

A NITROGÉN-VEGYÜLETEK LÉGKÖRI KÖRFORGALMA

Biogeokémiai körforgalom:

anyagforgalom a bioszférán és a geoszférán (légkör, földkéreg, óceánok) keresztül
kvázistacionaritás → körforgalom

Levegőkémia: a biogeokémiai körforgalom légköri része
források – átalakulások – kikerülés
(az ózon körforgalma a légkörön belül zárul!)

Tárgyalásra kerülő anyagok:

nitrogénvegyületek

kénvegyületek

szénvegyületek

Nitrogén a légkörben:

legnagyobb mennyiségben:

molekuláris nitrogén (N_2) – 78,1% – $2 \cdot 10^{21}$ g
(*kémiaailag stabil, lassú reakciók, $\tau \approx 10^6$ év*)

fontosabb oxidált vegyületek:

dinitrogén-oxid (N_2O),

nitrogén-monoxid (NO),

nitrogén-dioxid (NO_2),

salétromsav (HNO_3),

szerves/szervetlen nitrátok (pl. PAN, NH_4NO_3 [szilárd])

kisebb mennyiségben:

salétromossav (HONO , HNO_2)

nitrogén-trioxid (NO_3),

dinitrogén-pentoxid (N_2O_5), stb.

fontosabb redukált vegyületek:

ammónia (NH_3)

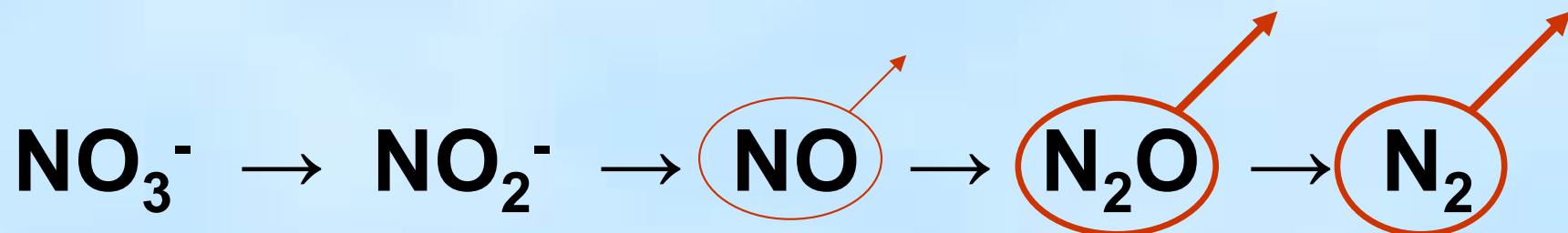
- A nitrogén fontos tápanyag minden élő szervezet számára (pl. fehérjék). Forrása a légkör.
- N_2 csak néhány mikroorganizmus számára felvehető (pl. *Azotobacter croococcum*, *Clostridium pasteurianum*, Rhizobium-baktériumok, kék- és zöldalgák, stb.)
 - közvetlen felvétel a növények által a szimbionta baktériumok révén (pl. pillangósvirágúak + Rhizobium-baktériumok)
 - közvetett felvétel az N_2 -megkötő baktériumok által termelt ammónia, ammónia-són keresztül
 - légköri oxidáció (villámlás, biomassza égés $\rightarrow NO \rightarrow NO_3^-$)
- ammonifikáció: szerves N-vegyületekből ammónia, ammónia-só
- oxigénes környezetben: nitrifikáció ($NH_3 \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ - pl. Nitrobacteriaceae-család)

A mikrobiológiai folyamatok által termelt ammónia-sók (NH_4^+), nitrátok (NO_3^-), illetve közvetlen N_2 felvétel

NÖVÉNYEK

Növényi fehérjék, szerves nitrogén-vegyületek

Nitrogén visszatérése a légkörbe: denitrifikáció
(talajbaktériumok pl. Pseudomonas, Micrococcus, stb.)



A denitrifikáció biztosítja a légkör állandó nitrogéntartalmát

A légkör és a felszín közötti évi N_2 forgalom

240 Tg N/év

(240 Mt N/év, $240 \cdot 10^{12}$ g N/év)



Emberi beavatkozás az N_2 forgalomba:

- pillangósvirágúak (pl. lucerna, bab, egyéb hüvelyesek, stb.) széles körű termesztése → N_2 megkötés fokozása
- közvetlen ammónium és nitrát bevitel a talajba műtrágyázással (forrása: légkör) → denitrifikáció intenzitásának növelése

Dinitrogén-oxid (N₂O):

Színtelen, édeskés szagú gáz. „Kéjgáz” (altatás).

