

Phát triển thiết bị lấy mẫu và đo khí tự động nhằm khảo sát khí hiệu ứng nhà kính methane trên bề mặt nước-không khí tại kênh rạch

- Trần Thị Như Trang
- Nguyễn Thành Đức
- Đỗ Minh Huy
- Triệu Quốc An
- Trần Hoàng Đạt
- Trần Đức Việt
- Mai Trọng Nghĩa

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
Email: nhutrang@hcmus.edu.vn

(Bài nhận ngày 20 tháng 03 năm 2017, nhận đăng ngày 17 tháng 05 năm 2017)

TÓM TẮT

Methane (CH_4) sinh ra từ môi trường thủy sinh được xem như là một trong các nguồn sinh khí hiệu ứng nhà kính quan trọng đóng góp đáng kể vào sự ấm lên toàn cầu. Để giám sát một cách liên tục, lâu dài dòng khí methane thoát ra từ môi trường nước kênh rạch tại thành phố, một hệ thống lấy mẫu và đo tự động sử dụng buồng nổi tích hợp cảm biến methane (Automated Floating Chamber integrated Methane Sensor – AFCMS) đã được chế tạo với các bản mạch điều khiển và

Từ khóa: CH_4 , khí hiệu ứng nhà kính, buồng nổi, AFC

MỞ ĐẦU

Trong chu trình carbon tự nhiên, các khí nhà kính carbon dioxide (CO_2) và methane (CH_4) chủ yếu có nguồn gốc từ hệ thủy sinh tự nhiên (hồ, sông, cửa sông, vùng đầm lầy), từ các hệ sinh thái trên cạn (rừng, đất) trong đó CH_4 là khí nhà kính, đóng góp đáng kể vào sự ấm lên toàn cầu do tính chất bức xạ của nó trong việc hấp thụ và phát ra bức xạ trong phạm vi hồng ngoại nhiệt. Thế năng gây hiệu ứng nhà kính của CH_4 mạnh hơn 23 lần so với CO_2 tính theo chu kỳ 100 năm [1] do đó lượng CH_4 sinh ra có thể thấp hơn so với CO_2 tính về lượng C, nhưng vì tính chất gây hiệu ứng nhà kính mạnh hơn CO_2 , nên lượng nhỏ CH_4 thải cũng

PIC datalogger với chi phí thấp hơn so với khi chế tạo tại nước ngoài. Buồng nổi tích hợp cảm biến methane (Panterra, Neodym Technologies, Canada) hoạt động tốt không chỉ ở bề mặt nước yên tĩnh mà ngay cả bề mặt nước có tàu thuyền qua lại thường xuyên phù hợp với hệ thống kênh rạch của thành phố. Cảm biến (ký hiệu 1501-1) có LOD = 0,45 ppm và độ tuyến tính cao trong khoảng từ 2 đến 30 ppm với $R^2 = 0,9947$ thích hợp cho việc khảo sát sự phát thải methane trên kênh rạch tại thành phố.

có thể tăng hiệu ứng nhà kính. Các quá trình này bị ảnh hưởng trực tiếp bởi các điều kiện thủy văn như nhiệt độ, áp suất, thủy triều ... [2, 3]. Hơn nữa, với bản chất lượng CH_4 sinh ra từ lớp trầm tích kỵ khí có nguy cơ tỷ lệ thuận với nhiệt độ [4, 5] thì việc khảo sát sự phát thải của khí CH_4 từ lớp trầm tích của hệ thống sông ngòi, kênh rạch, các hồ càng trở nên cấp thiết trong bối cảnh nóng lên của khí hậu toàn cầu.

CH_4 phát thải từ hồ nhiệt đới chiếm 58–400 % so với môi trường phương bắc và ôn đới, nhưng có ít các thực nghiệm đo lường CH_4 ở các hồ nhiệt đới [6]. Có nhiều nghiên cứu liên quan đến dòng

khí thải CH₄ từ môi trường thủy sinh khác nhau: biển, hồ tự nhiên, đồng lúa, hồ thủy điện nhưng chỉ có một vài nghiên cứu xem xét sự biến đổi khí thải CH₄ theo thời gian và không gian từ bề mặt nước.

Ngày nay các thiết bị đo lường ngày càng phát triển với độ chính xác tốt hơn, vận hành tự động với chi phí thấp hơn và đặc biệt phân giải cao theo sự biến đổi thời gian và không gian. Tuy nhiên, trên thế giới, các nghiên cứu theo dõi những khí hiệu ứng nhà kính CH₄ có dữ liệu khá rời rạc và không thống nhất về phương pháp. Nhóm tác giả *Biswas et al.* [7] nghiên cứu dòng khí CH₄ thải ra từ trầm tích rừng ngập mặn ở vùng đới bờ Hooghly Malta ở Ấn Độ bằng cách xác định nồng độ CH₄ hoà tan trong nước, sau đó tính toán dòng khí CH₄ với hệ số k tính từ tốc độ gió. Phương pháp này có nhược điểm là phải sử dụng HgCl₂ để cố định mẫu CH₄ và mô hình tính hệ số k tính từ tốc độ gió chỉ được khuyến cáo sử dụng ở vùng nước mở (open water). Vì tốc độ gió thay đổi thường xuyên và phụ thuộc nhiều vào địa hình nên kết quả của nghiên cứu này có độ tin cậy thấp và rất khó để sử dụng đối chiếu. Cùng hướng nghiên cứu này, nhóm tác giả *Allen et al.* [8] sử dụng phương pháp buồng nổi (Floating chamber – FC) để xác định dòng khí CH₄ thải ra từ trầm tích của rừng ngập mặn ở Úc. Kết quả nghiên cứu ở đây cho thấy lượng CH₄ thải ra thay đổi theo mùa, trung bình từ 3 µg CH₄ m⁻² h⁻¹ đến 17.37 mg CH₄ m⁻² h⁻¹, tương đương với 98% đương lượng C-CO₂ (C gây hiệu ứng nhà kính). Ngoài ra, các nghiên cứu sự phát thải khí CO₂/CH₄ tại sông ngòi, cửa sông, hồ cho thấy hàm lượng khí thoát ra cũng không đồng nhất và phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính môi trường nước, bùn lắng. Theo báo cáo của EPA (2010) [9] cho thấy ước tính lượng khí CH₄ thoát ra từ sông ngòi khoảng 1,3–2,3 Tg CH₄/năm.

Các khí CH₄ và CO₂ từ trầm tích dưới mặt nước sẽ thoát vào không khí qua ba dòng chính: dòng khuếch tán (diffusion), dòng bong bóng (ebullition) và dòng thực vật (aquatic vegetation)

[10-14]. Một số nhà khoa học đã sử dụng kỹ thuật đo vi khí hậu (micrometeorological techniques) như Eddy covariance tower để đo dòng khí CH₄ và CO₂ thải ra [15]. Phương pháp này kết hợp việc đo tốc độ, hướng gió và đo nồng độ khí trong khí quyển để tính toán sự phát thải của khí hiệu ứng nhà kính. Do không gian di chuyển của khối khí khá lớn nên việc xác định nguồn gốc của các khối khí CH₄ và CO₂ của phương pháp này khá thấp. Phổ biến nhất hiện nay vẫn là phương pháp sử dụng buồng nổi do chi phí thấp, kỹ thuật đơn giản, dễ dàng di chuyển [16, 17]. Kỹ thuật này cho phép xác định tốt nguồn gốc của mẫu khí tích tụ trong FC. Trong phương pháp này, một buồng nổi (thau nước úp ngược) được đặt trực tiếp trên mặt bùn hoặc nước, mép của buồng nổi sẽ chìm trong bùn hoặc nước khoảng 2,5–3 cm để đảm bảo kín khí. Khí thoát ra từ bùn hay mặt nước sẽ được tích góp trong buồng nổi và nồng độ của nó sẽ thay đổi theo thời gian. Mẫu khí trong buồng nổi sẽ được lấy sau một thời gian xác định tùy vào đối tượng khí và độ nhạy của phương pháp phân tích. Từ kết quả trong phòng thí nghiệm, lưu lượng dòng khí được tính toán theo công thức như sau (1):

$$F = \frac{(C_t - C_0) \times P \times V}{R \times T \times A \times \Delta t} \quad (1)$$

