedimentos y la porción de la columna de agua en contacto con ellos (Youngblut, Dell'Aringa, & Whitaker, 2014); y la oxidación del

CH₄, que se lleva a cabo en la columna de agua en condiciones aerobias y anaerobias (Chowdhury & Dick, 2013). Para tener un mejor entendimiento del balance general y de estos procesos, es necesario medir el CH₄ disuelto.

Las técnicas para la medición de CH₄ disuelto, en su mayoría, se basan en la recolección discreta de muestras de agua, separación de la fase gaseosa, traslado hacia el laboratorio y posterior medición de la fase gaseosa por cromatografía de gases (Boulart, Connelly, & Mowlem, 2010). Los análisis de dichas muestras por cromatografía, al igual que las mediciones de emisiones, requieren de largos tiempos de mediciones, reduciendo así el número de muestras técnicamente factible de medir. Estas técnicas, aunque hacen posible la determinación de las concentraciones de CH₄ disuelto en los ecosistemas acuáticos, no permiten apreciar con la definición requerida, los diferentes procesos que se llevan a cabo en dichos ecosistemas.

Recientemente, se han hecho avances en la medición *in situ* de gases disueltos utilizando espectroscopia laser (Sepulveda-Jauregui, Martinez-Cruz, Strohm, Anthony, & Thalasso, 2012), espectrómetros de masa (Schluter & Gentz, 2008) y espectrómetros de cavidad integrada (Wankel et al., 2013). Sin embargo, estos métodos siguen siendo discretos (Sepulveda-Jauregui et al., 2012); o han sido desarrollados para ecosistemas marítimos (Schluter & Gentz, 2008; Wankel et al., 2013), requiriendo de la operación remota de un robot y/o marcos grandes y pesados, haciendo difícil su aplicación en ecosistemas acuáticos de agua dulce. Es así, que los problemas de los métodos de medición actuales, siguen limitando el entendimiento del ciclo del CH₄ en ecosistemas acuáticos de agua dulce.

JUSTIFICACIÓN

Debido a que las emisiones de CH₄ de los ecosistemas acuáticos y terrestres están sujetas a variaciones espaciales y temporales, que a su vez generan incertidumbre en los modelos y estimaciones globales de dichas emisiones, es necesaria una metodología que cuantifique dichas variaciones y a su vez permita un mejor entendimiento de los procesos que dan pie a las emisiones de CH₄.

Debido a que los métodos de medición de CH₄ disuelto en ecosistemas acuáticos actuales son discretos o difícilmente aplicables a ecosistemas acuáticos de agua dulce, es necesario un método aplicable en ecosistemas acuáticos de agua dulce que permita la medición de CH₄ disuelto de forma continua y exacta para tener un mejor entendimiento del ciclo del CH₄ y los procesos involucrados en dichos ecosistemas.

HIPÓTESIS

Será posible incrementar el número de puntos de muestreo de *fluxes* de CH₄ en rellenos sanitarios y lagos al desarrollar un método de medición de *fluxes* basado en las mediciones de concentraciones superficiales de CH₄.

Las variaciones espaciales de emisiones de CH₄ en rellenos sanitarios y acuáticos podrán ser descritas por parámetro adimensionales independientes de la familia de distribución de los *fluxes*.

Las variaciones temporales de emisiones de CH₄ en rellenos sanitarios y lagos serán menores en una escala de horas que en una escala diurna o de días .

Será posible determinar con alta resolución, las concentraciones de gases disueltos en la columna de agua de ecosistemas acuáticos, al utilizar una membrana de intercambio para separar la fase gaseosa de la líquida y medir la fase gaseosa de forma continua en un equipo de espectroscopia infrarroja.

OBJETIVO GENERAL

A partir del desarrollo de un método de cuantificación rápida de las emisiones de CH₄, describir de manera cuantitativa las variaciones espaciales y temporales a que están sujetas dichas emisiones en ecosistemas acuáticos y terrestres.

Desarrollar un método de medición continua de CH₄ disuelto aplicable en ecosistemas acuáticos de agua dulce.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar y comprobar un método de medición de *fluxes* basado en concentraciones superficiales para ecosistemas terrestres (rellenos sanitarios).
- Determinar la variación espacial de los *fluxes* de CH₄ en tres ecosistemas terrestres (rellenos sanitarios).
- Determinar la variación temporal de los *fluxes* de CH₄ en un ecosistema terrestre (relleno sanitario).
- Desarrollar y comprobar un método de medición de *fluxes* de CH₄ basado en concentraciones superficiales para ecosistemas acuáticos.
- Determinar la variación espacial de los *fluxes* de CH₄ en un ecosistema acuático (lago).
- Determinar la variación temporal de los *fluxes* de CH₄ en un ecosistema acuático (lago).
- Desarrollar y comprobar un método de medición de concentraciones de gases disueltos en aguas de ecosistemas acuáticos basado en una membrana de intercambio gas/líquido.
- Utilizar el método de medición de concentraciones de gases disueltos para construir mapas tridimensionales de CH₄ disuelto en dos lagos modelo.

Capítulo II

DESARROLLO DE MÉTODO DE MEDICIÓN DE EMISIONES DE CH₄ EN ECOSISTEMAS TERRESTRES

INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas terrestres son emisores de GEI. Se han reportado las emisiones anuales de los arrozales en 60 Tg de CH₄, (Le Mer & Roger, 2001), las del suelo de la tundra hasta en 1.17×10^{-6} Tg y las de los montículos de las termitas en 20 Tg al año. (Dalal & Allen, 2008). Resulta de suma importancia poder cuantificar dichas emisiones. Tal como se mencionó anteriormente, el objetivo del presente trabajo fue desarrollar un método rápido y confiable, capaz de medir las emisiones de CH₄ provenientes de ecosistemas terrestres en tiempos cortos, de tal forma que permitan determinar las variaciones espaciales y temporales de dichas emisiones. Para el desarrollo de este método y como primer ejemplo de aplicación, se seleccionaron ecosistemas terrestres conocidos como emisores importantes de CH₄; los rellenos sanitarios.

Los rellenos sanitarios se han utilizado como un medio conveniente para gestionar los residuos sólidos domésticos e industriales a bajo costo. Debido a las condiciones anaerobias encontradas en ellos, los residuos orgánicos se convierten parcialmente en biogás, que contiene de 50 a 70% de CH₄, de 30 a 50% de dióxido de carbono (CO₂) y trazas de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos no-metano (Schroth et al., 2012). Las tasas de emisión de CH₄ pueden variar en distintos órdenes de magnitud, desde 0.4×10^{-3} a $4,000 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (J. Bogner et al., 1997; Czepiel et al., 1996), dependiendo de la edad, del contenido orgánico y del diseño del relleno sanitario. A nivel mundial, se ha estimado que los rellenos sanitarios representan del 8 al 17% de las emisiones antropogénicas de CH₄ (USEPA, 2006), mientras que otros estudios estiman que anualmente emiten entre 40 y 60 Tg de CH₄ (Fung et al., 1991).

El CH₄ emitido a la atmósfera por los rellenos sanitarios puede ser recuperado para generar energía. Aunado a esto, las regulaciones gubernamentales, olores y problemas de salud y de seguridad han promovido la aceptación general de sistemas de recuperación de biogás. Sin embargo, estos sistemas no son totalmente eficientes y se ha estimado que capturan sólo entre 50 al 90% del total de biogás producido (Capaccioni,

Caramiello, Tatano, & Viscione, 2011; Themelis & Ulloa, 2007). Los principales motivos técnicos para la emisión de biogás a la atmósfera a pesar de los sistemas de recolección incluyen grietas, fisuras y la permeabilidad de las cubiertas de los rellenos sanitarios (Y. Jung, Imhoff, Augenstein, & Yazdani, 2011); estos factores generan variaciones espaciales y temporales de las emisiones de CH₄. Por lo tanto, con o sin sistemas de recolección de biogás, los rellenos sanitarios son una fuente importante de emisiones de CH₄ que debe ser mitigada.

En un esfuerzo por reducir las emisiones de CH₄ de los rellenos sanitarios en países desarrollados, los rellenos sanitarios dejaron de ser la primera opción para eliminar los residuos. Sin embargo, en los ya existentes, las emisiones de biogás se reducen a través de la optimización de los sistemas de recolección y las mejoras en las prácticas de rellenos sanitarios (J. Bogner et al., 2008). Por otro lado, en los países en desarrollo, los rellenos sanitarios siguen siendo la primera opción para la gestión de residuos, pero se están haciendo esfuerzos para aplicar métodos más limpios (Couth & Trois, 2010). Con el fin de cumplir los objetivos de reducción de emisiones de biogás, la Asociación Internacional de Residuos Sólidos (ISWA, 2009) establece que: *"la medición y la cuantificación exactas de las emisiones de gases de efecto invernadero son vitales a fin de establecer y supervisar objetivos realistas de reducción en todos los niveles."* Con el fin de lograr este objetivo, se han desarrollado varios métodos para detectar y medir las emisiones de CH₄ de los rellenos sanitarios, pudiéndose clasificar en tres grupos; (i) técnicas arriba de la superficie, (ii) técnicas por debajo de la superficie y (iii) técnicas de contención de volumen sobre la superficie. Estos métodos se han descrito exhaustivamente (J. Bogner et al., 1997; Scheutz et al., 2009).

Técnicas arriba de la superficie

Se basan en mediciones de la concentración de CH₄ en el aire asociadas a modelos de dispersión micrometeorológicos o de balance de masa, con o sin gas trazador. Estas técnicas permiten la determinación de las emisiones globales de rellenos sanitarios, incluidas las de rellenos sanitarios grandes, pueden ser automatizadas (McBain, Warland, McBride, & Wagner-Riddle, 2005) y no tienen efecto sobre las emisiones (Lohila et al., 2007). Sin embargo, estas técnicas no identifican fuentes puntuales o puntos de alta emisión (Babilotte, Lagier, Fiani, & Taramini, 2010), requieren alto nivel de especialización (Scheutz et al., 2009), instrumentación sofisticada y requieren condiciones específicas de superficie que limitan sus aplicaciones (J. Bogner et al., 1997).

Técnicas debajo de la superficie

Determinan los *fluxes* verticales de las concentraciones de gases por debajo de la superficie del relleno sanitario, basándose en la ley de Fick. Estas técnicas permiten la determinación de procesos biogeoquímicos, de transporte y de oxidación (J. Bogner et al., 1997), pero no detectan y localizan fuentes puntuales, por lo tanto, generalmente no se extrapolan a grandes áreas.

Técnicas de contención de volumen sobre la superficie

Se utilizan para medir *fluxes* puntuales (Rolston, 1986) basándose en mediciones sencillas y directas de los *fluxes* dentro de, por ejemplo, cámaras cerradas. Son baratas, fáciles de implementar, interpretar y han sido validadas para una variedad de suelos (Dalal, Allen, Livesley, & Richards, 2008). La principal limitación de estas técnicas es que describen *fluxes* en lugares específicos y requieren un número relativamente grande de mediciones en distintos puntos para de ser estadísticamente representativos de las emisiones globales de rellenos sanitarios (Spokas, Graff, Morcet, & Aran, 2003). Así, dentro de los límites razonables de tiempo, estas técnicas no permiten la cuantificación de las variaciones espaciales a partir de mediciones puntuales (T. Abichou, Powelson, Chanton, Escoriaza, & Stern, 2006) o la detección de puntos de alta emisión (Borjesson, Danielsson, & Svensson, 2000).

Varios estudios han demostrado acuerdo entre los métodos arriba de la superficie y de contención de volumen sobre la superficie para estimar las emisiones de rellenos sanitarios (Czepiel et al., 1996; Lohila et al., 2007; Mosher et al., 1999; Spokas et al., 2006; Tregoures et al., 1999). Sin embargo, en algunos casos, también se han informado discrepancias entre estos métodos. Lo anterior ha sido explicado por fuentes de alta emisión no cubiertas por las cámaras cerradas (Borjesson et al., 2000) o por emisiones de fuentes adicionales a las estudiadas en el área del relleno (Spokas et al., 2003).

Como complemento a estos métodos de cuantificación, se han desarrollado técnicas de reconocimiento que permiten la detección de puntos de alta emisión (Environment Agency, 2010). Estas técnicas se basan en las mediciones de las concentraciones de gas cerca de la superficie del relleno, lo que facilita una evaluación cualitativa de la emisión de gases. Además, de acuerdo con Tarek Abichou, Clark, and Chanton (2011), Giani, Bredenkamp, and Eden (2002), y Jones and Nedwell (1993), la concentración de aire en la superficie a una distancia fija y corta desde la interfaz suelo/atmósfera se correlaciona positivamente con las emisiones. Esta declaración

concuera con las teorías de dispersión atmosférica (Holmes & Morawska, 2006; McRae, Goodin, & Seinfeld, 1982) y de difusión (J. Bogner & Spokas, 1993). En otras palabras, después de una calibración adecuada, el *flux* de gas se puede cuantificar a partir de mediciones simples de la concentración de gas cerca de la superficie del relleno. Esto ofrece un método conveniente para cuantificar rápidamente los *fluxes* de biogás junto con la detección de puntos de alta emisión.

El objetivo de este estudio fue desarrollar un método para determinar los *fluxes* de los rellenos sanitarios a partir de las mediciones de concentración de CH₄ en la interfaz tierra/atmósfera con una sonda superficial. Este método de medición superficial se calibró con una técnica de cámara cerrada y luego se probó en un relleno sanitario con sistema de recolección de biogás. Una vez comprobado, este método permitió describir las variaciones espaciales de las emisiones de CH₄ de tres rellenos sanitarios utilizando dos parámetros adimensionales simples. Los parámetros son: *A**, que relaciona las emisiones acumuladas normalizadas a la zona de emisión acumulada normalizada; y *H*, que describe el área bajo la curva entre las emisiones acumuladas normalizados y el área de emisión acumulada normalizada. Estos parámetros están descritos en la sección de Materiales y Métodos. También permitió describir las variaciones temporales de un relleno sanitario con distintas escalas de tiempo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción de los sitios y campañas de muestreo

Se seleccionaron tres rellenos sanitarios para estudios de campo. Por cuestiones de confidencialidad, no se revelan los nombres ni las posiciones exactas de los rellenos sanitarios. El primero se ubica en el noreste de México, la sección estudiada tiene cubierta final de arcilla y sistema de recolección de biogás que se utiliza para producir electricidad. El área de estudio fue de aproximadamente 900 m de largo por 100 m de ancho, con una superficie total de aproximadamente 90,000 m², con escasa vegetación (LA). El segundo relleno sanitario se ubica en el noreste de México. Al momento del estudio, recibía residuos sólidos urbanos, la cubierta intermedia de arcilla era desigual y no contaba con sistema de recuperación de biogás. El área de estudio fue de aproximadamente 150 m de largo y 90 m de ancho, con una superficie total de aproximadamente 13,500 m², con escasa vegetación (LB). El tercer relleno sanitario se

ubica en el centro de México, la sección estudiada tiene cubierta final de arcilla y sistema de recuperación e incineración de biogás. El área de estudio tiene aproximadamente 600 m de largo por 150 m de ancho, con una superficie total de aproximadamente 90,000 m² irregulares, sin vegetación (LC).

Se realizaron cuatro campañas de experimentos de campo. La primera, en diciembre de 2011, se dedicó a la realización de mediciones de *fluxes* con la técnica de la cámara cerrada estándar (CE) en LA. La segunda, en junio de 2012, se dedicó al desarrollo del método de medición superficial en LA, aplicación del método en LB y medición de la variación espacial de las emisiones en ambos rellenos. La tercera, en diciembre de 2012, se dedicó a la aplicación del método y descripción de la variación espacial de las emisiones en LC. Por último, la cuarta se llevó a cabo en mayo de 2013 y se dedicó a la medición de la variación temporal de las emisiones en una sección de LA de aproximadamente 235 m de largo y 80 m de ancho (LA').

Tabla II-1. Rellenos sanitarios y condiciones experimentales.

	LA	LA	LB	LC	LA'
Fechas	14-17 nov. 11	11-13 jun. 12	14 jun. 12	10-12 dic. 12	21-25 may. 13
Campaña	1	2	2	3	4
Superficie total (m ²)	90,000	90,000	13,500	90,000	18,700
Clima	Seco/ Soleado	Seco/ Soleado	Seco/ soleado	Seco/ Soleado	Despejado/ medio nublado
Temperatura (°C)	17-24	26-31	20-25	10-18	29-39
Presión atmosférica (kPa)	93.5-94.5	93.2-94.5	90.3-90.4	77.9-71.0	93.0-95.1
Velocidad del viento ¹ (m s ⁻¹)	0.9-2.5	2.0-4.5	1.0-2.1	0.2-3.8	0.2-4.5

¹ 10 cm por encima del suelo

Durante las campañas de muestreo, el clima fue soleado y la velocidad del viento fue menor a 5 m s⁻¹, que es la recomendación de la Agencia de Protección al Ambiente

para el método OTM10 (Hashmonay & Yost, 1999). La temperatura atmosférica, la presión y la velocidad del viento se midieron con una estación meteorológica portátil (ABH-4225, Reed, México). Los detalles de los rellenos sanitarios y los datos meteorológicos durante las campañas se listan en la Tabla II-1.

Detectores de CH₄

Las concentraciones de CH₄ se midieron utilizando dos detectores portátiles de CH₄ (Extech HS-680, SEWERIN, Alemania) equipados con semiconductor sensible a gas y sensor infrarrojo, con un rango de detección de 0 ppm a 10% de volumen de CH₄ y con un límite de detección inferior de 1 ppm por encima de la concentración de fondo. Los detectores incluyen una bomba de vacío interno con un flujo de aire de 50 ± 5 L h⁻¹. El mismo detector de CH₄ se utilizó para las mediciones con CE y el método de medición superficial. Los detectores de CH₄ se calibraron en laboratorio antes de los estudios de campo utilizando aire libre de CH₄ y estándar 50 ppm de CH₄ (INFRA, México).

Descripción de los métodos

Medición de fluxes

Los *fluxes* se midieron con la técnica de la CE. Las CE eran cilindros de policarbonato semitransparentes (volumen de 10.9 L y área de intercambio con el suelo de 0.057 m²), equipadas con un pequeño ventilador para la recirculación del aire interior. Se utilizó una falda exterior de PVC flexible para sellar la CE al suelo, evitando de este modo el intercambio de gases con el exterior. El sellado se aseguró, además, con dos cadenas de acero (0.5 kg cada una) colocadas sobre la falda, en torno a la CE. Las concentraciones de CH₄ en el interior de la CE fueron adquiridas con una frecuencia de 0.1 - 1 Hz, dependiendo de la tasa de emisión, con los detectores descritos anteriormente dentro de la CE. Los *fluxes* de CH₄ (F , g_{CH₄} m⁻² d⁻¹) se determinaron a partir del aumento de la concentración de gas en función del tiempo dentro de la CE (Ecuación II-1); donde dC/dt es la pendiente de concentración de CH₄ medida dentro de la CE (ppm h⁻¹), m es la masa molar del CH₄ (16 g mol⁻¹), P es la presión atmosférica medida (atm), V_{CE} es el volumen de la CE (1,09 x 10⁻² m³), 24 es el factor de conversión de tiempo (horas a días), R es la constante de los gases (0,082 L atm mol⁻¹ K⁻¹), T es la temperatura al momento de la medición (K), A_{CE} es el área de intercambio de la CE con el suelo (5.7 x 10⁻² m²) y 1000 es

el factor de conversión (mL a L). Los *fluxes* se calcularon con el lenguaje R (R Core Team, 2012), utilizando la biblioteca HMR (Pedersen, 2012) que permite calcular *fluxes* basándose en el incremento lineal de la concentración con respecto al tiempo; y cuando el incremento no es lineal, se basa en Hutchinson and Mosier (1981) para calcularlos.

$$F = \frac{dC}{dt} \cdot \frac{m}{R} \cdot \frac{P}{T} \cdot \frac{V_{CE}}{A_{CE}} \cdot \frac{24}{1000} \quad (\text{Ec. II-1})$$

Medición de concentraciones superficiales (C_s)

Las C_s se midieron con una sonda de plástico superficial (Sewerin, Alemania) en contacto directo con el suelo, la cual está diseñada para extraer continuamente el aire de la superficie del suelo hasta el detector. Esta sonda, llamada "sonda alfombra" por el fabricante, mide 30 cm de largo, 25 cm de ancho (un área de 0,075 m²) y se conecta al detector por medio de una manguera de plástico de 2.50 m de longitud (Figura II—1). Se calculó el tiempo de transporte de la sonda al detector tomando en cuenta el volumen interior del tubo de plástico y la velocidad de flujo del detector, resultando en 2.3 ± 0.3 s. El tiempo de transporte se sumó al tiempo de respuesta del equipo ($t_{90} < 7$ s; Sewerin, 2009), dando como resultado un promedio de tiempo de respuesta del dispositivo de alrededor de 9.3 s.

La estabilidad temporal de C_s se evaluó midiendo C_s a diferentes tiempos después de colocar la sonda superficial en el punto de muestreo. En primer lugar, los datos C_s se reescalaron a C_s' de una manera tal que, para un punto de muestreo dado, C_s' varía en una escala adimensional de 0 a 1. Esto se hizo de acuerdo con la Ecuación II-2; donde $C_{s_{min}}$ y $C_{s_{max}}$, son el mínimo y el máximo C_s medidos, respectivamente.

$$C_s' = \frac{C_s - C_{s_{min}}}{C_{s_{max}} - C_{s_{min}}} \quad (\text{Ec. II-2})$$

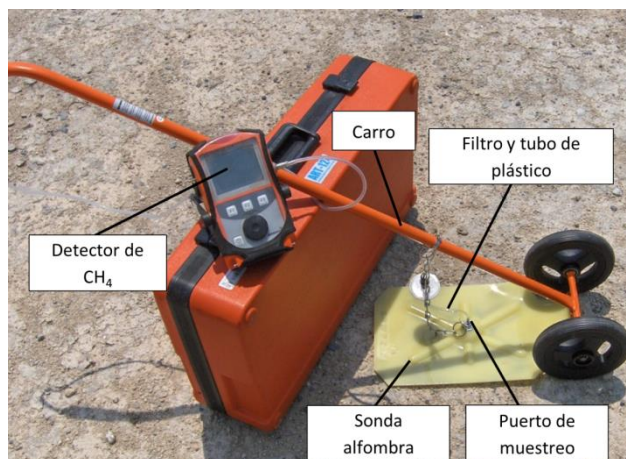


Figura II—1. Detector de CH₄ conectado a la sonda superficial por medio de manguera de plástico utilizado para medir concentraciones de CH₄.

Como se describe en la sección de resultados, las mediciones de C_s fueron estables después de 30 s. Por lo tanto, en cada punto de muestreo, la sonda superficial se posicionó durante 2 minutos, se midió C_s desde el segundo 30 hasta el segundo 120, a intervalos de diez segundos y se promediaron los valores obtenidos. Este procedimiento se llevó a cabo por triplicado en cada punto de muestreo.

Determinación de *fluxes* a partir a partir de C_s (método TOPO)

El método TOPO se basó en que la concentración de aire en la superficie a una distancia fija y corta desde la interfaz suelo/atmósfera se correlaciona positivamente con los *fluxes*. Para establecer esta correlación, se midió C_s durante dos minutos como descrito anteriormente, e inmediatamente después de retirar la sonda superficial se midió el *flux* con la CE en el mismo punto. Este procedimiento se llevó a cabo por triplicado, variando el número de puntos de muestreo entre 15 y 25 en cada relleno sanitario. Se realizaron pruebas de normalidad (test de Shapiro Wilks) a los conjuntos de datos de *fluxes* y de C_s con el lenguaje R. Como se detalla en la sección de resultados, los conjuntos de datos de *fluxes* y C_s no tuvieron una distribución normal, por lo tanto se transformaron a logaritmos y se realizó un análisis de correlación producto-momento de Pearson entre $\log C_s$ y $\log fluxes$ de CH₄ en el lenguaje R. Adicionalmente, se compararon regresiones obtenidas en diferentes días en LA' mediante un análisis de covarianza

(ANCOVA) en el lenguaje R. A partir de los resultados de estos análisis, se confirmó que los log C_s permitieron determinar log $fluxes$, que se transformaron a $fluxes$.

Mapeo de $fluxes$ de CH_4

Para obtener los mapas de $fluxes$ de CH_4 , las áreas de los rellenos se dividieron en mallas regulares y los nodos fueron utilizados como puntos de muestreo. El número de puntos de muestreo en cada relleno sanitario, fue mayor que el recomendado por la Agencia Ambiental del Reino Unido de acuerdo a la Ecuaciones II-3 y II-4 (Environment Agency, 2010); donde N es el número de puntos de muestreo, A es el área a muestrear del relleno sanitario y D es la distancia entre puntos de muestreo:

$$N = 6 + 0.15(\sqrt{A}) \quad (\text{Ec. II-3})$$

$$D = \sqrt{\frac{A}{N}} \quad (\text{Ec. II-4})$$

La ubicación de cada punto de muestreo se registró con un sistema de posicionamiento global (GPSmap 76 CSX, Garmin, EE.UU.) con una precisión absoluta de 5 m y una precisión relativa de 0.85 m. Durante la primera campaña, los $fluxes$ se midieron por triplicado con la técnica de la CE utilizando una malla de 112 nodos o puntos de medición. Durante la segunda, tercera y cuarta campaña, se utilizó el método TOPO para determinar los $fluxes$ a partir de las mediciones de C_s . En estas campañas se utilizaron mallas de 217, 87, 289 y 66 nodos, como se detalla en la sección de resultados (Tabla II-2).

Los $fluxes$ asociados a cada punto de muestreo se interpolaron con el software Surfer 11.0 (Golden Software, EE.UU.) utilizando como criterios de selección el menor error absoluto medio (EAM) y el menor error medio (EM) (Willmott & Matsuura, 2006) obtenidos por validación cruzada. Los $fluxes$ interpolados se representaron mediante mapas de contorno, o mapas de $fluxes$, donde cada contorno conectó $fluxes$ de la misma magnitud a través del área del relleno sanitario.

Variación espacial de las emisiones con base en los parámetros A^*_{50} y H

El área total de cada relleno sanitario se dividió en N fracciones de área (A_i), limitadas por rangos de *fluxes* ascendentes. La fracción del *flux* correspondiente (F_i) a cada A_i se calculó como la media aritmética del rango utilizado y se definió el factor de emisión (E_i) como el producto de A_i por F_i . Las F_i ordenadas proporcionaron áreas acumuladas (A^*_j , Ecuación II-5) y emisiones acumuladas (E^*_j , Ecuación II-6), que a su vez proporcionaron las emisiones totales de los rellenos sanitarios:

$$0 \leq A^*_j = \sum_{i=0}^N A_i + A_{i+1} \leq 1 \quad (\text{Ec. II-5})$$

$$0 \leq E^*_j = \sum_{i=0}^N E_i + E_{i+1} \leq 1 \quad (\text{Ec. II-6})$$

La relación $E^*_j = f(A^*_j)$ se obtuvo al graficar el par de datos (A^*_j , E^*_j) e indicó gráficamente la homogeneidad de la distribución espacial de las emisiones en los rellenos sanitarios (Figura II—2) donde se ejemplifican dos parámetros para describir cuantitativamente la distribución espacial de las emisiones. El primero, es la fracción de área responsable del 50% de las emisiones totales (A^*_{50}) a la cual corresponde un E^*_j de 0.5 (Figura II—2A, emisiones homogéneas y Figura II—2B, emisiones no homogéneas). El segundo, es un factor de homogeneidad (H , %) definido por la Ecuación II-7:

$$0 \leq H = \frac{\int_{j=1}^N (E^*_j \cdot A^*_j)}{0.5} \cdot 100 \leq 100\% \quad (\text{Ec. II-7})$$

El significado de esta cantidad es que para una distribución espacial homogénea de emisiones de CH_4 , el área bajo la relación $E^*_j = f(A^*_j)$ es igual a 0.5 ($H = 100\%$, Figura II—2A), mientras que para una distribución no homogénea, H es menor que 100% (Figura II—2B).

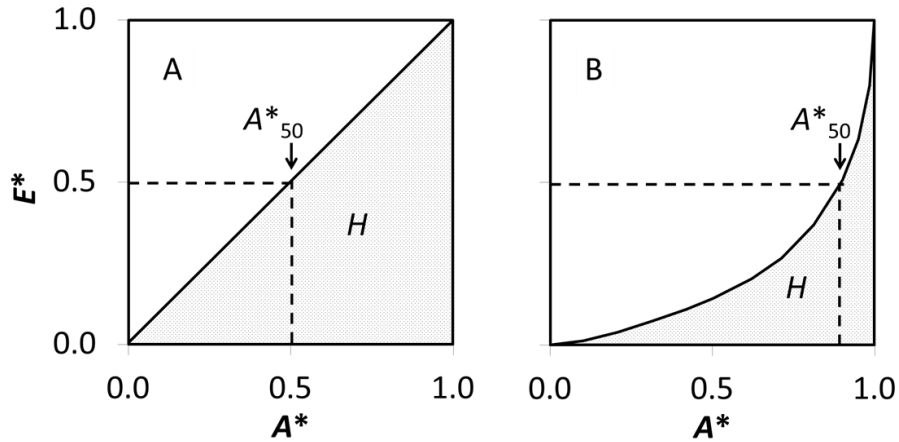


Figura II—2. Distribución espacial de emisiones de CH₄ de rellenos sanitarios. (A) Parámetros A^*_{50} y H de un relleno sanitario teórico con distribución espacial homogénea de emisiones de CH₄; (B) Parámetros A^*_{50} y H de un relleno sanitario teórico con distribución espacial no homogénea de emisiones de CH₄. Notar que (A) y (B) tienen la misma escala en el eje de las ordenadas.

Variación temporal de las emisiones de CH₄

El método TOPO se utilizó en LA' para medir de manera continua los *fluxes* de CH₄ en un punto de muestreo durante doce horas y en trece puntos de muestreo aleatorios durante una hora, obteniéndose así 13 series de tiempo de *fluxes*. La autocorrelación de las series de tiempo, que se define como la correlación de la serie de tiempo consigo misma desplazada en el tiempo, se obtuvo utilizando la función *acf* de la librería STATS en el lenguaje R. Como se muestra en la sección de resultados, todas las series de tiempo presentaron autocorrelación.

Los impactos de la presión atmosférica y la temperatura sobre los *fluxes* se evaluaron mediante un análisis de correlación cruzada desfasada en el tiempo, como se describe a continuación. Se determinaron modelos autorregresivos integrados de media móvil (ARIMA) (Box, Jenkins, & Reinsel, 2013) a partir de las series de tiempo de presión y temperatura y los modelos se aplicaron a la serie de tiempo de *fluxes* de 12 horas. Se hizo un análisis de correlación cruzada entre las diferencias de los modelos ARIMA de presión, temperatura y *fluxes* utilizando la función *ccf* de la librería STATS en el software R. Como se muestra en la sección de resultados, la presión y temperatura no pudieron ser utilizadas como predictores en la medición de *fluxes*.

Las series de tiempo autocorrelacionadas pueden analizarse de dos formas. La primera es tomando en cuenta la dependencia de los datos, mientras que la segunda es muestrear a escalas o intervalos de tiempo mayores que el tiempo de autocorrelación (τ) para obtener datos independientes entre sí (de Gruijter, Brus, Bierkens, & Knotters, 2006). En este estudio, se filtraron las series de datos seleccionando *fluxes* separados un tiempo mayor al τ , calculado a partir de la Ecuación II-8, donde N_i es el tamaño de la serie de tiempo i y N_{efi} es el tamaño efectivo de la muestra i . N_{efi} se obtuvo utilizando la función *effectiveSize* de la librería CODA (Plummer, Best, Cowles, & Vines, 2006) en el lenguaje R. La variación temporal, en una escala de horas, de *fluxes* puntuales de CH₄ se describió mediante el Coeficiente de Variación (CV = desviación estándar dividida por la media aritmética) de los *fluxes* independientes.

$$\tau_i = \frac{N_i}{N_{efi}} \quad (\text{Ec. II-8})$$

Como se describe en la sección de resultados, los *fluxes* puntuales de LA' fueron independientes a intervalos de tiempo mayores a 30 s. Debido a esto, se midieron *fluxes* en LA', con intervalos de tiempo de días, utilizando el método TOPO. Esto permitió describir la variación temporal de las emisiones de CH₄ de LA', en escala de días, mediante el mapa del CV de los mapas de *fluxes*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medición de *fluxes*

La Figura II—3 muestra ejemplos de las tendencias de concentración de CH₄ en las CE observadas con *fluxes* bajos, medios y altos obtenidos en LA. En la mayoría de los casos, la concentración de CH₄ aumentó linealmente, con un coeficiente de correlación (R^2) > 0.90. De un total de 112 mediciones de *fluxes* por triplicado con la CE, R^2 varió de 0.90 a 0.99 con una media aritmética de 0.96. Los CV de las mediciones de *fluxes* por triplicado promediaron 36%. Los *fluxes* no se distribuyeron normalmente, sino de manera lognormal y variaron desde 0.33 hasta 109 g_{CH4} m⁻² d⁻¹, con una media de 13 ± 26 g_{CH4} m⁻² d⁻¹.

En LB y LA' las concentraciones de CH₄ dentro de las CE aumentaron de forma lineal en la mayoría de los casos ($R^2 > 0.90$). En LC, las concentraciones de CH₄ dentro de las CE aumentaron de forma lineal el 45% de los casos, con una $R^2 > 0.90$. En los casos restantes, el aumento de la concentración de CH₄ dentro de la CE no fue lineal, por lo que los *fluxes* se calcularon de acuerdo a Hutchinson and Mosier (1981). Este incremento no lineal de la concentración de CH₄ dentro de la CE podría explicarse por una disminución del gradiente de concentración de CH₄, limitando la difusión (Hutchinson & Mosier, 1981).

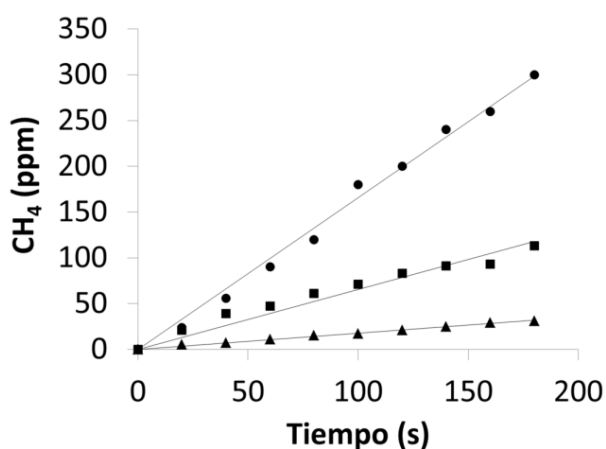


Figura II—3. Tendencias de concentración de CH₄ dentro de las CE, durante las mediciones de *fluxes*.

Medición de Cs

Las mediciones realizadas justo después de colocar la sonda superficial en el punto de medición mostraron que *Cs* cambiaba con el tiempo. Para determinar si existía estabilidad de *Cs* en el tiempo, *Cs* se midió en 17 localidades durante 120 s y se determinó la tendencia del CV de *Cs'* (Figura II—4A). Se observó que el CV alcanza un estado de equilibrio después de 30 s de haber colocado la sonda superficial, lo que indica que *Cs* no cambió con el tiempo, por encima de la desviación estándar. Este tiempo fue significativamente más largo que el tiempo de respuesta del dispositivo (9.3 s) y puede ser explicado por el establecimiento de un equilibrio entre la bomba de vacío, la sonda superficial, el suelo y la atmósfera. Tomando como base el flujo de muestreo de gas y la

superficie de la sonda superficial, el flujo de muestreo específico fue de aproximadamente $650 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, que indica que el aire muestreado no sólo era el existente en el espacio entre el suelo y la sonda superficial sino también desde el límite de la misma, a nivel del suelo. Para confirmar que C_s alcanzó un estado de equilibrio después de 30 s, C_s se midió en un solo lugar durante 1.3 h. La Figura II—4B muestra que no se encontró tendencia durante un largo período de tiempo. Esto sugiere que las mediciones hechas después de 30 s no fueron el resultado de un estado transitorio y que no había ningún efecto agotador como la depleción del CH_4 en la capa superficial del suelo. A partir de estos resultados, se decidió medir C_s en cada ubicación del relleno sanitario después de 30 s y hasta los 120 s, a intervalos de diez segundos y se promediaron los valores obtenidos. Estas mediciones se llevaron a cabo por triplicado.

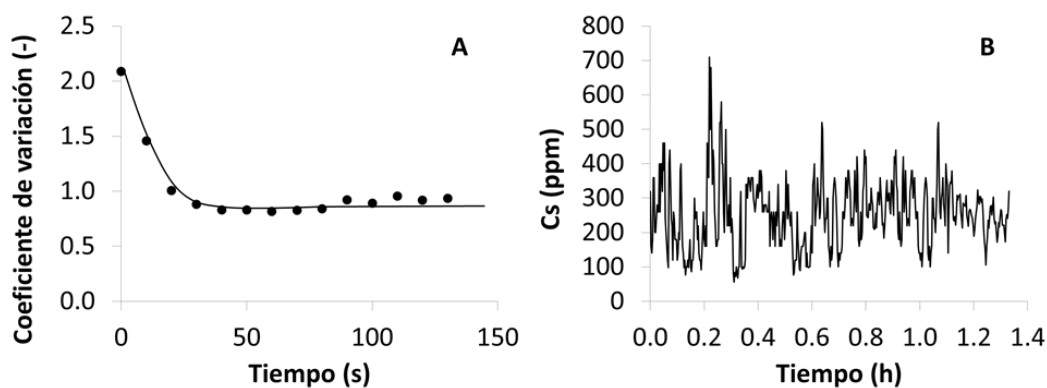


Figura II—4. (A) Comportamiento del CV de C_s' medido en 17 localidades por más de 120 s y (B) ejemplo de la tendencia a largo plazo de C_s .

Determinación de *fluxes* a partir de C_s (método TOPO)

Se llevaron a cabo pruebas de normalidad (prueba de Shapiro Wilks) a los datos de *fluxes* y C_s de LA, LB, LC y LA'. La distribución de los datos fue lognormal, por lo que los datos se transformaron a logaritmos y se realizaron análisis de correlación producto-momento de Pearson. La Figura II—5 muestra que $\log C_s$ pudo explicar del 69 al 78% de la variación de $\log \text{fluxes}$, siendo las correlaciones significativas. Estos resultados confirmaron que C_s puede ser utilizado para medir *fluxes*. Las correlaciones en los distintos rellenos sanitarios corresponden a LA (Figura II—5A), LB (Figura II—5B) y LC (Figura II—5C). Los resultados de ANCOVA para las regresiones obtenidas en LA' en

diferentes días mostraron que no hubo diferencia entre las pendientes ($F(2,21) = 0.421$, $p=0.662$) ni las ordenadas al origen ($F(2,23) = 1.95$, $p=0.165$), por lo que se consideró un solo grupo para la correlación (Figura II—5D).

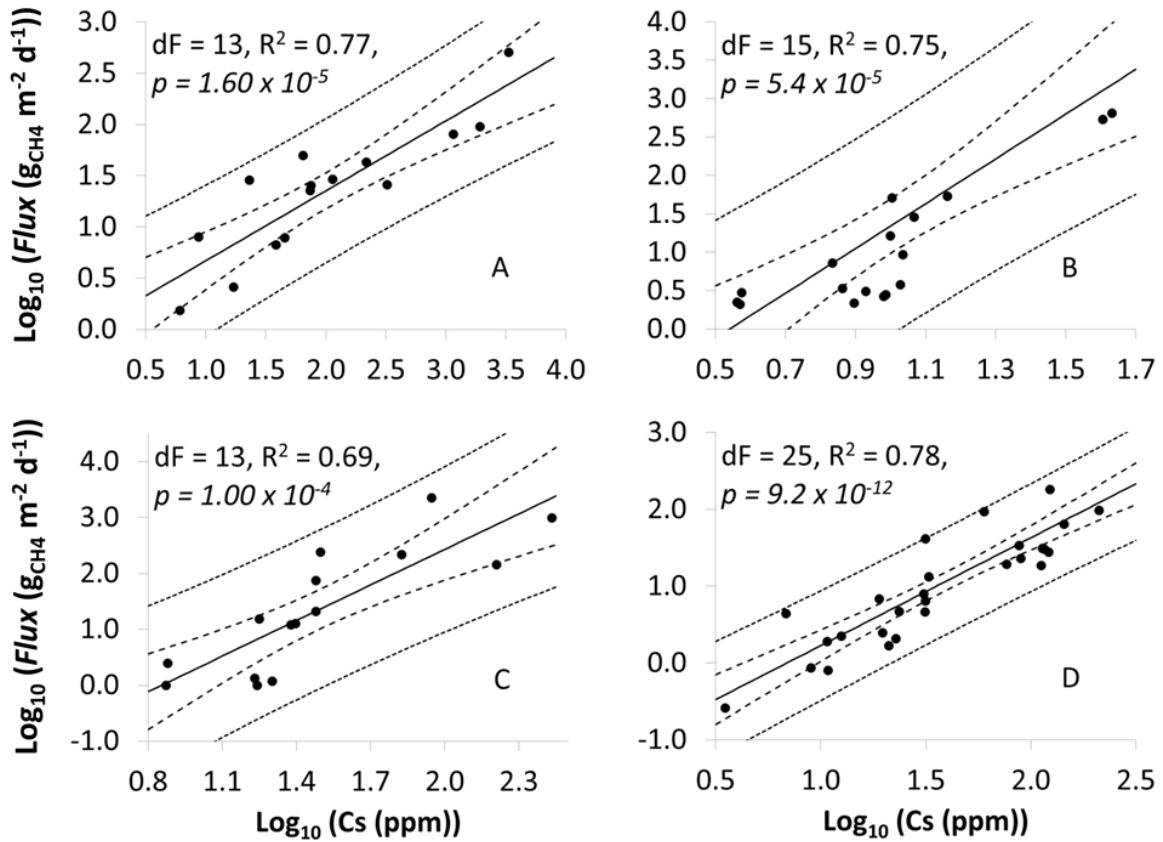


Figura II—5. Correlaciones entre $\log Cs$ y $\log Flux$ obtenidas en LA (A), LB (B), LC (C) y LA' (D).