Kémiaailag stabil, lassú reakciók, $\tau \approx 120$ év

A 2. legnagyobb mennyiségben a légkörben lévő nitrogén-vegyület (~322 ppb)

Döntő része természetes vagy antropogén háttérű biológiai forrásokból (denitrifikáció)

Dinitrogén-oxid (N₂O)

Források (Tg N/év):

Természetes források

nedves trópusi talajok	2,7-5,7
mérsékeltövi talajok	0,6-4,0
óceánok	1,0-5,7
légkör (NH ₃ oxidáció)	0,3-1,2

Természetes források

összesen **9 ± 3**

Antropogén források

mezőgazd. talajok, műtrágy.	0,6-14,8
ipari források	0,7-1,8
állattenyésztés	0,2-3,1
biomassza égetés	0,2-1,0

Antropogén források

összesen (IPCC, 2001) **7 ± 2**

Források összesen
(IPCC, 2001)

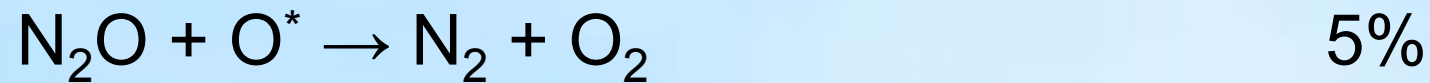
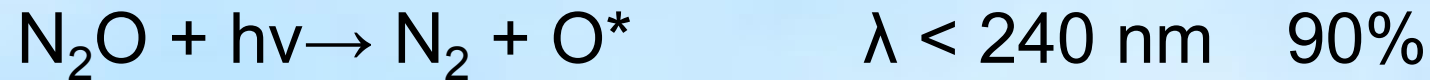
16,4 Tg N/év

$$M_N = 14 \quad M_{N_2O} = 44$$

$$1 \text{ Tg N / év} = \frac{M_{N_2O}}{2M_N} \text{ Tg } N_2O / \text{ év} =$$

$$= \frac{44}{28} \text{ Tg } N_2O / \text{ év} = 1,57 \text{ Tg } N_2O / \text{ év}$$

N_2O a troposzférában csaknem inert ($\tau \approx 120$ év) \rightarrow
 \rightarrow feljut a sztratoszférába



Teljes kémiai nyelő:

~12,6 Tg N/év

Dinitrogén-oxid (N₂O)

Források:

Természetes források

nedves trópusi talajok	2,7-5,7
mérsékeltövi talajok	0,6-4,0
óceánok	1,0-5,7
légkör (NH ₃ oxidáció)	0,3-1,2

Antropogén források

mezőgazd. talajok	0,6-14,8
ipari források	0,7-1,8
állattenyésztés	0,2-3,1
biomassza égetés	0,2-1,0

Összesen (IPCC, 2001) 16,4

Nyelők:

