

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geograafia osakond

Bakalaureusetöö keskkonnatehnoloogia erialal (12 EAP)

**N₂O lendumine ja seda mõjutavad tegurid Vända avaveelise tehismärgala
näitel**

Diana Matejuk

Juhendajad: Keit Kill, MSc
Kuno Kasak, PhD

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

allkiri, kuupäev

Tartu 2021

Annotatsioon

N₂O lendumine ja seda mõjutavad tegurid Vända avaveelise tehismärgala näitel

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida N₂O lendumist ja seda mõjutavaid tegureid Vända avaveelise tehismärgala näitel. Töö teoreetilises osas on antud ülevaade põllumajanduslikust hajukoormusest, tehismärgaladest, sh avaveelistest tehismärgaladest, ning nende taustast ja olemusest. Lisaks käsitleti kasvuhoonegaaside tekkimist tehismärgala süsteemides pöörates erilist tähelepanu N₂O tekkemehhanismidele ning -teguritele. Töö eksperimentaalses osas analüüsiti 2018-2020. aastal Vända avaveeliselt tehismärgalal mõõdetud tulemuste põhjal veetaseme, hapniku ning temperatuuri mõju N₂O voogudele ning nende tegurite seost keemiliste tegurite, sesoonsuse ning taimestatusega. Töö tulemustest järeldus, et Vända tehismärgalasüsteemi puhul on tähtsaks teguriks lämmastikuühenditest üleküllastunud põhjavee sissekanne ning orgaanika mattumine. Taimestatusel kindlat seost välja ei tulnud. Keskkonnateguritest mängis kõige tähtsamat rolli N₂O tekkel veetaseme ning selle kõikumine – madalama veetaseme väärtuste puhul eraldus rohkem N₂O. Hapniku puhul selgus, et madalate hapniku kontsentratsioonide juures eraldus rohkem N₂O. Veetemperatuuri puhul oli aga seos vastupidine – kõrgete temperatuuridega tõusid ka N₂O vood. Kõiki neid parameetreid sidus kokku ajaline graafik, kus oli näha nende muutuste mõju N₂O emissioonidele.

Märksõnad: N₂O, kasvuhoonegaas, keskkonnategurid, põllumajanduslik hajukoormus, avaveelised tehismärgalad

CERCS: T270 Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll.

Abstract

Different factors that affect N₂O emissions in Vända free water surface constructed wetland

The aim of this bachelor's thesis was to study different environmental factors that affect N₂O emissions in Vända free water surface constructed wetland. Theoretical part of the thesis gave an overview of diffused pollution and constructed wetlands (with the focus on free water surface constructed wetlands), described the production of greenhouse gases in constructed wetlands with the emphasis on the nitrogen cycle processes and different factors that affect N₂O emissions. The experimental part of the thesis gave an overview of the measured N₂O emissions from May 2018 to December 2020 from Vända free water surface constructed wetland in order to find a connection between them and N₂O emissions taking into consideration seasons, water chemistry, and vegetation. The major environmental factor that played the most important role in the N₂O fluxes was water level where a negative correlation was found which means that in the shallow parts of the wetlands the emissions were higher. A not as strong negative correlation was found between dissolved oxygen and N₂O emissions. In contrast, a positive correlation was found between water temperature and N₂O emissions. Seasonal differences, that were affected by previous factors, were noticed.

Keywords: N₂O, greenhouse gas, environmental factors, agricultural diffuse pollution, free water surface flow constructed wetlands

CERCS: T270 Environmental technology, pollution control

Sisukord

Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Põllumajanduslik hajukoormus ja tehismärgalad.....	6
1.1.1. Avaveelised tehismärgalad	7
1.2. Kasvuhoonegaaside lendumine tehismärgaladelt.....	9
1.2.1. N₂O tekkemehhanismid	9
1.2.2. N₂O tekketegurid	11
2. Materjal ja meetodika	13
2.1. Uuringuala kirjeldus.....	13
2.2. Väli- ja laboratoorsete tööde meetodika	14
2.3. Andmeanalüüs ja autori osalus.....	16
3. Tulemused	17
3.1. N ₂ O mõjutavad keemilised tegurid	17
3.1. N ₂ O aastane voog.....	19
3.2. Temperatuuri mõju N ₂ O emissioonidele.....	21
3.3. Veetaseme mõju N ₂ O emissioonidele	22
3.4. Hapniku sisalduse mõju N ₂ O emissioonidele	23
3.5. Taimestatus mõju N ₂ O emissioonidele	24
4. Arutelu	26
Kokkuvõte	29
Summary	31
Tänuavaldused	33
Kasutatud kirjandus	34
Lisa 1	41

Sissejuhatus

Aina kiiremini kasvav rahvastiku arv, elatusaseme tõus ning suurenenud nõuded toidukvaliteedile ja -kvantiteedile on soodustanud intensiivpõllumajanduse arengut ning laienemist (Chen ja Wong, 2016). Selleks, et jõuda järele tarbijate kasvavale nõudlusele, on võetud kasutusele aina rohkem looduslikke ning tehisevõetisi, samuti pestitsiide ning herbitsiide. Loomapidamistes hoogustus ravimite kasutamine. Põllumajanduses oli sünteetilise lämmastiku kasutamine tõusvas trendis (Peng, 2017; Chen ja Wong, 2016). Tänapäeval on aga taoline põllumajanduskultuuride üleväetamine viinud veekogude eutrofeerumiseni, muldade hapestumiseni ning seeläbi tervete ökosüsteemide hävimiseni (Wood *et al.*, 2004).

Taoliste probleemide lahendamiseks on üritatud leida võimalikult tõhusaid, keskkonnasäästlikke, kuid madalate opereerimiskuludega süsteeme (Kadlec ja Wallace, 2009). Seetõttu on võetud kasutusele mitmel pool tehismärgalasüsteeme, kus lisaks erinevatele looduslikele protsessidele aitavad ka taimed üleliigseid toitaineid vähendada süsteemi läbivast veest (Wu *et al.*, 2017). Tehismärgalade üheks puuduseks on kasvuhoonegaaside eraldamine mikroobsete protsesside käigus, mis reostunud vett puhastavad. Erilist tähelepanu väärivad kasvuhoonegaas N_2O selle suure kasvuhooneefekti põhjustava potentsiaali tõttu (Vymazal, 2010). N_2O lendumist mõjutavad mitmed tegurid nagu lahustunud hapnik, keemiline hapnikutarve (Wu *et al.*, 2009), redokspotentsiaal, hüdroloogia, lämmastikuühendite olemasolu, pH, temperatuur, veetase, süsiniku ja lämmastiku suhe, taimede olemasolu ning liigid (Maucieri *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2017; Huang *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2008).

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida N_2O lendumist mõjutavaid keskkonnategureid Väanda avaveelise tehismärgala näitel. Töö kirjanduslikus osas esitati ülevaade põllumajanduslikust hajukoormusest, tehismärgaladest, sh avaveelistest tehismärgaladest, ning nende taustast ja olemusest. Lisaks käsitleti kasvuhoonegaaside tekkimist tehismärgalade süsteemides pöörates erilist tähelepanu N_2O tekkemehhanismidele ning -teguritele. Selle töö eksperimentaalses osas oli fookuses 2018-2020 Väanda avaveeliselt tehismärgalalt mõõdetud tulemuste põhjal veetaseme, hapniku olemasolu ning temperatuuri mõju N_2O voogudele ja nende tegurite seost keemiliste tegurite, sesoonsuse ning taimestatusesega.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Põllumajanduslik hajukoormus ja tehismärgalad

1980. aastatel hakkas aina enam suurenema inimeste teadlikkus keskkonnaprobleemist, samal ajal tõusid järsku fossiilsete kütuste hinnad (U.S. Energy Information Administration, 2011) seega hakati uurima võimalusi puhastamiseks põllumajandusest tulevat toitaineterikast vett nii, et selleks kuluks võimalikult vähe ressursse, kuid mille tulemus rahuldaks kõiki pooli (Lee *et al.*, 2009). Üks variant, kuidas vähendada põllumajanduslikku hajukoormust (kindla allikata reostust) võimalikult soodsalt, on kasutada tehismärgalaid, mis takistavad toitainete liikumist lähedal asuvasse veekogudesse. Tehismärgalad on alad, mis on enamasti loodud vee puhastamise eesmärgil ning mis matkivad oma puhastus protsessides looduslike märgalaid, kasutades selleks veetaimi, mikroorganismide tegevust ning looduslike protsesse nagu settimine ja filtreerumine (Fonder ja Headley, 2010).

Märgalad on süsteemid, mis on alaliselt niisked ning mille tõttu on seal kujunenud omaette unikaalsed ökosüsteemid koos liigvett taluva floora ja faunaga. Liigne niiskus võimaldab toimuda mitmetel bioloogilistel protsessidel, samal ajal hapnikuvaesus nõuab nende süsteemide maksimaalset tõhusust. Sellegipoolest on märgalad ühed kõrgeima bioproduktiivsusega alad maailmas. Kõrge bioloogiline aktiivsus aga seletabki ära märgalade võime vett puhastada, kus reostust põhjustavad ained lõhustatakse kergemateks kõrvalsaadusteks, mida kasutatakse omakorda bioproduktioonis ära (Kadlec ja Wallace, 2009). Kuna looduslike märgalade arv on ajalooliselt kahanenud ning asendunud metsa- või põllumajandusmaadega, tegeletakse tänapäeval soode taastamisega ning rajatakse tehismärgalaid (ingl *constructed wetlands*) (Hook, 1993).

Põllumajanduses tekkiva hajukoormuse vähendamise kõrval kasutatakse tehismärgalaid osana reovee puhastamises ning sademevee puhverdamises ja käitlemises. Lisaks sellele kasutatakse neid vähem ressursse (tööjõud, energia ning kemikaalid) vajava alternatiivina tavapärastele reoveepuhastitele, et eemaldada ühendeid erinevatest tööstustest (näiteks toidu-, kaevandus- ning jäätmetööstus) (Kadlec ja Wallace, 2009; Wu *et al.*, 2017).

Tehismärgalaid on võimalik klassifitseerida erinevalt, kuid levinuim jaotamine toimub vee liikumise alusel maa-aluse horisontaalse või vertikaalse vooluga läbivoolulisteks (ingl *subsurface flow*) ning ava- ehk vabaveelisteks ehk pinnavoolulisteks (ingl *free water surface; surface flow*)

tehismärgaladeks (Fonder ja Headley, 2010). Viimased on kõige sarnasemad looduslike märgaladega, kus vesi voolab mööda maapinda vabalt märgalasse, moodustades vaba veepinnaga alasid ning vesi puhastub läbi looduslike protsesside. Läbivoolulised tehismärgalad erinevad selle poolest, et veetase hoitakse maapinnast madalamal ning puhastamine saavutatakse tänu vee liikumisele horisontaalselt või vertikaalselt liiva- või kruusakihis, kus paiknevad ühendeid talletavad endasse taimejuured (Kadlec ja Wallace, 2009).

1.1.1. Avaveelised tehismärgalad

Ava- ehk vabaveelised ehk pinnavoolulised tehismärgalad on sellist tüüpi märgalad, kuhu on jäetud piisavalt vaba ala, et vesi liiguks maapinnast kõrgemal horisontaalselt. Nad koosnevad enamasti mitmest madalast tiigist (El-Sheikh *et al.*, 2010) ning on taimestatud kiirekasvuliste taimeliikidega nagu hundinui (*Typha latifolia*) või pilliroog (*Phragmites australis*). Vee puhastamine märgalas toimub vee liikumisel väljavoolu suunas (Kadlec ja Wallace, 2009).

Orgaaniline aine eemaldatakse settimise ja filtratsiooni teel ning mikroobse lagundamise teel (Noorvee *et al.*, 2007; Vymazal, 2010). Fosfori eemaldamist metaboolsete protsesside toimel ei toimu, selle asemel akumulereerub see süsteemi, kust seda on hiljem võimalik välja viia eemaldades setteid ning taimi (Noorvee *et al.*, 2007). Lämmastikühendid vähenevad märgalas peamiselt nitrifikatsiooni, denitrifikatsiooni ning ammooniumi lendumise käigus. Lämmastik ja teised toitained, mille taimestik on sidunud, võivad süsteemi laguprotsesside käigus uuesti vabaneda. Seega tuleks taimestikku käsitleda toitainete ajutise kogumispunktina (Vymazal, 2010).

Üldjuhul avaveelised tehismärgalad taimestatakse peale rajamist kas inimeste poolt või luuakse soodsad tingimused looduslikuks taimestumiseks (Kadlec ja Wallace, 2009). Taimestik võib olla veepinnal vabalt ujuv taimede kogum, aga ka põhja või kasvumatile kinnitunud makrofütide (silmaga eristatavate veetaimede) süsteem. Levinuimad avaveelised tehismärgalad on need, kus taimestik on vahetult põhja külge kinnitunud (Fonder ja Headley, 2010) Istutatavad taimed valitakse sellised, mis sobivad kohalikku kliimasse ning kindlasti valitakse kohalikud kiirekasvulised taimeliigid. Euroopas kasutatakse avaveeliste tehismärgalade puhul kõige rohkem harilikku pilliroogu (*Phragmites australis*), kuid samas ka taimi hundinui (*Typha* spp.) ning kõrkjate (*Scripus* spp.) perekondadest (Lee *et al.*, 2009; Vymazal, 2010; Fonder ja Headley, 2010).

