



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# Ravinnehuuhtoumat ja niiden ehkäiseminen

**Helinä Hartikainen**

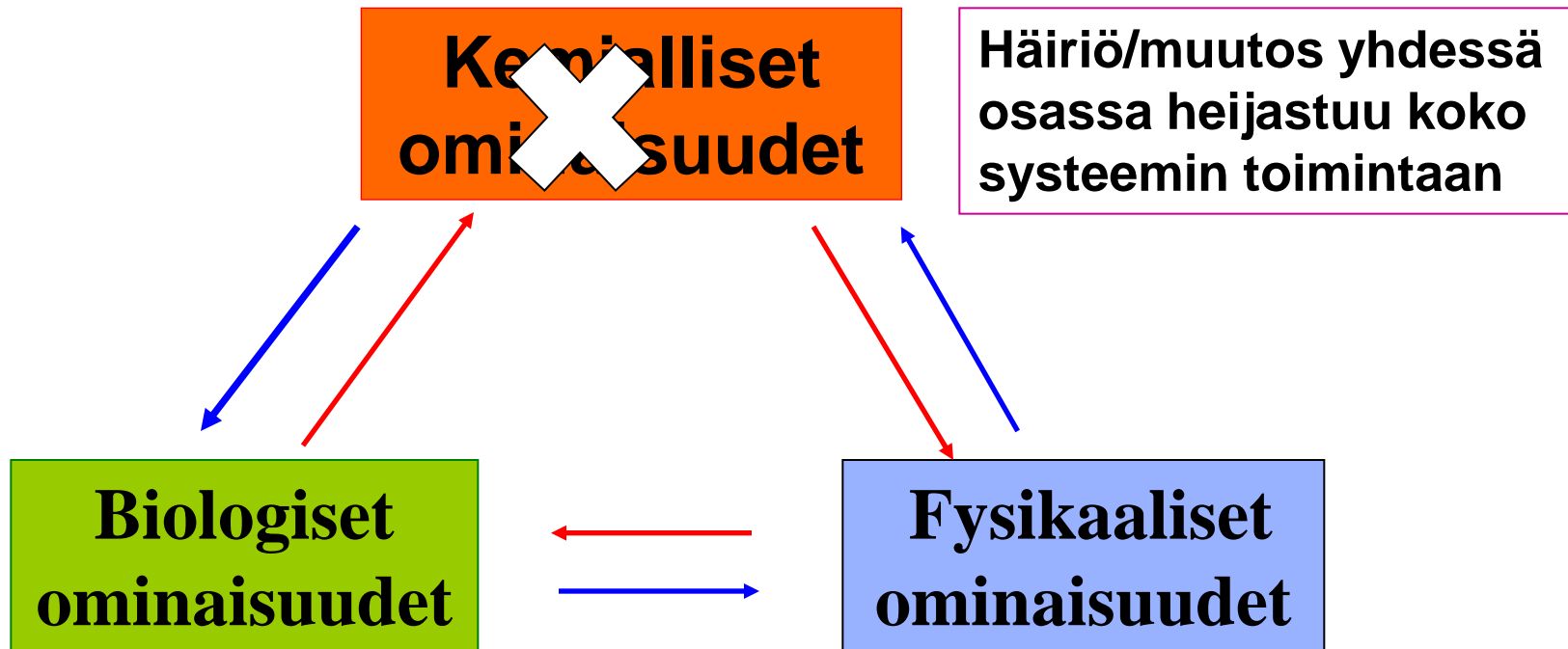
**Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos**

**Helsingin yliopisto**



# Miten maaperä toimii?

- Kemiallisten, fysikaalisten ja biologisten tekijöiden välinen vuorovaikutus kiinteä (syy-seuraus –suhde monisyinen)





# Ravinnetalouden pullonkaulat

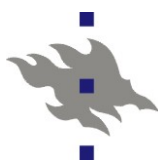
- Jotkut ravinteet kuten **fosfori sitoutuvat maahan tehokkaasti**
  - kasvit joutuvat kilpailemaan kemiallisten pidättymisreaktioiden kanssa
  - huono biologinen käyttökelpoisuus aiheuttaa lannoitustarvetta
- Jotkut ravinteet **eivät sitoudu lainkaan** maahan
  - esim. **nitraattimuodossa ( $\text{NO}_3^-$ ) oleva typpi** huuhtoutuu helposti
    - kaikki maassa oleva typpi pyrkii muuttumaan nitraatiksi
  - jos kasvit eivät ehdi sitoa maassa muodostuvaa nitraattia, kasvaa riski sen huuhtoutumisesta valumaveden mukana
- Tehokas sitoutuminen biomassaan vähentää ravinnetappioita kasvukauden aikana
  - elintarvikkeiden mukana poistuneista ravinteista vain osa palautuu peltoon



