

논 메탄 배출 관측을 위한 폐쇄형 챔버의 합리적인 가스 포집 시간대 분석

김현기^{1,2}, 이윤호^{1*}, 김현중¹, 박현진^{1,3}, 이희우¹, 윤종탁¹, 장재기¹, 박혜란⁴
¹농촌진흥청 국립식량과학원 작물재배생리과, ²전남대학교 응용식물학과,
³전남대학교 지역·바이오시스템공학과, ⁴농촌진흥청 국립농업과학원 기후변화평가과
(2024년 09월 13일 접수; 2024년 09월 27일 수정; 2024년 09월 30일 수락)

Analysis of Reasonable Sampling Times for Measuring Methane Emissions using the Closed Chamber Method in Rice Paddy Field

HyunKi Kim^{1,2}, Yun-Ho Lee^{1*}, Heon-Joong Kim¹, Hyun-Jin Park^{1,3},
Hee-woo Lee¹, Jong-Tak Yoon¹, Jaeki Chang¹, Hye-Ran Park⁴

¹Crop Production and Physiology Division, National Institute of Crop Science, Rural Development Administration, Wanju 55365, Republic of Korea

²Department of Applied Plant Science, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Gwangju 61186, Republic of Korea

³Department of Rural and Biosystems Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Gwangju 61186, Republic of Korea

⁴Climate Change Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Republic of Korea

(Received September 13, 2024; Revised September 27, 2024; Accepted September 30, 2024)

ABSTRACT

Measuring and estimating methane (CH₄) emissions accurately is important in rice paddy field. For reliable estimation, diurnal and seasonal variations of methane must be tracked, and measured frequently. The closed chamber method proposed according to the IPCC guidelines is relatively cheap and easy to move, so it is widely used, but it is difficult to estimate accurate methane emissions due to spatiotemporal constraints such as sampling time and number of measuring times. In this paper, the diurnal variation pattern was analyzed by measuring methane emissions four times at two-hour intervals throughout the day during the rice growth stage. When the emissions for each time period were converted to a daily time-weighted average, the diurnal average methane flux appeared in the time periods of 8:00 ~12:00 and 16:00~20:00. Through our results, we hope to provide useful information about determining reasonable times of methane measurement to researchers who measure methane emissions in rice paddy fields using the closed chamber method in the future.

Key words: Closed chamber method, Methane emission, Diurnal variation, Rice paddy



* Corresponding Author : Yun-ho Lee
(zooz9005@korea.kr)

I. 배 경

메탄(CH₄)의 지구온난화지수(Global warming potential, GWP)는 100년을 기준으로 이산화탄소(CO₂)보다 28배 더 강력한 온실가스이다 (IPCC, 2014). 2021년 기준 우리나라 온실가스 총배출량 중 농업 분야는 약 3.2% (21.4 백만톤 CO₂eq.)를 차지하고 있으며, 이중 온실가스의 54.7%는 메탄으로 논에서 배출되고 있다 (GIR, 2023). 논에서의 메탄은 담수 조건의 토양내 미생물에 의한 유기물의 혐기적 분해 과정을 거쳐 생성되어 벼의 통기조직(Aerenchyma)을 통하거나, 논물 혹은 토양에서 분출(Ebullition) 형태로 배출되는 것으로 보고되고 있다 (Watanabe *et al.*, 1994; Byrnes *et al.*, 1995, 1997; Inubushi *et al.*, 1997; Yao *et al.*, 1999).

논에서 발생하는 메탄 배출량을 측정하기 위한 방법으로는 챔버법(Chamber method)과 에디공분산(Eddy covariance) 미기상법이 있다 (Yagi and Minami, 1990; Minamikawa *et al.*, 2012; Knox *et al.*, 2016; Runkle *et al.*, 2018). 챔버법은 가스 농도의 관측 방법에 따라 가스크로마토그래피 분석법(Gas chromatography, GC)과 적외선 가스 분석법(Infrared gas analyzer, IRGA)으로 구분할 수 있다 (Mondini *et al.*, 2010). 온실가스 측정 방법은 연구자의 측정 목적에 따라 달라지는데, 가스크로마토그래피를 이용한 챔버법은 다양한 가스 검출이 가능하여 정성적 분석에 유리한 (Ferraz-Almeida *et al.*, 2020) 반면, 고가의 장비 비용과 연속적인 관측의 어려움으로 인해 정량적 분석에는 일부 한계가 있다 (Poole, 2015). 뿐만 아니라, 가스 포집 후 가스크로마토그래피가 있는 실험실까지 운송해야 하는 과정에서 온도, 기압, 누출 등의 원인으로 값이 왜곡될 가능성이 있다 (Jennings *et al.*, 1997). 적외선 가스 분석법은 상대적으로 정확도가 높고 실시간으로 농도 변화 값을 확인할 수 있지만 (King and Harrison, 2002), 시험 포장에 구축되는 가스 분배 시스템은 챔버들과 적외선 가스 분석기 사이를 주입과 배출이 가능한 유량호스로 연결하고 펌프를 선택적으로 작동하는 복잡한 구조를 가지고 있으며, 정기적인 유지보수가 필요하다 (Metzger *et al.*, 2016). 따라서, 불연속 관측이지만 야외 관측이 비교적 용이한 가스크로마토그래피 분석법을 통해 효과적으로 온실가스 배출량을 정량화하기 위해서는 가장 합리적인 가스 포집 시간대를 찾는 것이 중요하다.

