

HELSINGIN YLIOPISTO
SOVELTAVAN BIOLOGIAN LAITOS
JULKAISU n:o 33

SULFAATTIMAAT JA SELEENI

Heikki Harmanen

Lisensiaatintutkimus
Kasvinviljelytiede & Maanviljelyskemia ja -fysiikka

Soveltavan biologian laitos &
Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos

Helsingin yliopisto
Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta 2007

HELSINKI 2007

ISBN 978-952-10-3460-1- (nid.)

ISBN 978-952-10-3471-8 (PDF)

Yliopistopaino, Helsinki 2004

HELSINGIN YLIOPISTO — HELSINGFORS UNIVERSITET — UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta		Laitos — Institution — Department Soveltavan biologian laitos Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos	
Tekijä — Författare — Author Heikki Harmanen			
Työn nimi — Arbetets titel — Title Sulfaattimaat ja seleeni			
Oppiaine — Läroämne — Subject Kasvinviljelytiede Maanviljelyskemia ja -fysiikka			
Työn laji — Arbetets art — Level Lisensiaatintutkimus		Aika — Datum — Month and year Marraskuu 2007	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages 102
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Seleenilannoituksella on parannettu viljelykasvien seleenipitoisuutta ja ravitsemuksellista laatua Suomessa jo yli 20 vuoden ajan. Seleeniseurantatyöryhmän raporttien mukaan sadon seleenipitoisuus on keskimäärin oikealla tasolla, mutta edelleen esiintyy hyvin alhaisia ja myös poikkeuksellisen korkeita arvoja.</p> <p>Työn kirjallisuusosassa luodaan katsaus sulfaattimaihini ja niiden ominaisuuksiin sekä seleeniin ja sen kiertoon vaikuttaviin tekijöihin. Tutkimusosassa selvitettiin vuosilta 1997-2003 sadon seleenipitoisuutta neljällä erilaisella sulfaattimaalla sekä säättösaloajituksen vaikutusta sadon seleenipitoisuuteen. Lisäksi kasvukaudella 2006 selvitettiin kyseisten neljän koepaikan ja niiden lisäksi kahden karkean kivennäismaan, jotka eivät ole sulfaattimaita, maalajien selenaatin sorptioon liittyviä ominaisuuksia ja sadon seleenipitoisuutta.</p> <p>Samalla (n. 5 g/ha) seleenilannoituksella kauran jyväsadon keskimääräiset seleenipitoisuudet olivat kuivana kesänä 2006 paikkakunnittain ja maalajeittain seuraavat: Ylistaron mHeS 46,7^a µg/kg ka, Ylistaron ermsHe 35,4^a µg/kg ka, Mustasaaren rmHeS 32,5^a µg/kg ka, Ilmajoen mhsHHt 51,0^a µg/kg ka, Kauhajoen rmKHt 157,5^b µg/kg ka ja Kurikan ermHHk 183,2^b µg/kg ka (n=4, tilastollisesti toisistaan poikkeavat on merkitty eri yläindeksillä, Bonferronin parivertailu). Versoasteella ja lippulehtiasteella seleenipitoisuudet olivat edellä esitettyjä korkeampia. Neljä ensimmäistä koepaikkaa ja maalajia ovat eri kehitysvaiheessa olevia sulfaattimaita. Koepaikkojen rikki-, alumiini- ja rautapitoisuudet poikkesivat tilastollisesti merkitsevästi toistaan.</p> <p>Sadon seleenipitoisuus oli suurin karkeilla kivennäismailla, joiden fosforin (selenaatin) sorptio oli vähäisintä. Sadon seleenipitoisuus jäi sulfaattimailla alhaisemmaksi kuin karkeilla kivennäismailla. Maan rikki-, alumiini-, rauta- ja savipitoisuudet laskivat sadon seleenipitoisuutta.</p> <p>Seurantavuosina 1998-2003 sulfaattimaiden sadon seleenipitoisuus ja sadon seleeninoton hyötysuhde vaihtelivat vuosittain ja ne olivat alhaisimmillaan runsassateisina kasvukausina. Alkukesän runsas sademäärä laski sadon seleenipitoisuutta sekä Ilmajoen HHT-maalla myös satoa. Touko-keskuun sadesumman kasvaessa (havaintovälillä 57-160 mm) seleenipitoisuus laski 41 µg/kg ka eli 0,4 µg sademillimetriä kohden. Sadon seleenipitoisuus oli säättösaloajitetulla koalueella alhaisempi kuin tavanomaisesti ojitetulla. Ero johtui todennäköisesti koepaikkojen maaperällisistä eroista eikä säädöstä.</p> <p>Käytetty tutkimusaineisto oli suhteellisen suppea, mutta jo se osoitti selkeitä eroja satojen seleenipitoisuuksissa eri maalajeilla. Tutkimusta muillakin maalajeilla olisi jatkettava. Seleeniseurantaa olisi mielekästä tarkentaa siten, että tiedettäisiin millaisilta maalajeilta ja millaisissa sääoloissa kasvaneesta sadosta näytteet ovat peräisin. Näin saataisiin lisätietoa siitä, onko seleenilannoitusta tarvetta tarkentaa maalajiryhmittäin. Tarvittaessa voitaisiin myös antaa suosituksia seleenikivennäisten lisätarpeesta kotoperäisiä rehuja käytettäessä.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords seleni, sulfaattimaat, säättösaloajitus, sade			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information Työn ohjaajat: Professorit Markku Yli-Halla ja Pirjo Mäkelä			