Durante la aplicación en el campo del método de medición superficial, Cs se midió de forma continua, incluso entre los puntos de medición. Estas mediciones continuas permitieron la retroalimentación directa durante el trabajo de campo, que es de gran valor con el fin de localizar los puntos de alta emisión. En un intento de reducir el tiempo de medición, se puso a prueba la correlación entre Cs instantáneos y los $fluxes$ en los 17 lugares utilizados para establecer la correlación entre $\log fluxes$ y $\log Cs$. No obstante, no se obtuvo una correlación, lo que confirma que se requiere un tiempo de estabilización

de aproximadamente 30 s después de posicionar la sonda superficial y que los tiempos cortos no dieron resultados con alto grado de confianza.

Mapeo de *fluxes* de CH₄

La Figura II—6A muestra el mapa de *fluxes* de CH₄ medidos con CE en LA. Este mapa se obtuvo mediante una función inversa multicuadrática de base radial, que fue el método de interpolación que mejor se ajustó a los criterios de selección: menores EAM y EM, con valores de 16.360 y de 0.123 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹, respectivamente. Se observó que la sección norte del relleno sanitario emitió más CH₄. La técnica de CE permitió localizar puntos de alta emisión, así como estimar las emisiones globales de CH₄ de la sección muestreada del relleno sanitario. Vale la pena mencionar que la elaboración del mapa requirió dos CE, cada una manejada por dos operadores durante tres días de trabajo para un total de 96 horas-hombre.

La Figura II—6B muestra el mapa de *fluxes* obtenido con el método TOPO en LA, el cual se obtuvo utilizando una función de base radial, que fue el método de interpolación que cumplió con los criterios de selección. Los valores de EAM y EM fueron de 1.89 y 1.00 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹. El mapa muestra que el método TOPO también permitió la localización de puntos de alta emisión, notoriamente más concentrados en la región noreste del relleno sanitario, así como la determinación de la emisión global de CH₄ de la sección de relleno sanitario. Se observa que la zona noreste tiene las mayores emisiones de CH₄, donde se pudieron detectar puntos de alta emisión. En las zonas de baja emisión se encontró escasa vegetación, algunos reportes indican emisiones menores en zonas de vegetación presente (Jean E. Bogner, Spokas, & Burton, 1997; McBain et al., 2005), probablemente debido a factores tales como el mejoramiento de la oxidación aerobia de CH₄ y a una mayor retención de humedad (Scheutz et al., 2009), que limita la difusión de CH₄ (Rachor, Gebert, Grongroft, & Pfeiffer, 2013; Spokas et al., 2003).

La Figura II—6C muestra el mapa de *fluxes* obtenido con el método TOPO en LB, basado en una función inversa ponderada, con EAM y EM de 2.81 y EMS de 1.39 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹. Muestra una zona de alta emisión en la parte sur-centro de la celda, cabe destacar que esta celda aún recibía residuos sólidos al momento del estudio, lo que podría haber seguido alimentando los procesos metanogénicos con sustrato disponible.

La Figura II—6D muestra el mapa de *fluxes* obtenido con el método TOPO en LC, que se obtuvo mediante una función inversa de distancia ponderada con EAM y EM de 0.87 y 0.02 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹. Los puntos de alta emisión se encuentran en las zonas sur y

sureste del relleno sanitario, en estas zonas se encontraron lixiviados, que probablemente limitaban la difusión de oxígeno hacia la arcilla, promoviendo ambientes anóxicos y alimentando a los microorganismos metanogénicos con sustrato parcialmente degradado.

La descripción de los *fluxes* obtenidos a partir de los mapas se observan en la Tabla II-2, en donde se puede observar que la media aritmética de LA obtenida por CE y el método TOPO es menor que las emisiones de CH₄ reportadas en la literatura, de 24.5 ± 6.4 y 167 ± 332.35 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹, en dos secciones de un relleno sanitario con cubierta final de suelo sin vegetación (T. Abichou et al., 2006); por otro lado, la media aritmética del mapa de LA obtenido con el método TOPO es menor que la reportada en literatura de 8.6 ± 16.4 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹, en una sección de un relleno sanitario con cubierta de suelo final y vegetación bien establecida (T. Abichou et al., 2006). Adicionalmente, la media aritmética de LC es mayor que dos de las secciones mencionadas anteriormente. La media aritmética de LB es menor que las reportadas en la literatura, de 87.0 ± 143.5 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹, para una sección de un relleno sanitario con cubierta intermedia (T. Abichou et al., 2006) y 1484 ± 1750 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹, en un relleno sanitario con cubierta intermedia (Sauri-Riancho et al., 2013).

Tabla II-2. Medidas de posición de *fluxes* de CH₄ (g_{CH₄} m⁻² d⁻¹) obtenidos a partir de mapas.

Relleno sanitario	LA ¹	LA ²	LB	LC
Mínimo	0.14	1.35	0.16	0.01
Máximo	209.78	208.23	1149.98	1048.97
Media aritmética	8.09	5.63	38.24	80.08
Desviación estándar	21.13	10.55	130.20	226.92
Mediana	2.53	2.73	2.99	5.43
Tipo de cubierta	Final	Final	Intermedia	Final
Vegetación	Escasa	Escasa	Escasa	Ausente

¹ *Fluxes* medidos con CE

² *Fluxes* medidos con el método TOPO

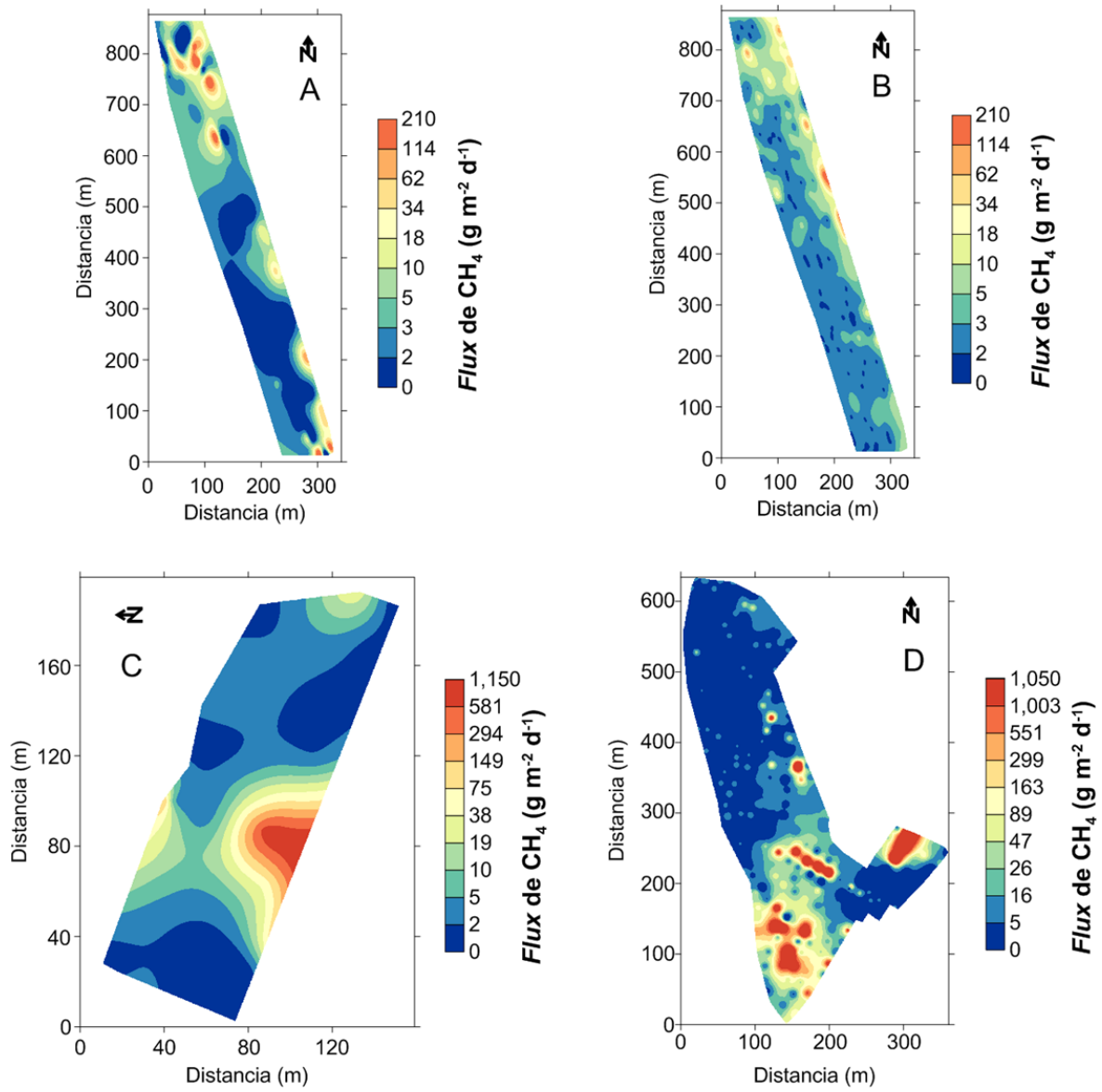


Figura II—6. Mapas de *fluxes* obtenidos con la CE en LA (A) y con el método TOPO en LA (B), LB (C) y LC (D).

Variación espacial de las emisiones con base en los parámetros A^*_{50} y H

Los valores de A^*_{50} , obtenidos por el método TOPO, fueron de 0.10 en LA, de 0.03 en LB y de 0.04 en LC, mientras que los valores de H 48% para LA, de 6% para LB y de 8% para LC (Figura II—7). De acuerdo a estos resultados, el relleno sanitario que presenta las emisiones de CH_4 más concentradas en una zona es LB, seguido por LC y LA. Esto se puede corroborar con la Figura II—6, donde se destaca la zona sur centro de LB (Figura II—6C), algunos puntos de alta emisión en LC (Figura II—6D) y zonas en LA (Figura II—6B). A partir de estos resultados, el relleno sanitario que presenta la mayor variabilidad espacial es LB, seguido por LC y LA, confirmado por los coeficientes de variación obtenidos de la Tabla II-2 (340, 283 y 187%, respectivamente); Los CV de LB y LB se encuentran dentro de los rangos reportados en otros trabajos, de 343 a 386% (Borjesson et al., 2000) y de 290 a 370% (Ishigaki, Yamada, Nagamori, Ono, & Inoue, 2005).

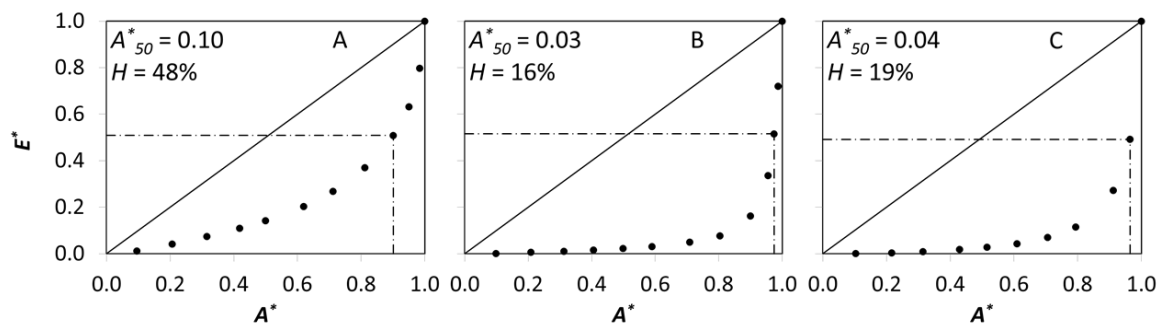


Figura II—7. Parámetros A^* y H de LA (A), LB (B) y LC (C).

Variación temporal de las emisiones de CH_4

La Figura II—8 muestra el resultado de la correlación cruzada entre presión y *fluxes* medidos con el método TOPO durante doce horas. Se observa que al lag -20 la presión tiene un impacto sobre los *fluxes*. Esto significó que la presión desfasada 20 segundos de los *fluxes* pudiera haber sido utilizada para mejorar el modelo de predicción de los *fluxes* a partir del método TOPO. Ha sido reportado en la literatura que la presión desfasada en el tiempo puede tener un impacto en los *fluxes*, medidos por métodos micrometeorológicos, de los rellenos sanitarios (Xu, Lin, Amen, Welding, & McDermitt, 2014). Sin embargo, aunque el análisis de regresión entre *fluxes* y presión desfasada -20 lags fue significativo ($p < 0.001$), la R^2 de la regresión entre *fluxes* y presión tuvo un valor

de 0.065, por lo que la presión no se utilizó como predictor de los *fluxes*. El análisis de la serie de tiempo de la temperatura presentó resultados similares.

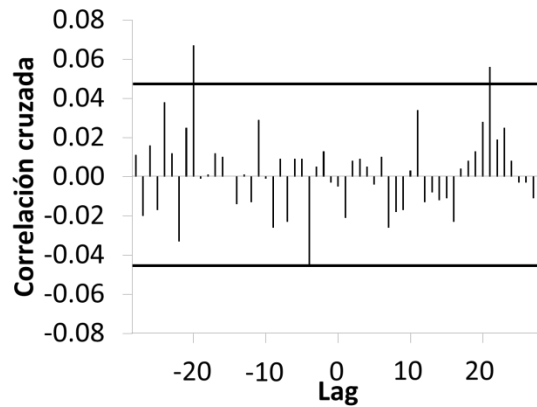


Figura II—8. Correlación cruzada entre *fluxes* y presión a diferentes lags (barras verticales) con intervalo de confianza (líneas horizontales).

La Figura II—9 muestra un ejemplo de los valores de autocorrelación para 100 lags y el intervalo de confianza (línea discontinua) de una serie de tiempo de *fluxes* medida durante una hora. Se destaca que la serie dejó de estar autocorrelacionada aproximadamente al lag 90. Las 12 series de tiempo restantes presentaron comportamientos similares.

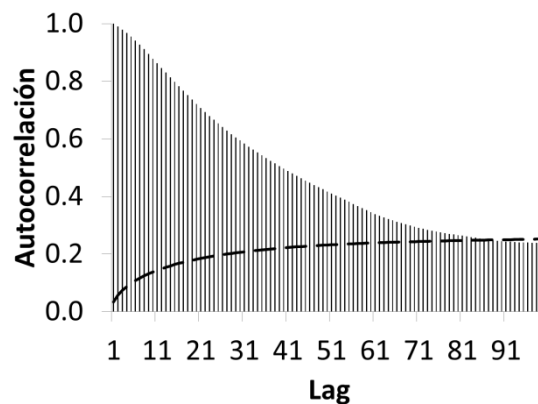


Figura II—9. Autocorrelación de serie de tiempo (barras verticales) con intervalo de confianza (línea discontinua).

En la Tabla II-3 se observa que el tiempo de autocorrelación de las series de tiempo de una hora varió de 65 a 121 s. Los promedios de los *fluxes* independientes variaron de 0.04 ± 0.01 a 9.34 ± 1.08 , mientras que la variación temporal de los *fluxes* en escala de una hora fue del 20 al 137%. La Figura II—10 muestra los diagramas de caja con bigotes de los *fluxes* independientes

Tabla II-3. Series de tiempo de *fluxes*, tiempo de autocorrelación, tamaño de muestra efectiva y promedio y coeficiente de variación de *fluxes* independientes

Serie de tiempo	Tiempo de autocorrelación (s)	Tamaño de muestra efectiva (n)	Promedio de fluxes \pm 1.96 error estándar ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	Coeficiente de Variación (-)
1	107	33	0.54 ± 0.15	128%
2	91	39	0.16 ± 0.03	110%
3	115	31	9.34 ± 1.08	70%
4	109	32	7.49 ± 0.21	38%
5	121	29	8.42 ± 1.28	51%
6	97	37	2.04 ± 0.13	34%
7	76	46	3.94 ± 0.08	20%
8	94	38	1.35 ± 0.09	40%
9	65	54	0.14 ± 0.03	108%
10	89	40	1.43 ± 0.09	43%
11	66	54	0.04 ± 0.01	120%
12	78	45	0.35 ± 0.11	137%
13	14	254	2.71 ± 3.18	55%

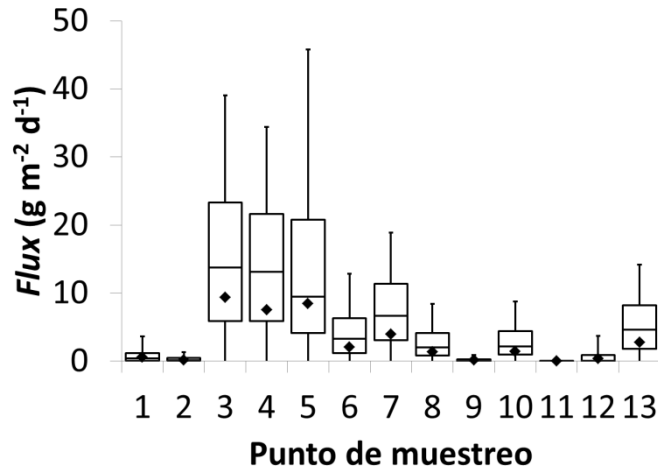


Figura II—10. Diagrama de caja con bigotes de *fluxes* independientes obtenidos de las series de tiempo de una hora. Los diamantes representan los promedios, mientras que los límites máximos se calcularon de $[(1.5 \times \text{rango intercuartil}) + \text{tercer cuartil}]$ y los mínimos de $[(1.5 \times \text{rango intercuartil}) - \text{primer cuartil}]$.

La Figura II—11 muestra los mapas de *fluxes* en LA' medidos con el método TOPO en diferentes días. El mapa A corresponde al tiempo inicial y el mapa G al tiempo final. En cada mapa, se presentan las condiciones atmosféricas durante las mediciones. En los mapas A, B, C y F (Figura II—11) se destaca la zona central por sus bajos *fluxes*, mientras que D, E y G, misma Figura, presentan *fluxes* mayores en la misma zona. Cabe destacar que los mapas B y C tuvieron zonas delimitadas de *fluxes* altos en la zona este-centro. La Figura II—11H corresponde al mapa de CV calculado a partir de los mapas A-G (Figura II—11). La mayor variación de *fluxes* se encuentra localizada entre dos sectores con agua estancada encontrada en el relleno sanitario durante toda la campaña de muestreo. Esto podría explicarse por lo siguiente, dichos sectores podrían mantener niveles de humedad de los alrededores además de sellar grietas y fisuras en la cubierta del relleno sanitario, esto limitaría parcial o totalmente el transporte del CH₄ hacia la atmósfera y el transporte del oxígeno de la atmósfera a través de la cubierta, limitando la oxidación de CH₄ y generando un almacenamiento temporal de CH₄. Sin embargo, cuando la humedad de dichos sectores se evaporaba, los canales quedarían libres nuevamente para el transporte del CH₄, permitiéndole difundir a través de la cubierta hacia la atmósfera, por ende, elevando Cs, otros estudios han reportado resultados similares (Rachor et al., 2013). Ha

sido reportado en la literatura que los canales debajo de las cubiertas generan variaciones espaciales, que son la mayor influencia de las variaciones temporales (Giani et al., 2002). Otros estudios en la literatura reportan que la variación temporal es mayor en escalas de tiempo de temporada (Ishigaki et al., 2005). Por otro lado, la variación temporal de los *fluxes* fue de 0.58% en el 25% del área del relleno sanitario, de 1.21 % en el 50% del área del relleno sanitario y en promedio hubo una variación temporal, en escala de días, de 4.12% (Tabla II-4).

Tabla II-4. Distribución del coeficiente de variación temporal, en escala de días, de los *fluxes* de CH₄ en LA'.

Medida de posición del area total de LA' (-)	Coeficiente de Variación (%)
Mínimo	0.027
Primer cuartil	0.58
Mediana	1.21
Tercer cuartil	2.14
Máximo	181.91
Promedio	4.12
Desviación estándar	13.70

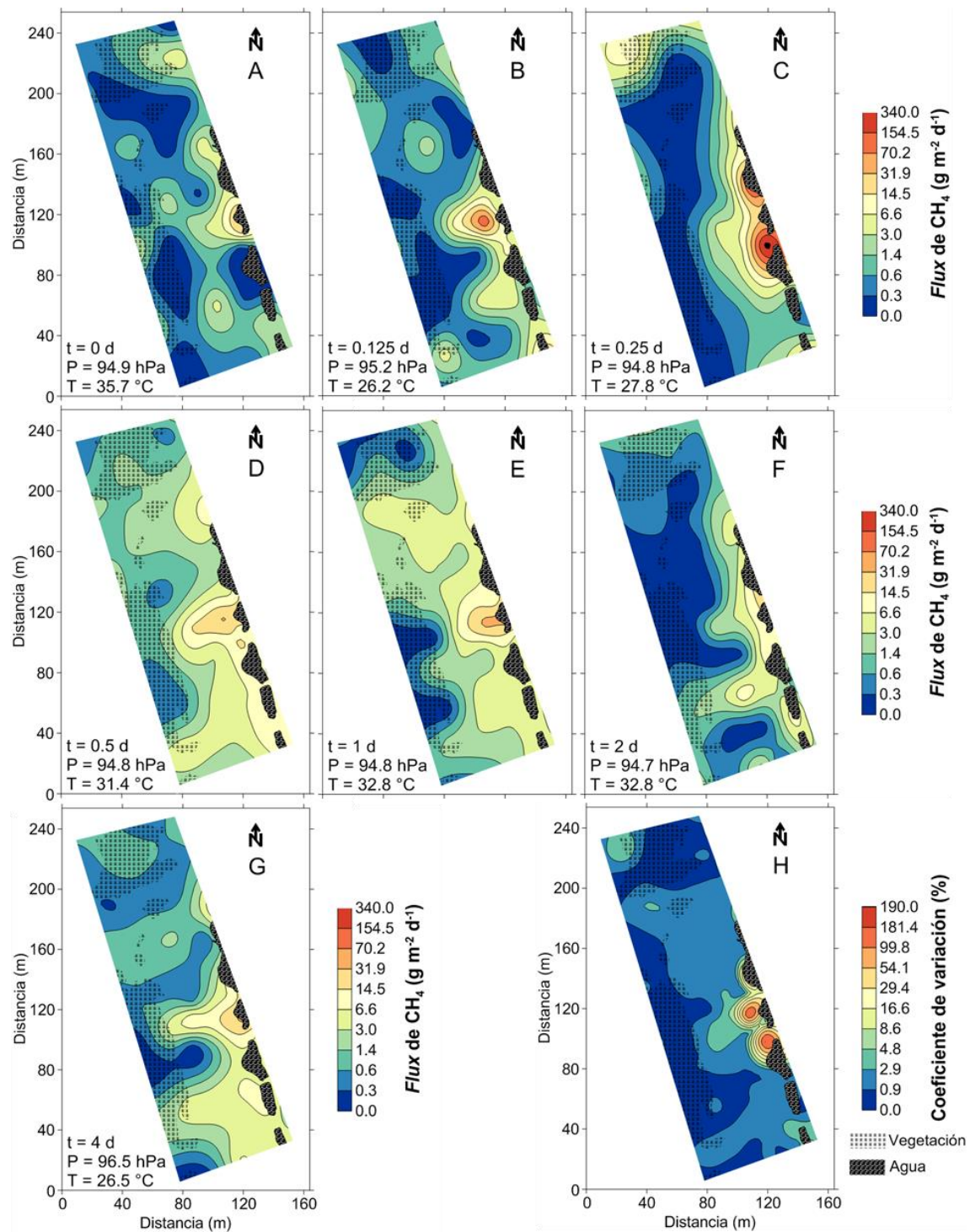


Figura II—11. Mapas de *fluxes* medidos con el método TOPO en LA' durante días distintos (A, B, C, D, E, F y G); mapa del Coeficiente de Variación de los mapas de *fluxes* en escala de días. Notar que los mapas A, B, C, D, E, F y G tienen la misma escala, mientras que H tiene su propia escala.

CONCLUSIONES

El método TOPO permitió la cuantificación de las emisiones de CH₄ en un relleno sanitario con un sistema de extracción de biogás. Después de la calibración adecuada con un método CE estándar, que requiere una carga de trabajo de aproximadamente 6 horas-hombre, el sondeo superficial facilitó la identificación de los puntos de alta emisión y la determinación de las emisiones totales de CH₄, con una carga de trabajo adicional de aproximadamente 0.6 horas-hombre por hectárea. Este método no requiere un equipo complejo o caro, ya que un analizador de CH₄ portátil sencillo, con una sensibilidad de 1 ppm es adecuado. Para garantizar el funcionamiento correcto del método, el diseño de la pieza más sensible de los equipos, que es probablemente la sonda superficial, debe garantizar una interfaz correcta entre el detector y la interfaz suelo/atmósfera. La información generada por esta técnica es de interés potencial para los operadores de rellenos sanitarios, ya que estima donde y en qué medida, se produce la emisión de CH₄, permitiendo así posibles acciones de mitigación.

Los parámetros A^* y H permitieron describir de forma cuantitativa las variaciones espaciales de las emisiones de CH₄ de rellenos sanitarios con distribuciones no normales, lo que es generalmente el caso. Esto a su vez otorga una herramienta en la interpretación de las variaciones espaciales de emisiones de CH₄ basada en coeficientes de variación o de mapas de distribución espacial.

Los parámetros A^* y H , pueden ser utilizados como indicadores de zonas de alta emisión de CH₄ por los operadores de los rellenos sanitarios, de forma similar al diagrama de Pareto. La propiedad cuantitativa de estos parámetros, les permitiría concentrarse en zonas definidas del relleno sanitario que requieran atención especial, para casos en los que existan o detecten fugas en los sistemas de recuperación de biogás o fisuras en las cubiertas finales.

Al utilizar el método TOPO, podría ser de utilidad agregar a la correlación de $\log Flux$ vs $\log Cs$, valores de humedad de la cubierta. Dicho análisis multivariable, podría explicar el 30% de la variación restante de $\log flux$, que a su vez, permitiría tener mediciones más exactas de las emisiones de CH₄, así como de las variaciones espaciales y temporales.

Capítulo III

DESARROLLO DE MÉTODO DE MEDICIÓN DE EMISIONES DE CH₄ EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de CH₄ de los ecosistemas acuáticos representan de 100 a 231 Tg de CH₄ emitidos anualmente a la atmósfera (O'Connor et al., 2010). A pesar de su importancia cuantitativa, las emisiones de GEI en lagos y presas, y particularmente en México, han sido sólo escasamente reportadas (Gonzalez-Valencia et al., 2014; Sepulveda-Jauregui et al., 2013). Las técnicas actuales se basan en la colocación de cámaras estáticas en la superficie del agua. Esas cámaras colectan los gases emitidos y mediante la toma de muestras y su posterior análisis en laboratorio, permiten cuantificar las emisiones. Estas técnicas son relativamente fáciles de implementar pero; (i) requieren transferir las muestras del ecosistema al laboratorio y (ii) requieren de largos tiempos de mediciones (de 4 a 8 horas por punto de muestreo). Por esos inconvenientes, la cuantificación de las emisiones se basa comúnmente en un número limitado de mediciones. (David Bastviken et al., 2011; J. Bogner et al., 1997).

Dada la alta variabilidad espacial y temporal de las emisiones (Ortiz-Llorente & Alvarez-Cobelas, 2012), un número tan limitado de mediciones resulta estadísticamente muy pobre. Para ilustrar lo anterior, la Tabla III-1 presenta algunas estimaciones de emisiones de CH₄ previamente reportadas en ecosistemas acuáticos de diferentes latitudes, incluyendo México. Se observa que el CV varía de 45 a 161%. Esto puede ser debido a errores de medición y variaciones espaciales y temporales.

Tal como se planteó, el objetivo de este trabajo fue desarrollar un método rápido y confiable de medición de las emisiones de CH₄, que permita multiplicar sustancialmente el número de mediciones, para una mejor apreciación de la variación temporal y espacial de las emisiones. En el Capítulo II se presentó un método que permite determinar los *fluxes* de CH₄ a partir de la medición de la concentración de CH₄ cerca de la superficie de un ecosistema terrestre. En el presente capítulo, se presenta el desarrollo y la aplicación de un método semejante para la determinación de las emisiones de CH₄ en lagos. Este método se basa en el mismo postulado usado en el método para rellenos sanitarios de

que las concentraciones en el aire de gases medidas en la superficie son proporcionales al nivel de emisiones (J. Bogner & Spokas, 1993; Giani et al., 2002; Jones & Nedwell, 1993).

Tabla III-1. Emisiones anuales de ecosistemas acuáticos en diferentes latitudes.

Emisiones de CH ₄ (g _{CH4} m ⁻² año ⁻¹)			Autor
54	±	161%	Marani and Alvala (2007)
1.02	±	54%	Zheng et al. (2011)
8.5	±	79%	Xing et al. (2005)
57	±	124%	Sovik and Klove (2007)
0.96	±	45%	Lu et al. (2011)
3200	±	87%	Grinham et al. (2011)
87	±	136%	Chen, Tian, and Wei (2010)
121	±	55%	Hoyos (2008)
707	±	92%	Sepúlveda (2008)

MATERIALES Y MÉTODOS

Lugar de estudio y campañas de muestreo

Se seleccionó como modelo de estudio el Lago Presa de Guadalupe (19.6310° N, 99.2567° O), con una superficie de 405 ha, ampliamente estudiado por el grupo de investigación (Gonzalez-Valencia et al., 2014; Sepulveda-Jauregui et al., 2013). El lago de Guadalupe es una presa construida en 1943 como sistema de riego y control de inundaciones. De acuerdo con los criterios de clasificación de Hutchinson, LG es un lago artificial de tipo "73" (Schwartz, 1977). LG se encuentra al límite del área metropolitana de la Ciudad de México a 2240 msnm, a 25 km al noroeste del centro de la ciudad de México. Según el modelo patrón longitudinal de Kent (1990), LG tiene tres zonas constitutivas distintas; fluvial, de transición y lacustre, que son morfológicamente distintas unas de otras en su profundidad y la proximidad a la cortina. El embalse tiene una costa irregular y su eje principal va desde el suroeste al el noreste siguiendo el flujo de agua de la zona fluvial hacia la zona lacustre donde la cortina se encuentra. El clima en la zona es templado sub-húmedo, con mayor precipitación en verano (García, 1973).

Se realizaron cuatro campañas de experimentos de campo. La primera, en diciembre de 2011, se dedicó al desarrollo y aplicación de un método de medición de

fluxes basado en mediciones de concentraciones superficiales de CH₄, similar al método TOPO. Adicionalmente, la variación espacial de *fluxes* en LG se describió con base en los parámetros A^*_{50} y H , descritos en el Capítulo II. La segunda (julio de 2012), tercera (septiembre de 2012) y cuarta (marzo de 2013), se dedicaron a la medición de *fluxes* en LG y la descripción cuantitativa de las variaciones temporales asociadas a los mismos.

Durante las campañas de muestreo, el clima fue soleado/despejado/nublado y la velocidad del viento fue menor a 5 m s⁻¹. La temperatura atmosférica, la presión y la velocidad del viento se midieron con una estación meteorológica portátil (ABH-4225, Reed, México). Los detalles de los datos meteorológicos durante las campañas se listan en la Tabla III-2.

Tabla III-2. Condiciones ambientales durante las campañas de muestreo.

Fechas	2-7 dic. 11	10-15 jul. 12	24-27 sep. 12	13-17 mar. 12
Campaña	1	2	3	4
Clima	Despejado	Soleado/nublado	Nublado	Soleado
Temperatura (°C)	17-20	24-27	19-21	20-25
Presión atmosférica (kPa)	76.9	93.2-94.5	90.3-90.4	77.9-71.0
Velocidad del viento ¹ (m s ⁻¹)	1.0-1.2	3.5-4.4	3.2-4.7	3.4-4.9

¹ 10 cm por encima de la superficie del agua

Medición de fluxes

Los *fluxes* se midieron con la técnica de la cámara dinámica (CD) (Rolston, 1986). Las CD eran cilindros de policarbonato de color blanco (volumen de 7.0 L y área de intercambio con el agua de 0.064 m²), equipados con un pequeño ventilador para la recirculación del aire interior y cumpliendo los requerimientos propuestos por Rochette and Eriksen-Hamel (2008). Las concentraciones de CH₄ en el interior de las CD fueron adquiridas con una frecuencia de 0.1 - 1 Hz, dependiendo de la tasa de emisión, con un detector portátil de CH₄ (Extech HS-680, SEWERIN, Alemania) succionando el aire contenido en las CD. Las CD tenían dos orificios, uno de los cuales era utilizado para

conectar del detector de CH₄ a la CD mediante una manguera de silicón negro (1 m de largo, 0.5 cm de diámetro) y el otro para permitir la entrada de aire atmosférico y evitar disminución del volumen de la CD. Se calculó el tiempo de transporte de la CD al detector tomando en cuenta el volumen interior del tubo de plástico y la velocidad de flujo del detector, resultando en 1.2 ± 0.3 s. El tiempo de transporte se sumó al tiempo de respuesta del equipo ($t_{90} < 7$ s; Sewerin, 2009), dando como resultado un promedio de tiempo de respuesta del dispositivo de alrededor de 8.2 s. Esta modificación a la técnica de la CE, permitió llevar a cabo mediciones continuas de *fluxes*.

La técnica de la CD se calibró antes de su aplicación en campo, para tal efecto se introdujeron de forma artificial, flujos conocidos de CH₄ en cámaras dinámicas de volumen conocido. Las concentraciones de CH₄, tal como detectadas por los detectores fueron comparadas con los valores obtenidos por cromatografía de gas, mediante un equipo CLARUS 500 (Perkin Elmer, México) equipado con detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés). Los *fluxes* ($g_{CH_4} m^{-2} d^{-2}$) se calcularon por balance de masa de acuerdo a la Ecuación III-1, donde Q es el flujo de aspiración del detector ($9.39 \times 10^{-1} L min^{-1}$), V es el volumen de la CD (7.0 L), C_0 concentración de CH₄ que entra a la CD (ppm) a través del área de intercambio con el agua (A , 0.064 m²), C_1 es la concentración de CH₄ que entra a la CD presente en el aire atmosférico (ppm), C_2 es la concentración de CH₄ que sale de la CD (medida con el detector, ppm), m es la masa molar del gas de interés ($16 g mol^{-1}$), V_{molar} es el volumen molar del gas a las condiciones de muestreo ($l mol^{-1}$), 1440 es el factor de conversión de minutos a día y 1000,000 es el factor de conversión de ppm.

$$Flux = \left(\frac{Q}{V}\right) \cdot (C_0 + C_1 - C_2) \cdot \left(\frac{V}{A}\right) \cdot \frac{m}{V_{molar}} \cdot \frac{1440}{1000000} \quad (\text{Ec. III-1})$$

Medición de fluxes con base en la correlación entre fluxes y concentraciones superficiales (método AIRTOPO)

Este método tiene el mismo principio que el método TOPO y se bautizó como AIRTOPO. En este caso, la medición de las concentraciones superficiales de CH₄ se llevó a cabo por medio de un equipo de medición por absorción de laser montado en la parte

delantera de una lancha motorizada (Figura III—1), de esta manera, las concentraciones superficiales de CH_4 se midieron a unos 40 cm de la superficie del agua (Ca). El equipo de medición de Ca consistió en un equipo Gas Finder AB (Boreal Laser, Canadá) conectado a una celda terrestre de la misma empresa (Figura III—1). La medición de *fluxes* mediante CD permitió calibrar el método AIRTOPO, bajo el postulado de que las concentraciones de gases medidas a 40 cm de la superficie del agua son proporcionales a los *fluxes* en el punto de muestreo. Para tal fin, se midieron de forma simultánea *fluxes* y Ca en 11 puntos de muestreo durante 30 min, por triplicado. Los resultados obtenidos se promediaron y analizaron (test de Shapiro Wilks). Como se menciona en la sección de resultados, los conjuntos de datos de *fluxes* y Ca no tuvieron una distribución normal, por lo tanto se transformaron a logaritmos y se realizó un análisis de correlación producto-momento de Pearson entre $\log Ca$ y $\log fluxes$ en el lenguaje R. A partir de los resultados obtenidos, se confirmó que los valores de $\log Ca$ permitieron determinar $\log fluxes$, que se transformaron a *fluxes*.



Figura III—1. Equipo laser montado en lancha.

Mapeo de fluxes de CH_4 y variación espacial de las emisiones de CH_4

Para obtener los mapas de *fluxes* de CH_4 , se realizaron 3 recorridos con el equipo GasFinder AB y celda de medición montados en la lancha motorizada. Durante esos recorridos, se adquirieron datos de Ca con una frecuencia de 1 Hz, obteniéndose un total de 14,113 mediciones, que se utilizaron para calcular *fluxes* con base en los resultados del análisis de correlación. Durante los recorridos, las coordenadas geográficas se

determinaron en tiempo real con un sistema de posicionamiento global (GPSmap 76 CSX, Garmin, EE.UU.) con una precisión absoluta de 5 m y una precisión relativa de 0.85 m. El área de LG se dividió mediante una malla de 500 columnas por 100 filas, dando un total de 50,000 nodos, de los cuales 161,749 fueron activos. Los *fluxes* se interpolaron con el software Surfer 11.0 (Golden Software, EE.UU.), utilizando como criterios de selección el menor error absoluto medio (EAM) y el menor error medio (EM) (Willmott & Matsuura, 2006) obtenidos por validación cruzada. Los *fluxes* de LG se representaron mediante mapas de contorno. Los parámetros A_{50}^* y H se utilizaron para describir la variación espacial de las emisiones de CH_4 en LG.

Variación temporal de las emisiones de CH_4

Se utilizó el método AIRTOPO para medir *fluxes* de CH_4 en LG durante el día y la noche en época de mezclado. La variación temporal en escala diurna de las emisiones de CH_4 , se describió mediante el mapa del CV entre los *fluxes* de día y de noche.

La técnica de la CD se utilizó para medir de manera continua *fluxes* en 4 puntos de muestreo seleccionados aleatoriamente en LG durante 20 min durante el verano y en los mismos 4 puntos durante el otoño y la primavera. Estas mediciones permitieron describir la variación temporal de los *fluxes* de CH_4 en LG en una escala estacional. Adicionalmente a estas mediciones, se midieron de forma continua *fluxes* en un punto aleatorio durante 2 horas durante el verano. Esta medición permitió describir la variación temporal de los *fluxes* en una escala de horas.

Como se menciona en el Capítulo II, las series de tiempo son susceptibles de presentar autocorrelación. En esta ocasión, las 13 series de tiempo de *fluxes* medidos con la CD presentaron autocorrelación. El tratamiento de estas series de tiempo fue similar al efectuado a series de tiempo de *fluxes* en rellenos sanitarios del Capítulo II, repetido aquí para mayor claridad: Se filtraron las series de datos seleccionando *fluxes* separados un tiempo mayor al tiempo de autocorrelación de la serie i (τ_i), calculado a partir de la Ecuación III-2, donde N_i es el tamaño de la serie de tiempo i y N_{efi} es el tamaño efectivo de la muestra i . N_{efi} se obtuvo utilizando la función *effectiveSize* de la librería CODA (Plummer et al., 2006) en el lenguaje R. La variación temporal, en una escala de horas, de *fluxes* puntuales de CH_4 se describió mediante el CV de los *fluxes* independientes. Adicionalmente, se compararon los *fluxes* independientes medidos durante diferentes

estaciones del año utilizando la prueba Games-Howell, que toma en cuenta tamaño de muestra y varianzas diferentes entre grupos (Games & Howell, 1976).

$$\tau_i = \frac{N_i}{N_{efi}} \quad (\text{Ec. III-2})$$

RESULTADOS

Medición de fluxes

Antes de proceder a la medición de los *fluxes* en campo con la CD, se simularon *fluxes* de CH₄ en laboratorio en un rango de 5.77 a 34.73 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹ y se compararon las mediciones con los valores teóricos a la salida (C₂), en experimentos que duraron de 10 a 60 minutos. La **Figura III—2** muestra un ejemplo de la tendencia de concentración de CH₄ normalizada dentro de la CD al simular *fluxes* dentro de la CD durante 30 min. En la mayoría de los casos, las mediciones de concentraciones de CH₄ se ajustaron al balance de masa (Ec. III-1) de forma lineal, con una R²>0.79. De un total de 13 mediciones, R² varió de 0.79 a 0.95 con una media aritmética de 0.87. Con base en estos resultados, se confirmó que el método de la CD era válido para la determinación continua de *fluxes*.

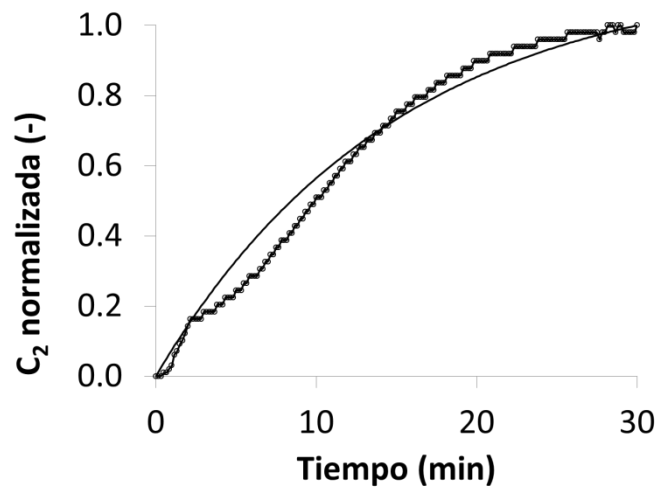


Figura III—2. Comparación de concentración medida a la salida de la CD (C₂) con el balance de masa.

La Figura III—3 presenta ejemplos de *fluxes* bajo, mediano y alto, medidos con CD de forma continua durante 20 minutos. Sin embargo, como se menciona en la sección de variación temporal, estas series de datos presentaron autocorrelación, por lo que para describir la variación temporal de las emisiones de CH₄ se llevó a cabo un análisis similar al descrito en el Capítulo II para el análisis de las series de tiempo de rellenos sanitarios.

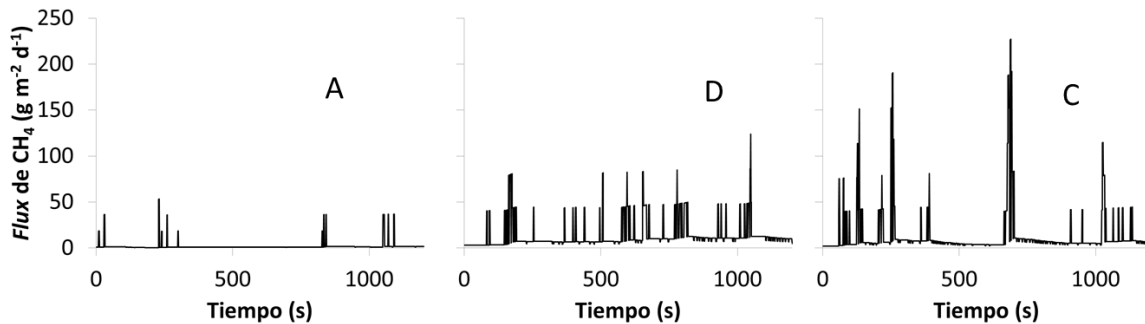


Figura III—3. *Fluxes* bajo (A), mediano (B) y alto (C) medidos con CD en LG.