Üks põhjustest, miks avaveelised tehismärgalad on enim levinud, on just tänu nende sobivusele erinevate piirkondade kliimaolustikega. Näiteks on leitud, et avaveelisi märgalaid võib kasutada

ka külmas kliimas jää tekkimiseni, kuna siis on bioloogiliselt vahendatud toitainete eemaldamise protsessid madalama temperatuuri ja hapniku vähesuse tõttu märgatavalt aeglasemad (Wittgren ja Mæhlum, 1997) Samas on settimisega seotud protsessid, mis ei sõltu temperatuurist, tõhusamad just jääkatte all aeglase veevoolu tõttu (Ettema ja Daly, 2004). Sellegipoolest on tehismärgalade efektiivsus kõrgem soojematel aastaegadel, kus on intensiivne taimekasv ning mikrobioloogiline aktiivsus suurem. Sügiseste suuremate sademete, kevadise lumesulamise ja suviste ootamatute suurte sajuhoogude tõttu tekib rohkelt voolavat vett ning veerohkus võib muutuda problemaatiliseks (Kadlec ja Wallace, 2009). Avaveelised tehismärgalad kohanevad väga hästi suurte ning muutuvate veevooluhulkadega, seega ka reostuskoormuste kõikumistega, töötades samal ajal puhvertsoonidena. See on ka põhjus, miks kasutatakse just avaveelisi tehismärgalaid nii linnas, tööstuses kui ka põllumajanduses tekkiva heitvee puhastamisel. Põllumajanduse puhul on eriti tähtis hajukoormuse vähendamine, mida on kontsentratsioonide varieeruvuse tõttu keeruline klassikaliste veepuhastussüsteemide abil puhastada. Samas on põldudel minema kantud taimetoitained oluliseks põhjuseks veekogude eutrofeerumises (Kadlec ja Wallace, 2009; Noorvee *et al.*, 2007).

Avaveelised tehismärgalad on ehituselt üpriski lihtsad ning seetõttu on nende rajamise ja hooldamise kulud madalamad võrreldes teiste alternatiividega, sh pinnasfiltritega (Noorvee *et al.*, 2007). Samas nõuavad nad üpriski suuri maa-alasid tagamaks piisavalt tõhusa lämmastiku- ning fosforieemalduse – need on kaks olulisemat põllumajandusest tuleneva hajukoormuse komponenti (Koskiaho ja Puustinen, 2019). Lisaks sellele on need imiteerides üldjoontes looduslike märgalaid, elukeskkonnaks mitmetele erinevatele liikidele (Rannap *et al.*, 2020) ning pakuvad esteetilist väljundit maastikule (Kadlec ja Wallace, 2009; Noorvee *et al.*, 2007).

Organismide mitmekesisus avaveelistel tehismärgaladel võib osutada ka nende puudusteks, meelitades sinna seisva vee ajal ligi erinevaid sääselisi, kes võivad edasi kanda inimeste tervist ohustavaid haigusi (Stefanakis, 2015), samas pole antud probleemi Eesti aladel veel täheldatud. Samamoodi võivad lindude kolooniad olla probleemiks lähedal asuvatele lennujaamadele ning kohalikele põllumeestele (Matyjasiak, 2008; Nilsson *et al.*, 2016) ning nende ja teiste loomade heitmed võivad samuti muutuda liiga suurte kontsentratsioonide juures problemaatiliseks ohustades erinevate haigustekitajatega kõrvalolevaid asumeid või hoopiski pärssida

tehismärgalade tööd toitainete lisandumisega süsteemi (United States Environmental Protection Agency, 2000; Andersen *et al.*, 2003).

1.2. Kasvuhoonegaaside lendumine tehismärgaladelt

Viimastel aastatel on hakatud pöörama rohkem tähelepanu veel ühele probleemile – kasvuhoonegaaside (KHG) lendumine tehismärgaladelt ning peale tuntud kasvuhoonegaasi süsihappegaasi (CO_2), on olulised ka metaani (CH_4) ning dilämmastikoksiidi ehk naerugaasi (N_2O) emissioonid. Kõiki kolme ühendavad mikroobsed protsessid, mis sõltuvad väga suures osas keskkonningimustest (Kollah *et al.*, 2018). CO_2 tekib põhiliselt juurte autotroofse respiratsiooni käigus ning aeroobsete mikroobsete protsesside käigus (Stockmann *al.*, 2013). CH_4 aga vastupidiselt anaeroobsete protsesside käigus, mis toimuvad tehismärgala substraadis (Bridgham *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2019). N_2O võib tekkida nii aeroobsetes kui ka anaeroobsetes tingimustes, kusjuures esimesel juhul räägitakse põhiliselt nitrifikatsiooniga seotud protsessist ning teisel juhul denitrifikatsiooniga seotud protsessist (Vymazal, 2010).

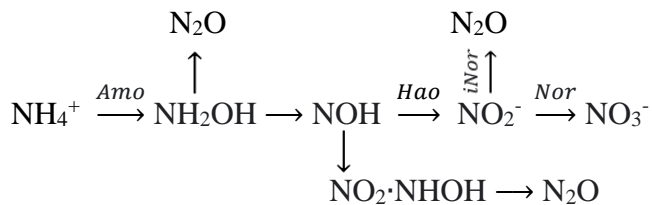
Kõigist kolmest on pidevas fookuses põhiliselt kaks nendest – metaan ning N_2O , seda eelkõige nende mõlema suure kasvuhooneefekti põhjustava potentsiaali tõttu - vastavalt 34 ja 298 korda suuremad võrreldes CO_2 -ga (Vymazal, 2010; Wu *et al.*, 2009). N_2O puhul aga lisandub juurde tema kõrge nn eluiga, mis on umbes 120 aastat, mis on metaani elueast ca 10 korda suurem. See tähendab, et emissioonid, mida väljutatakse täna, akumulatsioonid ning lõplik vabanemine saabub alles järgnevatel põlvkondade ajal (Vymazal, 2010; Volk *et al.*, 1997). Lisaks globaalsele soojenemisele on tõestatud, et N_2O põhjustab osoonikihi hõrenemist (Mosier, 1998). Ülaltoodud tegurite tõttu on äärmiselt tähtis uurida just selle kasvuhoonegaasi tekkimist ning võimalusel leida meetodid nende koguste vähendamiseks, mis ongi antud uurimistöö eesmärgiks.

1.2.1. N_2O tekkemehhanismid

Võrreldes tööstusajastueelse ajaga on N_2O kogused suurenenud 18% võrra ning iga aasta lisandub atmosfääri keskel läbi 0.3% emissioonidest (Søvik *et al.*, 2006). N_2O tekib põhiliselt kahe protsessi käigus – nendeks on nitrifikatsioon ja denitrifikatsioon (Wu *et al.*, 2017), kus esimene toimub valdavalt aeroobsetes tingimustes ning teine vastavalt anaeroobsetes tingimustes. Lisaks nendele kahele protsessile tekib N_2O ka nitrifitseerija denitrifikatsiooni, nitraadi ammonifikatsiooni käigus ning vähesel määral ka dissimilatoorsel nitraadi redutseerimisel ammoniumiks, seentest

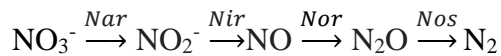
põhjustatud denitrifikatsiooni, nitraadi assimilatsiooni ja rohevetikate elutegevuse tõttu (Huang *et al.*, 2012). Avaveelistes tehismärgalades on leitud, et peamiseks protsessiks on nitrifikatsioon, mis toimub aeroobsetes tingimustes ning denitrifikatsioon, mis domineerib anaeroobsetes põhjasetetes (Søvik *et al.*, 2006).

Nitrifikatsiooni kaheastmelise aeroobse oksüdatsiooni protsessi käigus muundatakse ammoonium nitraadiks. Seda protsessi juhivad erinevad ensüümid, kes omakorda sõltuvad keskkonnatingimustest (Søvik *et al.*, 2006). Esimeses etapis oksüdeeritakse ammoniaagi monooksügenaasi (*Amo*) abil hüdroksüülamiiniks (NH₂OH), mille käigus võib tekkida mõningal määral N₂O. Edasi muundatakse hüdroksüülamiin teise ensüümi – hüdroksüülamiin oksüdüreduktaasi (*Hao*) - vahendusel nitritiks. Teise etapina oksüdeeritakse nitrit nitraadiks nitriti oksüdüreduktaasi (*Nor*) ensüümi abil. Kusjuures ka selles etapis võib eralduda dilämmastikoksiidi. Nimelt hapnikukriitilistes olukordades vältimaks mikroorganismidele toksilise nitriti akumulierimist toodetakse nitriti oksüdüreduktaasi isomeer (*iNor*) ning N₂O eraldatakse kasutades nitritit elektronaktseptorina (Huang *et al.*, 2012). Nitrifikatsioon on kujutatud joonisel 1.



Joonis 1. Nitrifikatsioon. Tähtsaimad ensüümid, mis viivad läbi protsesse on kirjutatud kaldkirjas lühenditena noolte peale. Nooled näitavad protsessi kulgemise suunda. (Huang *et al.*, 2012 järgi).

Denitrifikatsiooni puhul redutseeritakse nitraati (NO₃⁻) molekulaarseks lämmastikuks läbi mitmete vaheetappide, kasutades abina erinevaid ensüüme. Esimese etapina redutseeritakse nitraat (NO₃⁻) nitritiks (NO₂⁻) nitraadi reduktaasi (*Nar*) abil, seejärel toimub nitriti (NO₂⁻) muundumine lämmastikoksiidiks (NO) nitriti reduktaasi (*Nir*) abil, seejärel lämmastikoksiidi (NO) muundumine lämmastikoksiidi reduktaasi (*Nor*) abil dilämmastikoksiidiks (N₂O) ning lõpus muundub dilämmastikoksiid (N₂O) dilämmastikoksiidi reduktaasi (*Nos*) abil molekulaarseks lämmastikuks (N₂). *Nos* ensüüm aga on kergelt mõjutatav hapniku olemasolu poolt, seega ebasoodsates keskkonnatingimustes jääb viimane etapp toimumata, mille tulemusel eraldub atmosfääri N₂O (Huang *et al.*, 2012). Denitrifikatsiooni protsessi on kujutatud joonisel 2.



Joonis 2. Denitrifikatsioon. Tähtsaimad ensüümid, mis viivad läbi protsesse on kirjutatud kaldkirjas lühenditena noolte peale. Nooled näitavad protsessi kulgemise suunda. (Huang *et al.*, 2012 järgi).

1.2.2. N₂O tekketegurid

Nii nitrifikatsiooni kui ka denitrifikatsiooni kulgemist mõjutavad erinevad keskkonnategurid, millest peamiseks tuuakse välja hapniku olemasolu lahustunud hapnikuna ning sellega seotud keemiline hapnikutarve (Wu *et al.*, 2009), redokspotentsiaal, hüdroloogia, lämmastikuühendite olemasolu, pH, temperatuur, taimede olemasolu ning liigid, aga ka eelnevate faktoritega seotud veetase ning süsiniku ja lämmastiku suhe (Maucieri *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2017; Huang *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2008). Kahjuks pole tänaseni kõik seosed lõpuni selged ning seetõttu vajavad edasist uurimist. Antud uurimistöökäigus keskendutakse sellele, kuidas eelkõige hapniku olemasolu, temperatuur ning veetase mõjutavad N₂O emissioone.

Üheks peamiseks keskkonnateguriks, mis mõjutab nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni on lahustunud hapniku osakaal (Gerardi, 2003). Nimelt nitrifikatsiooni eelviimase sammu käigus hapniku puudumisel akumulereerub mikroorganismile toksilist nitritit. Sellest vabanemise protsessi käigus aga eraldatakse N₂O. Denitrifikatsiooni puhul kasutab madala lahustunud hapniku osakaalu (alla 5%) tingimustes denitrifitseerija nitraati elektronaktseptorina. Hapniku osakaalu tõusmisel aga denitrifitseerimise osakaal langeb ning N₂O kontsentratsioonid suurenevad (Huang *et al.*, 2012).

Teisteks keskkonnateguriks toodi välja temperatuur ning sellega seonduv sesoonne erinevus KHG kontsentratsioonides. On väiteid, et temperatuuri tõus suurendab olulisel määral N₂O kogust atmosfääris. Seda on tähendatud ka mõõtmistulemustes, kus kõrgeimad näitajad on suvisel perioodil (Søvik *et al.*, 2006). Samas polnud nende tulemuste puhul seos statistiliselt oluline (Wu *et al.*, 2017). On ka vastupidiseid näiteid, kus temperatuuri ja N₂O puhul jäi see seos segaseks või puudulikuks (Mander *et al.*, 2014). Temperatuuride puhul on oletatud, et temperatuuri absoluutväärtustest on tähtsam temperatuuri muutus (Maucieri *et al.*, 2017). Näiteks sulamise ja jäätumise tsüklite ajal on täheldatud kõrgeid N₂O emissioone (Chen *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2011).