논에서의 메탄 배출은 시공간적으로 다양한 환경 요인(e.g., 토양 온도, 토양 산화환원전위, pH, 논물 수위 등)에 영향을 크게 받는다 (Datta *et al.*, 2013; Centeno *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2023). 따라서, 이러한 영향으로 하루 동안에도 메탄 배출량은 일정하지 않기 때문에 태생적으로 불연속적인 관측을 할 수밖에 없는 가스크로마토그래피를 이용한 챔버법으로 하루 동안 메탄 배출량을 효과적으로 정량화 하기 위해서는 논 환경과 메탄 배출 특성을 고려한 포집 시기와 횟수를 정할 필요가 있다(Hou *et al.*, 2000; Meijide *et al.*, 2011; Chaichana *et al.*, 2018). 논에서 메탄 발생의 전형적인 일 변화는 오전에 증가하면서 정오에 최대값을 나타낸 후, 오후부터 새벽까지 서서히 감소한다 (Adhya *et al.*, 1994; Satpathy *et al.*, 1997). 가스크로마토그래피를 이용한 메탄 포집 빈도를 높이면 하루 배출량을 정량화 하는데 정확도는 높아지나, 포집 횟수가 증가하면 인력이 많이 투입되어야 하고, 적외선 가스 분석법을 이용한 챔버에 비해 가스크로마토그래피를 이용한 챔버의 회당 밀폐 시간이 더 긴 점을 고려한다면 벼의 생리적인 스트레스가 높아질 수 있다. 60여 개의 선행 연구를 검토한 결과, 44%의 연구에서 하루에 한 번 메탄을 포집했으며, 70%는 오전 9시부터 11시 사이에 포집을 실시한 것으로 확인되었다 (Sander and Wassmann, 2012).

생물 계절 변화에 따른 메탄 발생 일 변화 특성은 지속적인 측정이 요구되기 때문에 대부분 에디공분산 미기상법에 의해 연구가 이루어지는 편이다(Hatala *et al.*, 2012; Maboni *et al.*, 2021). 하지만, 에디공분산 미기상법은 설치 및 유지 관리가 어렵고, 공간적으로 평평하고 균일한 지역에서 비교적 안정적으로 난류가 형성되어야 한다는 한계가 있다(Aubinet, 2008). 비록, Jeong *et al.*(2018)은 메탄 배출량을 정량화하기 위해 하루 동안 2시간 간격으로 가스크로마토그래피를 이용하여 챔버 관측을 실시하였지만, 벼 재배기간 동안 하루만 측정하였기 때문에 계절적 변화를 추적하기에는 어려움이 있었다.

따라서, 본 연구의 목적은 계절적 변화에 따른 우리나라 논에서의 메탄 발생량 일변화를 추정하기 위해 2024년 벼 재배기간 중 6월부터 9월까지 총 4회 측정하였고, 모든 측정 값을 함께 공개하였다.

II. 방 법

2.1. 시험 포장 및 처리 조건

시험은 전북특별자치도 완주군 이서면에 위치한 국립식량과학원 내 시험 논 포장(위도 35° 50' 03" N, 경도 127° 02' 40" E)에서 2024년에 수행되었다(Fig. 1). 시험 전 포장의 벼짚과 그루터기는 모두 제거하였으며, 직전 년도에 수확 후 가을에 경운을 실시했다. 이듬해 토양 췌토와 정지 작업은 각각 4월 25일과 4월 28일에 실시하였고, 담수 하지 않고 토양이 마른 상태에서 췌레질을 실시하였다. 그리고, 이앙 4일 전인 6월 3일에 담수 하였다. 물관리는 벼 재배 기간 동안 상시 담수를 유지하였다. 시험 논은 양토(점토 23.7%, 미사 48.1%, 모래 28.2%)로, 시험 전 토양의 이화학적 특성은 Table 1에 정리하였다.