Medición de fluxes con base en la correlación entre fluxes y concentraciones superficiales (método AIRTOPO)

Se midieron de forma simultánea *fluxes* y *Ca* en 11 puntos de muestreo durante 30 min, por triplicado. Los conjuntos de datos de *fluxes* y *Ca* no tuvieron una distribución normal, por lo tanto se transformaron a logaritmos y se realizó un análisis de correlación producto-momento de Pearson entre $\log Ca$ y $\log fluxes$ en el lenguaje R. A partir de los resultados obtenidos, se confirmó que los valores de $\log Ca$ permitieron determinar $\log fluxes$, que se transformaron a *fluxes*. La Figura III—4 muestra los resultados del análisis, confirmando la validez del postulado de que las concentraciones de gases medidas a 40 cm de la superficie del lago son proporcionales al nivel de *fluxes* y concordando con otros estudios (J. E. Bogner et al., 1997; Giani et al., 2002; Jones & Nedwell, 1993). Cabe destacar que la variación de las *Ca* pudo explicar el 70% de la variación de los *fluxes*, pero $R^2=0.70$ no fue un valor tan alto como los obtenidos en rellenos sanitarios. Esto podría explicarse por la diferencia básica entre los métodos TOPO y AIRTOPO, que es la distancia de a la que se miden las concentraciones superficiales. En el método TOPO, las mediciones se llevan a cabo al nivel suelo, mientras que en el método AIRTOPO, las

mediciones se realizan a 40 cm sobre la superficie del agua, lo que provoca una dilución del CH₄ emitido por el lago en la atmósfera.

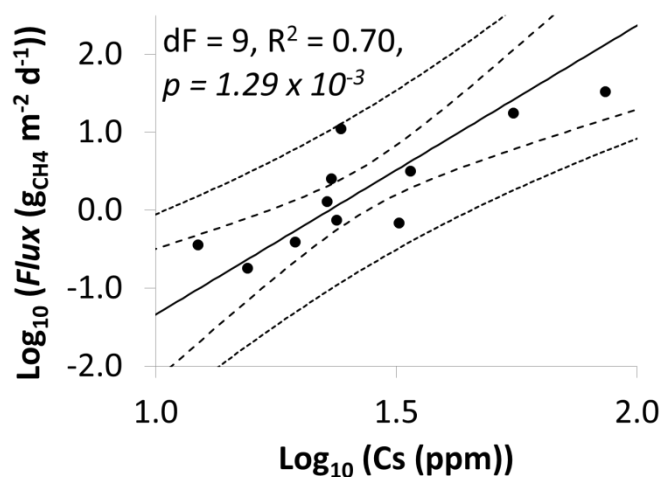


Figura III—4. Correlación entre $\log Cs$ y $\log Flux$ obtenida en LG.

Mapeo de fluxes de CH₄ y variación espacial de las emisiones de CH₄

A la par de las determinaciones de *fluxes*, se realizaron 3 recorridos con el equipo GasFinder AB y celda de medición montados en la lancha motorizada. La Figura III—5 muestra el mapa de *fluxes* de CH₄ medidos con el método AIRTOPO, que se obtuvo mediante una función inversa multicuadrática de base radial. Los EAM y EM tuvieron valores de 2.49 y de 1.03 g_{CH₄} m⁻² d⁻¹, respectivamente. En el mapa se observa que la zona fluvial de LG emitió más CH₄ que la zona de transición o lacustre, estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos anteriormente por el grupo de trabajo (Sepulveda-Jauregui et al., 2013). Debido a que LG recibe descargas de aguas municipales, la concentración de materia orgánica alóctona en la zona fluvial es mayor que en las demás zonas. Esta materia orgánica es oxidada aeróbicamente, llevando a la depleción del oxígeno disuelto en la columna de agua y generando condiciones anóxicas en los sedimentos. Conforme la materia orgánica va siendo arrastrada hacia las zonas de transición y lacustre, la concentración de la misma disminuye debido a un mayor volumen de agua, además de que ha sufrido una degradación parcial. Estos dos factores van disminuyendo la disponibilidad de sustrato para las arqueas metanogénicas, lo que resulta en menores emisiones en las zonas de transición y lacustre. De acuerdo a los

valores obtenidos de los parámetros A^*_{50} y H (Figura III—6), una fracción muy pequeña del área de LG fue responsable del 50% de las emisiones totales ($A^*_{50} = 0.05$), distribuyéndose éstas de manera heterogénea ($H = 26\%$).

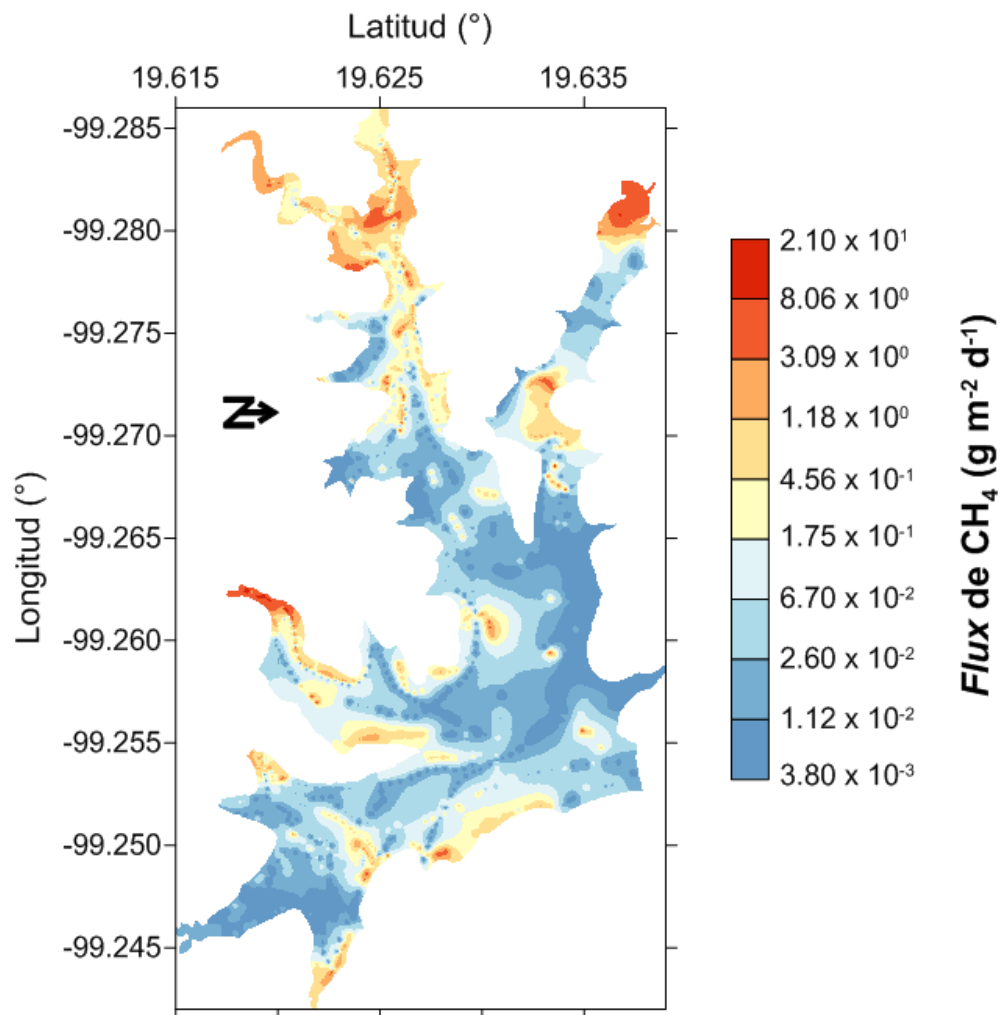


Figura III—5. Mapa de *fluxes* obtenido con el método AIRTOPO en LG.

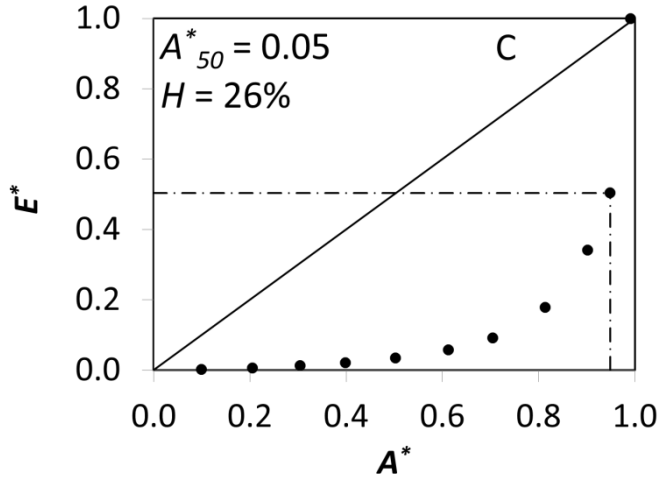


Figura III—6. Parámetros A^*_{50} y H de LG.

Variación temporal de emisiones de CH_4

La Figura 8 muestra el mapa de CV entre mapas de *fluxes* de día y de noche, se observa que CV en tuvo un promedio de 13% y un máximo de 86% (Tabla III-3), la mayor variación se situó en la zona oeste, correspondiendo con la zona fluvial. Estos resultados indican que la variación de las emisiones de LG, en una escala diurna y época de mezclado, fueron bajas. Esto probablemente debido a que la columna de agua se encontraba mezclada, manteniendo un gradiente constante de concentración de CH_4 en la columna de agua y entre la superficie y la atmósfera, dando lugar a emisiones de CH_4 con baja variación temporal en escala diurna. Estos resultados podrían no concordar con lo reportado en literatura, ya que aunque algunos autores han reportado variación en las emisiones en la escala diurna (Bolpagni et al., 2007; Crill et al., 1988; Duan, Wang, Mu, & Ouyang, 2005; Zheng et al., 2011), otros no han encontrado variación (Xing et al., 2004). Cabe destacar que por cuestiones de seguridad, durante los muestreos nocturnos no pudieron cubrir en su totalidad los brazos de la zona fluvial de LG.

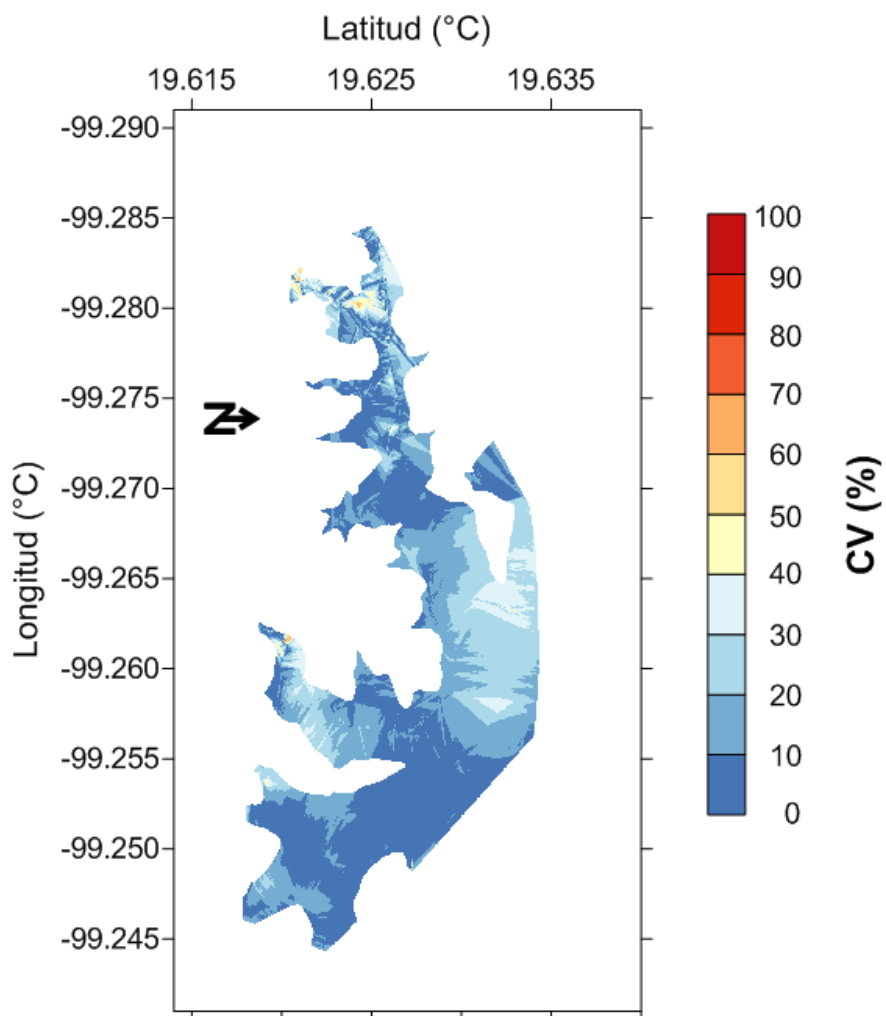


Figura III—7. Mapa de CV entre mapas de *fluxes* de día y de noche en LG.

Tabla III-3. Distribución del coeficiente de variación temporal, en escala diurna, de los *fluxes* de CH₄ en LG.

Medida de posición del area total de LA'(-)	Coefficiente de Variación (%)
Mínimo	0.00
Primer cuartil	6.05
Mediana	11.50
Tercer cuartil	20.54
Máximo	86.12
Promedio	13.68
Desviación estándar	9.60

La técnica de la CD se utilizó para medir de manera continua *fluxes* en 4 puntos de muestreo en LG durante 20 min durante el verano, el otoño y la primavera. Estas mediciones permitieron describir la variación temporal de los *fluxes* de CH₄ en LG en una escala estacional. Adicionalmente a estas mediciones, se midieron de forma continua *fluxes* en un punto aleatorio durante 2 horas durante el verano. Esta medición permitió describir la variación temporal de los *fluxes* en una escala de horas. De esta forma se obtuvieron 13 series de tiempo de *fluxes* medidos con la CD.

Como se describió en el Capítulo II, las series de tiempo pueden estar autocorrelacionadas, por lo que se llevó a cabo un análisis de autocorrelación de las series de tiempo. La Figura III—8 muestra un ejemplo de los valores de autocorrelación para 30 lags y el intervalo de confianza (línea discontinua) de una serie de tiempo de *fluxes* medida durante 20 minutos. Se destaca que la serie dejó de estar autocorrelacionada aproximadamente al lag 20. Las 12 series de tiempo restantes hora presentaron comportamientos similares.

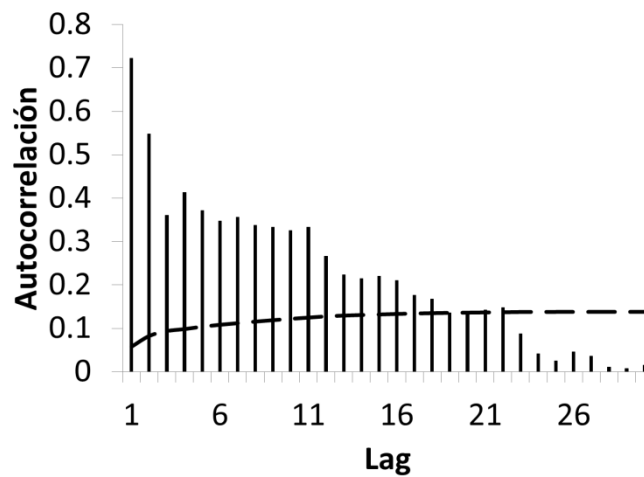


Figura III—8. Autocorrelación de serie de tiempo (barras verticales) con intervalo de confianza (línea discontinua).

En la Tabla III-4 se observa que el tiempo de autocorrelación de las series de tiempo varió de 5 a 120 s. Los promedios de los *fluxes* independientes medidos en verano variaron de 0.45 ± 0.31 a 48.65 ± 25.70 , en otoño variaron de 9.42 ± 3.23 a 12.77 ± 3.52 y en primavera variaron de 1.74 ± 0.94 a 13.70 ± 3.83 . Los CV de los *fluxes* independientes

durante verano, en una escala de 20 minutos, fueron del 60 al 213%, durante el otoño del 129 al 202% y en primavera del 64 al 254%. Los resultados del análisis Games-Howell mostraron diferencias significativas entre los puntos 3-V y 3-O (dF = 111, α = 0.05, t=4.82), 4-V y 4-O (dF = 87, α = 0.05, t=6.93), y 3-O y 3-P (dF = 114, α = 0.05, t=4.54) (Figura III—9).

Tabla III-4. Series de tiempo de *fluxes*, tiempo de autocorrelación, tamaño de muestra efectiva y promedio y coeficiente de variación de *fluxes* independientes.

Serie de tiempo - Estación ¹	Tiempo de autocorrelación (s)	Tamaño de muestra efectiva (n)	Promedio de fluxes \pm 1.96 error estándar (g m ⁻² d ⁻¹)	Coefficiente de Variación (-)
1-V	41	29	48.65 \pm 25.70	139%
2-V	32	37	5.09 \pm 4.06	213%
3-V	48	25	1.52 \pm 0.38	60%
4-V	92	13	0.45 \pm 0.31	114%
1-O	12	102	11.04 \pm 3.74	173%
2-O	19	63	11.60 \pm 5.91	202%
3-O	11	110	9.42 \pm 3.23	181%
4-O	14	87	12.77 \pm 3.52	129%
1-P	10	118	13.70 \pm 3.83	153%
2-P	120	10	1.74 \pm 0.94	64%
3-P	5	264	1.93 \pm 0.52	221%
4-P	32	37	10.23 \pm 8.66	254%
5-P ²	9	806	2.49 \pm 0.62	361%

¹ V = verano, O = Otoño, P = Primavera

² Serie de tiempo medida durante dos horas

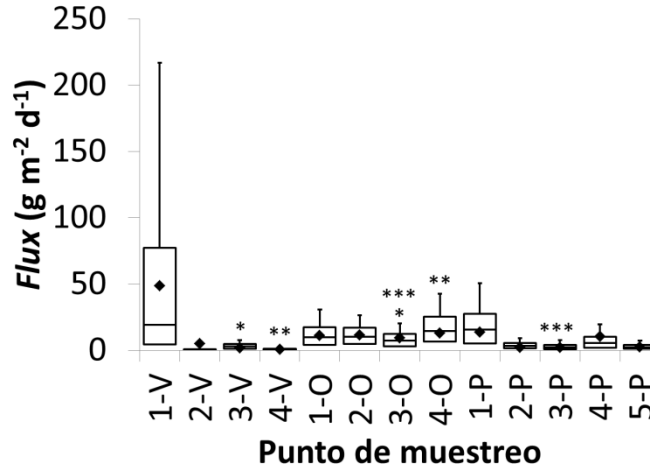


Figura III—9. Diagrama de caja con bigotes de *fluxes* independientes obtenidos de las series de tiempo durante 20 min. Los diamantes representan los promedios, mientras que los límites máximos se calcularon de [(1.5 x rango intercuartil) + tercer cuartil] y los mínimos de [(1.5 x rango intercuartil) - primer cuartil]. (*) representa diferencia significativa entre 3-V y 3-P, (**) representa diferencia significativa entre 4-V y 4-O, y (***) representa diferencia significativa entre 3-O y 3P.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La técnica de medición de *fluxes* basada en concentraciones superficiales permitió calcular los *fluxes* emitidos por el Lago de Guadalupe, sin embargo, debido a que las mediciones de concentración se llevan a cabo a 40 cm sobre la superficie, no se tomaron en cuenta factores tales como mezclado o dilución en el aire.

La técnica de la cámara dinámica permite medir las variaciones temporales de *fluxes* de CH₄, sin embargo, el equipo utilizado no permite llevar a cabo mediciones exactas, debido a la resolución del mismo (1 ppm). Por lo que se recomienda utilizar un equipo de medición de CH₄ con mejor resolución.

La concentración de las emisiones de CH₄ en LG una zona dieron lugar a una alta variación espacial de las mismas, denotada por los parámetros A^*_{50} y H .

La variación temporal de las emisiones de CH₄ en LG fue mayor en una escala estacional que en la diurna.

Capítulo IV

DESARROLLO DE MÉTODO DE MEDICIÓN DE CONCENTRACIONES DE CH₄ Y CO₂ DISUELTOS EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS

INTRODUCCIÓN

Como lo hemos visto, una fracción importante de las emisiones de CH₄ proviene de fuentes naturales y se ha estimado que los ecosistemas naturales emiten aproximadamente 160 Tg CH₄ año⁻¹ (Wuebbles & Hayhoe, 2002). Dentro de esos ecosistemas naturales, se estima que los lagos y presas emiten alrededor de 92 Tg CH₄ año⁻¹ (David Bastviken et al., 2011).

Las emisiones de CH₄ de lagos y presas dependen de numerosos procesos que intervienen en el ciclo biogeoquímico del carbono. Por ejemplo, el equilibrio de dos procesos importantes y opuestos, a saber, la producción de CH₄ por metanógenos vs la oxidación de CH₄ por metanótrofos, controlan fuertemente las concentraciones de CH₄ disuelto en los lagos (Thauer, Kaster, Seedorf, Buckel, & Hedderich, 2008; Tranvik et al., 2009). La cuantificación de la concentración de CH₄ disuelto resultante (C_{CH_4}) en toda la columna de agua es un paso importante en la comprensión de la complejidad del ciclo del CH₄ en los ecosistemas de agua dulce. La cuantificación de C_{CH_4} permite en última instancia, la cuantificación del total de las emisiones difusivas de CH₄ a la atmósfera (Kling, Kipphut, & Miller, 1992; Reeburgh, 2007) o se puede utilizar como un indicador de contaminación (Amos, Mayer, Bekins, Delin, & Williams, 2005). En general, en los lagos C_{CH_4} oscila entre 1.6×10^{-4} a 4.8×10^{-1} g L⁻¹ (Sepulveda-Jauregui et al., 2012). Estas concentraciones son mayores que C_{CH_4} en equilibrio con CH₄ atmosférico, que varía de 4.16×10^{-8} a 6.40×10^{-8} g L⁻¹ (Duchemin, Lucotte, & Canuel, 1999; Huttunen, Hammar, Alm, Silvola, & Martikainen, 2001; Kankaala, Huotari, Peltomaa, Saloranta, & Ojala, 2006).

La determinación del dióxido de carbono disuelto (C_{CO_2}) es igualmente importante, incluso si las emisiones de CO₂ de los ecosistemas de agua dulce son a menudo bajos en comparación con las emisiones de CH₄ (Soumis, Duchemin, Canuel, & Lucotte, 2004). El CO₂ es una molécula central del ciclo del carbono, ya que es el producto de la mayoría de los procesos biogeoquímicos, tanto aerobios como anaerobios y la fuente de carbono de varios procesos autótrofos, incluyendo la producción primaria.

Además, el C_{CO_2} , combinado con otros parámetros, proporciona información valiosa sobre bioprocesos que ocurren en un ecosistema. Esto es, por ejemplo, el caso del cociente respiratorio (RQ) (McNair et al., 2013) y de la relación entre las concentraciones de CH_4 y CO_2 (Richey, Devol, Wofsy, Victoria, & Riberio, 1988), siendo ambos indicadores de procesos aerobios/anaerobios.

Desde principios de 1960 se han utilizado varios métodos para medir C_{CH_4} y C_{CO_2} (Swinnerton, Cheek, & Linnenbom, 1962) que han sido enumerados con detalle (Boulart et al., 2010). Debido a que los gases son a menudo poco solubles en agua, la mayoría de estos métodos se basan en la creación de un equilibrio agua/gas, seguido por la medición de la fase gaseosa. Además, la mayoría de los gases son más fáciles de detectar en la fase gas que disueltos en líquidos. Después de que el gas disuelto se ha transferido a la fase gaseosa, se han utilizado varios métodos de detección. Estos incluyen cromatografía estándar de gas (Jahangir et al., 2012), espectrometría de masas (Schluter & Gentz, 2008) y detectores basados en láser, incluyendo espectrometría de absorción de láser de diodo sintonizable (Sepulveda-Jauregui et al., 2012).

Recientemente, se han hecho avances significativos en el campo de la cuantificación de gases disueltos *in situ*, utilizando espectrómetros de masa (Bell, Short, Van Amerom, & Byrne, 2007) y espectrómetros de cavidad integrada (OA-ICOS) (Wankel et al., 2013). Con este último, los autores informaron por primera vez de un detector OA-ICOS bajo el agua para la medición *in situ* de las concentraciones de CH_4 disuelto y composiciones isotópicas en las profundidades del océano.

Estos métodos *in situ* representan un gran avance en el campo y tienen un gran potencial para su aplicación en entornos difíciles, como las profundidades del océano. Sin embargo, estos métodos son relativamente costosos, requieren un robot de operación a control remoto o un marco grande y tienen un tiempo de respuesta de varios minutos. Además, en la actualidad, el análisis de los datos espectroscópicos se realiza fuera de línea, después de que los datos se transfieran a una computadora externa. La aplicación de estos sistemas a ecosistemas de agua dulce, que presentan una serie de desafíos, parece difícil en su configuración actual. En efecto, los ecosistemas de agua dulce son a menudo poco profundos, relativamente pequeños, ubicados en lugares remotos y morfológicamente complejos, desiguales y variables en relación con cuerpos acuáticos de aguas profundas (Downing et al., 2006). En estos entornos, un detector de bajo costo, ligero, de baja potencia, respuesta rápida y simple de usar, operable desde un pequeño

bote y basado en una sonda pequeña para evitar la perturbación del ecosistema representaría una mejora significativa de los métodos informados previamente. Además, como los ecosistemas de agua dulce están sujetos a grandes variaciones espaciales y temporales (DelSontro et al., 2011; Ortiz-Llorente & Alvarez-Cobelas, 2012), una alta tasa de adquisición de datos, tiempo de respuesta corto, presentación de datos en tiempo real y un amplio rango dinámico son requisitos adicionales para mediciones detalladas en estos diversos y complejos ecosistemas.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar e implementar un detector de bajo costo para la medición *in situ* de C_{CH_4} y C_{CO_2} , basado en un analizador OA-ICOS ultra-portátil. Como se muestra de aquí en adelante, este método emplea un módulo de membrana de intercambio gas/líquido (ME). Fue desarrollado y probado a nivel laboratorio, antes de probarlo en campo en lagos sub-tropicales (México), boreales y en lagos de tundra (Alaska) con climas, ecologías, y morfologías contrastantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Analizador de CH₄, CO₂ y vapor de agua

Se utilizó un analizador OA-ICOS ultra-portátil de gases de efecto invernadero (UGGA, modelo 915-0011, Los Gatos Research Inc., E.U.A.) para detectar y cuantificar CH₄, CO₂ y vapor de agua. Este analizador se encuentra dentro de una caja a prueba de golpes, incluye una bomba interna de vacío para el muestreo de gas, con un tiempo de respuesta (tiempo requerido para alcanzar lecturas de estado estable) de aproximadamente 8 s, tiene un peso aproximado de 15 kg y es alimentado por baterías (70 W). El UGGA se operó desde una tableta de forma remota.

Prototipo

El prototipo se basó en la transferencia de CH₄ y CO₂ disueltos en una muestra de agua de la profundidad deseada, a una fase gaseosa por medio de un ME (Figura IV—1).

Para obtener la muestra de agua, se utilizó una manguera de poliuretano (6 mm de diámetro interno), marcada cada 0.5 m y equipada con una sonda de aspiración (tubo plástico de 25 mm de diámetro, 50 mm de largo). La sonda de aspiración se llenó con un filtro lavable de lana de poliéster para evitar la obstrucción de la línea por sedimentos o partículas en suspensión. Para garantizar la ubicación exacta a la profundidad deseada, la sonda se fijó a una varilla delgada para mediciones en ecosistemas con poca profundidad

o a un peso de 200 g en ecosistemas más profundos. El flujo de la muestra pasaba a través del ME hasta un matraz volumétrico conectado a una bomba portátil de muestreo de aire (PCXR4, SKC, E.U.A.) que creó la fuerza de succión. El flujo de agua a través de la línea de muestreo se midió volumétricamente varias veces antes de medir perfiles de C_{CH_4} . El flujo de agua también se controló a través de las determinaciones del tiempo de retraso (t_d). Debido a que t_d es una función directa de la tasa de flujo de agua, t_d era un claro indicador de un flujo de agua constante. Cabe mencionar que los métodos utilizados se calibraron en cada punto de muestreo, por lo tanto, un flujo constante de agua de aproximadamente 600 ml min^{-1} fue el factor principal para asegurar mediciones precisas de los gases disueltos (C_w).

Los flujos de la muestra de agua y gaseoso se cruzaban en el ME, que es un arreglo de aproximadamente 1250 fibras huecas de silicona de $190 \mu\text{m}$ de diámetro interior, $55 \mu\text{m}$ de espesor, con una superficie total de intercambio de 1000 cm^2 (PDMSXA-1000, Medarray Inc., E.U.A.). El agua fluía fuera de las fibras huecas, dentro de la cáscara del módulo, mientras que la fase gaseosa fluía dentro de las fibras huecas.

La fase gaseosa antes del ME consistió en un flujo continuo de nitrógeno grado analítico libre de CH_4 y CO_2 (Infra, México o Airgas, E.U.A.) regulado a 3 L min^{-1} con un controlador de flujo másico (GFC17, Aalborg, EE.UU.) a través de una manguera de poliuretano (6 mm de diámetro interno). El flujo gaseoso se filtró (AcroVent Filter $0.2 \mu\text{m}$, Pall, E.U.A.) después del ME para evitar que agua condensada entrara al UGGA.

El prototipo pesaba aproximadamente 30 kg , fue alimentado por una batería de 50 kWh y era fácilmente operable por una sola persona desde un pequeño bote portátil, aunque un equipo de dos personas permitía una operación más fácil.

Para permitir la calibración fácil en campo, el prototipo se utilizó con dos modos de funcionamiento diferentes. El primero fue un método de medición de muestra discreta, adaptado de la técnica tradicional de equilibrio de espacio de cabeza entre fases gaseosa y líquida que denominamos H-ICOS, por sus siglas en inglés (Headspace-ICOS).

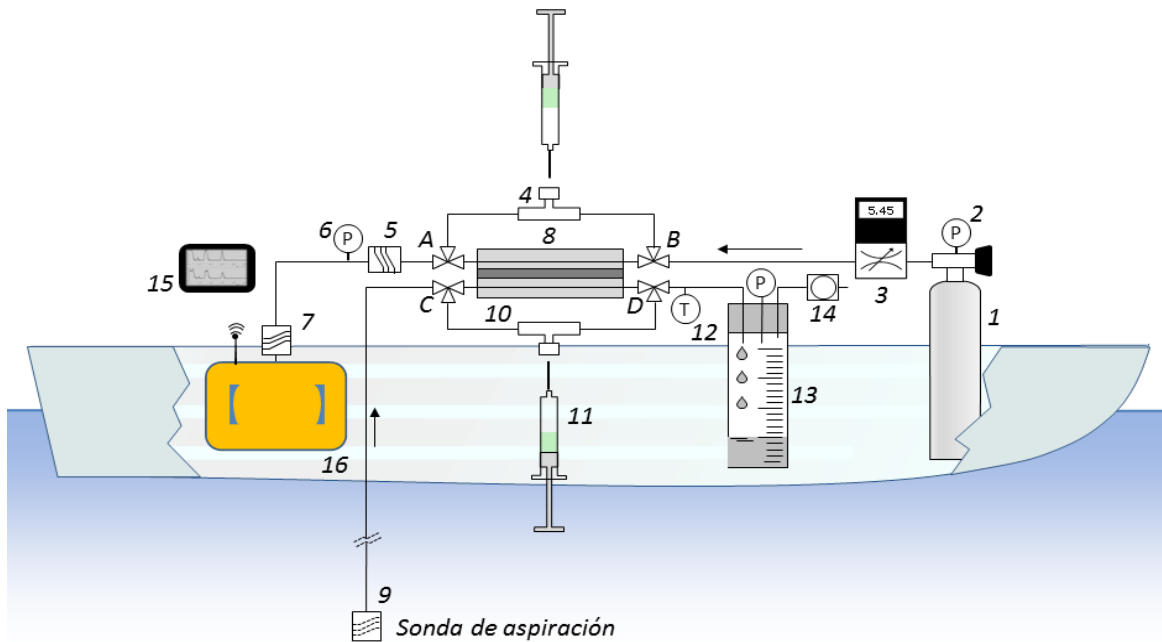


Figura IV—1. Prototipo para mediciones de CH_4 y CO_2 : 1. tanque de nitrógeno libre de CH_4 y CO_2 ; 2. manorreductor; 3. controlador de flujo másico; 4. puerto de muestreo/inyección de gas con septo; 5. filtro hidrofóbico; 6. vacuómetro; 7. filtro hidrofóbico; 8. módulo de membrana de intercambio gas/líquido; 9. filtro de sonda; 10. puerto de muestreo de agua; 11. jeringa desechable para muestreo de agua e inyección de espacio de cabeza; 12. termómetro; 13. matraz volumétrico; 14. bomba portátil de muestreo de aire; 15. tableta; 16. analizador ultra portátil de gases de efecto invernadero; A, B, C, D. llaves de tres vías.

El funcionamiento de H-ICOS consistió en tomar una muestra de agua de la profundidad deseada con una jeringa desechable de 60 ml desde el puerto de muestreo de agua # 10 (Figura IV—1), mientras que la línea de agua (# 9) operaba de forma continua. La muestra se evacuó y fue sustituida por una muestra fresca de la cual se desecharon 20 mL. Los 20 mL evacuados fueron sustituidos por nitrógeno libre de CH_4 y CO_2 , tomados desde el puerto # 4 del prototipo y se registraron los volúmenes de gas y líquido. La jeringa se agitó vigorosamente durante 20 s para permitir el equilibrio de gas/líquido y se inyectaron 15 ml del espacio de cabeza en la línea de gas a través del puerto # 4. La inyección de la muestra en la línea de gas provocó una respuesta de pico (en ppm) del UGGA que se integró para determinar las concentraciones de CH_4 y CO_2 , de

una manera similar a los métodos de cromatografía de gas estándares. Después de inyectar la muestra del espacio de cabeza, se determinó la temperatura de la muestra líquida en la jeringa para determinar la concentración de gas disuelto en la muestra original de agua de acuerdo a la ley de Henry (Ecuaciones IV-1 y IV-2).

$$C_w = \frac{(C_g^* \cdot V_g) + \left(\frac{C_g^*}{H'} \cdot V_l\right)}{V_l} \quad (\text{Ec. IV-1})$$

$$H' = \frac{1}{1.013 \cdot R \cdot T \cdot K_H \cdot \exp\left[\beta \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]} \quad (\text{Ec. IV-2})$$

Donde C_w es la concentración del gas disuelto en la muestra de agua (CH_4 o CO_2 ; g L^{-1}), C_g^* es la concentración de gas en equilibrio medida en el espacio de cabeza de la jeringa (g L^{-1}); V_l y V_g son los volúmenes de agua y gas en la jeringa, respectivamente (L); H' el coeficiente de partición aire/agua del CH_4 y CO_2 (-), que se define a partir de la Ecuación IV-2; 1.013 es el factor de conversión de atm a bar; R es la constante universal de los gases ($0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T es la temperatura de equilibrio (K) en el momento de la medición; K_H es constante ley de Henry a 298.15 K (1.40×10^{-3} y $34.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, para el CH_4 y CO_2 , respectivamente) (Wilhelm, Battino, & Wilcock, 1977); y β es el coeficiente de dependencia de la temperatura de la constante de la ley de Henry (1700 y 2400 K, para el CH_4 y CO_2 , respectivamente) (Wilhelm et al., 1977).

El segundo método de medición se denominó Membrana-ICOS (M-ICOS) y se basó en la medición continua de la muestra mediante el ME. M-ICOS consistió en un flujo a contracorriente de nitrógeno libre de CH_4 y CO_2 y agua extraída continuamente por una bomba de vacío a la profundidad deseada, fluyendo a través del ME (Figura IV—1, # 8). Debido a las fuerzas de difusión, el CH_4 y el CO_2 disueltos en el agua se transfirieron a la fase gaseosa y se midieron en el UGGA.

La transferencia de gas se puede describir por un modelo de difusión de acuerdo con la segunda ley de Fick (Ec. IV-3), donde dM/dt es la tasa de transferencia de masa (g

s⁻¹); 1000 es un factor de conversión de unidades de g L⁻¹ a g m⁻³; K es el coeficiente de transferencia de membrana (m s⁻¹) y A_M es el área de la membrana (m²).

$$\frac{dM}{dt} = 1000 \cdot K \cdot A_M \cdot \left(C_w - \frac{C_g}{H'} \right) \quad (\text{Ec. IV-3})$$

Debido a que el gas transferido estaba dirigido a la fase gaseosa y a que el nitrógeno estaba libre de CH₄ y CO₂, la Ecuación 3 se puede reescribir (Ec. IV-4) mediante un balance de masa, donde Q_g es el flujo de la fase gaseosa (L s⁻¹).

$$C_g \cdot Q_g = 1000 \cdot K \cdot A_M \cdot \left(C_w - \frac{C_g}{H'} \right) \quad (\text{Ec. IV-4})$$

Al rearrreglar la Ecuación IV-4, se obtuvo la Ecuación IV-5 donde α (-) es el parámetro de proporcionalidad entre C_w y C_g que combina todas las características de la membrana y de transferencia de gas y agua (Q_g , K , A_M y H'), para un cálculo fácil.

$$C_w = \frac{C_g \cdot Q_g}{1000 \cdot K \cdot A_M} + \frac{C_g}{H'} = C_g \cdot \left(\frac{Q_g}{1000 \cdot K \cdot A_M} + \frac{1}{H'} \right) = C_g \cdot \alpha \quad (\text{Ec. IV-5})$$

El parámetro α se determinó midiendo primero C_w por el método H-ICOS, de forma discreta y luego, con la misma muestra, midiendo C_g por el método M-ICOS, de forma continua. También se determinó en campo con muestras reales de agua a la misma profundidad.

Además, el método M-ICOS está sujeto a un tiempo de retraso (t_d), que corresponde al tiempo que tarda en llegar la muestra de agua de la profundidad deseada al ME. El método M-ICOS está también sujeto a un tiempo de respuesta (t_r), que corresponde al tiempo requerido para alcanzar lecturas en estado estacionario en el UGGA. Para determinar t_r se utilizó el modelo tiempo de residencia hidráulico de un

reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR, por sus siglas en inglés) (Fogler, 1992) (Ec. IV-6).

$$C_{wm} = C_w \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right) \right] \quad (\text{Ec. IV-6})$$

Donde C_{wm} es la concentración medida del gas disuelto en agua medido (g L^{-1}) y t_r es el tiempo de respuesta del sistema, que también puede ser tomado como el tiempo de residencia hidráulico del prototipo. Al derivar la Ecuación IV-5 y tomar en cuenta t_d , la Ecuación IV-7 muestra que se pueden obtener mediciones en-línea y en tiempo real de C_w , evitando así tiempos muertos entre muestras.

$$C_{w,t} = \frac{dC_{wm,t+t_d}}{dt} \cdot t_r + C_{wm,t+t_d} \quad (\text{Ec. IV-7})$$

Pruebas en laboratorio

-Precisión y linealidad

Se probaron la precisión y linealidad del UGGA mediante la inyección de varios estándares por triplicado de CH_4 (de 2 a 500 ppm, Infra, México) y CO_2 (de 20 a 1500 ppm, Infra, México) y midiendo simultáneamente estos estándares en un cromatógrafo de gases, por triplicado. Se utilizó un cromatógrafo Clarus-500 (Perkin Elmer, E.U.A.) equipado con un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés) y columna Elite-Q Plot para el CH_4 y un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) y columna Alltech Hayesep D 100/120 para el CO_2 .

-Respuesta del método H-ICOS

Se probó el método H-ICOS estableciendo la respuesta del pico del UGGA a varios volúmenes y concentraciones de CH_4 y CO_2 inyectados en el circuito de gas. Con este fin, se estableció un caudal continuo de nitrógeno libre de CH_4 y CO_2 de 3 L min^{-1} mediante un controlador de flujo másico; a continuación, se inyectaron volúmenes desde 0.1 hasta 40 ml de estándares en un rango de 2 a 500 ppm de CH_4 o de 20 a 1500 ppm de CO_2 , por

triplicado. Los picos obtenidos se integraron (concentración sobre tiempo utilizando Wolfram Mathematica 8.0, E.U.A.) y se compararon con los valores teóricos.

-Tiempo de agitación H-ICOS

Se determinó el tiempo de agitación necesario en el método H-ICOS para establecer el equilibrio entre las fases gaseosa en el espacio de cabeza y líquida en la jeringa. Con este propósito, se prepararon muestras de agua sintética en un reactor de tanque agitado a escala de laboratorio de 3 L (STR, por sus siglas en inglés, ez-Control, Applikon, Países Bajos) con C_w teóricos (Ecs. IV-1 y IV-2) mediante la inyección de un flujo continuo de estándares de 2 a 500 ppm de CH_4 en 2.5 L de agua de grifo, con mezclado a 800 rpm, durante al menos dos veces el tiempo de saturación. El tiempo de saturación se estableció mediante la inyección de aire o nitrógeno y la medición de la concentración de oxígeno disuelto hasta que se obtuvo 100% o 0% de saturación (HI2400, Hanna Instruments, E.U.A.). De las aguas sintéticas con C_w teóricos se tomaron 60 mL de muestra de agua con una jeringa desechable, la muestra se evacuó y sustituyó por una muestra fresca de la cual se desecharon 20 mL del líquido en la jeringa. Los 20 mL evacuados fueron sustituidos por nitrógeno libre de CH_4 y CO_2 y se registraron los volúmenes de gas y líquido. La jeringa se agitó vigorosamente desde 5 hasta 30 s, por triplicado, y se inyectaron 15 mL del espacio de cabeza en la línea de gas, que se midió en el UGGA y también por cromatografía de gases.

-Cálculos de α , t_d y t_r

Se probaron los métodos H-ICOS y M-ICOS comparando las medidas de C_w a las concentraciones teóricas usando las mismas muestras de agua en el STR, lo que permitió establecer el parámetro α a partir de la relación entre M-ICOS y H-ICOS (Ec. IV-5). Finalmente, t_d y t_r se determinaron con el método M-ICOS, cambiando entre agua sintética que contenía CH_4 y CO_2 disueltos y agua sin CH_4 y CO_2 usando una válvula de 3 vías y variando la longitud de la tubería y los flujos de gas y líquido. Estos experimentos también se utilizaron para comprobar el modelo desarrollado (Ec. IV-7).