Với F (mmol m⁻² h⁻¹) là tốc độ dòng khí thoát ra từ bùn hoặc từ nước đi vào không khí; C_t và C₀ (ppmv - µmol khí trên mỗi mol không khí) là nồng độ khí trong buồng nổi sau thời gian t và ở thời gian bắt đầu đặt buồng nổi; P là áp suất khí quyển (atm); V (L) là thể tích buồng nổi; R là hằng số khí chuẩn (82,0562 mL atm K⁻¹ mol⁻¹); T (°K) nhiệt độ trung bình trong thời gian đặt buồng nổi; A (m²) là diện tích che phủ mặt bùn hoặc nước của buồng nổi; Δt (h) là thời gian đặt buồng nổi.

Tuy là phương pháp phổ biến, nhưng phương pháp FC này đòi hỏi nhiều nhân lực nếu muốn kết quả đo tốc độ dòng khí theo thời gian, thí dụ: theo giờ trong ngày, theo mùa, theo thủy triều... chưa

kể phải đặt nhiều FC ở nhiều nơi để có thể theo dõi dòng khí thoát ra từ nhiều điểm.

Để giải quyết vấn đề này, một hệ thống lấy mẫu tự động (Automated Flux Chamber – AFC) đã được phát triển cho phép hỗ trợ các nhà khoa học có thể sử dụng phương pháp FC một cách dễ dàng. Bên cạnh việc lấy mẫu tự động, thiết bị này còn cho phép người dùng kết nối với các loại cảm biến khác nhau như cảm biến đo nhiệt độ, áp suất, nồng độ khí CO₂, CH₄ ...[18]. Hệ thống tự động hóa này được thiết kế với chi phí thấp và sử dụng mã nguồn mở (chi tiết thiết kế điện tử và phần mềm có thể download tại <ftp://ftp.geo.su.se/ducnguyen/outgoing>) giúp cho các nhà khoa học tự chế tạo thiết bị này để phục vụ mục đích nghiên cứu.

Hiện tại, ở Việt Nam chưa có thiết bị có thể đáp ứng yêu cầu của nghiên cứu khí thải nhà kính từ bề mặt nước hoặc đất. Từ yêu cầu thực tiễn và kinh nghiệm chế tạo thiết bị đo tự động, chúng tôi đã phát triển thiết bị lấy mẫu và đo khí methane tự động sử dụng phương pháp buồng nổi đáp ứng cho môi trường làm việc nóng ẩm tại Việt Nam. Ưu điểm của thiết bị là giá thành rẻ nhưng vẫn thực hiện các phép đo với độ tin cậy cao. Đây là bước khởi đầu quan trọng cho một hướng nghiên cứu về đo lường khí nhà kính tại Việt Nam bằng thiết bị được chế tạo và lắp đặt theo yêu cầu cụ thể của nơi cần khảo sát.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất

Khí chuẩn CH₄ 2 % ± 0,02 tương đương với 20000 ± 200 ppmv của Air Liquide – DO No: SD01178221

Dung dịch NaCl bão hòa: hòa tan khoảng 110 g bột NaCl rắn tinh vào 250 mL nước cất, khuấy cho đến khi dung dịch không còn hòa tan thêm được nữa .

Các loại syringe: 100 µL (hãng Agilent), 5 mL (hãng Agilent), 30 mL (nhựa) và 60 mL(nhựa).

Vial 20 mL có septum bằng silicone có lót teflon (Vertical).

Thiết bị và dụng cụ

Cảm biến methane là cảm biến oxide kim loại bán dẫn (PN-SM-GMT-A040A-W20A-05-R0-S0-E1-X0-I2-P0-L2-J1-Z0, Panterra, Neodym Technologies, Canada). Cảm biến được nhà sản xuất hiệu chỉnh với khoảng tuyến tính đầu ra từ tín hiệu analog từ 0,1–5 vdc tương đương với khoảng làm việc 0 – 1000 ppmv. Độ phân giải của cảm biến là 5mV với độ chính xác ± 5ppm. Thời gian đáp ứng và phục hồi của cảm biến tương ứng là 4–10s và 10–20s. Cảm biến hoạt động được trong điều kiện độ ẩm tương đối cao 10–95% và được gắn trong buồng nổi để đo dòng khí methane thoát ra từ bề mặt nước.

Thiết bị sắc ký khí ghép đầu dò ion hóa ngọn lửa GC-FID Shimadzu 2010 cùng với cột sắc ký PLOT/Al₂O₃ - S bất hoạt bằng Na₂SO₄ (Serial: 39809-01B; kích thước: 30 m × 0,53 mm × 10 µm; nhiệt độ sử dụng cột tối đa: 180°C). Chi tiết phương pháp phân tích khí methane bằng GC-FID được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Chương trình phân tích CH₄ bằng GC – FID

Khí mang	Nitrogen
Tốc độ khí mang	30 mL phút ⁻¹
Chế độ tiêm	Chia dòng (1:5)
Nhiệt độ buồng tiêm	120°C
Nhiệt độ đầu dò FID	230°C
Chương trình nhiệt	Giữ 85 °C trong 3 phút rồi tăng 20 °C/phút đến 170 °C và giữ trong vòng 3 phút
Thể tích tiêm	50 µL

Nguyên lí hoạt động của hệ thống AFCMS

Hệ lấy mẫu và đo khí tự động sử dụng buồng nổi có tích hợp cảm biến methane (Automated Floating Chamber integrated Methane Sensor – AFCMS) bao gồm buồng nổi được gắn cảm biến methane ở chóp bên trong và hệ điện tử - cơ khí cho phép lấy mẫu khí tự động theo chu trình định

sẵn vào các vial chứa dung dịch NaCl bão hòa cùng lúc thu nhận tín hiệu đo khí methane từ cảm biến trong đó một chu kỳ lấy mẫu của hệ thống buồng nổi thu mẫu khí tự động AFCMS gồm có 3 quá trình chính: quá trình tích lũy khí, lấy mẫu và đuổi khí trong buồng nổi:

Quá trình tích lũy khí

Ở trạng thái tích lũy khí thì buồng nổi được đặt trên mặt nước và tích lũy khí từ bề mặt nước thoát ra. Cảm biến methane được đặt trong vùng không gian trống của buồng nổi để đo nồng độ của methane với tần số lấy tín hiệu (1–60 tín hiệu trên mỗi phút) được người sử dụng thiết lập. Thời gian tích lũy khí có thể được kiểm soát theo chế độ hẹn giờ hoặc chế độ cảm biến. Trong chế độ hẹn giờ, mẫu được lấy dựa trên thời gian đã định trước, ở chế độ cảm biến thì mẫu được lấy khi nồng độ methane đã được tích lũy ở ngưỡng đã cài đặt trước.