# Ravinteiden esiintymismuodot ja biologinen saatavuus

- liuenneena maavedessä
  - välittömästi biosaatavaa
- pidättyneenä maahiukkasten pinnoille (eri mekanismeja)
  - saatavuus vaihtelee (riippuu sitoutumismekanismista)
- rakentuneena maassa olevaan hajoavaan orgaaniseen ainekseen
  - saatavuus kasveille edellyttää mineralisaatiota (tarvitaan aktiivinen mikrobisto)
- aineosana rapautumattomassa kiviaineksessa
  - käyttökelvotonta, saatavuus edellyttää mineraalin rapautumista

# Typpi maassa



## Typpi-reservit ja niiden käyttökelpoisuus

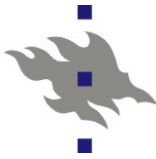
- ilmakehän  $N_2$  merkittävin reservi
- maassa valtaosa orgaanisessa muodossa

### Orgaaninen N

- ei suoraan biologisesti käyttökelpoista (kasvit voivat pieninä määrinä hyödyntää ureaa (hajoaa maassa nopeasti  $NH_4^+$ -muotoon))
- huuhtoutumisriski varsin pieni (maavedessä on jonkin verran liukoisia orgaanisia N-pitoisia yhdisteitä)

### Epäorgaaninen N

- $NH_4$ -N **käyttökelpoista kasveille** ( $NH_4^+$ )
- $NO_3$ -N **käyttökelpoista kasveille** ( $NO_3^-$ )



- $\text{NH}_4^+$  voi sitoutua vaihtuvana kationina **negatiivisesti varatuille savihiukkasten pinnoille** (lyhyeksi aikaa) tai
- se voi joutua savimailla savimineraalien kerrosväliin kasvien ulottumattomiin
  - vapautuu takaisin vähin erin
- $\text{NH}_4^+$  nitrifioituu yleensä kuitenkin nopeasti  $\text{NO}_3^-$ :ksi
- $\text{NO}_3^-$  ei sitoudu kemiallisesti eikä fysikaalisesti maahan (maahiukkasilla negatiivinen nettovaraus → **hylkiminen**)
- $\text{NH}_4^+$ :a vapautuu orgaanisen aineksen hajotuksessa, jolloin joutuu alttiiksi nitrifikaatiobakteerien toiminnalle

**Kaikki maahan joutunut typpi pyrkii viime kädessä muuttumaan nitraattimuotoon**

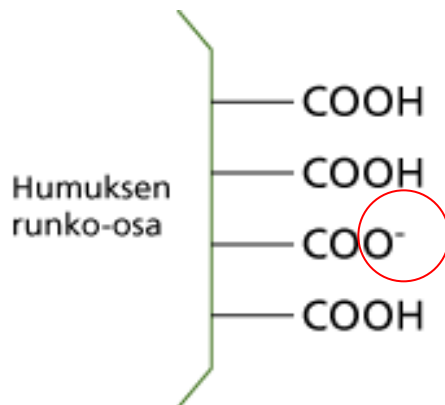


## Humuksen pintavaraus on pH:sta riippuva

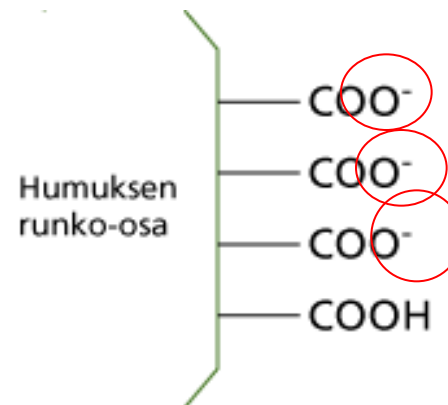
- kun pH riittävän korkea, humuksen reaktioaktiivisista ryhmistä



↓  
syntyy negatiivinen varaus



**matala pH**



**korkea pH**

Ravinnekationien sitoutuminen **humuksen pinnoille vaihtuvaan muotoon** vähenee maan happamoituessa

↪ huuhtoutumisriski kasvaa



■  $\text{NH}_4^+$  voi sitoutua maan negatiivisesti varatuille hiukkaspinnoille **vaihtuvaan muotoon** (humus/savimineraalit)

- kilpailu muiden vaihtuvien kationien kanssa
- kasvien käytössä
- hyväkuntoisessa maassa muuttuu nopeasti nitraatiksi

■ Savimaissa  $\text{NH}_4^+$  voi pidäytyä väliaikaisesti savimineraalien kerrosväliin **vaikeasti vaihtuvaan muotoon** ("K<sup>+</sup>:n jättämä kolo")

- ei huuhtoudu
- tulee verkkaisesti takaisin kasvien käyttöön





## **Typen mikrobiologiset reaktiot ja liikkuminen**

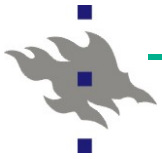
Hyväkuntoisessa maassa tehokas mikrobisto

-  $\text{NH}_4^+$ :n vapautuminen orgaanisesta aineksesta biomassan hajotuksessa = **ammonifikaatio**

\* ongelmana se, että voi olla eriaikaista kasvin typenoton kanssa  $\Rightarrow$  potentiaalinen riski ympäristölle