sztratoszféra 12,6

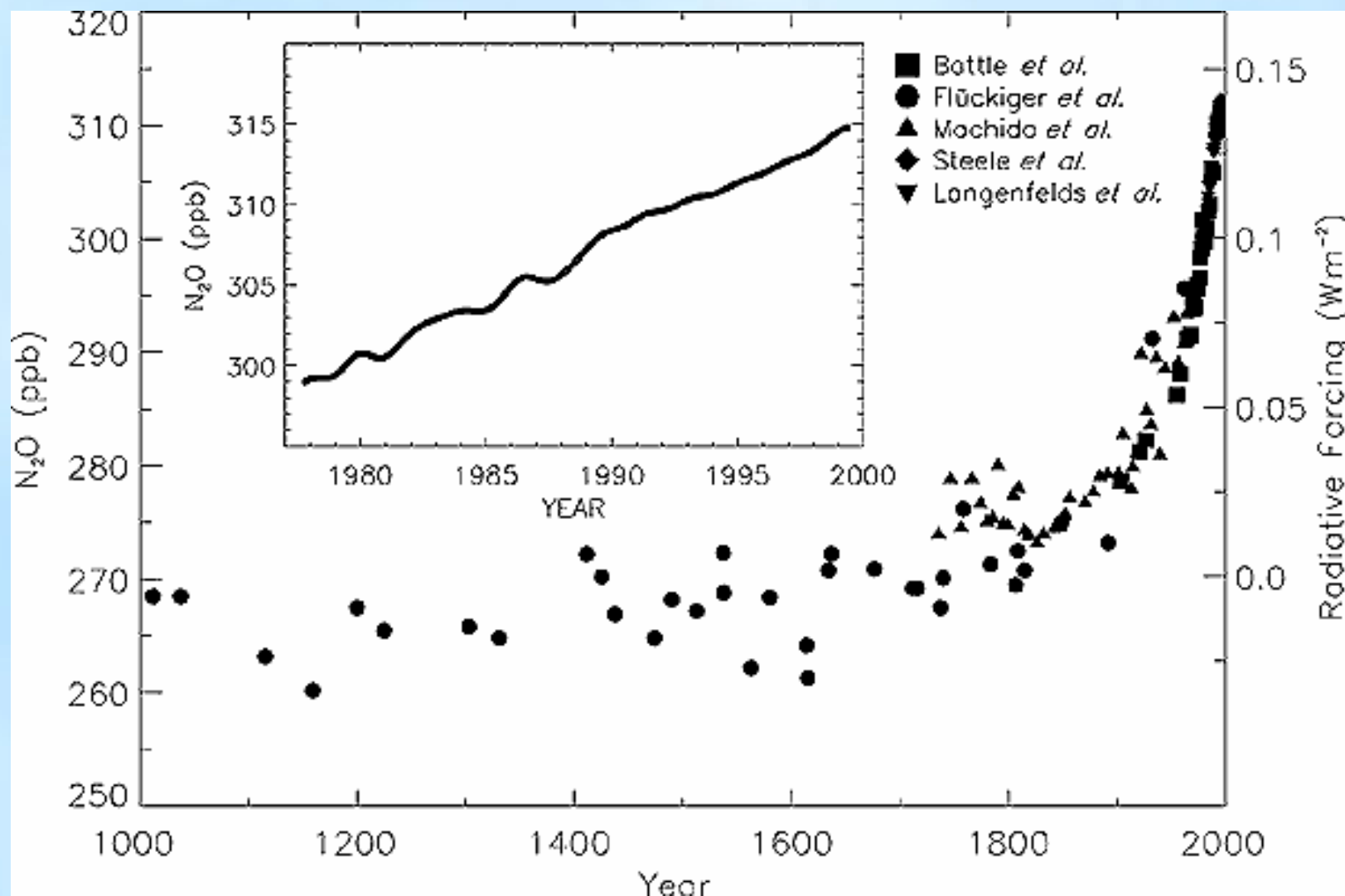
Összesen (IPCC, 2001) 12,6

Források 16,4

Nyelők - 12,6

Különbség 3,8

A források és nyelők hozama Tg(N)/év mértékegységben

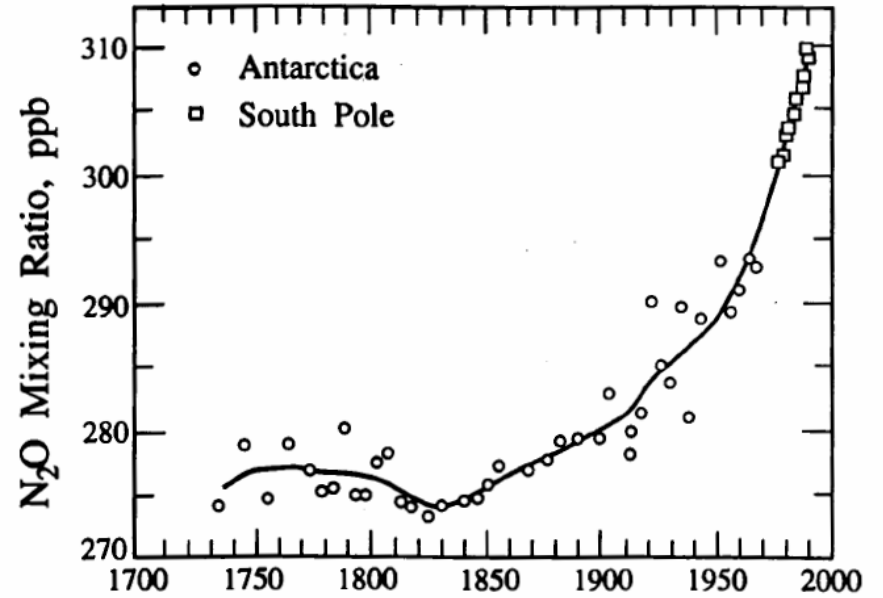
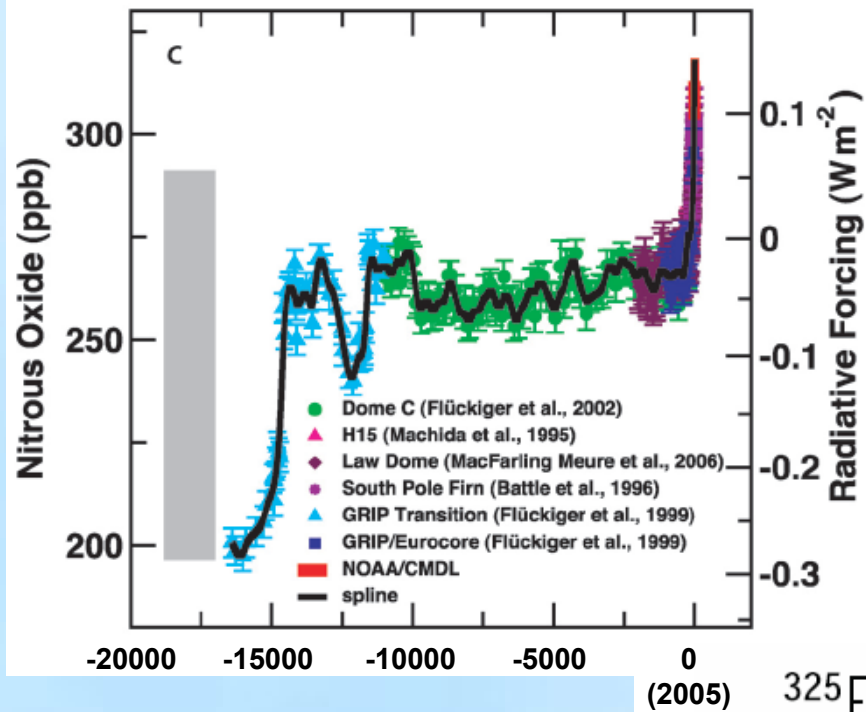


Elmúlt 300 év: kb. 270 ppb → 322 ppb (~19% növekedés)