Quá trình lấy mẫu

Được kích hoạt ngay sau quá trình tích lũy khí, quá trình này được thực hiện bởi hai giai đoạn bao gồm giai đoạn làm sạch đường ống, van và giai đoạn lấy mẫu:

+ *Giai đoạn làm sạch*: các đường ống, bộ phận chia dòng khí và van mẫu được “làm sạch” với không khí bên trong buồng nổi nhằm làm giảm ảnh hưởng của quá trình lấy mẫu trước đó. Ở giai đoạn này, van thông khí được mở ra và bơm đẩy khí trong buồng nổi qua hệ thống.

+ *Giai đoạn lấy mẫu*: mẫu khí được lấy khi van thông khí và van 3 chiều ở trạng thái đóng trong khi một van mẫu được mở ra. Mẫu khí được bơm vào vial thông qua một van một chiều nhằm ngăn ngừa không cho dung dịch nước muối bên trong vial tràn ngược vào các van điện. Nước muối trong vial được đẩy ra trong quá trình lấy khí thông qua các đầu kim. Thời gian lấy mẫu được thiết lập sao cho trước khi van mẫu đóng thì vẫn còn một ít nước muối trong vial nhằm bảo quản mẫu trước khi tiến hành phân tích phòng thí nghiệm. Van

mẫu được mở ra theo thứ tự 1 – 9 trong mỗi chu kỳ đo AFCMS. Sau khi tất cả các vial mẫu đã được sử dụng, hệ thống sẽ dừng thu mẫu và đi vào trạng thái chờ (chế độ hoạt động thời gian) hoặc tiếp tục ghi nhận tín hiệu từ cảm biến methane (chế độ hoạt động theo cảm biến).

Quá trình thông khí

Sau khi lấy mẫu, không khí bên trong buồng nổi sẽ được thay thế bằng không khí bên ngoài để khởi động một chu kỳ lấy mẫu tiếp theo. Van ba chiều được mở ra và không khí bên trong buồng nổi sẽ được bơm vào bánh xe. Khi đó một bên của buồng nổi sẽ được nhấc lên khỏi mặt nước cho phép trao đổi tự do với không khí bên ngoài. Một van áp suất an toàn được gắn vào hệ thống nhằm ngăn chặn lượng khí dư thừa đi vào trong bánh xe.

Sau khi không khí bên trong buồng nổi được lưu thông với không khí bên ngoài sau một khoảng thời gian đã cài đặt trước buồng nổi được đóng bằng cách hạ thấp cạnh nâng của buồng nổi vào nước cho quá trình tích lũy khí tiếp theo.

Tất cả các cấu hình và các thông số cài đặt về thời gian bao gồm chế độ làm việc (theo chế độ thời gian hay chế độ cảm biến), số lượng vial, thời gian tích lũy khí, số lượng mẫu, thời gian thông khí được người sử dụng cài đặt thiết lập theo yêu cầu trên một thẻ nhớ SD. Tất cả các thông tin cài đặt cũng như tình trạng của hệ thống thu mẫu tự động được ghi lại trong một file khi mà hệ thống bắt đầu hoạt động. Các tín hiệu cảm biến được ghi lại trên một file riêng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ phương pháp chuẩn hóa, chi phí thấp: sử dụng buồng nổi để bắt khí hiệu ứng nhà kính thải ra từ môi trường nước, dựa trên nghiên cứu của *Duc et al., 2013* [19] chúng tôi đã phát triển hệ thống lấy mẫu và đo tự động để thay thế phương pháp thủ công. AFCMS có những cải tiến tự động hóa, đơn giản hơn trong vận hành, hoạt động trong nhiều môi trường khác nhau. AFCMS có thể thực hiện 2 nhiệm vụ riêng biệt cùng thời gian: đo nồng

độ khí và thu mẫu khí. Hệ thống đo tự động ứng dụng bộ vi xử lý chi phí thấp, được lập trình bằng phần mềm tự viết để điều khiển các thiết bị ngoại vi (như bơm, van điện ...) và lấy dữ liệu từ cảm biến. Sau khi lắp đặt hoàn tất thì toàn bộ thiết bị được đem ra đặt nổi trên mặt nước. Các bộ phận chính của hộp điều khiển gồm bình điện ắc quy, bản mạch PIC datalogger, bản mạch điều khiển thế cấp, bơm lấy mẫu, van điện, giá giữ vial mẫu.

Bản mạch điều khiển thế cấp (power control)

Bản mạch PIC datalogger quản lý bơm và van điện thông qua bản mạch điều khiển thế cấp bao gồm một loạt các transistors làm việc như công tắc on/off của các thiết bị ngoại vi (bơm và các van điện), PIC sẽ gửi một tín hiệu digital đến các transistor để kích hoạt thiết bị, kết hợp với 1 tụ điện để hỗ trợ quá trình on/off. Trong nghiên cứu này, các thiết bị ngoại vi là bơm và các van điện. Một diode được kết nối để ngăn soạt dòng đảo nhằm bảo vệ mạch điện. Bản mạch điều khiển thế cấp cung cấp, phân bổ nguồn điện (12 vdc từ ắc quy) thành nguồn 10 VDC cho từng cảm biến và 3.3 vdc cho bản mạch PIC datalogger (Hình 1). Các tín hiệu tương tự (analog) từ các cảm biến sẽ được lưu trữ trong thẻ nhớ SD trên bản mạch PIC datalogger.

Bản mạch điều khiển thế cấp được thiết kế bằng phần mềm thiết kế mạch mã nguồn mở EAGLE. Phần mềm này có thể được download miễn phí tại. <http://www.cadsoftusa.com/download-eagle/>. Chất liệu được sử dụng để sản xuất mạch điện điều khiển thế cấp là FR-4.

Bản mạch PIC datalogger

Bản mạch dùng để khiển các quá trình hoạt động của hệ thống buồng nổi thu mẫu khí tự động được hoạt động nhờ nguồn điện thế 3.3 vdc/30 mA cung cấp từ bản mạch điều khiển thế cấp. Bản mạch PIC hoạt động dựa trên vi điều khiển 16 bit Microchip PIC24FJ128GA010, gồm 26 chân I/O tín hiệu số điều khiển các thiết bị ngoại vi và thu nhận tín hiệu từ các cảm biến, trong đó đến 16

chân có thể được lập trình để thu nhận tín hiệu tương tự và truyền tín hiệu đến vi điều khiển chuyển đổi tín hiệu tương tự thành tín hiệu số (A/D converter) với độ chính xác 10 bit và tốc độ chuyển đổi đến 5×10^5 tín hiệu/giây. Bản mạch PIC có thể thu nhận tín hiệu tương tự trong khoảng 0-3.3 vdc với độ giải là 3 mV. Thời gian được ghi nhận nhờ bộ phần thời gian thực được tích hợp sẵn trong vi điều khiển PIC24FJ128GA010. Dữ liệu được lưu trữ trong một thẻ nhớ SD flash có dung lượng 2 Gb. Một cổng RS232 được tích hợp trên bản mạch để lập trình và kiểm tra tại phòng thí nghiệm. Phần mềm để vận hành và ghi dữ liệu của bản mạch PIC có thể được lập trình bằng ngôn ngữ C kết hợp với các phần mềm biên tập code của hãng Microchip (Hình 2).

Cũng giống như bản mạch điều khiển thế cấp, bản mạch PIC datalogger thiết kế bằng phần mềm thiết kế mạch mã nguồn mở EAGLE và mạch điện PIC datalogger được sản xuất bằng chất liệu FR-4.