HELSINGIN YLIOPISTO — HELSINGFORS UNIVERSITET — UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty Faculty of Agriculture and Forestry		Laitos — Institution — Department Department of Applied Biology Department of Applied Chemistry and Microbiology	
Tekijä — Författare — Author Heikki Harmanen			
Työn nimi — Arbetets titel — Title Sulphate soils and selenium (In Finnish)			
Oppiaine — Läroämne — Subject Crop Science Agricultural chemistry and physics			
Työn laji — Arbetets art — Level Licentiate thesis		Aika — Datum — Month and year November 2007	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages 102
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Finnish soils are inherently poor in selenium. Since 1985 natrium selenate has been added to fertilizers, at the moment it is added at the rate of 15 mg/kg. During the research period the selenium rate was 10 mg/kg. Nowadays, selenium intake in Finland in animals and in humans is mostly within satisfactory levels. However, there are some exceptions of both high and low values which can not be explained as those coming from organic farming.</p> <p>In the theoretical part of this thesis is a review of acid sulphate soils and selenium and its biogeochemical cycle. In the empirical study the selenium content of crops grown on four different cultivated sulphate soils and on two coarse mineral soils were investigated.</p> <p>Annual selenium fertilisation in the summer 2006 was 5 g /ha. The selenium content of oat grains grown in acid sulphate soils in the dry summer 2006 was lower than that of other soils. The mean selenium concentrations (n=4) were as follows: Ylistaro (silty clay loam) 46.7^a µg/kg DM, Ylistaro (organic, silty clay loam) 35.4^a µg/kg DM, Mustasaari (silty clay loam) 32.5^a µg/kg DM, Ilmajoki (silt loam) 51.0^a µg/kg DM, Kauha-joki (sandy loam) 157.5^b µg/kg DM and Kurikka (loamy sand) 183.2^b µg/kg DM. Selenium concentrations not marked with the letter ^a differ from those marked with the letter ^b significantly (Bonferroni pair comparison) At tilling and flag leaf stages the selenium concentrations were even higher.</p> <p>The selenium content was the highest in crops grown in the coarsest soils. Here the sorption of phosphate was lowest and the ammonium acetate-extractable sulphur and acid ammonium oxalate-extractable Al and Fe contents were also low.</p> <p>The concentrations of selenium in crops grown in acid sulphate soils varied during growing seasons 1998-2003. The concentration of selenium and the coefficient of selenium utilization in crops grown during rainy summers were low and in Ilmajoki the crop yield was low as well. The increase in rainfall between May– June (from 57 to 160 mm) reduced the selenium concentration by 0.4 µg/kg DM for each millimetre of rainfall. During this experiment control drainage did not have any significant effect either on the crop selenium concentrations or yield.</p> <p>This rather limited material shows that there are great differences in selenium concentrations in crops grown in different soils. There is a need to have better information on the samples used in the monitoring program. We need to know the kind of soil and the weather conditions that they were growing in.. Further studies with different soil types are needed to find out if there is a need to define the selenium fertilisation needed for different soils.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords selenium, sulphate soil, rainfall, drainage			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information Supervisors: Professors Markku Yli-Halla and Pirjo Mäkelä			

