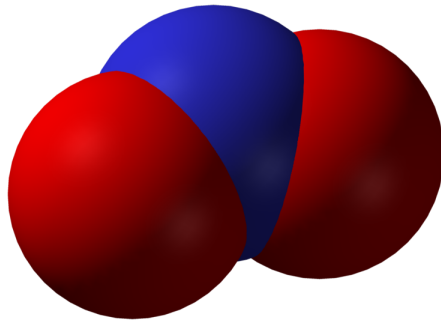


Atmosfäärne depositsioon



Kalle Olli

Tartu Ülikool
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Lai 40, 51005, Tartu



Version — 3. detsember 2009. a.

Sisukord

1 Sissejuhatus	
2 Emissioonid	
2.1 Ammoonium	3
2.2 Lämmastik oksiidid	3
3 Reaktsioonid	
4 Meteroloogia	
4.1 Sademete hulk	4
4.2 Turbulents ja atmosfäärne transport	4
4.3 Gaaside lahustuvus vees	5
5 Märgdepositsioon	
6 Kuivdepositsioon	
6.1 Pinna ebataasasused	6
7 Depositsioon Kattegatis — kokkuvõte mudelitest	

I Sissejuhatus

2 Primaarproduktiooni potentsiaalselt limiteerivateks elementideks rannikumeres on fosfor ja/või lämmastik. Võrreldes lämmastikuga, on fosfori vood atmosfäärist tühised. Lämmastiku atmosfäärne depositsioon võib aga olla küllalt oluline, moodustades rannikuves kohati 20 – 50% lämmastiku väliskoormusest [4].

3 Eutrofeerumise seisukohalt olulisimad lämmastikuühendite rühmad on:

- 3 • NH_x rühm: gaasiline ammoniaak (NH_3) ja aerosoolne ammoonium (NH_4^+).
- 4 • NO_y rühm: siia kuuluvad gaasilised ühendid di-lämmastikpentaoksiid (N_2O_5), HNO_4 , lämmastikmonooksiid (NO), lämmastik dioksiid (NO_2), lämmastik hape (HNO_3), HNO_2 , peroksüül atsetüül nitraat (PAN; $\text{CH}_3\text{COONO}_2$)¹, partikiline nitraat (NO_3^- aerosool) ja nitraat radikaal (NO_3).
- 5 • Orgaanilised lämmastiku ühendid. Nendest teatakse veel üsna vähe. Arvatavalt on nende kontsentratsioon atmosfääris üsna madal.

6 NH_3 ja NH_4^+ moodustavad koos rühma NH_x ja NO ning NO_2 moodustavad koos rühma NO_x . Kõige olulisemad NO_y ühendid merel on NO_2 , HNO_3 , PAN ja NO_3^- aerosool. Atmosfääri aerosoolid sisaldavad paljusid eri ühendeid. Aerosoolide läbimõõt on suurusjärgus 0.1 – 5 μm . Aerosoolide keemiline koostis ja funktsioon sõltub paljuski nende suurusest.

6 Lämmastikuvoog atmosfäärist toimib peamiselt läbi kahe olulisema protsessi: märg- ja kuivdepositsioon. Märgdepositsiooni kaudu sadeneb lämmastik atmosfäärist sademete koostises (vihm, lumi, etc). Kuivdepositsiooniga sadeneb lämmastik maa ja mere pinnale atmosfäärse turbulentsi kaudu. Oluline põhimõtteline erinevus nende kahe vahel: märgdepositsioon toimub kogu atmosfääri ulatuses, kus vihmapiisku ja lumehelbeid võib leida. Kuivdepositsioon toimub ainult atmosfääri ja maa või mere kokkupuute pinnal. Teiseks: märgdepositsioon toimub ainult siis kui sajab (vihm, lund). Lääne-Euroopas on see keskmiselt 5 – 10% ajast. Kuivdepositsioon toimub kogu aeg, ka siis kui sajab.

Atmosfäärset depositsiooni on raske mõõta. Sademeid ja lämmastikuühendite kontsentratsioone sademetes

¹en.wikipedia.org/wiki/Peroxyacyl_nitrates

on võimalik mõõta ühes punktis, kuid oluliselt raskem on hinnata kogu rannikualale tulnud sademete hulka. Sademete kogumise (mõõtmiseks) efektiivsus sõltub paljuski tuule tekitatud turbulentsist, tuule iseloomust uurimislaeva ümber ning uurimisplatforni ja tuule vastasmõjust.