Phần firmware được cài đặt vào mạch PIC datalogger bằng cách sử dụng mạch nạp chương trình Microchip PICKit2 hoặc là PICKit3. Phần firmware được viết bằng ngôn ngữ lập trình C và phát triển bằng chương trình soạn thảo MPLAB X IDE và chương trình dịch MPLAB XC16. Hai chương trình này có thể được tải miễn phí tại website chính thức của Microchip Technology Inc.

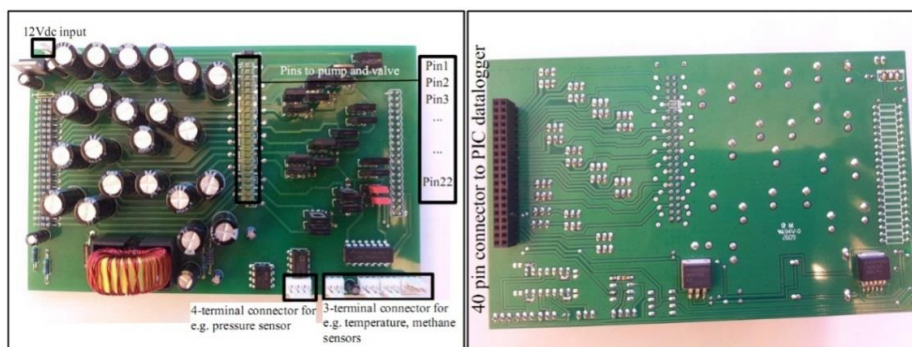
Buồng nổi (Floating Chamber – FC)

Buồng nổi được thiết kế bao gồm hệ thống buồng kín, phao nổi và hệ thống ống dẫn khí. Tùy vào mục đích sử dụng và điều kiện thực tế mà thiết kế có thể thay đổi (các thông số, bộ phận cấu tạo), nhưng một buồng nổi vẫn phải đạt những yêu cầu như: (i) Buồng nổi phải chìm sâu dưới bề mặt nước từ 2–3 cm, nhằm bảo đảm độ kín của buồng nổi; (ii) Bên ngoài được bao bọc bằng một lớp cách nhiệt (bọc nhôm) để ổn định nhiệt bên trong; (iii)

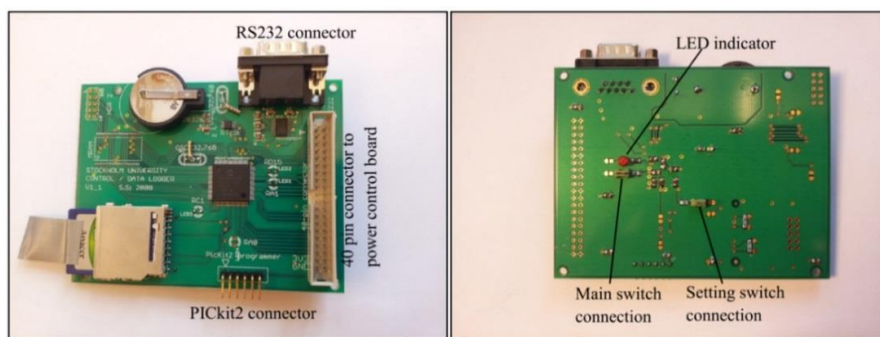
Hệ thống phao nổi phải đảm bảo độ nổi và ổn định cho thiết bị.

Buồng nổi bằng chất liệu polypropylene được bao phủ bên ngoài bởi lớp giấy nhôm, khi ngập dưới mặt nước khoảng 2–3 cm sẽ có dung tích $V = 10 \text{ L}$ và đường kính là 22 cm từ đó tính ra diện tích che phủ bề mặt nước $A = 0,038 \text{ m}^2$. Bản vẽ thiết kế chi tiết thể hiện trong Hình 3. Một thanh

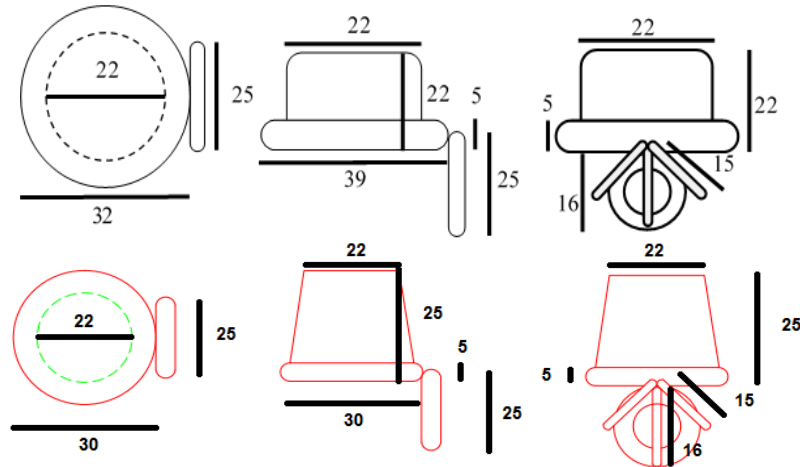
xốp không thấm nước hình trụ rỗng (dài 0,5 m, đường kính ngoài 0,05 m, đường kính trong 0,02 m) được bọc lớp vải không thấm nước (màu xanh dương) ôm xung quanh buồng nổi. Một ruột xe (đường kính ngoài 0,22 m), được kết nối với buồng nổi thông qua một thanh nhôm hai chân (hai chân bằng nhôm tạo một góc $< 30^\circ$ để đạt độ nổi tốt nhất) (Hình 3 và 4).



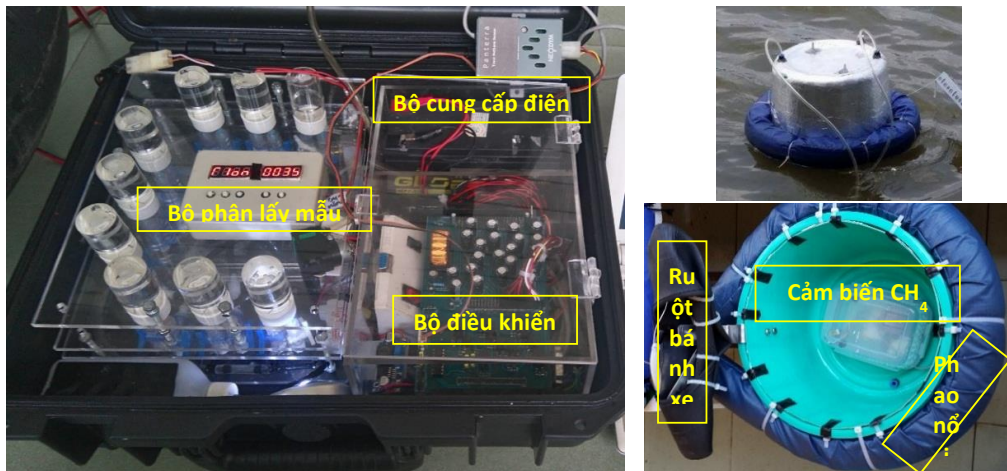
Hình 1. Hình ảnh bản mạch điều khiển thể cấp sau khi chế tạo: mặt trên (trái), mặt dưới (phải)



Hình 2. Hình ảnh bản mạch PIC datalogger sau khi chế tạo: mặt trên (trái), mặt dưới (phải)



Hình 3. Bản vẽ kỹ thuật của buồng nổi với đường kính trong 22 cm, chiều cao buồng nổi 22 cm, chiều cao phao nổi 5 cm và đường kính ruột xe khí phồng lên là 16 cm



Hình 4. Hệ thống AFC tích hợp cảm biến CH₄: hộp chứa thiết bị cùng các vial lấy mẫu khí (bên trái); buồng nổi khi úp xuống tại kênh rạch (bên phải, phía trên) và vị trí của cảm biến được đặt trong hộp (có đục lỗ) phía trong buồng nổi (bên phải, phía dưới)

Ngoài ra còn có các bộ phận khác như:

Nguồn điện (power supply):Ắc-quy 12 vdc acid-chì (7 Ah, phóng điện chậm) có thể được sạc liên tục bằng một pin năng lượng mặt trời 18.10 vdc/10 W (model SC-10M, công ty công nghệ điện tử - viễn thông quốc tế Đông

Bơm lấy mẫu: Mẫu khí được thu bằng cách sử dụng bơm 12 vdc/60 mA (model 3013VD/0.7/E/LC, Thomas Scientific) với tốc độ dòng khoảng 500 mL phút⁻¹.