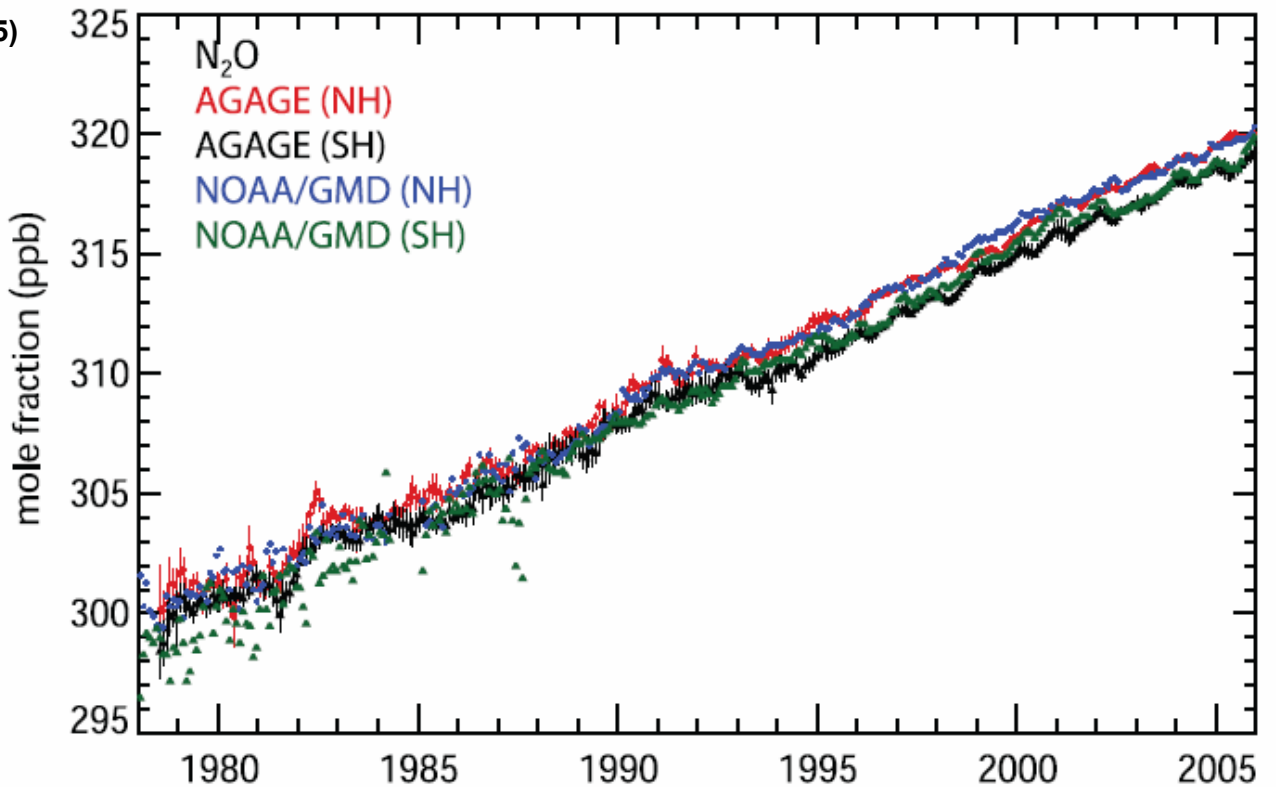
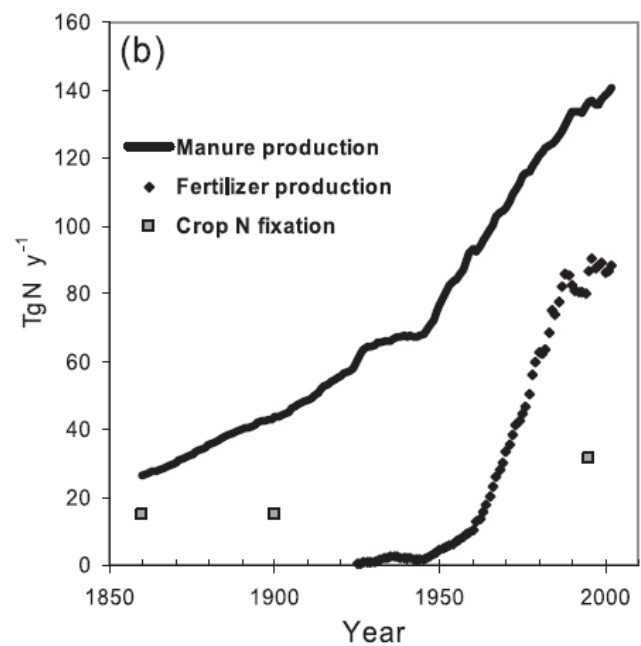
N₂O üvegházhatású gáz – fajlagosan kb. 300-szor hatékonyabb, mint a CO₂

