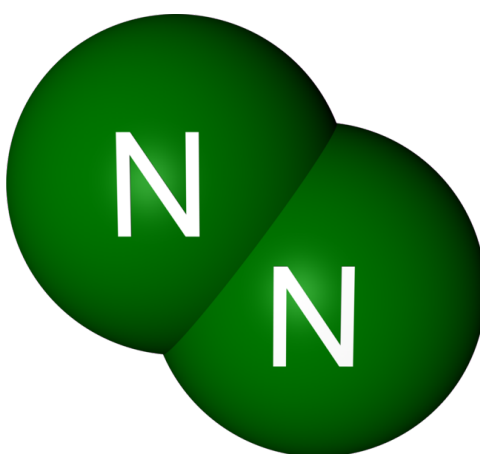

Lämmastikuringe



Kalle Olli

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

Versioon — 12. jaanuar 2010. a.

Sisukord

		4.3.3	Energiatööstus	11
1	Sissejuhatus			3
		4.4	Antropogeenne lämmastiku fikseerimine 1860 – 2000	12
2	Biogeokeemilised reaktsioonid			4
	2.1		Esmased reaktsioonid: rN tekkimine	4
	2.2		Lämmastikukeemia atmosfääris	5
	2.2.1		Anorgaaniline redutseeritud lämmastik	5
	2.2.2		Anorgaaniline oksüdeeritud lämmastik	5
	2.2.3		Orgaaniline redutseeritud lämmastik	6
	2.2.4		Orgaaniline oksüdeeritud lämmastik	6
	2.3		Biosfäär	6
3	Lämmastiku hulgad ja kulg			7
	3.1		Maismaalt atmosfääri	8
	3.2		Ookeanist atmosfääri	8
	3.3		Atmosfäärist maapinnale	8
	3.4		Maismaalt ookeani	8
4	rN moodustumine			9
	4.1		Looduslik protsess — välk	9
	4.2		Looduslik protsess — bioloogiline lämmastiku fikseerimine	9
	4.3		Antropogeenne lämmastiku fikseerimine	9
	4.3.1		Maaviljeluse tarvidus	10
	4.3.2		Harber-Bosch tööstuslik protsess	11
5	N globaalne bilanss			13
	5.1		Maismaa	13
	5.1.1		rN teke	13
	5.2		Ookean	14
6	Gloobalse lämmastikuringe muutus			14
	6.1		Lämmastiku kaskaad	15
	6.2		Atmosfäär	16
	6.3		Maismaa ökosüsteemid	16
	6.4		Vee ökosüsteemid	16
	6.4.1		Põhjavesi	16
	6.4.2		Pinna mageveekogud	16
	6.4.3		Rannikumeri	17

I Sissejuhatus

Kunagi väga ammu — ei olnud lämmastikku üldse olemas. Tänapäeval on. Vahepeelsel ajal tekkis Universium, tekkis lämmastik, tekkis Maa koos atmosfääri ja ookeanidega.

Universium on ~15 Ga vana¹. Pärast Suurt Pauku kulus Universiumil jahtumiseks ~300 tuhat aastat enne kui said tekkima hakata aatomid. Vesinik ja heelium tekisid esimestena. Need elemendid moodustavad ka tänapäeval suurema osa Universiumi massist. Lämmastik tekkis tähtedes tuumasünteesi käigus. Heeliumi massi suurenedes tähtedes suurenes rõhk ning tõusis temperatuur ning heelium hakkas ühinema moodustades raskemaid elemente, sealhulgas lämmastikku.

Kulus veel 10 Ga enne kui tekkis Maa. Eeldatavalt oli peamine lämmastiku vorm tekkinud Maal N₂. Temperatuur oli -270°C ja N₂ oli seega ilmselt tahkes olekus². Maa tihenemisel temperatuur tõusis, mis võimaldas paljudel ainetel sulada. Lämmastik muutus tahkest gaasiliseks ning eraldus N₂ gaasina. Süsiniku ja väävli peamised vormid olid arvatavalt CO ja H₂S. N₂ on ka tänapäeval valdav vulkaaniline gaas, mille emissioon on suurusjärgu 2 Tg³ N a⁻¹ [7].

Pärast emissiooni võivad gaasid kas jäädagi atmosfääri, või sadenevad need tagasi Maa pinnale ning meil on põhjust rääkida **biogeokeemilisest ringest**. Ringe kiirus sõltub aine reaktiivsusest. Reaktiivsusest on ühes äärmuses väärisgaasid neon ja argoon. Maa tekke käigus eritunud neonist ja argoonist on valdav osa endiselt atmosfääris ja praktiliselt midagi ei ole hüdrofääri või Maa koorde tagasi kantud. Teises äärmuses on süsinik ja väävel. Üle 99% Maa tekke käigus eritunud süsinikust ja väävlist ei ole enam mitte atmosfääris, vaid on tagasi kas hüdrofääris või Maa kooses. Lämmastik on kusagil vahepeal. Hinnanguliselt on Maa atmosfääris, hüdrofääris ja kooses ~6×10⁶ Tg N. Sellest ~ $\frac{2}{3}$ on N₂ kujul atmosfääris; lõviosa ülejäänust on Maa kooses.

Atmosfäär on suur lämmastikureservuaar — 78% atmosfääri koostisest on N₂. Kolm kovalentset sidet lämmastiku aatomite vahel muudavad N₂ väga stabiilseks — nende sidemete lõhkumiseks ja lämmastiku bioloogiliselt reaktiivseks muutmiseks on vaja väga suurt energiahulka. **Reaktiivne lämmastik** (rN) on biologi-

liselt kasutatav lämmastiku vorm — siia alla kuuluvad lämmastiku anorgaanilised redutseerunud ühendid (NH₃, NH₄⁺), anorgaanilised oksüdeerunud ühendid (NO_x, HNO₃, N₂O ja NO₃⁻) ning orgaanilised ühendid (uurea, amiinid, proteiinid, etc.).

Maa tekkis ~4.5 Ga tagasi; vesi kondenseerus ~4 Ga tagasi. ~3.5 Ga tagasi olid esimesed prokarüootsed organismid võimelised elama hapnikuvabas keskkonnas ja eritama ammoniumi NH₄⁺. Umbes samal ajal ilmusid esimesed oksügeenselt fotosünteesilised organismid — **sinivetikad**, ning eritasid keskkonda vaba hapnikku. Vaba hapnik (O₂) hakkas biosfääris akumuleeruma ~1.5 – 2.0 Ga tagasi — enne seda tarbiti hapnik keemilistes redoksreaktsioonides (peamiselt kulus see ookeanis raua oksüdeerimiseks). ~0.5 Ga tagasi saavutas O₂ tase atmosfääris ligilähedaselt tänapäevase taseme.

Lämmastiku avastamine. 1770 aastatel avastasid kolm teadlast sõltumatult lämmastiku olemasolu — need olid Carl Wilhelm Scheele (Rootsi), Daniel Rutherford (Shotimaa) ja Antonie Lavoisier (Prantsusmaa). Termin *nitrogène* tuli formaalselt kasutusele 1790 a. Siit edasi edenes arusaam lämmastikuringest Maal.

19 saj. teisest poolest oli selge, et lämmastik on levitud element nii taimsetes kui loomsetes kudedes, et see on taimekasvuks hädavajalik element, et toimub pidev ringlus orgaanilise ja anorgaanilise lämmastiku ühendite vahel, ja et lämmastikuühendid on mõjusaks väetiseks taimekasvatuses. rN allikad olid aga teadmata. Arvati, et rN tekib välgu tagajärjel atmosfääris ning sadeneb seejärel maapinnale. 1838 tuvastati, et liblikõielised on suutelised mingil viisil tootma rN ja taastama mulla viljakust. Alles 1888 avaldati tööd mulla mikrobioloogia kohta, milles näidati, et liblikõielistega sümbioosis elavad mikroobid on võimelised siduma atmosfäärset N₂.

Järgmised olulised verstapostid olid nitrifikatsiooni bakteriaalse olemuse tuvastamine (1870ndad). Seejärel isoleeriti kaks bakterit — *Nitrosomonas* ja *Nitrobacter* — esimene oksüdeerib ammoniumi nitritiks, teine nitriti nitraadiks. 1885 a isoleeriti kaks bakterit, mis muudavad nitraadi N₂'ks. Olulisemad bakteriperekonnad, mis muudavad rN tagasi N₂'ks on *Pseudomonas*, *Bacillus* ja *Alcaligenes* [12].

19 saj. lõpuks oli inimene avastanud nii lämmastiku, kui olulisemad lämmastikuringe komponendid. Oli teada, et osad mikro-organismid muudavad N₂ NH₄⁺'ks, teised muudavad NH₄⁺ NO₃⁻'ks ja kolmandad NO₃⁻ taas tagasi N₂'ks.

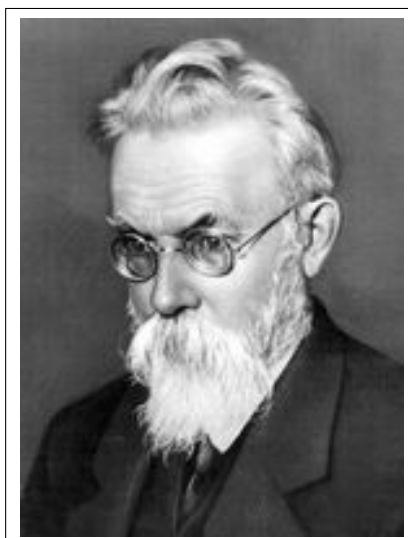
¹Ga — gigaasta = 10⁹ aastat

²N₂ keemis- ja sulamispunkt on vastavalt -196°C ja -210°C

³Tg — Teragramm = 10¹⁸ grammi

2 Biogeokeemilised reaktsioonid

Biogeokeemia on teadus, mis uurib keemilisi, füüsikalisi, geoloogilisi ja bioloogilisi protsesse ja reaktsioone Maal, mis on aja jooksul kujundanud biosfääri selliseks nagu ta on. Biogeokeemia termini vermis Vene teadlane Vladimir Vernadsky (Joon. 1) aastal 1926 oma raamatuga **Biosfäär**.