11 van điện: 10 van điện hai chiều 12 vdc/100 mA (model E210C-2W012, Clippard minimatic) gắn ở bộ chia dòng 10 nhánh, trong đó có 9 van kết nối với các lọ chứa mẫu (dung tích 20 mL) chứa đầy NaCl bão hòa (dùng bảo quản CH₄) qua ống polyurethane dài 10 cm, id 3,175 mm (Clippard URT1-0805) và 1 van còn lại đóng vai trò như van thông khí để rửa đường ống dẫn và các nhánh chia dòng trước khi lấy mẫu; 1 van điện ba

chiều 12 vdc/200 mA (model E3O15F-2W012, Clippard minimatic).

Tất cả thiết bị trên được chứa vào hộp nhựa (410 x 297 x 182 cm) chất liệu polypropylene cứng gắn phao xung quanh để có thể nổi trên mặt nước và chịu được mưa nắng. Trên nắp của hộp có 3 đường nối ống dẫn khí ($\varnothing 6$) nối với buồng nổi và được đặt 1 tấm pin mặt trời 13,5 vdc/5W. Thiết bị gọn gàng, linh động di chuyển ngoài hiện trường. Thiết bị sử dụng nguồn điện một chiều có dòng nhỏ nên an toàn cho người vận hành.

Phương pháp GC-FID sử dụng trong đề tài nghiên cứu này như là một phương pháp tiêu chuẩn để xác định chính xác nồng độ CH_4 trong mẫu khí hút bằng syringe từ buồng nổi và tự động. Với phương pháp lấy mẫu bằng tay một syringe sẽ được sử dụng để rút khí trực tiếp từ buồng nổi rồi cho vào vial có chứa dung dịch muối NaCl bão hòa. Với bộ lấy mẫu tự động thì khí trong buồng nổi sẽ được rút tự động bằng bơm (theo chương trình đã cài đặt) vào các vial chứa đầy dung dịch muối NaCl bão hòa. Các vial khí này được đem về phòng thí nghiệm và xác định nồng độ CH_4 bằng phương pháp GC-FID.

Vial được chuẩn bị bằng cách lấp đầy bằng dung dịch muối NaCl bão hòa và được bịt kín bằng một nút làm bằng cao su tổng hợp butyl (là copolymer của isobutylene và isoprene) dày khoảng 10 mm. Sau đó, mẫu được lấy bằng cách tiêm mẫu vào vial lật ngược xuống và dung dịch muối thoát qua một đầu kim khác đến khi áp suất trong vial bằng với áp suất khí quyển. Kỹ thuật này được sử dụng như một phương pháp bảo quản mẫu CH_4 trong một khoảng thời gian dài. Thời gian từ lúc lấy mẫu đến khi đem đo tối đa là 1 tháng để đảm bảo sự thất thoát khí là không đáng kể.

Đánh giá quá trình thu giữ khí của buồng nổi

Độ tin cậy của các giá trị nồng độ của CH_4 hoặc CO_2 thông qua việc đo trực tiếp từ cảm biến và quá trình lấy mẫu tự động của bộ lấy mẫu tự động phụ thuộc vào hiệu quả lưu giữ khí của

buồng nổi. Buồng nổi sau khi được chế tạo phải lưu giữ toàn bộ lượng khí khuếch tán từ vùng nước mà buồng nổi che phủ.

Để đánh giá quá trình thu giữ khí của buồng nổi đã chế tạo, chúng tôi tiến hành mô phỏng quá trình khí CH_4 khuếch tán từ mặt nước vào không khí bằng cách tiêm từng lượng khí chuẩn CH_4 nhất định bên dưới mặt nước mà buồng nổi che phủ. Tiến hành đánh giá tại 3 khoảng nồng độ như sau: 40, 200 và 400 ppm. Mẫu khí lấy từ buồng nổi sẽ được tiêm vào GC-FID để xác định nồng độ. Kết quả thu được (bảng 2) cho thấy không có sự khác biệt giữa nồng độ CH_4 thu giữ vào vial đem đi xác định bằng GC-FID so với nồng độ tiêm vào. Như vậy buồng nổi đã thu giữ toàn bộ khí thoát ra khỏi bề mặt nước.

Bảng 2. Kết quả kiểm tra quá trình thu giữ khí CH_4 của buồng nổi

Nồng độ tiêm (ppm)	Nồng độ xác định bằng GC-FID (ppm)	RSD (%) (số lần tiêm n = 3)
40 ppm (1)	38	0,88
40 ppm (2)	43	0,069
40 ppm (3)	41	0,23
200 ppm (1)	207	1,8
200 ppm (2)	209	1,3
200 ppm (3)	215	2,1
400 ppm (1)	414	(tiêm 1 lần)
400 ppm (2)	422	(tiêm 1 lần)

Hiệu chuẩn cảm biến CH_4

Cảm biến đo CH_4 đã được nhà sản xuất hiệu chỉnh tại nhiệt độ 25 °C và độ ẩm khoảng 60 %. Tuy nhiên khi sử dụng trong các điều kiện môi trường khác nhau về nhiệt độ và độ ẩm nhất là tại Việt Nam thì nó phải được hiệu chỉnh lại cho phù hợp.

Chúng tôi tiến hành thả buồng nổi đã được gắn cảm biến lên bề mặt chứa nhân tạo tại phòng thí nghiệm với đường kính bể là 2 m và chiều sâu là 40 cm được chứa nước sạch. Sau đó, tiến hành tiêm liên tiếp nhiều lần, mỗi lần 20 mL khí chuẩn

methane 2 % vào buồng nổi từ dưới nước lên với tốc độ 60 mL phút⁻¹ để mô phỏng quá trình khí thoát ra từ trong cột nước lên bề mặt giao nhau giữa nước – không khí vào trong buồng nổi. Khi giá trị thế của cảm biến trở nên ổn định thì ghi nhận giá trị cảm biến trong khoảng 5 phút và tiếp tục tiêm thêm chuẩn vào buồng nổi. Tiến hành lấy giá trị trung bình chính là giá trị tín hiệu của nồng độ khí CH₄ trong buồng nổi. Chúng tôi tiến hành dựng đường chuẩn tín hiệu cảm biến ghi nhận được theo nồng độ khí methane lý thuyết. Kết quả hiệu chuẩn cảm biến mã số 1502-1 được trình bày trong Bảng 3, từ đó xây dựng đồ thị biểu diễn sự biến thiên giữa tín hiệu thế đo được (V) của cảm biến so với sự thay đổi của nồng độ CH₄ (Hình 5).