Pruebas de campo

Con el fin de validar el método en casos reales y para proporcionar una demostración de cómo el instrumento opera bajo una serie de condiciones de campo, el prototipo y ambos métodos fueron probados en cuatro lagos diferentes con climas, ecologías y morfologías contrastantes: (i) un reservorio eutrófico subtropical situado en

el área metropolitana de México (Lago de Guadalupe, 19.6310 N, 99.2567 W); (ii) un reservorio mesotrófico subtropical ubicado en la misma cuenca de drenaje que el Lago Guadalupe (Lago El Llano, 19.6577 N, 99.5069 W). Ambos lagos subtropicales han sido previamente descritos (Sepulveda-Jauregui et al., 2013). (iii) un lago yedoma termokárstico poco profundo situado en la zona boreal de Alaska (Lago Goldstream, 64.9156 N, 147.8486 W); y (iv) un lago no termokárstico poco profundo situado en la tundra de Alaska (Lago Otto, 63.8413 N, 149.0384 W). Los estudios de campo se realizaron en julio de 2013 (Lagos de Guadalupe y Llano) y en agosto de 2013 (Lagos Goldstream y Otto). Ambos lagos subárticos han sido previamente descritos (Anthony et al., 2010; Walter, Chanton, Chapin, Schuur, & Zimov, 2008).

En todos los lagos, se determinaron los parámetros α , t_d y t_r . La sonda se posicionó cerca de la superficie, donde C_w era generalmente baja. Se determinó C_w por H-ICOS y M-ICOS para obtener α . A continuación se sumergió la sonda rápidamente (aproximadamente 1-2 s) a una profundidad mayor, donde C_w era generalmente mayor para obtener t_d y t_r y posteriormente se obtenía α a esa profundidad. Esta operación se repitió para distintas profundidades en los Lagos de Guadalupe y El Llano por ser lagos relativamente profundos y estratificados termalmente.

La determinación de perfiles de C_w por el método M-ICOS, se llevó a cabo de la siguiente manera: La sonda se mantenía unos pocos centímetros por debajo de la superficie del agua durante unos 30 s; a continuación, la sonda se sumergía progresivamente hacia el fondo del lago, donde se mantenía durante otros 30 s. Con el fin de conocer la profundidad correspondiente a cada dato de concentración, se mantuvo una velocidad de descenso controlada de aproximadamente 1 cm s^{-1} y se anotó el tiempo a varias profundidades intermedias (cada 0.5 m, como lo indicaban las marcas en la manguera de muestreo). Con este procedimiento, se obtuvieron unos 100 datos por cada m de profundidad a lo largo de la columna de agua. Los datos C_w se corrigieron de acuerdo a la Ecuación 7 antes de ser interpretados.

También se midieron en cada lago perfiles de oxígeno disuelto (OD) y pH con una sonda multiparamétrica (YSI 556 MP5, YSI, Yellow Springs, OH, en México o Hydrolab Data Sonde, Hach Hydromet, Loveland, CO, en Alaska). Se obtuvo el RQ, expresado como la relación entre la producción de CO_2 y el consumo de O_2 (mol mol^{-1}) (Hanson, Bade, Carpenter, & Kratz, 2003), según la Ecuación IV-8 (Richey et al., 1988) donde $C^*_{\text{CO}_2}$ y DO^*

son las concentraciones de CO₂ y de oxígeno en equilibrio con la atmósfera y 44 y 32 sus respectivos pesos moleculares:

$$R_q = \frac{C_{CO_2} - C_{CO_2}^*}{DO^* - DO} \cdot \frac{32}{44} \quad (\text{Ec. IV-8})$$

Mapas tridimensionales de C_{CH4}

Se midieron perfiles de C_{CH4} en 59 puntos de muestreo el Lago Goldstream y 29 puntos en el Lago Otto. El número de puntos de muestreo en los lagos se definió con base en la variación espacial y profunda de C_{CH4}, durante el recorrido de reconocimiento. La ubicación de los puntos se seleccionó de forma sistemática, tratando de ubicarlos a distancias regulares con el objetivo de formar una malla. Una vez obtenidos los datos de C_{CH4}, se filtraron con intervalos de 0.2 m y los datos pertenecientes a una misma profundidad se interpolaron. La selección del mejor método de interpolación, de los 10 métodos incluidos en el software Surfer, se basó en dos criterios - el error absoluto medio (EAM) y el error medio (EM) (Willmott & Matsuura, 2006). Los métodos de interpolación proporcionaron mapas de contorno y la distribución espacial de C_{CH4} a diferentes profundidades, que en su conjunto, formaron mapas tridimensionales. De igual manera, se obtuvieron mapas batimétricos que proporcionaron los límites exteriores para las distintas profundidades de los mapas de C_{CH4}.

Análisis estadístico y error

El límite de detección del método (LDM) (Ripp, Certification, & Program, 1996) de los métodos H-ICOS y M-ICOS se determinó como la concentración mínima que se pudo distinguir del ruido de fondo con 99% de confianza. La bondad de ajuste entre los datos experimentales y el modelo de tiempo de respuesta (Ec. IV-3) se cuantificó con R². El error de medición se determinó por el CV y por el error estándar de la media (EEM), definido como el CV dividido por la raíz cuadrada del número de réplicas. La RSR del UGGA, se definió como la media aritmética de la lectura del UGGA, dividida por la desviación estándar. El error relativo se calculó como la diferencia entre réplicas relativa al promedio de las réplicas entre las mediciones hechas a la misma profundidad. La exactitud se calculó como la diferencia absoluta entre la medida y la concentración

esperada relativa a la concentración esperada. El rango dinámico se calculó como la relación logarítmica entre las concentraciones mínimas y máximas de medición. La concentración máxima se estimó teóricamente a partir de las especificaciones del UGGA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas de laboratorio

-Precisión y linealidad

La inyección de varios gases estándar (de 2 a 500 ppm de CH₄ y de 20 a 1500 ppm de CO₂) en el UGGA mostró que este último no requiere calibración adicional, aparte de su calibración de fábrica original. El UGGA dio una respuesta lineal en todo el intervalo ensayado. La RSR medida por más de 10 minutos para todos los gases estándar, fue 1520 ± 415 para CH₄ y 1803 ± 344 para CO₂.

-Respuesta del método H-ICOS

La Figura IV—2A muestra un ejemplo de la respuesta del UGGA a la inyección de 5 ml por triplicado de estándar de 2 ppm de CH₄, que corresponde a una masa inyectada de 6.9×10^{-9} g. La Figura IV—2B indica la respuesta lineal del UGGA a un rango de 1.33×10^{-10} a 2.6×10^{-7} g de CH₄ y a un rango de 1.15×10^{-7} a 5.86×10^{-5} g de CO₂. La respuesta lineal del UGGA para ambos gases indica la validez de la cuantificación del CH₄ y CO₂ por medio de inyecciones de pico. Con estos resultados, se estimó el LDM (Ripp et al., 1996) del método H-ICOS. La masa mínima de CH₄ que se pudo distinguir del ruido de fondo con 99% de confianza fue de 1.2×10^{-10} g. Un ejemplo de la respuesta del UGGA a la inyección de esa masa de CH₄ se muestra en la Figura IV—2A interior. Mediante el uso de las Ecuaciones IV-3 y IV-5 y en las condiciones experimentales, esto corresponde a un LDM de C_{CH_4} de 4.3×10^{-9} g L⁻¹. Este LDM es más bajo que el rango de C_{CH_4} reportado en lagos (Sepulveda-Jauregui et al., 2012) y aproximadamente 35 veces menor que la concentración mínima de C_{CH_4} 1.6×10^{-7} g L⁻¹ entre los C_{CH_4} más bajos reportados (Bellido, Peltomaa, & Ojala, 2011; Huttunen et al., 2003; Huttunen et al., 2001). Este LDM es también menor que el C_{CH_4} en equilibrio con CH₄ atmosférico, que es 44.8×10^{-9} g L⁻¹ (Ecs. 1 y 2) a 20 °C y una concentración de 1.8 ppm CH₄ atmosférico (IPCC, 2013). El mismo procedimiento para calcular el LDM de las mediciones de C_{CO_2} dio como resultado 10.5×10^{-6} g L⁻¹. Este LDM es menor que el rango inferior reportado en los lagos; 440×10^{-6} y

$572 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ (Ouellet et al., 2012; Whitfield, Aherne, & Baulch, 2011). Este LDM también es menor que el C_{CO_2} en equilibrio con el CO_2 atmosférico, que es $689 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ (Ecs. IV-1 y IV-2) a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 390 ppm de CO_2 atmosférico (IPCC, 2013). El límite de medición de C_w máximo no se probó, ya que de acuerdo con las ecuaciones 1 y 3, el volumen de espacio de cabeza inyectado se puede reducir sin límite teórico para evitar la inyección de una masa de gas excesiva al UGGA.

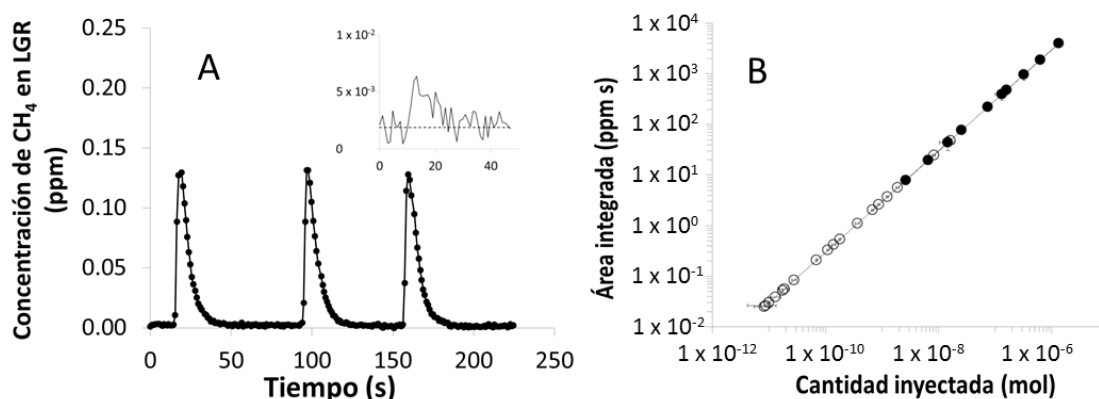


Figura IV—2. (A) Ejemplo de respuesta pico del UGGA a inyecciones por triplicado de 5 mL de nitrógeno con 2 ppm de CH_4 y la mínima cantidad de CH_4 inyectada que fue distinguible del ruido de fondo (interior); (B) Área integrada de la respuesta pico de cantidades de CH_4 (puntos blancos) y CO_2 (puntos negros).

-Tiempo de agitación H-ICOS

La Figura IV—3 muestra los resultados obtenidos a distintos tiempos de agitación, en donde las concentraciones de gases disueltos se normalizaron, siendo 1.0 la concentración final de equilibrio. Como se muestra, se requirieron de 10 a 15 s para alcanzar el equilibrio. De acuerdo con estos resultados, se utilizó un tiempo de agitación de 20 s a partir de entonces como un procedimiento operativo estándar.

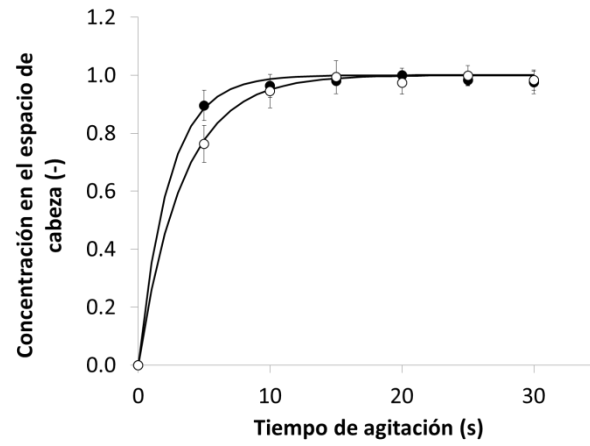


Figura IV—3. Concentraciones en el espacio de cabeza normalizadas de CH₄ (puntos blancos) y CO₂ (puntos negros) en la jeringa de muestreo para diferentes tiempos de agitación. Las barras de error indican la desviación estándar de los triplicados.

-Cálculos de α , t_d y t_r

La Figura IV—4 muestra la correlación entre el C_{CH_4} medido por H-ICOS y el C_{CH_4} teórico, observándose una respuesta lineal. Se obtuvieron resultados similares con C_{CO_2} (resultados no mostrados). El EEM para H-ICOS se estimó en 2.15% para C_{CH_4} y en 1.45% para C_{CO_2} ($n=3$). Durante el mismo experimento, se utilizó M-ICOS para determinar α (Ec. IV-5), resultando que para CH_4 fue de 8.87 ± 0.30 mientras que para CO_2 , fue 23.97 ± 1.98 (resultados no mostrados). El EEM para M-ICOS se estimó en 0.17% para C_{CH_4} y 0.20% para C_{CO_2} ($t = 100$ s). Tomando en cuenta estos α para CH_4 y CO_2 y suponiendo un LDM del UGGA de 1 ppb para el CH_4 y 200 ppb para el CO_2 , que corresponden a 6.7×10^{-10} y 3.7×10^{-7} g L⁻¹ a presión atmosférica y 20 °C, respectivamente, el método M-ICOS tendría un LDM de 4.42×10^{-9} g L⁻¹ para C_{CH_4} y de 6.58×10^{-6} g L⁻¹ para C_{CO_2} . Estos LDM son similares a los estimados para el método H-ICOS y son menores que la concentración disuelta en equilibrio con CH_4 y CO_2 atmosféricos.

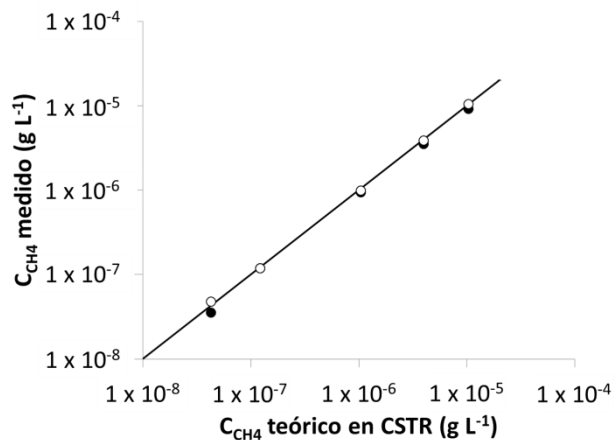


Figura IV—4. C_{CH_4} medido por H-ICOS (puntos blancos) y por M-ICOS (puntos negros) vs C_{CH_4} teórico preparado en un tanque agitado. La línea recta muestra la correlación observada (pendiente = 1).

La Figura IV—5 muestra un ejemplo de la respuesta del método M-ICOS al cambio repentino de C_w . La Ecuación IV-7 se ajustó bien a los datos experimentales (R^2 para 10 pruebas = 0.996 ± 0.004), lo que permitió determinar C_w a partir de datos C_{wm} , que es un requisito para mediciones en línea.

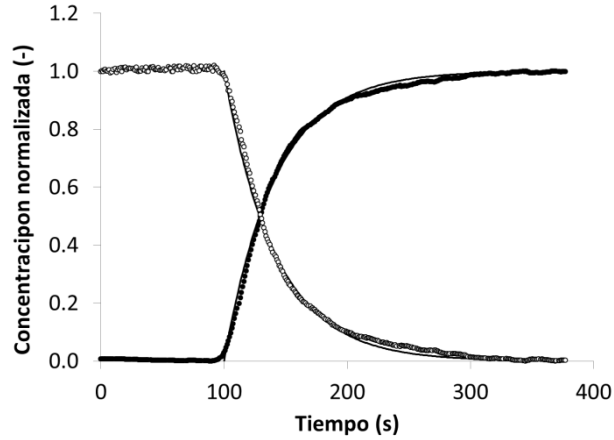


Figura IV—5. Ejemplo de concentraciones medidas de CH₄ por M-ICOS después de cambios bruscos en C_{CH₄}; gradiente de concentración decreciente (puntos blancos) y gradiente de concentración creciente (puntos negros); concentración normalizada, siendo 1.0 el estado estacionario inicial o final de la concentración.

Pruebas de campo

Se realizaron mediciones por triplicado con el método H-ICOS en los mismos lugares y profundidades del Lago Guadalupe resultando un EEM de 3.40% para CH₄ y 2.59% para CO₂ (n=5). Este error fue mayor que el error observado durante las pruebas de laboratorio (2.15% y 1.45% para C_{CH₄} y C_{CO₂}, respectivamente), probablemente debido a que las muestras de agua fueron independientes y tomadas de lugares ligeramente diferentes debido al movimiento de la lancha. El parámetro α se midió en varias profundidades de cada lago para tener en cuenta posibles diferencias de temperatura y concentración de gas disuelto. El parámetro α para CH₄ varió desde 8.05 hasta 10.73, con un CV de 9.4%, mientras que para el CO₂, α varió desde 19.17 hasta 33.11, con un CV de 23.5%. Estas variaciones relativamente grandes se explican fácilmente por la complejidad de α , que depende de Q_g , K , y H' . A su vez, K y H' dependen de la temperatura del agua y la fase gaseosa, con transferencia de calor entre ellos. Sin embargo, la medición de α medida para un lago determinado y manteniendo constante el flujo del líquido, el CV de α se redujo a 7.9% para CH₄ y 13.9% para CO₂. En el Lago de Guadalupe y en el Lago El Llano, que son relativamente profundos y estaban térmicamente estratificados, se buscó una correlación entre α y la temperatura. No se observó ninguna

tendencia, probablemente debido al que el gradiente de temperatura era relativamente pequeño (2.7 °C en ambos casos). Sin embargo, para la futura aplicación del método en lagos con alta estratificación térmica, se aconseja la determinación de α a varias profundidades de los lagos, si es necesaria una compensación térmica.

La Figura IV—6 muestra un ejemplo de la respuesta en campo del método M-ICOS ante un cambio repentino de C_{CH_4} en el lago Guadalupe, así como C_{CH_4} calculado a partir de la Ec. IV-7. Como era de esperarse, t_d dependió de la longitud de la tubería y el caudal del líquido, mientras que t_r dependió de los flujos de gas y líquido. Los perfiles de concentración contra tiempo fueron similares a los observados en el laboratorio (Figura IV—5) y se ajustaron al modelo desarrollado (Ec. IV-7). Se observó que tanto t_d y t_r eran estables para una operación fija de prototipo, cambiando sólo un pequeño porcentaje en el tiempo. De esta observación, se decidió determinar t_d y t_r cada tres perfiles de C_w . En el Lago Goldstream, se observó una importante concentración de material particulado. En ese lago, la limpieza del filtro de sonda se comprobó visualmente después de cada perfil, si se había acumulado suciedad, se midió t_d antes de validar el perfil anterior, o alternativamente, se lavó el filtro y se repitió el perfil.

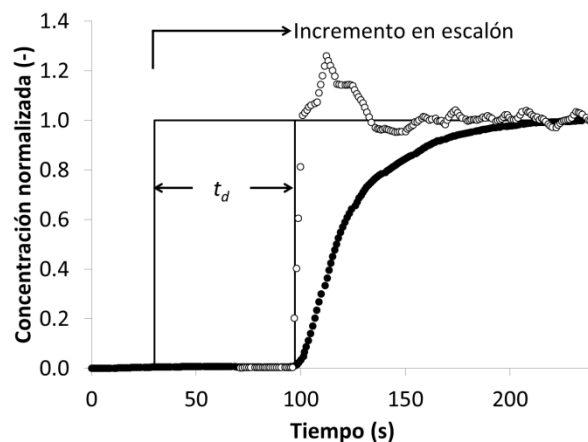


Figura IV—6. Ejemplo de la respuesta en campo de M-ICOS a cambios repentinos en la concentración (puntos negros) y C_{CH_4} calculado a partir de la Ecuación 7 (puntos blancos); concentración normalizada, siendo 1.0 el estado estacionario final de concentración.

La Figura IV—7 muestra un ejemplo de perfiles de C_{CH_4} y C_{CO_2} realizado por triplicado que se obtuvieron secuencialmente en el Lago de Guadalupe en el mismo lugar. Las tres determinaciones dieron perfiles similares, con concentraciones de C_{CH_4} y C_{CO_2} en agua superficial inferiores las observadas a mayor profundidad, como a menudo se observan en lagos (D. Bastviken, Cole, Pace, & Van de Bogert, 2008; Lennon, Faiia, Feng, & Cottingham, 2006; Utsumi et al., 1998). En el Lago de Guadalupe, se observó que desde la superficie hasta aproximadamente 2.5 m de profundidad C_{CH_4} era bajo, debido probablemente a un efecto combinado de difusión y oxidación de CH_4 . Entre 2.5 y 5 m de profundidad se observó un fuerte gradiente de C_{CH_4} . Para C_{CO_2} se observó un gradiente similar entre 1.0 a 5.0 m de profundidad.

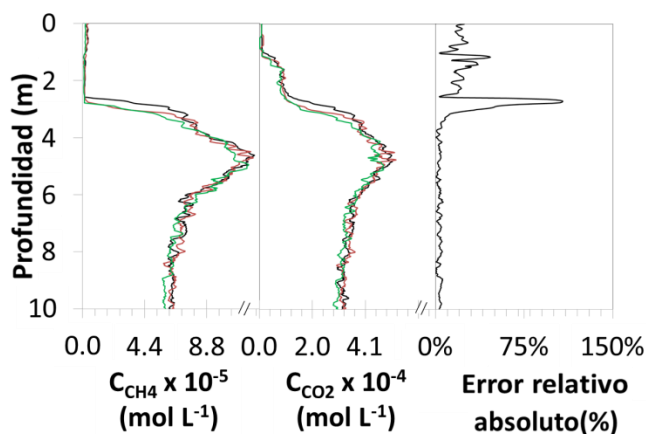


Figura IV—7. Ejemplo de perfiles de C_{CH_4} (A) y C_{CO_2} (B) medidos por triplicado en el Lago de Guadalupe y error relativo absoluto entre mediciones por triplicado de C_{CH_4} (C).

La media aritmética del error relativo a lo largo del perfil fue de 11.15% para C_{CH_4} y 8.1% para C_{CO_2} . El error fue mayor cuando C_w cambió abruptamente en el ecosistema. Por ejemplo, la media del error relativo de C_{CH_4} a profundidades de entre 2.5 y 3.3 m era de 56.7% (Figura IV—7C), mientras que fuera de ese rango de profundidad fue de 5.3%. Este diferencia se atribuye al error en las mediciones de profundidad y una mejora adicional del método M-ICOS implicaría el acoplamiento de un sensor de profundidad a la sonda.

La Figura IV—8 muestra los perfiles de C_{CH_4} y C_{CO_2} determinados en los cuatro lagos. En todos los lagos, a excepción del Lago Otto (Figura IV—8D), se observaron gradientes claros de C_{CH_4} y C_{CO_2} . La ausencia de gradientes de C_{CH_4} y C_{CO_2} en el Lago Otto se puede explicar por el hecho de que es un lago superficial no termokárstico, clasificado como oligotrófico (Skaugstad & Behr, 2007), que indica una baja entrada de carbono orgánico y, por lo tanto, un potencial metanogénico bajo. Además, el Lago Otto es un lago expuesto a vientos constantes y por lo tanto está bien mezclado y oxigenado. En contraste, se observaron gradientes en los Lago de Guadalupe (Figura IV—8A) y Goldstream (Figura IV—8C) mayores que en El Llano, probablemente debido a que esos lagos tienen altos niveles de entrada de carbono provenientes de la contaminación (Guadalupe) y el deshielo del permafrost (Goldstream) (Anthony & Anthony, 2013). Es notable que el Lago El Llano (Figura IV—8B), que es un lago no contaminado, en la misma cuenca de drenaje que el Lago de Guadalupe, exhibió gradientes intermedios. En combinación con los perfiles de OD, también mostrados en la Figura IV—8, está claro que cuando se observaron gradientes de C_{CH_4} y de C_{CO_2} , estos presentaron tendencia opuesta al perfil de OD, en particular en la oxiclina.

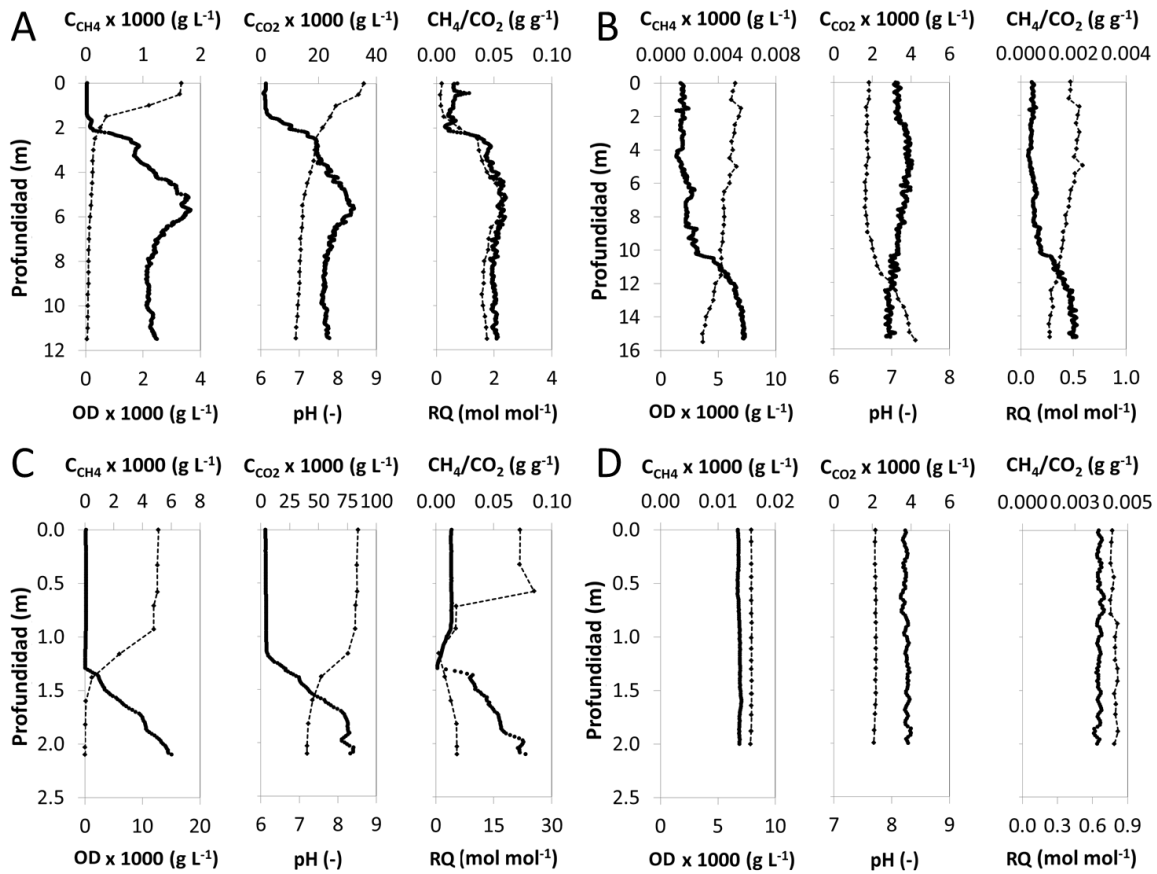


Figura IV—8. Perfiles observados en Lago de Guadalupe (A), Lago el Llano (B), Lago Goldstream (C) y Lago Otto (D) de C_{CH_4} (puntos negros), C_{CO_2} (puntos negros), Oxígeno disuelto (línea punteada), pH (línea punteada), CH_4/CO_2 (línea punteada) y Cociente respiratorio (puntos negros). Notar las diferentes escalas en los ejes de las ordenadas y las abscisas.

Estos resultados confirmaron que el método M-ICOS permite la determinación de perfiles de alta resolución de C_w . Al mejor de nuestro conocimiento, es la primera vez que se reporta un método que permite la determinación de C_{CH_4} y C_{CO_2} *in situ* con una frecuencia de 1 Hz. Además, el método M-ICOS, permite la determinación de la relación entre ambos parámetros, que es una indicación de los principales procesos que intervienen en el ciclo del carbono. El CH_4 se produce por metanogénesis, estrictamente anaerobia, y se oxida por metanotrofia, principalmente aerobia, mientras que el CO_2 es un producto de los procesos metabólicos anaerobios y aerobios. Por lo tanto, la relación

entre C_{CH_4} y C_{CO_2} es una indicación de la utilización del carbono orgánico anaerobia vs aerobia. La Figura IV—8 muestra las relaciones C_{CH_4}/C_{CO_2} observadas en los cuatro lagos. En los Lagos de Guadalupe y Goldstream (Figura IV—8A y IV-8C, respectivamente), se observó un gradiente mayor, justo debajo de la oxiclina, que en el lago El Llano; en el Lago Otto no se observó gradiente.

El método M-ICOS es también una herramienta conveniente para la determinación de la RQ, que describe el predominio del metabolismo anaerobio sobre el aerobio (Richey et al., 1988). La Figura IV—8 muestra los perfiles de RQ observados en la columna de agua en las cuatro lagos. No se observó gradiente de RQ en el Lago Otto, mientras que en el lago Llano, se detectó un gradiente menor que en los Lagos de Guadalupe y Goldstream. En dichos lagos, la RQ fue menor que 1.0, indicando el predominio de los procesos aerobios. En el Lago de Guadalupe, se observó un claro gradiente y valores de RQ superiores a 1.0 por debajo de la oxiclina, indicando el predominio de los metabolismos anaerobios. En el Lago Goldstream, el RQ fue sorprendentemente alto, con valores que van desde 4.0 hasta 25.4; los valores más altos se observaron en el epilimnio aerobio del lago, lo cual es contradictorio con lo reportado en la literatura (Berggren, Lapierre, & del Giorgio, 2012; Cole, Pace, Carpenter, & Kitchell, 2000; Hanson et al., 2003; Richey et al., 1988). Cabe señalar que el Lago Goldstream ha sido clasificado como un lago distrófico (un lago yedoma de agua marrón con concentraciones altas de carbono orgánico disuelto (Wetzel, 2001)), con alto nivel de emisiones de CO_2 (Walter et al., 2008). Con el fin de obtener alta frecuencia en las determinaciones de RQ, una mejora adicional del método M-ICOS requeriría la combinación de un sensor de oxígeno de alta frecuencia y la sonda.

Mapas tridimensionales de C_{CH_4}

Las Figura IV—9 y IV-10 presentan los mapas tridimensionales obtenidos a intervalos de profundidad de 0.2 m. El método de interpolación que cumplió con los criterios de selección para el Lago Goldstream (Figura IV—9) fue la función inversa de la distancia ponderada con EAM y EM de 5.86×10^{-6} y $7.83 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ de C_{CH_4} . En la Figura IV—9, se observa que C_{CH_4} alcanzó los máximos medidos en la zona centro-este para la capa superficial, seguido por la zona oeste y la zona centro oeste. De forma general, se observa que C_{CH_4} aumentó con respecto a la profundidad para las zonas centro este y centro oeste. El método de interpolación que cumplió con los criterios de selección para

el Lago Otto (Figura IV—10) fue la función inversa de la distancia ponderada con EAM y EM de 6.76×10^{-7} y $2.65 \times 10^{-8} \text{ g L}^{-1}$ de C_{CH_4} . En la Figura IV—10, se observa que C_{CH_4} alcanzó los máximos C_{CH_4} en las zonas norte y sur del Lago Otto en la capa superficial y aumentó con respecto a la profundidad.

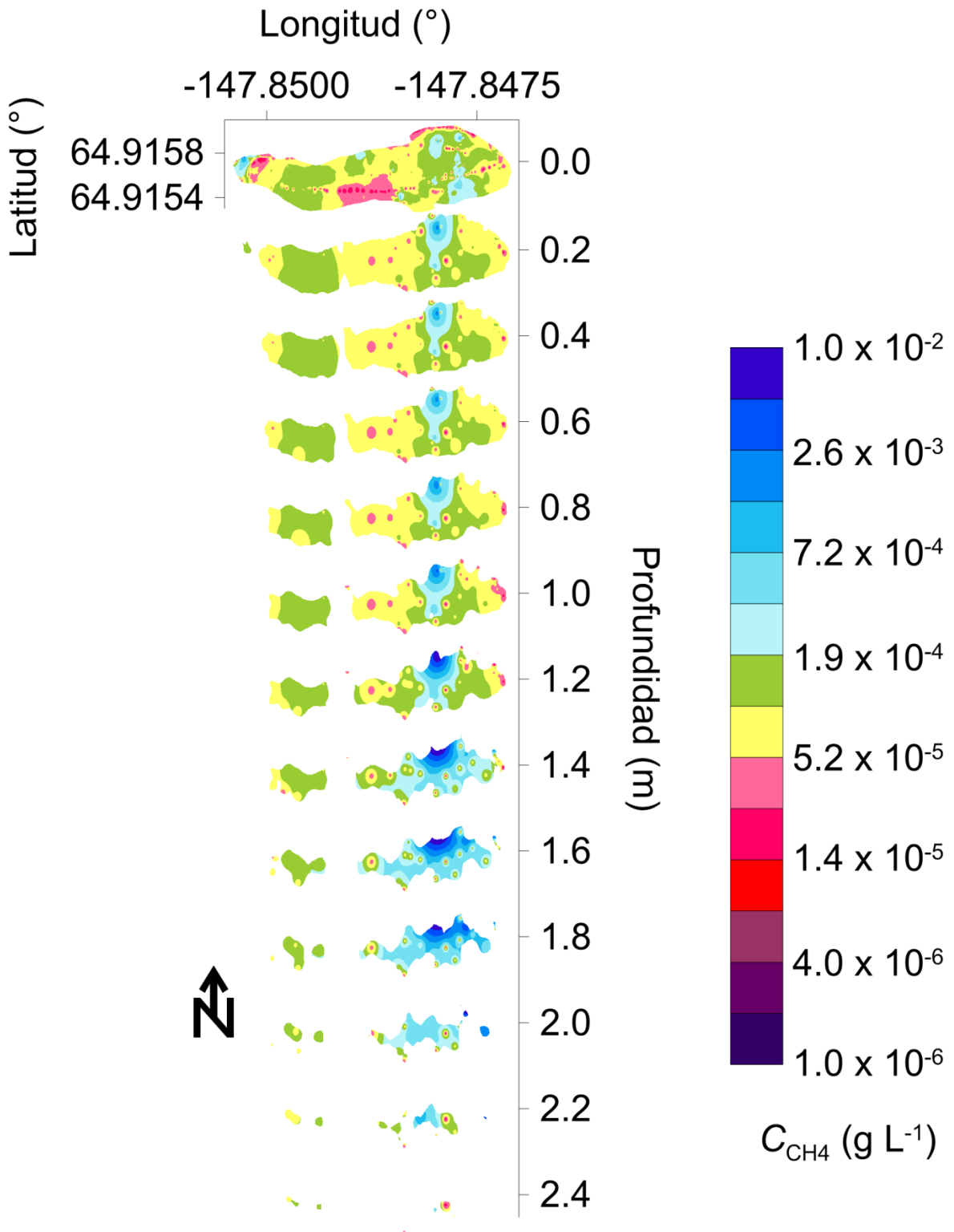


Figura IV—9. Mapa tridimensional de C_{CH_4} del Lago Goldstream.

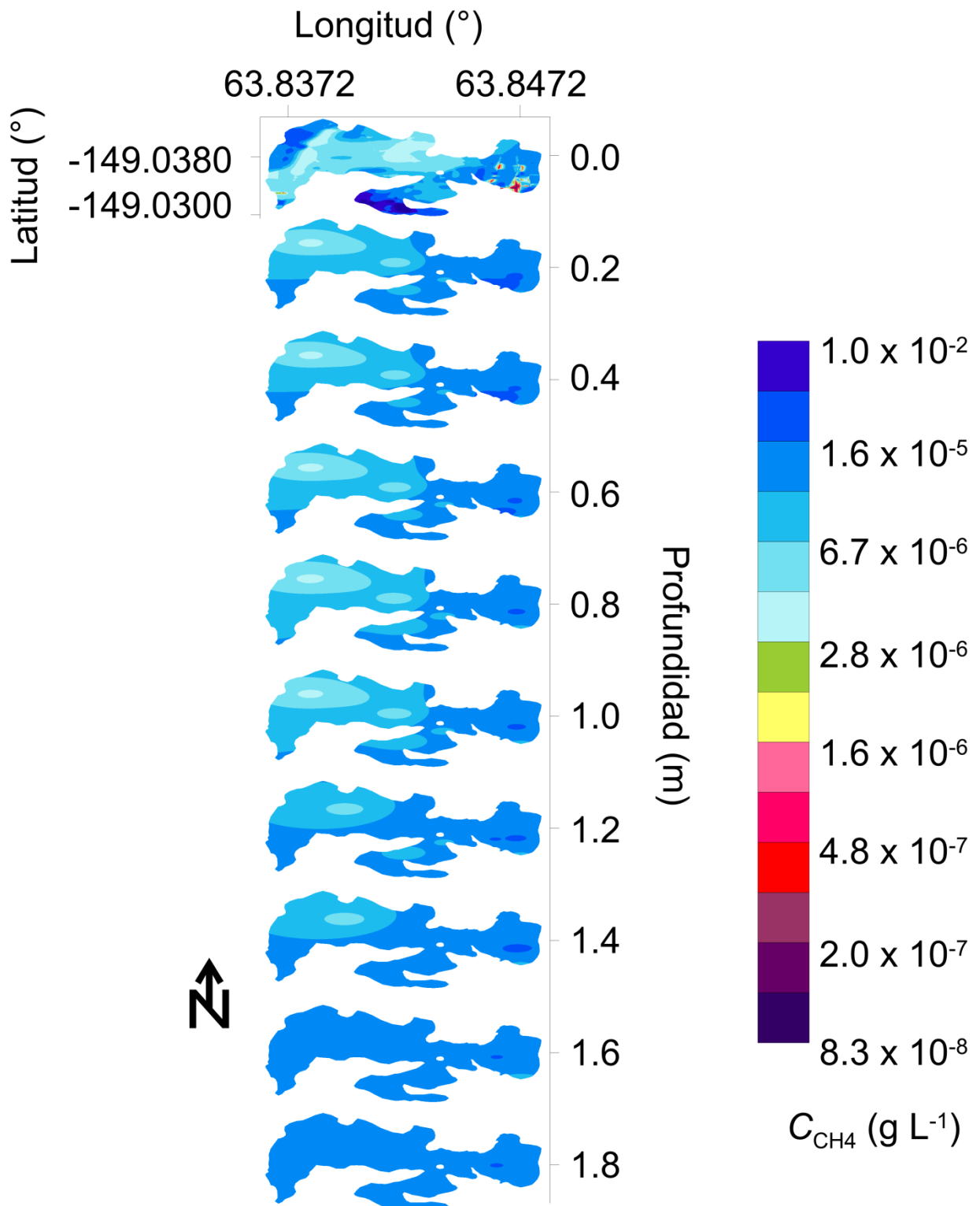


Figura IV—10. Mapa tridimensional de C_{CH_4} del Lago Otto.

CONCLUSIONES

Comentarios y recomendaciones

Una posible limitación del método desarrollado es el requisito de muestreo de agua, haciendo incómoda su aplicación a baja temperatura del aire (por debajo de cero), cuando sería posible la formación de hielo en la superficie. El método de aplicación en ecosistemas acuáticos profundos también podría ser una limitación del método. En el presente trabajo, el método M-ICOS se aplicó hasta una profundidad máxima de 20 m. Su aplicación en ecosistemas más profundos aumentaría el tiempo de respuesta del método (tanto t_d y t_r) y también se requeriría probablemente un modelo más complejo que el modelo CSTR utilizado en el presente trabajo para describir el tiempo de residencia hidráulico. Sin embargo, si un largo tiempo de residencia es tolerable, no hay límite teórico para la profundidad de la medición. No obstante, la aplicación del método M-ICOS en oceanografía presentaría varios cuellos de botella, en comparación con el estado actual del método OA-ICOS (Wankel et al., 2013). El primero de ellos es, sin duda, un tiempo de retraso de varias horas entre el muestreo y la medición de profundidades mayores de 1000 m, suponiendo la misma velocidad de flujo de líquido que en el presente trabajo. En comparación con el tiempo de respuesta de 5 min de los equipos actuales (Bell et al., 2007), estos retrasos son extremadamente largos, pueden requerir complejos modelos de flujo y necesitar una línea de muestreo de baja permeabilidad. El segundo cuello de botella del método M-ICOS, es que el LDM está muy cerca del rango inferior de concentración de CH_4 reportado en los océanos, es decir, en el rango bajo de ng L^{-1} (Reeburgh, 2007).

Varias mejoras del método M-ICOS son aconsejables. La primera, acoplar a la sonda un sensor de profundidad y un sensor rápido de OD, que permitiría una medición más precisa de los perfiles de C_{CH_4} y C_{CO_2} y una mejor determinación de RQ. Una segunda mejora sería incluir el uso de otros detectores de OA-ICOS comercialmente disponibles para determinar la concentración disuelta de otros compuestos (amoníaco, óxido nitroso, oxígeno y sulfuro de hidrógeno), que participan en los ciclos biogeoquímicos en los lagos. La tercera, combinar el prototipo con analizadores de isótopos estables, disponibles en la actualidad, para determinar la dinámica de producción y consumo de los distintos compuestos.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

El desarrollo de los métodos de medición de *fluxes* de ecosistemas terrestres y acuáticos, basados en mediciones de concentraciones superficiales, permitieron incrementar el número de puntos de muestreo. Dicho incremento, a su vez, permitió visualizar las emisiones de CH₄ de ecosistemas terrestres y acuáticos en mapas de contorno y describir de forma cuantitativa las variaciones espaciales de las emisiones de CH₄. Adicionalmente, el método de medición de *fluxes* desarrollado, permitió describir las variaciones temporales de las emisiones de CH₄ de ecosistemas terrestres y acuáticos.

El método TOPO, al aplicarse en rellenos sanitarios con sistema de recuperación de biogás, permitiría la localización de zonas de alta emisión y la detección de fugas de CH₄. En rellenos sanitarios sin sistema de recuperación de biogás, este método podría ser utilizado como soporte de estudios de factibilidad de proyectos de recuperación de biogás. Estas dos acciones, pueden ser utilizadas como una herramienta en el desarrollo autosustentable de los municipios y en el cumplimiento de los compromisos obtenidos por México, en la reducción de las emisiones de GEI.