- jos maan pH on liian korkea, maan  $\text{NH}_4^+$  muuttuu  $\text{NH}_3$ -kaasuksi:  
 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$  eli **typpeä karkaa kaasumaisena!**

**Siis: ei kalkitusta yhtä aikaa  $\text{NH}_4$ -lannoituksen kanssa tai lannan levityksen kanssa!**



## - **Nitrifikaatio (vaatii hapelliset olot)**

- maan rakenteen oltava kunnossa
- herkkä haitta-aineille

$\text{NH}_4^+$  hapettuu mikrobien toimesta  $\text{NO}_3^-$ :ksi, mikrobit saavat reaktiossa energiaa

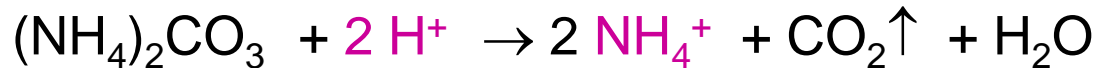
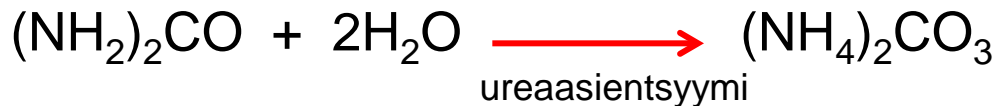
**nitrifikaation sivutuotteena  $\text{H}^+$  -ioneja maahan:**  
**(happamoittava vaikutus)**

myös  $\text{N}_2\text{O}$ -kaasun tuotto mahdollista (riippuu maan  $\text{O}_2$ -tilanteesta) , typpi karkaa kaasumaisena yhdisteenä



- **Nitrifikaatiossa typpi muuttuu helposti huuhtoutuvaan muotoon**

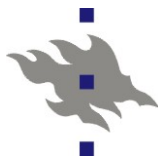
- Urean hydrolyysi nostaa väliaikaisesti maan pH:ta:



joutuu nitrifikaatioprosessiin

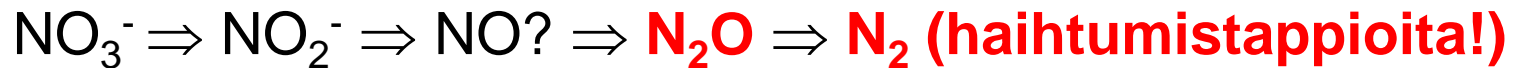
(yksi N tuottaa 2 H<sup>+</sup>.aa) eli yhteensä 4 H<sup>+</sup>

= lopputuloksena happamoittava



Huonorakenteisessa maassa (märkä, tiivistynyt tms.) vapaan hapen ( $O_2$ ) vähetessä mikrobit alkavat turvautua kemiallisesti sidottuun happeen ( $NO_3^-$ , ..... $SO_4^{2-}$ ) hengityksessään

➤ **hapen puute** käynnistää **denitrifikaation**:  
nitraatti **pelkistyy**  $N_2O$ :ksi (tai jopa  $N_2$ :ksi asti)

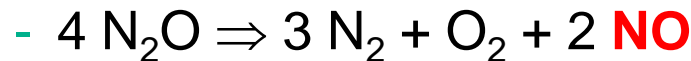


-  $N_2$  haitatonta ympäristön kannalta

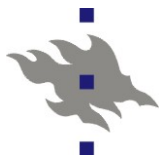
-  $N_2O$  **haitallista ympäristön kannalta**

- kasvihuonekaasu

- ylemmässä ilmakehässä (ultraviolettisäteily)



otsonia häviää



## 5. Typen tappiot

### Vesitalous säätelee N:n kohtaloa ja liikkumista maassa:

- $\text{NO}_3\text{-N}$  ei pidäty, liikkuu veden mukana
- $\text{NH}_4\text{-N}$  nitrifioituu yleensä nopeasti  $\text{NO}_3\text{-N}$ :ksi hyvissä oloissa  
⇒ N:n huuhtoutumisriski kasvaa
- liika märkyys johtaa haihtumistappioihin  $\text{N}_2\text{O}$  ja  $\text{N}_2$
- liukoista orgaanista N:ä melko vähän

### Liikkumista veden mukana säätelee (ruotsalaistutkimuksen mukaan):

- sademäärä > lannoitteen määrä > maalaji > pohjaveden korkeus > viljelysteemi ~ viljelykasvi > lannoitusaine
- **$\text{NO}_3^-$  pohjavedessä:** raja-arvo  $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ l}^{-1}$  (11.3 mg N)
  - \* märehitijöillä lisääntymisvaikeuksia



## 6. Fosfori maassa

Käyttökelpoisuus kasveille ja kuormituspotentiaali riippuvat fosforin esiintymismuodosta ja sitoutumistavasta

☐ Fosfori voi esiintyä:

■ liuenneena **maavedessä**

- **orgaanisessa muodossa** (joskus enemmän kuin epäorgaanista)
  - ei suoraan käyttökelpoista
- **epäorgaanisina ioneina** ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ )
  - käyttökelpoista