2.2. 벼 재배 방법

시험에 사용된 벼 품종은 참동진으로, 재식 거리는 30 × 15cm(80주/3.3m²)로 6월 7일에 기계 이앙하였다. 시비는 농촌진흥청 작물별 시비처방기준(NAAS, 2010)에 의거하여 10a당(N-P₂O₅-K₂O) 9-4.5-5.7kg를 시비하였다.

2.3. 메탄 포집

IPCC 가이드라인(IPCC, 2006)에 따라 폐쇄형 챔버

법(Closed chamber method)을 이용하여 논 벼의 주요 생육시기별 온실가스의 일변화 배출량을 파악하기 위해 분얼기인 6월 25일 8시부터 6월 26일 6시, 유수형 성기인 7월 25일 8시부터 7월 26일 6시까지, 출수기인 8월 29일 8시부터 8월 30일 6시까지, 그리고 등숙기인 9월 19일 8시부터 9월 20일 6시까지 2시간 간격으로 하루 동안 총 12회 메탄 배출량을 측정하였다. 챔버는 가로, 세로, 높이가 각각 60 × 60 × 140cm인 빛 투과율이 좋은 아크릴 재질로 사용하였다. 챔버는 6월 10일에 3지점에 반복으로 설치하였다. 챔버 내에 벼는 8주를 이앙하였으며, 논 바닥에 챔버가 잘 고정되도록 나무판자와 파이프를 묶어 고정시켰다. 챔버 내부의 벼 생육 상태를 외부와 동일한 조건으로 유지하기 위해 챔버 상단과 양 옆에 각각 수동으로 여닫을 수 있는 뚜껑을 제작하였으며, 가스 시료 채취 시를 제외하고는 모두 개방하였다. 가스 샘플링동안 챔버 내 폐쇄된 공기의 순환을 위해 상단 뚜껑 안쪽 면에 팬(Fan)을 설치하였다. 논물에 잠겨 있는 챔버 하단에는 양쪽에 1개씩 챔버 내부와 외부에 담수상태동안 논물이 잘 섞일 수 있도록 직경 5cm인 구멍을 뚫었으며, 논물 높이가 낮아 구멍이 대기로 드러날 경우엔 전용 마개로 막았다. 챔버 정면에는 약 30cm의 스테인리스 재질의 관을 설치하여, 주사기(Syringe)를 연결해 챔버 내 메탄 포집이 가능하도록 하였고, 관 바로 옆에 챔버 내부의 기온 변화를 측정할 수 있는 온도계를 설치하

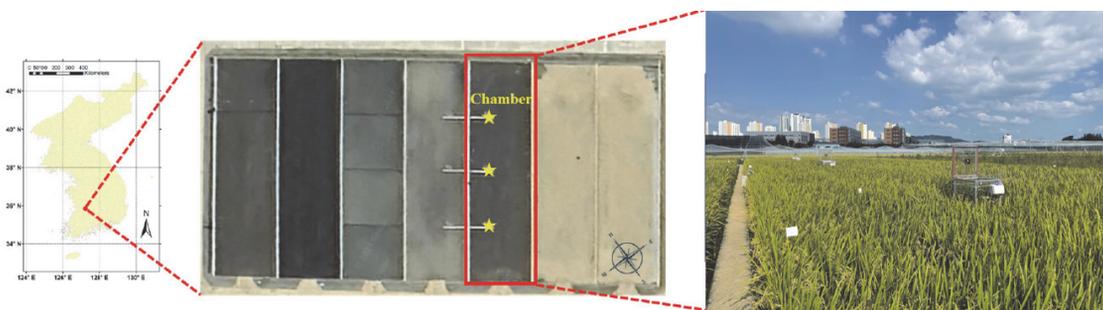


Fig. 1. Rice paddy field of measuring CH₄ flux by closed chambers in Wanju.

Table 1. Soil chemical properties of rice paddy before transplanting

Year	pH (1:5, H ₂ O)	EC (1:5, dS m ⁻¹)	OM (g kg ⁻¹)	C/N	Av. P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Exch. Cations (cmol _c kg ⁻¹)		
						K	Ca	Mg
2024	6.7	0.31	24.7	7	51.5	0.3	4.9	1.5

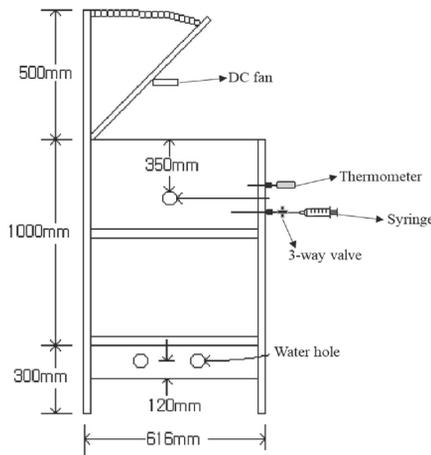


Fig. 2. Schematic diagram of closed chamber.