El método AIRTOPO, podría utilizarse como una herramienta de reconocimiento llevada a cabo en los primeros pasos del estudio de ecosistemas acuáticos. La identificación de zonas de emisiones de CH₄ de distintas magnitudes, sentaría una de las bases sobre la cual estructurar los análisis de los procesos biológicos involucrados en el ciclo del carbono, mismos que dan origen a las variaciones espaciales y temporales de las emisiones de CH₄. Adicionalmente, podría ser utilizado en el monitoreo de saneamiento de lagos que han sido eutrofizados por la acción del hombre.

El método M-ICOS/H-ICOS, al basarse en la determinación continua y de alta resolución de gases disueltos en ecosistemas acuáticos, sienta otra de las bases sobre la cual estructurar los análisis de los procesos biológicos del ciclo del carbono, para tener un mejor entendimiento de los mismos. Es deseable que, con estos desarrollos basados en tecnologías laser, se pueda hablar de determinaciones *in situ*, de los potenciales de actividad de los microorganismos que participan en dichos procesos. Por otro lado, este método podría aportar más información a los balances globales de carbono, al proporcionar cantidades más exactas del CH₄ y CO₂ disueltos en los ecosistemas acuáticos.

REFERENCIAS

- Abichou, T., Clark, J., & Chanton, J. (2011). Reporting central tendencies of chamber measured surface emission and oxidation. *Waste Management*, 31(5), 1002-1008. doi: 10.1016/j.wasman.2010.09.014
- Abichou, T., Powelson, D., Chanton, J., Escoriaza, S., & Stern, J. (2006). Characterization of methane flux and oxidation at a solid waste landfill. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 132(2), 220-228. doi: 10.1061/(asce)0733-9372(2006)132:2(220)
- Amos, R. T., Mayer, K. U., Bekins, B. A., Delin, G. N., & Williams, R. L. (2005). Use of dissolved and vapor-phase gases to investigate methanogenic degradation of petroleum hydrocarbon contamination in the subsurface. [Article]. *Water Resources Research*, 41(2). doi: 10.1029/2004wr003433
- Anthony, K. M. W., & Anthony, P. (2013). Constraining spatial variability of methane ebullition seeps in thermokarst lakes using point process models. [Article]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 118(3), 1015-1034. doi: 10.1002/jgrg.20087
- Anthony, K. M. W., Vas, D. A., Brosius, L., Chapin, F. S., Zimov, S. A., & Zhuang, Q. L. (2010). Estimating methane emissions from northern lakes using ice-bubble surveys. [Article]. *Limnology and Oceanography-Methods*, 8, 592-609. doi: 10.4319/lom.2010.8.0592
- Babilotte, A., Lagier, T., Fiani, E., & Taramini, V. (2010). Fugitive Methane Emissions from Landfills: Field Comparison of Five Methods on a French Landfill. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 136(8), 777-784. doi: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000260
- Barlaz, M. A., Green, R. B., Chanton, J. P., Goldsmith, C. D., & Hater, G. R. (2004). Evaluation of a biologically active cover for mitigation of landfill gas emissions. *Environmental Science & Technology*, 38(18), 4891-4899. doi: 10.1021/es049605b
- Bastviken, D., Cole, J. J., Pace, M. L., & Van de Bogert, M. C. (2008). Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. [Article]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 113(G2), 13. doi: 10.1029/2007jg000608
- Bastviken, D., Santoro, A. L., Marotta, H., Pinho, L. Q., Calheiros, D. F., Crill, P., & Enrich-Prast, A. (2010). Methane Emissions from Pantanal, South America, during the Low Water Season: Toward More Comprehensive Sampling. *Environmental Science & Technology*, 44(14), 5450-5455. doi: 10.1021/es1005048
- Bastviken, D., Tranvik, L. J., Downing, J. A., Crill, P. M., & Enrich-Prast, A. (2011). Freshwater Methane Emissions Offset the Continental Carbon Sink. *Science*, 331(6013), 50-50. doi: 10.1126/science.1196808

- Bell, R. J., Short, R. T., Van Amerom, F. H. W., & Byrne, R. H. (2007). Calibration of an in situ membrane inlet mass spectrometer for measurements of dissolved gases and volatile organics in seawater. [Article]. *Environmental Science & Technology*, 41(23), 8123-8128. doi: 10.1021/es070905d
- Bellido, J. L., Peltomaa, E., & Ojala, A. (2011). An urban boreal lake basin as a source of CO₂ and CH₄. [Article]. *Environmental Pollution*, 159(6), 1649-1659. doi: 10.1016/j.envpol.2011.02.042
- Berggren, M., Lapierre, J. F., & del Giorgio, P. A. (2012). Magnitude and regulation of bacterioplankton respiratory quotient across freshwater environmental gradients. [Article]. *Isme Journal*, 6(5), 984-993. doi: 10.1038/ismej.2011.157
- Bogner, J., Meadows, M., & Czepiel, P. (1997). Fluxes of methane between landfills and the atmosphere: natural and engineered controls. *Soil Use and Management*, 13(4), 268-277. doi: 10.1111/j.1475-2743.1997.tb00598.x
- Bogner, J., Pipatti, R., Hashimoto, S., Diaz, C., Mareckova, K., Diaz, L., . . . Gregory, R. (2008). Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: conclusions and strategies from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report. Working Group III (Mitigation). [Review]. *Waste Management & Research*, 26(1), 11-32. doi: 10.1177/0734242x07088433
- Bogner, J., & Spokas, K. (1993). LANDFILL CH₄ - RATES, FATES, AND ROLE IN GLOBAL CARBON-CYCLE. [Article; Proceedings Paper]. *Chemosphere*, 26(1-4), 369-386. doi: 10.1016/0045-6535(93)90432-5
- Bogner, J. E., Spokas, K. A., & Burton, E. A. (1997). Kinetics of Methane Oxidation in a Landfill Cover Soil: Temporal Variations, a Whole-Landfill Oxidation Experiment, and Modeling of Net CH₄ Emissions. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2504-2514. doi: 10.1021/es960909a
- Bogner, J. E., Spokas, K. A., & Burton, E. A. (1999). Temporal Variations in Greenhouse Gas Emissions at a Midlatitude Landfill. *J. Environ. Qual.*, 28(1), 278-288. doi: 10.2134/jeq1999.00472425002800010034x
- Bolpagni, R., Pierobon, E., Longhi, D., Nizzoli, D., Bartoli, M., Tomaselli, M., & Viaroji, P. (2007). Diurnal exchanges Of CO₂ and CH₄ across the water-atmosphere interface in a water chestnut meadow (*Trapa natans* L.). *Aquatic Botany*, 87(1), 43-48. doi: 10.1016/j.aquabot.2007.02.002
- Borjesson, G., Danielsson, A., & Svensson, B. H. (2000). Methane fluxes from a Swedish landfill determined by geostatistical treatment of static chamber measurements. *Environmental Science & Technology*, 34(18), 4044-4050. doi: 10.1021/es991350s

- Boulart, C., Connelly, D. P., & Mowlem, M. C. (2010). Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 29(2), 186-195. doi: 10.1016/j.trac.2009.12.001
- Box, G. E. P., Jenkins, G. M., & Reinsel, G. C. (2013). *Time Series Analysis: Forecasting and Control*: Wiley.
- Bridgham, S. D., Cadillo-Quiroz, H., Keller, J. K., & Zhuang, Q. (2013). Methane emissions from wetlands: biogeochemical, microbial, and modeling perspectives from local to global scales. *Global Change Biology*, 19(5), 1325-1346. doi: 10.1111/gcb.12131
- Capaccioni, B., Caramiello, C., Tatano, F., & Viscione, A. (2011). Effects of a temporary HDPE cover on landfill gas emissions: Multiyear evaluation with the static chamber approach at an Italian landfill. *Waste Management*, 31(5), 956-965. doi: 10.1016/j.wasman.2010.10.004
- Cole, J. J., Pace, M. L., Carpenter, S. R., & Kitchell, J. F. (2000). Persistence of net heterotrophy in lakes during nutrient addition and food web manipulations. [Article]. *Limnology and Oceanography*, 45(8), 1718-1730.
- Couth, R., & Trois, C. (2010). Carbon emissions reduction strategies in Africa from improved waste management: A review. *Waste Management*, 30(11), 2336-2346. doi: 10.1016/j.wasman.2010.04.013
- Crill, P. M., Bartlett, K. B., Wilson, J. O., Sebacher, D. I., Harriss, R. C., Melack, J. M., . . . Smithmorrill, L. (1988). TROPOSPHERIC METHANE FROM AN AMAZONIAN FLOODPLAIN LAKE. [Article]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 93(D2), 1564-1570. doi: 10.1029/JD093iD02p01564
- Czepiel, P. M., Mosher, B., Harriss, R. C., Shorter, J. H., McManus, J. B., Kolb, C. E., . . . Lamb, B. K. (1996). Landfill methane emissions measured by enclosure and atmospheric tracer methods. [Article]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101(D11), 16711-16719. doi: 10.1029/96jd00864
- Chanton, J., Abichou, T., Langford, C., Hater, G., Green, R., Goldsmith, D., & Swan, N. (2011). Landfill Methane Oxidation Across Climate Types in the U.S. *Environmental Science & Technology*, 45(1). doi: 10.1021/es101915r
- Chowdhury, T. R., & Dick, R. P. (2013). Ecology of aerobic methanotrophs in controlling methane fluxes from wetlands. *Applied Soil Ecology*, 65(0), 8-22. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2012.12.014>
- Dalal, R. C., & Allen, D. E. (2008). Greenhouse gas fluxes from natural ecosystems. [Review]. *Australian Journal of Botany*, 56(5), 369-407. doi: 10.1071/bt07128
- Dalal, R. C., Allen, D. E., Livesley, S. J., & Richards, G. (2008). Magnitude and biophysical regulators of methane emission and consumption in the Australian agricultural, forest, and submerged

- landscapes: a review. [Review]. *Plant and Soil*, 309(1-2), 43-76. doi: 10.1007/s11104-007-9446-7
- de Gruijter, J., Brus, D. J., Bierkens, M. F. P., & Knotters, M. (2006). *Sampling for Natural Resource Monitoring*: Springer.
- DelSontro, T., Kunz, M. J., Kempter, T., Wuest, A., Wehrli, B., & Senn, D. B. (2011). Spatial Heterogeneity of Methane Ebullition in a Large Tropical Reservoir. [Article]. *Environmental Science & Technology*, 45(23), 9866-9873. doi: 10.1021/es2005545
- Denmead, O. T. (2008). Approaches to measuring fluxes of methane and nitrous oxide between landscapes and the atmosphere. *Plant and Soil*, 309(1-2), 5-24. doi: 10.1007/s11104-008-9599-z
- Downing, J. A., Prairie, Y. T., Cole, J. J., Duarte, C. M., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., . . . Middelburg, J. J. (2006). The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. [Article]. *Limnology and Oceanography*, 51(5), 2388-2397.
- Duan, X. N., Wang, X. K., Mu, Y. J., & Ouyang, Z. Y. (2005). Seasonal and diurnal variations in methane emissions from Wuliangsu Lake in arid regions of China. *Atmospheric Environment*, 39(25), 4479-4487. doi: 10.1016/j.atmpsenv.2005.03.045
- Duchemin, E., Lucotte, M., & Canuel, R. (1999). Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology*, 33(2), 350-357. doi: 10.1021/es9800840
- Environment Agency. (2010). *Guidance on monitoring landfill gas surface emissions*. United Kingdom: Environment Agency.
- Fogler, H. S. (1992). *Elements of chemical reaction engineering*: Prentice-Hall.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D. W., . . . Van Dorland, R. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor & H. L. Miller (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, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Fung, I., John, J., Lerner, J., Matthews, E., Prather, M., Steele, L. P., & Fraser, P. J. (1991). 3-DIMENSIONAL MODEL SYNTHESIS OF THE GLOBAL METHANE CYCLE. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96(D7), 13033-13065. doi: 10.1029/91jd01247
- Games, P. A., & Howell, J. F. (1976). Pairwise Multiple Comparison Procedures with Unequal N's and/or Variances: A Monte Carlo Study. *Journal of Educational and Behavioral Statistics*, 1(2), 113-125. doi: 10.3102/10769986001002113

- García, d. M., Enriqueta. (1973). *Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Köppen*. México, D.F.: UNAM.
- Garduño, R. (2003). *El veleidoso clima*: Fondo De Cultura Economica USA.
- Giani, L., Bredenkamp, J., & Eden, I. (2002). Temporal and spatial variability of the CH₄ dynamics of landfill cover soils. [Article]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 165(2), 205-210. doi: 10.1002/1522-2624(200204)165:2<205::aid-jpln205>3.0.co;2-t
- Gonzalez-Valencia, R., Sepulveda-Jauregui, A., Martinez-Cruz, K., Hoyos-Santillan, J., Dendooven, L., & Thalasso, F. (2014). Methane emissions from Mexican freshwater bodies: correlations with water pollution. *Hydrobiologia*, 721(1), 9-22. doi: 10.1007/s10750-013-1632-4
- Grinham, A., Dunbabin, M., Gale, D., & Udy, J. (2011). Quantification of ebullitive and diffusive methane release to atmosphere from a water storage. [Article]. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7166-7173. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.09.011
- Hanson, P. C., Bade, D. L., Carpenter, S. R., & Kratz, T. K. (2003). Lake metabolism: Relationships with dissolved organic carbon and phosphorus. [Article]. *Limnology and Oceanography*, 48(3), 1112-1119.
- Hashmonay, R. A., & Yost, M. G. (1999). Localizing Gaseous Fugitive Emission Sources by Combining Real-Time Optical Remote Sensing and Wind Data. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(11), 1374-1379. doi: 10.1080/10473289.1999.10463970
- Holmes, N. S., & Morawska, L. (2006). A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: An overview of different dispersion models available. [Review]. *Atmospheric Environment*, 40(30), 5902-5928. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.003
- Hutchinson, G. L., & Mosier, A. R. (1981). IMPROVED SOIL COVER METHOD FOR FIELD MEASUREMENT OF NITROUS-OXIDE FLUXES. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 311-316.
- Huttunen, J. T., Alm, J., Liikanen, A., Juutinen, S., Larmola, T., Hammar, T., . . . Martikainen, P. J. (2003). Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere*, 52(3), 609-621. doi: 10.1016/s0045-6535(03)00243-1
- Huttunen, J. T., Hammar, T., Alm, J., Silvola, J., & Martikainen, P. J. (2001). Greenhouse gases in non-oxygenated and artificially oxygenated eutrophied lakes during winter stratification. [Article]. *Journal of Environmental Quality*, 30(2), 387-394.
- IPCC. (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

- Ishigaki, T., Yamada, M., Nagamori, M., Ono, Y., & Inoue, Y. (2005). Estimation of methane emission from whole waste landfill site using correlation between flux and ground temperature. [Article]. *Environmental Geology*, 48(7), 845-853. doi: 10.1007/s00254-005-0008-0
- Islas-Lima, S., Thalasso, F., & Gomez-Hernandez, J. (2004). Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. [Article]. *Water Research*, 38(1), 13-16. doi: 10.1016/j.watres.2003.08.024
- ISWA. (2009). Waste and Climate Change. ISWA White paper. Vienna: International Solid Waste Association.
- Jahangir, M. M. R., Johnston, P., Khalil, M. I., Grant, J., Somers, C., & Richards, K. G. (2012). Evaluation of headspace equilibration methods for quantifying greenhouse gases in groundwater. [Article]. *Journal of Environmental Management*, 111, 208-212. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.06.033
- Jansen, E., Overpeck, J., Briffa, K. R., J.-C., D., Joos, F., V., M.-D., . . . Zhang, D. (2007). Palaeoclimate. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor & H. L. Miller (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, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Jones, H. A., & Nedwell, D. B. (1993). METHANE EMISSION AND METHANE OXIDATION IN LAND-FILL COVER SOIL. [Article]. *Fems Microbiology Ecology*, 102(3-4), 185-195. doi: 10.1111/j.1574-6968.1993.tb05809.x
- Jung, Y., Imhoff, P., & Finsterle, S. (2011). Estimation of Landfill Gas Generation Rate and Gas Permeability Field of Refuse Using Inverse Modeling. *Transport in Porous Media*, 90(1), 41-58. doi: 10.1007/s11242-010-9659-8
- Jung, Y., Imhoff, P. T., Augenstein, D., & Yazdani, R. (2011). Mitigating methane emissions and air intrusion in heterogeneous landfills with a high permeability layer. [Article]. *Waste Management*, 31(5), 1049-1058. doi: 10.1016/j.wasman.2010.08.025
- Juutinen, S., Rantakari, M., Kortelainen, P., Huttunen, J. T., Larmola, T., Alm, J., . . . Martikainen, P. J. (2009). Methane dynamics in different boreal lake types. *Biogeosciences*, 6(2), 209-223.
- Kankaala, P., Huotari, J., Peltomaa, E., Saloranta, T., & Ojala, A. (2006). Methanotrophic activity in relation to methane efflux and total heterotrophic bacterial production in a stratified, humic, boreal lake. *Limnology and Oceanography*, 51(2), 1195-1204.
- Kent, W. T. (1990). *Reservoir limnology : ecological perspectives*.
- Kirschke, S., Bousquet, P., Ciais, P., Saunois, M., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., . . . Zeng, G. (2013). Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geoscience*, 6(10), 813-823. doi: 10.1038/ngeo1955

- Kling, G. W., Kipphut, G. W., & Miller, M. C. (1992). THE FLUX OF CO₂ AND CH₄ FROM LAKES AND RIVERS IN ARCTIC ALASKA. [Article]. *Hydrobiologia*, 240(1-3), 23-36. doi: 10.1007/bf00013449
- Le Mer, J., & Roger, P. (2001). Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review. *European Journal of Soil Biology*, 37(1), 25-50. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1164-5563\(01\)01067-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1164-5563(01)01067-6)
- Le Treut, H., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., . . . Prather, M. (2007). Historical Overview of Climate Change. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor & H. L. Miller (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, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Lennon, J. T., Faiia, A. M., Feng, X. H., & Cottingham, K. L. (2006). Relative importance of CO₂ recycling and CH₄ pathways in lake food webs along a dissolved organic carbon gradient. [Article]. *Limnology and Oceanography*, 51(4), 1602-1613.
- Lohila, A., Laurila, T., Tuovinen, J.-P., Aurela, M., Hatakka, J., Thum, T., . . . Vesala, T. (2007). Micrometeorological measurements of methane and carbon dioxide fluxes at a municipal landfill. *Environmental Science & Technology*, 41(8), 2717-2722. doi: 10.1021/es061631h
- Marani, L., & Alvala, P. C. (2007). Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. *Atmospheric Environment*, 41(8), 1627-1633. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.046
- McBain, M. C., Warland, J. S., McBride, R. A., & Wagner-Riddle, C. (2005). Micrometeorological measurements of N₂O and CH₄ emissions from a municipal solid waste landfill. *Waste Management & Research*, 23(5), 409-419. doi: 10.1177/0734242x05057253
- McNair, J. N., Gereaux, L. C., Weinke, A. D., Sesselmann, M. R., Kendall, S. T., & Biddanda, B. A. (2013). New methods for estimating components of lake metabolism based on free-water dissolved-oxygen dynamics. [Article]. *Ecological Modelling*, 263, 251-263. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2013.05.010
- McRae, G. J., Goodin, W. R., & Seinfeld, J. H. (1982). NUMERICAL-SOLUTION OF THE ATMOSPHERIC DIFFUSION EQUATION FOR CHEMICALLY REACTING FLOWS. [Review]. *Journal of Computational Physics*, 45(1), 1-42. doi: 10.1016/0021-9991(82)90101-2
- Mosher, B. W., Czepiel, P. M., Harriss, R. C., Shorter, J. H., Kolb, C. E., McManus, J. B., . . . Lamb, B. K. (1999). Methane emissions at nine landfill sites in the northeastern United States. *Environmental Science & Technology*, 33(12), 2088-2094. doi: 10.1021/es981044z
- O'Connor, F. M., Boucher, O., Gedney, N., Jones, C. D., Folberth, G. A., Coppel, R., . . . Johnson, C. E. (2010). Possible role of wetlands, permafrost, and methane hydrates in the methane cycle

- under future climate change: A review. *Rev. Geophys.*, 48(4), RG4005. doi: 10.1029/2010RG000326
- Ortiz-Llorente, M. J., & Alvarez-Cobelas, M. (2012). Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands. [Review]. *Atmospheric Environment*, 59, 328-337. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.05.031
- Ouellet, A., Lalonde, K., Plouhinec, J. B., Soumis, N., Lucotte, M., & Gelinas, Y. (2012). Assessing carbon dynamics in natural and perturbed boreal aquatic systems. [Article]. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 117. doi: 10.1029/2012jg001943
- Pedersen, A. R. (2012). HMR: Flux estimation with static chamber data. Retrieved from <http://CRAN.R-project.org/package=HMR>
- Plummer, M., Best, N., Cowles, K., & Vines, K. (2006). CODA: Convergence Diagnosis and Output Analysis for MCMC. *R News*, 6(1), 7-11.
- R Core Team. (2012). R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Retrieved from <http://www.R-project.org/>
- Rachor, I. M., Gebert, J., Grongroft, A., & Pfeiffer, E. M. (2013). Variability of methane emissions from an old landfill over different time-scales. [Article]. *European Journal of Soil Science*, 64(1), 16-26. doi: 10.1111/ejss.12004
- Reeburgh, W. S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. [Review]. *Chemical Reviews*, 107(2), 486-513. doi: 10.1021/cr050362v
- Richey, J. E., Devol, A. H., Wofsy, S. C., Victoria, R., & Riberio, M. N. G. (1988). BIOGENIC GASES AND THE OXIDATION AND REDUCTION OF CARBON IN AMAZON RIVER AND FLOODPLAIN WATERS. [Article]. *Limnology and Oceanography*, 33(4), 551-561.
- Ringeval, B., de Noblet-Ducoudre, N., Ciais, P., Bousquet, P., Prigent, C., Papa, F., & Rossow, W. B. (2010). An attempt to quantify the impact of changes in wetland extent on methane emissions on the seasonal and interannual time scales. *Global Biogeochemical Cycles*, 24. doi: 10.1029/2008gb003354
- Ripp, J., Certification, W. L., & Program, R. (1996). *Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits*: Wisconsin Department of Natural Resources, Laboratory Certification Program.
- Ritzkowski, M., & Stegmann, R. (2007). Controlling greenhouse gas emissions through landfill in situ aeration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3). doi: 10.1016/s1750-5836(07)00029-1
- Rochette, P., & Eriksen-Hamel, N. S. (2008). Chamber measurements of soil nitrous oxide flux: Are absolute values reliable? *Soil Science Society of America Journal*, 72(2), 331-342. doi: 10.2136/sssaj2007.0215

- Rolston, D. E. (1986). Gas Flux. *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*, sssabookseries(methodsofsoilan1), 1103-1119. doi: 10.2136/sssabookser5.1.2ed.c47
- Sauri-Riancho, M. R., Stentiford, E. I., Gamboa-Marrufo, M., Reza-Bacelis, G., Cahuich-Poot, N., & Méndez-Novelo, R. (2013). Superficial Methane Emissions from a Landfill in Merida, Yucatan, Mexico. [research-article]. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 14(3), 299-310.
- Scheutz, C., Kjeldsen, P., Bogner, J. E., De Visscher, A., Gebert, J., Hilger, H. A., . . . Spokas, K. (2009). Microbial methane oxidation processes and technologies for mitigation of landfill gas emissions. [Review]. *Waste Management & Research*, 27(5), 409-455. doi: 10.1177/0734242x09339325
- Schluter, M., & Gentz, T. (2008). Application of Membrane Inlet Mass Spectrometry for Online and In Situ Analysis of Methane in Aquatic Environments. [Article]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 19(10), 1395-1402. doi: 10.1016/j.jasms.2008.07.021
- Schroth, M. H., Eugster, W., Gomez, K. E., Gonzalez-Gil, G., Niklaus, P. A., & Oester, P. (2012). Above- and below-ground methane fluxes and methanotrophic activity in a landfill-cover soil. [Article]. *Waste Management*, 32(5), 879-889. doi: 10.1016/j.wasman.2011.11.303
- Schwartz, W. (1977). G. EVELYN HUTCHINSON, A Treatise on Limnology, Vol. I, Part: 1 Geography and Physics of Lakes. XIV, 540 S., 154 Abb., 63 Tab., 11 Tafeln. Vol. I, Part 2: Chemistry of Lakes. XIV, 474 S., 74 Abb., 69 Tab. (Verbesserter Neudruck der Ausgabe von 1957). New York–London–Sydney–Toronto 1975: John Wiley & Sons. Part 1: \$ 12.50. Part 2: \$ 11.00. (Paperback). *Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie*, 17(3), 256-257. doi: 10.1002/jobm.19770170318
- Semrau, J. D. (2011). Current knowledge of microbial community structures in landfills and its cover soils. [Review]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 89(4), 961-969. doi: 10.1007/s00253-010-3024-2
- Sepulveda-Jauregui, A., Hoyos-Santillan, J., Gutierrez-Mendieta, F. J., Torres-Alvarado, R., Dendooven, L., & Thalasso, F. (2013). The impact of anthropogenic pollution on limnological characteristics of a subtropical highland reservoir "Lago de Guadalupe", Mexico. [Article]. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems*(410). doi: 10.1051/kmae/2013059
- Sepulveda-Jauregui, A., Martinez-Cruz, K., Strohm, A., Anthony, K. M. W., & Thalasso, F. (2012). A new method for field measurement of dissolved methane in water using infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. [Article]. *Limnology and Oceanography-Methods*, 10, 560-567. doi: 10.4319/lom.2012.10.560
- Skaugstad, C., & Behr, A. (2007). *Evaluation of Stocked Rainbow Trout Populations in Interior Alaska*. Alaska.

- Soumis, N., Duchemin, E., Canuel, R., & Lucotte, M. (2004). Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(3). doi: 10.1029/2003gb002197
- Spokas, K., Bogner, J., Chanton, J. P., Morcet, M., Aran, C., Graff, C., . . . Hebe, I. (2006). Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems? *Waste Management*, 26(5), 516-525. doi: 10.1016/j.wasman.2005.07.021
- Spokas, K., Graff, C., Morcet, M., & Aran, C. (2003). Implications of the spatial variability of landfill emission rates on geospatial analyses. *Waste Management*, 23(7), 599-607. doi: 10.1016/s0956-053x(03)00102-8
- Swinnerton, J. W., Cheek, C. H., & Linnenbom, V. J. (1962). DETERMINATION OF DISSOLVED GASES IN AQUEOUS SOLUTIONS BY GAS CHROMATOGRAPHY. [Article]. *Analytical Chemistry*, 34(4), 483-&. doi: 10.1021/ac60184a010
- Thauer, R. K., Kaster, A. K., Seedorf, H., Buckel, W., & Hedderich, R. (2008). Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. [Review]. *Nature Reviews Microbiology*, 6(8), 579-591. doi: 10.1038/nrmicro1931
- Themelis, N. J., & Ulloa, P. A. (2007). Methane generation in landfills. *Renewable Energy*, 32(7), 1243-1257. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2006.04.020>
- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., . . . Weyhenmeyer, G. A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 54(6), 2298-2314. doi: 10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298
- Tregoures, A., Beneito, A., Berne, P., Gonze, M. A., Sabroux, J. C., Savanne, D., . . . Burkhalter, R. (1999). Comparison of seven methods for measuring methane flux at a municipal solid waste landfill site. [Article]. *Waste Management & Research*, 17(6), 453-458. doi: 10.1034/j.1399-3070.1999.00065.x
- USEPA. (2006). *Global Anthropogenic Non-CO2 Greenhouse Gas Emissions: 1990-2020*. (EPA-430-R-06-003). Retrieved from <http://www.epa.gov/climatechange/EPAactivities/economics/nonco2projections.html>.
- Utsumi, M., Nojiri, Y., Nakamura, T., Nozawa, T., Otsuki, A., Takamura, N., . . . Seki, H. (1998). Dynamics of dissolved methane and methane oxidation in dimictic Lake Nojiri during winter. [Article]. *Limnology and Oceanography*, 43(1), 10-17.
- Walter, K. M., Chanton, J. P., Chapin, F. S., Schuur, E. A. G., & Zimov, S. A. (2008). Methane production and bubble emissions from arctic lakes: Isotopic implications for source pathways and ages. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 113. doi: 10.1029/2007jg000569
- Wankel, S. D., Huang, Y. W., Gupta, M., Provencal, R., Leen, J. B., Fahrland, A., . . . Girguis, P. R. (2013). Characterizing the Distribution of Methane Sources and Cycling in the Deep Sea via in Situ

- Stable Isotope Analysis. [Article]. *Environmental Science & Technology*, 47(3), 1478-1486. doi: 10.1021/es303661w
- Wetzel, R. G. (2001). *Limnology: Lake and River Ecosystems*: Elsevier Science.
- Whitfield, C. J., Aherne, J., & Baulch, H. M. (2011). Controls on greenhouse gas concentrations in polymictic headwater lakes in Ireland. *Science of the Total Environment*, 410, 217-225. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.09.045
- Willmott, C. J., & Matsuura, K. (2006). On the use of dimensioned measures of error to evaluate the performance of spatial interpolators. [Article]. *International Journal of Geographical Information Science*, 20(1), 89-102. doi: 10.1080/13658810500286976
- Wuebbles, D. J., & Hayhoe, K. (2002). Atmospheric methane and global change. [Review]. *Earth-Science Reviews*, 57(3-4), 177-210. doi: 10.1016/s0012-8252(01)00062-9
- Xing, Y. P., Xie, P., Yang, H., Ni, L. Y., Wang, Y. S., & Rong, K. W. (2005). Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China. *Atmospheric Environment*, 39(30), 5532-5540. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.06.010
- Xing, Y. P., Xie, P., Yang, H., Ni, L. Y., Wang, Y. S., & Tang, W. H. (2004). Diel variation of methane fluxes in summer in a eutrophic subtropical lake in China. *Journal of Freshwater Ecology*, 19(4), 639-644. doi: 10.1080/02705060.2004.9664745
- Xu, L. K., Lin, X. M., Amen, J., Welding, K., & McDermitt, D. (2014). Impact of changes in barometric pressure on landfill methane emission. [Article]. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(7), 679-695. doi: 10.1002/2013gb004571
- Youngblut, N. D., Dell'Aringa, M., & Whitaker, R. J. (2014). Differentiation between sediment and hypolimnion methanogen communities in humic lakes. *Environmental Microbiology*, 16(5), 1411-1423. doi: 10.1111/1462-2920.12330
- Zheng, H., Zhao, X., Zhao, T., Chen, F., Xu, W., Duan, X., . . . Ouyang, Z. (2011). Spatial-temporal variations of methane emissions from the Ertan hydroelectric reservoir in southwest China. *Hydrological Processes*, 25(9), 1391-1396. doi: 10.1002/hyp.7903
- Zinder, S. (1993). Physiological Ecology of Methanogens. In J. Ferry (Ed.), *Methanogenesis* (pp. 128-206): Springer US.

Methane emissions from Mexican freshwater bodies: correlations with water pollution

Rodrigo Gonzalez-Valencia · Armando Sepulveda-Jauregui ·
Karla Martinez-Cruz · Jorge Hoyos-Santillan ·
Luc Dendooven · Frederic Thalasso

Received: 20 February 2013 / Revised: 28 June 2013 / Accepted: 20 July 2013 / Published online: 8 August 2013
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

Abstract The literature concerning methane (CH_4) emissions from temperate and boreal lakes is extensive, but emissions from tropical and subtropical lakes have been less documented. In particular, methane emissions from Mexican lakes, which are often polluted by anthropogenic carbon and nutrient inputs, have not been reported previously. In this work, methane emissions from six Mexican lakes were measured, covering a broad range of organic inputs, trophic states, and climatic conditions. Methane emissions ranged from 5 to 5,000 $\text{mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. Water samples from several depths in each lake were analyzed for correlation between water quality indicators and methane emissions. Trophic state and water quality indexes were most strongly correlated with methane fluxes. The global methane flux from Mexican freshwater lakes was estimated to be approximately 1.3 $\text{Tg CH}_4 \text{ year}^{-1}$, which is about 20% of methane and

4.4% of total national greenhouse gas emissions. Data for untreated wastewater releases to the environment gave an emission factor of 0.19 $\text{kg CH}_4 \text{ kg}^{-1}$ of Biochemical Oxygen Demand, which is superior to that previously estimated by the IPCC for lake discharges. Thus, the large volume of untreated wastewater in Mexico implies higher methane emission than previously estimated.

Keywords Eutrophication · Methane emission · Trophic state index · Tropical lakes · Water quality

Introduction

More than 3% of Earth's continental land surface (approximately 4.6 million km^2) comprises freshwater bodies (Downing et al., 2006) and it is well known that aquatic ecosystems are important sources of atmospheric methane (CH_4). Bastviken et al. (2011) estimated global freshwater methane emissions to be 103 Tg CH_4 annually (92 Tg CH_4 for lakes and reservoirs), while O'Connor et al. (2010) reported values ranging from 100 to 231 Tg CH_4 . However, the magnitude of methane emissions from freshwater bodies in the context of other global natural and anthropogenic sources needs to be constrained (Chen & Prinn, 2006; Walter et al., 2007; Conrad et al., 2009).

Handling editor: P. Nöges

R. Gonzalez-Valencia · A. Sepulveda-Jauregui ·
K. Martinez-Cruz · J. Hoyos-Santillan · F. Thalasso (✉)
Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, Centro
de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional (Cinvestav-IPN), Av. IPN 2508,
07360 Mexico, DF, Mexico
e-mail: thalasso@cinvestav.mx

L. Dendooven
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav-IPN),
ABACUS, Av. IPN 2508, 07360 Mexico, DF, Mexico

CH₄ emissions from aquatic ecosystems are controlled by many factors, of which one of the most important is temperature (Bastviken et al., 2008). Indeed, methanogenesis is a mesophilic process with an optimum between 35 and 42°C (Schulz et al., 1997). Thus, lakes in tropical environments typically emit more CH₄ than those in temperate and boreal regions. In addition to data reported by Bastviken et al. (2011), Table 1 shows a selected list of CH₄ emissions previously reported for a range of lakes. According to these reports, lakes in the tropics emit up to nine times more CH₄ than temperate lakes, and up to 400 times more than boreal lakes. In addition, lakes located in tropical and subtropical regions are more prone to eutrophication (Lewis, 1996), which is known to promote CH₄ emissions (Huttunen et al., 2003; Pavel et al., 2009; Schrier-Uijl et al., 2011).

It has also been shown that high emissions of CH₄ are related to high inputs of organic material and nutrients (Tranvik et al., 2009). For instance, (i) Schrier-Uijl et al. (2011) found significant positive correlations between CH₄ emissions and concentration of total nitrogen (TN) and organic matter content

of sediments, (ii) Bastviken et al. (2004) found positive correlations between CH₄ fluxes and total phosphorus combined with CH₄ concentration, and (iii) Juutinen et al. (2009) found that 3–37% of CH₄ fluxes could be explained by morphometric parameters, such as maximum depth and lake area, in combination with physicochemical parameters, such as TN or phosphorus. However, the impact of water pollution on greenhouse gas (GHG) emissions has been only partially studied and should be further investigated, particularly in subtropical and tropical environments.

Several factors make important to study subtropical and tropical lakes in Mexico. First, to the best of our knowledge, methane emissions from Mexican freshwater bodies have never been previously reported and are not included in the National Greenhouse Gas Inventory (SEMARNAT-INECC, 2012). Second, freshwater resources in Mexico are limited by moderate and non-homogenous rainfall throughout the country (i.e., normal precipitation = 760 mm; CNA, 2011, p. 22, Fig. G2.4) and are subject to increasing demand. Nevertheless, only 37 and 19% of urban and industrial wastewaters are

Table 1 CH₄ fluxes from lakes and reservoirs reported in the literature

Climate	Type	Flux ranges (mg CH ₄ m ⁻² day ⁻¹)	Average flux (mg CH ₄ m ⁻² day ⁻¹)	Reference
Tr	L	62.4 to 1,187.2	131.8	Bastviken et al. (2010)
Tr	L	1.0 to 1,179.0	122.0	Marani & Alvala (2007)
Tr	L	4,221.8 to 5,054.2	4,638.0	Verma et al. (2002)
Tr	L	–	374	Ortiz-Llorente & Alvarez-Cobelas (2012)
Tr	R	6.7 to 457.3	62.7	Kemenes et al. (2007)
Tr	R	–3026.0 to 5,763.2	84.0	dos Santos et al. (2006)
STr	L	–	1,272	Ortiz-Llorente & Alvarez-Cobelas (2012)
STr	L	6.7 to 71.3	23.3	Xing et al. (2005)
STr	R	0.1 to 2.8	2.8	Zheng et al. (2011)
T	L	0.0 to 1,733.9	192.0	Casper et al. (2000)
T	L	33.6 to 434.4	120.0	Schrier-Uijl et al. (2011)
T	L	1.9 to 1,505.6	70.1	Striegl & Michmerhuizen (1998)
T	L	0.0 to 720.0	5.8	Whitfield et al. (2011)
B	L	–0.1 to 10.8	0.8	Demarty et al. (2009)
B	L	0.2 to 0.9	0.4	Demarty et al. (2011)
B	L	0.3 to 19.0	3.8	Bellido et al. (2011)
B	L	1.0 to 2.7	1.9	Ojala et al. (2011)
B	L	–1.1 to 11.3	3.1	Zhu et al. (2010)
B	R	–0.2 to 27.7	0.3	Demarty et al. (2009)

L lake, R reservoir, Tr tropical, STr subtropical, T temperate, B boreal

treated, respectively (CNA, 2011, p. 73), which indicates that large amounts of untreated wastewater are released into aquatic ecosystems. Third, it was estimated that 88% of freshwater bodies was polluted (SEMARNAT, 2005, pp. 322, 326). Thus, Mexican lakes are both a critical resource and a potentially important source of atmospheric methane. Fourth, Mexico has a varied topography consisting of mountains with high elevations, deserts, low tropical coastal plains, and temperate high plateaus. Freshwater bodies (0.7% of the $1.97 \times 10^6 \text{ km}^2$ territory) are therefore subject to varying climatic conditions, ranging from subtropical/temperate to tropical. A more detailed understanding of methane emissions from these contrasting climates may therefore be important and relevant on a broad geographical scale.

The objective of this study was to monitor methane emissions from Mexican freshwater bodies and to determine the impact of water pollution on these emissions. Particular emphasis was given to relationships between climate, water quality indicators, and methane emissions.

Materials and methods

Study sites, sampling stations, and sampling periods

Two tropical and four subtropical natural lakes or reservoirs were selected, covering a wide range of trophic states. The two tropical lakes were “Lago Olmeca” (LO) and “Lago Coyol” (LC), both located close to the urban area of the city of Veracruz (Veracruz State, Mexico). The four subtropical lakes were “Lago de Guadalupe” (LG) and “Lago El Llano” (LL), located in Mexico State close to Mexico City, and “Lago Zirahuen” (LZ) and “Lago Umeacuaro” (LU), which are located in the Michoacan State. Table 2 shows the coordinates and main characteristics of these lakes.

Perimeter maps of the selected lakes are given in Fig. 1. LO is an almost circular and shallow reservoir that continually receives urban wastewater discharges, while LC is an oval shaped natural lake with no apparent wastewater discharge. Both LO and LC are at sea level, with tropical climate and an average annual air temperature of 25°C. LG is a dendritic reservoir located at 2,230 m above mean sea level (AMSL),

which continually receives untreated wastewater discharges at $0.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. LL is a nearly circular reservoir within the same drainage basin, located 26 km west of LG and at 2,840 m AMSL. This aquatic ecosystem is located in a protected area and receives water from an unpolluted tributary river and springs. Both LG and LL are located in the central region of Mexico, and have a subtropical climate of warm summers and mild winters with an average annual air temperature of 17°C. LZ is a circular natural lake at 2,080 m AMSL with no reported wastewater discharges, while LU is an elongated reservoir at 2,190 m AMSL, which receives low inputs of wastewater from surrounding areas. Both LZ and LU are characterized by subtropical climate with warm summers and mild winters, and an average annual air temperature of 18°C. The shape of the lakes was characterized by the shoreline development ratio, defined by Eq. 1 (Hutchinson, 1957) where L is the shoreline length (m) and A is the area of the lake (ha), both determined from the analysis of satellite imagery (Landsat-5 TM).

$$D_L = \frac{L}{2\sqrt{\pi A}} \quad (1)$$

Between two and seven monitoring and sampling stations (MSS) were established in each lake (Fig. 1; Table 2). When longitudinal zonation was clearly observed (LG, LL, and LU), MSS were selected in such a way, that the representative areas of the lakes were covered from the fluvial to the lacustrine zone. In those cases where no longitudinal zonation was observed (LO, LC, and LZ), the MSS were evenly distributed on a cross section of the lake (LC and LZ) or in randomly chosen locations (LO). Littoral zones were discarded during the selection of MSS, as they were changing over time in reservoirs, due to water level changes (LO, LG, LL, and LU). At each MSS, water samples were taken at 2-m interval from the water column's surface to the bottom; in those cases where depth was inferior to 2 m, only surface and bottom samples were taken. Water quality indicators and CH_4 fluxes were determined at least three times a year, between March 2009 and May 2010, i.e., during the three main characteristic seasons: cold, dry winter; warm, dry late spring to early summer; and warm, rainy late summer. Details of MSS locations, number of samples, and sampling dates are listed in Table 2. Aquatic plants were only found in LO, where *Eichhornia* sp. was covering 5–10% of the lake surface area; the LO areas covered with plants were not sampled.