Joonis 1: Vladimir Vernadsky (1863 – 1945). Allikas: Wikipedia.org

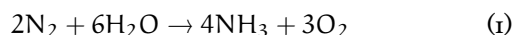
2.1 Esmased reaktsioonid: rN tekkimine

Maa tekkides oli valdav lämmastiku vorm N_2 — see on kõige stabiilsem lämmastiku vorm ning sellest tekivad hiljem kõik teised lämmastiku ühendid. N_2 kolme kovalentse sideme lõhkumiseks kulub energiat⁴ 226 kcal mol⁻¹. Kaks esmast rN ühendit, mis N_2 'st tekivad, on NO ja NH_3 .

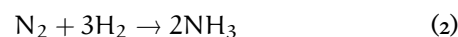
Bioloogiline lämmastiku fikseerimine on mikroobne protsess, mida viivad läbi ainult prokarüootid: mõningad bakterid (sh. sinivetikad) ja arhead. Keskselt on ensüüm **nitrogenaas**, mis anaeroobses keskkonnas muudab atmosfäärset lämmastikku ammoniaagiks (võrand 1), mis aga dissotseerub kiiresti ammooniumiks. Protsessi läbiviivad mikroobid on kas vabalt-elavad, või siis sümbioosis kõrgemate taimedega, elades viimaste

⁴946 kJ mol⁻¹

juuremügarates. Parim näide on liblikõielised.



Geoloogilises ajas on valdav osa rN tekkinud bioloogilise fikseerimise kaudu. Pöördepunktiks oli 20 saj. teine pool, mil **Haber-Bosch** protsess ületas globaalses lämmastikuringes bioloogilist fikseerimist (vt. ka ptk 4.3.2). Harber-Bosch protsess avastati ja võeti tööstuslikult kasutusele 20 saj. algul. Selles kasutatakse kõrget temperatuuri ja rõhku ning metallilisi katalüsaatoreid, et läbi viia järgmine reaktsioon:

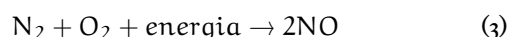


Harber-Bosch protsessi kasutati intensiivselt I Maailmasõja ajal lõhkeaine tootmiseks; 20 saj. keskpaigast on see olulisim lämmastikväetiste tootmise viis. N_2 võetakse atmosfäärist ja H_2 toodetakse enamasti maagaasist.

Kaks tähtsat protsessi, mille käigus N_2 oksüdeerub ja tekib NO, on:

- looduslik välg ja
- antropogeenne fossiilsete kütuste põletamine.

Maa varajasemas arenguetapis oli **välg** olulisim viis rN tekkimiseks atmosfäärsest lämmastikust. Välgu elektrilahendustes vabaneb piisav hulk energiat, mis suudab lõhkuda N_2 kolmiksidet ning vaba hapniku olemasolul toimub järgmine reaktsioon:



Välg on endiselt oluline NO allikas, eriti troopilistes kontinentaalsetes piirkondades, kus palju äikest, kuid globaalses lämmastikufikseerimises on selle osatähtsus tänapäeval tagasihoidlik.

Fossiilsete kütuste põletamisel tekkiv kõrge temperatuur ja rõhk on samuti piisavad reaktsiooni 3 läbiviimiseks. Fossiilsete kütuste põlemisel võib NO tekkida ka fossiilses kütuses oleva orgaanilise N oksüdeerimisel. Tehniliselt ei ole siis tegemist rN moodustumisega, vaid miljonite aastate vältel akumulunud fossiilses rN **vabanemisega**.

Kokkuvõtvalt — rN tekke algallikas on N_2 ; saadusteks on NO, mis tekib kas atmosfääris välgulahenduse käigus või põlemiskambri, või NH_3 , mis tekib mikroorganismides või väetisetehastes.

2.2 Lämmastikukeemia atmosfääris

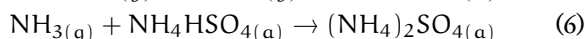
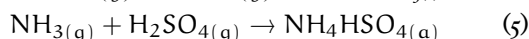
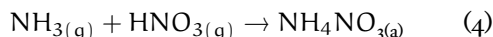
Lämmastikuringe atmosfääri osa on suhteliselt lihtne — bioloogiliste mehhanismide osa on tühine; reaktsioone, mis oma olemuselt on peamiselt rida oksüdatsioone, mõjutavad keemilised ja füüsikalised protsessid. Oksüdeeritud anorgaaniliste lämmastikuühenditega (NO_y) toimuvad reaktsioonid on olemuslikult erinevad redutseeritud anorgaaniliste ühenditega (NH_x) toimuvatest.

Lämmastikuühendite keemia atmosfääris on jaotatav nelja, omavahel suhteliselt vähe seotud klastrisse:

1. reaktsioonid anorgaaniliste redutseeritud lämmastikuühenditega,
2. reaktsioonid anorgaaniliste oksüdeeritud lämmastikuühenditega,
3. reaktsioonid orgaaniliste redutseeritud lämmastikuühenditega,
4. reaktsioonid orgaaniliste oksüdeeritud lämmastikuühenditega.

2.2.1 Anorgaaniline redutseeritud lämmastik

Selles rühmas on kaks lämmastikuühendit — ammoniaak (NH_3) ja ammoonium (NH_4^+); mõlema oksüdatsiooniaste on -III (Tabel 1). Esmane atmosfääri emiteeritav lämmastikuühend on NH_3 . Amoniaak moodustub orgaanilise aine lagunemisel ja see eritub atmosfääri, kui osarõhk mullas või vees on suurem kui osarõhk atmosfääris. Atmosfääris reageerib NH_3 (kui alus) gaasilistega (e.g. HNO_3) või aerosoolsete (e.g. H_2SO_4) hapetega:



Kõik anorgaanilised redutseeritud lämmastikuühendid sadenevad suhteliselt kergesti atmosfäärse depositsiooni käigus. NH_3 sadeneb peamiselt **kuivdepositsioonina** (lähteallikale enamasti suhteliselt lähedal). Aerosoolne NH_4^+ sadeneb **märgdepositsioonina**. Hügroskoopse NH_4^+ on oluliseks **pilvepiiskade kondenseerumise tuumaks**, mõjutades sellega Maa kliimat. Kui NH_x tõuseb ülespoole **planetaarset piirkihti**, võib see kanduda suurte vahemaade taha (üle 1000 km). Seega võivad emissioonid ühes piirkonnas mõjutada depositsiooni sootuks teises piirkonnas.

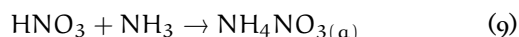
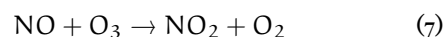
Tabel 1: Lämmastikuühendite oksüdatsiooniastmed.

Rühm	Valents	Ühendid
Anorg. oksüd. N	5	NO_3^- ; HNO_3
	4	NO_2
	3	NO_2^-
	2	NO
Atomaarne N	0	N_2
Anorg. reduts. N	-3	NH_3 ; NH_4^+
Org. reduts. N	-3	R-NH_2

2.2.2 Anorgaaniline oksüdeeritud lämmastik

Sia rühma kuuluvad õige mitmed lämmastikuühendid (Tabel 1). **Enamik oksüdeeritud anorgaanilisi lämmastikuühendeid kuuluvad nn. NO_y rühma (olulisemad NO , NO_2 , HNO_3). Sellest NO ja NO_2 nimetatakse veel NO_x .**

Kõik need lämmastikuühendid on küllalt reaktiivsed ning nende eluiga atmosfääris loetakse minutite kuni päevadega. NO on kõige olulisem emiteeritav lämmastikuühend ning sellel on põhimõtteliselt kaks allikat. Esiteks — N_2 läbi välgulahenduse või põlemisprotsesside; teiseks — rN läbi põlemisprotsesside või mikroobse lagundamise. Atmosfääris oksüdeerub NO kiiresti NO_2 'ks, mis seejärel oksüdeerub HNO_3 'ks. Edasi võib see reageerida NH_3 'ga, moodustades areosooli:



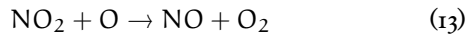
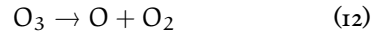
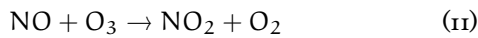
Ülaltoodud reaktsioonid mõjutavad atmosfääri oksüdatiivsust ja osooni kontsentratsiooni, ning on seetõttu olulised nii inimese, kui kogu ökosüsteemi tervise seisukohast.

On üks anorgaaniline lämmastikoksiid, mis ei kuulu NO_y koosseisu — see on N_2O . N_2O tekib niktrifikatsiooni ja denitrifikatsiooni protsesside käigus. Selle viibeag atmosfääris on väga pikk, ~100 a. Seetõttu on levik ja kontsentratsioonid globaalselt ühtlustunud. Tegemist on küllalt stabiilse ühendiga, mis troposfääri keemilistes reaktsioonides ei osale. Kuid sattudes stratosfääri muudetakse UV kiirguse toimel NO 'ks:



Kord stratosfääris, hakkab NO hävitama osoonikihti. Seda reaktsioonide käigus, mis teda ennast taastoda-

vad:



Netto tulemus on:



Seega on N_2O kontsentratsiooni tõusul atmosfääris kaks keskkonna seisukohast olulist tagajärge: troposfääris põhjustab see kasvuhooneefekti⁵; stratosfääris soodustab osoonikihi hävimist.