Kuivdepositsiooni on veelgi raskem mõõta ning rutiinselt seda ei tehtagi.

Kokkuvõttes on lämmastiku atmosfäärset depositsiooni mõõtmisega küllalt raske (ebatäpne, ajakulukas, kallid) hinnata ning enamasti kasutatakse hinnanguteks atmosfääri transpordi mudeleid. Põhimõtteliselt on atmosfääri transpordi mudelites vaja kirjeldada kõiki protsesse mis mõjutavad lämmastikuühendite kontsentratsioone nende teekonnal saasteallikast kuni depositsioonipunktini. Need on siis emissioon, transport tuulega, segunemine, reaktsioonid ning depositsioon. Ühe ühendi tekkekiirus sõltub teiste ühendite kontsentratsioonist ning sellega on kõik keemilised ühendid omavahel tihedalt võrrandite kaudu seotud. Lämmastiku atmosfäärse depositsiooni allikad paiknevad peamiselt maismaal. Sageli isegi mitte rannikualadel, vaid sadade kilomeetrite sügavusel sisemaal. Seetõttu peab modelleeritav ala olema küllalt suur.

2 Emissioonid

2.1 Ammoonium

Peamised NH_3 allikas on põllumajanduslik loomakasvatuse ja pisut vähemal määral väetiste tootmine ja kasutamine. Euroopa aastane NH_3 emissioon (1989, excl. endine NLiit) oli suurusjärgus 4534×10^3 tonni [2]. Karjakasvatuse, sigade ja väetiste kasutamise osatähtsus selles oli vastavalt 53, 18 ja 17%. Suuremad emissiooni piirkonnad on Holland, Belgia, Taani. Alates 1950 on Euroopa NH_3 emissioonid kahekordistunud [1].

Ammooniumi emissioonide sesoonses varieeruvusest on vähe teada. Arvatavalt on emissioonid suurevad kevadel ja suvel. Üldiselt on emissioonid suuremad päeval kui öisel ajal (põhjastatuna kõrgematest temperatuuridest päeval, tugevamast tuulest ning sõnnikut laotatakse ikka päeval, mitte öösi).

NH_4^+ aerosooli ei emiteerita atmosfääri; seega on kõgu atmosfäärne NH_4^+ tekkinud atmosfääris gaasilisest

ammoniaagist.

Tühisel määral võib ammoniaagi atmosfäärse emissiooni allikaks olla ka veekogu (kus kõik heterotroofsed organismid eritavad jääklämmastikku, millest osa volatiliseerub atmosfääri).

2.2 Lämmastik oksiidid

NO on olulisim antropogeenne NO_x allikas. Suurem osa NO_x emissioonidest tekib fossiilsete kütuste põletamisest ning selle allikaks on õhus olev N_2 ja O_2 .

Euroopa NO_x emissioonid (excl. endine NLiit) olid 1980 lõpul 5094×10^3 tonni, millest 2427×10^3 tonni pärines statsionaarsetest ja 2667×10^3 tonni liikuvatest allikatest [3]. Lääne-Euroopas moodustavad mobiilsed allikad, s.o. maantee- ja veetransport 60% NO_x emissioonidest. Veel 1991 oli see protsent Ida-Euroopas 40, kuid vahe kaob kiirelt. NO_x emissioonid on suuremad tihedalt asustatud ja autostunud piirkondades. Hinnaguliselt on Euroopa NO_x emissioonid aastast 1950 kolmekordistunud [3].

NO_x emissioonid on suuremad päeval ajal, liikluse tiptundidel, ning talvel kütteperioodi kõrgpunktis. Kõik teised NO_y liigid moodustuvad NO_x 'st atmosfääris, neid ei emiteerita.

NO_x emissioonid Euroopas on samas suurusjärgus kui NH_3 . Mõlema puhul on vahetegur suurusjärgus 30 – 40%.

Kaudselt mõjutavad atmosfääri lämmastikukeemiat ka teiste saasteainete emissioonid nagu SO_2 , süsivesinikud.

3 Reaktsioonid

Lämmastikuühenditega toimuvad keemilised reaktsioonid atmosfääris on depositionsiooni seisukohalt väga tähtsad. Näiteks NH_3 kuiv-deponeerub atmosfäärist suhteliselt kiiresti ja suhteliselt saasteallika lähedal. Võrreldes oma reaktsiooniproducti NH_4^+ aerosooliga. Reaktsioon $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ on atmosfääris väga kiire. Netto tulemuseks on NH_x tunduvalt ulatuslikum atmosfäärne transport, võrreldes juhtumiga kui reaktsioon oleks aeglane. NH_3 transformatsiooni atmosfääris hinnatakse umbes 30% tunnisi.