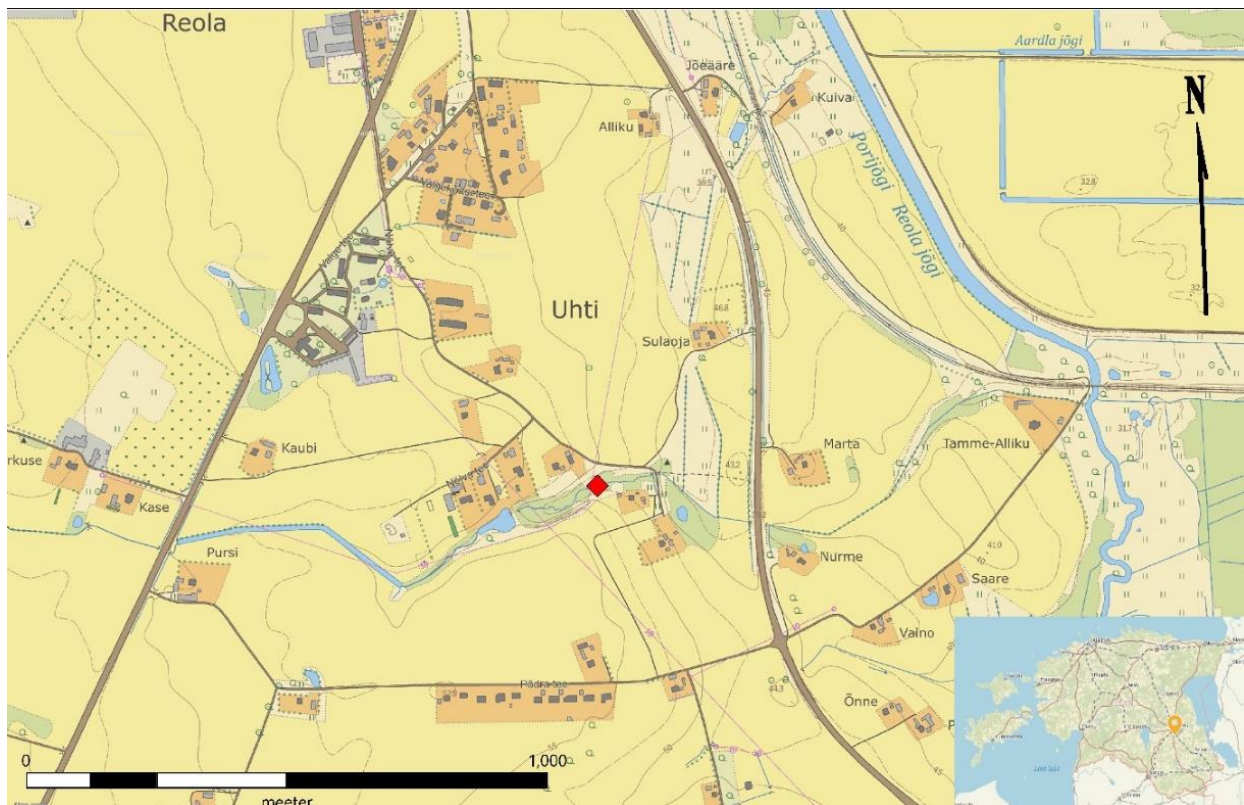
Temperatuuri ning sesoonsusega on seotud veel ka veetase. Madala veetaseme juures emiteeritakse rohkem N₂O. Seda peamiselt seetõttu, et madala veetaseme puhul on nitrifikatsioon aktiivsem ning nitraatide kättesaadavus denitrifikatsiooni jaoks parem. (Maucieri *et al.*, 2017). Sesoonsuse ning veetasemega on seotud ka veerežiim ning selle muutus, mis toob kaasa hapnikuga rikastumise ning samuti N₂O emissioonide tõusu (Mander *et al.*, 2014).

Järgmiseks keskkonnateguriks, mis mõjutab N₂O emiteerimist, on taimestatus – seda nii kvalitatiivselt kui ka kvantitatiivselt. Näiteks hariliku pilliroo (*Phragmites australis*) puhul on N₂O emissioonid suuremad kui hundinuia perekonnast liigil *Typha latifolia* (Huang *et al.*, 2012). Peale taime liikide on analüüsitud ka taimede olemasolu ning taimede puudumise mõju ning uuringu tulemusena selgus, et taimestatud tehismärgaladel on N₂O emissioonid suuremad kui taimestamata tehismärgaladel (Søvik *et al.*, 2006). Seda seetõttu, et taimede juurtel elavad ning tegutsevad mikroorganismid, kes on seotud nitrifikatsiooni ning denitrifikatsiooniga. Seega taimed, mis on vajalikuks osaks tehismärgalast, mille esmane eesmärk on puhastada reostatud vett, osalevad ka N₂O emissioonide tekitamises (Vymazal, 2010). Lisaks täheldati, et taimede mitmekesisusel võib olla nii positiivne kui ka negatiivne mõju N₂O emiteerumisel (Maucieri *et al.*, 2017). Kõike seda arvesse võttes arvatakse siiski, et taimede poolt salvestatud süsiniku osakaal kaalub üle emiteeritavate KHG, sh N₂O, koguse (Vymazal, 2010).

2. Materjal ja meetodika

2.1. Uuringuala kirjeldus

Käesoleva töö uuringualaks on Vända avaveeline tehismärgala, mis asub Uhti külas, Kambja vallas Tartu maakonnas (58°17'N, 26° 43'E; Joonis 3). Vända avaveeline tehismärgala rajati Vända kraavile aastal 2015 eesmärgiga vähendada ümberkaudsete põldude majandamisest tingitud fosfori-, lämmastiku- ja süsinikuühendite üleküllusest tulenevat hajukoormust, mis võib omakorda põhjustada veekogude eutrofeerumist. Tegemist on ainulaadse süsteemiga just seetõttu, et süsteem paikneb voolusängil, seega kogu kraavi kogunev vesi läbib tehismärgala ning tulemusena puhastub liigsetest toitainetest enne kui need jõuavad Vända kraavi valgalalt Porijõkke. Porijõgi ehk Reola jõgi on osaliselt kantud lõhe, harjuse, jõe- ning meriforelli kudemis- ja elupaikade nimistusse (RTL 2004, 87, 1362; RT I 09.07.2016 1), seega vee kvaliteedi säilitamine ning parandamine on väga tähtis.



Joonis 3. Vända avaveelise tehismärgala asukoht märgitud punase rombiga. Aluskaart: Maa-ameti põhikaart, 2021. Kaardi tegemisel on kasutatud programmi MapInfo ver.19.

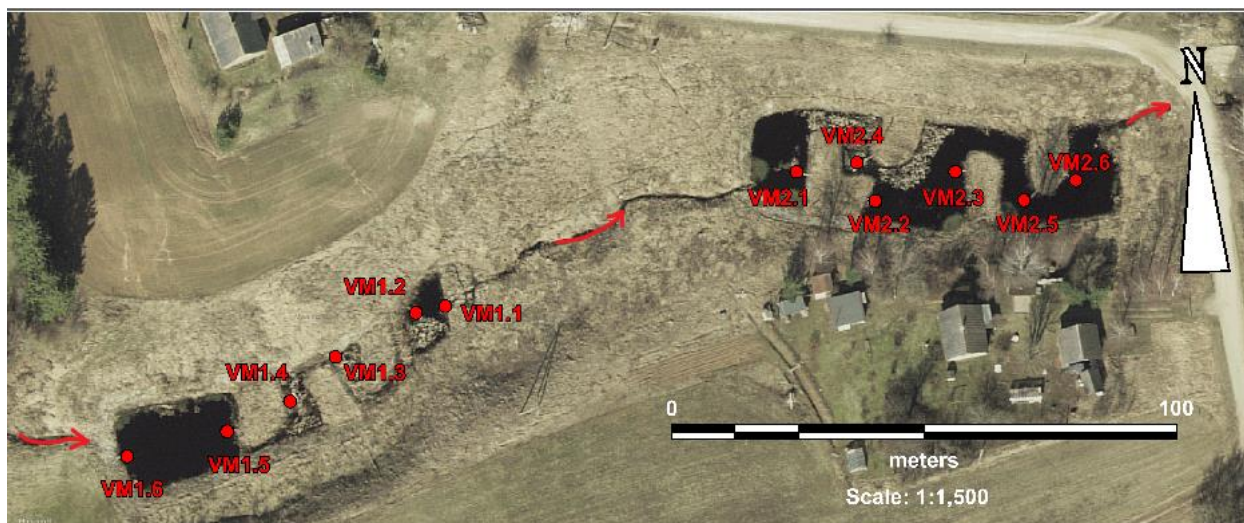
Vända tehismärgalasüsteem on ca 0.5 ha suurune ning asub Vända kraavi valgala, mis on 2.2 km² (Kasak *et al.*, 2018). Tehismärgala ja valgala pindalade suhe on umbes 0.3%. Vända tehismärgala on jaotatud kolmeks: sissevoolus asub settetiik, kus seatakse suuremaid osakesi, millele järgnevad kaks madalaveelist märgalatiiki (VM1 ning VM2) (Kill *et al.*, 2018), mille erinevate osade veetase sõltub eelkõige sademete hulgast. Tartu Observatooriumi Tõravere ilmajaama (15 km uuringualast) andmete järgi on aasta keskmine sademete hulk umbes 640 mm ning aasta keskmine õhutemperatuur on 7.4 °C. Tehismärgalal teostatud mõõtmiste järgi on keskmine vooluhulk 2.7 l/s, sh miinimumväärtuseks on 0.01 l/s ning maksimumiks 25.0 l/s.

Märgalatiikides kasutatakse hajukoormuse vähendamiseks erinevaid märgalataimesid, nagu näiteks hundinuia (*Typha latifolia*) või pilliroogu (*Phragmites australis*) ja vee viibeaja suurendamiseks loodi mõlemale märgalale mitu loodet. Esialgu taimestati vaid esimene märgala, kuid ajapikku taimestus ka teine märgala (Kill *et al.*, 2018).

Alates 2017. aastast viiakse Vända tehismärgalal läbi mitmeid Tartu Ülikooli uuringuid selgitamaks eelkõige vee puhastamise efektiivsust erinevate parameetrite suhtes. Samas uuritakse ka kasvuhoonegaaside emissioone (metaan, naerugaas, süsinikdioksiid), biomassi ja elurikkust nii märgalal kui ka selle lähiümbruses (Rannap *et al* 2020; Kasak *et al* 2020).

2.2. Väli- ja laboratoorsete tööde meetodika

Kasvuhoonegaaside (CH₄, N₂O, CO₂) emissioonide mõõtmisel kasutatakse nn suletud kambri meetodit (Mander *et al.*, 2003). Mõõtmisi on tehtud jäävabadel perioodidel alates 9. maist 2018 üle nädala ning 21. detsembri 2020 seisuga on kokku tehtud 60 mõõtmist. Mõõtmistel kasutatakse valgeid 65 liitrise mahuga PVC kambreid (diameeter 50 cm, kõrgus 40 cm), mis asetatakse õhukindlalt veepinnale. Kambrid paigutatakse 12 proovivõtukohta (Joonis 4), kusjuures igas proovivõtukohas (VM1.1, VM1.2, VM1.3, VM1.4, VM1.5, VM1.6, VM2.1, VM2.2, VM2.3, VM2.4, VM2.5, VM2.6) on kasutusel kaks kambrit. Seega ühe proovivõtukohta gaasivoo hindamiseks keskmistatakse mõlemast kambrist mõõdetud lõppväärtused.



Joonis 4. Ortofoto Vända avaveelisest tehismärgalast. Punase täpiga on märgitud proovipunktid ning punaste nooltena on lisatud voolusuund. Aluskaart: Maa-ameti ortofoto, 2021. Kaardi tegemisel on kasutatud programmi MapInfo ver.19.

Gaasiproovid kogutakse 50 ml eelevakueeritud (0.3 mbar) klaaspudelitesse. Gaasiproovide kogumine viiakse läbi 1 h jooksul 20 minutilise intervalliga. Esimene proov võetakse vahetult pärast kambri paigutamist (0 minuti proov) ning seejärel võetakse proovid 20 minuti, 40 minuti ja 60 minuti järel.

Kasvuhoonegaaside sisaldus proovides määratakse elektron-detektori (ECD) ja leek-ionisatsiooni detektoriga (FID) varustatud gaas-kromatograafi (Shimadzu 2014 GC) abil Tartu ülikooli laboris. Gaaside voog arvutatakse pinna- ning ajaühiku kohta vastavalt gaaside sisalduse muutusele kambrites kasutades lineaarset regressiooni. Kusjuures edasistes analüüsides kasutatakse vaid neid tulemusi, mille puhul determinatsioonikordaja R^2 väärtus on 0.9 või suurem.

Paralleelselt gaasiproovidega mõõdetakse kohapeal portatiivse seadmega YSI Professional Plus vee kvaliteedi näitajaid: veetemperatuur, pH, elektrijuhtivus, redokspotentsiaal, hägusus, lahustunud O_2 sisaldus ja lahustunud hapniku küllastusaste (%). Igal proovivõtu korral mõõdetakse veetase mõõdulindiga vahetult kambrite juures ning keskmistatakse kahe kambri mõõtetulemuste peale. Voolu kiirus mõõdetakse SonTek FlowTracker käes hoitava akustilise Doppleri efektil põhineva kiiruse mõõtjaga (Acoustic Doppler Velocimeter), mille põhjal arvutatakse vooluhulk. Lisaks viiakse läbi vee, setete ning taimestiku analüüse.

2.3. Andmeanalüüs ja autori osalus

Vända avaveelisel tehismärgalal erinevaid N₂O emissioone mõjutavaid keskkonnategureid said analüüsitud ning visualiseeritud statistikaprogrammiga „Statistica v.7.0“. Seoste olulisust hinnati Spearman'i korrelatsioonikoefitsendi abil.