2.2.3 Orgaaniline redutseeritud lämmastik

Orgaaniline N atmosfääris — see on tahke aine, bakterid, lahustunud ained nagu amiinid [11]. Atmosfääri statuvad need näiteks põlemisprotsesside käigus või turbulentsiga. Bakterite kontsentratsioonid atmosfääris on suurusjärgus ~ 10 rakku m^{-3} ookeani kohal ja kuni >1000 rakku m^{-3} linnaõhus [11].

Bakterid ja muu partikliline orgaaniline lämmastik (mullaosakesed, tolm) on atmosfääris üsna vähe reaktiivne. Lahustunud orgaanilised lämmastikuühendid (uurea, vabad aminohapped, metüleeritud amiinid) on üsna reaktiivsed, reageerides kiiresti OH^\bullet ga ning seega ei levi emissioonipiirkonnast kuigi kaugele [11].

2.2.4 Orgaaniline oksüdeeritud lämmastik

Orgaanilised oksüdeeritud lämmastikuühendid on atmosfääris tavaliselt süsivesinike ja NO_2 vaheliste reaktsioonide lõppproduktid [11]. Reageerides valguse, OH^\bullet , või osooniga moodustavad süsivesikud orgaanilisi radikaale (RO^\bullet , RO_2^\bullet). Need võivad reageerida NO_2 'ga ning tekivad orgaanilised lämmastikuühendid RONO_2 .

2.3 Biosfäär

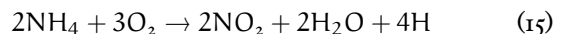
Biosfääri alla kuuluvad nii maismaa kui vee (sealhulgas ookeani) ökosüsteemid. Lämmastik on elusorganismide olulisemaid makroelemente, moodustades ca 10%

mikroobide kuivkaalust. Biosfääris on lämmastikuringe kandvaks jõuks mikroobsed protsessid. Enamik mikroobseid protsesse muudab N oksüdatsiooniastet, mistõttu muutub ka ainete energiasisaldus. Seega on enamik lämmastikuga seotud mikroobseid protsesse kas energiat nõudvad (e.g. lämmastiku fikseerimine), või energiat tootvad (e.g. nitrifikatsioon). Alljärgnevalt lühidalt olulisematest mikroobsetest biosünteesi ja bioenergeetilistest protsessidest:

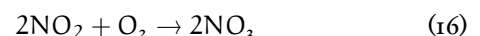
Lämmastiku fikseerimine on protsess, mille käigus N_2 muudetakse mistahes vormi, kus lämmastiku oksüdatsiooniaste on nullist erinev. Geoloogilises ajas on olulisim olnud N_2 redutseerimine NH_3 'ks või NH_4^+ 'ks. Tänapäeval domineerivad globaalses lämmastikufikseerimises kindlalt inimese läbiviidavad protsessid (lämmastikväetiste tootmine).

Ammooniumi omastamine on NH_3 või NH_4^+ omastamine organismide poolt ja seejärel selle sidumine biomassi. Näiteks paljud vetikad, kuid mitte kõik vetikad, on suutelised omastama redutseeritud lämmastikuühendeid. Kui see on võimalik, siis on redutseeritud lämmastiku omastamine energeetiliselt kasulikum kui näiteks nitraadi omastamine, kuna viimane tuleb rakusiseselt (energiat kulutades) redutseerida ikka esmalt ammooniumiks.

Nitrifikatsioon on aeroobne protsess kus mikroorganismid oksüdeerivad ammooniumi nitraadiks ja lõikavad vahelt energeetilist kasumit. Nitrifikatsioon on kombinatsioon kahest bakteriaalsest protsessist: üks rühm baktereid (e.g. *Nitrosomonas*) oksüdeerib ammooniumi nitritiks:



Seejärel oksüdeerib teine rühm baktereid (e.g. *Nitrobacter*) nitriti nitraadiks:

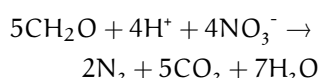


Nitraadi reduktsioon assimilatsiooni käigus — organismid (e.g. vetikad) omastavad keskkonnast nitraati ja talletavad selles oleva lämmastiku oma biomassis. Selle käigus nitraat esmalt redutseeritakse ammooniumiks ning edasi seotakse see juba biomassiga (e.g. aminohapeteks). See on peamine viis kuidas taimed ja vetikad lämmastikku omastavad.

⁵ olulisimad kasvuhoonegaasid on CO_2 , CH_4 ja N_2O

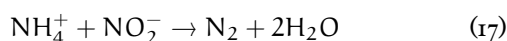
Ammonifikatsioon on peamine mikroobne protsess, mis muudab redutseeritud orgaanilist lämmastikku ($R-NH_2$) redutseeritud anorgaaniliseks lämmastikuks (NH_4^+). See on oluline mikroobne heterotroofne orgaanilise aine lagundamise protsess, kus organismid kasutavad orgaanilist ainet energia saamiseks ja muundavad selle käigus orgaanilise lämmastiku ammoniumiks.

Denitrifikatsioon on protsess kus NO_3 redutseeritakse ja tekib mistahes gaasilise lämmastiku vorm, peamiselt N_2 .



See on anaeroobne protsess, mille toimimiseks on vajalik nitraat (mida saab redutseerida) ja orgaanilist ainet (mida oksüdeeritakse). Mikroobid kasutavad nitraati osküdeerijana, et saada energiat orgaanilise aine lõhustamisest (s.o. oksüdeerimisest). Denitrifikatsioon toimub intensiivselt näiteks liigniisketes muldades ning on peamine biogeokeemiline protsess, mis muudab rN tagais N_2 'ks.

Anammox on lühend anaeroobsest ammoniumi oksüdatsioonist. Oksüdandiks on nitrit ja saaduseks N_2 . See on denitrifikatsiooni kõrval teine oluline biokeemiline protsess, kus tekib N_2 .



Protsessi biokeemiline mehhanism ei ole siiani selge. Hinnanguliselt moodustub ca 50% N_2 ookeanis anammox protsessi kaudu. Anammox osakaal N_2 sünteesist meres sõltub sügavusest. Mandrilava setetes ja madalates eutroofsetes lahtedes on anammoxi osakaal kusagil 2%; 400 m sügavusel 24% ja 700 m sügavusel juba 67%. See ei tähenda, et anammox oleks sügavamal intensiivsem. Anammox absoluutne intensiivsus on mandrilava setetes 2 – 3 korda suurem kui sügavates piirkondades. Kuid denitrifikatsiooni erinevus madalamates ja sügavamates piirkondades on suurusjärgudes, mis väljendab vajalike elektronodonorite (ehk siis labiilse orgaanilise aine) kättesaadavust. Anammox võib tarbida suurema osa settes tekkivast ammoniumist, kui vaid piisav hulk nitritit ja nitraati on saadaval; denitrifikatsioon sõltub aga reaktiivsest orgaanilisest aineest.

Anammox lähteaineteks on ammonium ja nitrit. Nitraat ei sobi, kuna nitraadi redutseerimiseks ei piisa ammoniumi reduktsioonilisest jõust. Nitriti allikaks on

ilmselt nitraadi katalüütiline reduktsioon (denitrifikatsiooni esimesel etapil), mis seostub orgaanilise süsiniku osküdatsooniga (vt. denitrifikatsioon).

Anammox on küllalt oluline protsess reovee puhastites, kust on isoleeritud ka protsessi katalüüsivad bakterid. Ainsad teadaolevad bakterid kuuluvad rühma Planctomycetales ning vaid üksikud liigid on tänapäevaks isoleeritud (perekondadest *Brocardia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*).

3 Lämmastiku hulgad ja kulg

Maa pinnakihi suurimad lämmastikuhulgad on tardkivimites, kust see porsumise tagajärjel vabaneb ning muutub biosfääris looduslikult kättesaadavaks (Tabel 2). Tardkivimites on N ammoniumi kujul kaaliimirikastes mineraalides. Hulgalt järgmine on setetes ja sette kivimites sisalduv, mis on samuti ammoniumi kujul sekundaarsetes ränimineraalides. Suuruselt võrreldav on N_2 hulk atmosfääris, moodustades 78.1% atmosfääri mahust ja 75.3% (kuiv)kaalust. Bioloogiliselt kasutatavat anorgaanilist lämmastikku (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) on väga vähe võrreldes atmosfääris oleva lämmastiku hulgaga (0.006%), ning ka võrreldes surnud orgaanilises aines sisalduvaga (ca 25%). Elusorganismides olev N on üks väiksemaid lämmastikuvarusid, vaid 1% võrreldes surnud orgaanikaga.

Varude suurus on pöördvõrdelises sõltuvuses bioloogilise tähtsusega. Suurimad varud sette- ja tardkivimites on bioloogilisest ringest väljas. Bioloogilised protsessid nagu denitrifikatsioon, bioloogiline lämmastiku fikseerimine ja anammox on sillaks atmosfääri N_2 ja bioloogilise ringe vahel.

Hinnanguliselt on Maa biosfääris ca 5×10^{21} g N, millest 80% on atmosfääris (Tabel 3). Suurem osa ülejäänust on sette kivimites. Suhteliselt tühine osa lämmastikust (<1%) on ookeanis ja elus ning eluta orgaanilises aines.

Atmosfääris on valdav lämmastikuvorm N_2 . Teisi lämmastikuvorme (N_2O , NO_y , NH_x , orgaaniline N) on amosfääris väga vähe. Ookeanivees ja mullas on valdav lämmastikuvorm orgaaniline, samuti nitraat ja ammonium.

Lämmastik liigub biosfääris peamiselt atmosfääre ja hüdroloogilise transpordi kaudu.