Kiotói Jegyzőkönyv vonatkozik rá

N_2O



IPCC, 2007



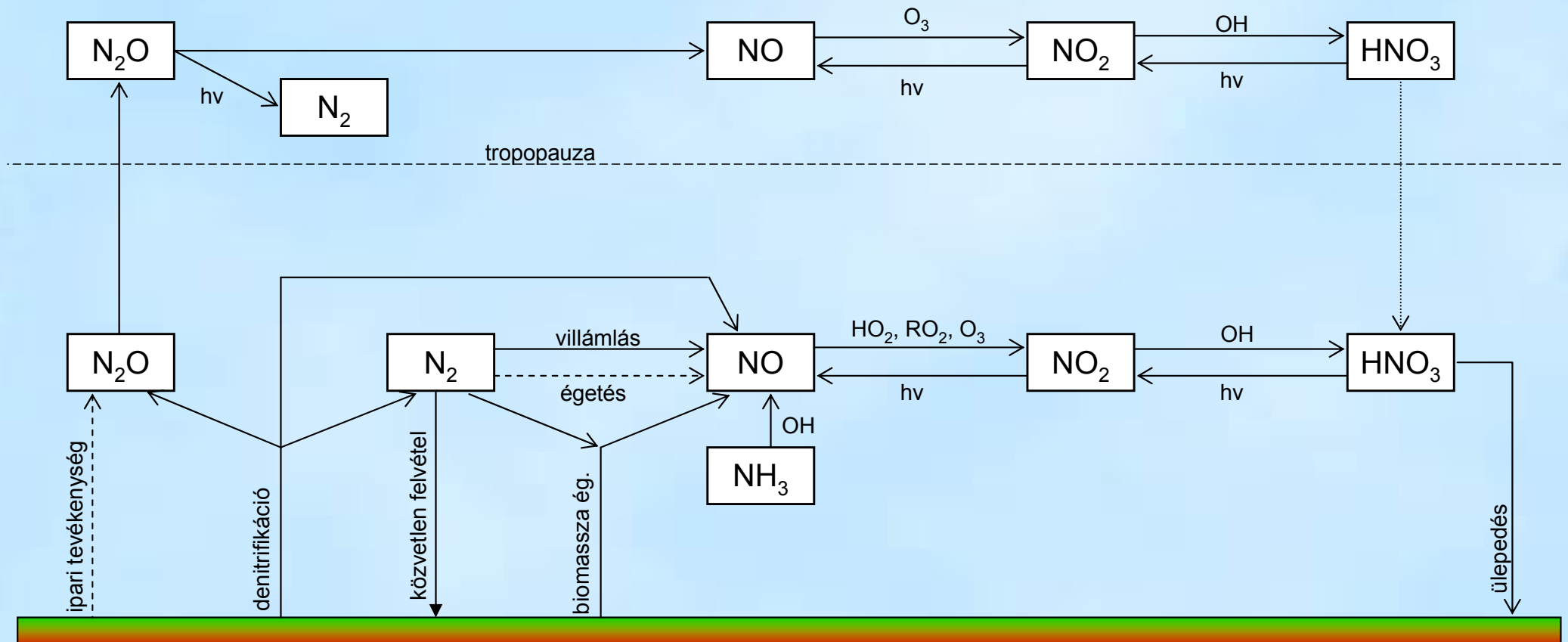
A sztratoszférában: $N_2O \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow$ troposzféra/kiülepedés

A denitrifikáció során nitrogén-monoxid is képződik

NO képződik villámlások, a biomassza és a fossz. tüzelőanyagok égésekor

NO képződik a légkörben lévő ammónia (NH_3) oxidációjával

NO oxidációja NO_2 -vé az ózon és a peroxi gyökök hatására

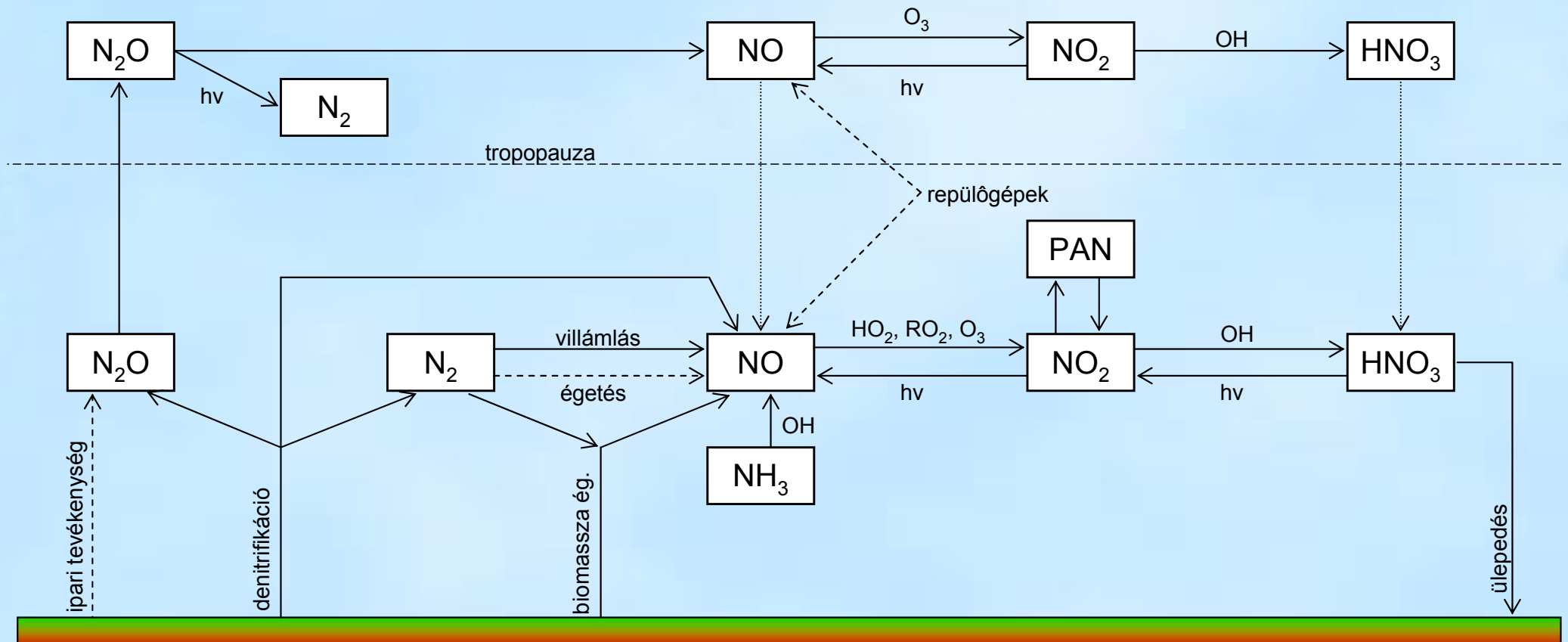


A troposzférikus NO egy kis része a sztratoszférából származik

Repülőgépek: közvetlen sztratoszférikus NO bevitel

$\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{PAN}$ átalakulás

NO_x kibocsátás dominánsan NO formájában történik



NO_x fontos szerepet játszik az ózonképződésben,
áttételesen a csapadékképződésben is ($\rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow$
kondenzációs magok)