Table 2 Lakes, dates, and MSS positions

Lake	Climate	Area (ha)	Dates ^a	MSS	Latitude	Longitude	Depth (m)	WS	FM
LO	Tropical	62	03/31/2009	LO1	19.1522	−96.1501	0.7	2	3
			10/28/2009	LO2	19.1488	−96.1500	1.6	2	2–3
			01/20/2010	LO3	19.1452	−96.1518	1.0	2	3
			05/22/2010	LO4	19.1438	−96.1557	1.2	2	3
LC	Tropical	4.5	03/30/2009	LC1	19.1620	−96.1466	3.2	3	2–3
			10/27/2009	LC2	19.1600	−96.1465	2.5	2	3
			05/25/2010	LC3	19.1585	−96.1464	3.2	3	3
LG	Subtropical	450	06/09/2009	LG1	19.6350	−99.2758	6.0	3	3
			09/24/2009	LG2	19.6232	−99.2791	6.0	3	2–3
			09/27/2009 ^b	LG3	19.6274	−99.2686	19.0	8	2–3
			03/03/2010	LG4	19.6331	−99.2729	13.5	8	3
				LG5	19.6333	−99.2602	19.5	10	3
				LG6	19.6216	−99.2485	5.7	4	3
				LG7	19.6342	−99.2526	3.0	2	3
LL	Subtropical	6	09/29/2009	LL1	19.6582	−99.5071	13.0	6	3
			02/10/2010	LL2	19.6552	−99.5086	6.0	4	3
			04/03/2010						
LZ	Subtropical	859	07/02/2009	LZ1	19.4457	−101.7317	8.0	5	3
			12/15/2009	LZ2	19.4407	−101.7351	19.0	8	3
			04/26/2010	LZ3	19.4356	−101.7388	27.0	11	3
				LZ4	19.4311	−101.7424	32.0	13	2–3
				LZ5	19.4259	−101.7467	32.0	13	3
LU	Subtropical	131	07/03/2009	LU1	19.5281	−101.2525	2.5	2	3
			12/16/2009	LU2	19.5215	−101.2427	1.8	2	3
			04/27/2010	LU3	19.5180	−101.2334	1.0	1	2–3
Total measurements								355	234

WS number of water samples analyzed, FM number of flux measurements

^a Starting dates of sampling and monitoring at all MSS

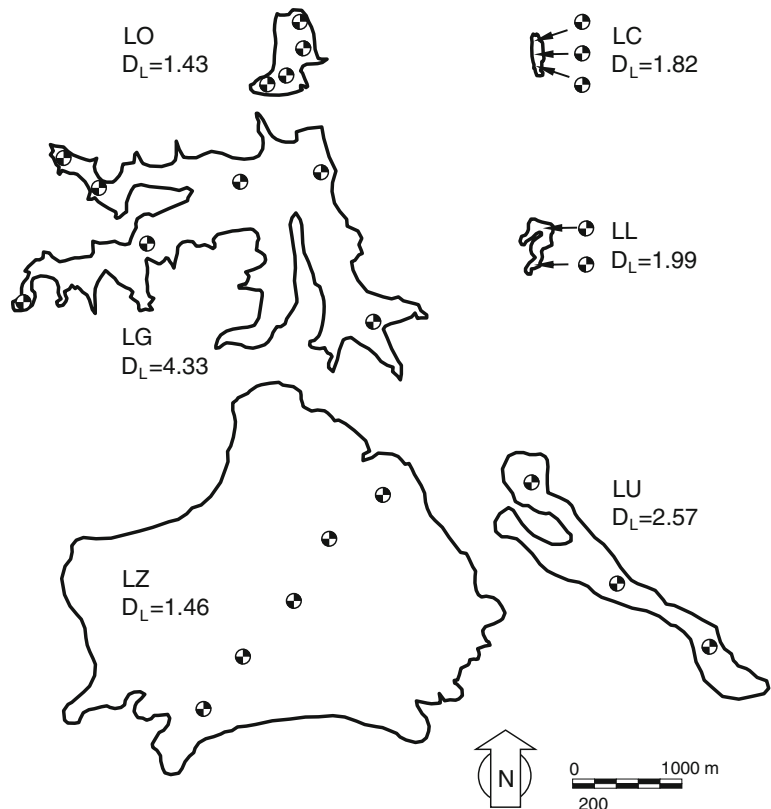
^b Measurement of night fluxes, no water sampling/analysis

CH₄ emissions

Most CH₄ emissions were measured in all lakes between 10:00 am and 06:00 pm. However, in order to assess potential diel variation, one nocturnal measurement of CH₄ emission was done in LG (between 02:00 and 08:00 am) on September 27, 2009. Fluxes were measured with the static chamber technique (St. Louis et al., 2000) following the minimum requirements stated by Rochette & Eriksen-Hamel (2008). The static chambers were cylindrical, with an open surface of 0.056 m² and headspace volume of 2.8×10^{-3} m³. Static chambers were fully open at the bottom, to account for gas emissions by bubbling and diffusion, as commonly done before (Bastviken et al., 2004;

DelSontro et al., 2011; Schubert et al., 2012). In addition to the standard chambers that were fully open at the bottom, some measurements in LG were done with modified static chambers including a polyethylene deflector to discard bubbles rising from beneath. Measurements performed with these modified chambers were considered to exclusively account for diffusive fluxes as previously done by DelSontro et al. (2010). Each static chamber was equipped with a sampling port from which headspace gas samples were taken every 30 min within a 4-h period, or every 10 min within a 1-h period, for the higher fluxes. Gas samples were taken in triplicate and stored in pre-vacuumed 25-ml serological vials closed with an aluminum cap and black butyl septum. Methane concentrations were

Fig. 1 Perimeter maps of the selected lakes and localization of monitoring stations (black and white dots)



determined between 8 and 48 h after sampling, via a gas chromatograph (Agilent Technology 4890D, Mexico) equipped with an FID detector and a packed Porapak-Q column. Methane standards were used before and after each sample set analyses. Methane fluxes (F , $\text{mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) were determined from the slope of the CH_4 concentration increase against time of sampling ($\Delta C/\Delta t$, $\text{mg m}^{-3} \text{ day}^{-1}$); where ΔC is the increase of CH_4 concentration in the static chamber headspace as measured by gas chromatography (mg m^{-3}). The area (A_{SC} , m^2) and the volume (V_{SC} , m^3) of the static chamber were taken into account as stipulated in Eq. 2 (Rolston, 1986). In Eq. 2, C was adjusted for pressure and temperature according to the ideal gas law.

$$F = \frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot \frac{V_{\text{SC}}}{A_{\text{SC}}} \quad (2)$$

Two criteria were tested before data trends were analyzed (Duchemin et al., 1999): (i) that the initial concentration was nearly equal to ambient atmospheric concentration; and (ii) that the linear correlation

coefficient (R^2) from the regression analysis was >0.90 . Methane fluxes measured at each sampling date and each MSS were averaged to determine annual emissions. In LG, due to dendritic shape ($D_L = 4.33$) and in LL and LU, due to elongated shape, area weighted averages were used. In the other lakes, due to regular shape (D_L from 1.43 to 1.82) and the homogeneous MSS distribution on a cross section, unweighted averages were used. Methane fluxes at each sampling date were prorated over the corresponding time between sampling.

The potential national CH_4 emissions were related to wastewater discharges by the determination of an emission factor (EF). EF is defined as the amount of CH_4 produced from a given amount of Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) as described in Eq. 3 (IPCC 2006, 6.2), where (i) B is the maximum methane production from a given amount of BOD_5 and (ii) MCF is a correction factor, defined as the extent to which the CH_4 producing capacity is accomplished.

$$\text{EF} = B \cdot \text{MCF} \quad (3)$$

Water quality analysis

In order to determine the impact of pollution of freshwater bodies on CH₄ emissions, this work focused almost exclusively on the water quality assessment, although CH₄ is mostly produced in sediments. Several reasons supported this choice. First, the objective of this work was to establish the impact of wastewater discharges on lakes. Second, as wastewater discharges are the main allochthonous carbon input in polluted lakes, water quality allows for the determination of a carbon mass balance, where sediments function as an intermediary between carbon inputs and CH₄ emissions. Finally, as it will be shown in the “Results” section, a partial characterization of sediments from one lake (LG) showed no correlation between sediments characteristics and CH₄ emissions. In situ water quality measurements included temperature, pH, and dissolved oxygen (DO), determined at different depths at each sampling site using a multiparametric probe (556 MPS, YSI, USA). Secchi disk depth (SD) was measured with a 0.2-m Secchi disk. Water samples for ex situ analyses were collected using a horizontal 2.2-l Van Dorn bottle (WILDSCO, USA) at the same depths as in situ measurements. Water samples were handled according to standard methods (APHA, 1989). Nitrite (NO₂⁻), nitrate (NO₃⁻), ammonium (NH₄⁺), orthophosphate (PO₄³⁻), chemical oxygen demand (COD), BOD₅, chlorophyll “a” (Chl “a”), total solids (TS), and volatile solids (VS) were determined according to standard methods (APHA, 1989), whereas total carbon (TC), inorganic carbon (IC), total organic carbon (TOC), and TN were measured using a total carbon and nitrogen analyzer (Shimadzu-Vcsn + TN1 module, Shimadzu, Mexico). Trophic state indexes (TSI) were used to determine cultural eutrophication. TSI were based on Secchi depth (TSI-SD), chlorophyll “a” (TSI-Chla), and orthophosphate (TSI-PO₄), all of which were calculated according to Carlson (1977). Global TSI was determined from the unweighted arithmetic mean of TSI-SD, TSI-Chla, and TSI-PO. Water quality indexes (WQI) were calculated with a weighted multiplicative function (Eq. 4) of parameter quality indexes (Q_i); where W_i is the weight of each quality index. Seven parameters were considered; pH, DO, TS, COD, BOD₅, PO₄³⁻ and NH₄⁺. Q_i were obtained from the National Sanitary Foundation (www.water-research.net/watrqalindex) and W_i

values were modified from Fernandez & Solano (2005); i.e., 0.14, 0.22, 0.07, 0.11, 0.21, 0.16, and 0.09 for pH, DO, TS, COD, BOD₅, PO₄³⁻, and NH₄⁺, respectively.

$$WQI = \prod_{i=1}^n Q_i^{W_i} \quad (4)$$

Sediments analysis

In addition to water quality analysis and in order to establish the impact of sediment quality on CH₄ emissions, sediments from three MSS in LG were collected using a Petersen grab dredge. These samples were collected in February, May, and September 2008 together with independent CH₄ fluxes measurements in triplicate (not reported in Table 4 nor included in the overall analysis of this work). The MSS were located in the fluvial (LG 2), the transitional (LG 3) and the lacustrine (LG 5) zones. Sediments were analyzed for TOC, sulfate (SO₄²⁻), total phosphorus (TP), TN, and dry weight. Simultaneously, CH₄ fluxes were measured in triplicate at the same MSS.

Data and statistical analyses

Results are presented as average (arithmetic mean) ± one standard deviation. Data were tested for normality using the Shapiro–Wilk test and, when necessary, log transformed prior to statistical analysis. TSI and WQI data were compared via one-way ANOVA followed by the Tukey–Kramer test. Multiple regression analysis was done in two ways. In a first method, parameters selected from a principal component analysis (PCA) were used in the multiple regression analysis. The second method added sequentially predictive variables and interactions between them to the model. *P* values of the model were used to evaluate the predictive variable. The least-squares method was used to derive the correlation between single parameters and CH₄ fluxes, after log transformation when necessary. The coefficient of variation (CV), defined as the standard deviation divided by the average, was used to determine the spatial and seasonal variation of CH₄ fluxes. First, variation in the CH₄ fluxes between the lakes was determined by the CV, comparing average CH₄ fluxes observed in each lake (all dates and all MSS). Second, spatial variation was determined, for a given lake, by comparing the average fluxes measured in each MSS

(all dates) and seasonal variation, for a given lake, was determined by comparing the average fluxes measured in each date (all MSS). Third, the variation of the static chamber technique was derived from the CV of replicated flux measurements. All statistical analyses were done with R language (R Core Team, 2012).

Results

Table 3 shows the mean water quality parameters of the six freshwater bodies. There was a large variation between the study sites. For example, the mean annual temperature ranged from $12.1 \pm 4.0^\circ\text{C}$ in LL (sub-tropical) to $32.8 \pm 5.4^\circ\text{C}$ in LC (tropical lake), with relatively small seasonal variations. Differences were also observed for parameters associated with anthropogenic carbon input: TOC ranged from 0.1 ± 0.0 (LZ) to $63.1 \pm 61.9 \text{ mg l}^{-1}$ (LO), TC from 6.9 ± 0.2 (LL) to $87.2 \pm 64.7 \text{ mg l}^{-1}$ (LO), and COD from 20.5 ± 1.2 (LU) to $245.9 \pm 175.6 \text{ mg l}^{-1}$ (LO). As a result of anthropogenic inputs, Chl “a” was also highly variable, ranging from 3.5 ± 1.8 (LZ) to $247.1 \pm 105.6 \text{ mg m}^{-3}$ (LO). NH_4^+ and PO_4^{3-} were found at different concentrations in all freshwater bodies, but NO_2^- and NO_3^- were not detected, suggesting either that nitrification (ammonium oxidation to nitrate) was

inhibited or that denitrification (nitrate reduction to dinitrogen) was dominant. Table 4 shows the differences in TSI and WQI between the freshwater bodies. The selected ecosystems were mesotrophic to hypereutrophic, while WQI ranged from 20.1 ± 10.1 (LO) or “strongly polluted” to 63.5 ± 5.1 (LU) or of an “acceptable quality”.

Table 4 also shows average methane emissions from the lakes. The mean CH_4 fluxes ranged from 5 (LZ) to $5,200 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ (LO). In LG, methane emissions determined with static chambers equipped with a deflector, represented only 2–5% of the emissions determined with chambers with no deflector, suggesting that 95–98% of fluxes were ebullitive. Larger contribution of ebullition was observed in the fluvial zone. It should be noticed that in lakes where a continuous ebullition was observed (LO and LG), linear R^2 in CH_4 fluxes were lower and standard deviations were higher than in the other lakes (excluding LL). This could be explained by ebullition events. In LG, nighttime CH_4 emission was determined on September 27, 2009 and compared to daytime measurements, done on September 24–26, 2009. During daytime, CH_4 emission was $1,132 \pm 1,558$ and during nighttime, emission was $1,477 \pm 1,102 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$, statistical comparison resulted in no significant differences.

Table 3 Mean water quality parameters measured in the different water bodies \pm standard deviation

Parameter	LO	LC	LG	LL	LZ	LU
SD (m)	0.16 ± 0.06	0.38 ± 0.03	1.21 ± 0.69	1.5 ± 0.56	5.00 ± 2.00	1.50 ± 0.55
pH	8.91 ± 0.79	8.87 ± 0.11	7.61 ± 0.65	5.60 ± 0.06	7.80 ± 0.27	6.30 ± 0.19
Temperature ($^\circ\text{C}$)	28.39 ± 2.76	32.84 ± 5.41	16.28 ± 0.45	12.14 ± 4.04	21.05 ± 1.26	21.96 ± 0.01
DO (mg l^{-1})	6.70 ± 6.77	5.94 ± 2.25	2.78 ± 2.50	1.91 ± 0.26	8.00 ± 2.11	7.74 ± 0.12
TC (mg l^{-1})	87.21 ± 64.72	50.14 ± 4.75	37.55 ± 8.52	6.85 ± 0.19	13.85 ± 0.42	9.24 ± 0.26
IC (mg l^{-1})	44.91 ± 25.64	36.74 ± 6.25	30.52 ± 4.28	6.67 ± 0.21	13.74 ± 0.44	7.45 ± 0.03
TOC (mg l^{-1})	63.14 ± 61.86	13.40 ± 1.51	6.99 ± 4.93	1.44 ± 2.18	0.11 ± 0.02	1.66 ± 0.13
Chl a (mg m^{-3})	247.07 ± 105.60	89.47 ± 39.44	51.95 ± 28.77	6.85 ± 9.69	3.50 ± 1.75	50.3 ± 22.64
BOD ₅ (mg l^{-1})	76.29 ± 81.97	34.87 ± 15.40	3.66 ± 0.74	1.50 ± 2.12	19.76 ± 4.32	13.65 ± 0.80
COD (mg l^{-1})	245.94 ± 175.57	70.08 ± 17.78	30.75 ± 25.93	34.72 ± 25.37	26.95 ± 1.78	20.48 ± 1.24
PO_4^{3-} (mg l^{-1})	1.58 ± 1.73	0.31 ± 0.04	0.35 ± 0.52	0.25 ± 0.11	0.01 ± 0.01	0.09 ± 0.01
NH_4^+ (mg l^{-1})	0.39 ± 0.47	0.30 ± 0.38	0.24 ± 0.01	0.19 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.10 ± 0.00
NO_3^- (mg l^{-1})	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
NO_2^- (mg l^{-1})	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
TN (mg l^{-1})	9.14 ± 9.45	2.51 ± 0.49	9.24 ± 2.88	0.28 ± 0.12	0.31 ± 0.01	0.45 ± 0.00
TS (mg l^{-1})	$1,104 \pm 1,376$	367 ± 38	320 ± 188	129 ± 4	167 ± 94	267 ± 58
VS (mg l^{-1})	630 ± 629	121 ± 66	185 ± 152	122 ± 6	100 ± 0	133 ± 58

CH₄ fluxes showed large variations. Figure 2 shows the box and whiskers plot of the statistical dispersion of fluxes observed. LO, LG, and LL were the lakes with the largest variations. Both LO and LG are the lakes with higher amounts of wastewater discharges. Variations observed in these two lakes might be due to the combined effect of longitudinal zonation, water discharge, and seasonal dilution during the rainy season. In LL, no acceptable explanation was found, except possible sporadic ebullition events. This analysis was completed by determining the variation in CH₄ emission between lakes, and the spatial and seasonal variations. The lake to lake, spatial and seasonal variations were 188, 65, and 36%, respectively. Compared to a CV of 19%, for the static chamber technique, these variations were significant ($P < 0.05$).

Multiple regression analysis was performed to correlate CH₄ emission and water quality parameters. None was significant, except the correlation between CH₄ flux and WQI + SD, which was significant but the P values of both WQI and SD were not significant on their own. According to these results, single parameter correlations were sought. As previously mentioned, methanogenesis is a mesophilic process with an optimum temperature between 35 and 42°C. It was therefore expected that temperature would affect methane emissions, as previously reported. However, despite important temperature differences (Table 3), no correlation was found between temperature and methane emissions ($P = 0.44$, $R^2 = 0.15$), suggesting that water quality was the main factor controlling methane emissions. From all tested water quality parameters, a significant correlation was only observed between CH₄ emissions and TSI, WQI, SD, and TC (Fig. 3). These results indicate that most of single water quality indicators do not explain by

themselves CH₄ emissions but on the contrary, global water quality indicators (TSI, WQI, and SD) correlated well with CH₄ emissions. Despite the latter, it should be pointed out that LO, being the most polluted lake selected, had an important statistical weight in that analysis. If excluded from the statistical regression analysis, P values increased and only TSI and SD remained significant (Fig. 3, inners). Excluding LO, it was also observed that PO₄³⁻ became significantly correlated with CH₄ emissions ($P = 0.011$, $R^2 = 0.91$). This analysis showed the importance of large parameters ranges for correlation purposes.

To further explore the impact of the range of water quality indicators on correlations with methane emissions, a theoretical analysis was conducted that consisted of determining simulated P values for correlations of CH₄ fluxes versus TSI, for several TSI ranges. The analysis used random TSI values within a specified range; for each TSI, a theoretical CH₄ flux was randomly generated in Microsoft Excel, based on the experimental correlation (Fig. 3a), assuming a normal distribution and taking into account the standard error of flux (Standard Error of the Regression, SER, Eq. 5).

$$\text{Log}(F) = \text{NORM.INV}(\text{RANDOM}()) \cdot 0.07693 \cdot \text{TSI} - 3.658, \text{ SER} \quad (5)$$

The result of the analysis (see Fig. 4) shows that p decreases significantly when the TSI range increases, or when the number of TSI and CH₄ flux independent measurements increases. These results confirm that the range of measurement parameters is a key factor in establishing a correlation between these parameters and CH₄ fluxes.

As mentioned, LG was also tested for sediments characteristics, together with independent CH₄ fluxes measurements. No significant differences were found

Table 4 Average TSI and WQI observed in the six lakes

Lake	TSI	Classification	WQI	CH ₄ fluxes (mg CH ₄ m ⁻² day ⁻¹)
LO	89.7 ± 11.0 (A)	Hypereutrophic	20.1 ± 10.1 (C)	5,247.3 ± 4,825.4 (E, F)
LC	83.2 ± 0.5 (A, B)	Hypereutrophic	35.6 ± 12.9 (C)	390.0 ± 89.0 (E, F)
LG	87.4 ± 7.4 (A)	Hypereutrophic	36.0 ± 16.3 (C)	932.8 ± 673.5 (F)
LL	80.7 ± 2.3 (A, B)	Hypereutrophic	62.0 ± 17.0 (C, D)	114.1 ± 188.5 (E, G)
LZ	57.4 ± 2.3 (B)	Mesotrophic	57.7 ± 5.5 (C, D)	4.9 ± 0.8 (G)
LU	66.2 ± 3.0 (B)	Eutrophic	63.1 ± 5.1 (D)	57.8 ± 12.2 (F, G)

Letters in parentheses are Tukey–Kramer test results; values with the same capital letter are not significantly different ($P < 0.05$)

in TOC, TN, total phosphorus, and sulfate concentrations in LG sediments, throughout the monitoring periods. The overall averages of TN, phosphorus, and sulfate in the sediments were 3.64 ± 1.20 g N kg⁻¹ dry weight, 1.40 ± 0.30 g P kg⁻¹ dry weight, and 0.94 ± 0.28 g SO₄²⁻ kg⁻¹ dry weight, respectively. The average TOC content in sediment samples of all MSS was 73.3 ± 18 g kg⁻¹ dry weight. The highest

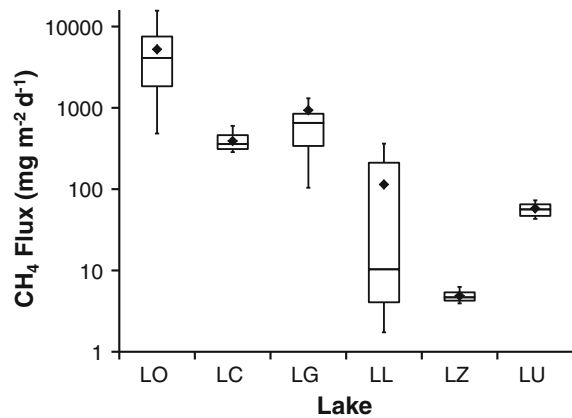
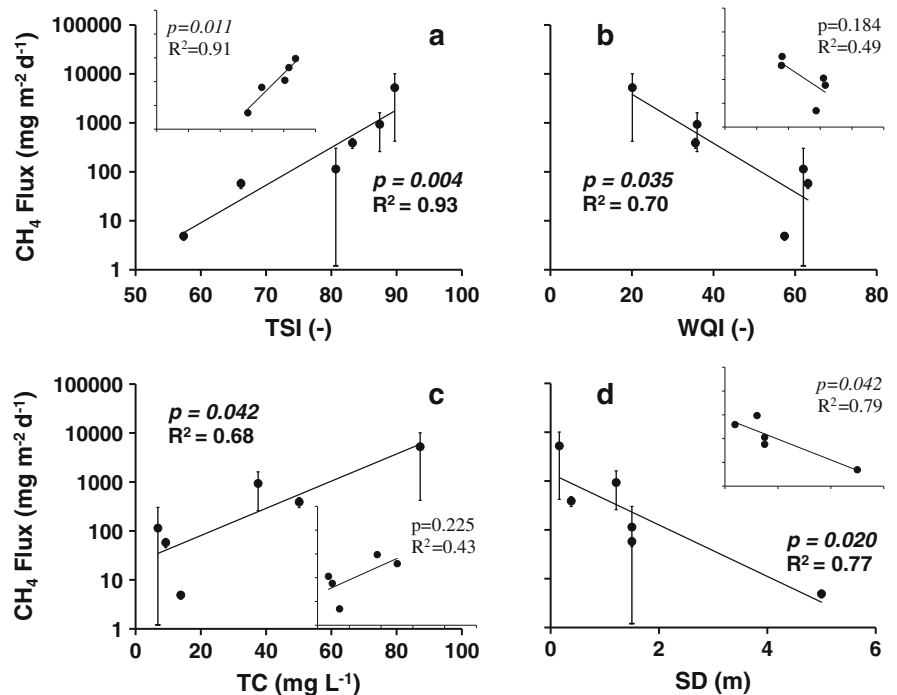


Fig. 2 Statistical distribution of the CH₄ fluxes. The *boxers* include the median standard deviations (Q2) and the quartile range (IRQ = Q3 – Q1; where Q denotes quartiles). The *whiskers* show minimum and maximum data and the diamonds show averages

Fig. 3 Correlations between methane emissions from freshwater bodies and water quality indicators; TSI (a), WQI (b), TC (c), and SD (d). Straight lines represent the best correlation found; $F = 2.19 \times 10^{-4} e^{(0.177 \text{ TSI})}$ (a), $F = 38,268 e^{(-0.115 \text{ WQI})}$ (b), $F = 22.40 e^{(0.063 \text{ TC})}$ (c), and $F = 1,427 e^{(-1.213 \text{ SD})}$ (d). *Inners figures* show same analysis, excluding LO



TOC value was found in the lacustrine zone (LG5, 97.1 ± 8.2 g kg⁻¹ dry weight), while the minimum was found in the fluvial zone (LG2, 21.3 ± 6.2 g kg⁻¹ dry weight). In the transitional zone (LG3), TOC concentration was 36.1 ± 7.6 g kg⁻¹ dry weight. CH₄ fluxes measured at the same dates in these MSS were $3,700 \pm 234$ mg CH₄ m⁻² day⁻¹ in the fluvial zone, $1,858 \pm 188$ mg CH₄ m⁻² day⁻¹ in the transitional zone and 178 ± 119 mg CH₄ m⁻² day⁻¹ in the lacustrine zone (data not included in Table 4). No significant correlation was found between sediments characteristics and CH₄ fluxes, as larger TOC concentrations in LG sediments were found where lower CH₄ emissions were measured and vice versa. These results suggest that rather than concentration, quality of the organic carbon (i.e., degradability) might play a prevailing role in CH₄ production.

Discussion

CH₄ emissions from tropical lakes (LO and LC, Table 4) were within the ranges reported by DelSontro et al. (2011) (<100 – $10,000$ mg CH₄ m⁻² day⁻¹), Bastviken et al. (2010) (62 – $1,187$ mg CH₄ m⁻² day⁻¹), and Marani

& Alvala (2007) ($1\text{--}2,184 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$). Similarly, CH_4 emissions observed in the subtropical water bodies were similar to those reported by Xing et al. (2004) ($5.8\text{--}1,080 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) and within the range of fluxes reported for subtropical and temperate lakes (Table 1). As previously mentioned, in LG, 95–98% of total CH_4 emissions occurred through ebullition. The relative importance of the ebullitive flux was superior to those previously reported for temperate lakes and reservoirs; i.e., $63 \pm 33\%$ in 15 lakes as reported by Bastviken et al. (2004) and 56% as reported by Sobek et al. (2012). However, the ebullition contribution was similar to values reported by DelSontro et al. (2011) for a large tropical reservoir and by Casper et al. (2000) for a temperate lake. In LG, larger ebullition contributions were observed in the fluvial zone, in accordance to previous reports showing that minor depths favor ebullition (Bastviken et al., 2004; DelSontro et al., 2011).

In this work, with the exception of a single nighttime measurement in LG, all measurements of CH_4 emissions correspond to daytime, the latter is a common strategy reported in the literature. However, some authors have reported diel variation of CH_4 emissions, without reaching a consensus. For instance, Zheng et al. (2011) and Duan et al. (2005) found higher fluxes during daytime, while Xing et al. (2004) found no correlation between fluxes and solar irradiance and Bolpagni et al. (2007) and Crill et al. (1988) found higher CH_4 emissions during nighttime. It should be mentioned that Bolpagni et al. (2007) also observed major CH_4 emissions during daytime, in presence of aquatic plants. Chanton et al. (1993) as well as Dacey & Klug (1979) and Bastviken et al. (2010) have also shown results suggesting that daytime increase in CH_4 emissions is probably related to aquatic plants. In the present work, no significant difference was observed in LG between nighttime and daytime measurements and CH_4 emissions were determined in absence of aquatic plants. This suggests that daytime measurements presented here can be extrapolated to daily emission as often considered in the literature.

CH_4 emissions were characterized by a CV of 188, 65, and 36% for lake to lake, spatial and seasonal variations, respectively. These results show that variations within a lake (both spatial and seasonal) were lower than variation between lakes. This is contradictory to what previously found by Bastviken et al. (2010), but can be easily explained by the fact

that in the present work, lakes were specially selected to cover a wide range of different conditions, which was not the case of Bastviken et al. (2010). The results also suggest that spatial variations were more important than seasonal variations. This was observed in all lakes, which was probably due to several factors, such as depth profiles, inputs of wastewater discharges, and/or lake morphometry.

Establishing correlations between environmental parameters and methane emissions is an essential step in estimating global emissions from aquatic ecosystems. Several authors have sought correlations between pollution indicators and methane emissions. As previously mentioned, Schrier-Uijl et al. (2011), Bastviken et al. (2004), and Juutinen et al. (2009) reported correlations between methane emissions and nutrient/carbon inputs. Yvon-Durocher et al. (2011) found a positive correlation between CH_4 fluxes and gross primary production. Several other studies, however, have failed to correlate water characteristics with CH_4 emissions, or showed statistically significant effects but without an obvious phenomenological relationship. There are several potential reasons why it is apparently difficult to correlate ecological indicators with CH_4 emissions. Despite the complexities of methane cycling processes and the temporal and spatial variability of methane emissions (Ortiz-Llorente & Alvarez-Cobelas, 2012), most previous works compared emissions measured in one or several ecosystems, but within a limited range of water quality indicators. In contrast, the present work determined

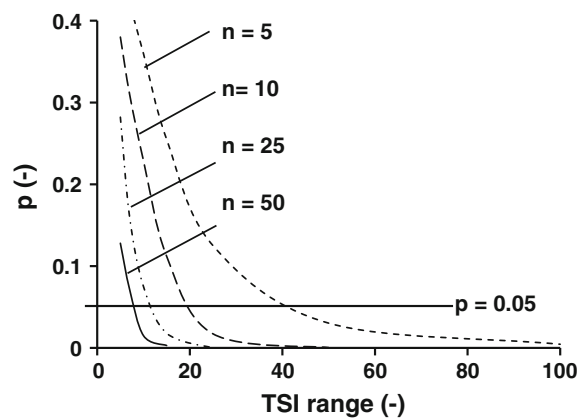


Fig. 4 P values of correlations between methane emissions and TSI, versus TSI range, for several independent measurements (n)

Table 5 Calculated emissions from superficial water bodies in Mexico

WQI range ^a	85–100	70–84	50–69	30–49	0–29
WQI average	92.5	77	59.5	39.5	14.5
Area of superficial water bodies (%) ^a	6	20	51	16	6
Area of superficial water bodies (km ²) ^b	415	1,382	3,524	1,106	415
Estimated CH ₄ flux (mg m ⁻² day ⁻¹)	0.9	5.5	40.8	407.4	7,221.9
CH ₄ emission (Tg CH ₄ year ⁻¹)	0.1×10^{-3}	2.8×10^{-3}	52.5×10^{-3}	164.4×10^{-3}	1.09
CH ₄ emission (Tg CO ₂ eq year ⁻¹) ^c	3.5×10^{-3}	68.8×10^{-3}	1.31	4.11	27.32
Total CH ₄ emission (Tg CO ₂ eq year ⁻¹) ²					32.82

^a SEMARNAT (2003)

^b Total area covered by water bodies in Mexico is 6,910 km² (Alcocer & Bernal-Brooks, 2010)

^c Using a Global Warming Potential of 25 (100 years GWP time horizon) for CH₄ (IPCC, 2007, p. 33)

methane emissions from freshwater bodies with a large variation of water quality indicators; i.e., ratio of the standard deviations to the average from 18% (pH) to 168% (TOC).

The latter was confirmed by Fig. 4, which showed how large parameter range is a key feature for establishing correlations. Results also showed that most of single water quality indicators failed to explain by themselves CH₄ emissions as global water quality indicators do. Indeed, of the water quality parameters examined, TSI best described CH₄ emissions. The TSI parameter includes SD, PO₄³⁻, and Chl “a”, which are indirect indicators of allochthonous organic matter and nutrient inputs. These parameters have two possible effects on lakes: organic matter and nutrient inputs stimulate microbial activity, thereby consuming DO within the water column; moreover, they promote primary production and autochthonous organic carbon production, both of which are favorable for methanogens (Lampert & Sommer, 1997; Barrera & Wong, 2007).

From the results obtained, CH₄ emission was estimated for all Mexican lakes and reservoirs, and the impact of water pollution on CH₄ emissions was determined. Fluxes from the Mexican lake and reservoir system were estimated from the relationship shown in Fig. 3b, using previously reported WQI values (SEMARNAT, 2003, p. 146). These fluxes were then related to the extent of superficial water bodies in Mexico (Alcocer & Bernal-Brooks, 2010). From that analysis, it was estimated that Mexican lakes and reservoirs in combination emit 1.3 ± 0.4 Tg CH₄ year⁻¹ or 33 ± 11 Tg CO₂-equivalent year⁻¹ (Table 5), which represents about $4.4 \pm 1.4\%$ of the

total national GHG budget (747 Tg CO₂ equivalent year⁻¹) or $19.7 \pm 6.3\%$ of the national methane budget (SEMARNAT-INECC, 2012, p. 239). Emissions from highly polluted freshwater bodies (WQI < 30), which represent 6% of the Mexican freshwater bodies, would represent about 83% of total emissions from lakes and reservoirs.

According to CNA (2011, p. 73), about 7 Tg of BOD₅ in untreated wastewater is released every year, ending up in superficial waters. It can therefore be estimated that, for each kg BOD₅ released to the environment, 0.19 ± 0.06 kg of CH₄ is emitted by freshwater bodies. This EF (Eq. 3), when divided by a maximum methane capacity (*B*) of 0.6 kg CH₄ kg⁻¹ BOD, gives a methane correction factor (MCF) of 0.30 ± 0.09 (Eq. 3). The calculated MCF is similar to those suggested by the IPCC for poorly managed or overloaded aerobic treatment plants and for anaerobic shallow lagoons, but is higher than MCF reported for lake discharges (IPCC, 2006, 6.3). It should be pointed out that this estimation does not take into account that only part of the released BOD₅ reaches freshwater bodies; nor that the calculation used data from different sources, and is thus potentially subject to error. However, this is a clear indication that high level of pollution (WQI < 30) might result in a greater contribution to methane emissions than previously thought.

Conclusions

Significant correlations were found between water quality indicators and methane emissions, with WQI

being the most strongly correlated with methane emissions. From the correlations established and from the overall WQI previously reported for Mexican lakes and reservoirs, annual methane emissions from freshwater bodies in Mexico were estimated at 1.3 ± 0.4 Tg CH₄ or 33 ± 11 Tg CO₂-equivalent. The results also suggest that the 6% most polluted Mexican aquatic ecosystems would contribute to approximately 77% of the total methane emissions from lakes and reservoirs. The EF of the lakes was also larger than the one estimated previously by the IPCC for lake discharges. Thus, the large volume of untreated wastewater in Mexico results in higher methane emission than previously estimated. As temperature was not a key factor in methane emissions, the results presented here are potentially applicable to other subtropical and tropical regions of the world, with high amounts of BOD₅ released in the environment. On a national scale, these results underline the importance of reducing untreated wastewater discharges, particularly to lakes that are already highly polluted. It is also concluded that methane emissions from freshwater bodies represent a relevant fraction of total national greenhouse gas budget, and should therefore be included in the national emissions inventory.

Acknowledgments This work was financially supported by the ‘Mexican National Council of Science and Technology (CONACYT) and the Ministry of Environment and Natural Resources (SEMARNAT) through project grant No. 23661. Authors Rodrigo Gonzalez-Valencia, Armando Sepulveda-Jauregui, Karla Martinez-Cruz, and Jorge Hoyos-Santillan received grant-aided support from CONACYT (scholarship numbers 266244, 203709, 233369, and 203591, respectively). The authors are thankful to Karina Gutierrez and Alejandro Olvera from the Municipality of Cuautitlan Izcalli. The authors also thank J.M. Islas-Maitret and Adrian Barrios from Bioser, for technical assistance in sampling the tropical lakes.

References

- Alcocer, J. & F. W. Bernal-Brooks, 2010. Limnology in Mexico. *Hydrobiologia* 644: 15–68.
- APHA, 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edn. American Public Health Association, Washington, DC.
- Barrera, G. & I. Wong, 2007. Aspectos sobre la contaminación de las presas. In Arredondo, J. L., G. Diaz & J. Ponce (eds), *Limnología de Presas Mexicanas. Aspectos teóricos y prácticos*. S. A. A. Editor, Mexico, DF: 609–631.
- Bastviken, D., J. Cole, M. Pace & L. Tranvik, 2004. Methane emissions from lakes: dependence of lake characteristics,
- two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles* 18: GB4009.
- Bastviken, D., J. J. Cole, M. L. Pace & M. C. Van de Bogert, 2008. Fates of methane from different lake habitats: connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. *Journal of Geophysical Research – Biogeosciences* 113: G02024.
- Bastviken, D., A. L. Santoro, H. Marotta, L. Q. Pinho, D. F. Calheiros, P. Crill & A. Enrich-Prast, 2010. Methane emissions from Pantanal, South America, during the low water season: toward more comprehensive sampling. *Environmental Science & Technology* 44: 5450–5455.
- Bastviken, D., L. J. Tranvik, J. A. Downing, P. M. Crill & A. Enrich-Prast, 2011. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science* 331: 50.
- Bellido, J. L., E. Peltomaa & A. Ojala, 2011. An urban boreal lake basin as a source of CO₂ and CH₄. *Environmental Pollution* 159: 1649–1659.
- Bolpagni, R., E. Pierobon, D. Longhi, D. Nizzoli, M. Bertoli, M. Tomaselli & P. Viaroli, 2007. Diurnal exchanges of CO₂ and CH₄ across the water–atmosphere interface in a water chestnut meadow (*Trapa natans* L.). *Aquatic Botany* 87: 43–48.
- Carlson, R. E., 1977. Trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography* 22: 361–369.
- Casper, P., S. C. Maberly, G. H. Hall & B. J. Finlay, 2000. Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere. *Biogeochemistry* 49: 1–19.
- Chanton, P. J., G. J. Whiting, J. D. Happell & G. Gerard, 1993. Contrasting rates and diurnal patterns of methane emission from emergent aquatic macrophytes. *Aquatic Botany* 46: 111–128.
- Chen, Y.-H. & R. G. Prinn, 2006. Estimation of atmospheric methane emissions between 1996 and 2001 using a three-dimensional global chemical transport model. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 111: D10307.
- CNA, 2011. Estadísticas del agua en Mexico, edición 2011. SEMARNAT, Mexico.
- Conrad, R., M. Klose & M. Noll, 2009. Functional and structural response of the methanogenic microbial community in rice field soil to temperature change. *Environmental Microbiology* 11: 1844–1853.
- Crill, P. M., K. B. Bartlett, J. O. Wilson, D. I. Sebacher, R. C. Harris, J. M. Melack, S. Macintyre, L. Lesack & L. Smithmorrill, 1988. Tropospheric methane from an Amazonian floodplain lake. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 93: 1564–1570.
- Dacey, J. W. H. & M. J. Klug, 1979. Methane efflux from lake sediments through water lilies. *Science* 203: 1253–1255.
- DelSontro, T., D. F. McGinnis, S. Sokek, I. Ostrovsky & B. Wehrli, 2010. Extreme methane emissions from a Swiss Hydropower Reservoir: contribution from bubbling sediments. *Environmental Science & Technology* 44: 2419–2425.
- DelSontro, T., M. J. Kunz, T. Kemper, A. Wuest, B. Wehrli & D. B. Senn, 2011. Spatial heterogeneity of methane ebullition in a large tropical reservoir. *Environmental Science & Technology* 45: 9866–9873.
- Demarty, M., J. Bastien, A. Tremblay, R. H. Hesslein & R. Gill, 2009. Greenhouse gas emissions from boreal reservoirs in Manitoba and Quebec, Canada, measured with automated systems. *Environmental Science & Technology* 43: 8908–8915.