Tabel 2: Lämmastiku hulgad Maa pinnakihis. Tähelepanu erinevustele kümneastmetes.

Rühm	Asukoht	Kogus (g N)
N ₂ gaas	Atmosfäär	3,8×10 ²¹
Elus biomass	Vesi ja maismaa	1,3×10 ¹⁶
Surnud orgaanika	Vesi ja maismaa	9,0×10 ¹⁷
Anorgaaniline NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	Vesi ja maismaa	2,4×10 ¹⁷
Anorgaaniline (seotud NH ₄ ⁺)	Setted, settekivimid	4,0×10 ²¹
Anorgaaniline (NH ₄ ⁺ mineraalides)	Tardkivimid	1,4×10 ²²

3.1 Maismaalt atmosfääri

Lämmastiku kulg maismaalt atmosfääri toimub (i) madalatel või (ii) kõrgetel temperatuuril toimuvate protsessidega. Kõrgetel temperatuuridel toimub näiteks biomassi põle(ta)mine, samuti fossiilsete kütuste põletamine. Madala temperatuuriga on gaaside volatiliseerumine mullast ja veest atmosfääri. Gaasid tekivad reeglina mikroobsete protsesside tagajärjel, nagu näiteks nitrifikatsioon, denitrifikatsioon, ammonifikatsioon.

3.2 Ookeanist atmosfääri

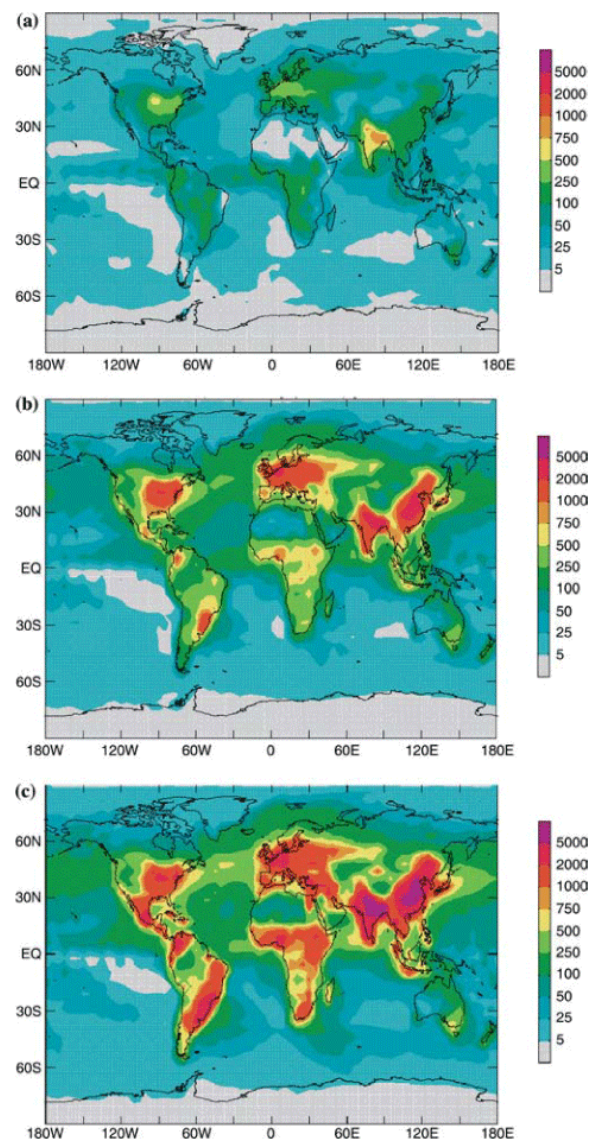
Gaasivahetus ookeani ja atmosfääri vahel sõltub gaasi osarõhkude erinevusest atmosfääri ja vee faasi vahel. Kui vastava gaasi osarõhk vees on kõrgem, võib NH₃, N₂ ja N₂O volatiliseeruda ookeanist atmosfääri. Lämmastik võib sattuda ka atmosfääri aerosoolide moodustades, mis tekivad lainete murdudes, veemullide purunedes.

3.3 Atmosfäärist maapinnale

Lämmastik sadeneb maismaa ja ookeani pinnale (Joon. 2) märg- ja kuivdepositsioonina. Märgdepositsioon toimub vihma, lume ja rahena. Kuivdepositsioon hõlmab gaase ja aerosoole. Peamised kuivdeponeeruvad lämmastiku liigid on gaasiline HNO₃ ja NH₃. Aerosoolidena deponeeruvad nitraat ja ammonium, kuid tühistes kogustes võrreldes N gaasilise depositsiooniga.

3.4 Maismaalt ookeani

Peamised transporditeed on jõed ja põhjavesi. Enamik jõgedega kulgevast lämmastikust on kas nitraat või partikuliline orgaaniline N. Mineraalne N, mis jõgedes kul-



Joonis 2: Anorgaanilise lämmastiku atmosfäärne depositsioon (mg N m⁻² a⁻¹) Maa pinnale aastatel 1860 (a), 1990 alguses (b) ja projektsioon aastaks 2050 (c). Allikas: [5]

geb võib olla kas lahustunud (nitraat) või partikliline (osakestele adsorbeerunud NH_4).

4 rN moodustumine

N_2 muundatakse reaktiivseks lämmastikuks peamiselt nelja protsessi kaudu — välk, bioloogiline lämmastiku fikseerimine, põlemisprotsesid ja Haber-Bosch protsess (v.t. ka ptk 2.1). Alljärgnevalt detailsem ülevaade neist ja globaalne trend, mis leidnud aset vahemikus 1860 kuni 2000.

4.1 Looduslik protsess — välk

Välguga tekkivas elektrilahenduses on temperatuur nii kõrge, et sellest piisab lämmastiku molekuli kolme kovalentse sideme murdmiseks. Tulemusena reageerib lämmastik õhuhapnikuga ja tekib NO. Globaalselt on see protsess olulisim maismaa troopilistes osades, kus välku rohkem. Järgnevalt NO oksüdeerub, tekib NO_2 , seejärel HNO_3 , mis juba suhteliselt kiiresti (päevadega) kuiv- ja märgdeponeerub maa- või veepinnale. Globaalsed hinnangud välgu tekitatud rN koguste kohta varieeruvad vahemikus 3 – 10 Tg N a^{-1} ; kuldne kesktee oleks 5.4 Tg N a^{-1} [9]. Võrreldes bioloogilise lämmastiku fikseerimisega, on globaalne kogus tühine, kuid piirkondades, kus puuduvad teised rN allikad, võib see ökosüsteemi seisukohalt väga tähtis olla.

On veel teinegi oluline aspekt — välgulahendused tekitavad NO_x kõrgel troposfääris, erinevalt Maa pinnalt emiteeritava NO_x allikatega. Tulemuseks on pikem viibeaeg atmosfääris ja suurem võimalus osa võtta troposfääris toimuvast osoon moodustumisest.

Tabel 3: Maa biosfääri lämmastikuvarud (Tg N ehk 10^{18} t N) (allikas: [10])

Rühm	Varu	% koguhulgast
Atmosfäär, N_2	3,950,000,000	79.5
Settekivimid	999,600,000	20.1
<i>Ookean.</i>		
N_2	20,000,000	0.4
NO_3	570,000	0.0
Mulla orgaanika	190,000	0.0
Maismaa elustik	10,000	0.0
Mere elustik	500	0.0

4.2 Looduslik protsess — bioloogiline lämmastiku fikseerimine

Enne inimese vahelesegamist oli bioloogiline lämmastiku fikseerimine (BNF) globaalselt olulisim rN allikas. Globaalsed hinnangud bioloogilisele lämmastikufikseerimisele on varieeruvad ja ebatäpsed. Ühelt poolt on põhjused metodoloogilised — seda protsessi on rakke mõõta, lisaks suur varieeruvus nii ajas kui ruumis. Teiseks — piirkonnad, kus bioloogiline lämmastiku fikseerimine on väga intensiivne (troopiline Aasia, Aafrika, Lõuna - Ameerika) on andmetega praktiliselt katmata. Suhteliselt vähestele mõõtmistele tuginedes arvatakse, et troopiliste vihmametsade osa on kuni 24% maismaa globaalset bioloogilist lämmastiku fikseerimisest [1]. Globaalne hinnang kõigub vahemikus 30 – 300 Tg N a^{-1} . Kõrgemad hinnangud on tõenäoliselt ülepakutud, kuna eksperimendid BNF mõõtmiseks kiputakse tegema ikka aladel, kus see protsess eeldatavalt intensiivne on — see aga kipub kallutama globaalset hinnangut suuremaks tegelikust.

Arvestades globaalseks bioloogiliseks lämmastiku fikseerimiseks maismaal (enne olulist inimõju) 128 Tg N a^{-1} [1], teeb see 15% aastastest kogu lämmastikuvajadusest kõigi maismaa biotüüpide lõikes. Inimõju seisneb siin eelkõige maastiku ja looduslike koosluste muutmises, seoses põllumajanduse levikuga ja maa kultiveerimisega. Hinnanguliselt on maismaal 1.15×10^4 Mha loodusliku vegetatsiooniga kaetud pinda [10]. Aastatel 1860 ja 1995 oli globaalne haritava maa pindala vastavalt umbes 760 ja 2,400 Mha [6]. Seda arvestades väheneks 128 Tg N a^{-1} inimõju eelset bioloogilist lämmastiku fikseerimist 120 Tg N a^{-1} aastal 1890 ja 107 Tg N a^{-1} praeguseks perioodiks.