Từ đồ thị xác định được phương trình hiệu chuẩn của cảm biến 1502-1:

$$z_1 = 0,0024 \times C_{CH_4} + 0,1152 \text{ (V)}$$

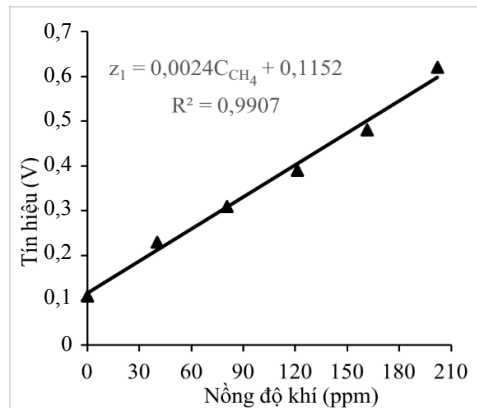
với hệ số góc $m = 0,0024$. Hệ số góc này được sử dụng để tính toán thông lượng F_{CH_4} . Ngoài ra trước mỗi lần đi khảo sát tại thực địa thì đều phải tiến hành bước hiệu chuẩn này để đảm bảo độ tin cậy và tính ổn định của cảm biến và cũng để điều chỉnh lại hệ số góc này cho phù hợp. Tuy nhiên, trong quá trình khảo sát kéo dài 1 năm thì chúng tôi nhận thấy tín hiệu cảm biến vẫn rất ổn định.

Bảng 3. Nồng độ lý thuyết và tín hiệu ghi nhận của cảm biến 1502-1

Thể tích khí tiêm (mL)	Nồng độ lý thuyết (ppmv)	Tín hiệu cảm biến (1502-1) (V)
0	0	0,11
20	40,4	0,23
40	80,8	0,31
60	121,2	0,39
80	161,6	0,48
100	202	0,62

Khi tiến hành đo khí tại thực địa số liệu thu được sẽ cho ra biểu đồ biểu diễn tín hiệu cảm biến methane (V) theo thời gian xác định có công thức hồi quy: $y = a \times t + b$ (V). Từ đây xác định giá trị thông lượng F_{CH_4} theo công thức:

$$F_{CH_4} = \frac{a}{m} \times \frac{PV}{RTA} = \frac{a}{m} \times \frac{1 \times 10}{82,0562 \times (T^\circ C + 273) \times 0,038}$$



Hình 5. Đường hiệu chuẩn cảm biến methane 1502-1

Kiểm tra độ ổn định của cảm biến CH₄ và xác định giới hạn phát hiện

Kiểm tra sự ổn định của cảm biến qua biên độ nhiễu nền của cảm biến methane rồi từ đó xác định giới hạn phát hiện của cảm biến methane. Trong không khí có nồng độ methane khoảng 2 ppmv nên chúng tôi coi như tín hiệu đo được của cảm biến sẽ tương ứng với nồng độ 2 ppmv này. Kết quả xác định nồng độ methane trong không khí bằng GC-FID cũng cho ra kết quả tương tự. Thực hiện đo nồng độ methane trong không khí bằng cảm biến methane trong khoảng hơn 2 giờ với tần số lấy tín hiệu là 10 s. Từ đó, ta xác định độ nhiễu nền và giới hạn phát hiện LOD.

Sau khi tiến hành đo methane trong không khí bằng cảm biến methane trong khoảng thời gian liên tục hơn 2 tiếng thu được kết quả trong Bảng 4 và Hình 6.

Bảng 4. Kết quả đo methane trong không khí

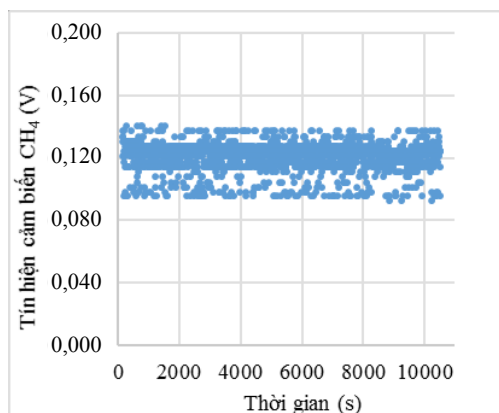
Kết quả đo	Nhiễu nền (SD)	Giới hạn phát hiện LOD = 3×SD
0,123 ± 0,001V tương ứng với nồng độ là 2 ppmv	0,009 V tương ứng với 0,15 ppmv	0,028 V tương ứng với 0,45 ppmv

Kiểm tra tính đúng đắn của giá trị LOD được xác định căn cứ vào đánh giá S/N theo công thức:

$$\frac{S}{N} = \frac{x_m}{SD}$$

Nếu $3 < S/N < 10$: chấp nhận

Nếu $S/N > 10$: giảm x_m và xác định lại SD



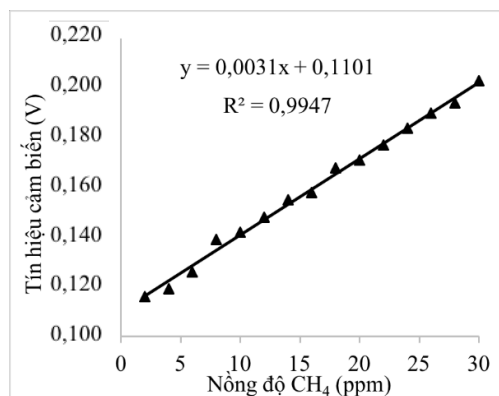
Hình 6. Tín hiệu đo methane trong không khí bằng cảm biến methane

Kiểm tra độ đáp ứng (độ nhạy) của cảm biến CH₄

Độ đáp ứng của các cảm biến sẽ được kiểm tra bằng cách thêm từng lượng xác định CH₄ vào buồng nổi theo xu hướng tăng dần. Tín hiệu điện (mV) và nồng độ tương ứng của CH₄ trong vùng không gian rộng của buồng nổi sẽ được ghi nhận. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa tín hiệu ghi nhận bởi cảm biến (tín hiệu điện, mV) và nồng độ CH₄ sẽ cho biết sự thay đổi của tín hiệu cảm biến theo sự thay đổi nồng độ khí trong buồng nổi (mV/ppmv CH₄).

Tiêm 14 lần liên tục khí chuẩn CH₄ 2 % vào buồng nổi với lượng tiêm mỗi lần là 1 mL khí. Như vậy nồng độ khảo sát sẽ dao động từ khoảng 2 ppmv đến 30 ppmv.

Kết quả thu được trình bày trong hình 7 cho thấy việc thay đổi trong 1 khoảng nồng độ tương đối lớn của CH₄ từ 2 ppmv đến 30 ppmv thì cảm biến vẫn cho độ đáp ứng tốt với hệ số $R^2 = 0,9947$.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi tín hiệu của cảm biến methane theo nồng độ

Kiểm tra hiệu ứng lưu khí của AFC đối với việc đo khí CH₄

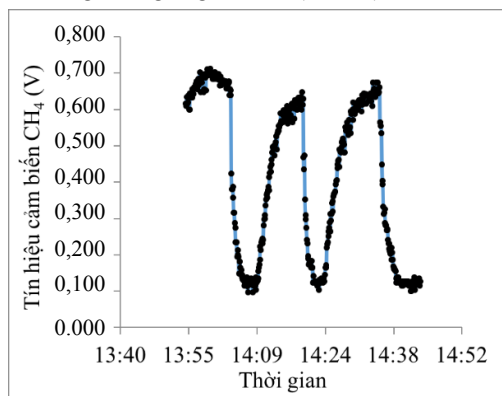
Hệ thống AFC được kiểm tra trong bể nước và hàm lượng CH₄ được thêm vào buồng nổi theo xu hướng tăng dần. Quá trình thông khí được khởi động sau khi thêm một thể tích xác định khí chuẩn CH₄ vào buồng nổi, và quá trình khuếch tán khí từ trong nước đến vùng không gian rộng (headspace) đạt đến cân bằng. Khoảng thời gian để tín hiệu trở về 0 từ lúc bắt đầu quá trình thông khí cho biết thời gian thông khí cần thiết cho quá trình lấy mẫu tiếp theo.