- Demarty, M., J. Bastien & A. Tremblay, 2011. Annual follow-up of gross diffusive carbon dioxide and methane emissions from a boreal reservoir and two nearby lakes in Quebec, Canada. *Biogeosciences* 8: 41–53.
- dos Santos, M. A., L. P. Rosa, B. Sikar, E. Sikar & E. O. dos Santos, 2006. Gross greenhouse gas fluxes from hydro-power reservoir compared to thermo-power plants. *Energy Policy* 34: 481–488.
- Downing, J. A., Y. T. Prairie, J. J. Cole, C. M. Duarte, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, W. H. McDowell, P. Kortelainen, N. F. Caraco, J. M. Melack & J. J. Middelburg, 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnology and Oceanography* 51: 2388–2397.
- Duan, X., X. Wang, Y. Mu & Z. Ouyang, 2005. Seasonal and diurnal variations in methane emissions from Wuliangsu Lake in arid regions of China. *Atmospheric Environment* 39: 4479–4487.
- Duchemin, E., M. Lucotte & R. Canuel, 1999. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology* 33: 350–357.
- Fernandez, N. & F. Solano, 2005. *Indices de Calidad y de Contaminacion del Agua*. Centro Publicaciones Universidad de Pamplona, Colombia.
- Hutchinson, G. E., 1957. *A Treatise on Limnology, Vol. 1. Geography, Physics and Chemistry*. Wiley, New York.
- Huttunen, J. T., J. Alm, A. Liikanen, S. Juutinen, T. Larmola, T. Hammar, J. Silvola & P. J. Martikainen, 2003. Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere* 52: 609–621.
- IPCC, 2006. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. In Eggleston, H. S., L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara & K. Tanabe (eds), Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. IGES, Japan.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: the physical science basis*. In Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor & H. L. Miller (eds), Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge.
- Juutinen, S., M. Rantakari, P. Kortelainen, J. T. Huttunen, T. Larmola, J. Alm, J. Silvola & P. J. Martikainen, 2009. Methane dynamics in different boreal lake types. *Biogeosciences* 6: 209–223.
- Kemenes, A., B. R. Forsberg & J. M. Melack, 2007. Methane release below a tropical hydroelectric dam. *Geophysical Research Letters* 34: L12809.
- Lampert, W. & U. Sommer, 1997. *The Ecology of Lakes and Streams*. Oxford University Press, New York.
- Lewis, J., 1996. Turbidity-controlled suspended sediment sampling for runoff-event load estimation. *Water Resources Research* 32: 2299–2310.
- Marani, L. & P. C. Alvala, 2007. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. *Atmospheric Environment* 41: 1627–1633.
- O'Connor, F. M., O. Boucher, N. Gedney, C. D. Jones, G. A. Folberth, R. Coppel, P. Friedlingstein, W. J. Collins, J. Chappellaz, J. Ridley & C. E. Johnson, 2010. Possible role of wetlands, permafrost, and methane hydrates in the methane cycle under future climate change: a review. *Reviews of Geophysics* 48: RG4005.
- Ojala, A., J. L. Bellido, T. Tulonen, P. Kankaala & J. Huotari, 2011. Carbon gas fluxes from a brown-water and a clear-water lake in the boreal zone during a summer with extreme rain events. *Limnology and Oceanography* 56: 61–76.
- Ortiz-Llorente, M. J. & M. Alvarez-Cobelas, 2012. Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands. *Atmospheric Environment* 59: 328–337.
- Pavel, A., E. Durisch-Kaiser, S. Balan, S. Radan, S. Sobek & B. Wehrli, 2009. Sources and emission of greenhouse gases in Danube Delta lakes. *Environmental Science and Pollution Research* 16: 86–91.
- R Core Team, 2012. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, <http://www.R-project.org/>.
- Rochette, P. & N. S. Eriksen-Hamel, 2008. Chamber measurements of soil nitrous oxide flux: are absolute values reliable? *Soil Science Society of America Journal* 72: 331–342.
- Rolston, D. E., 1986. Gas Flux. In Klute, A. (ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI: 1103–1119.
- Schrier-Uijl, A. P., A. J. Veraart, P. A. Leffelaar, F. Berendse & E. M. Veenendaal, 2011. Release of CO₂ and CH₄ from lakes and drainage ditches in temperate wetlands. *Biogeochemistry* 102: 265–279.
- Schubert, C. J., T. Diem & W. Eugster, 2012. Methane emissions from a small wind shielded lake determined by eddy covariance, flux chambers, anchored funnels and boundary model calculations: a comparison. *Environmental Science & Technology* 46: 4515–4522.
- Schulz, S., H. Matsuyama & R. Conrad, 1997. Temperature dependence of methane production from different precursors in a profundal sediment (Lake Constance). *FEMS Microbiology Ecology* 22: 207–213.
- SEMARNAT, 2003. Informe de la situacion del medio ambiente en Mexico, 2002. Compendio de estadísticas ambientales, SEMARNAT, Mexico.
- SEMARNAT, 2005. Informe de la situacion del medio ambiente en Mexico, 2005. Compendio de estadísticas ambientales, SEMARNAT, Mexico.
- SEMARNAT-INECC, 2012. Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero. In SEMARNAT-INECC (ed.), *Quinta Comunicacion Nacional ante la Convencion Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climatico*. SEMARNAT, Mexico: 189–246.
- Sobek, S., T. DelSontro, N. Wongfun & B. Wehrli, 2012. Extreme organic carbon burial fuels intense methane bubbling in a temperate reservoir. *Geophysical Research Letters* 39: L01401.
- St Louis, V. L., C. A. Kelly, E. Duchemin, J. W. M. Rudd & D. M. Rosenberg, 2000. Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: a global estimate. *Bioscience* 50: 766–775.
- Striegl, R. G. & C. M. Michmerhuizen, 1998. Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two

- north-central Minnesota lakes. *Limnology and Oceanography* 43: 1519–1529.
- Tranvik, L. J., J. A. Downing, J. B. Cotner, S. A. Loiselle, R. G. Striegl, T. J. Ballatore, P. Dillon, K. Finlay, K. Fortino, L. B. Knoll, P. L. Kortelainen, T. Kutser, S. Larsen, I. Laurion, D. M. Leech, S. L. McCallister, D. M. McKnight, J. M. Melack, E. Overholt, J. A. Porter, Y. Prairie, W. H. Renwick, F. Roland, B. S. Sherman, D. W. Schindler, S. Sobek, A. Tremblay, M. J. Vanni, A. M. Verschoor, E. von Wachenfeldt & G. A. Weyhenmeyer, 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 54: 2298–2314.
- Verma, A., V. Subramanian & R. Ramesh, 2002. Methane emissions from a coastal lagoon: Vembanad Lake, West Coast, India. *Chemosphere* 47: 883–889.
- Walter, K. M., L. C. Smith & F. S. Chapin III, 2007. Methane bubbling from northern lakes: present and future contributions to the global methane budget. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* 365: 1657–1676.
- Whitfield, C. J., J. Aherne & H. M. Baulch, 2011. Controls on greenhouse gas concentrations in polymictic headwater lakes in Ireland. *Science of the Total Environment* 410: 217–225.
- Xing, Y. P., P. Xie, H. Yang, L. Y. Ni, Y. S. Wang & W. H. Tang, 2004. Diel variation of methane fluxes in summer in a eutrophic subtropical lake in China. *Journal of Freshwater Ecology* 19: 639–644.
- Xing, Y. P., P. Xie, H. Yang, L. Y. Ni, Y. S. Wang & K. W. Rong, 2005. Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China. *Atmospheric Environment* 39: 5532–5540.
- Yvon-Durocher, G., J. M. Montoya, G. Woodward, J. I. Jones & M. Trimmer, 2011. Warming increases the proportion of primary production emitted as methane from freshwater mesocosms. *Global Change Biology* 17: 1225–1234.
- Zheng, H., X. Zhao, T. Zhao, F. Chen, W. Xu, X. Duan, X. Wang & Z. Ouyang, 2011. Spatial-temporal variations of methane emissions from the Ertan hydroelectric reservoir in southwest China. *Hydrological Processes* 25: 1391–1396.
- Zhu, R., Y. Liu, H. Xu, T. Huang, J. Sun, E. Ma & L. Sun, 2010. Carbon dioxide and methane fluxes in the littoral zones of two lakes, east Antarctica. *Atmospheric Environment* 44: 304–311.

In Situ Measurement of Dissolved Methane and Carbon Dioxide in Freshwater Ecosystems by Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy

Rodrigo Gonzalez-Valencia,[†] Felipe Magana-Rodriguez,[†] Oscar Gerardo-Nieto,[†] Armando Sepulveda-Jauregui,[‡] Karla Martinez-Cruz,^{†,‡} Katey Walter Anthony,[‡] Doug Baer,[§] and Frederic Thalasso^{*,†,‡}

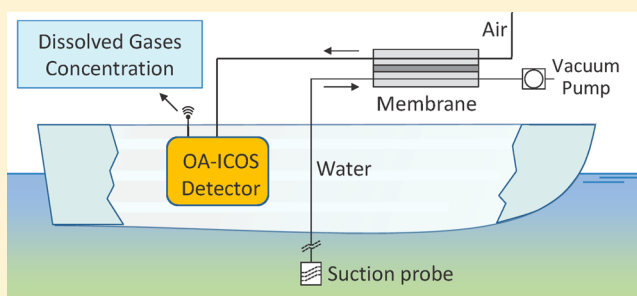
[†]Biotechnology and Bioengineering Department, Cinvestav, Avenida IPN 2508, Mexico City, San Pedro Zacatenco, D.V. 07360, Mexico

[‡]Water and Environmental Research Center, University of Alaska Fairbanks, Fairbanks, Alaska 07360, United States

[§]Los Gatos Research, Inc., Mountain View, California 94041, United States

Supporting Information

ABSTRACT: A novel low-cost method for the combined, real-time, and in situ determination of dissolved methane and carbon dioxide concentrations in freshwater ecosystems was designed and developed. This method is based on the continuous sampling of water from a freshwater ecosystem to a gas/liquid exchange membrane. Dissolved gas is transferred through the membrane to a continuous flow of high purity nitrogen, which is then measured by an off-axis integrated cavity output spectrometer (OA-ICOS). This method, called M-ICOS, was carefully tested in a laboratory and was subsequently applied to four lakes in Mexico and Alaska with contrasting climates, ecologies, and morphologies. The M-ICOS method allowed for the determination of dissolved methane and carbon dioxide concentrations with a frequency of 1 Hz and with a method detection limit of $2.76 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ for methane and $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ for carbon dioxide. These detection limits are below saturated concentrations with respect to the atmosphere and significantly lower than the minimum concentrations previously reported in lakes. The method is easily operable by a single person from a small boat, and the small size of the suction probe allows the determination of dissolved gases with a minimized impact on shallow freshwater ecosystems.



1. INTRODUCTION

Methane (CH_4) is a potent greenhouse gas that contributes about 20% of the warming induced by greenhouse gases.¹ An important fraction of CH_4 emissions comes from natural sources, and it has been estimated that natural ecosystems emit approximately $160 \text{ Tg CH}_4 \text{ yr}^{-1}$.² Within these levels, it is estimated that lakes and reservoirs emit about $92 \text{ Tg CH}_4 \text{ yr}^{-1}$.³

CH_4 emissions from lakes and reservoirs depend on numerous processes involved in biogeochemical carbon cycling. For instance, the balance of CH_4 production by methanogens vs CH_4 oxidation by methanotrophs, two major counteractive processes, strongly control dissolved CH_4 concentrations in lake water.^{4,5} Quantification of the resulting dissolved CH_4 concentration (C_{CH_4}) throughout the water column is an important step in understanding the complexity of CH_4 cycling in freshwater ecosystems. Quantification of C_{CH_4} ultimately allows the quantification of total diffusive CH_4 emissions to the atmosphere^{6,7} or can be used as a pollution indicator.⁸ Overall, C_{CH_4} in lakes ranges usually from 1.00×10^{-8} to $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.⁹ This is more than C_{CH_4} in equilibrium with

atmospheric CH_4 , which varies between 2.6×10^{-9} and $4.00 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.^{10–12}

The determination of dissolved CO_2 (C_{CO_2}) is equally important, even if CO_2 emissions from freshwater ecosystems are often low compared to CH_4 emissions.¹³ CO_2 is a central molecule of the carbon cycle, since it is the product of most biogeochemical processes, both aerobic and anaerobic, and the carbon source of several autotrophic processes, including primary production. Additionally, C_{CO_2} , combined with other parameters, gives valuable information about bioprocesses occurring in an ecosystem. This is, for instance, the case of the respiratory quotient (Rq)¹⁴ and of the ratio between CO_2 and CH_4 concentrations,¹⁵ both being indicators of aerobic/anaerobic processes.

Received: February 26, 2014

Revised: September 10, 2014

Accepted: September 10, 2014

Published: September 10, 2014

Several methods have been used to measure C_{CH_4} and C_{CO_2} since the early 1960s.¹⁶ The main methods that focus on dissolved CH_4 have been listed in detail.¹⁷ Most of these methods are based on water/gas equilibration, followed by gas phase measurement, since gases are often poorly soluble in water; therefore, the water/gas equilibrium favors the latter. Additionally, most gases are easier to detect in the gas phase than dissolved in liquids. After the dissolved gas has been transferred to the gas phase, several detection methods have been used. These include standard gas chromatography,¹⁸ mass spectrometry,¹⁹ and laser based detectors, including tunable diode laser absorption spectroscopy.⁹ Recently, significant advances have been made in the field of in situ quantification of dissolved gases, using underwater mass spectrometers²⁰ and off axis integrated cavity output spectrometers (OA-ICOS).²¹ With the latter, the authors reported the novel application of an underwater OA-ICOS detector for the in situ measurement of dissolved CH_4 concentrations and isotopic compositions in the deep ocean. This method is now commercially available (Los Gatos Research Inc., Mountain View, CA).

These in situ methods represent a major breakthrough in the field and have a strong potential for application in challenging environments, such as the deep ocean. However, these methods are relatively expensive, require a remotely operated vehicle or a large frame, and have a response time of several minutes. In addition, at present, spectroscopic data analysis is performed off-line, not in real time, after the data is transferred to an external computer. Their application to freshwater ecosystems, which present a unique set of challenges, seems difficult in their current configuration. Freshwater ecosystems are often shallow; relatively small; located in remote locations; and morphologically complex, uneven, and variable relative to deep water bodies.²² In such environments, a low-cost, lightweight, low-power, fast-response and simple-to-use detector, operable from a small boat, and based on a miniature probe to avoid environmental perturbation would represent a significant improvement to the previously reported methods. Furthermore, as freshwater ecosystems are subject to high spatial and temporal variations,^{23,24} a high data acquisition rate, short response time, real-time data reporting, and wide dynamic range are additional requirements for correct and detailed appraisals in these diverse and complex ecosystems.

The objective of the present work is to develop and deploy a low-cost in situ detector for the combined measurement of C_{CH_4} and C_{CO_2} , based on an ultraportable OA-ICOS analyzer. As shown hereafter, this method employs a membrane gas/liquid exchange module. It was developed and tested in the laboratory, before field-testing in subtropical (Mexico) and boreal and tundra lakes (Alaska) with contrasting climates, ecologies, and morphologies. We demonstrate high data acquisition frequency and the precision and accuracy of the method.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Detector and Prototype. We used an OA-ICOS ultraportable greenhouse gas analyzer (UGGA, model 915-0011, Los Gatos Research Inc.) to detect and quantify CH_4 , CO_2 , and water vapor. This analyzer is ultraportable (essentially crushproof package and 15 kg weight), battery operated (70 W), and includes an internal vacuum pump for gas sampling, with a characteristic response time (time required to reach steady-state readings) of approximately 8 s. Details on the UGGA are presented in the Supporting Information (SI).

The UGGA was remotely operated and controlled from a tablet computer. The prototype was based on the transfer of the dissolved gases from a water sample to a gas phase, followed by the analysis of the gas phase by the UGGA. With this purpose, the prototype included a continuous flow of CH_4 - and CO_2 -free analytical grade nitrogen (Infra, Mexico or Airgas), controlled by a mass flow controller (GFC17, Aalborg) and a continuous flow of water extracted at the desired depth from the freshwater ecosystems through a vacuum line (Figure 1).

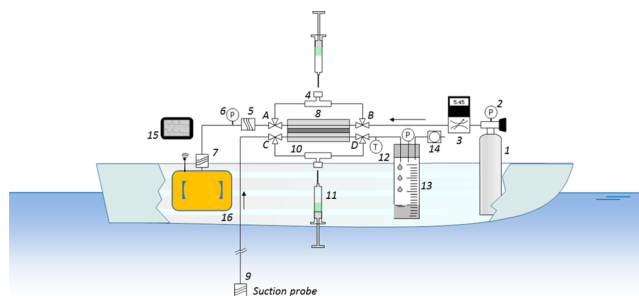


Figure 1. Prototype for dissolved CH_4 and CO_2 concentration measurements: 1. CH_4 free nitrogen; 2. pressure control; 3. mass flow controller; 4. septum port for gas sampling/injection; 5. membrane filter; 6. vacuum control; 7. additional membrane filter; 8. gas/liquid exchange module; 9. water filter; 10. water sampling port; 11. disposable syringe for water sampling and headspace injection; 12. temperature measurement; 13. liquid recollection tank with volume control; 14. portable vacuum pump; 15. tablet remote operation of the detector; 16. Ultraportable greenhouse gas analyzer; A, B, C, D. flow control 3-way valves.

The gas and the liquid crossed at a gas exchange station that will be described below. The liquid flow rate was controlled through a volumetric flask and by the measurement of the time required for the water sample to reach the gas exchange station. Details on the prototype are presented in the SI.

To allow for easy field calibration, the prototype was used with two different modes of operation. The first, headspace equilibration combined with ICOS (H-ICOS), was a discrete sample measurement method, adapted from the traditional gas/liquid equilibration technique. While the water line was continuously operating, a 60 mL water sample from the desired depth was taken with a 60 mL disposable syringe from the water sampling port no. 10 (Figure 1). The sample was evacuated and replaced by a fresh sample. Then, 20 mL of the liquid content of the syringe was evacuated and replaced by CH_4 - and CO_2 -free nitrogen, taken from septum port no. 4. The gas and liquid volumes were recorded, and the syringe was vigorously shaken for 20 s to allow for gas/liquid equilibration. Then, 15 mL of the 20 mL headspace of the syringe was injected in the gas line through port no. 4. The injection of that sample in the gas line caused a peak response (in ppm) of the UGGA that was integrated to determine the headspace CH_4 and CO_2 concentrations, in a way similar to, for instance, standard gas chromatography methods. After injecting the headspace sample in the UGGA, the temperature of the water sample in the syringe was determined, and the dissolved gas concentration in the original water sample was determined according to Henry's law (SI Equations S1 and S2).

The second method, membrane combined with ICOS (M-ICOS), was a continuous measurement method that consisted of a counter flow of CH_4 - and CO_2 -free nitrogen and water continuously extracted by a vacuum pump at the desired depth,

crossing in a Permsselect module (PDMSXA-1000, Medarray Inc.; Figure 1, no. 8). This exchange module was composed of an array of approximately 1250 silicone hollow fibers of 190 μm internal diameter, 55 μm thickness, with a total exchange area of 1000 cm^2 . The water flowed outside of the hollow fibers, inside the module's shell, while the CH_4 - and CO_2 -free nitrogen flowed inside the hollow fibers. Because of diffusive forces, the dissolved CH_4 and CO_2 contained in the water were transferred to the gas phase, where they were detected by the UGGA.

The gas transfer can be described by a diffusion model according to Fick's second law (eq 1), where dM/dt is the mass transfer rate (mol s^{-1}); 1000 is a unit conversion factor from mol L^{-1} to mol m^{-3} ; K is the membrane transfer coefficient (m s^{-1}); A_M is the area of the membrane (m^2); C_w is the dissolved gas concentration in the water sample (CH_4 or CO_2 ; mol L^{-1}); C_g is the gas concentration in the gas phase (mol L^{-1}); and H' is the CH_4 and CO_2 air/water partition coefficient (–), defined from SI eq S2.

$$\frac{dM}{dt} = 1000 \cdot K \cdot A_M \cdot \left(C_w - \frac{C_g}{H'} \right) \quad (1)$$

As shown in the SI, a direct proportionality between C_w and C_g can be established from eq 1, giving eq 2, where α (dimensionless) is the proportionality parameter combining all membrane, gas, and water transfer characteristics (Q_g , K , A_M and H'), for an easier calculation.

$$C_w = C_g \cdot \alpha \quad (2)$$

The parameter α can be determined by measuring first C_w by the H-ICOS method and then, with the same sample, by measuring C_g by the M-ICOS. This can be easily done in the field with actual water samples.

The M-ICOS method is subject to a delay time (t_d) between the time that the sample is actually extracted and the time that it reaches the gas/liquid module, where it is measured. Furthermore, there is an additional response time corresponding to the time required to reach steady-state readings at the UGGA. As will be shown in the Results section, a continuous flow stirred tank reactor (CSTR) model of hydraulic residence time²⁵ describes the hydraulic behavior of the system (eq 3) well, where C_{wm} is the dissolved gas concentration measured in the water (mol L^{-1}) and t_r is the response time of the system, which can be also taken as the hydraulic residence time of the prototype.

$$C_{wm} = C_w \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right) \right] \quad (3)$$

After derivation of eq 3, eq 4 shows that online and real-time measurement of C_w can be obtained, thus avoiding long delay times between samples (see SI for details).

$$C_{w,t} = \frac{dC_{wm,t+t_d}}{dt} \cdot t_r + C_{wm,t+t_d} \quad (4)$$

2.2. Laboratory Testing. The laboratory testing of both H-ICOS and M-ICOS methods is described in detail in the SI. Briefly, we tested the precision and linearity of the UGGA by injecting several CH_4 and CO_2 standards and by determining the signal-to-noise ratio at several gas concentrations. We then tested the H-ICOS concept by establishing the peak response of the UGGA to several volumes and CH_4 and CO_2 concentrations injected in the gas line. Next, synthetic water

samples with a known C_w were prepared in a lab-scale stirred tank reactor (STR) by injecting a continuous flow of standard gases in tap water with strong mixing (800 rpm), until saturation was reached. C_w in these water samples was theoretically established according to Henry's Law (SI eqs S1 and S2). With these water samples, we established the time necessary to reach equilibrium between the water sample and the headspace of the sampling syringe, which is a basic requirement of the H-ICOS method. We also tested the H-ICOS method by comparing the measured C_w to the theoretical concentrations. We used the same samples to test the M-ICOS method. Measurements completed with the M-ICOS method were also compared to the theoretical concentrations, and the parameter α was determined. The t_d and t_r of the M-ICOS method were established by switching between water containing CH_4 and CO_2 , and degassed water using a 3-way valve. These experiments were used to check the developed t_r model (eq 4).

2.3. Field-Testing. In order to validate the method in real case scenarios and to provide a demonstration of how the instrument operates under a range of field conditions, the prototype and both methods were tested in four lakes with contrasting climates, ecologies, and morphologies: (i) a eutrophic subtropical reservoir located in the Mexico metropolitan area (Lake Guadalupe); (ii) a mesotrophic subtropical reservoir located in the same drainage basin as Lake Guadalupe (Lake Llano); (iii) a shallow Alaskan thermokarst lake located in the boreal zone (Lake Goldstream); and (iv) a shallow nonthermokarst Alaskan lake located in the tundra (Lake Otto). Field studies were done in July 2013 (Lake Guadalupe and Lake Llano) and in August 2013 (Lake Otto and Lake Goldstream). In all lakes, C_w profiles were determined by the M-ICOS method after determination of α with the H-ICOS method (see Results and Discussion section). The profile procedure that best worked was as follows: the probe was maintained a few centimeters below the water surface for about 30 s; then the probe was lowered slowly and steadily by hand to the bottom of the lake, where it was maintained for an additional 30 s. A controlled diving speed was maintained, and to know the approximate depth corresponding to each concentration data, the time at each 0.5 m intermediary depths was noted. The diving speed was about 0.6 m min^{-1} . With this procedure, about 100 data were acquired for each m of water column depth. The C_w data were corrected according to eq 4 before being interpreted.

We also measured in each lake the dissolved oxygen (DO) and pH profiles with a multiparametric probe (YSI 556 MP5, YSI, Yellow Springs, OH, in Mexico or Hydrolab Data Sonde, Hach Hydromet, Loveland, CO, in Alaska). Rq, expressed as the ratio between CO_2 production and O_2 consumption (mol mol^{-1})²⁶ was determined according to eq 5,¹⁵ where $C^*_{\text{CO}_2}$ and DO^* are the CO_2 and DO concentration in equilibrium with the atmosphere.

$$\text{Rq} = \frac{C_{\text{CO}_2} - C^*_{\text{CO}_2}}{\text{DO}^* - \text{DO}} \quad (5)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Laboratory Testing. The injection of several standard gases from 2 to 500 ppm of CH_4 and 20 to 1500 ppm of CO_2 in the UGGA showed that the latter did not require further calibration, apart from its original factory calibration. The

UGGA gave a linear response in the entire range tested. The signal-to-noise ratio, measured over 10 min for all standard gases, was 1520 ± 415 for CH_4 and 1803 ± 344 for CO_2 . We tested the peak response of the UGGA to the injection of several CH_4 and CO_2 quantities, which is the core concept of the H-ICOS method. SI Figure S1A shows an example of the UGGA response to the triplicate injection of 5 mL nitrogen, containing 2 ppm of CH_4 , which corresponds to an injected quantity of 4.31×10^{-10} mol. SI Figure S1B indicates the linear response of the UGGA to a range of 8.31×10^{-12} to 1.63×10^{-8} mol CH_4 and to a range of 2.61×10^{-9} to 1.33×10^{-6} mol CO_2 . The linear response of the UGGA for both gases indicated the validity of CH_4 and CO_2 quantification by peak injections. With these results, we estimated the method detection limit (MDL),²⁷ of the H-ICOS method. The minimum CH_4 quantity that was distinguishable from background noise with 99% confidence was 7.63×10^{-12} mol. An example of UGGA response to that CH_4 quantity is shown in inner SI Figure S1A. By using eqs 1 and 2 and under the experimental conditions, this MDL corresponds to a C_{CH_4} of 2.69×10^{-10} mol L^{-1} . This MDL is significantly lower than the range of C_{CH_4} reported in lakes⁹ and about 35 times less than the minimum C_{CH_4} concentration of 1.00×10^{-8} mol L^{-1} among the lowest C_{CH_4} reported.^{11,28,29} This detection limit is also significantly lower than the C_{CH_4} at equilibrium with atmospheric CH_4 , which is 2.80×10^{-9} mol L^{-1} (SI eq S1) at 20 °C and with 1.8 ppm atmospheric CH_4 .³⁰ The same procedure revealed the MDL of C_{CO_2} measurements as 2.39×10^{-7} mol L^{-1} . This MDL is less than the lower range reported in lakes; 1.00×10^{-5} and 1.30×10^{-5} mol L^{-1} .^{31,32} This CO_2 MDL is also significantly lower than the dissolved concentration in equilibrium with atmospheric CO_2 , which is 1.54×10^{-5} mol L^{-1} (SI eq 1) at 20 °C and with 390 ppm atmospheric CO_2 .³⁰ We did not test the maximum C_w that could be measured by the H-ICOS method. According to SI eqs S1 and S2, the volume of headspace injected can be reduced with no theoretical limit in order to avoid the injection of an excessive gas quantity to the UGGA.

The H-ICOS method depends on reaching equilibrium between the water phase and the gaseous headspace in a sampling syringe. The effect of the shaking time on the water/liquid equilibration was determined using water samples prepared in the STR containing known C_{CH_4} and C_{CO_2} . The water samples were gently taken, complemented with CH_4 - and CO_2 -free nitrogen, and vigorously shaken for 0 to 30 s, prior to the headspace injection into the UGGA. SI Figure S2 shows the results obtained, where dissolved gas concentrations are normalized, 1.0 being the final equilibrium concentration. As shown, 10 to 15 s were required to reach equilibrium. According to these results, a shaking time of 20 s was used thereafter as a standard operating procedure.

The H-ICOS method was also tested in the laboratory, under simulated field-conditions; that is, using the prototype and sampling water prepared in the STR, which contained several values of C_w . Figure 2 shows the correlation between the measured and theoretical C_{CH_4} (determined from SI eq 1). A linear response was observed. Similar results were obtained with C_{CO_2} (results not shown). The standard error of the mean (see SI) was estimated to 2.15% for C_{CH_4} and to 1.45% for C_{CO_2} for triplicates.

During the same experiment, the water extracted from the STR was also measured by the M-ICOS method. By comparing the M-ICOS readings with theoretical C_{CH_4} , α was determined

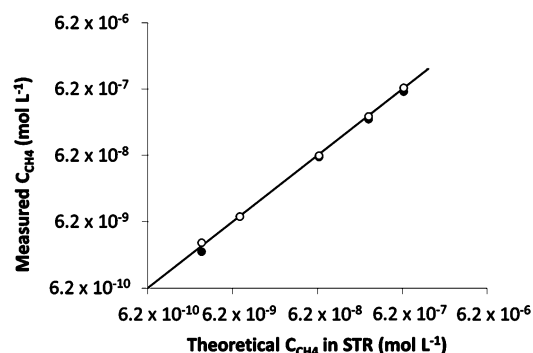


Figure 2. Measured C_{CH_4} by H-ICOS (white dots) and by M-ICOS (black dots) vs. theoretical C_{CH_4} concentration prepared in a stirred tank reactor. Straight line shows the observed correlations (slope = 1).

to be 8.87 ± 0.30 (eq 2). Figure 2 shows the C_{CH_4} determined by the M-ICOS, according to that α . For CO_2 , α was 23.97 ± 1.98 (results not shown). During these M-ICOS determinations, the standard error of the mean was 0.17% for C_{CH_4} and 0.20% for C_{CO_2} for a sampling period of 100 s. Remembering that the parameter α relates the gas concentration read by the UGGA and the actual C_{CH_4} , this allows the determination of the MDL of the M-ICOS method. Assuming a MDL of the UGGA of 1 ppb for CH_4 and 200 ppb for CO_2 , which correspond to 4.19×10^{-11} and 8.41×10^{-9} mol L^{-1} at atmospheric pressure and 20 °C, respectively, the M-ICOS method would have a MDL of 2.76×10^{-10} mol L^{-1} for C_{CH_4} and of 1.50×10^{-7} mol L^{-1} for C_{CO_2} . These MDL are similar to those estimated for the H-ICOS method and are lower than the dissolved concentration in equilibrium with atmospheric CH_4 and CO_2 .

To validate the developed response time model (eq 4), several tests were done with different tubing lengths and different gas and liquid flow rates. SI Figure S3 shows an example of the response of the M-ICOS method to sudden change in water concentrations. The model fitted well the experimental data (R^2 for 10 tests = 0.996 ± 0.004), which allowed, after data processing, the determination of C_w from C_{wm} data, which is a requirement for online measurements.

3.2. Field-Testing. In the field, the H-ICOS and the M-ICOS methods were tested to assess their operability and also to determine the α parameter. The H-ICOS method required approximately 3 min per measurement. Triplicate H-ICOS measurements at the same locations and depths of the Lake Guadalupe gave a standard error of the mean of 3.40% for CH_4 and 2.59% for CO_2 . This error was greater than the error observed during laboratory testing (2.15% and 1.45% for C_{CH_4} and C_{CO_2} , respectively), probably because the water samples were independent and taken from slightly different locations because of boat motion. The M-ICOS readings were compared to the C_{CH_4} and C_{CO_2} measurements completed with the H-ICOS method, in order to determine the α parameter. The α parameter was measured at several depths of each lake to take into account possible differences in temperature and the concentration of dissolved gas. In different lakes and for CH_4 , α ranged from 8.05 to 10.73 with a coefficient of variation (see SI) of 9.4%, whereas for CO_2 , α ranged from 19.17 to 33.11 with a coefficient of variation of 23.5%. These relatively large variations are easily explained by the complexity of α , which depends on Q_g , K , and H' . In turn, K and H' depend on the temperature of the water and the gas phase, with complex heat transfer between them. However, by comparing α measured

within a given lake and maintaining fixed gas and liquid flow rates, the coefficient of variation of α was reduced to 7.9% for CH_4 and 13.9% for CO_2 . In Lake Guadalupe and Lake Llano, which are relatively deep and were thermally stratified, the correlation between α and temperature was tested. No trend was observed, probably because of the relatively small temperature gradient (2.7 °C in both cases). However, for the future application of the method in lakes with high thermal stratification, we advise the determination of α at several depths of the lakes, for potential temperature compensation.

Additionally, t_d and t_r were tested in each lake. This was done by rapidly (about 1–2 s) submerging the probe from the surface, where C_{CH_4} was usually low, to a greater depth, where C_{CH_4} was usually higher. SI Figure S4 shows an example of the field response of the M-ICOS method to sudden change in water concentrations in Lake Guadalupe, as well as C_{CH_4} calculated from eq 4. This strategy allowed the field determination of t_d and t_r . As expected, t_d depended on the length of the tubing and the liquid flow rate, while t_r depended on the gas and liquid flow rates. Little or no effect of tubing length (varying from 6 to 20 m) on t_r was observed. The concentration profiles vs. time were similar to those observed in the laboratory (SI Figure S3) and fitted well the developed model (eq 4). It was observed that both t_d and t_r were stable for fixed gas and liquid flow rates, changing only a few percent over time. From this observation, we decided to determine t_r and t_d only every three C_w profiles. In Lake Goldstream, the diameter of the particulate matter was visually larger than in the other lakes and generated a clogging of the suction probe, i.e. an increase in t_d , during some measurements of the suction probe was observed. In that lake, after each profile, the cleanliness of the probe filter was visually checked, and if dirt had accumulated, t_d was measured before validating the previous profile, or alternatively, the filter was washed and the profile repeated.

The M-ICOS method was tested to determine C_w profiles. Figure 3 shows an example of the triplicate C_{CH_4} and C_{CO_2} profiles that were obtained sequentially in Lake Guadalupe at the same location. The three determinations gave similar profiles, with lower C_{CH_4} and C_{CO_2} concentrations in superficial water than bottom water, as often observed in lakes.^{33–35} A strong C_{CH_4} gradient was observed in Lake Guadalupe between 2.5 and 5 m depth, with an average of $7.57 \times 10^{-5} \pm 7.10 \times$

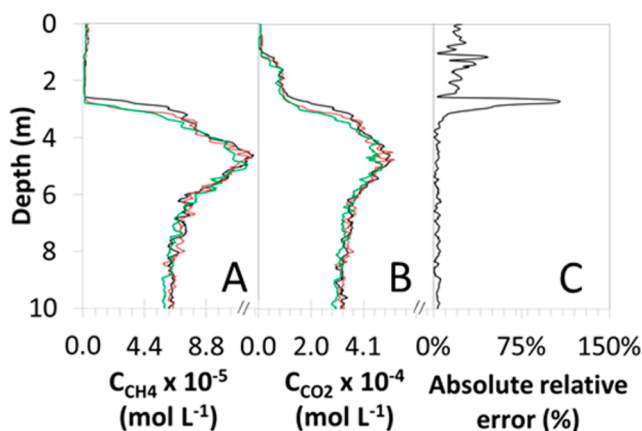


Figure 3. Example of triplicate C_{CH_4} (A) and C_{CO_2} (B) profiles measured in Lake Guadalupe and absolute relative error between triplicate measurements of C_{CH_4} (C).

$10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (mean \pm sd). Above 2.5 m, C_{CH_4} was lower ($1.95 \times 10^{-6} \pm 5.43 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) probably due to a combined effect of atmospheric exchange and the presence of DO, which probably promoted CH_4 oxidation (Figure 4 A). A similar C_{CO_2} gradient was observed between 1.0 to 5.0 m depth. By comparing the three profiles, the arithmetic mean of the relative error (relative difference between measurements done at the same depth) was 11.15% for C_{CH_4} and 8.1% for C_{CO_2} . The error was significantly higher when C_w changed abruptly in the ecosystem. For instance, the mean C_{CH_4} error was 56.7% at depths between 2.5 and 3.3 m (Figure 3C), while it was 5.3% outside that depth range. The latter was attributed to error in depth measurements, and a further improvement of the M-ICOS method would involve the coupling of a depth sensor to the suction probe.

Figure 4 shows the depth profiles for C_{CH_4} and C_{CO_2} in the four lakes. In all lakes, except Lake Otto (Figure 4D), clear C_{CH_4} and C_{CO_2} gradients were observed. The absence of C_{CH_4} and C_{CO_2} gradients in Lake Otto can be explained by the fact that Lake Otto is a shallow nonthermokarst lake, classified as oligotrophic,³⁶ which indicates a low organic carbon input and, therefore, a low methanogenic potential. Additionally, Lake Otto is a lake exposed to constant winds and is therefore well mixed and oxygenated. Contrastingly, steep gradients were observed in Lake Guadalupe (Figure 4A) and in Lake Goldstream (Figure 4C), which receive high carbon input from pollution and thawing permafrost,³⁷ respectively. It is noticeable that Lake Llano (Figure 4B), which is an unpolluted lake in the same drainage basin as Lake Guadalupe, exhibited moderate gradients. Combined with the DO profiles, also shown in Figure 4, it is clear that when C_{CH_4} and C_{CO_2} gradients were observed, the trend was opposite to that of the DO profile, particularly in the oxycline.

These results confirm that the M-ICOS method allowed the determination of high-resolution C_w profiles. To the best of our knowledge, this is the first time a method that allows the determination of combined C_{CH_4} and C_{CO_2} data at a frequency of 1 Hz has been reported. In addition, the M-ICOS, allows the determination of the ratio between both parameters, which is an indication of the major processes involved in carbon cycling. CH_4 is mainly produced by strict anaerobic methanogenesis and consumed by methanotrophy, while CO_2 is a product of both anaerobic and aerobic metabolic processes. Thus, the ratio between C_{CH_4} and C_{CO_2} is an indication of aerobic vs. anaerobic organic carbon utilization. Figure 4 shows the $C_{\text{CH}_4}/C_{\text{CO}_2}$ ratios observed in the four lakes. In Lake Guadalupe and Lake Goldstream (Figures 4A and 4C, respectively), a step gradient was observed, just below the oxycline, while in Lake Llano, a moderate gradient was observed; no gradient was observed in Lake Otto. The M-ICOS method is also a convenient tool for the determination of R_q , which describes the predominance of anaerobic over aerobic metabolism.¹⁵ Figure 4 shows the R_q profiles observed in the water column in the four lakes. No R_q gradient was observed in Lake Otto, while in Lake Llano, a moderate gradient was detected. However, in both lakes, the R_q was significantly lower than 1.0, which is indicative of aerobic processes. In Lake Guadalupe, a clear gradient was observed, and R_q values greater than 1.0 were seen below the oxycline, an indicator of the predominance of anaerobic metabolisms. In Lake Goldstream, the R_q was surprisingly high, with values ranging from 4.0 to 25.4; the higher values were observed in the aerobic epilimnion of the lake, contrarily to what is generally reported.^{15,26,38,39} It should be pointed out that Lake

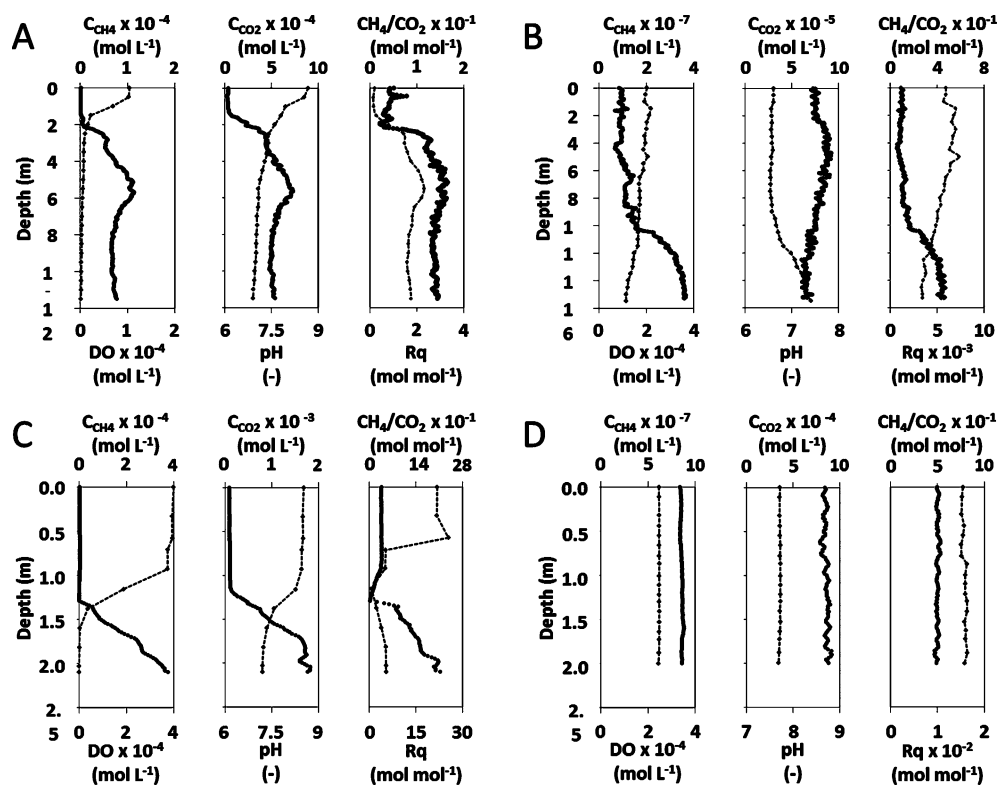


Figure 4. Profiles observed in Lake Guadalupe (A), Lake Llano (B), Lake Goldstream (C) and Lake Otto (D) of C_{CH_4} (black dots), C_{CO_2} (black dots), Dissolved oxygen (dotted line), pH (dotted line), CH_4/CO_2 (black dots), and Respiratory Quotient (dotted line). Note the different y- and x-axis scales among lakes.

Goldstream has been classified as a dystrophic lake (a brown-water yedoma lake with high dissolved organic carbon concentrations),⁴⁰ with high level of CO_2 emissions.⁴¹ In order to obtain high frequency in Rq determinations, a further improvement of the M-ICOS method would require the combination of a high frequency DO sensor and the suction probe.

3.3. Comments and Recommendations. The M-ICOS prototype and method, combined with the H-ICOS method for field calibration, allowed the determination of C_w with a frequency of 1 Hz and with a MDL of $2.76 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ for C_{CH_4} and of $1.50 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ for C_{CO_2} (see SI Table S2 for specifications). These MDL are significantly lower than the minimum concentrations in lakes, as reported in the literature, and than the C_{CH_4} and C_{CO_2} of freshwater in equilibrium with the atmosphere. The small size of the suction probe (6 mm tubing) and the relatively low liquid flow rate required by the method (600 mL min^{-1}) allows for the determination of C_w with a minimized impact on the ecosystem, including shallow freshwater ecosystems, and with an accurate location and depth awareness.

A possible limitation of the method is the requirement of water sampling, making its application difficult at low air temperature (below freezing), when ice formation may be occurring at the waterline exposed to air. The method application in deep aquatic ecosystems could also be a limitation of the method. In the present work, the M-ICOS method was applied up to a maximum depth of 20 m. Its application in deeper ecosystems would increase t_d , which is a direct function of the length of the sampling tubing. Additionally, axial dispersion within the water flow in the sampling tubing would also certainly become important,

resulting in a long t_r . The combined increase in t_d and t_r could be described by a more complex hydraulic residence time model, yielding no theoretical limit to the depth of measurement, despite its practice limitations. The application of the M-ICOS method in oceanographic sciences would present several bottlenecks, compared to the actual state of the art OA-ICOS method.²¹ The first one is undoubtedly a very long delay time of several hours between sampling and measurement for depths greater than 1000 m, assuming the same liquid flow speed as observed in the present work. Compared to the 5 min response time reported,²⁰ these delays are extremely long and may require complex hydraulic flow modeling and an extremely low permeability sampling line. The second bottleneck is the MDL of the M-ICOS method, which is very close to the lower CH_4 concentration range reported in oceans, that is, in the low nmol L^{-1} range.⁷

Several further developments of the M-ICOS method are recommended. First, to couple the suction probe to a depth sensor and a fast DO sensor, which would allow for a more precise measurement of the C_{CH_4} and C_{CO_2} profiles and a high throughput Rq determination. Second, to use other OA-ICOS detectors to determine the dissolved concentration of analytes such as ammonia, nitrous oxide, oxygen and hydrogen sulfide. OA-ICOS detectors for each of these analytes are now commercially available. And third, a very significant advancement would be to combine our design prototype with stable isotope analyzers, currently available to determine even more specifically the turnover dynamics of different metabolically active and linked analytes.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Extended experimental methods and figures. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: (52) 55 57 47 33 20; fax (52) 55 57 47 38 38; e-mail: thalasso@cinvestav.mx; fthalasso@alaska.edu.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript

Notes

The authors declare no competing financial interest

■ ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the financial support of Rodrigo Gonzalez-Valencia (grant no. 266244/219391), Felipe Magana-Rodriguez (grant no. 419562/261800), Oscar Gerardo-Nieto (grant no. 485051/277238), and Karla Martinez-Cruz (grant no. 330197/233369) by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Support for fieldwork in Alaska was provided through DOE DE-SC0006920, NSF OPP no. 1107892, NASA no. NNX11AH20G. We also thank Mr. Joel Salinas and Mr. Efraín Maldonado, SCR Mexico, for their support in the acquisition of the material and equipment.