■ pidättyneenä **oksidipinnoille** (osin käyttökelpoista)

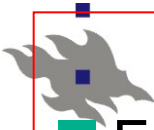
■ **orgaaniseen ainekseen** rakentuneena (vaatii hajotuksen)

■ **mineraalirakenteissa** (apatiitti, ei biosaatavaa)

# Fosforin reaktiot



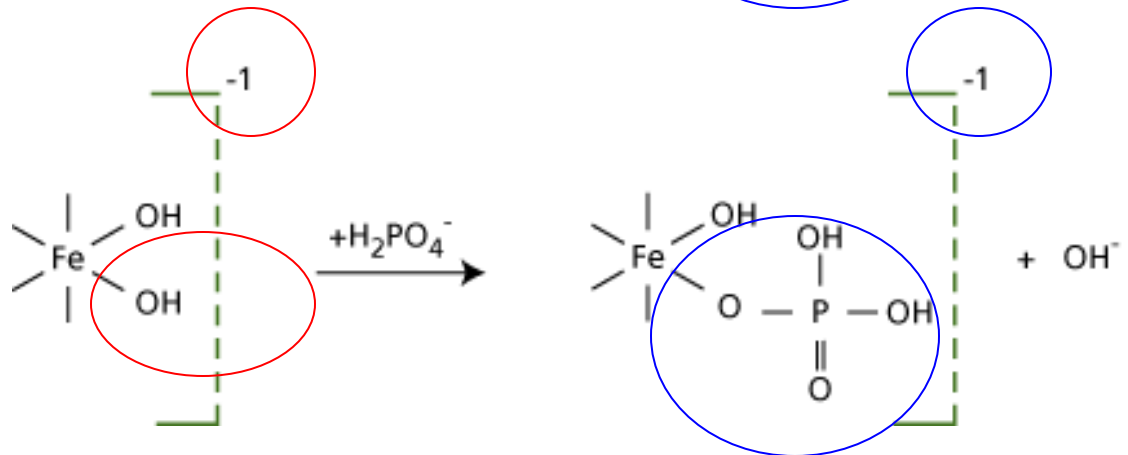
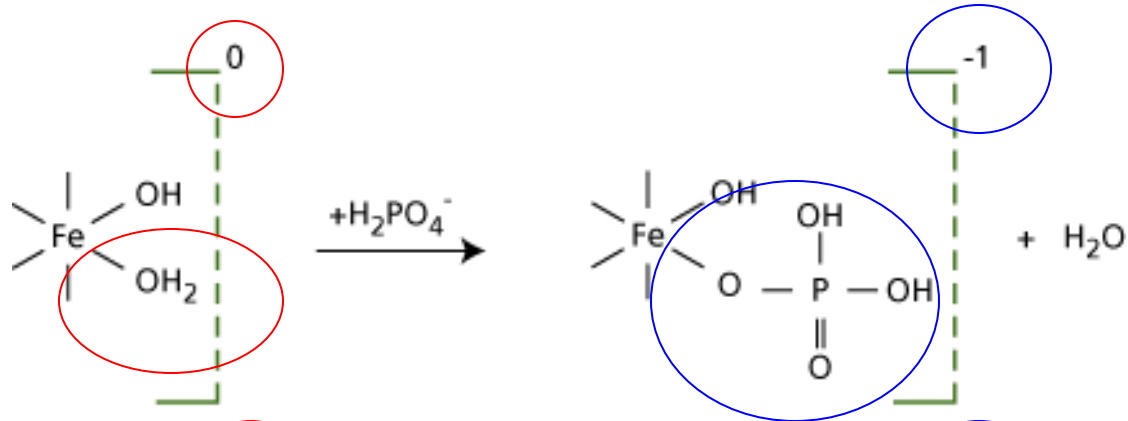
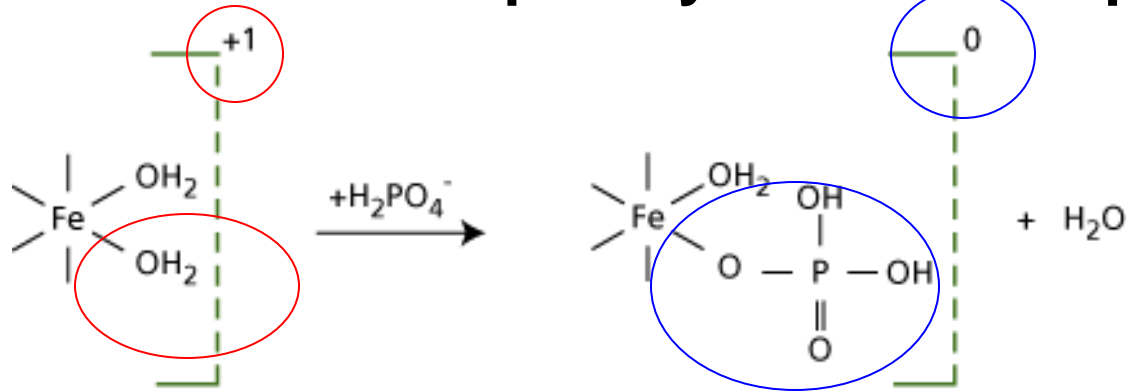
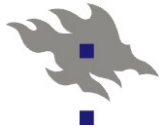
- pidättyy kemiallisessa reaktiossa, esim.  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 
  - lujasti Al- and Fe-oksidiin pinnoille (maan mineraalien rapautumisen tuotteita)
    - paljon hienojakoisissa maissa, pidättyminen tehokasta (humus edistää biosaatavuutta)
    - turvemaissa vähän, pidättyminen voi olla olematonta (saveaminen tuo pidätyspintaa)
- sitoutuminen vähentää fosforin liikkuvuutta ja biologista saatavuutta, juurten ”on kasvettava fosforin luo”
  - vähentää huuhtoutumisriskiä **vajoveden** mukana
  - **kerryttää fosforia pintamaahan** ja lisää **eroosiosta aiheutuvaa vesistöjen kuormittumisriskiä**