Quá trình thực hiện thí nghiệm như sau: để buồng nổi có thể tích 10 L trên bề mặt nước của bể thí nghiệm; tiêm nhanh (dưới mặt nước) vào buồng nổi 100 mL khí chuẩn CH₄ 2 % (~ 20 000 ppmv) (do lượng khí chuẩn CH₄ rất đắt tiền và chúng tôi không có nhiều nên không thể tiêm lượng lớn với lưu lượng cao trong nhiều phút); tiến hành đo trong 5 phút rồi chuyển qua quá trình làm sạch buồng nổi trong 5 phút và cuối cùng là làm xẹp bong bóng (dùng để nâng hạ buồng nổi) trong 5 phút để tiếp tục chu kỳ sau.

Lượng khí CH₄ cho vào buồng nổi ở trên sẽ là:

$$C_{CH_4}^{\text{thêm vào}} = 20000 \text{ ppm} \times \frac{100 \text{ mL}}{10 \text{ L}} = 200 \text{ ppm} \quad (2)$$

Lượng khí CH₄ có sẵn trong buồng nổi (trong không khí) vào thời điểm khảo sát ở khoảng 2 ppmv tương ứng với tín hiệu đo thế là 0,123 V (Bảng 4). Tín hiệu cảm biến đo được sau khi tiêm lượng khí CH₄ vào buồng nổi là khoảng 0,650 V. Kết quả cho thấy sau 5 phút thổi khí trong buồng nổi thì tín hiệu cho trở lại nồng độ CH₄ trong không khí là ở khoảng 2 ppmv chứng tỏ quá trình thông khí đảm bảo làm sạch buồng nổi và toàn bộ hệ thống đường ống dẫn khí (Hình 8).



Hình 8. Đồ thị khảo sát hiệu ứng lưu của khí methane

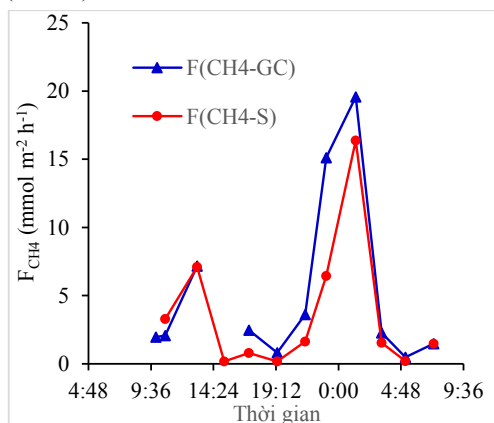
Đánh giá sự tương đồng giữa giá trị F(CH₄-GC) từ GC-FID và F(CH₄-S) từ cảm biến

Bảng 5. So sánh thông lượng khí CH₄ đo từ GC-FID và cảm biến

Mẫu khí	Thời gian	F(CH ₄ -GC)	F(CH ₄ -S)
CD_1	26/3/2016 9:59 AM	1,95	
CD_2	26/3/2016 10:42 AM	2,08	3,29
CD_3	26/3/2016 1:09 PM	7,18	7,10
CD_4	26/3/2016 3:13 PM		0,18
CD_5	26/3/2016 5:07 PM	2,48	0,79
CD_6	26/3/2016 7:17 PM	0,81	0,18
CD_7	26/3/2016 9:27 PM	3,63	1,63
CD_8	26/3/2016 11:04 PM	15,11	6,44
CD_9	27/3/2016 1:19 AM	19,58	16,36
CD_10	27/3/2016 3:19 AM	2,27	1,55
CD_11	27/3/2016 5:09 AM	0,49	0,19
CD_12	27/3/2016 7:19 AM	1,47	1,48

Hệ AFC tích hợp cảm biến CH₄ được sử dụng để khảo sát lượng khí CH₄ phát thải từ các kênh rạch trong thành phố. Mẫu khí thoát ra từ bề mặt nước sẽ được thu giữ tự động từ buồng nổi vào các vial chứa dung dịch NaCl bão hòa để đem về phòng thí nghiệm phân tích bằng GC-FID tính được F(CH₄-GC). Đồng thời vào thời điểm đó cảm biến cũng thu nhận tín hiệu và từ đó chúng tôi tính được F(CH₄-S). Chúng tôi chọn điểm khảo sát tại khu vực cầu Đò thuộc Rạch Cầu Sontại quận Bình Thạnh (10°49'03,4"N; 106°42'21,7"E). Đây là con rạch nhỏ chảy ngoằn ngoèo qua các khu dân cư đông đúc của nhiều phường ở quận Bình Thạnh. Dọc theo con rạch có nhiều miệng cống nước thải sinh hoạt của cư dân đổ trực tiếp xuống con rạch. Nước có màu đen và mùi hôi nồng nặc. Khí thủy triều xuống, mặt nước hạ khá thấp. Địa điểm đo cách cầu Đò khoảng 80 m, có chiều rộng rạch khoảng 20 m, cách bờ khoảng 7 m. Do thường bị đóng đập về phía Bình Triệu nên trong một số giai đoạn đo giá trị độ sâu không thay đổi, đồng thời không có dòng khí đóng đập. Độ sâu tại đây khá thấp, trong khoảng 2 ~ 4 m và gần như không có tàu thuyền di chuyển qua khu vực này do gầm cầu Đò quá thấp. Kết quả đo được trình bày trong Bảng 5.

Từ các kết quả khảo sát ở trên cho thấy hệ AFCMS chế tạo ra hoàn toàn phù hợp với việc đo khí CH₄ trên bề mặt giao diện nước-không khí. Các giá trị thông lượng thu được có sự tương đồng khá lớn với nhau, thể hiện xu hướng cũng như sự thay đổi giống nhau theo thời gian. Tuy nhiên, tại một số điểm hai giá trị có độ chênh lệch khá lớn có thể là do sự khác biệt về cách tính thông lượng giữa GC-FID và cảm biến. Phương pháp GC-FID dựa trên việc xác định nồng độ của hai điểm đầu và cuối khi lấy mẫu vào vial, từ đó đưa ra giá trị thông lượng. Giá trị này chính là giá trị trung bình của khoảng thời gian đo. Trong khi đó, cách xác định thông lượng bằng cảm biến lại dựa vào đồ thị tín hiệu, lựa chọn khu vực có giá trị tăng tuyến tính dài nhất của thời gian đo. Tuy nhiên trong khoảng thời gian đo đặc như vậy có thể xảy ra nhiều hiện tượng khác, làm cho tại mỗi khoảnh khắc trong thời gian đo tốc độ thông lượng có thể không ổn định và giá trị thông lượng trung bình của GC-FID sẽ có chênh lệch so với cách đo bằng cảm biến đặc biệt khi có sóng hoặc/và xuất hiện dòng bong bóng khí. Các bong bóng xuất hiện đẩy một lượng khí lớn vào buồng nổi, khiến giá trị nồng độ khí có sự thay đổi đột ngột dẫn đến sự khác biệt giữa số liệu đo bằng GC-FID và số liệu cảm biến ghi nhận được (Hình 9).