■ REFERENCES

- (1) Kirschke, S.; Bousquet, P.; Ciais, P.; Saunois, M.; Canadell, J. G.; Dlugokencky, E. J.; Bergamaschi, P.; Bergmann, D.; Blake, D. R.; Bruhwiler, L.; Cameron-Smith, P.; Castaldi, S.; Chevallier, F.; Feng, L.; Fraser, A.; Heimann, M.; Hodson, E. L.; Houweling, S.; Josse, B.; Fraser, P. J.; Krummel, P. B.; Lamarque, J.-F.; Langenfelds, R. L.; Le Quere, C.; Naik, V.; O'Doherty, S.; Palmer, P. I.; Pison, I.; Plummer, D.; Poulter, B.; Prinn, R. G.; Rigny, M.; Ringeval, B.; Santini, M.; Schmidt, M.; Shindell, D. T.; Simpson, I. J.; Spahni, R.; Steele, L. P.; Strode, S. A.; Sudo, K.; Szopa, S.; van der Werf, G. R.; Voulgarakis, A.; van Weele, M.; Weiss, R. F.; Williams, J. E.; Zeng, G. Three decades of global methane sources and sinks. *Nat. Geosci.* **2013**, *6* (10), 813–823.
- (2) Wuebbles, D. J.; Hayhoe, K. Atmospheric methane and global change. *Earth-Sci. Rev.* **2002**, *57* (3–4), 177–210.
- (3) Bastviken, D.; Tranvik, L. J.; Downing, J. A.; Crill, P. M.; Enrich-Prast, A. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science* **2011**, *331* (6013), 50–50.
- (4) Thauer, R. K.; Kaster, A. K.; Seedorf, H.; Buckel, W.; Hedderich, R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. *Nat. Rev. Microbiol.* **2008**, *6* (8), 579–591.
- (5) Tranvik, L. J.; Downing, J. A.; Cotner, J. B.; Loiselle, S. A.; Striegl, R. G.; Ballatore, T. J.; Dillon, P.; Finlay, K.; Fortino, K.; Knoll, L. B.; Kortelainen, P. L.; Kutser, T.; Larsen, S.; Laurion, I.; Leech, D. M.; McCallister, S. L.; McKnight, D. M.; Melack, J. M.; Overholt, E.; Porter, J. A.; Prairie, Y.; Renwick, W. H.; Roland, F.; Sherman, B. S.; Schindler, D. W.; Sobek, S.; Tremblay, A.; Vanni, M. J.; Verschoor, A. M.; von Wachenfeldt, E.; Weyhenmeyer, G. A. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.* **2009**, *54* (6), 2298–2314.
- (6) Kling, G. W.; Kipphut, G. W.; Miller, M. C. The flux of CO₂ and CH₄ from lakes and rivers in arctic Alaska. *Hydrobiologia* **1992**, *240* (1–3), 23–36.
- (7) Reeburgh, W. S. Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (2), 486–513.
- (8) Amos, R. T.; Mayer, K. U.; Bekins, B. A.; Delin, G. N.; Williams, R. L. Use of dissolved and vapor-phase gases to investigate

methanogenic degradation of petroleum hydrocarbon contamination in the subsurface. *Water Resour. Res.* **2005**, *41* (2), W02001.

(9) Sepulveda-Jauregui, A.; Martinez-Cruz, K.; Strohm, A.; Anthony, K. M. W.; Thalasso, F. A new method for field measurement of dissolved methane in water using infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. *Limnol. Oceanogr. Meth.* **2012**, *10*, 560–567.

(10) Duchemin, E.; Lucotte, M.; Canuel, R. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (2), 350–357.

(11) Huttunen, J. T.; Hammar, T.; Alm, J.; Silvola, J.; Martikainen, P. J. Greenhouse gases in non-oxygenated and artificially oxygenated eutrophied lakes during winter stratification. *J. Environ. Qual.* **2001**, *30* (2), 387–394.

(12) Kankaala, P.; Huotari, J.; Peltomaa, E.; Saloranta, T.; Ojala, A. Methanotrophic activity in relation to methane efflux and total heterotrophic bacterial production in a stratified, humic, boreal lake. *Limnol. Oceanogr.* **2006**, *51* (2), 1195–1204.

(13) Soumis, N.; Duchemin, E.; Canuel, R.; Lucotte, M. Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States. *Global Biogeochem. Cycles* **2004**, *18* (3), GB3022.

(14) McNair, J. N.; Gereaux, L. C.; Weinke, A. D.; Sesselmann, M. R.; Kendall, S. T.; Biddanda, B. A. New methods for estimating components of lake metabolism based on free-water dissolved-oxygen dynamics. *Ecol. Model.* **2013**, *263*, 251–263.

(15) Richey, J. E.; Devol, A. H.; Wofsy, S. C.; Victoria, R.; Riberio, M. N. G. Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in amazon river and floodplain waters. *Limnol. Oceanogr.* **1988**, *33* (4), 551–561.

(16) Swinnerton, J. W.; Cheek, C. H.; Linnenbom, V. J. Determination of dissolved gases in aqueous solutions by gas chromatography. *Anal. Chem.* **1962**, *34* (4), 483–485.

(17) Boulart, C.; Connelly, D. P.; Mowlem, M. C. Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels. *Trac-Trend. Anal. Chem.* **2010**, *29* (2), 186–195.

(18) Jahangir, M. M. R.; Johnston, P.; Khalil, M. I.; Grant, J.; Somers, C.; Richards, K. G. Evaluation of headspace equilibration methods for quantifying greenhouse gases in groundwater. *J. Environ. Manage.* **2012**, *111*, 208–212.

(19) Schluter, M.; Gentz, T. Application of membrane inlet mass spectrometry for online and in situ analysis of methane in aquatic environments. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, *19* (10), 1395–1402.

(20) Bell, R. J.; Short, R. T.; Van Amerom, F. H. W.; Byrne, R. H. Calibration of an in situ membrane inlet mass spectrometer for measurements of dissolved gases and volatile organics in seawater. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (23), 8123–8128.

(21) Wankel, S. D.; Huang, Y. W.; Gupta, M.; Provencal, R.; Leen, J. B.; Fahrland, A.; Vidoudez, C.; Girguis, P. R. Characterizing the distribution of methane sources and cycling in the deep sea via in situ stable isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (3), 1478–1486.

(22) Downing, J. A.; Prairie, Y. T.; Cole, J. J.; Duarte, C. M.; Tranvik, L. J.; Striegl, R. G.; McDowell, W. H.; Kortelainen, P.; Caraco, N. F.; Melack, J. M.; Middelburg, J. J. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnol. Oceanogr.* **2006**, *51* (5), 2388–2397.

(23) DelSontro, T.; Kunz, M. J.; Kempster, T.; Wueest, A.; Wehrli, B.; Senn, D. B. Spatial heterogeneity of methane ebullition in a large tropical reservoir. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (23), 9866–9873.

(24) Ortiz-Llorente, M. J.; Alvarez-Cobelas, M. Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands. *Atmos. Environ.* **2012**, *59*, 328–337.

(25) Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*; Prentice-Hall; Upper Saddle River, NJ, 1992.

(26) Hanson, P. C.; Bade, D. L.; Carpenter, S. R.; Kratz, T. K. Lake metabolism: Relationships with dissolved organic carbon and phosphorus. *Limnol. Oceanogr.* **2003**, *48* (3), 1112–1119.

(27) Ripp, J. *Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits*, PUBL-TS-056-96; Wisconsin

Department of Natural Resources: WI, 1996; <http://dnr.wi.gov/regulations/labcert/documents/guidance/-lodguide.pdf>.

(28) Bellido, J. L.; Peltomaa, E.; Ojala, A. An urban boreal lake basin as a source of CO₂ and CH₄. *Environ. Pollut.* **2011**, *159* (6), 1649–1659.

(29) Huttunen, J. T.; Alm, J.; Liikanen, A.; Juutinen, S.; Larmola, T.; Hammar, T.; Silvola, J.; Martikainen, P. J. Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere* **2003**, *52* (3), 609–621.

(30) Stocker, T. F.; Qin, D.; Plattner, G.-K.; Tignor, M.; Allen, S. K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V.; Midgley, P. M., Eds. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: New York, 2013.

(31) Ouellet, A.; Lalonde, K.; Plouhinec, J. B.; Soumis, N.; Lucotte, M.; Gelin, Y. Assessing carbon dynamics in natural and perturbed boreal aquatic systems. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* **2012**, *117* (G3), G03024.

(32) Whitfield, C. J.; Aherne, J.; Baulch, H. M. Controls on greenhouse gas concentrations in polymictic headwater lakes in Ireland. *Sci. Total Environ.* **2011**, *410*, 217–225.

(33) Utsumi, M.; Nojiri, Y.; Nakamura, T.; Nozawa, T.; Otsuki, A.; Takamura, N.; Watanabe, M.; Seki, H. Dynamics of dissolved methane and methane oxidation in dimictic Lake Nojiri during winter. *Limnol. Oceanogr.* **1998**, *43* (1), 10–17.

(34) Lennon, J. T.; Faiia, A. M.; Feng, X. H.; Cottingham, K. L. Relative importance of CO₂ recycling and CH₄ pathways in lake food webs along a dissolved organic carbon gradient. *Limnol. Oceanogr.* **2006**, *51* (4), 1602–1613.

(35) Bastviken, D.; Cole, J. J.; Pace, M. L.; Van de Bogert, M. C. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* **2008**, *113* (G2), G02024.

(36) Skaugstad, C.; Behr, A. *Evaluation of Stocked Waters in Interior Alaska 2007*; Fishery Data Series No. 10-90; Alaska Department of Fish and Game: AK, 2010.

(37) Anthony, K. M. W.; Anthony, P. Constraining spatial variability of methane ebullition seeps in thermokarst lakes using point process models. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* **2013**, *118* (3), 1015–1034.

(38) Cole, J. J.; Pace, M. L.; Carpenter, S. R.; Kitchell, J. F. Persistence of net heterotrophy in lakes during nutrient addition and food web manipulations. *Limnol. Oceanogr.* **2000**, *45* (8), 1718–1730.

(39) Berggren, M.; Lapiere, J. F.; del Giorgio, P. A. Magnitude and regulation of bacterioplankton respiratory quotient across freshwater environmental gradients. *ISME J.* **2012**, *6* (5), 984–993.

(40) Wetzel, R. G. *Limnology: Lake and River Ecosystems*; Elsevier Science: CA, 2001.

(41) Walter, K. M.; Chanton, J. P.; Chapin, F. S.; Schuur, E. A. G.; Zimov, S. A. Methane production and bubble emissions from arctic lakes: Isotopic implications for source pathways and ages. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* **2008**, *113* (G2), G00A08.

Detection of hotspots and rapid determination of methane emissions from landfills via a ground-surface method

R. Gonzalez-Valencia · F. Magana-Rodriguez ·
E. Maldonado · J. Salinas · F. Thalasso

Received: 10 December 2013 / Accepted: 28 October 2014
© Springer International Publishing Switzerland 2014

Abstract We present a method for the rapid determination of methane emissions from landfills based on atmospheric dispersion theory, which suggests that the methane concentration, at a small distance from the soil/atmosphere interface, is proportional to its flux. Thus, after suitable calibration, the determination of methane concentrations close to the ground allows for flux determination in a shorter time than with standard enclosure techniques. This concept was tested using a surface probe in direct contact with the ground. The probe extracts a continuous sample of the air at the probe/ground interface and transports it to a portable methane analyzer. It was observed that stable methane concentrations were measured 30 s after the probe was positioned at the measurement point. These concentrations correlated well with the fluxes measured by standard static chambers. The method was used to determine the fluxes at 217 points within a 90,000 m² landfill. These measurements facilitated mapping of the CH₄ emissions and the localization of hotspots. We conclude

that the method is simple, effective, and relatively quick, compared to existing standard methods.

Keywords Solid waste landfill · Methane flux measurement · Hotspots · Mapping · Methane emissions · Greenhouse gases

Introduction

Landfills have been used as a convenient means to handle domestic and industrial solid wastes at low costs. Within the anaerobic conditions found in landfills, organic wastes are partially converted to landfill gas (LFG), which contains 50 to 70 % of methane (CH₄), 30 to 50 % of carbon dioxide, and trace amounts of nitrogen, hydrogen sulfide, and non-methane hydrocarbons (Schroth et al. 2012). CH₄ emission rates may vary over several orders of magnitude, from 0.4×10^{-3} to 4000 g m⁻² d⁻¹ (Bogner et al. 1997; Czepiel et al. 1996), depending on the age, organic content, and design of the landfill. Globally, it has been estimated that landfills account for 8 to 15 % of anthropogenic CH₄ emissions (USEPA 2006a, b) while Fung et al. (1991) estimated that 40 to 60 megatons of CH₄ are emitted annually.

LFG collection systems have gained general acceptance for several reasons such as government regulations; odor; and health problems, safety, and energy recovery. However, these systems are not fully efficient, and it has been estimated that they capture only between 50 and 90 % of the total LFG produced (Capaccioni

R. Gonzalez-Valencia · F. Magana-Rodriguez ·
F. Thalasso (✉)
Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, Centro de
Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional, Av. IPN, 2508, Colonia San Pedro
Zacatenco, 07360 Mexico DF, Mexico
e-mail: thalasso@cinvestav.mx

E. Maldonado · J. Salinas
Soluciones para el Control de Recursos S.A. de C.V.,
Monterrey, N.L., Mexico

et al. 2011; Themelis and Ulloa 2007). Jung et al. (2011) listed the main technical reasons for the emission of LFG into the atmosphere despite these collection systems. They include cracks, fissures, and the permeability of the landfill covers. Therefore, landfills, with or without LFG collection systems, are an important source of CH₄ emissions that should be mitigated.

In developed countries, landfills are not the primary choice for waste disposal, but in existing landfills, the LFG emissions are reduced through the optimization of the collection systems and improvements in landfill practices (Bogner et al. 2008). In developing countries, landfills are still the primary choice for waste management but efforts for the implementation of cleaner methods are being made (Couth and Trois 2010). In order to meet targets for LFG emission reduction, the International Solid Waste Association (ISWA 2009) stated: “accurate measurements and quantification of greenhouse gas emissions is vital in order to set and monitor realistic reduction targets at all levels.” In order to achieve this target, several methods have been developed to detect and measure CH₄ emissions from landfills, and they can be classified into three groups: (i) above-ground techniques, (ii) below-ground techniques, and (iii) ground-surface enclosure techniques. These methods have been exhaustively described by Bogner et al. (1997) and by Scheutz et al. (2009).

Above-ground techniques are based on measurements of the CH₄ concentration in the air, associated with micrometeorological or mass balance dispersion models, with or without tracer gas. These techniques allow for the determination of global landfill emissions, including those from large landfills; in addition, they can be automatized (McBain et al. 2005) and have no effect on emissions (Lohila et al. 2007). However, these techniques do not identify point sources or hotspots (Babilotte et al. 2010), require expertise (Scheutz et al. 2009), sophisticated instrumentation, and have surface constraints that limit their applications (Bogner et al. 1997).

Below-ground techniques determine vertical fluxes from gas concentrations beneath the surface of the landfill, based on Fick’s Law. These techniques enable the determination of biogeochemical, transport, and oxidation processes (Bogner et al. 1997), but do not detect and localize point sources and are therefore not generally extrapolated to large areas.

Ground-surface enclosure techniques are used for measuring single point fluxes (Rolston 1986). They are based on simple and direct flux measurements, within, for instance, closed chambers. They are inexpensive, simple to deploy, and interpret, and have also been validated for a variety of soils (Dalal et al. 2008). The main limitation of ground-surface methods is that they describe fluxes at specific locations and require a relatively large number of measurements before being statistically representative of global landfill emissions (Spokas et al. 2003). Thus, within reasonable time limits, ground-surface methods do not allow for the quantification of spatial variations from scale point measurements (Abichou et al. 2006), or to detect point sources or hotspots (Borjesson et al. 2000).

Several studies have shown agreement between above-ground and ground-surface methods for estimating landfill emissions (Czepiel et al. 1996; Tregoures et al. 1999; Mosher et al. 1999; Spokas et al. 2006; Lohila et al. 2007). However, in some cases, lack of correlation between these methods has also been reported. This discrepancy has been explained by either strong sources not covered by the static chambers (Borjesson et al. 2000) or by emissions from additional sources to those studied within the landfill area (Spokas et al. 2003).

Complementary to these quantification methods, reconnaissance techniques that allow for the detection of hotspots have also been developed (EA 2010). These techniques are based on the measurement of gas concentration close to the surface of the landfill, facilitating a qualitative appraisal of gas emission. However, according to Abichou et al. (2011), Giani et al. (2002), and Jones and Nedwell (1993), surface air concentration at a fixed and short distance from the soil/atmosphere interface is positively correlated with fluxes. This statement complies with the atmospheric dispersion theory (McRae et al. 1982; Holmes and Morawska 2006) and diffusion theory (Bogner and Spokas 1993). In other words, after proper calibration, flux can be quantified from simple measurements of the gas concentration close to the surface of the landfill. The latter offers a convenient method to rapidly quantify LFG fluxes together with detecting hotspots.

The objective of this study was to develop a method to determine the CH₄ concentration at the ground/atmosphere interface with a surface probe. This surface probing method was calibrated with a standard closed

chamber technique and then tested in a landfill with a LFG collection system.

Materials and methods

Site description and field campaigns

A municipal solid wastes disposal center was selected for field studies. For confidentiality reasons, the exact location of this landfill is not disclosed. This landfill includes a clay cover and a LFG collection system that is used to produce electricity. The studied area of the landfill was approximately 900 m long by 100 m wide, with a total surface area of approximately 90,000 m² of even area, with sparse vegetation. This landfill was located in northeast Mexico, 500 m above sea level, and in a region with dry-warm climate, with a yearly average temperature of 22.3 °C. Two field experiment campaigns were conducted, one in December 2011 and the other in June 2012. The first campaign was dedicated to obtaining flux measurements by static chambers (SC) only, while the second campaign was dedicated to the development of the surface probing method. During both the field campaigns, there was sunny weather and wind conditions <5 m s⁻¹, which are the meteorological conditions recommended by the USEPA for the OTM10 method (USEPA 2006a, b). During the field campaigns, atmospheric temperature, pressure, and wind velocity were measured using a portable weather station (ABH-4225, Reed, Mexico). Details of the landfills and the weather data during the campaigns are listed in Table 1.

CH₄ detectors

CH₄ concentrations were measured using two portable CH₄ detectors (Extech HS-680, Sewerin, Germany)

equipped with a gas sensitive semiconductor and infra-red sensors, with a detection range from 0 ppm to 10 % volume CH₄, and with a lower detection limit of 1 ppm above background. The detectors included an internal vacuum pump with an air flow rate of 50±5 L h⁻¹. The same CH₄ detector was used for both SC and surface probing methods. CH₄ detectors were laboratory calibrated before field studies using CH₄-free air and a 50-ppm CH₄ standard.

Methods description

Static chamber measurements were obtained using semitransparent polyethylene cylinders (volume of 1.09 × 10⁻² m³ and an area in contact to the ground of 5.7 × 10⁻² m²), equipped with a small fan for internal air recirculation. An external and flexible PVC skirt was used to seal the SC to the ground, thus preventing gas exchange with the exterior. Sealing was additionally ensured with two steel chains (0.5 kg each) placed on the skirt, around the SC. The detectors were placed inside the SC. CH₄ concentrations inside the SC were acquired with a 0.1–1 Hz frequency, depending on the emission rate. CH₄ fluxes (*F*, g_{CH₄} m⁻² d⁻¹) were determined from the slope of the gas concentration increase versus time (Eq. 1); where dC/dt is the measured slope of CH₄ concentration in the SC (ppm h⁻¹), *M_w* is the molecular weight of CH₄ (16 g mol⁻¹), *P* is the atmospheric pressure at measurement (atm), *V_{SC}* is the SC volume (1.09 × 10⁻² m³), 24 is the time conversion factor (h to d), *R* is the gas constant (8.2 × 10⁻² atm L mol⁻¹ K⁻¹), *T* is the temperature at measurement (K), *A_{SC}* is the area of the SC in contact with the ground (5.7 × 10⁻² m²), and 1,000 is the conversion factor (mL to L). In the few cases where a non-linear trend was observed, the flux was calculated after Hutchinson and Mosier (1981). In all cases, fluxes were

Table 1 Landfill and experimental conditions

Total area (m ²)	90,000	90,000
Dates	November 14–17, 2011	June 11–13, 2012
Weather	Dry/sunny	Dry/sunny
Air temperature (°C)	17–24	26–31
Atmospheric pressure (MPa)	93.5–94.2	93.2–94.5
Wind speed ^a (m s ⁻¹)	0.9–2.5	2.0–4.5

^a10 cm above ground

calculated using the HMR library (Pedersen 2012) in the R language (R Core Team 2012).

$$F = \frac{dC}{dt} \times \frac{M_w}{R} \times \frac{P}{T} \times \frac{V_{SC}}{A_{SC}} \times \frac{24}{1000} \quad (1)$$

The surface probing method was based on the determination of the surface concentration (C_s), which was expected to be proportional to the flux. These C_s were measured through a surface plastic probe (Sewerin, Germany) in direct contact with the ground and designed to continuously extract air from the ground surface to the detector. This probe, called a “carpet probe” by the manufacturer, was 30 cm long, 25 cm wide (an area of $7.5 \times 10^{-2} \text{ m}^2$), and connected to the detector by means of a 2.50 m long plastic tube. Transport time from the probe to the detector was calculated to be $2.3 \pm 0.3 \text{ s}$, taking into account the inner volume of the plastic tube and the detector flow rate. Transport time was added to response time ($t_{90} < 7 \text{ s}$; Sewerin 2012), which yielded an average device response time of about 9.3 s.

The temporal trend of the C_s measurements, after positioning the carpet probe, was assessed. First, the C_s data were rescaled to C_s' in such a manner that, for a given sampling point, C_s' varied on an adimensional scale from 0 to 1. This was done according to Eq. 2, where $C_{s_{\min}}$ and $C_{s_{\max}}$ are the minimum and maximum measured C_s , respectively.

$$C_s' = \frac{C_s - C_{s_{\min}}}{C_{s_{\max}} - C_{s_{\min}}} \quad (2)$$

The surface probing method is based on a correlation between the C_s and the fluxes. To establish this correlation, both parameters were measured together at 15 locations. In each location, triplicate flux measurements were done with the SC and after each flux replicate, the C_s values were measured, each for 3 min. As described in the results section, stable C_s readings were obtained after 30 s. Thus, the replicate C_s measurements from 30 s to 3 min were averaged and used for correlation with the SC fluxes. C_s and CH_4 fluxes data sets were tested for normality (Shapiro Wilks test) with R language. As detailed in the results section, the fluxes and C_s were not normally distributed, and they were therefore log converted prior to treatment. A Pearson product–moment correlation analysis between

log C_s and log CH_4 fluxes was also performed (R core team 2012).

CH_4 flux mapping

As previously mentioned, the first campaign was dedicated only to flux measurements by the SC. The second campaign was dedicated to the development of the surface probing method. In both cases, a map of CH_4 fluxes was obtained. In order to do this, the landfill area was divided into a regular grid pattern, yielding a total of 112 SC and 217 surface probing points. These numbers were above the values recommended by the Environmental Agency for monitoring landfills with an approximate surface area of $90,000 \text{ m}^2$ (EA 2010). The location at each sampling point was recorded with a global positioning system (GPSmap 76 CSX, Garmin, USA) with an absolute precision of 5 m and a relative precision of 0.85 m. At each measurement point during the first campaign, triplicate fluxes were measured by the SCs. During the second campaign, triplicate C_s measurements were done, at 30, 40, and 50 s after the surface probe was positioned. The C_s data were averaged, log transformed, and used to determine the fluxes from the correlation analysis. Fluxes were interpolated with the Surfer 11.0 software (Golden Software, USA). The selection of the best interpolation method, out of the 10 methods included in the Surfer software, was based on two criteria—the mean absolute error (MAE) and the mean bias error (MBE; Willmott and Matsuura 2006). After selecting the interpolation method, the anisotropy (ratio and angle) of the data set was determined to further minimize the MAE. The interpolation methods provided contour maps and the spatial distribution of the CH_4 fluxes. The total emission from each landfill was obtained by integrating the interpolated fluxes over the spatial distribution (Borjesson et al. 2000).

Results and discussion

Flux measurements and CH_4 mapping by the SCs

Figure 1 shows examples of CH_4 concentration trends in the SCs observed with low, medium, and high fluxes. In most cases, the CH_4 concentration increased linearly, with a correlation coefficient (R^2) > 0.90 . From a total of 112 triplicate flux measurements by the SCs during the first campaign, the R^2 ranged from 0.90 to 0.99 with an

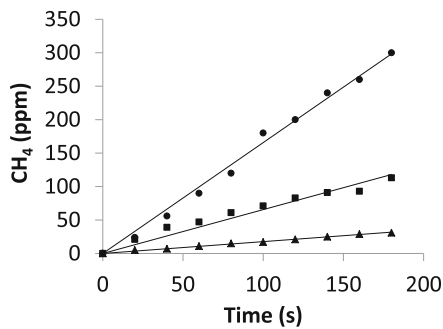


Fig. 1 Example of CH₄ concentration trends in SC during flux measurements

arithmetical mean of 0.96. The coefficients of variation (CV: standard deviation divided by the arithmetic mean of the measurements) of the triplicate flux measurements averaged 36 %. The fluxes were not normally distributed but lognormally distributed. The fluxes ranged from 0.33 to 109 g_{CH₄}m⁻² d⁻¹ with an average of 13±26 g_{CH₄}m⁻² d⁻¹.

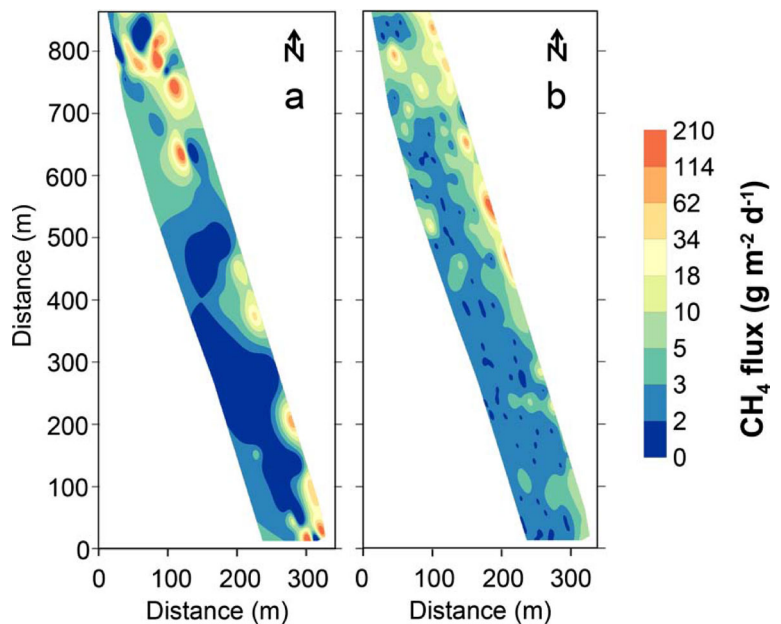
Figure 2a shows the map of the CH₄ fluxes determined by the SCs during the first campaign. This map was obtained by an inverse multiquadratic radial basis function, which was the method that best complied with the selection criteria: a minimum MAE of 16.360 g_{CH₄}m⁻² d⁻¹ and a MBE of 0.123 g_{CH₄}m⁻² d⁻¹. As shown, the northern section of the landfill was observed to emit more CH₄. The SC technique allowed for hotspot localization as well as for the estimation of global CH₄

emission of the landfill section. The global emission was estimated to be 8.1±21.1 g_{CH₄}m⁻² d⁻¹ (arithmetic mean±standard deviation) or 30±77 t ha⁻¹ y⁻¹, with a geometric mean of 3.0±3.4 g_{CH₄}m⁻² d⁻¹ (geometric mean±geometric standard deviation) and a CV of 261 % for the entire landfill. It is worthwhile to mention that the elaboration of the map required two SCs, each operated by two operators over three working days for a total of 96 man-hours.

C_s measurements and surface probing method

The first measurements, made just after the carpet probe was positioned at the measurement point, showed that the *C_s* was changing over time. To assess this time trend, the *C_s* was measured at 17 locations for 120 s, and the CV trend of the *C_s*' was determined (Fig. 3a). It was observed that the CV reached a steady state 30 s after positioning the carpet probe, which indicates that the *C_s* were no more changing over time, in excess of the standard deviation. This time was significantly longer than the response time of the surface probing device (9.3 s) and may be explained by the establishment of equilibrium between the vacuum pump, the carpet probe, the ground, and the atmosphere. Based on the sampling gas flow rate and the surface of the carpet probe, the specific sampling rate was about 650 L m⁻² h⁻¹, which indicates that the air sampled

Fig. 2 CH₄ flux maps determined from **a** SC method and **b** surface probing method in northeast Mexico



was not only coming from the space between the ground and the carpet probe but also from the edge of the carpet probe, at ground level. To confirm that the C_s reached a steady state after 30 s, the C_s was measured in one location for 1.3 h. Figure 3b shows that no time trend was perceptible over such a long period of time. This suggests that measurements done after 30 s were not the result of a transient state and that there was no exhausting effect such as the draining of CH_4 absorbed in the superficial layer of the ground. From these results, it was decided to measure the C_s at each location of the landfill, 30, 40, and 50 s after the surface probe was positioned and averaged.

Figure 4 shows the Pearson product–moment correlation between the fluxes and the C_s measurements, including the main statistical parameters. As observed, a linear correlation between Log F and Log C_s was observed. These results confirm that the C_s can be used to measure fluxes. Log C_s were then used to estimate log fluxes in 217 points and interpolate them, as previously done with the SC method. Figure 2b shows the map obtained. Similar to the map elaborated from the SC measurements (Fig. 2a), this map was elaborated by an inverse multiquadratic radial basis function, which was the method that best complied with the selection criteria: a minimum MAE of $0.242 \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ and a

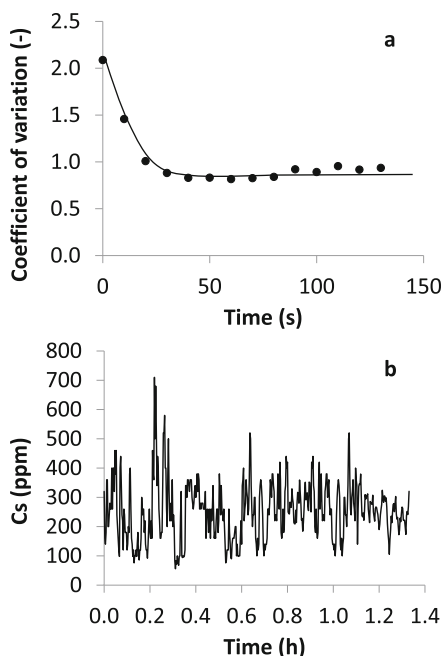


Fig. 3 a CV trend of C_s ' measured in 17 locations over 120 s measurements and b example of long-term trend of C_s

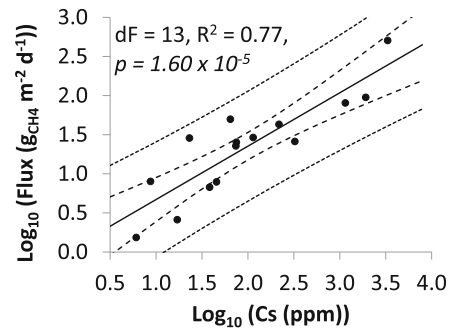


Fig. 4 Correlation between log C_s and log F. Degrees of freedom (df), coefficient of determination (R^2), and p value

MBE of $-0.003 \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Figure 2b shows that the surface probing method also allowed for hotspot localization, seen to be more concentrated in the northeast section of the landfill, as well as the determination of the global CH_4 emission of the landfill section. This global emission was estimated to be $5.6 \pm 10.6 \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$, or $21 \pm 39 \text{ t ha}^{-1} \text{y}^{-1}$, with a geometric mean of $3.6 \pm 2.3 \text{ g}_{\text{CH}_4} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$, and a CV of 187 % for the landfill. This global emission is not significantly different to the global emission that was estimated from the SC map. Map 2b shows a higher resolution than map 2a mostly because the map was elaborated with more data. It should be stated that the elaboration of map 2b required the work of two operators for over 6 h for a total of 12 man-hours, lower than the workload required for the SC method. Indeed, the SC technique required 96 man-hours to establish map 2a.

During the field application of the surface probing method, the C_s was continuously measured, even between the measurement points. These continuous measurements allowed for direct feedback during the field work, which is of great value in order to localize hotspots. In an attempt to reduce the measurement time, the correlation between the instantaneous C_s and fluxes was tested in the 17 locations used to establish the correlation shown in Fig. 4. The correlation failed, indicating that a stabilization time of about 30 s is required after positioning the carpet probe, and that shorter times did not give results with high confidence.

Conclusions

The surface probing method presented here allowed for the quantification of CH_4 emissions from a landfill with an LFG collection system. After proper calibration with a standard SC method, which required a workload of

approximately 6 man-hours, the surface probing facilitated the identification of hotspots and the determination of total CH₄ emissions, with an additional workload of about 0.6 man-hour per hectare. This method does not require complex or expensive equipment, since a simple and affordable portable CH₄ analyzer with a sensitivity of 1 ppm is adequate. To ensure the correct operation of the method, the design of the carpet probe, which is the most sensitive piece of equipment, must guarantee a correct interface between the detector and the ground/atmosphere interface. The information generated by this technique is of potential interest to landfill operators, because it estimates where, and to what extent, the CH₄ emission occurs, thus allowing for potential mitigation actions.

Acknowledgments This work was financially supported by the “Mexican National Council of Science and Technology (CONACYT)” through project grant No. 23661. Rodrigo Gonzalez-Valencia and Felipe Magana-Rodriguez received grant-aided support from CONACYT (scholarship numbers 266244 and 419562). The authors are thankful to Gustavo Varela, Mario Maldonado, German Salinas, and Carlos Quiroga from “Soluciones para el Control de Recursos (SCR),” for the technical assistance during the sampling campaigns. The authors are thankful to Victoria T. Velazquez Martinez, Juan Corona, Joel Alba, and David E. Flores-Rojas for their technical support.

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Abichou, T., Powelson, D., Chanton, J., Escoriaza, S., & Stern, J. (2006). Characterization of methane flux and oxidation at a solid waste landfill. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 132(2), 220–228. doi:10.1061/(asce)0733-9372(2006)132:2(220).
- Abichou, T., Clark, J., & Chanton, J. (2011). Reporting central tendencies of chamber measured surface emission and oxidation. *Waste Management*, 31(5), 1002–1008. doi:10.1016/j.wasman.2010.09.014.
- Babilotte, A., Lagier, T., Fiani, E., & Taramini, V. (2010). Fugitive methane emissions from landfills: field comparison of five methods on a French landfill. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 136(8), 777–784. doi:10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000260.
- Bogner, J., & Spokas, K. (1993). Landfill CH₄: rates, fates, and role in global carbon cycle. *Chemosphere*, 26(1–4), 369–386. doi:10.1016/0045-6535(93)90432-5.
- Bogner, J., Meadows, M., & Czepiel, P. (1997). Fluxes of methane between landfills and the atmosphere: natural and engineered controls. *Soil Use and Management*, 13(4), 268–277. doi:10.1111/j.1475-2743.1997.tb00598.x.
- Bogner, J., Pipatti, R., Hashimoto, S., Diaz, C., Mareckova, K., Diaz, L., et al. (2008). Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: conclusions and strategies from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) fourth assessment report. Working Group III (mitigation). *Waste Management & Research*, 26(1), 11–32. doi:10.1177/0734242x07088433.
- Borjesson, G., Danielsson, A., & Svensson, B. H. (2000). Methane fluxes from a Swedish landfill determined by geostatistical treatment of static chamber measurements. *Environmental Science & Technology*, 34(18), 4044–4050. doi:10.1021/es991350s.
- Capaccioni, B., Caramiello, C., Tatano, F., & Viscione, A. (2011). Effects of a temporary HDPE cover on landfill gas emissions: multiyear evaluation with the static chamber approach at an Italian landfill. *Waste Management*, 31(5), 956–965. doi:10.1016/j.wasman.2010.10.004.
- Couth, R., & Trois, C. (2010). Carbon emissions reduction strategies in Africa from improved waste management: a review. *Waste Management*, 30(11), 2336–2346. doi:10.1016/j.wasman.2010.04.013.
- Czepiel, P. M., Mosher, B., Harriss, R. C., Shorter, J. H., McManus, J. B., Kolb, C. E., et al. (1996). Landfill methane emissions measured by enclosure and atmospheric tracer methods. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101(D11), 16711–16719. doi:10.1029/96jd00864.
- Dalal, R. C., Allen, D. E., Livesley, S. J., & Richards, G. (2008). Magnitude and biophysical regulators of methane emission and consumption in the Australian agricultural, forest, and submerged landscapes: a review. *Plant and Soil*, 309(1–2), 43–76. doi:10.1007/s11104-007-9446-7.
- EA. (2010). *Guidance on monitoring landfill gas surface emissions*. United Kingdom: Environment Agency.
- Fung, I., John, J., Lerner, J., Matthews, E., Prather, M., Steele, L. P., et al. (1991). 3-dimensional model synthesis of the global methane cycle. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96(D7), 13033–13065.
- Giani, L., Bredenkamp, J., & Eden, I. (2002). Temporal and spatial variability of the CH₄ dynamics of landfill cover soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde*, 165(2), 205–210. doi:10.1002/1522-2624(200204)165:2<205::aid-jpln205>3.0.co;2-t.
- Holmes, N. S., & Morawska, L. (2006). A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: an overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment*, 40(30), 5902–5928.
- Hutchinson, G. L., & Mosier, A. R. (1981). Improved soil cover method for field measurement of nitrous oxide fluxes. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 311–316.
- ISWA. (2009). Waste and climate change, ISWA White paper. International Solid Waste Association. http://www.iswa.org/fileadmin/user_upload/_temp_/WEB_ISWA_White_paper.pdf. Accessed 13 November 2013.
- Jones, H. A., & Nedwell, D. B. (1993). Methane emission and methane oxidation in land-fill cover soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 102(3–4), 185–195. doi:10.1111/j.1574-6968.1993.tb05809.x.

- Jung, Y., Imhoff, P. T., Augenstein, D., & Yazdani, R. (2011). Mitigating methane emissions and air intrusion in heterogeneous landfills with a high permeability layer. *Waste Management*, *31*(5), 1049–1058. doi:10.1016/j.wasman.2010.08.025.
- Lohila, A., Laurila, T., Tuovinen, J.-P., Aurela, M., Hatakka, J., Thum, T., et al. (2007). Micrometeorological measurements of methane and carbon dioxide fluxes at a municipal landfill. *Environmental Science & Technology*, *41*(8), 2717–2722. doi:10.1021/es061631h.
- McBain, M. C., Warland, J. S., McBride, R. A., & Wagner-Riddle, C. (2005). Micrometeorological measurements of N₂O and CH₄ emissions from a municipal solid waste landfill. *Waste Management & Research*, *23*(5), 409–419. doi:10.1177/0734242x05057253.
- McRae, G. J., Goodin, W. R., & Seinfeld, J. H. (1982). Numerical-solution of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flows. *Journal of Computational Physics*, *45*(1), 1–42. doi:10.1016/0021-9991(82)90101-2.
- Mosher, B. W., Czepiel, P. M., Harriss, R. C., Shorter, J. H., Kolb, C. E., McManus, J. B., et al. (1999). Methane emissions at nine landfill sites in the northeastern United States. *Environmental Science & Technology*, *33*(12), 2088–2094. doi:10.1021/es981044z.
- Pedersen, A. R. (2012). HMR: Flux estimation with static chamber data. R package version 0.3.1. <http://CRAN.R-project.org/package=HMR>. Accessed 5 May 2013.
- R Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. <http://www.R-project.org/>. Accessed 5 February 2013.
- Rolston, D. E. (1986). Gas Flux. *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods, sssabookseries* (methodsofsoilan1), 1103–1119, doi:10.2136/sssabookser5.1.2ed.c47.
- Scheutz, C., Kjeldsen, P., Bogner, J. E., De Visscher, A., Gebert, J., Hilger, H. A., et al. (2009). Microbial methane oxidation processes and technologies for mitigation of landfill gas emissions. *Waste Management & Research*, *27*(5), 409–455. doi:10.1177/0734242x09339325.
- Schroth, M. H., Eugster, W., Gomez, K. E., Gonzalez-Gil, G., Niklaus, P. A., & Oester, P. (2012). Above- and below-ground methane fluxes and methanotrophic activity in a landfill-cover soil. *Waste Management*, *32*(5), 879–889. doi:10.1016/j.wasman.2011.11.303.
- Sewerin (2012). User's Manual EX-TEC HS 680 / 660 / 650 / 610. New Jersey.
- Spokas, K., Graff, C., Morcet, M., & Aran, C. (2003). Implications of the spatial variability of landfill emission rates on geospatial analyses. *Waste Management*, *23*(7), 599–607. doi:10.1016/s0956-053x(03)00102-8.
- Spokas, K., Bogner, J., Chanton, J. P., Morcet, M., Aran, C., Graff, C., et al. (2006). Methane mass balance at three landfill sites: what is the efficiency of capture by gas collection systems? *Waste Management*, *26*(5), 516–525. doi:10.1016/j.wasman.2005.07.021.
- Themelis, N. J., & Ulloa, P. A. (2007). Methane generation in landfills. *Renewable Energy*, *32*(7), 1243–1257. doi:10.1016/j.renene.2006.04.020.
- Tregoures, A., Beneito, A., Berne, P., Gonze, M. A., Sabroux, J. C., Savanne, D., et al. (1999). Comparison of seven methods for measuring methane flux at a municipal solid waste landfill site. *Waste Management & Research*, *17*(6), 453–458. doi:10.1034/j.1399-3070.1999.00065.x.
- USEPA (2006). Global Anthropogenic Non-CO₂ Greenhouse Gas Emissions: 1990–2020. Report. United States Environmental Protection Agency. EPA-430-R-06-003. <http://www.epa.gov/climatechange/EPAactivities/economics/nonco2projections.html>. Accessed 8 November 2013.
- USEPA (2006). Other Test Method 10 (OTM 10) - Optical Remote Sensing for Emission Characterization from Non-point Sources. Other Method. United States Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ttnemc01/prelim.html>. Accessed 13 November 2013.
- Willmott, C. J., & Matsuura, K. (2006). On the use of dimensioned measures of error to evaluate the performance of spatial interpolators. *International Journal of Geographical Information Science*, *20*(1), 89–102. doi:10.1080/13658810500286976.