Töö autor osales osaliselt Vända avaveelise tehismärgala vee- ja gaasiproovide kogumisel ja mõõtmisel ning tegi andmeanalüüsi.

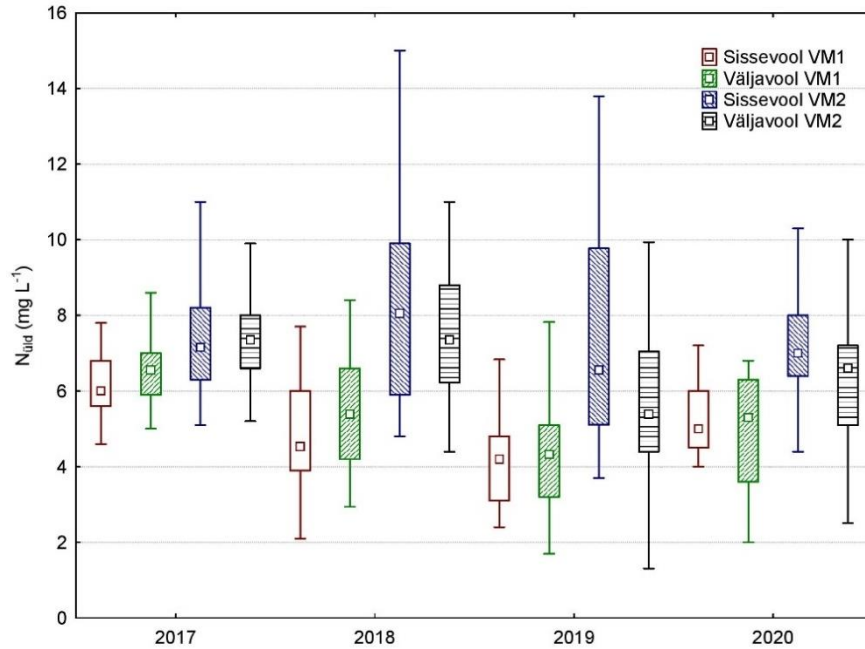
3. Tulemused

3.1. N₂O mõjutavad keemilised tegurid

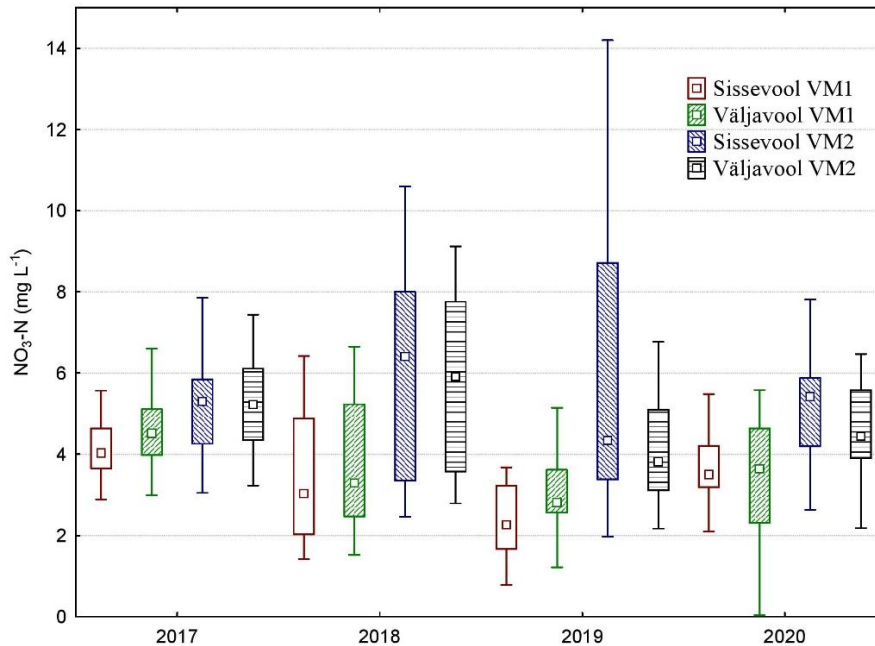
N₂O emissioone mõjutavad peale keskkonnategurite ka erinevate ühendite, peamiselt lämmastiku, nitraatide ning orgaanika, osakaal vees. Alljärgnevalt on toodud välja esimeses ning teises märgalas (vastavalt VM1 ning VM2) sisse- ja väljavooludes esineva üldlämmastiku N_{üld} (ingl *total nitrogen, TN*) (Joonis 5), nitraatse lämmastiku NO₃-N (Joonis 6) ja üldorgaanilise süsiniku C_{org} (ingl *total organic carbon, TOC*) (Joonis 7) väärtused.

Üldlämmastiku kontsentratsioonid esinesid uurimisperioodi jooksul kahe märgala peale vahemikus 1.3-18.0 mgN L⁻¹, kusjuures VM1 sissevoolus oli keskmiseks väärtuseks 5.1 mg L⁻¹, VM1 väljavoolus 5.4 mg L⁻¹, VM2 sissevoolus 7.7 mg L⁻¹ ning VM2 väljavoolus 6.6 mg L⁻¹. Nitraatse lämmastiku kontsentratsioonid aga vahemikus 0.02-14.2 mg L⁻¹, VM1 sissevoolus oli keskmiseks väärtuseks 3.5 mg L⁻¹, VM1 väljavoolus 3.8 mg L⁻¹, VM2 sissevoolus 5.5 mg L⁻¹ ning VM2 väljavoolus 5.0 mg L⁻¹.

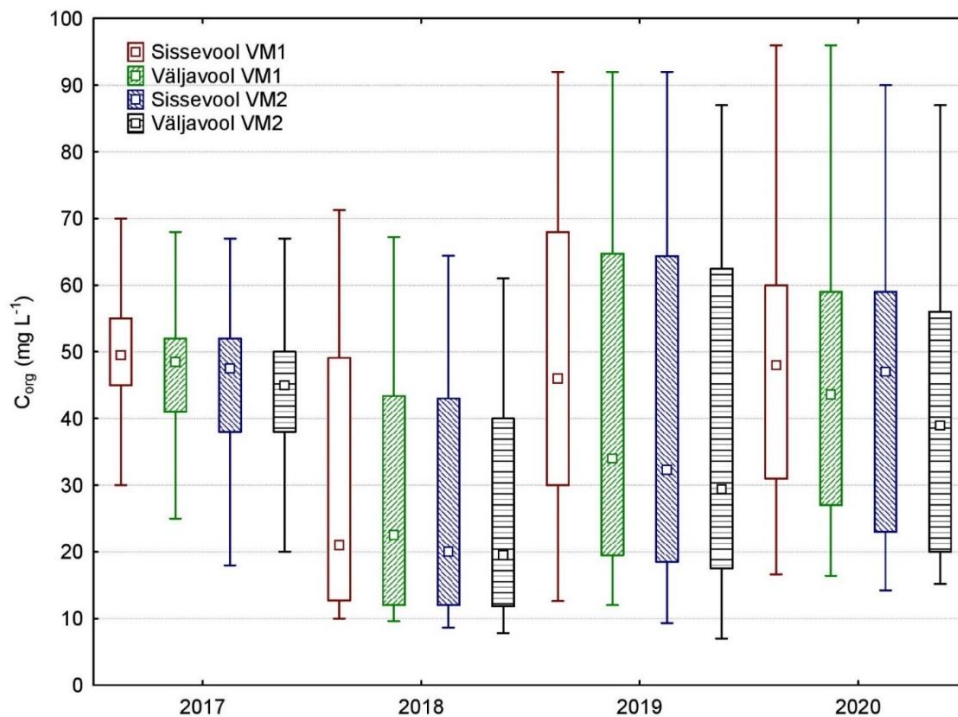
Nii üldlämmastiku kui ka nitraatse lämmastiku kontsentratsioonid tõusevad sissevoolust väljavoolu suunas saavutades enda maksimumi teise märgala sissevoolus, kuid pärast seda langevad. Üldorgaanilise süsiniku kontsentratsioonid esinesid vahemikus 7.0-96.0 mg L⁻¹, VM1 sissevoolus oli keskmiseks väärtuseks 44.3 mg L⁻¹, VM1 väljavoolus 41.3 mg L⁻¹, VM2 sissevoolus 40.0 mg L⁻¹ ning VM2 väljavoolus 37.2 mg L⁻¹. Üldorgaanilise süsiniku osakaal on kõrgeim VM1 sissevoolus ning selle väärtused kahanevad VM2 väljavoolu suunas.



Joonis 5. Uurimisala üldlämmastiku $N_{\text{üld}}$ (mg L^{-1}) mediaan, 25-75% kvartiilid ning miinimum- ja maksimumväärtused VM1 ja VM2 märgalade sisse- ning väljavooludes aastatel 2017-2020.



Joonis 6. Uurimisala nitraatse lämmastiku $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg L^{-1}) mediaan, 25-75% kvartiilid ning miinimum- ja maksimumväärtused VM1 ja VM2 märgalade sisse- ning väljavooludes aastatel 2017-2020.

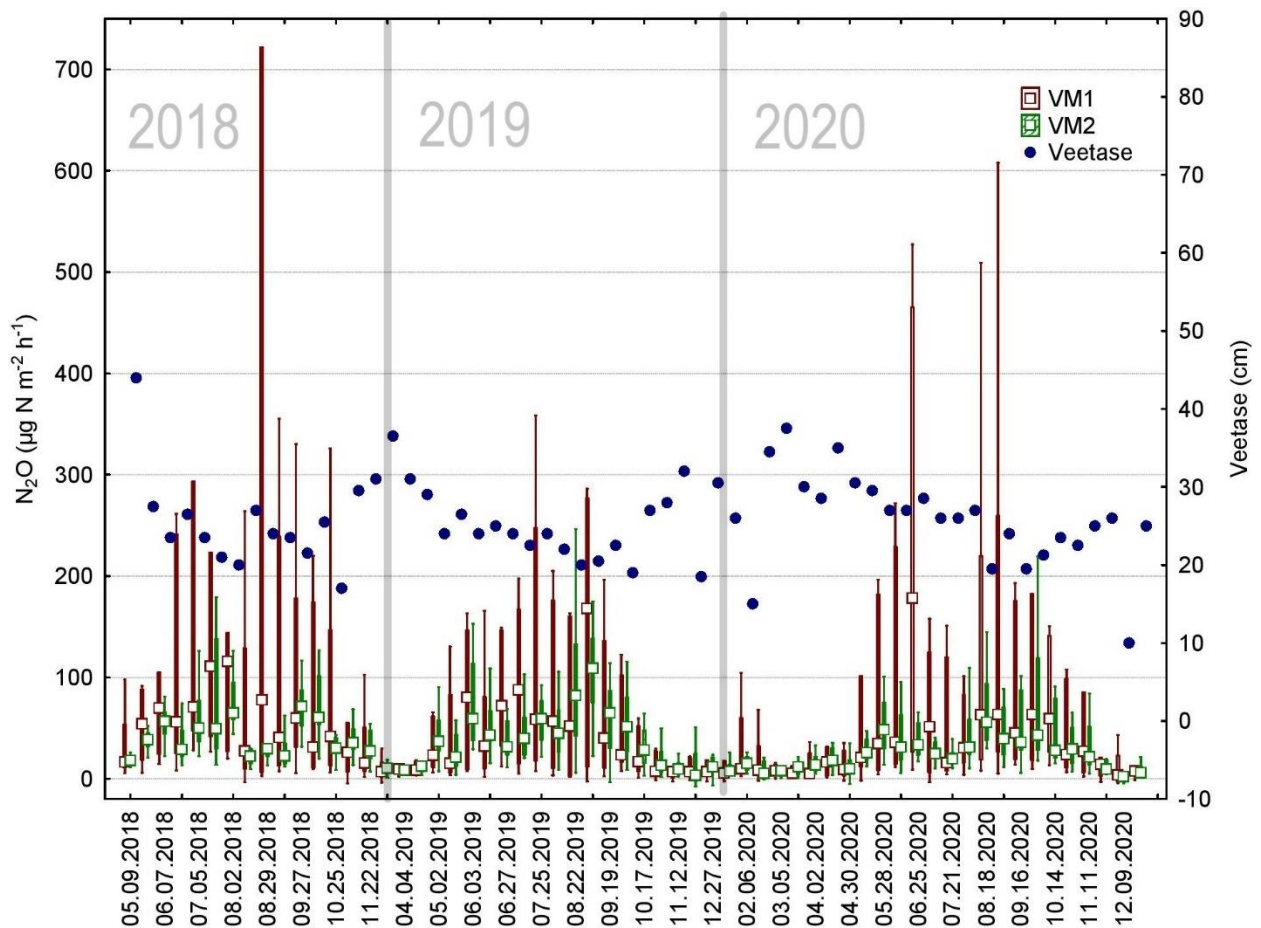


Joonis 7. Uurimisala üldorgaanilise süsiniku C_{org} (mg L^{-1}) mediaan, 25-75% kvartiilid ning miinimum- ja maksimumväärtused VM1 ja VM2 märgalade sisse- ning väljavooludes aastatel 2017-2020.