였다(Fig. 2).

메탄 배출량 계산 과정에서 챔버에 대한 부피 보정을 위해 가스 시료 채취 전에 논 수면으로부터의 챔버의 좌우의 높이를 측정하고, 뚜껑을 열어둔 상태에서 60ml 주사기를 이용하여 첫번째 시료를 샘플링 하였다. 뚜껑을 닫은 후 30분 간 밀폐 조건에서 팬을 가동하였고, 다른 60ml 주사기를 이용해 두번째 시료를 샘플링한 후 뚜껑을 다시 열었다. 이후 메탄 배출량 계산 시 두 주사기의 시료 농도 차를 대입하였다.

2.4. 메탄 분석

포집한 온실가스 시료는 국립농업과학원 실험실 내에 설치된 가스크로마토그래피(7890B, Agilent Technologies, USA, Detector-FID for CH₄)를 이용하여 정량분석을 하였다. 메탄 배출량은 식 (1)을 사용하여 산정하였다.

$$F = \rho \times \frac{V}{A} \times \frac{\Delta c}{\Delta t} \times \frac{273}{T} \tag{1}$$

F = CH₄ flux (mg m⁻² h⁻¹)

ρ = gas density (mg m⁻³)

V = volume of chamber (m³)

A = surface area of chamber (m²)

$\frac{\Delta c}{\Delta t}$ = rate of increase of gas concentration (mg m⁻³ h⁻¹)

T = absolute air temperature (273 + mean temperature in chamber, °C)

하루 동안의 각 메탄 배출 관측 값은 독립적이지만, 계절적 변동을 고려하여 벼 재배 기간 전반에 걸친 최적의 관측 시간대를 파악하고자 일일 시간 가중 평균 메탄 배출량(Daily time-weighted mean CH₄ flux)을 계산하여 이를 백분율(Relative CH₄ flux, %)로 나타냈다(Minamikawa *et al.*, 2012).

$$TWM = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i \times t_i)}{\sum_{i=1}^n t_i} \tag{2}$$

TWM = time-weighted mean CH₄ flux (mg m⁻² h⁻¹)

C_i = mean CH₄ flux (mg m⁻² h⁻¹)

t_i = time interval duration (2, h)

$$RCF = \left(\frac{C_i}{TWM} \right) \times 100 \tag{3}$$

RCF = relative CH₄ flux (%)

2.5. 기상 및 토양 측정

기온, 강우량, 그리고 일사량 측정을 위해 통합기상

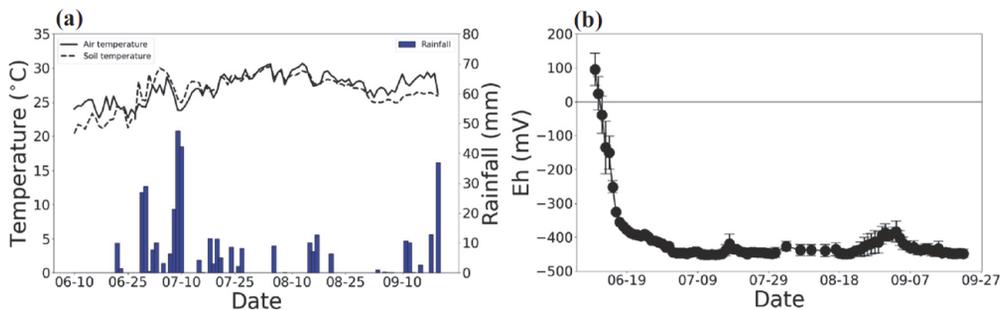


Fig. 3. Changes in meteorological variables from June to September in rice paddy; (a) Air and soil temperature, rainfall, and (b) Eh.

센서(ATMOS 41, METER Inc., USA)를 시험 포장 가장자리의 논둑에 설치하였고, 수온은 온도 센서(RT-1, METER Inc., USA)를 이용해 챔버 바로 옆에 지면으로부터 약 3cm 위에 설치하여 측정하였다. 모든 관측 값은 데이터로거(ZL6, METER Inc., USA)에 1시간 간격으로 기록하였고, 일단위로 변환하여 사용하였다. Eh 측정 센서(ORP 40-4-D, SWAP instruments, The Netherlands)를 이용하여 토양 깊이 5~10cm의 산화환원 전위 및 지온을 관측하였다(Fig. 3).