- Fosfaatin sitoutuminen tapahtuu **kemiallisen reaktion** avulla
  - fosfaatti syrjäyttää **oksidin pinnalla** olevan OH- tai H<sub>2</sub>O-ryhmän ja sitoutuu suoraan oksidin keskuskationiin
  - fosfaatti voi pidäytyä **myös negatiivisesti varatulle pinnalle**
  - alhainen pH suosii pidättymisreaktiota
    - repulsio pienempi (koska pinta muuttuu positiivisemmaksi)
    - H<sub>2</sub>O-ryhmä helpompi syrjäyttää kuin OH<sup>-</sup>



# Spesifinen anionin pidättyminen oksidipinnalle





## Fosforiin liittyvät ongelmat

- **Tehokas pidättyminen maahan**
  - hidas liikkuminen
  - huono biosaatavuus
  - pyrkii sitoutumaan pintamaahan ⇒ kertyminen
  
- **Turvemaissa ei juuri lainkaan pidättäviä komponentteja**
  - pidättyminen voi olla olematonta
  - esim. suometsissä käytetään hidasliukoisia P-lannoitteita

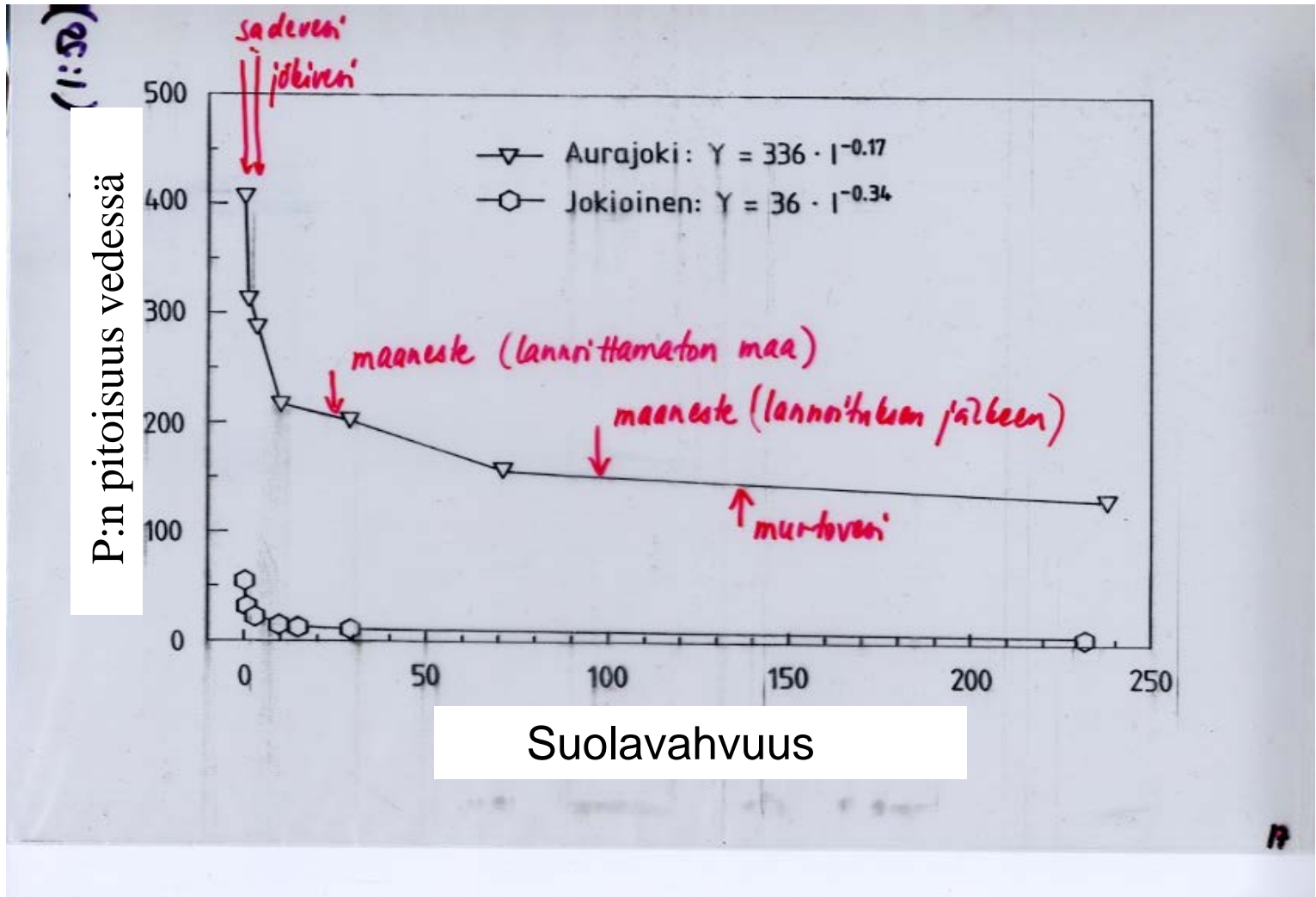


## ■ **Pidättymistä suosii**

- alhainen pH (tärkeää huolehtia maan kalkituksesta, muista myös molybdaatin vaatima riittävän korkea pH)
- maaveden korkea suolapitoisuus
  - **CaSO<sub>4</sub>:n toiminta fosforinkuormituksen vähentäjänä perustuu suolapitoisuuden kasvattamiseen, ei Ca<sup>2+</sup>:n reaktioihin fosforin kanssa**