Iparilag fejlett országokban:

közlekedés	40-50%
energia termelés	30-40%
ipari folyamatok	~20%

Természetes források:

villámlás	5 Mt N/év	
kémiai forrás	1 Mt N/év	(NH_3 oxidáció)
sztratoszféra	<0,5 Mt N/év	(N_2O bomlás)

Részben természetes:

denitrifikáció	6 Mt N/év
biomassza égés	8 Mt N/év

Antropogén források:

fosszilis tüzelőanyagok	33 Mt N/év
(repülőgépek)	0,7 Mt N/év)

Összesen

~52 Mt N/év

ebből antropogén:

>70%

NO_x kibocsátás növekedése



növekvő O₃ képződés → növénypusztulás
növekvő HNO₃ képződés → környezet-savasodás
növekvő nitrát-képződés → eutrofizáció

1988, Szófia: Európai egyezmény a nitrogén-oxid kibocsátás korlátozásáról (1987. évi szint befagyasztása)

1999, Göteborg: Európai egyezmény a savasodás, eutrofizáció és a felszínközeli ózon-koncentráció csökkentéséről (differenciált NO_x kibocsátás csökkentés)

NO, NO₂ erősen reaktív (szabad gyök) → $\tau \approx 1-2$ nap

koncentráció: forrásterületeken magas

antropogén források koncentráltak (városok, autópályák, erőművek, stb.)

természetes források egyenletesebb eloszlásúak (villámlás, denitrifikáció, biomassza égés, stb.)

Koncentráció:

városokban 10-200 ppb

vidéken 0,1-10 ppb

óceánok felett 0,02-0,04 ppb (=20-40 ppt)

NO, NO₂ száraz ülepedés – lassú

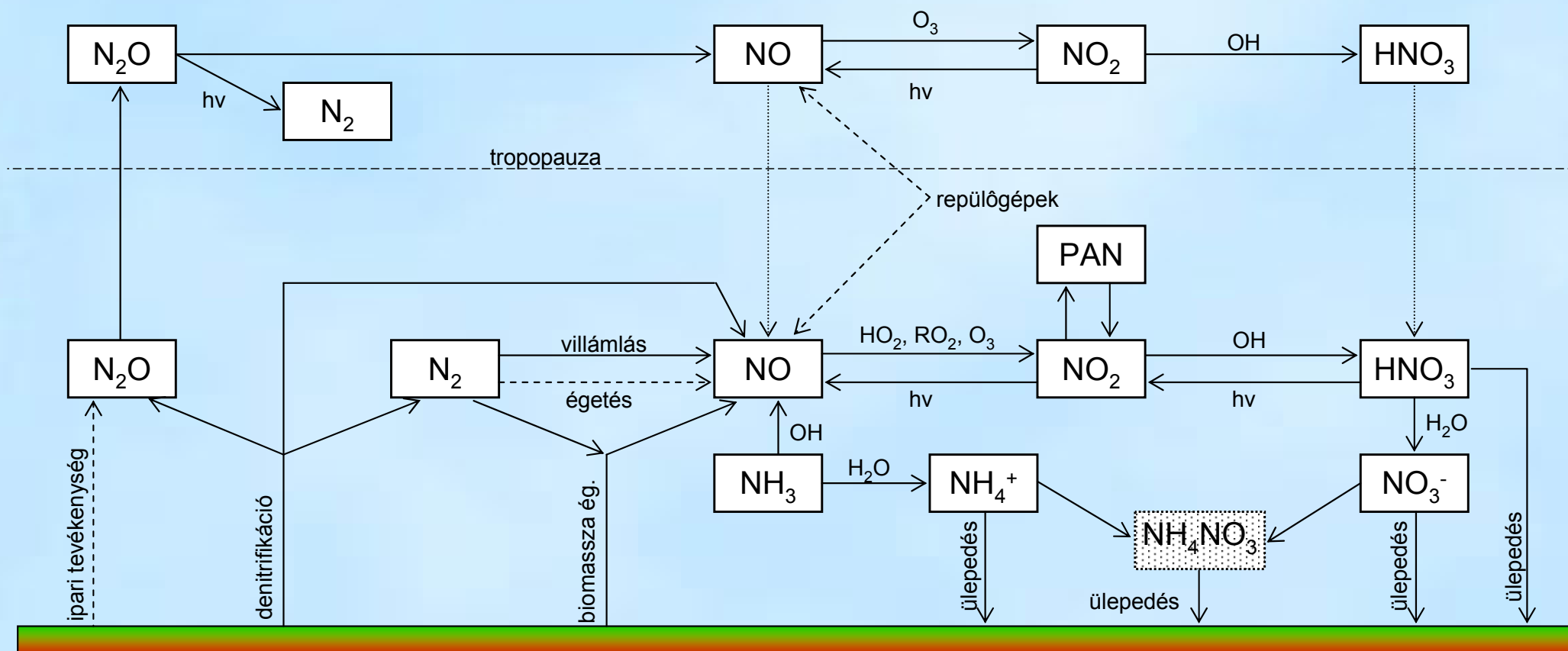
kikerülés a légkörből: kémiai reakció (oxidáció)