2.6. 통계 분석

기상 변수와 메탄 플럭스와의 상관분석은 R (ver. 4.4.1)을 이용하여 Pearson correlation 분석하였다.

III. 자료 및 사용 방법

벼의 생육시기 중 총 4회에 걸쳐 하루 동안 2시간 마다 측정 및 분석한 자료는 엑셀(excel) 파일로 정리하여 깃허브(Github) 웹서비스에 업로드 하였다(<https://github.com/HYUN-KI-KIM/2024-24h-CH4>). 공개하는 자료에 대한 설명은 Table 2에 보이는 바와

같다.

6월부터 9월까지의 일 메탄 배출량은 Fig. 4에 나타내었다. 7월을 제외하고 정오 무렵에 메탄 배출량이 최대이며, 저녁과 새벽에 감소하는 선행연구와 일치하는 모습을 보였다. 6월 분얼기에 일일 배출량이 제일 낮았으며, 영양생장기에서 생식생장으로 넘어가는 8월에 제일 높았다. 이는 계절 변화에 따른 기온 및 지온의 증가, 벼의 분얼 수 증가에 따른 통기조직으로부터의 메탄 배출량 증가 등에 의한 원인으로 사료되며, 본고에서는 생육조사 정보를 제시하지는 않았지만, 메탄 배출은 대부분 식물체의 통기조직을 통해 엽초에서 이루어지기 때문에(Nouchi *et al.*, 1990), 벼 생육에 따라 줄기와 잎이 번무 할수록 높아졌음을 알 수 있다.

2시간 간격으로 관측한 각 시간대의 메탄 배출량이 하루 동안의 배출량을 어느 정도 대표할 수 있는지 파악하고자 환산한 시간 가중 평균을 Fig. 5에 나타냈다. 6월부터 9월 모두 8:00~12:00와 16:00~20:00 사이에 평균값(회색 음영)을 나타냈고, 선행 연구와 일치했다(Satpathy *et al.*, 1997; Parkin and Venterea, 2010; Minamikawa *et al.*, 2012; Jeong *et al.*, 2018).

환경 변수(기온, 지온, 수온, Eh, 및 일사량)와 메탄 배출량과의 상관분석은 Table 3에 정리하였다. 기온

Table 2. The format of the uploaded data files in Github

Column	Variables	Description	Unit
1	Date	Date of measuring CH ₄ emissions	YYYY-MM-DD
2	Time	Time of measurement	hh:mm
3	Chamber	Chamber No. and rep.	-
4	Temp_B	Temperature before closed	°C
5	B+273	Absolute temperature before closed	K
6	Temp_A	Temperature after open	°C
7	A+273	Absolute temperature after open	K
8	T_avg	Average temperature before and after	K
9	273/T	273 divided by average absolute temperature	-
10	V/A	Chamber volume (m ³) divided by base area (m ²)	m
11	Δt	0.5 hour (= 30minute)	hr
12	CH ₄ _B	CH ₄ production rate before closed	ppm
13	CH ₄ _A	CH ₄ production rate after open	ppm
14	ΔCH ₄	Rate of CH ₄ gas in chamber	ppm
15	ΔCH ₄ /Δt	Increase rate of CH ₄ gas during 30 minutes	mg hr ⁻¹
16	ρ CH ₄	CH ₄ density (= 0.714)	mg m ⁻³
17	FCH ₄	CH ₄ flux	mg m ⁻² hr ⁻¹