4.3 Antropogeenne lämmastiku fikseerimine

Inimõjueelsel ajal olid põhiliselt kaks protsessi, BNF ja välk, mis tekitasid piisavalt energiat N_2 kolmiksideme murdmiseks. Esimene kasutas metaboolset energiat, mis tootis rN sihilikult; teises rakendus elektrilahenduse energia ja see protsess oli kaunis juhuslik.

Inimkond leiutas täiesti uue protsessi (Harber-Bosch), ning soodustas BNF'i, et sihilikult suurendada rN tekkimist ja seda põllumajandusliku tootmise jätkusuutlikkuse tagamiseks. Inimkond tekitab rN ka juhuslikult — põletades fossiilseid kütuseid.

4.3.1 Maaviljeluse tarvidus

Inimene, nagu kõik teised loomad, vajab lämmastikku, muuhulgas aminohapete kujul. Loomad ei suuda aminohappeid ise sünteesida. Kütid ja korilased rahuldasi oma aminohapete vajaduse tarbides looduslikke taimi (mis sünteesivad ise oma aminohapped) ja loomi (mis saavad oma aminohapped taimedest või teistest loomadest). Põllupidamise arenguga tekkis probleem — kuidas saagiga eemaldatud N mulda tagastada. Vastasel juhul muld vaesub lämmastikust ja saagikus langeb.

rN tagastamise lugu mulda jaguneb neljaks:

1. Orgaanika taaskasutamine (orgaanilised taimejäänused, kompost, sõnnik).
2. Bioloogilise lämmastiku fikseerimise soodustamine (e.g. liblikõieliste viljelemine).
3. rN toomine mujalt (e.g. guaano).
4. rN süntees (e.g. Haber-Bosch).

Esimesed kaks on ajaliselt kattuvad — orgaanika taaskasutus on ilmselt sama vana kui põllupidamine ning liblikõielised olid tõenäolised esmaste põllukultuuride kandidaadid. Arheoloogilised tõendid viitavad liblikõieliste kasutamisele 6500, võimalik, et juba 12,000 a tagasi. Sojaube on Hiinas kasvatatud >3000 a. Riisi kultiveerimine, mis algas Aasias ca 7000 a tagasi, tekitas samuti soodsa anaeroobse pinnase bioloogiliseks lämmastiku fikseerimiseks.



Joonis 3: Guaano väetise pakend kaasajal. 50lb — 22,7 kg. Allikas: www.alibaba.com



Joonis 4: Guaano kaevandamine Tsiilis. Allikas: Wikipedia.org

19 saj. alguseks hakkas orgaanilise N taaskasutus ja bioloogiline lämmastiku fikseerimine oma lage saavutama ja sellest ei piisanud enam inimkonna suurenenud toiduvajaduse rahuldamiseks. Vajati lisa lämmastikuallikaid. Sobivaks lämmastikuallikaks oli **guaano** (Joon. 3). Guaano rN sisaldus on ca 30 korda kõrgem kui sõnnikul ja guaanot imporditi Lõuna-Ameerika kuiva kliimaga troopilistelt ja subtroopilistelt saartelt [12] (Joon. 4). Aastatel 1830 – 1890 oli guaano ainus lisa rN allikas põldudel. 1890 aastateks oli guaano tööstus oma lae saavutanud ning vajadus uute rN allikate järele suur. Otsiti tööstuslikke rN sünteesi võimalusi.

Enne Haber-Bosch protsessi leiutamist oli kasutusel kaks tööstuslikku meetodit lämmastikväetiste tootmiseks. Esiteks — põletades kivisütt ilma õhu juurdevooluta koksiahjudes, muutub osa orgaanilisest lämmastikust NH_3 'ks. Globaalselt muutus NH_3 tootmine oluliseks 19 ja 20 saj. vahetusel; aastaks 1935 ületas NH_3 toodang guaano ja Tsiili salpeetri (NaNO_3) toodangu (Tabel 4).

Teine tööstuslik protsess on tsüanamiidi (CaCN_2) süntees — esimene rN tootmise tööstuslik protsess, mille lähteaineks oli N_2 . Selles reaktsioonis reageerib kaltsiumkarbiid lämmastikuga (N_2) ja tekib CaCN_2 , mis reageerib edasi kuumutatud veeauruga, moodustades CaCO_3 ja NH_3 . Saadakse küll tööstuslikult sünteesitud rN, kuid protsess on väga energiakulukas ja kalline.

Tabel 4: Lämmastikväetiste tootmine (Tg N a⁻¹) põllumajanduses 1850 – 2000 (allikas [12])

Aasta	NaNO ₃	guaano	koksi ahi	CaCN ₂	Haber-Bosch	Kokku
1850	0.01					0.01
1860	0.01	0.07				0.08
1870	0.03	0.07				0.10
1880	0.05	0.03				0.08
1890	0.13	0.02				0.15
1900	0.22	0.02	0.12			0.36
1905	0.25	0.01	0.13			0.39
1910	0.36	0.01	0.23	0.01		0.61
1913	0.41	0.01	0.27	0.03		0.72
1920	0.41	0.01	0.29	0.07	0.15	0.93
1929	0.51	0.01	0.43	0.26	0.93	2.13
1935	0.18	0.01	0.37	0.23	1.30	2.09
1940	0.20	0.01	0.45	0.29	2.15	3.10
1950	0.27		0.50	0.31	3.70	4.78
1960	0.20		0.95	0.30	9.54	10.99
1970	0.12		0.95	0.30	30.23	31.60
1980	0.09		0.97	0.25	59.29	60.60
1990	0.12		0.55	0.11	76.32	77.10
2000	0.12		0.37	0.08	85.13	85.70

1920ndate lõpuks taandusid põllumajanduse traditsioonilised lämmastikuallikad (kompost, sõnnik) NaNO₃, koksi ahju NH₃ ja tsüanamiidi sünteesi ees.

4.3.2 Harber-Bosch tööstuslik protsess

Oli veel üks tööstuslik rN sünteesiprotsess — N₂ ja H₂ reaktsioonil tekib NH₃. Oli ammu teada, et NH₃ ei saa sünteesida tavalise rõhu ja temperatuuri juures. Esimesed sünteesikatsetused kõrge temperatuuriga algasid juba 1788 [12]. Edu saavutamiseks kulus rohkem kui sajand! Fritz Haber alustas oma eksperimentidega 1904 ja 1909 oli tal laboritasemel toimiv meetod NH₃ sünteesiks õhulämmastikust ja vesinikust, kasutades kõrget rõhku, temperatuuri ja katalüsaatorit. Selle eest sai ta 1920 a Nobeli preemia. Protsessi skaleerimiseks tööstusliku tootmiseni kulus veel neli aastat. Carl Bosch ponnistuste viljana ehitati 1913 esimene NH₃ sünteesi tehas Saksamaal. Selle eest sai Bosch Nobeli preemia 1932 a. Esimestel aastatel läks kogu NH₃ toodang lõhkeaine tööstusele, toetamaks Saksamaad I Maailmasõjas. Alates 1930ndatest sai Harber-Bosch protsess peamiseks põllumajanduse varustajaks lämmastikväetistega.

Tänapäeval toodetakse Haber-Bosch protsessiga umbes 100 miljonit tonni lämmastikväetisi aastas.

Enamasti ammooniumi, ammooniumnitraati ja ureat. Selleks kulub 0.75% maailma energiatoodangust (3.35% maagaasi toodangust, millest saadakse vesinik). Haber-Bosch protsessi võidukäik sulges Tsiili salpeetrikaevandused (mis ei olnud enam majanduslikult tasuvad), põhjustades seal majanduskriisi.

Kokkuvõtteks — alates põllumajanduse tekkest kuni ca 1850, oli ainsaks lämmastikuallikaks taimsete jäänuste taaskasutus, sõnnikumajandus, looduslik bioloogiline lämmastiku fikseerimine ja põllumajanduslike võetega stimuleeritud bioloogiline lämmastiku fikseerimine. 1850 – 1890 kasutati lämmastikväetistena guaano ja NaNO₃ varusid. 1890 – 1930 andsid koksiahjud ja CaCN₂ süntees kokku ca 40% lämmastikväetistest. Alates 1930 domineeris lämmastikväetiste tootmises Harber-Bosch tööstuslik protsess.

4.3.3 Energiatööstus

Inimene põletab fossiilseid kütuseid energia tootmiseks — erinevad heitegaasid, sealhulgas NO, on selle protsessi paratamatud kaasnejad. NO tekib põlemiskolde N₂ ja O₂ reageerides. Peale selle võib bioloogiliselt kättesaadavaks muutuda kütuses olev orgaaniline N, mis on taimede poolt fikseeritud miljoneid aastaid tagasi. Näiteks kivisöe N sisaldus on suurusjärgus 1%.

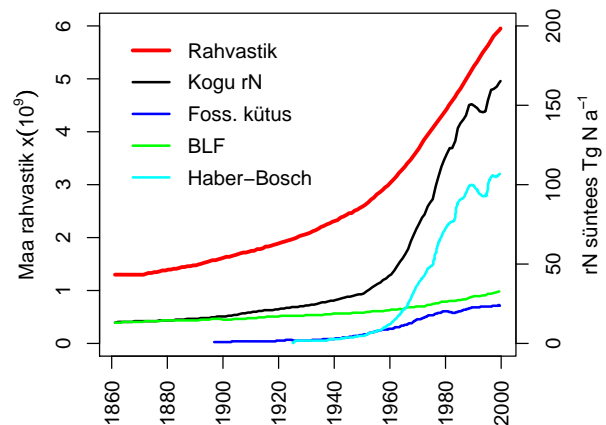
Tänapäeval tuuakse maapõuest lagedale ca 50 Tg fossiilset $N a^{-1}$, peamiselt kivisöe ja toornaftana. Kivisütt põletades, ilma reostuskoormust vähendavate meetmeteta, muutub umbes pool fossiilsest lämmastikust NO_x emissioonide kaudu taas reaktiivseks.

