



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI



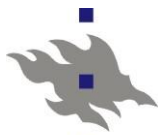
Hivenravinteiden käyttäytyminen maaperässä

Helinä Hartikainen

Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta

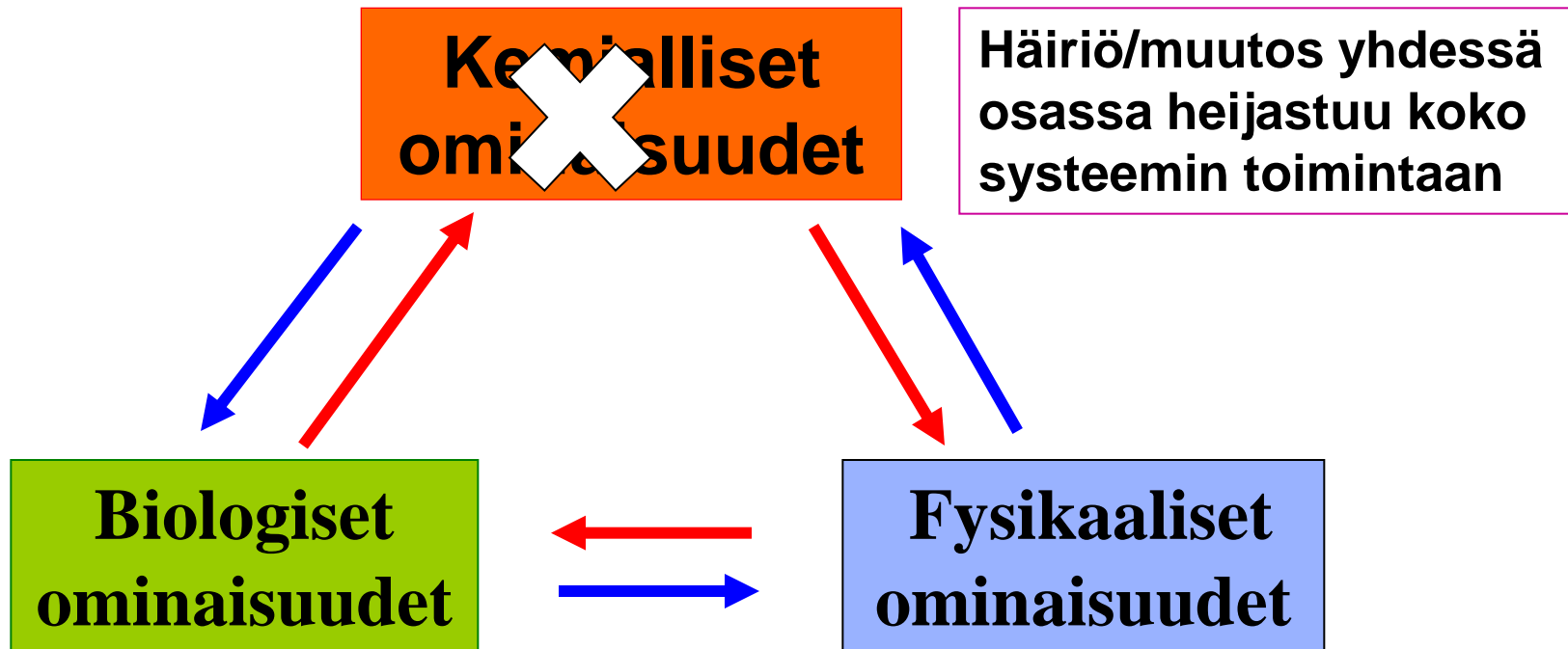
Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos

Helsingin yliopisto



Miten maaperä toimii?

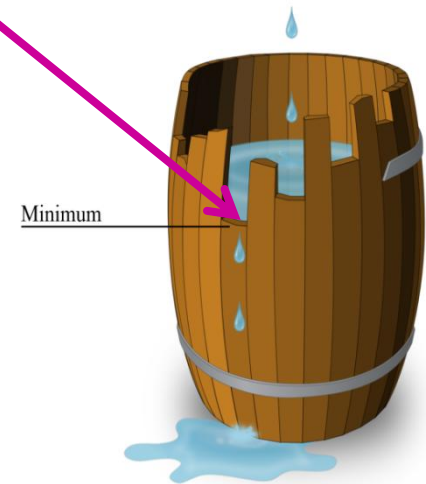
- Kemiallisten, fysikaalisten ja biologisten tekijöiden välinen vuorovaikutus kiinteä (syy-seuraus –suhde monisyinen)



- kemialliset reaktiot usein mikrobiologisesti ohjattuja
- kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet säätelevät biologisia prosesseja
- kemialliset ja mineralogiset tekijät ja mikrobiaktiivisuus vaikuttavat fysikaalisiin ominaisuuksiin → **maan ravinne-, vesi- ja kaasutalous**