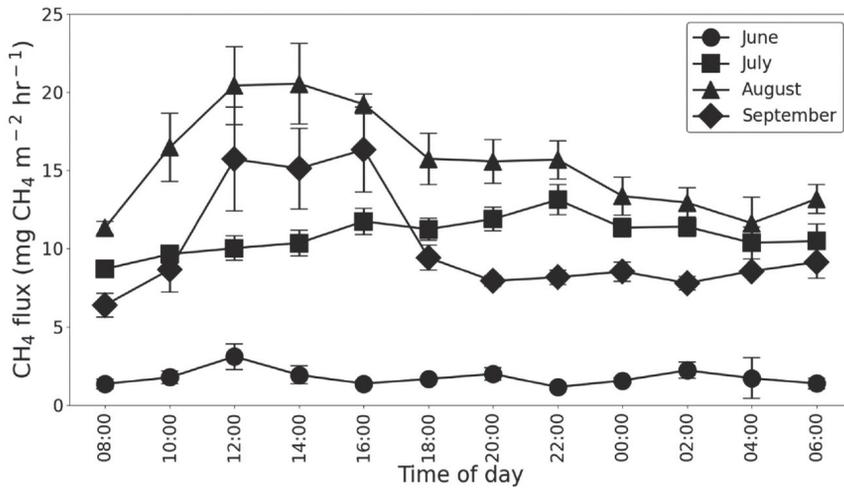


Fig. 4. Diurnal variation of CH₄ fluxes at different rice growth stage in rice paddy field.

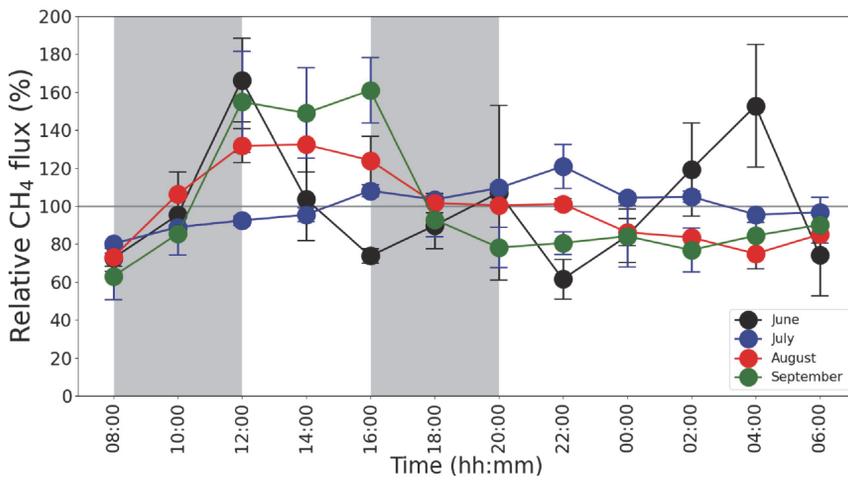


Fig. 5. Diurnal variations of relative averaged CH₄ flux. Horizontal gray shadings indicate intervals where CH₄ flux are close to the daily average at each time window.

Table 3. Pearson correlation analysis between environmental variables and diurnal CH₄ fluxes for three times of the rice growing season

Environmental variables	June (n= 12)		July (n= 12)		August (n= 12)		September (n= 12)	
	r	Prob	r	Prob	r	Prob	r	Prob
Air temperature	0.27	0.3899	-0.19	0.5461	0.89	0.0001	0.88	0.0014
Soil temperature	0.07	0.8303	0.70	0.0121	0.22	0.4821	0.02	0.0002
Eh	-0.56	0.0561	-0.75	0.0046	-0.28	0.3820	0.26	0.0017
Water temperature	0.02	0.9479	0.06	0.8556	0.82	0.0011	0.80	0.4138
Solar radiation	0.37	0.2353	-0.62	0.0326	0.76	0.0039	0.81	0.9414

* r: Correlation coefficient, Prob: Probability levels

($r=0.89$)과 수온($r=0.82$)은 8월의 메탄 배출량과 매우 상관관계가 높았음을 알 수 있으며, 지온($r=0.70$)은 7월의 메탄 배출량과 매우 상관관계가 높았다. Eh는 논 토양의 환원화가 지속되는 시기인 6월과($r=-0.56$)과 7월($r=-0.75$)에 부의 상관관계가 높았으며, 일사량은 9월($r=0.76$)에 매우 상관관계가 높았다.

IV. 품질관리

신뢰도 높은 메탄 포집을 위해 매 측정 30분 전 챔버 내외부를 점검하였다. 특히, 새벽 시간에는 벼 잎의 일액 현상에 의해 챔버 내부에 많은 이슬이 발생하기 때문에, 가스 포집 시 주사기 내부로 습기가 유입되는 것을 최소화하고자, 챔버와 주사기를 연결하는 고무 튜브의 3-way 밸브를 매번 잠가 두면서 자주 닦아주었다.

메탄 포집 후 온도 및 누출에 따른 측정값의 과소평가를 최소화하기 위해, 포집 당일에 정량 분석하는 것을 원칙으로 하였으며, 당일 분석이 어려운 경우 시료를 4℃로 유지하여 냉장 보관하였다. 온실가스를 정량 분석하는 가스크로마토그래피는 약 한 달 간격으로 메탄 표준가스(Rigas Co., Ltd., Republic of Korea, 2.04, 30.4, 60ppm)를 이용하여 정밀도를 조절하였으며, 3반복 분석 후 측정값과의 일차 선형방정식에 시료의 측정값을 대입하여 보정하였다.