3.1. N₂O aastane voog

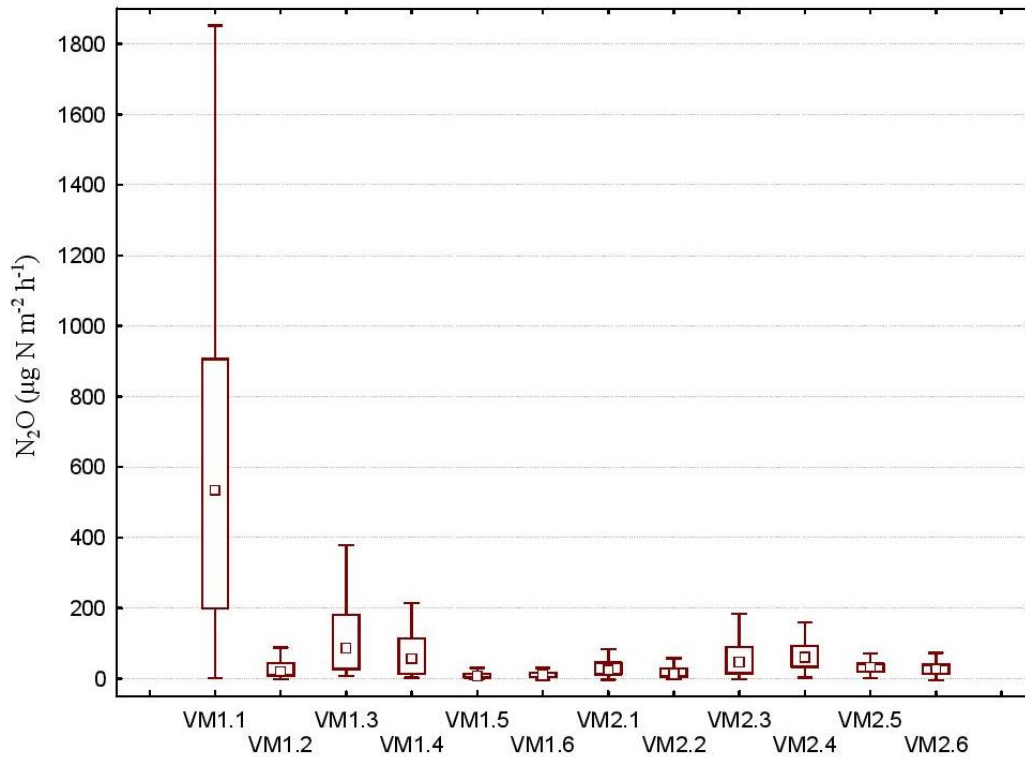
Keskmesed N₂O vood (Joonis 8) varieerusid kahe märgala peale suurtes piirides ($-7.5 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ - $721.7 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$), kusjuures esines nii positiivseid kui ka negatiivseid väärtusi. See tähendab, et tehismärgala oli nii N₂O emiteerijaks kui ka sidujaks. Kusjuures, võttes arvesse ühekordseid ekstreemseid väärtusi, ulatusid N₂O emissioonid maksimaalselt väärtuseni $2809.4 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Jooniselt 8 on näha, et N₂O emissioonid muutusid sesoonselt, suurenedes maist oktoobrini ning langedes talve tulekul mikroorganismide aktiivsuse vähenemisega. Vegetatsiooniperioodi (aprill - oktoober) keskmine N₂O voog oli $116.7 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ning puhkeperioodil (november - märts) oli $23.5 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$.



Joonis 8. Uurimisala veetaseme mediaanväärtused ning N₂O emissiooni ($\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$) mediaan, 25-75% kvartiilid ning miinimum- ja maksimumväärtused ajavahemikus 09.05.2018 - 21.12.2020.

Graafikult (Joonis 8 ja Joonis 9) selgub ka see, et esimese märgala VM1 emissioonid on suuremad kui teise märgala VM2 emissioonid. Esimese märgala keskmine N₂O voog oli $147.8 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ning teise märgala voog oli $40.6 \mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

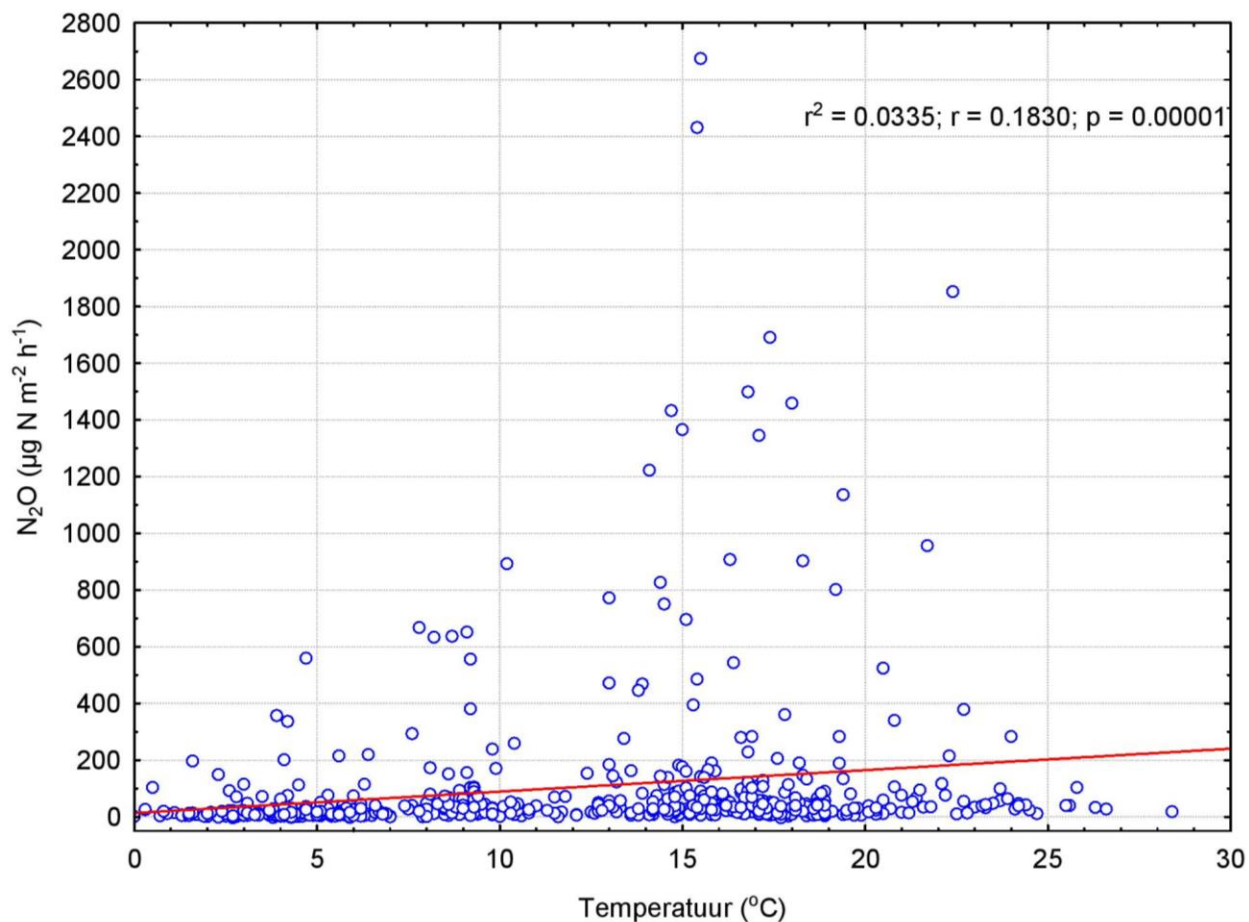


Joonis 9. Uurimisala N₂O emissiooni (µg N m⁻² h⁻¹) mediaan, 25-75% kvartiilid ning miinimum- ja maksimumväärtused punktide kaupa (VM1.1 - VM 2.6) ajavahemikus 09.05.2018 - 21.12.2020.

3.2. Temperatuuri mõju N₂O emissioonidele

Mõõtmiste veetemperatuurid esinesid vahemikus 0 °C kuni 24 °C (Joonis 10), kusjuures keskmine temperatuur oli 11.4 °C. Temperatuuri puhul oli märgata nõrka kuid olulist ($p < 0,05$) N₂O emissioonide tõusu seoses temperatuuri tõusuga ($r^2 = 0.03$) ehk tegemist on nõrga positiivse seosega.

Emissioonid kasvasid veetemperatuuri tõusuga ning maksimaalsed väärtused esinesid temperatuurivahemikus 15-20 °C pärast mida langesid emissioonid drastiliselt.

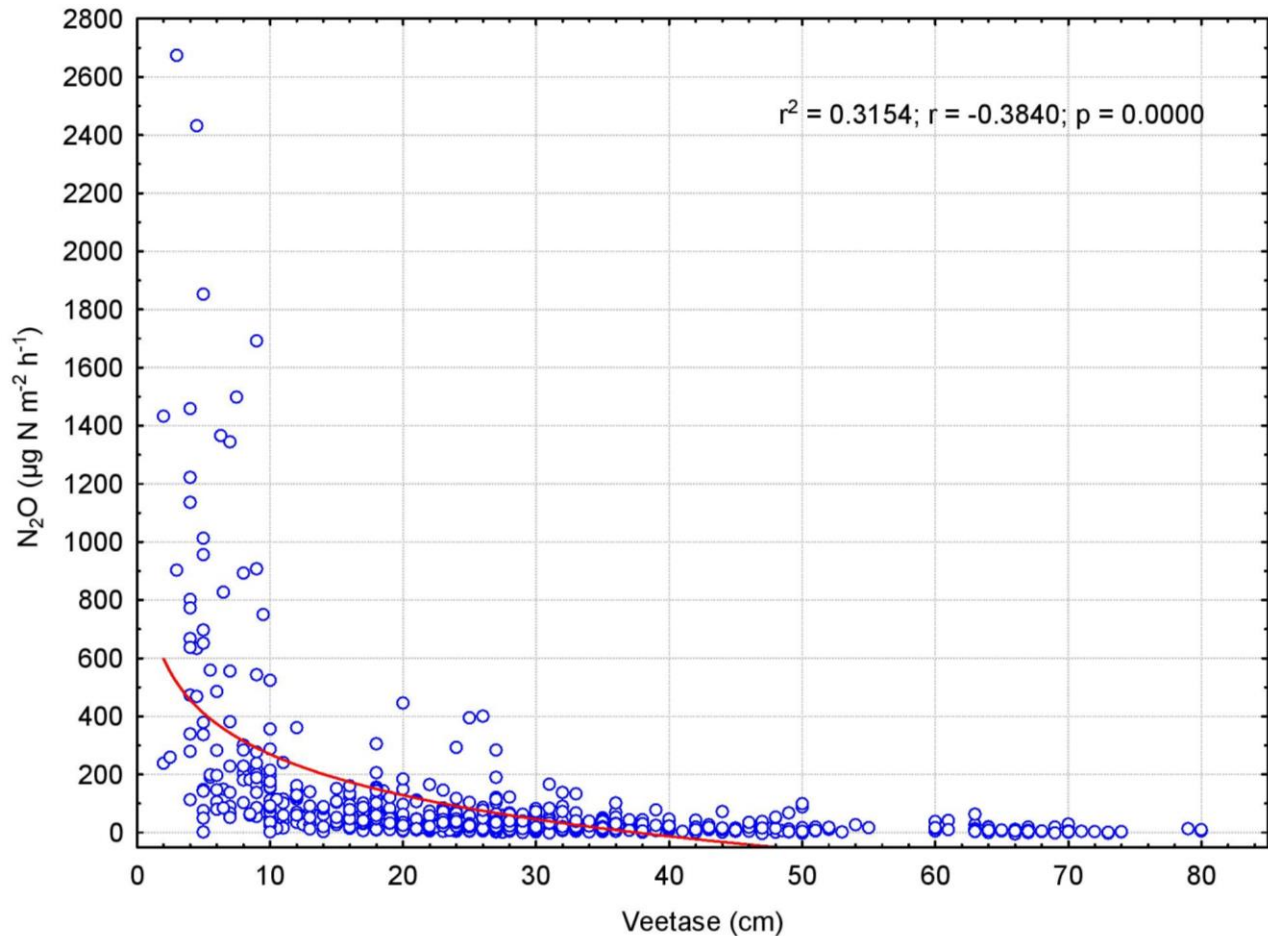


Joonis 10. Veetemperatuuri ning keskmiste N₂O (µg N m⁻² h⁻¹) emissioonide seos.

3.3. Veetaseme mõju N₂O emissioonidele

Veetase varieerus vahemikus 2 cm kuni 80 cm (Joonis 11), kusjuures keskmine veetaseme kõrgus oli 28.4 cm. Veetaseme puhul oli märgata olulist ($p < 0,05$) N₂O emissioonide tõusu seoses veetaseme langusega ($r^2 = 0.32$) ehk tegemist on keskmise tugevusega negatiivse seosega. N₂O emissioonid langesid logaritmiliselt veetaseme kasvuga, kusjuures maksimumväärtused esinesid vahemikus 0-10 cm.