  - **suolapitoisuuden nousu pitää maapartikkeleita flokkuloituneena**



# Liuksen suolaväkevyyden vaikutus fosforin uuttumiseen ( $\mu\text{g/l}$ ) maasta laboratorionkokeessa (uutto 1:50)





■ Fosforin pidättymistä vähentävät (käyttökelpoisuutta parantavat)

- **humus, korkea pH** (tekee pidätyspinnan negatiivisemmaksi)
  - neg. varatun fosfaatin sitoutumismahdollisuudet heikkenevät
- kun **maa on pitkään veden kyllästämä** ja  $\text{Fe}^{3+}$  pelkistyy  $\text{Fe}^{2+}$ :ksi
  - Fe liukenee ja sen sitoma fosfori irtoaa
  - reaktiota ei voida käytännössä hyödyntää

■ Alhainen lämpötila hidastaa reaktiota

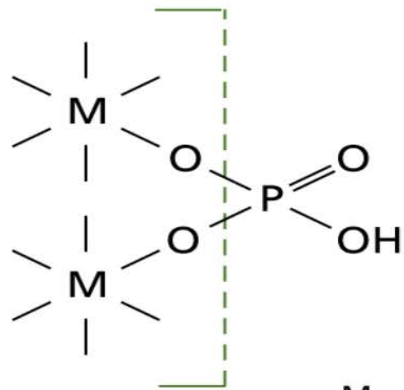
- mutta maan jäätyminen lisää rajusti pidättymistä
  - puhdas vesi jäätyy ja ***sulan osan suolapitoisuus*** lisääntyy

Huom! Kasvit joutuvat kilpailemaan nopeiden kemiallisten pidättymisreaktioiden kanssa P:stä!



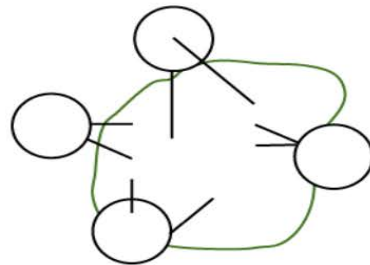
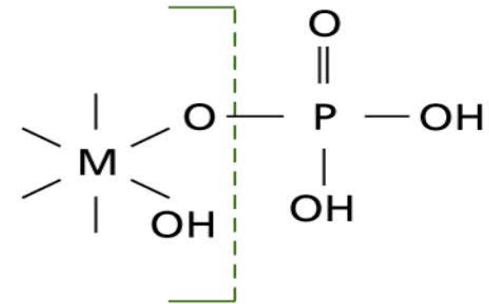
# Mitä täydempi pidätyspinta on, sitä heikommin fosfori sitoutuu (saatavuus paranee)