Tabel 1: Henry koeffitsiendid H 25°C (mol L⁻¹ atm⁻¹).

Ühend	H
NH ₃	6,50×10 ¹
NO	1,93×10 ⁻³
NO ₂	1,20×10 ⁻²
HNO ₂	4,90×10 ¹
HNO ₃	2,10×10 ⁵
NO ₃ radikaal	väga suur
N ₂ O ₅	väga suur
PAN	2,89

bulentsi tähendab vähemat kuivdepositsiooni võrreldes maismaaga.

Merel on atmosfäär talvel ja kevadel sageli stabiilne ning suvel ja sügisel ebastabiilne. Seda tingib õhu ja vee temperatuuride erinevus. Stabiilse atmosfääri korral on tuule tugevus väiksem, mis tingib nõrgema kuivdepositsiooni. Atmosfääri ebastabiilsus suurendab nii tulle tugevust kui depositsiooni.

4.3 Gaaside lahustuvus vees

Gaaside lahustuvus vees on üks nende olulisemaid omadusi. Lahustuvus vees määrab paljuski, mil määral saasteained eemaldatakse atmosfäärist kuiv- ja märgdepositsiooniga.

Gaaside lahustuvust veel iseloomustab Henry koeffitsient (H_A , ühikud mol L⁻¹). Ühendi A kohta defineerub Henry koeffitsient järgmiselt²:

$$H_A = \frac{[A.H_2O]}{p_A} \quad (3)$$

kus $[A.H_2O]$ on lahustunud gaasi kontsentratsioon vees (mol L⁻¹) ja p_A on gaasi osarõhk atmosfääris (atm).

Mida suurem on H_A , seda lahustavam gaas vees on (Tabel 1). Kui aine dissotseerub vees, siis lahustub teda veel rohkem (Tabel 2). Selliste gaaside lahustuvus vees sõltub seega ka vee pH-st. Pilvepiiskade ja sademevee pH on tavaliselt 4–5, merevee pH on ca. 8.

²Henry koeffitsiendi kohta on käibel mitmeid definitsioone, mis teevad asja segasemaks

Tabel 2: Dissotsatsiooni koeffitsiendid K (mol L⁻¹) 25°C.

Ühend	H
NH ₃	1,78×10 ⁻⁵
HNO ₂	5,01×10 ⁻⁴
HNO ₃	1,55×10 ¹

NO ja NO₂ reageerivad veega, moodustades nitriti (NO₂⁻) ja nitraadi (NO₃⁻), kuid see reaktsioon ei ole eriti kiire võrreldes dissotsatsiooni reaktsiooniga. PAN hüdrolüüsib vees. Teised gaasid lahustuvad.

Nii dissotsatsioon kui lahustuvus sõltuvad ka temperatuurist. Meres on ionide kontsentratsioon vees sedavõrd kõrge, et ka see mõjutab gaaside lahustuvust.

5 Märgdepositsioon

Märgdepositsiooni protsesides eristuvad nendeks mis toimuvad pilvede sees ja nendeks mis toimuvad pilvest allpool, kus saasteained eemaldatakse allasadvate vihmapiiskade või lumehelvestega.

Atmosfäär sisaldab aerosoole, mis vähemalt osaliselt on hügrokoopseid. Kui suhteline õhuniiskus on üle 40%, siis moodustab vesi vähemalt 30% aerosoolide massist. Kui õhuniiskus suureneb, siis suureneb ka vee hulk aerosoolides ning moodustuvad piisad. Enamik atmosfäärist NH₄⁺st ja NO₃⁻st on aerosoolides, ning toimivad veepiiskade kondensatsiooni tuumadena. Enamik vihmapiiskadest aurustub taas, ning hinnanguliselt tomib protsess aerosool ⇒ veepiisk Rightarrow aerosool keskmiselt kümme korda, enne kui aerosool sademetega maapinnale deponeerub. Kui vihmapiisk langema hakkab, on tal samuti võimalus enne maapinnale jõudmist aurustuda. Troopiliste vihmade piirkonnas võib umbes 20% vihmaveest aurustuda enne maapinnale jõudmist. Aerosoolide omadus olla pilvepiiskade kondensatsioonituumaks on kõige olulisem nende pilveses eemaldamise protsessis. Pilve alune eemaldamine on saasteainete depositsioonis suhteliselt vähem oluline.