4.4 Antropogeenne lämmastiku fikseerimine 1860 – 2000



Joonis 5: Fritz Haber (1868 – 1934). Saksa keemik. Nobeli keemia preemia 1918 sünteetilise ammooniumi sünteesi eest. Ammoonimi kasutati lämmastikväetistes ja lõhkeaines. Haber on (kuri)kuulus ka kui 'keemiasõja isa', kuna ta uuris kloori gaasi, mida kasutati I Maailmasõjas keemiarelvana. Pärast Ypres lahingut (22 aprill, 1915), kus kloori edukalt lahinguväljal kasutati, sooritas tema abikaasa enesetapu. Oma juudi päritolu tõttu emigreerus Saksamaalt 1933. Natsi Saksamaal tapeti paljud tema sugulased Zyklon B gaasiga, mille ta ise oli välja arendanud kui pestitsiidi. Allikas: Wikipedia.org

Antropogeenne rN süntees oli aastatel 1860 – 1950 üsna tagasihoidlik, kuid kiiresnes pärast seda hüppeliselt (Joon. 6). Põllumajanduslike võtetega saavutatud rN süntees püsis 19. – 20. saj. vahetuseni 15 Tg $N a^{-1}$ ning suurenes aastaks 2000 ca 33 Tg $N a^{-1}$. rN teke fossiilsete kütuste põletamisel suurenes ca 0.3 Tg $N a^{-1}$ aastal 1860 kuni ca 25 Tg $N a^{-1}$ aastal 2000. rN süntees Haber-Bosch protsessiga suurenes nullist enne 1910 kuni >100 Tg $N a^{-1}$ aastal 2000, millest ca 85% läks lämmastikväetiste tootmiseks. Seega, vahemikus 1860 – 2000 suurenes antropogeenne rN süntees ca 15 kuni ca 165 Tg $N a^{-1}$, kusjuures väetisetööstus tekitab ca 5 korda rohkem rN kui põletamisprotsessid.



Joonis 6: Maa elanikkonna kasv ja erinevad rN tekke viisid aastatel 1860 – 2000. Haber Bosch protsessi allakäik 1990 a paiku on seotud Nõukogude põllumajandustööstuse langusega; hilisem tõus seotub peamiselt toodangu suurenemisega Hiinas. Allikas: [3].

5 N globaalne bilanss

5.1 Maismaa

Üks esimesi katseid globaalne lämmastikuringe kokku panna oli Delwiche [2], kes märkis kahte olulist aspekti: **(i) tööstuslik süntees (Haber-Bosch) on suhteliselt täpselt mõõdetav, kõik teised globaalse lämmastikuringe protsessid võivad olla kuni 10 kordse veaga; (ii) antropogeenne rN akumulereb biosfääris, kuna denitrifikatsioon ei suuda sammu pidada inimkonna järjest intensiivistuva rN sünteesiga.**

Tabel 5 annab ülevaate antropogeensetest muutustest globaalses lämmastikuringes. Antropogeenne rN oli 1890 a tühine. 1890 oli Maa rahvastik ca 25% praegusest, ühiskond oli peamiselt agraarne ning energia ja teraviljatoodang olid vastavalt ca 2% ja 10% praegusest. Enamik energitoodangust (75%) tuli biokütustest, ülejäänud peamiselt kivisöest. Nafta ja loodusliku gaasi kasutamine oli 1890 tühine.

5.1.1 rN teke

1890 oli fossiilsete kütuste põletamisel tekkiv NO_x kogus ca 0.6 Tg N a⁻¹ (Tabel 5). Põldude viljakus säilitati taimejäänuste komposteerimisega ja sõnnikumajandusega — ehk siis — samad asjad, mis põllult tulid läksid ka tagasi. Tööstuslike protsesside puududes piirdus antropogeenne rN (suurusjärgus ca 15 Tg N a⁻¹) teke liblikõieliste ja riisi kultiveerimisega (riisi ülejutatud põllud tekitavad anaeroobse mullakeskkonna, mis on soodus lämmastiku fikseerimiseks). Lisaks kaevandati guaanot (ca 0.02 Tg N a⁻¹) ja salpeetrit (ca 0.13 Tg N a⁻¹). Seega oli 1890 a antropogeenne rN toodang ca 15 Tg N a⁻¹, mis kõik tuli toiduainete tootmisest. Võrdluseks — looduslik rN teke oli ca 220 Tg N a⁻¹, millest maismaa osa oli ca 100 Tg N a⁻¹ ja ookeani osa ca 120 Tg N a⁻¹ (hinnangud vahemikus 87 – 156 Tg N a⁻¹). Lisaks ca 5 Tg N a⁻¹, mis jäi välgu arvele. Seega oli antropogeenne rN teke 6% globaalsest ja 13% kui arvestada ainult maismaad.

Sajand hiljem oli Maa rahvastik kasvanud ca 3,5 korda (1.6 miljardilt 5,3 miljardini). Globaalne toiduainete ja energia toodang oli suurenenud vastavalt 7 korda ja 90 korda! Nagu ka sajand tagasi, on suurim antropogeenne rN teke seotud põllumajandusega. Põllumajanduslik lämmastiku fikseerimine on ca 33 Tg N a⁻¹, Haber-

Tabel 5: Globaalne rN teke ja vood 1890 – 1990 (Tg N a⁻¹). (Allikas: [4])

	1890	1990
Looduslik rN süntees		
BNF maismaal	100	89
BNF ookeanis	120	120
Välg	5	5
Antropogeenne rN süntees		
Haber-Bosch	0	85
BNF, põllumajanduslik	15	33
Kütuste põletamine	0.6	21
rN teke kokku		
Maismaal	121	233
Globaalne	241	353
Emissioon atmosfääri		
NO_x , kütuste põletamine	0.6	21
NO_x , muu	6.2	13
NH_3 , maismaal	8.7	43.0
NH_3 , ookeanis	8	8
Kogu emissioon	24	85
Atmosfäärne depositsioon		
NO_y , maismaa	8	33
NO_y , ookeanis	5	13
NH_x , maismaa	8	43
NH_x , ookeanis	12	14
Kogu depositsioon	33	103
Jõgedega ookeani	5	20

Bosch protsess (mis 1890 ei eksisteerinudki veel) lisab veel ca 85 Tg N a⁻¹, millest ca 78 Tg N a⁻¹ läheb mineraalväetiste tööstuse arvele ja ülejäänud muude tööstuslike protsesside arvele (lõhkeained, raketikütus, nitroparafinid, sünteetilised kiudained, etc.).

Sajandiga liikus inimkonna energiamajandus bioloogilistelt kütustelt pea täielikult fossiilsetele kütustele.

5.2 Ookean

Peamine uue lämmastiku allikas on BNF. Vähemal määral tuleb lämmastikku ookeani atmosfäärse depositsiooniga ning jõgedest. Ookeanis on kaks peamist lämmastiku ringest eemaldamise protsessi — need on (i) denitrifikatsioon ja (ii) mattumine meresetesse. Denitrifikatsioon on kaugelt olulisem.

Enamikes ookeani piirkondades piirab rN kättesaadavus primaarproduktiooni. Järelikult rN sattumisel vette (eufootilise kihti) omastatakse see väga kiiresti fütoplanktoni poolt. Fütoplanktonist toitub omakorda zooplankton, remineraliseerides fütoplanktoni poolt omastatud lämmastiku. Nii ringleb rN ookeani eufootilises kihis zooplanktoni remineralisatsiooni ja fütoplanktoni omastamise vahel. Mingi osa (ja hea küsimus — kui suur osa) eufootilises kihis ringlevast lämmastikust kandub eufootilisest kihist allapoole. Seda kandumist soodustab näiteks vee segunemine, aga olulisem veel on partiklilise orgaanilise aine settimine. Eufootilisest kihist allpool lämmastiku omastamist vetikate poolt enam ei toimu (kuna ei jätku valgust). Jääb vaid remineraliseerumine, mida viivad läbi heterotroofsed organismid — zooplankton ja bakterid. rN remineraliseeritakse nitraadiks. Taas mingi osa (järgmine hea küsimus — kui suur osa) eufootilisest kihist väljakandunud orgaanilisest lämmastikust vajub sette pinnale, kus jätkub bentiline remineralisatsioon. Kuid ka see ei ole täiuslik ning jällegi, **mingi** osa orgaanilisest lämmastikust mattub settesse geoloogilisteks perioodideks.

Kui eeldame, et pikas perspektiivis püsib ookeani pinnakihi lämmastikusisaldus stabiilsena, siis peab uue lämmastiku juurdevoog võrduma väljakandumise kadudega. Juurdevoog tagab BNF, atmosfäärne depositsioon, vee segunemisega (apvellinguga) pinnakihti tagasi toodav nitraat (see ei kompenseeri settesse mattunud lämmastikku) ja rannikualadel ka jõgedest sissevoolav lämmastik.

Ookeanide kogu BNF on väga raskesti mõõdetav ja

BNF ulatuse hinnangud on viimastel kümnenditel tublist varieerunud. 1970 – 80 hinnati BNF ulatuseks 1 – 130 Tg N a⁻¹ [2]. 1980 ja 90 algul olid globaalsed hinnangud 10 – 15 Tg N a⁻¹ piires. Uuemad hinnangud on suuremad 100 – 200 Tg N a⁻¹ [8], viimased globaalsed hinnangud 87 – 156 Tg N a⁻¹ [5].