Kasvutekijät

- Vaikuttavat kasvien kasvuun ja sitä kautta sadon suuruuteen ja sen laatuun
 - voidaan jakaa sisäisiin (lajikeominaisuudet) ja ulkoisiin kasvutekijöihin (maan ravinteet, vesi- ja kaasutalous, rakenne, valo, lämpötila jne.)
- **Minimilaki:** sadon suuruus riippuu niukimmin saatavilla olevasta eli rajoittavasta kasvutekijästä
 - prosessit kasvissa usein ravinteiden yhteistyötä
 - esim. biologinen typensidonta vaatii Mo:a
- **Yleinen kasvutekijäin laki:** Sadon suuruus määräytyy ensisijaisesti ***kulloinkin suhteellisesti*** vähimmän suotuisan kasvutekijän mukaan
(J. Valmari: *Maanviljelyskemian perusteita*, 1938. WSOY)



Ravinteiden käyttäytymiseen vaikuttavat tekijät

■ Esiintymismuoto (anioni vs. kationi)

- erilaiset pidättymismekanismit

■ Maan kemialliset ominaisuudet

- lajitekoostumus esim. savimaa vs. karkea maalaji
- happamuus
- orgaaninen aines (kaikki maan orgaaninen aines ei ole humusta (erittäin hitaasti hajoavaa)
 - humus toimii reaktiokomponenttina, kemiallisena kilpailijana, veden sitojana ja värin antajana (ei pidä mikrobiologista aktiivisuutta yllä)
 - hajoava eloperäinen aines on ”kierrätysravinteiden” lähde

■ Maan eliöstö

- ravinteiden kierrättäjä, pääosa kasvijätteistä on varsin helposti hajoavaa
 - ↳ ravinteita vapautuu kiertoon ja esim. ”sädesienet” eli aktinobakteerit tuottavat hajotuksen sivutuotteena antibioottisia aineita (→ maan tuoksu)

↳ **biologisesti aktiivinen maa on terve**



■ Maan rakenne, joka vaikuttaa

- vesitalouteen

- ravinteet otetaan **maavedestä**

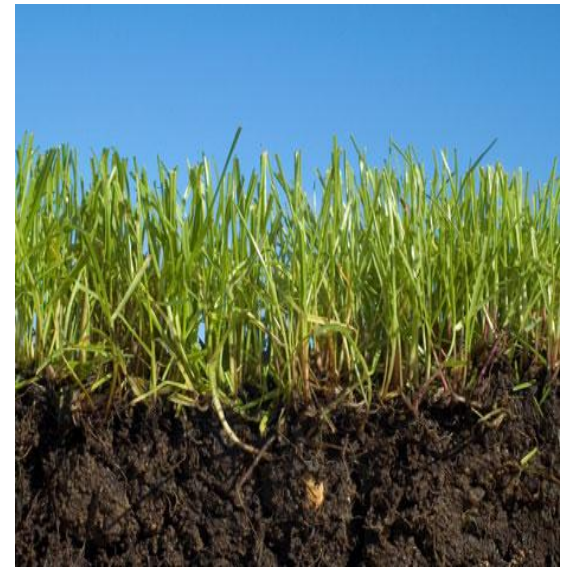
- kaasutalouteen

- jotkut ravinteet muuttavat hapetusastetta happitilan mukaan

- happitilan huonontuessa voi esim. typpi haihtua N_2O :na/ N_2 :na jopa esim. liukoisen Mn:n pitoisuus nousta toksiselle tasolle

- juurten kasvuedellytyksiin

- tiivistynyt maa: juurten kasvu kärsii, ravinteita jää hyödyntämättä



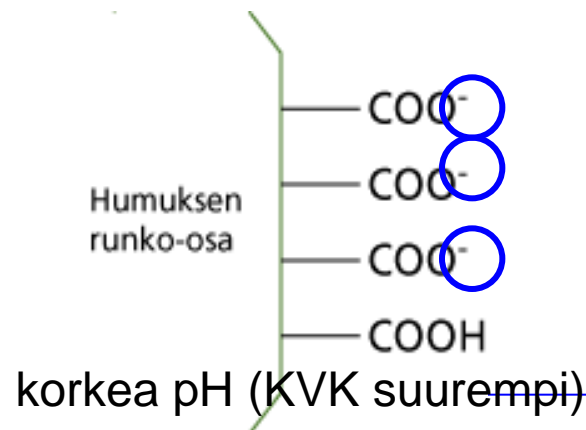
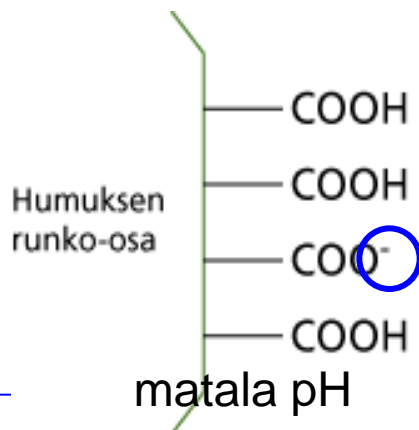