Saasteainete liikumine pilvepiisa ja õhu faasi vahel sõltub gaasi kontsentratsioonide erinevustest nende kahe faasi vahel. Peatselt kontsentratsioonid ühtlustuvad ja tekib tasakaaluseisund. Suuremate vihmapiiskade korral (tilga raadius 100–200 µm) võtab tasakaalu tekkimine rohkem aega kui väiksemate puhul (raadius ca. 10 µm). Pilvepiiskade suurus ja eluiga on sellised, et tasa-

kaal saabub mõne sekundiga. Kui gaasi lahustuvus vees on tagasihoidlik, siis gaasi kontsentratsioon õhus enne ja pärast tasakaalu moodustumist on pea-aegu sama — piiskvette tunginud gaasi hulk on sedavõrd väike. Sellisel juhul on gaasi kontsentratsioon pilve sees ja pilvest allpool pea-aegu sama. S.t. gaas allpool pilve ja pilvepiiskade sees on pea-aegu tasakaalus ning sadu ei vähenda gaasi hulka allpool pilvi olevas õhus.

Hästi lahustuvate gaasidega on olukord teine. Suurem osa gaasist lahustub pilvepiiskades ja võrreldes olukorraga enne pilve tekkimist muutub gaasi kontsentratsioon õhus väga madalaks. Kui vihmapiisk langeb, on pilvest allpool gaasi kontsentratsioonid õhus ja tilga sees tasakaalust kaugel. Vihmapiiskade eluiga on palju lühem kui pilvepiiskadel (nad kukuvad ju alla) ja sellest tulenevalt ka võime gaases siduda on madalam (ei jõua seda teha). Vihmapiiskad ei ole alla sadades hästi lahustuvate gaaside osas küllastunud ning gaaside omastamien jätkub pärast sadamist näiteks sademete kogumise kollektorisse. See põhjustab märgdepositsiooni mõõtmisel süstemaatilisi vigasid. Nii on see näiteks NH_3 , HNO_3 , N_2O_5 puhul. Vees halvasti lahustuvate gaaside näiteks on NO ja NO_2 .

Pilve piirist allpool olev atmosfääri ruumala on tavaliselt palju väiksem kui pilve sees olev ruumala. Sellest tulenevalt on ka pilvepiirist allpool oleva atmosfääri osa roll märgdepositsioonis tagasihoidlikum.

6 Kuivdepositsioon

Kuivdepositsiooni käigus kanduvad saasteained maapinnale (ja veepinnale) atmosfääri turbulentsiga. Atmosfääri turbulents tekib mehhaaniliste protsessidega — tuul puhub üle ebatasase pinna, mis tekitab tugeva turbulentsi, või temperatuuri erinevustest — maa/vee pinna temperatuur on kõrgem kui õhutemperatuur ning tekib konvektiivne õhuliikumine.

6.1 Pinna ebatasasused

Pinnad erinevad oma ebatasasuselt (Table 3). Veepinnad on väga siledad ega põhjusta võrreldes maismaaga eriti turbulentsi. Erinevalt maismaast sõltub aga veepinna ebatasasus tuulest (õigupoolest tuule tekitatud lainetest).

Tabel 3: Erinevate pindade ebatasasused (m) liikumissimpulsi suhtes.

Pind	Pinna ebatasasus (m)
Jää, mudaväljad	10^{-5}
Meri, lage veeväli	$10^{-4} - 10^{-3}$
Maad kattev lumekiht	2×10^{-3}
Rohumaa (niidetud, niitmata)	$2 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$
Mets	1
Äärelinn	0.4
Kesklinn (väikelinn, suurlinn)	0.6, 2

Teised olulisemad füüsikalised nähtused, mis mõjutavad kuivdepositsiooni, on aerodünaamiline takistus, laminaarse piirkihi takistus, pinnatakistus. Erinevad gaasid ja aerosoolid käituvad neid takistusi ületades erinevalt (sõltuvalt gaaside lahustuvusest ja reaktiivsusest vees ning aerosoolide raadiusest) ning lisaks sõltub takistuste ületamine spetsiifiliselt tuule kiirusest.

7 Depositsioon Kattegatis — kokkuvõtte mudelistest

Märgdepositsioon on üldiselt olulisem merel. Kuivdepositsiooni olulisus tõuseb maismaal, saasteallikate vahetus läheduses (tänu vastavate ühendite suurele kuivdepositsiooni kiirusele).