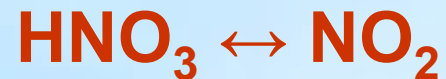
HNO₃: reaktív, vízben jól oldódik, száraz/nedves ülepedés gyors

NH₃ jelenlétében NH₄NO₃-t képez

(kondenzálódik → szilárd részecske, vízben oldódik, kondenzációs mag)



A reaktív oxidált nitrogén-vegyületek viszonylag gyorsan alakulnak át egymásba



A reaktív oxidált nitrogén-vegyületek összege: NO_y



N_2O nem tartozik az NO_y -ba – nem reaktív

Forrásnál: NO (NO₂)

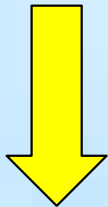
Városokban: NO_x ≈ 60-80%

Távolodva: HNO₃, PAN részaránya nő

Óceánok felett: NO_x ≈ 15% (visszabomlás PAN-ból)
domináns: PAN

Felfelé: PAN/HNO₃ arány nő
(*T* ↓, *PAN* bomlási sebesség ↓)

NO_y tartózkodási ideje a troposzférában 2-10 nap



NO_y kibocsátás lokális/regionális probléma

Egyetlen számottevő mennyiségű redukált nitrogén-vegyület a légkörben:

ammónia (NH₃)

(3. legnagyobb mennyiség: 1. N₂, 2. N₂O, 3. NH₃)

Nitrogén tartalmú szerves anyagok (anaerob) bomlása, ammonifikáció

Természetes források:

- humusz ammonifikáció
- óceánok N-tartalmú szerves anyagainak anaerob bomlása
- állatok vizeletének bomlása

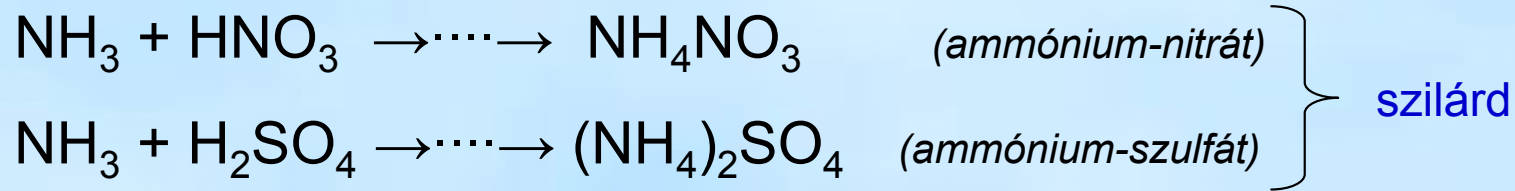
Összesen 10-15 Mt N/év

Antropogén források:

- mezőgazdaság 35 Mt N/év
- ipari tevékenység 2,5 Mt N/év
- biomassa égetés 5,5 Mt N/év
- emberi ürülék 2,5 Mt N/év