**P kiinni kahdella sidoksella  
- luja sidos**

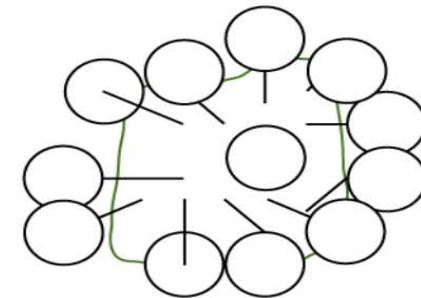


M = oksidipinnan Al tai Fe

**P kiinni yhdellä sidoksella  
- sidos heikompi**



○ =  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$





## Mobilisoitumisreaktiot

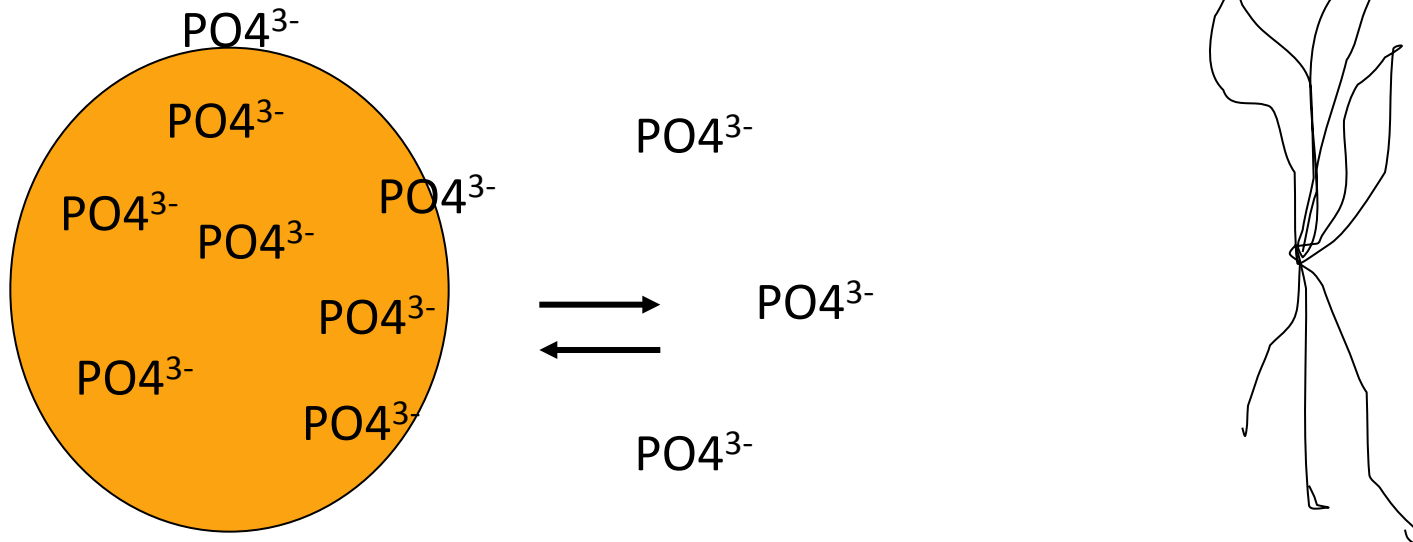
- Maa yrittää ylläpitää *sille tyypillistä* maanesteen P-pitoisuutta (**dynaaminen tasapaino**):
  - kun kasvi ottaa P:a, maan pinnalta pyrkii vapautumaan tilalle uutta
  - kun maata lannoitetaan, osa P:stä sitoutuu kiintoaineeseen pinnoille (maa-aines vastustaa P-pitoisuuden nousua maavedessä) ja vain osa jää liuosfaasiin