Hình 9. Đồ thị so sánh sự tương đồng giữa giá trị F(CH₄-GC) từ GC-FID và F(CH₄-S) từ cảm biến

KẾT LUẬN

Hệ thống lấy mẫu và đo tự động khí hiệu ứng nhà kính methane AFCMS đã được chế tạo thành công để thay thế phương pháp thủ công. Chúng tôi đã chế tạo các bản mạch điều khiển và PIC datalogger với chi phí thấp hơn so với khi chế tạo tại nước ngoài. Buồng nổi hoạt động tốt không chỉ ở bề mặt nước yên tĩnh mà ngay cả bề mặt nước có tàu thuyền qua lại thường xuyên phù hợp với hệ thống kênh rạch của thành phố và thu giữ toàn bộ khí thoát ra khỏi bề mặt nước. Qua các nghiên cứu kiểm tra hiệu năng và độ tin cậy của hệ thống cho thấy AFCMS hoàn toàn phù hợp cho việc triển khai thiết bị, lấy mẫu và đo nồng độ khí CH₄ tại các kênh rạch của thành phố. Mỗi cảm biến methane tích hợp vào buồng nổi cần phải được hiệu chỉnh thường xuyên. Cảm biến oxide kim loại bán dẫn của hãng Panterra, Neodym Technologies, Canada) ký hiệu 1501-1 có LOD = 0,45 ppm và độ tuyến tính cao trong khoảng từ 2 đến 30 ppm với R² = 0,9947.

Cơ chế dòng CH₄ thải ra từ bề mặt nước - không khí rất phức tạp nên kỹ thuật yêu cầu xác định CH₄ phải giám sát liên tục, lâu dài. Với lợi thế về chi phí thấp, dễ dàng sử dụng, ít lao động do tự động hóa, đơn giản trong khâu thực hiện, đánh giá theo thời gian và không gian tốt, AFCMS là công cụ ổn định trong việc đo khí methane thoát ra từ bề mặt nước và hoạt động tốt trong điều kiện thời tiết, khí hậu của Việt Nam.

Từ thiết bị này có thể thay đổi thiết kế trên bản mạch để có thể lưu trữ và truyền tín hiệu qua mạng không dây hoặc 3G để tiến tới tự động hóa hoàn toàn và có thể theo dõi sự hoạt động của thiết bị từ xa.

Lời cảm ơn: Nhóm nghiên cứu thành viên cảm ơn sự tài trợ kinh phí của Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh đề tài mã số MT-2014-07).

Development of an automated sampling and measurement equipment to determine the greenhouse gas methane on the water-air surface of urban canals

- Tran Thi Nhu Trang
- Nguyen Thanh Duc
- Do Minh Huy
- Trieu Quoc An
- Tran Hoang Dat
- Tran Duc Viet
- Mai Trong Nghia

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Methane (CH₄) emission from the aquatic environment is considered as one of the sources of greenhouse gas contributes significantly important to the global warming. For measuring continuously the methane emission from the water-atmospheric interface an automatic sampling and measurement system using floating chamber integrated methane sensor (Automated Floating Chamber integrated Methane Sensor - AFCMS) has been fabricated including the control and PIC datalogger boards with a lower

Keywords: CH₄, greenhouse gas, floating chamber, AFC

cost than a commercial product. The floating chamber integrated a methane sensor (Panterra, Neodym Technologies, Canada) which works well not only on the quiet water surface but even on the oscillated one. The sensor (coded 1501-1) has a low LOD = 0.45 ppm and a good linearity ($R^2 = 0.9947$) of methane concentration ranging from 2 to 30 ppm. AFCMS system shows a good performance of the equipment deployment for sampling and measuring the methane emitted from the urban canals.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. IPCC (2007), Climate Change 2007 - The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC, Cambridge University Press.
- [2]. G.L.Chmura, S.C.Anisfeld, D.R.Cahoon, J.C. Lynch, Global carbon sequestration in tidal, saline wetland soils, *Global Biogeochemical Cycles*, 17, 4, 1111 (2003).
- [3]. J.Kreuzwieser, J.Buchholz, H. Rennenberg, Emission of methane and nitrous oxide by australian mangrove ecosystems, *Plant Biology*, 5, 4, 423–431 (2003).
- [4]. N.T.Duc, P.Crill, D. Bastviken, Implications of temperature and sediment characteristics on methane formation and oxidation in lake sediments, *Biogeochemistry*, 100, 1–3, 185–196(2010).
- [5]. H.Marotta, L.Pinheiro, C.Gudasz, D.Bastviken, L.J.Tranvik, A. Enrich-Prast, Greenhouse gas production in low-latitude lake sediments responds strongly to warming, *Nature Clim. Change*, 4, 6, 467–470 (2014).
- [6]. D.Bastviken, A.L.Santoro, H.Marotta, L.Q.Pinheiro, D.F.Calheiros, P.Crill, A. Enrich-Prast, Methane emissions from pantanal,

- south america, during the low water season: toward more comprehensive sampling, *Environmental Science & Technology*, 44, 14, 5450–5455 (2010).
- [7]. H. Biswas, S.K.Mukhopadhyay, S.Sen, T.K. Jana, Spatial and temporal patterns of methane dynamics in the tropical mangrove dominated estuary, NE coast of Bay of Bengal, India, *Journal of Marine Systems*, 68, 1–2, 55–64 (2007).
- [8]. D.E.Allen, R.C.Dalal, H.Rennenberg, R.L.Meyer, S.Reeves, S. Schmidt, Spatial and temporal variation of nitrous oxide and methane flux between subtropical mangrove sediments and the atmosphere, *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 2, 622–631 (2007).
- [9]. EPA, Methane and Nitrous Oxide Emissions From Natural Sources, EPA 430-R-10-001 (April 2010).
- [10]. M.F.Billett, S.M.Palmer, D.Hope, C.Deacon, R.Storeton-West, K.J.Hargreaves, C.Flechard, D. Fowler, Linking land-atmosphere-stream carbon fluxes in a lowland peatland system, *Global Biogeochemical Cycles*, 18, 1, GB1024(2004).
- [11]. J.P.Chanton, C.S.Martens, C.A. Kelley, Gas Transport from Methane-Saturated, Tidal Freshwater and Wetland Sediments, *Limnology and Oceanography*, 34, 5, 807–819(1989).
- [12]. B.Kayranli, M.Scholz, A.Mustafa, Å. Hedmark, Carbon storage and fluxes within freshwater Wetlands: *A critical review*, *Wetlands*, 30, 1, 111–124(2010).
- [13]. T.R.Moore, R. Knowles, Methane and carbon dioxide evolution from subarctic fens, *Canadian Journal of Soil Science*, 67, 1, 77–81 (1987).
- [14]. G. J.Whiting, J.P. Chanton, Greenhouse carbon balance of wetlands: methane emission versus carbon sequestration, *Tellus B*, 53, 5, 521–528 (2001).
- [15]. M.Norman, A.Rutgersson, L.L.Sørensen, E. Sahlée, Methods for estimating air–sea fluxes of CO₂ using high-frequency measurements, *Boundary-Layer Meteorology*, 144, 3, 379–400 (2012).
- [16]. J.T.Huttunen, J.Alm, A.Liikanen, S.Juutinen, T.Larmola, T.Hammar, J.Silvola, P.J. Martikainen, 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(2003).
- [17]. L.C.Wu, C.B.Wei, S.S. Yang, T.H. Chang, H.W.Pan, Y.C Chung, Relationship between carbon dioxide/methane emissions and the water quality/sediment characteristics of Taiwan’s main rivers, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57, 319–327 (2007).
- [18]. N.T.Duc, S.Silverstein, L.Lundmark, H.Reyier, P.Crill, D. Bastviken, Automated flux chamber for investigating gas flux at water–air interfaces, *Environmental Science & Technology*, 47, 2, 968–975 (2013).