Hivenravinteet

- Määritelmän mukaan ravinteita, joiden **määrällinen tarve** pieni
 - anionisia (- varaus): kloori (Cl), molybdeeni (Mo), (seleeni (Se))
 - kationisia (+ varaus): rauta (Fe), mangaani (Mn), kupari (Cu), sinkki (Zn) koboltti (Co)
 - varaukseton: boori (B), joka esiintyy boorihappona
- Kasvit ottavat ravinteensa maavedestä, eivät suoraan hiukkaspinnoilta
 - ravinteiden sitoutumistaipumus ja maan ominaisuudet sanelevat pitoisuuksia maanesteessä
 - pinnoille pidättyneet ravinteet pyrkivät tasapainoon maavedessä olevien kanssa
 - kun juuret ottavat ravinteita maavedestä, hiukkaspinnoilta pyrkii vapautumaan uusia tilalle
- Kokonaismäärät maassa \neq biologisesti käyttökelpoiset varannot
 - kemiallisten testimenetelmien tulisi matkia kasvin juuren toimintaa

Hivenravinteiden sitoutumistavat

- Sitoutuminen riippuu esiintymismuodosta ja hiukkaspinnan varausominaisuuksista
- Maahiukkasten pinnoilla on negatiivinen nettovaraus
 - savimineraaleilla **pysyvä** (pH:sta riippumaton) negatiivinen varaus
 - ei voida vaikuttaa millään toimenpiteellä
 - sitoo positiivisesti varattuja ioneja sähköisin vetovoimin
 - humuksen varaus on **pH:sta riippuva**
 - kalkitus lisää kationimuotoisten ravinteiden sitoutumispaikkoja
 - varauksettomat kemikaalit voivat ajautua sähköisesti neutraalille pinnalle



■ Happo-emäs –käsite ja hivenravinteiden sitoutuminen



■ Kemiallinen perusta:

➤ **Vahva happo** pyrkii voimakkaasti eroon protonista (H^+):



Mitä vahvempi happo, sitä **heikompi emäs** on sen muodostama anioni A^-
eli sitä vastahakoisemmin se ottaa H^+ :n takaisin

➤ **Heikko happo** puolestaan luovuttaa H^+ :n laiskasti

Mitä heikompi happo, sitä **vahvempi emäs** on sen muodostama anioni A^-
eli sitä halukkaammin ottaa H^+ :n vastaan

■ Tärkeää muistaa, että kemiallisessa mielessä **kaikki kationit ovat happoja**, vahvin on H^+ kun taas esim. Ca^{2+} , Mg^{2+} ovat todella heikkoja

■ Maan **Al**- ja **Fe**-oksidit toimivat anionien sitomisessa H^+ :n ”korvikkeena”, koska ovat kohtalaisen happamia kemialliselta luonteeltaan



Yleistä anionien pidättymisestä

- Anionit (-merkkinen varaus) eivät voi sitoutua savimineraalien pinnoille (pysyvä negatiivinen varaus) eivätkä humukseen (pinta voi olla vain joko sähköisesti neutraali tai –merkkinen)
 - ainoita **sitoutumispaikkoja ovat Al:n ja Fe:n oksidit** (rapautumistuotteita)
 - runsaasti hienojakoisissa maissa
 - sitoutuminen on kemiallista
- **Vahvojen happojen anionit** (esim. Cl^- , NO_3^-) eivät ota vastaan H^+ -ionia eivätkä *siten sitoudu* myöskään Al- ja Fe-oksidiin pinnoille
- **Heikkojen happojen anionit** puolestaan **sitoutuvat spesifisesti** Fe- ja Al-oksidiin, joiden pinnan varaus voi olla +, 0 tai – maan pH:sta riippuen
 - kyseessä on kemiallinen reaktio
 - esim. fosfaatti, **molybdaatti (HMoO_4^-)**



Anioniset hivenravinteet

Kloridi Cl⁻

- osallistuu kasvissa **yhteyttämiseen** pilkkomalla veden fotolyysissä
- on hyvin vahvan hapon (HCl) anioni, joten se huuhtoutuu hyvin helposti
 - Huom! Tiesuolaus NaCl:lla voi aiheuttaa esim. harjualueilla pohjaveden suolaantumisriskin
- kasvien tarve hyvin pieni, epäpuhtautena ja ilman kautta tuleva Cl⁻:n määrä riittää
- liika määrä on vakavampi ongelma kuin puute
- sokerijuurikas merenrantakasvina sietää hyvin suurempiakin pitoisuuksia



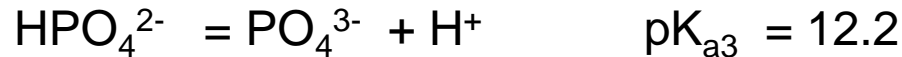
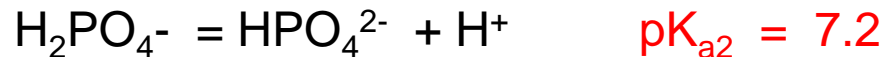
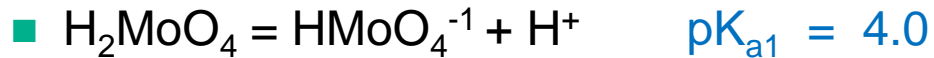
Molybdaatti HMoO_4^- (Mo on metalli!)