# Hiukkaspinnan fosfori pyrkii tasapainoon maaveden fosforin kanssa

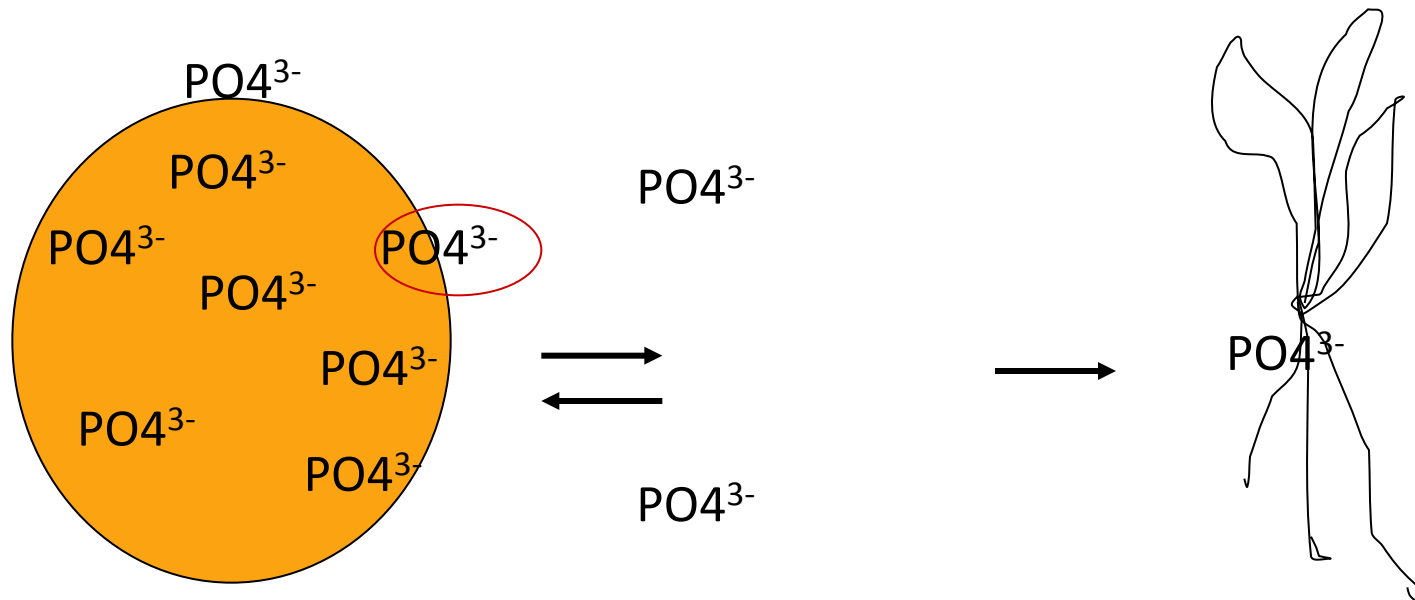


Maavesi

Lähde: Helinä  
Hartikainen /HY



# Hiukkaspinnan fosfori pyrkii tasapainoon maaveden fosforin kanssa



Maavesi

Lähde: Helinä  
Hartikainen /HY



## 7. P-kuormitus pelloilta

### ■ P:n reitit vesiväyliin

- vajoavan veden mukana liukoisessa muodossa tai partikkeliainekseen sitoutuneena (oikovirtaukset, halkeamat, makrohuokokset)
  - savimineraalit sanelevat maan kutistumista!
- pintavalunnan mukana liukoisena tai eroosioainekseen sitoutuneena

### ■ P-kuormituksen laatu ja määrä riippuu :

- maatyypistä (mineraali/orgaaninen)
  - maalajista (oksidien määrä)
  - maan rakenteesta (veden liikkuminen)
  - sääoloista
  - P:n kemiallisesta muodosta ja sitoutumisesta
  - lannoitushistoriasta



## Eroosio kuljettaa aineita vesistöihin



# P-dilemma



**Kysymys:** Miksi fosfori aiheuttaa kuormitusta viljelymailta, vaikka se sitoutuu lujasti maa-ainekseen?

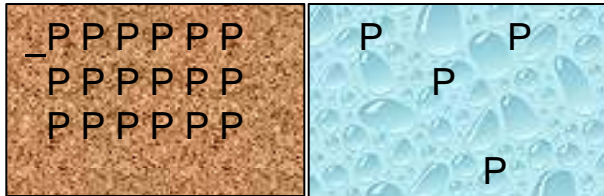
- Maahiukkaset yrittävät ylläpitää tiettyä P:n pitoisuutta niitä ympäröivässä maavedessä:
  - kun kasvi ottaa P:a maavedestä, **hiukkasten pinnoilta** vapautuu maaveteen uutta tilalle
- Sama mekanismi toimii eroosiotilanteessa



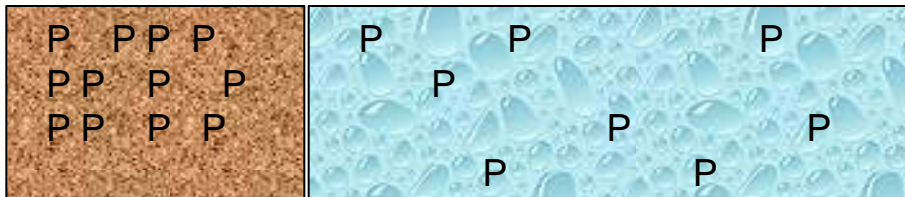
# P-dilemma

**Vastaus:** Maalla on pitkä muisti

Maahiukkanen



**Sitä mukaa kuin veden määrä lisääntyy, jatkuu P:n luovutus eli **kokonaiskuormitus kasvaa****



**Eroosion torjunta!**





- eroosio ~ jatkuva uutto

⇒ uuttunut **liukoinen** fosfori **biologisesti käyttökelpoista**

- tulva ja pintavirtailu suosivat P:n vapautumista



**toimivan ojituksen merkitys korostuu**

- kiintoainekseen sitoutuneen ja liukoisena huuhtoutuvan P:n välittömät vesistövaikutukset erilaisia



**Maan kokonais-P:n määrä ei kerro kuormitusriskiä**

- eroosioaineksen kulkeutuessa vesistöihin se luovuttaa matkalla P:a ympäröivään veteen

↳ kiintoaines köyhtyy P:stä



## Kalkitus maan kasvukunnon ylläpitäjänä

- kalkitusaineiden **anioni** tekee neutralointityön, ei esim.  $\text{Ca}^{2+}$ 
  - $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , jne
- edistää mikrobiologista aktiivisuutta ja ravinteiden vapautumista orgaanisesta jätteaineksesta
  - sienten kilpailukyky heikkenee
  - murujen stabiilisuus paranee (**vesi- ja kaasu- ja N-talous!**)
- parantaa ravinteiden hyväksikäyttöä
  - P:n ja Mo:n biosaatavuus paranee (**biologinen typensidonta**)
  - KVK eli kationimuotoisten ravinteiden pidättyminen biosaatavaan muotoon lisääntyy