적 요

농업생태계, 특히 논에서의 메탄 배출량 추정을 위해 가스크로마토그래피를 이용한 폐쇄형 챔버법은 주로 사용되고 있는 방법이다. 본 연구에서는 폐쇄형 챔버법을 효과적으로 사용하기 위한 합리적인 메탄 포집 시간을 찾는데 기여하고자 하루 동안 2시간 간격으로 관측을 수행하고 그 모든 자료를 공개하였다. 6월부터 9월까지의 벼 재배 기간 동안 총 4회에 걸쳐 메탄 배출의 일 변화를 관측한 결과, 오전(8:00~12:00)과 늦은 오후(16:00~20:00)의 메탄 배출량이 하루 동안 관측한 값의 평균으로 나타났다. 향후 불연속적인 관측의 한계를 가지는 가스크로마토그래피를 이용한 폐쇄형 챔버법의 단점을 보완하고자 연속 관측이 가능한 에디 공분산 기기상법과 같이 비교하여 신뢰도 높은 관측 값을 얻는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 성과물(논문)은 농촌진흥청 연구사업(과제번호: RS-2024-00398957)의 지원에 이루어진 것임.

본 연구는 2024년도 농촌진흥청 (국립식량과학원) 전문연구원 과정 지원사업에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

- Adhya, T. K., A. K. Rath, P. K. Gupta, V. R. Rao, S. N. Das, K. M. Parida, D. C. Parashar, and N. Sethunathan, 1994: Methane emission from flooded rice fields under irrigated conditions. *Biology and Fertility of Soils* **18**, 245-248.
- Aubinet, M., 2008: Eddy covariance CO₂ flux measurements in nocturnal conditions: an analysis of the problem. *Ecological applications* **18**(6), 1368-1378.
- Byrnes, B. H., E. R. Austin, and B. K. Tays, 1995: Methane emissions from flooded rice soils and plants under controlled conditions. *Soil Biology and Biochemistry* **27**(3), 331-339.
- Centeno, C. A. R., M. C. R. Alberto, R. Wassmann, and B. O. Sander, 2017: Assessing diel variation of CH₄ flux from rice paddies through temperature patterns. *Atmospheric environment* **167**, 23-39.
- Chaichana, N., S. D. Bellingrath-Kimura, S. Komiya, Y. Fujii, K. Noborio, O. Dietrich, and T. Pakoktom, 2018: Comparison of closed chamber and eddy covariance methods to improve the understanding of methane fluxes from rice paddy fields in Japan. *Atmosphere* **9**(9), 356.
- Datta, A., J. B. Yeluripati, D. R. Nayak, K. R. Mahata, S. C. Santra, and T. K. Adhya, 2013: Seasonal variation of methane flux from coastal saline rice field with the application of different organic manures. *Atmospheric Environment* **66**, 114-122.
- Ferraz-Almeida, R., K. A. Spokas, and R. C. De Oliveira, 2020: Columns and detectors recommended in gas chromatography to measure greenhouse emission and O₂ uptake in soil: A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **51**(5), 582-594.
- GIR, 2023: National inventory report in Korea. Greenhouse Gas Inventory and Research Center, Seoul, Korea.
- Hatala, J. A., M. Detto, and D. D. Baldocchi, 2012: Gross ecosystem photosynthesis causes a diurnal