Jõgedes kulgevaid lämmastiku hulki hinnatakse empiiriliste mudelite abil, mis võtavad arvesse jõgede valgaldel toimuvaid protsesse — looduslik BNF, lämmastikväetiste kasutus, maaviljelusega soodustatud BNF (libliköielised, etc), NO_y atmosfäärne depositsioon fossiilsete kütuste põletamisest. Globaalne jõgedega liikuva N hulga hinnangud 1990 a kohta on ca 59 Tg N a⁻¹ [5], millest ca 11 Tg N a⁻¹ jääb maismaale ja ca 48 Tg N a⁻¹ suubub rannikumerre.

NO_y ja NH_x atmosfäärne depositsioon ookeani on suurusjärgus 27 Tg N a⁻¹. Orgaanilise lämmastiku atmosfäärne depositsioon on suur küsimärk, potentsiaalselt võib see oluline olla (globaalsed hinnangud kõiguvad piirides 10 – 50 Tg N a⁻¹).

Uue rN juurdevoogu ookeani tasakaalustub denitrifikatsioon, vähemal määral ka lämmastiku mattumine settesse.

Rannikumeredes (kuni 200 m sügavuseni) on olulisimad rN juurdevood jõgede juurdevool, atmosfäärne depositsioon ja BNF. Olulisim on jõed, kuid mõnedes rannikumerre piirkondades võib atmosfäärne depositsioon anda kuni 40% kogu lämmastiku juurdevoost.

Enamik maismaalt rannikumerre tulevast lämmastikust denitrifitseeritakse ja avaookeani see praktiliselt ei jõua (Joon. 8). Denitrifikatsioon on rannikumeres intensiivsem kuna üldine troofsustase on kõrgem ning tekib denitrifikatsiooniks sobilikke mikroaerofiilseid keskkondi. Seega on avaookean lämmastiku osas kontinentidest sisuliselt isoleeritud — jõgedega kulgev lämmastik sinna ei jõua. Jõuab vaid mandritelt lähtuv atmosfäärne depositsioon (ca 27 Tg N a⁻¹). Nii ongi avaookeani olulisim uue N allikas BNF.

6 Globaalse lämmastikuringe muutus

Olulisim globaalne muutus lämmastikuringes on kaheldamatult rN sünteesi suurenemine inimtegevuse taga-

järjel. Kuna rN globaalne süntees ületab rN kadusid, ehk siis globaalset denitrifikatsiooni, siis on **netto tulemuseks praegusel epohhil rN akumulatsioon Maa biosfääris**. See on osake antropogeensest globaalsest muutusest. Peamiselt on rN inimseotud sünteesi taga lämmastikväetiste tööstus, maaviljelusega intensiivistatud BNF ning inimese kontrollitavad põlemisprotsessid. Olulisim positiivne tagajärg on suutlikkus kasvavat inimkonda ära toita. Smil [12] hinnangul võlgneb 40% Maa praegusest elanikkonnast oma eksistentsi Haber-Bosch protsessile.

Paha ei teeks heita pilku ka rN akumulatsiooni negatiivsetele tagajärgedele:

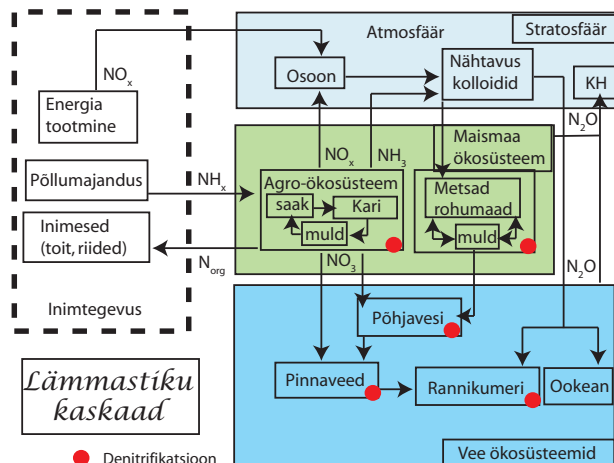
- rN akumulatsioon suurendab troposfääri⁶ osooni ja aerosoolide hulka. See võib inimestel soodustada respiratoorsete haiguste, vähi ja südamehaiguste sagenemist.
- rN atmosfäärne depositsioon esmalt suurendab, teatud künnise ületades aga vähendab metsade ja rohumaade produktiivsust. Tõenäoliselt väheneb ka looduslike koosluste liigirikkus.
- rN (ja väävel) põhjustavad paljude jõgede ja järvede vee hapestumist ning liigirikkuse langust.
- Rannikumeres põhjustab rN eutrofeerumist koos kõigi selle tagajärgedega (e.g. hüpoksia), liigirikkuse vähenemist ja elupaikade hävimist.
- rN soodustab globaalset kliimamuutust, põhjustab stratosfääri osoonikihi vähenemist, mis omakorda mõjutab inimkonna terviseriske ja keskkonna seisundit.

Kõik ülaltoodu on omavahel tihedalt seotud — sama rN molekul, mis halvendab linnaõhu kvaliteeti, võib paari tunni möödudes põhjustada veekogu eutrofeerumist. Selle seotuse võtab kokku **lämmastiku kaskaad** biosfääris.

6.1 Lämmastiku kaskaad

Lämmastiku kaskaad on rN muutumine ühest keemilisest elemendist teiseks ja rN kulgemine läbi biosfääri eri osade, tuues kaasa keskkonna muutuse (Joonis 7).

⁶Maa atmosfääri madalam osa (ülempiir 10 – 16 km), milles on 75 – 80% atmosfääri massist ja pea kogu atmosfääri veeaur ning aerosoolid. Toposfäärile järgneb stratosfäär; neid eraldab tropopaus.



Joonis 7: N aatomi hüpoteetiline teekond lämmastiku kaskaadis pärast N_2 muundamist reaktiivseks. KH — kasvuhoone efekt. Allikas: [3].

Kui rN tekib põlemisprotsessil, vabaneb rN algselt NO_x kujul atmosfääri. Esmalt suurendab see troposfääri osooni kontsentratsiooni, seejärel vähendab atmosfääri läbipaistvust ning suurendab atmosfäärse aerosooli hulka. Seejärel suurendab sademete happelisust. Kui lämmastiku aatom sadeneb maismaa ökosüsteemi, võib see esmalt suurendada mulla happelisust, vähendada biodiversiteeti ja kas suurendada või vähendada ökosüsteemi produktiivsust. Kui N aatom sadeneb vee ökosüsteemi, siis esmalt suurendab see vee happelisust (mägijõed ja järved). Kandudes rannikumerre, hoogustab see eutrofeerumist. Kui N muutub N_2O 'ks ja lennub taas atmosfääri, soodustab see esmalt kasvuhoone efekti ning seejärel vähendab stratosfääri osooni kontsentratsiooni.

Põllumajanduse ja toiduainete tööstuse tarbeks vabastatakse rN Haber-Bosch protsessis, kus N_2 muudetakse NH_3 'ks, millest toodetakse lämmastikväetist. Globaalses skaalas umbes pool väetises olevast lämmastikust talletub põllumajanduslikus saagis ning see läheb inimese (või ka kariloomade) toiduks. Teine pool kandub atmosfääri kui NH_3 , NO , N_2O või N_2 , või satub peamiselt nitraadina vee ökosüsteemi, või akumuleerub mulla lämmastikuvaruna. Kord liikvele pääsenuna muutub rN kaskaadi oskas — kusjuures enam pole oluline, kus, millise protsessi käigus ja millise keemilise ühendina rN vabaneb. rN ühendid muutuvad kiiresti ühest teiseks ning kõige olulisem etapp on seega rN moodustumine, edasist on juba raskem mõjutada.

Lisada tuleb veel rN sisemine ringe igal kaskaadi astmel. Samuti erinev rN viibeaeg ühes või teises kaskaadi astmes. rN akumulatsioon ühes või teises osas tekitab

kaskaadis ajalist nihet. Denitrifikatsioon (N_2 tekkimine) vähendab kaskaadi (Tabel 6).

6.2 Atmosfäär

Atmosfääri rN allikad on: NO_x , NH_3 ja N_2O emissioonid maismaa ja vee ökosüsteemidest; NO_x emissioon biomassi ja fossiilsete kütuste põletamisel. NO_x ja NH_3 ning nende raktisiooniproduktid võivad regionaalses skaalas akumulatsioonitroposfääri. rN viibeag atmosfääris on küllalt lühike, denitrifikatsioon puudub. Seega pea kogu rN, mis atmosfääri paisatakse deponeerub tundide kuni päevadega tagasi Maa pinnale.

Atmosfääri sisemine N kaskaad — NO suurendab esmalt osooni kontsentratsiooni, seejärel aerosoolide moodustumise potentsiaali. V.a. N_2O , on rN pikemaajalisem varu atmosfääris tühine. rN muundumine N_2 'ks on pea olematu. Potentsiaal edasi kanduda maismaa või vee ökosüsteemi on väga suur.

6.3 Maismaa ökosüsteemid

Maismaa ökosüsteemide võtmesõnaks on agro-ökosüsteemid, eriti loomakasvatuse intensiivettevõtted. Umbes 75% inimkonna tekitatud reaktiivsest lämmastikust kulub põllumajanduse käigushoidmiseks. 70% sellest moodustab sünteetiliste lämmastikväetiste tootmine, ca. 30% on BNF osa.

Enamik agro-ökosüsteemi paisatud reaktiivsest lämmastikust kulgeb piki kaskaadi; vaid suht väike osa denitrifitseerub. Peamine meede keskkonna säästmiseks on lämmastikukasvatuse efektiivsuse tõstmine. See ei ole lihtne ega ühene, kuid on võimalik.

rN viibeag metsa ökosüsteemis on aastad kuni sajad aastad (sõltuvalt metsa vanusest, tüübist ja rN juurdevoost). rN mõju metsale on esmajoonel taimestiku ja mulla mikroobide produktsiooni tõus. Kui rN juurdevoog ületab metsa ökosüsteemi vajaduse, liigub rN varmalt edasi atmosfääri (NO , N_2O) või pinnavette (peamiselt NO_3). Võrreldes rN juurdevooga on denitrifikatsioon metsa ökosüsteemis väga madal.