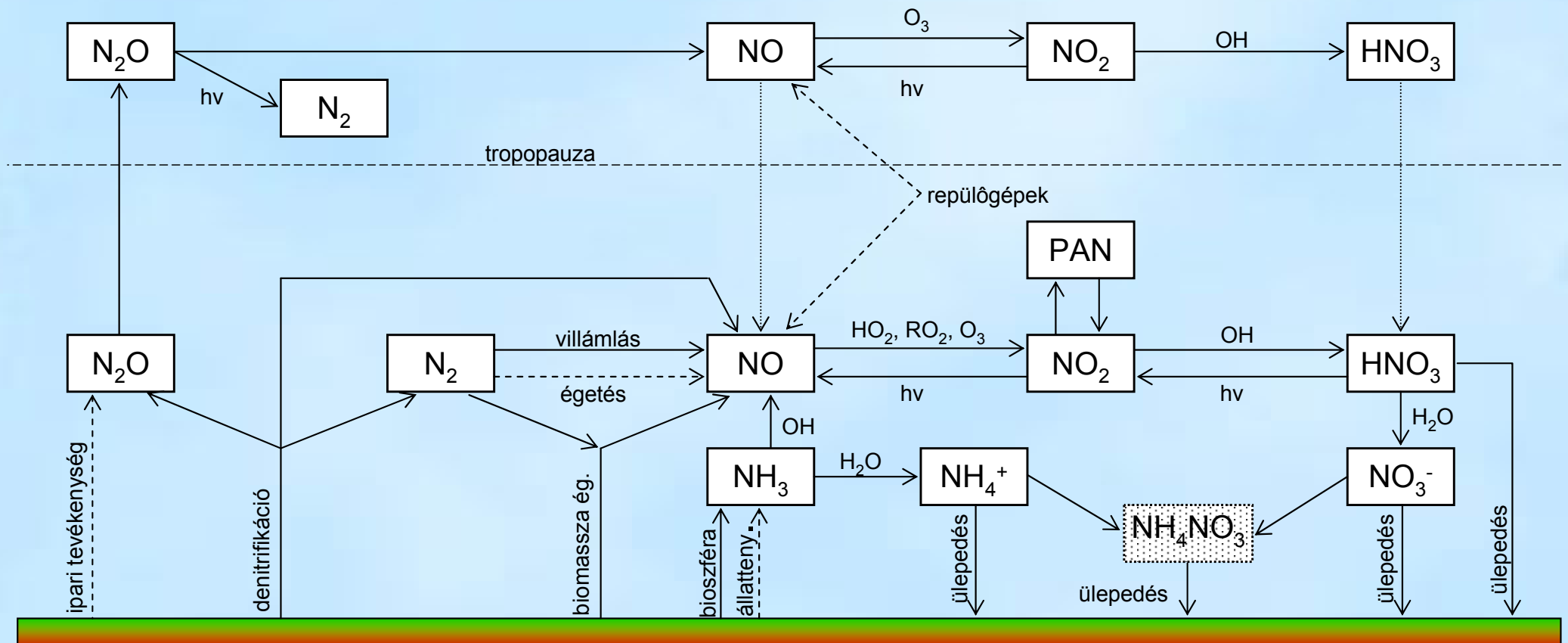
Összesen 45 Mt N/év

Az antropogén kibocsátás háromszorosa a természetesnek!



többlépéses heterogén folyamat → aeroszol részecske

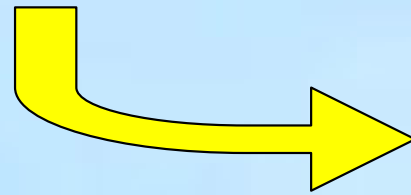
NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – vízben jól oldódik, száraz/nedves ülepedés



NH_3 vízben jól oldódik → nedves ülepedése gyors

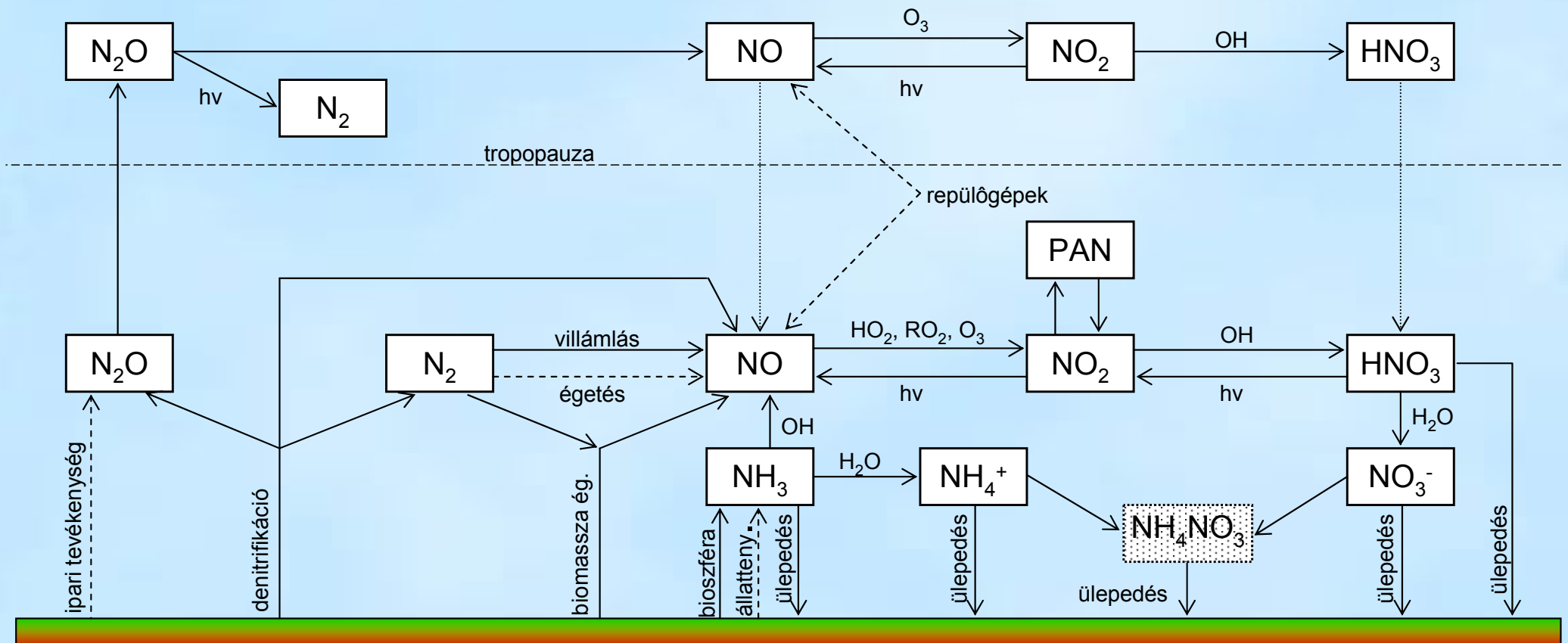
talaj mikroorganizmusok közvetlen ammónia-felvétele → száraz ülepedés

ammónia-só részecskék – száraz/nedves ülepedés



komoly tápanyag-forrás

növekvő NH_3 kibocsátás → eutrofizáció



talajok, felszíni vizek hőmérsékletüktől, pH-juktól függően források és nyelők is lehetnek

ammónia erősen reaktív gáz $\rightarrow \tau = 1-2$ nap \rightarrow nagy tér- és időbeli változékonyság

kontinentális háttér $[NH_3] \sim 0,1-10$ ppb