- toimii vihreissä kasveissa nitraatin pelkistäjänä (nitraattireduktaasin osa)
 - Mo:n puute aiheuttaa typen puutteen tapaisia oireita, jos kasvi on pelkän nitraattitypen varassa
 - tärkeä rooli palkokasvien juurinyströiden N_2 :n sidonnassa
 - käyttäytyy maassa fosfaatin tavoin
 - sitoutuu maan Al- ja Fe-oksidiin kemiallisesti
 - oksidien määrän kasvu lisää pidättymistä (hienojakoiset maat!)
 - orgaaninen aines vähentää pidättymistä kilpailemalla Mo:n (ja P:n) kanssa samasta pidätyspinnasta
 - happamuus edistää pidättymistä ja vähentää Mo:n biosaatavuutta
- ↳ hyvä kalkitus tila parantaa käyttökelpoisuutta



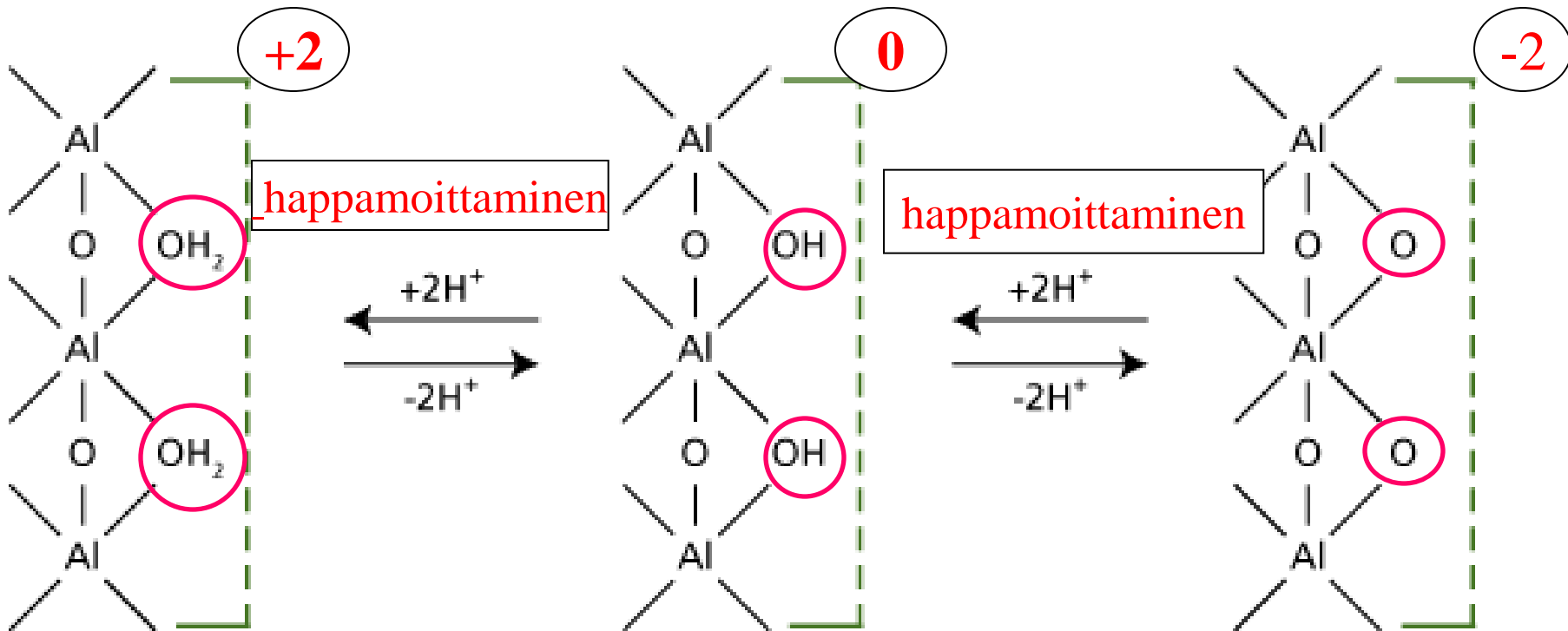
■ Teoriatausta:

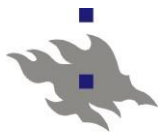
Molybdeenihappo (H_2MoO_4) on 2-arvoinen happo ja kohtalaisen heikko kuten fosforihappokin ja sen anioni käyttäytyy maassa fosfaatin tavoin (eli pyrkii sitoutumaan oksidien pinnoille)