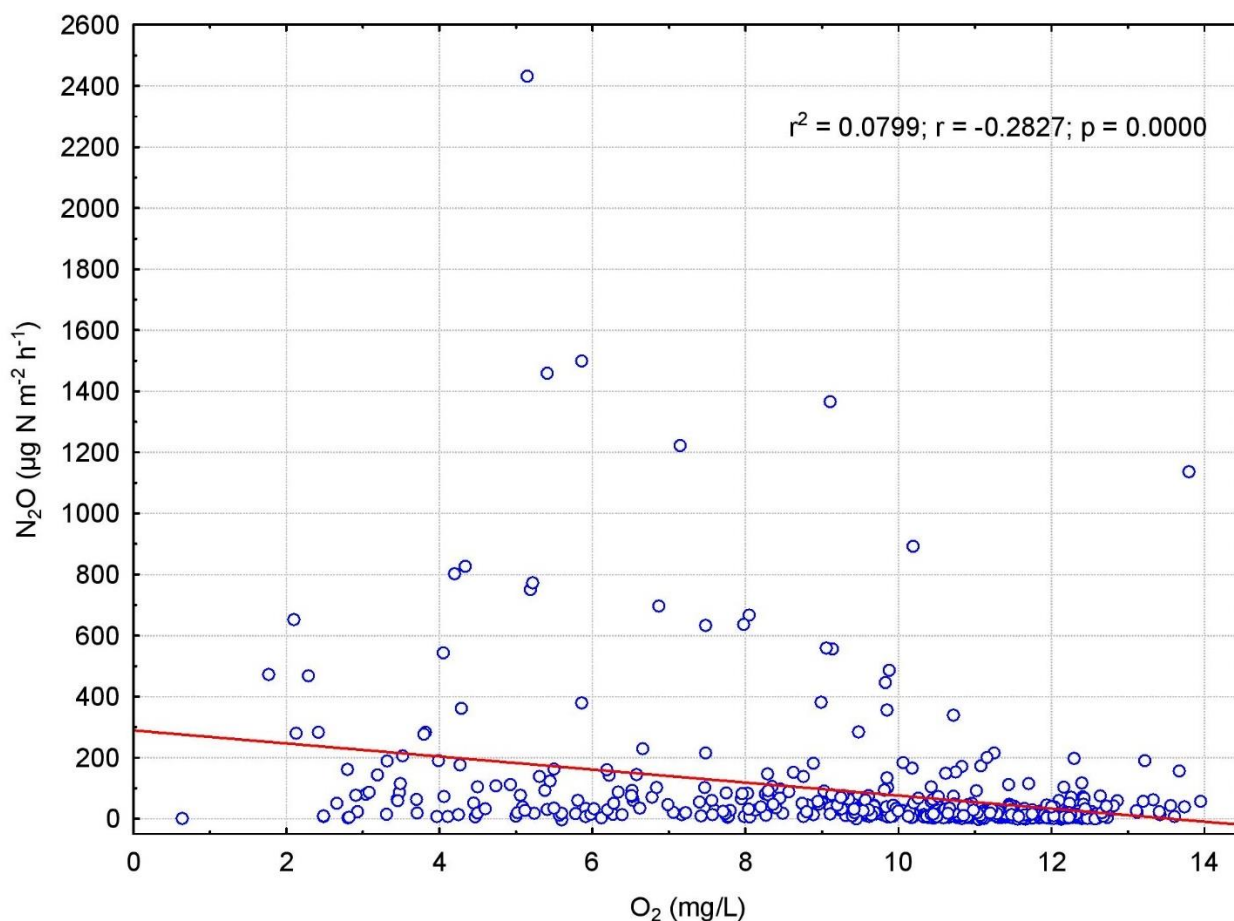
Ajaline N₂O voogude graafik (Joonis 8) näitab samamoodi antud seost, kus, perioodil mai kuni oktoober, madalate veetaseme mediaanväärtuste puhul esinesid kõrged N₂O emissioonide väärtused ning vastupidi perioodil oktoober kuni aprill emissioonide väärtused olid madalamad.



Joonis 11. Veetaseme ning keskmiste N₂O (µg N m⁻² h⁻¹) emissioonide seos.

3.4. Hapniku sisalduse mõju N₂O emissioonidele

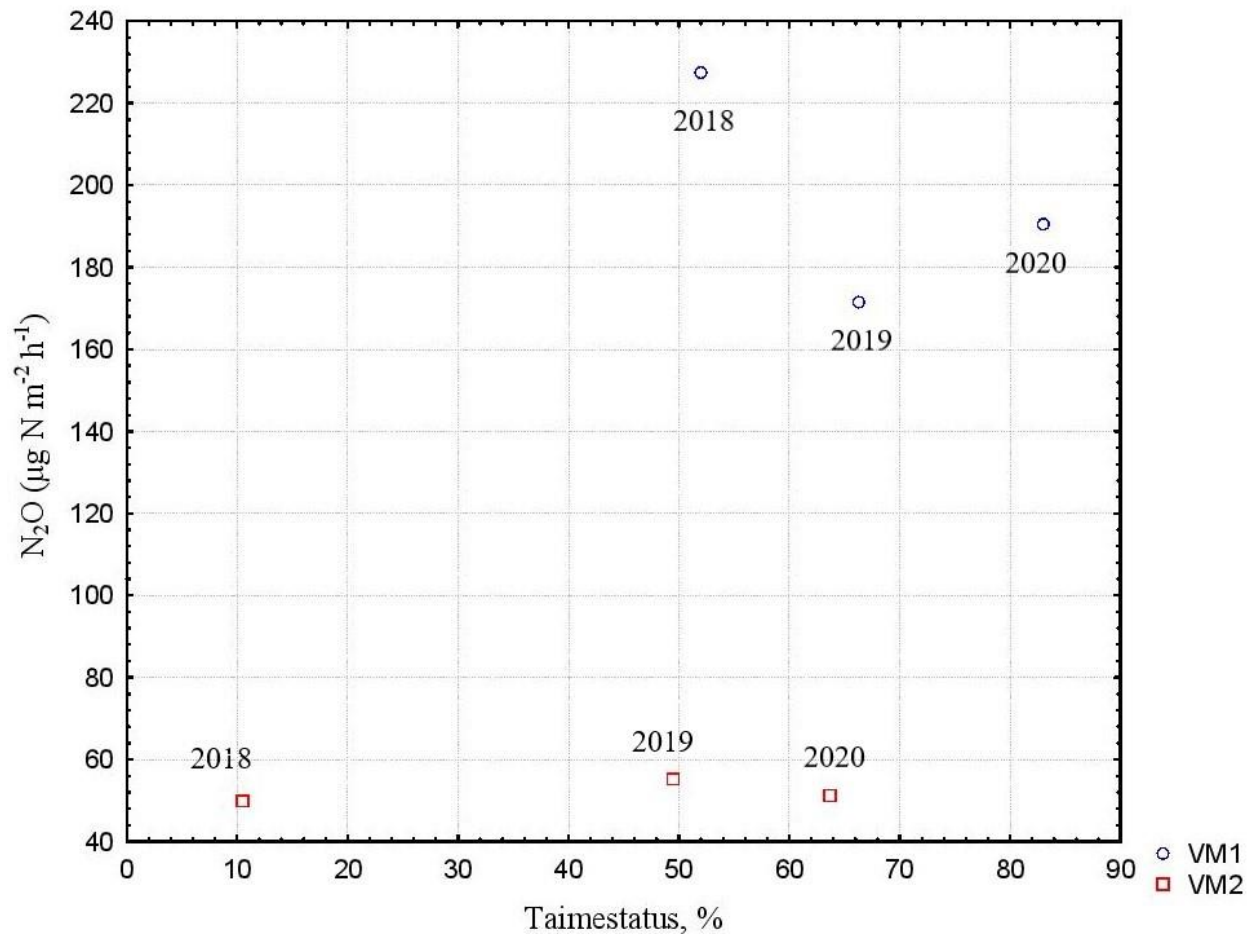
Hapniku tase varieerus vahemikus 0.6 mg/l kuni 14.0 mg/l, keskmine hapniku sisaldus vees oli 9.6 mg/l (Joonis 12). Hapniku puhul oli märgata nõrka kuid olulist ($p < 0,05$) N₂O emissioonide tõusu seoses hapniku kontsentratsiooni langusega ($r^2 = 0.08$) ehk tegemist on nõrga negatiivse seosega. N₂O emissioonide väärtused olid suurimad vahemikus 2-10 mg/l, sealt edasi langesid need aeglaselt.



Joonis 12. Hapniku ning keskmiste N₂O (µg N m⁻² h⁻¹) emissioonide seos.

3.5. Taimestatus mõju N₂O emissioonidele

Kuna alguses taimestati vaid esimene VM1 märgala, siis on vastavalt selle taimestatus % kõrgem. Iga aastaga on selle taimestatus tõusnud, olles 2020 aastaks 83% ulatuses taimedega kaetud. Teine märgala on samuti aastaks 2020 taimestunud, seda siis 63.7% ulatuses. Teise märgala emissioonid on märgatavalt väiksemad võrreldes esimese märgalaga. Kusjuures huvitav on see, et aastal 2019 tõusid N₂O emissioonid teisel märgalal, kuid langesid drastiliselt esimese märgala puhul (Joonis 13).



Joonis 13. Taimestatuse % aastate kaupa ning vegetatsiooniperioodi (mai-oktoober) N₂O (µg N m⁻² h⁻¹) keskmised väärtused aastatel 2018-2020 esimesel märgalal (VM1) ja teisel märgalal (VM2).

4. Arutelu

N_2O tekkimisel mängivad rolli mitmed keskkonnategurid, mis kas soodustavad mikrobioloogilisi protsesse või vastupidi. Vända avaveelise tehismärgala puhul uuriti täpsemalt kolme tegurit, milleks oli temperatuur, veetase, hapniku sisaldus ning nende seost N_2O emissioonidega. Lisaks nendele vaadati ka vee keemiliste parameetrite ning ka taimestatus ja sesoonsuse mõju N_2O emissioonidele.

Kuna mikroorganismide elutegevus sõltub suurel määral toitainete olemasolust vees, siis vaadati keemilistest teguritest eelkõige üldlämmastiku, nitraatse lämmastiku ning üldorgaanilise süsiniku kontsentratsioone ning nende muutust Vända süsteemis. Varasemad uuringud leidsid, et nii üldlämmastiku (Valkova *et al.*, 2021) kui ka nitraatse lämmastiku (Park *et al.*, 2002; Takakai *et al.*, 2006) kontsentratsioonide tõusuga tõusevad ka N_2O emissioonid. Antud töö tulemustes on samuti näha, et 2018. aastal olid nii $\text{N}_{\text{üld}}$ kui ka $\text{NO}_3\text{-N}$ mediaanväärtused kõrgemad kui järgnevatel aastatel ning samuti olid kõrgemad ka N_2O emissioonid. Järgmisel aastal (2019) aga vaatamata üksikutele ekstreemsetele väljalöökidele langesid nii emissioonid kui ka $\text{N}_{\text{üld}}$ ja $\text{NO}_3\text{-N}$ väärtused ning 2020. aastal tõusid uuesti. Kõrgeid lämmastikuühendite sisaldusi just teise märgala (VM2) sissevoolus saab seletada sellega, et seal toimub kõrge nitraadi sisaldusega põhjavee sissetung märgalasse, mida võib põhjustada kas üleväetamine (Kill *et al.*, 2018) kuna märgala asub sügaval orus ja ümberringi on intensiivselt majandatavad põllud. Lisaks on kohalikud maininud, et märgalast ca 200 meetri kaugusel ülesvoolu asus Nõukogude perioodil väestisehoidla, mis võis samuti põhjaveekihte reostada. Samas teise märgala väljavoolu puhul oli märgata igaastast lämmastiku kontsentratsiooni mediaan väärtuste langust, mis viitab sellele, et intensiivne taimekasv aitab siiski vett puhastada ka oluliselt kõrgemate väärtuste korral. C_{org} mediaanväärtused on aastatega tõusnud eelkõige lagunevate taimede ning põhja koguneva orgaanika tõttu (Koskiaho ja Puustinen, 2019). Kuigi selles töös selge seos üldorgaanilise süsiniku ning N_2O emissioonide vahel ei tulnud välja, siis on varasemalt leitud, et C_{org} soodustab denitrifikatsiooni (Hu *et al.*, 2009), mis võib omakorda aidata kaasa N_2O emissioonide tõusule.

Lisaks keemilistele teguritele mõjutab N_2O emissioone ka taimestatus. Varasem kirjandus leidis taimestatus ja N_2O emissioonide vahel positiivse seose (Vymazal, 2010). Vända avaveelise tehismärgala puhul ei tulnud see seos nii hästi välja, kuna esimese märgala emissioonid olid

mõjutatud suurel määral VM1.1 proovipunktist ning tuleks teha täpsemaid uuringuid edaspidi, mis võtavad arvesse ka taimede liike ning mitmekesisust.

Keskkonnateguritest osutus olulisimaks N₂O emissioone mõjutavaks teguriks veetase (Lisa 1, Tabel 1). Selgus, et madalam veetase soodustab N₂O emissioone, mida on kinnitanud ka varasemad uuringud (Martikainen *et al.*, 1993; Regina *et al.*, 1996). Antud seos tuli välja ka selle töö ajalisel graafikul, kus sesoonsed kõikumised avaldusid N₂O emissioonides – kuivematel perioodidel (mai - oktoober) oli näha kõrgemaid N₂O emissioone ning vastupidi. Sarnaseid tulemusi on leitud ka eelnevates uuringutes (Pinto *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2015). Vända tehismärgalalt saadud mõõtetulemustele tuginedes näeb, et suurimad N₂O emissioonid esinesid siis, kui veetase oli alla 15 cm. Seda võib seletada sellega, et hapnikurikas keskkonnas on denitrifikatsiooniprotsess häiritud ja molekulaarse lämmastiku asemel lendub hoopis N₂O (Regina *et al.*, 1996). Sügavamate veekihtide korral on aga põhjasete valdavalt anaeroobne või väga madala hapnikusisaldusega js seega soosivad need piirkonnad märgalas lõplikku denitrifikatsiooni ja N₂ teket (Mander *et al.*, 2021). Samuti on mitmed uuringud näidanud, et N₂O võib sügavamate veekihtide juures olla ka vees lahustunud kujul ning lenduda kui vee voolukiirus on >0.1 m/s (Aho ja Raymond, 2019). Vända märgalal on vaid on vaid üksikuid perioode, kui voolukiirus on sedavõrd kiire, mis jääb peamiselt kevadise suurvee perioodi. Seega see N₂O lendumise mehhanism pole tõenäoliselt domineeriv.