- pattern in methane emission from rice. *Geophysical Research Letters* **39**(6).
- Hou, A. X., G. X. Chen, Z. P. Wang, O. Van Cleemput, and W. H. Patrick Jr, 2000: Methane and nitrous oxide emissions from a rice field in relation to soil redox and microbiological processes. *Soil Science Society of America Journal* **64**(6), 2180-2186.
- IPCC, 2006. IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories.
- IPCC. 2014. Climate change 2014: Synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland.
- Inubushi, K., K. Hori, S. Matsumoto, and H. Wada, 1997: Anaerobic decomposition of organic carbon in paddy soil in relation to methane emission to the atmosphere. *Water Science and Technology* **36**(6-7), 523-530.
- Jennings, W., E. Mittlefehldt, and P. Stremple, 1997: *Analytical gas chromatography*. Academic Press.
- Jeong, H. C., E. J. Choi, J. S. Lee, G. Y. Kim, and S. I. Lee, 2018: Comparison of CH₄ emission between auto chamber and manual chamber in the rice paddy. *Journal of Climate Change Research* **9**(4), 377-384.
- King, J. A., and R. Harrison, 2002: Measuring soil respiration in the field: an automated closed chamber system compared with portable IRGA and alkali absorption methods. *Communications in soil science and plant analysis* **33**(3-4), 403-423.
- Knox, S. H., J. H. Matthes, C. Sturtevant, P. Y. Oikawa, J. Verfaillie, and D. Baldocchi, 2016: Biophysical controls on interannual variability in ecosystem-scale CO₂ and CH₄ exchange in a California rice paddy. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **121**(3), 978-1001.
- Liu, X., X. Dai, F. Yang, S. Meng, and H. Wang, 2023: CH₄ emissions from a double-cropping rice field in subtropical China over seven years. *Agricultural and Forest Meteorology* **339**, 109578.
- Maboni, C., T. Bremm, L. J. G. Aguiar, W. B. Scivittaro, V. de Arruda Souza, H. R. Zimmermann, C. A. Teichrieb, P. E. S. Oliveira, D. L. Herdies, G. A. Degrazia, and D. R. Roberti, 2021: The fallow period plays an important role in annual CH₄ emission in a rice paddy in Southern Brazil. *Sustainability* **13**(20), 11336.
- Metzger, S., G. Burba, S. P. Burns, P. D. Blanken, J. Li, H. Luo, and R. C. Zulueta, 2016: Optimization of an enclosed gas analyzer sampling system for measuring eddy covariance fluxes of H₂O and CO₂. *Atmospheric Measurement Techniques* **9**(3), 1341-1359.
- Meijide, A., G. Manca, I. Goded, V. Magliulo, P. Di Tommasi, G. Seufert, and A. Cescatti, 2011: Seasonal trends and environmental controls of methane emissions in a rice paddy field in Northern Italy. *Biogeosciences* **8**(12), 3809-3821.
- Minamikawa, K., K. Yagi, T. Tokida, B. O. Sander, and R. Wassmann, 2012: Appropriate frequency and time of day to measure methane emissions from an irrigated rice paddy in Japan using the manual closed chamber method. *Greenhouse Gas Measurement and Management* **2**(2-3), 118-128.
- Mondini, C., T. Sinicco, M. L. Cayuela, and M. A. Sanchez-Monedero, 2010: A simple automated system for measuring soil respiration by gas chromatography. *Talanta* **81**(3), 849-855.
- NAAS, 2010: Method of soil and plant analysis. National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon, Korea.
- Nouchi, I., S. Mariko, and K. Aoki, 1990: Mechanism of methane transport from the rhizosphere to the atmosphere through rice plants. *Plant Physiology* **94**(1), 59-66.
- Parkin, T. B., and R. Venterea, 2010: Samplings Protocols. Chapter 3. Chamber-based trace gas flux measurements. In R. F. Follett (Ed.), *Sampling protocols* (Vol. 2010, pp. 3-1 to 3-39).
- Poole, C. F., 2015: Ionization-based detectors for gas chromatography. *Journal of Chromatography A* **1421**, 137-153.
- Runkle, B. R., K. Suvočarev, M. L. Reba, C. W. Reavis, S. F. Smith, Y. L. Chiu, and B. Fong, 2018: Methane emission reductions from the alternate wetting and drying of rice fields detected using the eddy covariance method. *Environmental science & technology* **53**(2), 671-681.
- Sander, B. O., and R. Wassmann, 2014: Common practices for manual greenhouse gas sampling in rice production: a literature study on sampling modalities of the closed chamber method. *Greenhouse Gas Measurement and Management* **4**(1), 1-13.
- Satpathy, S. N., A. K. Rath, B. Ramakrishnan, Rao, R. V. T. K. Adhya, and N. Sethunathan, 1997: Diurnal variation in methane efflux at different growth stages of tropical rice. *Plant and Soil* **195**(2), 267-271.
- Watanabe, A., M. Kimura, M. Kasuya, M. Kotake, and T. Katoh, 1994: Methane in groundwater used

- for Japanese agriculture: Its relationship to other physico-chemical properties and possible tropospheric source strength. *Geophysical research letters* **21**(1), 41-44.
- Yagi, K., and K. Minami, 1990: Effect of organic matter application on methane emission from some Japanese paddy fields. *Soil science and plant nutrition* **36**(4), 599-610.
- Yao, H., R. Conrad, R. Wassmann, and H. U. Neue, 1999: Effect of soil characteristics on sequential reduction and methane production in sixteen rice paddy soils from China, the Philippines, and Italy. *Biogeochemistry* **47**, 269-295.