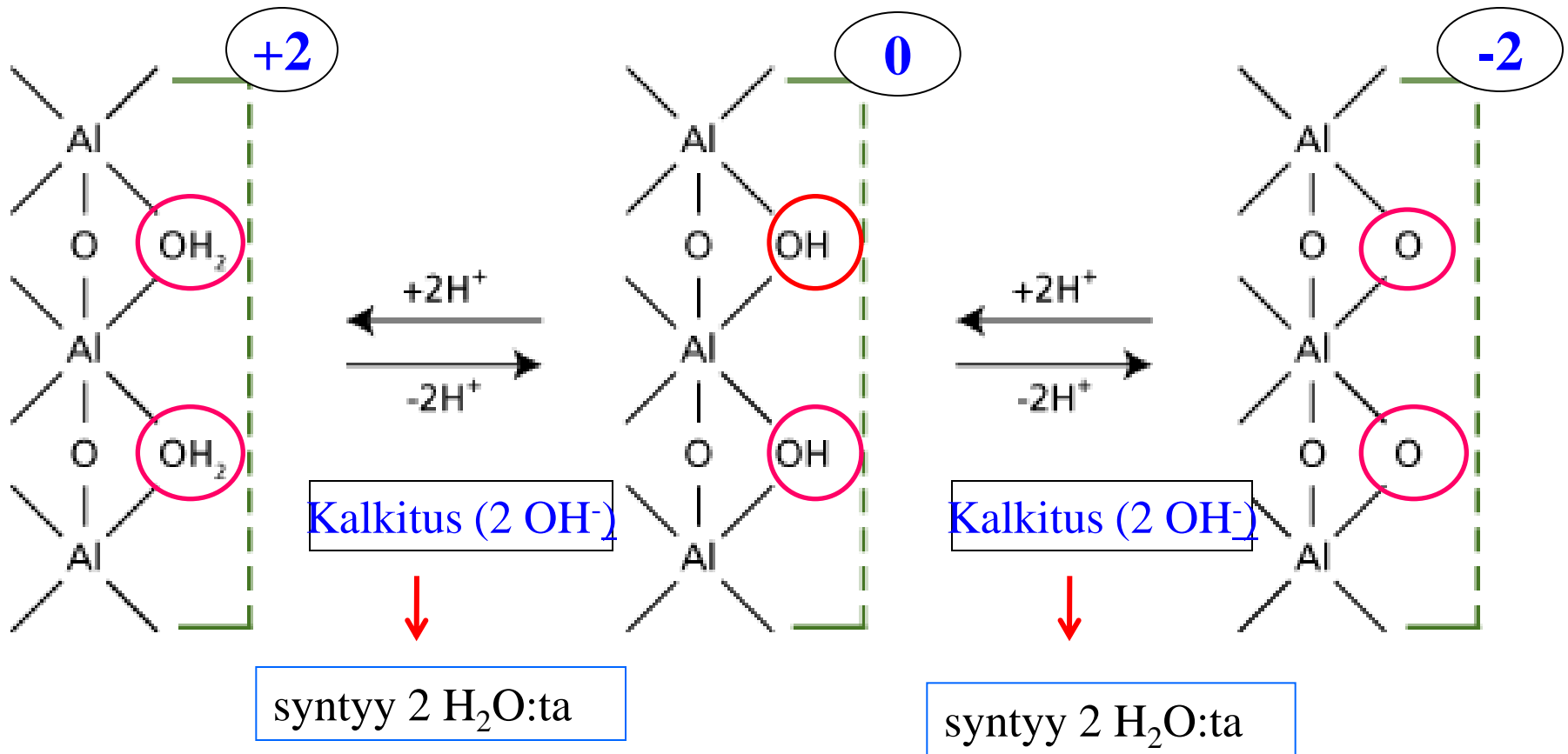
- Toisin sanoen: Mo:n maaperäkemia on varsin samanlainen kuin P:n kemia