Looduslikud rohumaad saavad suure osa oma rN voost atmosfäärist ja BNF arvelt. Kui atmosfäärne depositioon on intensiivne, domineerib see BNF üle. Sarnaselt metsaga on parasvöötme looduslik rohumaad arvestatav

rN akumulatsiooni reservuaariks.

Karjatavad rohumaad on rN osas palju suuremate kadude allikaks. Väetamine ja karjatamine suurendab laibiilse rN osa, mis võib süsteemist kergesti edasi kulgeda, peamiselt atmosfääri (NH_3 ja N_2O). rN viibeag haritud rohumaadel on reeglina lühem kui looduslikel rohumaadel.

6.4 Vee ökosüsteemid

6.4.1 Põhjavesi

Antropogeense rN leke põhjavette toimub peamiselt läbi agro-ökosüsteemi. Olulisemaks ühendiks on nitraat. Lämmastik kaob põhjaveest denitrifitseerudes ning rN liigub põhjaveest ka pinnavette (e.g. allikad).

Kõrgenenud nitraat põhjavees on terviserisk, kui seda vett joogiks kasutada. Inimese organismis muudetakse nitraat nitritiks. See põhjustab metahemoglobineemiat — takistab hemoglobiinil O_2 siduda. Lapsed ja neeruhaiged on eriti riskialtid. Teised terviseriskid on respiratoorsed nakkused ja vähk. Nitraat võib organismis muududa N-nitroso ühendeiks, mis on kantserogeenid.

Põhjavesi võib olla oluliseks rN reservuaariks — põhjavee maht on suur ja sinna võib koguneda arvestatav hulk rN ühendeid, enne kui need probleeme hakkavad tekitama. Sarnaselt metsa ökosüsteemiga on siin pikk ajanihe sissevoogude ja probleemide ilmnemise vahel.

6.4.2 Pinna mageveekogud

Siia kuuluvad jõed, ojad, järved, veehoidlad, märgalad (sood, etc). Pinnaveekogud saavad suurema osa rN voost valgalalt ja/või atmosfäärist, aga ka BNF kaudu (e.g. sinivetikad järvedes). rN akumulatsiooni potentsiaal pinnaveekogudes on väga väike. rN viibeag on lühike, nagu ka vee viibeag. rN viibeag on pikem setetes, kuid ka siin on see enamasti lühem kui näiteks maismaa ökosüsteemides või ookeanis.

Paljud järved ja jõgede ülemjooksud on inimese poolt tugevalt mõjutatud ning liigselt rN'ga reostunud. See kiirendab eutrofeerumist, nii lokaalselt kui allavoolu jäävates veekogudes. Pinnaveekogud on sutheliselt kiireteks rN transporditeedeks. Akumulatsiooni potentsiaal

Tabel 6: Lämmastiku kaskaadi eri osade tunnused [5]

Süsteem	Akumulatsiooni potentsiaal	Ülekande potentsiaal	N ₂ toodangu potentsiaal	Side teiste kaskaadi osadega	Tagajärjed tulemused
Atmosfäär	Madal	Väga tugev	Puudub	Kõik v.a. põhjavesi	Inimese ja ökosüsteemi tervis, kliimamuutus
Agro-ökosüsteem	Madal või keskmine	Väga tugev	Madal kuni keskmine	Kõik	Inimese ja ökosüsteemi tervis, kliimamuutus
Metsad	Kõrge	Keskmine kuni kõrge	Madal	Kõik	Biodiversiteet, produktiivsus, suurem, põhjavesi
Rohumaad	Kõrge	Keskmine kuni kõrge	Madal	Kõik	Biodiversiteet, produktiivsus, suurem, põhjavesi
Põhjavesi	Keskmine	Keskmine	Keskmine	Pinnavesi, atmosfäär	Inimese ja ökosüsteemi tervis, kliimamuutus
Märgalad, jõed, järved	Madal	Väga kõrge	Keskmine kuni kõrge	Atmosfäär, rannikualad	Biodiversiteet, kalad, ökosüsteemi struktuur
Rannikualad	Madal kuni keskmine	Madal	Kõrge	Atmosfäär	Biodiversiteet, kalad, ökosüsteemi struktuur, vetikaõitsengud

siaal on madal, kuid kui reostus ühes kohas tekib, levib see kiiresti allavoolu teistesse süsteemidesse.

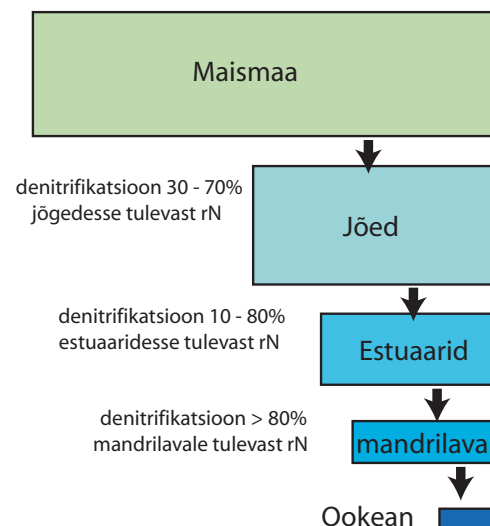
Teisteks rN juurdevoos tagajärjedeks on rannikumere makrovetikate koosluste häving, meriheina (*Zostera*, *Posidonia*) koosluste häving, korallriffide häving.

6.4.3 Rannikumeri

Rannikumere välised rN allikad on jõgede sissevool, põhjavesi ja atmosfäärne depositsioon. rN väline koormus rannikumerele on inimestegevuse tagajärjel suurenenud kordades. rN akumulatsiooni potentsiaal rannikumeres on väike ning viibeag lühike (võrreldes maismaa ökosüsteemidega). Kuigi viibeag on lühike, on rN mõju rannikumere ökosüsteemile tõhus — meres on primaarproduktioon reeglina N limiteeritud.

Rannikumeri ja mandrilava on oluliseks denitrifikatsiooni piirkonnaks. Suurem osa välisest rN koormusest denitrifitseerub ja avaookeani ei kandu sellest suurt mädagi (Joonis 8).

Markantseim rN juurdevoos tagajärg on hüpoksia (hapniku puudus; O₂ kontsentratsioon 2 – 3 mg L⁻¹) ja anoksia (täielik O₂ puudumine). Rannikumere põhjakihtides tekivad 'surnud piirkonnad'. Anaeroobsed põhjaveed on nii Mehhiko Lahes, Chesapeake Lahes, Florida Lahes, Läänemeres, Aadria meres, etc.



Joonis 8: Reaktiivse lämmastiku transport maismaa ökosüsteemist ookeani. Igal astmel denitrifitseerub suur osa reaktiivsest lämmastikust. Allikas: [3].

Viited

- [1] C.C. Cleveland, A.R. Townsend, D.S. Schimel, H. Fisher, R.W. Howarth, L.O. Hedin, S.S. Perakis, E.F. Latty, J.C. von Fisher, A. Elseroad, and M.F. Wasson. Global patterns of terrestrial biological nitrogen (N_2) fixation in natural ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 13:623–645, 1999.
- [2] C.C. Delwiche. The nitrogen cycle. *Scientific American*, 223:137–146, 1970.
- [3] J. N. Galloway, J.D. Aber, J.W. Erisman, S.P. Seitzinger, R.W. Howarth, E.B. Cowling, and B.J. Cosby. The nitrogen cascade. *Bioscience*, 53:1–16, 2003.
- [4] J. N. Galloway and E.B. Cowling. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. 2002, 31:64–71, *Ambio*.
- [5] J. N. Galloway, F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, P. A. Green, E. A. Holland, D. M. Karl, A. F. Michaels, J. H. Porter, A. R. Townsend, and C. J. Vorosmarty. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70(2):153–226, 2004.
- [6] J.T. Houghton and J.L. Hackler. Carbon flux to the atmosphere from land-use change. In *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, 2002.
- [7] D.A. Jaffee. The global nitrogen cycle. In S.S. Butcher, R.J. Orians, G.H. and Charlson, and G.V. Wolfe, editors, *Global Biogeochemical Cycles*, pages 263–284. Academic Press, London, 1992.
- [8] D. Karl, A. Michaels, B. Bergman, D. Capone, E. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. Paerl, D. Sigman, and L. Stal. Dinitrogen fixation in the world's oceans. *Biogeochemistry*, 57(1):47–+, 2002.
- [9] J. Lelivald and F. Dentener. What controls tropospheric ozone? *Journal of Geophysical Research*, 105:3531–3551, 2000.
- [10] F.T. Mackenzie. *Our Changing Planet: An Introduction to Earth System Science and Global Environmental Change*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2nd edition, 1998.
- [11] J.C. Neff, Holland. E.A., F.J. Dentener, W.H. McDowell, and Russell K.M. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: a missing piece of the nitrogen cycle? *Biogeochemistry*, 57:99–136, 2002.
- [12] V. Smil. *Enriching the Earth*. MIT Press, Cambridge, 2001.

Indeks

ammonifikatsioon, 7

anammox, 7

anoksia, 17

biogeokeemiline ringe, 3

bioloogiline lämmastiku fikseerimine, 4

denitrifikatsioon, 7

guaano, 10

hüpoksia, 17

Harber-Bosch protsess, 4

kuivdepositsioon, 5, 8

lämmastiku fikseerimine, 6

lämmastiku kaskaad, 15

märgdepositsioon, 5, 8

nitrifikatsioon, 6

NO_x, 5

NO_y, 5

reaktiivne lämmastik, 3

väik, 9