Lisaks veetasemele on oluliseks teguriks vee temperatuur (Lisa 1, Tabel 1) (Pärn *et al.*, 2018, Kasak *et al.*, 2018). Vända tehismärgalasüsteemi puhul olid suurimad N₂O vood siis, kui vee temperatuur oli vahemikus 12 °C kuni 21 °C. Töö tulemustest järeldus, et temperatuuri ning N₂O voogude vahel esineb positiivne korrelatsioon, mis tähendab seda, et temperatuuri tõusuga tõusevad ka N₂O vood. Sellele on leitud kinnitust ka varasemas kirjanduses (Søvik *et al.*, 2006). N₂O vood tõusevad soodsatel tingimustel lineaarselt temperatuurivahemikes 4-25°C tänu kiirenenud ensümaatilistele protsessidele, mis sõltuvad suurel määral temperatuurist, kuid mis võivad olla samas limiteeritud teiste tegurite tõttu (Braker *et al.*, 2010). Võrdluseks, nitrifitseerijate jaoks on optimaalseks kasvutemperatuuriks 30°C (Bhaskar ja Charyulu, 2005), denitrifitseerijate jaoks aga temperatuurivahemik 15-35°C (Liao *et al.*, 2018).

Temperatuuriga on tihedalt seotud lahustunud hapnik – viimase kontsentratsioon langeb temperatuuri tõusuga (Lisa 1, Tabel 1). Samasugune negatiivne seos leiti ka hapniku ning N₂O

emissioonide vahel ehk hapniku kontsentratsiooni vähenemisega N₂O voog suurenes. Sellele on leitud seletust läbi nitrifikatsiooni mehhanismide uurimise, kus leiti, et piisava hapniku puudumisel üritatakse vabaneda mikroorganismi kogunenud toksilisest nitritist läbi N₂O eraldamise (Huang *et al.*, 2012). Samas on hapniku osakaaluga seotud ka denitrifikatsioon, kus hapniku kontsentratsioonide suurenemisega denitrifitseerimise osakaal langeb, seega suurenevad ka N₂O kontsentratsioonid. Viimane on seletatav sellega, et denitrifitseerijad on fakultatiivsed anaeroobid, mis vajavad püsivat anaeroobsust, et denitrifikatsiooni protsess saaks lõpuni minna ning N₂O asemel tekiks lõpp-produktina molekulaarne lämmastik (Pärn *et al.*, 2018).

Kuna keskkonnategurite muutumine on üpriski sesoonne, siis võib eelnevaid tegureid võtta kokku N₂O ajalisel muutumise graafikul. Näiteks suurimate N₂O emissioonidega ajaks kujunes vegetatsiooni periood (mai - oktoober), mil veetemperatuur on loomulikult kõrgemate väärtustega, on madal veetase ning väike lahustunud hapniku osakaal vees, mida seostatakse N₂O lendumisega tehismärgaladelt. Lisaks sellele oli näha graafikul ka sesooniväliseid ühekordseid väljalööke, mida võib seostada sulamise ning jäätumise tsüklitega (Chen *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2011). Varasem kirjandus on leidnud, et sulamise ja jäätumise tsüklitel eralduv N₂O võib tuleneda sügavamatest hapnikuvaestest kihtidest vabanedes läbi õhukeste õhuavade, mis tekivad temperatuuride tõusuga ning mis pärsivad denitrifikatsiooniprotsessi lõpule viimist (Teepe *et al.*, 2001).

Kokkuvõte

Tehismärgalade kasutamine annab võimaluse efektiivseks, suhteliselt odavaks ning keskkonnasäästlikuks vee puhastamiseks üleliigsetest toitainetest. Puhastamisprotsessi käigus aga eralduvad kasvuhoonegaasid (CO_2 , CH_4 , N_2O), milledest suurimat kasvuhooneefekti põhjustava potentsiaaliga gaasi – N_2O – uuriti lähemalt antud bakalaureuse töös.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli anda esialgne ülevaade hajukoormusest ning selle vähendamiseks kasutatavatest tehismärgaladest, kirjeldada lämmastikuringe protsesse ning erinevaid tegureid, mis mõjutavad N_2O emissioone ning leida Vända avaveelise tehismärgala näitel peamisi keskkonnategureid, mis mõjutavad N_2O voogusid. Antud töö tulemusi saab kasutada ära N_2O emissioonide vähendamiseks juba märgalasüsteemide projekteerimise faasis.

Töö käigus koguti proove kaheteistkümnest proovivõtukohest Vända avaveeliselt tehismärgalalt. Kasvuhoonegaaside mõõtmiseks kasutati suletud kambri meetodit. Kohapeal mõõdeti ka vee sügavust, voolu kiirust ning vee kvaliteedi näitajaid nagu näiteks veetemperatuur, pH, elektrijuhtivus, redokspotentsiaal, hägusus, lahustunud hapniku sisaldus ning selle küllastusastet. Tulemuste toetamiseks ja seoste leidmiseks analüüsiti ka veekeemiat ning selle erinevaid parameetreid. Töös keskenduti eelkõige kolmele keskkonnategurile – lahustunud hapniku sisaldus, veetemperatuur ning vee sügavus – ning otsiti seoseid N_2O emissioonidega võttes arvesse sesoonsust, vee keemiat ning taimestatust.

Selles töös kasutati Vända avaveeliselt tehismärgalalt mõõdetud tulemusi perioodil mai 2018 kuni detsember 2020. Töö tulemustest järeldus, et Vända tehismärgalasüsteemi puhul on tähtsaks teguriks lämmastikuühenditest ülekuüllastunud põhjavee sissekanne ning orgaanika mattumine, mis mõjutasid mõningal määral N_2O teket. Taimestatuse puhul kindlat seost välja ei tulnud, seega tuleks antud teemat edaspidi rohkem uurida. Keskkonnateguritest mängis kõige tähtsamat rolli N_2O tekkel veetase ning selle kõikumine – madalama veetaseme väärtuste puhul eraldus rohkem N_2O . Selle põhjuseks on parem hapniku ning nitraatide kättesaadavus, mis mõjutab mikroorganismide elutegevust, seega ka denitrifikatsiooni ja nitrifikatsiooni aktiivsust. Hapnik ning veetemperatuur mõjutasid olulisel määral N_2O teket. Esimese puhul selgus, et madalate hapniku kontsentratsioonide juures eraldus rohkem N_2O , mis oli tingituna nitrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni protsesside kulgemise sõltumisest hapnikust. Nitrifikatsiooni puhul piisava hapniku puudumisel üritavad mikroorganismid vabaneda toksilisest nitritist läbi N_2O eraldamise,

denitrifikatsiooni puhul aga on oluline fakultatiivsete anaeroobsete mikroorganismide tõttu protsessi lõpule viimiseks hapniku puudus, viimase olemasolul on soodustatud N₂O teke. Veetemperatuuri puhul oli aga seos vastupidine – kõrgete temperatuuridega kaasnes mikroobide elutegevuse aktiveerimine, seega tõusid ka N₂O vood. Kõiki neid parameetreid sidus kokku ajaline graafik, kus oli näha nende muutuste mõju N₂O emissioonidele.

Tehismärgaladelt tekkivaid N₂O emissioone on uuritud ka varem, kuid tulemuste ühtsuse puudumisel tuleks antud teemat uurida ka edaspidi kaasates rohkem parameetreid, et mõista veelgi paremini lämmastikuringe protsesse ja neid mõjutavaid keskkonnategureid. Need teadmised aga aitavad omakorda paremini disainida selliseid looduslähedasi lahendusi vee puhastamiseks nagu näiteks tehismärgalad, millede ehitamisel arvestatakse rohkem veetaseme muutustega (selle hoidmisega üle 15 cm) ning hapnikurikaste ja -vaeste tsoonide tekitamisega erinevate protsesside toimimiseks.

Different factors that affect N₂O emissions in Vända free water surface constructed wetland

Diana Matejuk

Summary

Constructed wetlands are proposed as an efficient, low-cost, and environmentally friendly solution for water treatment from excessive nutrients. However, during the treatment process, some greenhouse gases (such as CO₂, CH₄, N₂O) are emitted. One of them – N₂O – has the highest global warming potential and therefore was studied in this bachelor's thesis.

This thesis aimed to give an overview of constructed wetlands that can be used for minimization of diffuse pollution, to describe nitrogen cycle processes and different factors that affect N₂O emissions in constructed wetland systems. These findings were used to determine major environmental factors that affect N₂O emissions in Vända free water surface constructed wetland. Results of this study could be used in the designing part for new constructed wetlands to create effectively working systems with minimized N₂O emissions.

Samples from twelve sampling points at the Vända free water surface constructed wetland were collected twice a month from May 2018 to December 2020. The measurements of greenhouse gases were carried out using the closed chamber method. Simultaneously water level, flow velocity, and water quality properties, such as water temperature, pH, electrical conductivity, redox potential, turbidity, dissolved oxygen content and its saturation degree, were measured. Water chemistry and its different parameters were analyzed. The main focus was on the three environmental factors – dissolved oxygen content, water temperature, and water level. This thesis aimed to find a connection between them and N₂O emissions taking into consideration seasons, water chemistry, and vegetation.

The results of this thesis concluded that in Vända constructed wetland system nitrogen rich groundwater seepage, as well as the accumulation of organics, had some impact on the N₂O fluxes. Vegetation did not show clear correlations, therefore it needs to be studied further. The major environmental factor that played the most important role in the N₂O fluxes was water level where a negative correlation was found which means that in the shallow parts of the wetlands the emissions were higher. This could be explained by the fact that in the low water level parts oxygen and nitrate components are more available for the microorganisms that take part in nitrification

and denitrification therefore affecting rate of such processes. A not as strong negative correlation was found between dissolved oxygen and N_2O emissions. This could be due to the fact that in nitrification process a lack of oxygen leads to the accumulation of nitrite which is a toxic component for microorganisms. Eliminating such leads to the N_2O emissions. On the other hand, denitrification process needs to be performed in the absence of oxygen because of the facultative anaerobic microorganisms. In the presence of oxygen N_2O is emitted. In contrast, a positive correlation was found between water temperature and N_2O emissions which could be explained by the fact that microbial activity increases with the increase in temperature. Seasonal differences, that were affected by previous factors, were noticed.

N_2O emissions from constructed wetlands have been studied previously. Due to the unclarity from these results, it is important to study this topic further, involving more parameters to understand even better nitrogen cycle processes and environmental factors that affect them. This understanding could be incorporated in the construction of the nature-based solutions such as constructed wetlands, where water level is kept above 15 cm and different oxygen zones are created for different processes.

Tänuavaldused

Käesoleva töö autor soovib tänada oma juhendajaid, Kuno Kasak ning Keit Kill, kannatlikkuse, asjalike kommentaaride ning mõistva suhtumise eest. Autor soovib tänada ka oma peret, sõpru ning eraldi kursaõde Laura Kuuremetsa, kes igatpidi toetasid ja aitasid kaasa antud bakalaureuse töö valmimisele.

Käesolevat tööd on toetatud Eesti Teadusagentuuri grantide (PSG631 ja PRG352) ning Euroopa Liidu Regionaalarengu Fondi kaudu (Teaduse tippkeskus EcolChange).

Kasutatud kirjandus

Aho, K. S., & Raymond, P. A. (2019). Differential Response of Greenhouse Gas Evasion to Storms in Forested and Wetland Streams. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 124(3), 649–662. <https://doi.org/10.1029/2018jg004750>

Andersen, D. C., Sartoris, J. J., Thullen, J. S., ja Reusch, P. G. (2003). The effects of bird use on nutrient removal in a constructed wastewater-treatment wetland. *Wetlands*, 23(2), 423–435. <https://doi.org/10.1672/17-20>

Bhaskar, K.V., Charyulu P.B.B.N. (2005). Effect of environmental factors on nitrifying bacteria isolated from the rhizosphere of *Setaria italica* (L.). *African Journal of Biotechnology*, 4 (10), 1145-1146: <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/71265/0> (viimati vaadatud 31.05.2021).

Braker, G., Schwarz, J., & Conrad, R. (2010). Influence of temperature on the composition and activity of denitrifying soil communities. *FEMS Microbiology Ecology*, 1, 134-148. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2010.00884.x>

Bridgman, S. D., Cadillo-Quiroz, H., Keller, J. K., ja Zhuang, Q. (2013). Methane emissions from wetlands: biogeochemical, microbial, and modeling perspectives from local to global scales. *Global Change Biology*, 19(5), 1325–1346. <https://doi.org/10.1111/gcb.12131>

Chen, R. Z., ja Wong, M.-H. (2016). Integrated wetlands for food production. *Environmental Research*, 148, 429–442. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.01.007>.