Maan oksi(hydroksidien) pH:sta riippuva pintavaraus

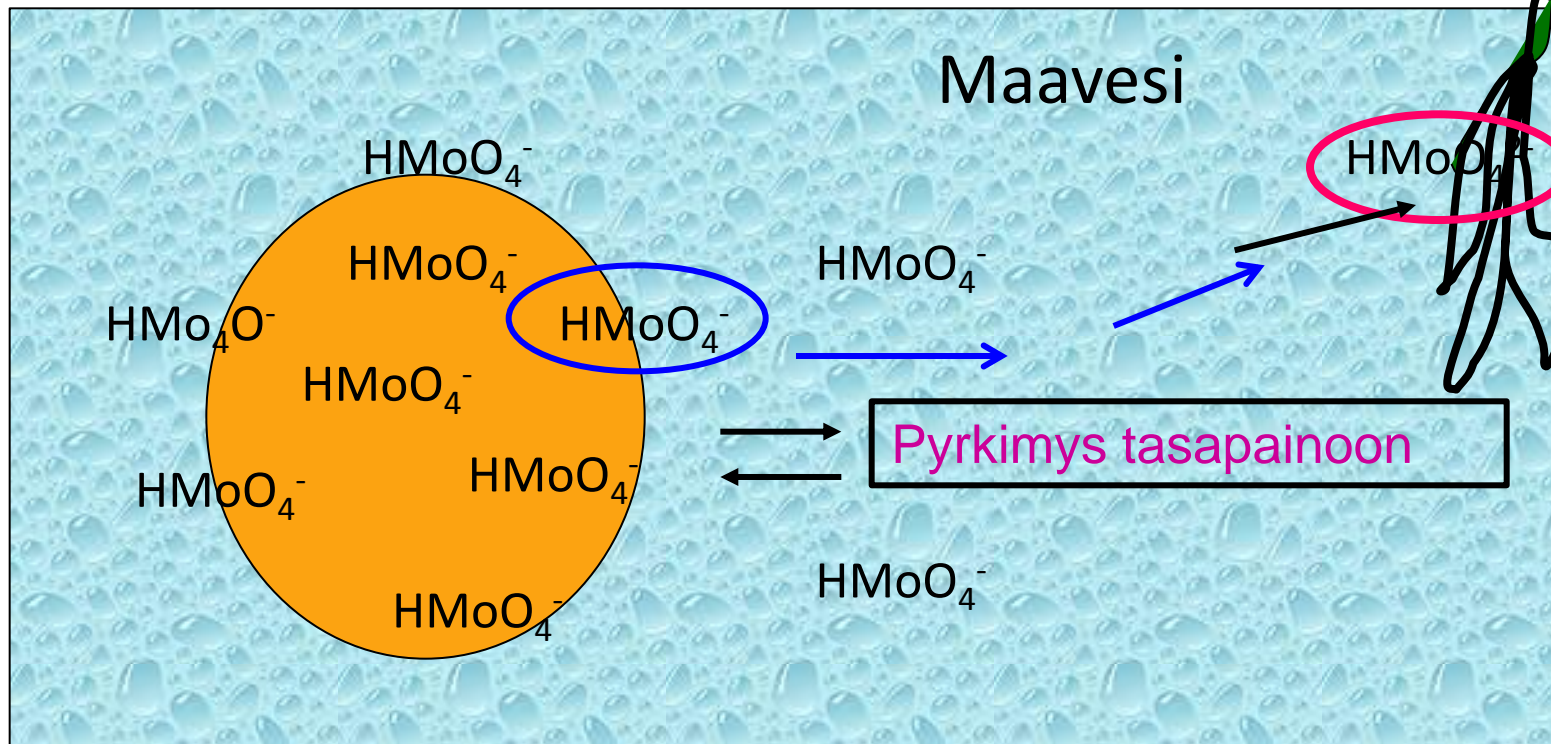




Maan oksi(hydroksidien) pH:sta riippuva pintavaraus



- Hiukkaspinnan molydaatti pyrkii tasapainoon maaveden molybdaatin kanssa



Boori esiintyy maassa varauksettomana boorihappona

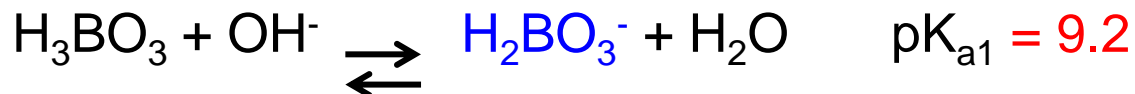
Boorihappo on niin heikko, että se esiintyy maassa dissosioitumattomassa happomuodossa H_3BO_3 (voidaan esittää myös $B(OH)_3$)

- kasvi ottaa sen tässä muodossa
- tärkeä ravinne sokereiden kuljetuksessa ja varastoinnissa

Maan pH säätelee liikkumista ja biosaatavuutta:

- esiintyy maassa varauksettomassa muodossa eikä siksi pysty sitoutumaan maahan huuhtoutuu helposti happamista maista happomuodossa →

- pystyy sitoutumaan anionina maan **oksidipinnoille** **vasta hyvin korkeassa pH:ssa**, jolloin se pääsee anionimuotoon:

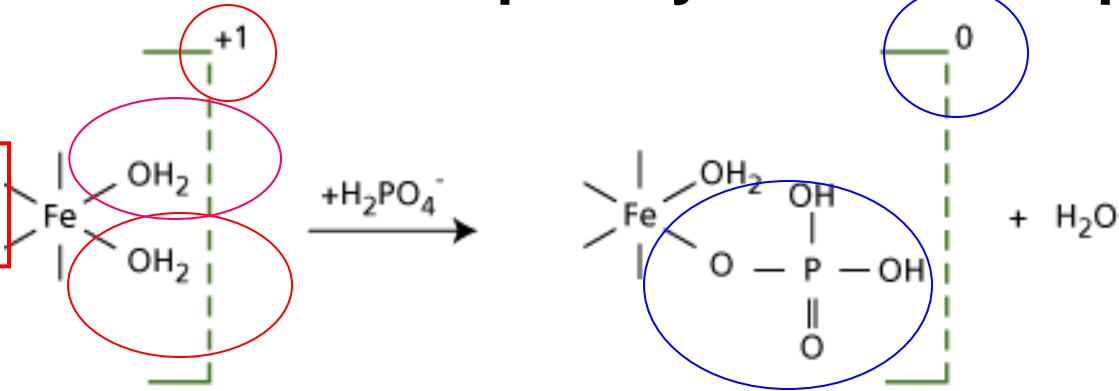


- saattaa sitoutua heikoin pintavoimin **humuksen** alkoholisiin OH-ryhmiin
- huuhtoutuu helposti

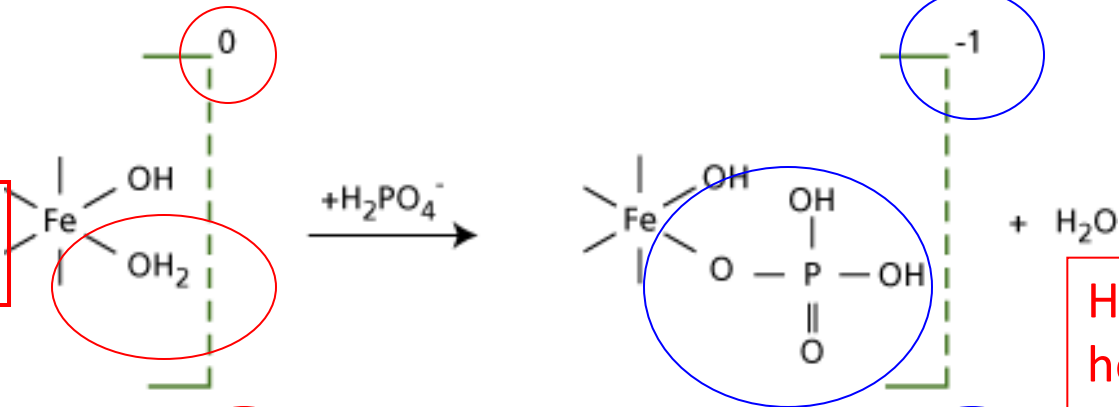
Spesifinen anionin pidättyminen oksidipinnalle



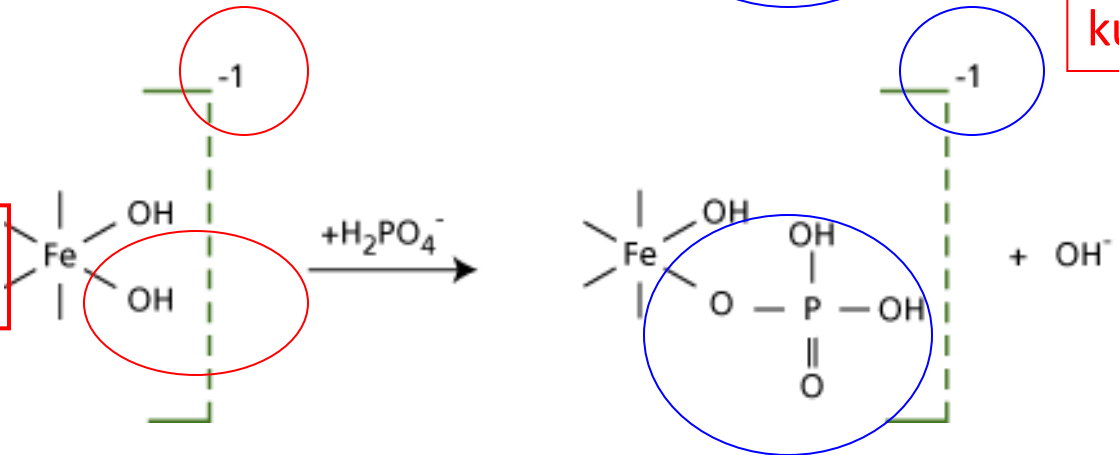
Hyvin hapan maa



Kohtalaisen hapan maa



Hyvin kalkittu maa



H₂O-ryhmä on helpompi syrjäyttää kuin OH- -ryhmä



Kationiset hivenravinteet

Raskasmetalleja Fe, Mn, Cu, Zn

- ongelmana usein joko ravinteen absoluuttinen puute tai huono käyttökelpoisuus, joskus liika saanti
- varantojen käyttökelpoisuus riippuu maan fysikaalis-kemiallisista sekä biologisista tekijöistä, jotka niihin vaikuttavat
- muodostavat mielellään **orgaanisen aineksen** kanssa kompleksiyhdisteitä:
 - liukoiseen org. ainekseen liittyneinä kulkeutuvat kasvien juurten ulottuville
- Fe ja Mn reagoivat herkästi happitilan muutoksiin
 - maan rakenteella ja vesitaloudella rooli biologisen saatavuuden säätelijänä