Märgdepositsioon moodustab suurema osa lämmastiku atmosfäärsest depositsioonist (Table 4). Depositsiooni koguhulgast moodustab NH_x märgdepositsioon tervelt 42%, NO_y moodustab 30%. NH_x moodustab kuivdepositsioonist 17% ja NO_y 11%.

Kuivdepositsioonis on kõige olulisemad ühendid NH_3 ja HNO_3 , kuigi nende kontsentratsioonid atmosfääris on madalad, võrreldes NO_2 , PAN või aerosoolse lämmastikuga. Põhjuseks on nende suur deponeerumise kiirus (ja just seetõttu ongi nende kontsentratsioon atmosfääris suhteliselt madal).

Märgdepositsioonis on samuti NH_3 ja HNO_3 osa küllalt suur, kuid aerosoolid domineerivad kindlalt. Märgdepositsioon on märksa olulisem aerosoolide eemaldumise protsess atmosfäärist kui kuivdepositsioon (Table 4).

Depositsioon on üldiselt madalam meres kui maismaal.

Tabel 4: Lämmatikuühendite atmosfäärne depositsioon Kattegatis ($\text{kg N km}^{-2}\text{a}^{-1}$). Numbrid on saadud modelleerimise tulemusena ning numbrite esitatud täpsus ületab tegelikud teadmised. Allikas: [2]

Ühend	kuiv	märg	kokku
NH_3	167	64	231
NH_4^+ aerosool	17	340	357
NO	1.6	0	1.6
NO_2	18	0	18
HNO_2	0.5	0	0.5
HNO_3	47	90	137
HNO_4	0.5	1	1.5
NO_3 radikaal	0.4	1.2	1.6
N_2O_5	7	16	23
PAN	3.6	0	3.6
Orgaaniline NO_3^-	1.4	0	1.4
NO_3 aerosool	7	145	182
Kokku:	271	688	959

Kuna mere kohal on sadameid keskmiselt vähem. Aga ka mere kohal on kuivdepositsioon madalam kui maismaal. Lisaks on suurem osa atmosfäärse lämmastiku allikaid maismaal ja seetõttu on maismaal atmosfäärse lämmastiku kontsentratsioonid ka keskmiselt kõrgemad.

Taani osa Kattegati NH_x depositsioonis on 35%. NO_y depositsioonis aga ainult 7%. Kattegati olulisim NO_y saastaja on 35% ga hoopis Saksamaa.

Atmofäärse depositsiooni osatähtsus kogu lämmastiku sissevoolust Kattgatisi (sealhulgas adveksioon mere teistest osadest, sissevool jõgedest) on 20 – 30%.

Hinnanguliselt on Läänemere lõuna- keks- ja põhjaosa lämmastiku atmosfäärne depositsioon suurusjärgus vastavalt 1140 ± 350 , 910 ± 270 , 650 ± 280 $\text{kg N km}^{-2}\text{a}^{-1}$. Keskmised hinnangud Põhjamere kohta on NH_x (kuiv ja märg kokku) 270 $\text{kg N km}^{-2}\text{a}^{-1}$, NO_y (kuiv ja märg) 380 $\text{kg N km}^{-2}\text{a}^{-1}$. NH_x märgdepositsioon ookeani keskosa-des on suurusjärgus $40 - 50$ $\text{kg N km}^{-2}\text{a}^{-1}$ ja NO_y märgdepositsioon $30 - 40$ $\text{kg N km}^{-2}\text{a}^{-1}$.

Viited

[1] W.A.H. Asman, B Drukker, and A.J. Jansen. Modelled historical concentrations and depositions of ammonia and ammonium in europe. *Atmospheric*

Environment, 22:725–735, 1988.

[2] W.A.H. Asman and S.E. Larsen. Atmospheric processes. In B. Jørgensen and K. Richardson, editors, *Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems*, volume 52 of *Coastal and Estuarine Studies*, chapter 2, pages 21–49. American Geophysical Union, 1996.

[3] J.M. Pacyna, S. Larsen, and A.Semb. European survey for nox emissions with emphasis on eastern europe. *Atmospheric Environment*, 25A:425–439, 1991.

[4] H.W. Paerl and M.L Fogel. Isotopic characterization of atmospheric nitrogen inputs as sources of enhanced primary production in coastal atlantic ocean waters. *Marine Biology*, 119:635–645, 1994.

Indeks

Henry koeffitsient, 5

kuivdepositsioon, 2

märgdepositsioon, 2

NH_x, 2

NO_x, 2

NO_y, 2