Chen, Z., Yang, S., Zhang, A., Jing, X., Song, W., Mi, Z., Zhang, Q., Wang, W., ja Yang, Z. (2018). Nitrous oxide emissions following seasonal freeze-thaw events from arable soils in Northeast China. *Journal of Integrative Agriculture*, 17(1), 231–246. [https://doi.org/10.1016/s2095-3119\(17\)61738-6](https://doi.org/10.1016/s2095-3119(17)61738-6)

El-Sheikh, M. A., Saleh, H. I., El-Quosy, D. E., ja Mahmoud, A. A. (2010). Improving water quality in polluted drains with free water surface constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 36(10), 1478–1484. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.06.030>.

Ettema, R.; Daly, S.F. (2004) Sediment transport under ice. In Cold Regions Research and Engineering Laboratory Report TR-04-20; U.S. Army Engineer Research and Development Center: Hanover, NH, USA, 2004

Fonder, N., ja Headley, T. (2010). Systematic Classification, Nomenclature and Reporting for Constructed Treatment Wetlands. Water and Nutrient Management in Natural and Constructed Wetlands (lk 191–219). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9585-5_15.

Gerardi, M.H. (2003) Dissolved Oxygen. Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process (lk 103–108). John Wiley ja Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471216682.ch15>

Hook, D. D. (1993). Wetlands: History, current status, and future. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(12), 2157–2166. <https://doi.org/10.1002/etc.5620121202>.

Hu, J., Li, D., Liu, Q., Tao, Y., He, X., Wang, X., Li, X., Gao, P. (2009). Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms. *Journal of Environmental Sciences*, 21(3), 387–394. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62281-0](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62281-0)

Huang, L., Gao, X., Guo, J., Ma, X., ja Liu, M. (2012). A review on the mechanism and affecting factors of nitrous oxide emission in constructed wetlands. *Environmental Earth Sciences*, 68(8), 2171–2180. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1900-z>

Kadlec, R., ja Wallace, S. (2009). *Treatment Wetlands*, Second Edition. CRC press. 1016 lk. <https://doi.org/10.1201/9781420012514>.

Kasak, K., Kill, K., Pärn, J., & Mander, Ü. (2018). Efficiency of a newly established in-stream constructed wetland treating diffuse agricultural pollution. *Ecological Engineering*, 119, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.05.015>

Kasak, K., Valach, A. C., Rey-Sanchez, C., Kill, K., Shortt, R., Liu, J., Dronova, I., Mander, Ü., Szutu, D., Verfaillie, J., & Baldocchi, D. D. (2020). Experimental harvesting of wetland plants to evaluate trade-offs between reducing methane emissions and removing nutrients accumulated to the biomass in constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 715, 136960. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136960>

- Kill, K., Pärn, J., Lust, R., Mander, Ü., ja Kasak, K. (2018). Treatment Efficiency of Diffuse Agricultural Pollution in a Constructed Wetland Impacted by Groundwater Seepage. *Water*, 10(11), 1601. <https://doi.org/10.3390/w10111601>
- Kollah, B., Patra, A. K., ja Mohanty, S. R. (2018). Microbial Cycling of Greenhouse Gases and Their Impact on Climate Change. *Advances in Soil Microbiology: Recent Trends and Future Prospects* (lk 129–143). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6178-3_7
- Koskiaho, J., ja Puustinen, M. (2019). Suspended solids and nutrient retention in two constructed wetlands as determined from continuous data recorded with sensors. *Ecological Engineering*, 137, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.04.006>
- Lee, C., Fletcher, T. D., ja Sun, G. (2009). Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Engineering in Life Sciences*, 9(1), 11–22. <https://doi.org/10.1002/elsc.200800049>.
- Liao, R., Miao, Y., Li, J., Li, Y., Wang, Z., Du, J., Li, Y., Li, A., & Shen, H. (2018). Temperature dependence of denitrification microbial communities and functional genes in an expanded granular sludge bed reactor treating nitrate-rich wastewater. *RSC Advances*, 8(73), 42087–42094. <https://doi.org/10.1039/c8ra08256a>
- Mander, Ü., Kuusemets, V., Lõhmus, K., Mairing, T., Teiter, S., & Augustin, J. (2003). Nitrous oxide, dinitrogen and methane emission in a subsurface flow constructed wetland. *Water Science and Technology*, 48(5), 135–142. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0301>
- Mander, Ü., Tournebize, J., Espenberg, M., Chaumont, C., Torga, R., Garnier, J., Muhel, M., Maddison, M., Lebrun, J. D., Uher, E., Remm, K., Pärn, J., & Soosaar, K. (2021). High denitrification potential but low nitrous oxide emission in a constructed wetland treating nitrate-polluted agricultural run-off. *Science of The Total Environment*, 779, 146614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146614>

- Mander, Ü., Tournebize, J., Kasak, K., ja Mitsch, W. J. (2014). Climate regulation by free water surface constructed wetlands for wastewater treatment and created riverine wetlands. *Ecological Engineering*, 72, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.05.004>
- Martikainen, P. J., Nykänen, H., Crill, P., & Silvola, J. (1993). Effect of a lowered water table on nitrous oxide fluxes from northern peatlands. *Nature*, 366(6450), 51–53. <https://doi.org/10.1038/366051a0>
- Matyjasiak, P. (2008). Methods of bird control at airports. In *Theoretical and Applied Aspects of Modern Ecology*; Wydawnictwo Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego: Warsaw, Poland, Volume 1, pp. 171–203. ISBN 978-83-7072-562-4
- Mosier, A. R. (1998). Soil processes and global change. *Biology and Fertility of Soils*, 27(3), 221–229. <https://doi.org/10.1007/s003740050424>
- Nilsson, L., Bunnefeld, N., Persson, J., ja Månsson, J. (2016). Large grazing birds and agriculture—predicting field use of common cranes and implications for crop damage prevention. *Agriculture, Ecosystems ja Environment*, 219, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.12.021>
- Noorvee, A., Mander, Ü., Karabelnik, K., Pöldvere, E., Maddison, M. (2007). Kombineeritud pinnafiltersüsteemide ja tehismärgalapuhastite rajamise juhend. Tartu, 102 lk.
- Park, J.-H., Shin, H.-S., Lee, I.-S., & Bae, J.-H. (2002). Denitrification of High NO₃⁻-N Containing Wastewater Using Elemental Sulfur; Nitrogen Loading Rate and N₂O Production. *Environmental Technology*, 23(1), 53–65. <https://doi.org/10.1080/09593332508618431>
- Pinto, R., Weigelhofer, G., Brito, A. G., & Hein, T. (2021). Effects of dry-wet cycles on nitrous oxide emissions in freshwater sediments: a synthesis. *PeerJ*, 9, e10767. <https://doi.org/10.7717/peerj.10767>
- Peng, S. (2017). Exploring the Trends in Nitrogen Input and Nitrogen Use Efficiency for Agricultural Sustainability. *Sustainability*, 9(10), 1905. <https://doi.org/10.3390/su9101905>
- Pärn, J., Verhoeven, J. T. A., Butterbach-Bahl, K., Dise, N. B., Ullah, S., Aasa, A., Egorov, S., Espenberg, M., Järveoja, J., Jauhiainen, J., Kasak, K., Klemetsson, L., Kull, A., Laggoun-Défarge, F., Lapshina, E. D., Lohila, A., Lõhmus, K., Maddison, M., Mitsch, W. J., Mander, Ü.

(2018). Nitrogen-rich organic soils under warm well-drained conditions are global nitrous oxide emission hotspots. *Nature Communications*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03540-1>

Rannap, R., Kaart, M. M., Kaart, T., Kill, K., Uemaa, E., Mander, Ü., & Kasak, K. (2020). Constructed wetlands as potential breeding sites for amphibians in agricultural landscapes: A case study. *Ecological Engineering*, 158, 106077. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.106077>

Regina, K., Nykänen, H., Silvola, J., & Martikainen, P. J. (1996). Fluxes of nitrous oxide from boreal peatlands as affected by peatland type, water table level and nitrification capacity. *Biogeochemistry*, 35(3), 401–418. <https://doi.org/10.1007/bf02183033>

Søvik, A. K., Augustin, J., Heikkinen, K., Huttunen, J. T., Necki, J. M., Karjalainen, S. M., Kløve, B., Liikanen, A., Mander, Ü., Puustinen, M., Teiter, S., ja Wachniew, P. (2006). Emission of the Greenhouse Gases Nitrous Oxide and Methane from Constructed Wetlands in Europe. *Journal of Environmental Quality*, 35(6), 2360–2373. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0038>

Stefanakis, A. I., (2015). *Constructed Wetlands. Practice, Progress, and Proficiency in Sustainability* (lk 281–303). IGI Global., <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9559-7.ch012>.

Stockmann, U., Adams, M. A., Crawford, J. W., Field, D. J., Henakaarchchi, N., Jenkins, M., Minasny, B., McBratney, A. B., Courcelles, V. de R. de, Singh, K., Wheeler, I., Abbott, L., Angers, D. A., Baldock, J., Bird, M., Brookes, P. C., Chenu, C., Jastrow, J. D., Lal, R., Zimmermann, M. (2013). The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. *Agriculture, Ecosystems ja Environment*, 164, 80–99. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.10.001>

Zhou, S., Hou, H., & Hosomi, M. (2008). Nitrogen Removal, N₂O Emission, and NH₃ Volatilization Under Different Water Levels in a Vertical Flow Treatment System. *Water, Air, and Soil Pollution*, 191(1–4), 171–182. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9615-1>

Takakai, F., Morishita, T., Hashidoko, Y., Darung, U., Kuramochi, K., Dohong, S., Limin, S. H., & Hatano, R. (2006). Effects of agricultural land-use change and forest fire on N₂O emission from tropical peatlands, Central Kalimantan, Indonesia. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52(5), 662–674. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2006.00084.x>

Teepe, R., Brumme, R., ja Beese, F. (2001). Nitrous oxide emissions from soil during freezing and thawing periods. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(9), 1269–1275. [https://doi.org/10.1016/s0038-0717\(01\)00084-0](https://doi.org/10.1016/s0038-0717(01)00084-0)

U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Review 2011: https://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/pdf/sec7_21.pdf (viimati vaadatud 04.11.2020).

United States Environmental Protection Agency, Wastewater Technology Fact Sheet, Free Water Surface Wetlands 2000: https://www3.epa.gov/npdes/pubs/free_water_surface_wetlands.pdf (viimati vaadatud 04.11.2020).

Valkova, T., Parravicini, V., Saracevic, E., Tauber, J., Svardal, K., & Krampe, J. (2021). A method to estimate the direct nitrous oxide emissions of municipal wastewater treatment plants based on the degree of nitrogen removal. *Journal of Environmental Management*, 279, 111563. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111563>

Volk, C. M., Elkins, J. W., Fahey, D. W., Dutton, G. S., Gilligan, J. M., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Chan, K. R., ja Gunson, M. R. (1997). Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D21), 25543–25564. <https://doi.org/10.1029/97jd02215>

Vymazal, J., (2010). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Water*, 2(3), 530–549. <https://doi.org/10.3390/w2030530>.

Wittgren, H. B., ja Mæhlum, T. (1997). Wastewater treatment wetlands in cold climates. *Water Science and Technology*, 35(5), 45–53. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0162>

Wood, S., Henao, J., Rosegrant, M.W. (2004). The role of nitrogen in sustaining food production and estimating future nitrogen fertilizer needs to meet food demand. A. R. Moision, K. Syers, J. R. Freney (toim), *Agriculture and the nitrogen cycle: assessing the impact of fertilizer use on food production and the environment*. Island Press, Washington, D.C, pp. 245 – 265.

Wu, H., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., ja Liang, S. (2017). Evaluating the sustainability of free water surface flow constructed wetlands: Methane and nitrous oxide emissions. *Journal of Cleaner Production*, 147, 152–156. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.091>.

Wu, J., Zhang, J., Jia, W., Xie, H., ja Zhang, B. (2009). Relationships of nitrous oxide fluxes with water quality parameters in free water surface constructed wetlands. *Frontiers of Environmental Science ja Engineering in China*, 3(2), 241–247. <https://doi.org/10.1007/s11783-009-0023-6>.

Xu, G., Li, Y., Wang, S., Kong, F., ja Yu, Z. (2019). An overview of methane emissions in constructed wetlands: how do plants influence methane flux during the wastewater treatment? *Journal of Freshwater Ecology*, 34(1), 333–350. <https://doi.org/10.1080/02705060.2019.1588176>

Yang, M., Geng, X. M., Grace, J., Jia, Y. F., Liu, Y. Z., Jiao, S. W., Shi, L. L., Lu, C., Zhou, Y., & Lei, G. C. (2015). Responses of N₂O flux to water level fluctuation and other environmental factors at littoral zone of Miyun Reservoir: a comparison with CH₄ fluxes. Copernicus GmbH. <https://doi.org/10.5194/bgd-12-5333-2015>

Yu, X., Zou, Y., Jiang, M., Lu, X., ja Wang, G. (2011). Response of soil constituents to freeze–thaw cycles in wetland soil solution. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1308–1320. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.03.002>

Lisa 1

Tabel 1. Spearmani astakorrelatsiooni maatriks N₂O emissioonide ja keskkonnategurite vahel.

Tabelis on toodud oluliste seoste ($p < 0.05$) puhul Spearmani R väärtused.

	N ₂ O		
Veetase	-0.664	Veetase	
Temperatuur	0.407		Temperatuur
O ₂	-0.435	0.224	-0.534

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Diana Matejuk,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „N₂O lendumine ja seda mõjutavad tegurid Väнда avaveelise tehismärgala näitel”, mille juhendajad on Kuno Kasak ja Keit Kill, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Diana Matejuk

01.06.2021