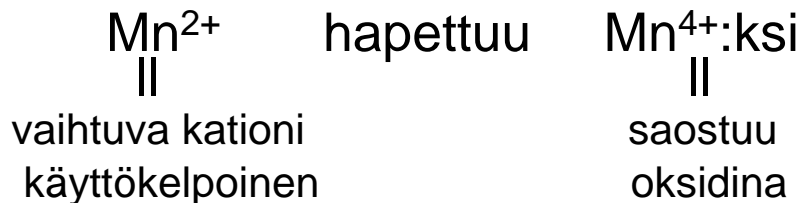


Rauta (Fe³⁺/Fe²⁺)

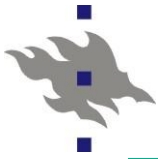
- Kasvi ottaa Fe:n joko ferro(Fe²⁺)- tai ferri(Fe³⁺)-muodossa, joka ei läpäise solukalvoja ennen kuin on pelkistynyt Fe²⁺:ksi
- Fe³⁺ esiintyy vapaana kationina vain **hyvin happamissa oloissa**, muuten pyrkii saostumaan:
$$\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (= \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+) \text{ HAPPO!}$$
- Maan happitilan heiketessä pelkistyy liikkuvammaksi Fe²⁺:ksi, joka päätyy helposti kasviin → liikasaanti aiheuttaa myrkyllisyysriskin
- Kasvit ottavat mielellään Fe:tä esim. **liukoisiin humuksen happoihin** sitoutuneena kelaattina, joka purkautuu juuren pinnalla
- **Raudan puutos** yleistä kalkkipitoisissa/ylikalkituissa maissa, joissa se saostuu helposti hydroksidina, yksinkertaistettuna:
 - $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$

Mangaani (Mn²⁺, (Mn³⁺), Mn⁴⁺) (raskasmetalli)

- Puute ja toksisuus yleisiä kasvien kohdalla, pH ja happitilanne säätelevät voimakkaasti käyttäytymistä
- etenkin happamissa maissa vapaana/vaihtuvana Mn²⁺-kationina
 - ongelma esim. happamien sulfaattimaiden alueilla
 - korkeat pitoisuudet myös pohjavesissä
- korkeahkossa pH:ssa Mn esiintyy liukoisina orgaanisina komplekseina
- puutetta esiintyy kalkkipitoisilla ja ylikalkituilla mailla
 - Mn saostuu MnCO₃:na tai Mn(OH)₂:na ("road-takes-all")
- pitkä kuivuus heikentää Mn:n käyttökelpoisuutta:



Sadetus voi riittää poistamaan ongelman muutamassa päivässä



Kupari (Cu²⁺) ja sinkki (Zn²⁺)

- Kupari (Cu²⁺) ja sinkki (Zn²⁺) ovat samantapaisia kemialliselta käyttäytymiseltään
 - sitoutuvat maassa mielellään orgaaniseen ainekseen ja pienemmältä osin Fe:n ja Mn:n oksidien pinnoille
 - korkea pH suosii liukoiseen orgaaniseen ainekseen sitoutumista
 - paremmin kasvien saatavilla kuin oksidin sitoma
 - yleisesti katsotaan, että kummankin saatavuus on varsin hyvin turvattu kun maan pH ≤ 6
 - jos maassa on vähän orgaanista ainesta ja pH liian korkea, molemmat pidättyvät lujasti oksidipinnoille, mikä heikentää saatavuutta

Humuksella tärkeä rooli hivenravinteiden saatavuuden turvaajana

Maan kasvukunnon perustekijät (2)

Orgaaninen aines – elämästä syntynyt maan ainesosa

(Huom! Kaikki maan orgaaninen aines ei ole humusta)

- **Varsinainen humus** on *humifioitumisprosessissa syntetisoitunutta* ainesta (**synteesi erittäin hidas, mutta tuote on kestävä!**)
 - hajotuksen välituotteista uudelleen muodostunutta ja hajotusta vastaan kestävä, erittäin monimutkaista ja pitkäikäistä ainesta, $t_{1/2}$ jopa 1000 v.
 - *toimii reaktiopintana, veden sitojana, värin antajana (lämpötalous), jne*
- **Muu orgaaninen aines** on suhteellisen helposti hajoavaa
 - *pitää yllä mikrobiologista aktiivisuutta ja maan elävänä*
 - **mikrobiologinen työttömyys rappeuttaa maan**
 - ravinteiden lähde uudelle kasvillisuudelle
 - sivutuotteena syntyy maamuruja stabiloivia ja muita aktiiviaineita
- Ristiriitaisia käsityksiä voi syntyä, jos ilmiöitä kuvattaessa kaikesta maan orgaanisesta aineksestä käytetään epätarkasti termiä humus
 - raja luokkien välillä liukuva