Esipuhe

Maassamme on jo yli kahdenkymmenen vuoden ajan käytetty seleenipitoisia lannoitteita turvaamaan niin kotieläinten kuin ihmistenkin riittävä seleenin saanti. Ilmajoella ja monin paikoin Etelä-Pohjanmaalla on kuitenkin kotieläimissä esiintynyt seleenin puutosta huolimatta suositusten mukaisesta seleenilannoituksesta. Kyseistä alhaisen seleenipitoisuuden ongelmaa pohdimme useaan otteeseen oppilaitoksemme opettajainhuoneessa kotieläintuotannon opettajakollegojen kanssa. Opetustyössäni olen paneutunut koko kasvinviljelyn alueeseen ja sen myötä pääkysymykseksi on noussut se, johtuuko seleeninpuutos maaperän ominaisuuksista, viljelyteknisistä syistä vai säätekijöistä. Sitä oli kiintoisa lähteä selvittämään.

Haluan kiittää Oiva Kuusisto Säätiötä tutkimuskauden aikana saamistani tutkimusapurahan, Seinäjoen Ammattikorkeakoulua sekä palkallisesta että palkattomasta tutkimusvapaasta sekä Maa- ja metsätalouden yksikön johtajia ja kollegoitani kannustavasta ja myönteisestä suhtautumisesta työhöni. Haluan myös kiittää Helsingin yliopiston Maatalousmetsätieteellisen tiedekunnan Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitoksen henkilökuntaa ja tutkijakollegoita ohjeista, avusta ja kumppanuudesta mielenkiintoisena tutkimuskesänä 2006. Mieleeni ovat jääneet lukuisat keskustelut tohtori Asko Simojoen kanssa. Erityiset kiitokset esitän jatkotutkimustani eri vaiheissa vuodesta 1998 lähtien ohjanneille professoreille Markku Yli-Hallalle, Pirjo Mäkelälle sekä Antti Jaakkolalle, kannustuksesta ja kulloiseenkin tutkimusvaiheeseen soveltuvista ohjeistuksesta ja tuesta.

Kiitokset myös MTT:n Etelä-Pohjanmaan tutkimusasemalle (Ylistaron tutkimusasema), Svenska yrkesinsitutet Naturbruk och miljö -yksikölle (Mustasaaren koulutila) sekä yksittäisille viljelijöille Kurikassa ja Kauhajoella mahdollisuudesta tutkimusaineiston keräämiseen. Edelleen kiitän Seinäjoen ammattikorkeakoulun opettajia, biometrikko Hannu Tuuria tutkimusaineiston tilastollisesta käsittelystä ja konsultaatiosta, opettajakollegaani tohtori Matti Ryhästä paneutumisesta työni haasteisiin sekä John Pearcea englanninkielisen abstraktin kieliasun tarkastuksesta. Perhettäni kiitän kannustuksesta, avusta, kärsivällisyydestä ja henkisestä myötäelämisestä pitkäjänteisen tutkimuksen eri vaiheissa.

Ilmajoella 29.9.2007

Heikki Harmanen

SISÄLTÖ

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ESIPUHE

I	KIRJALLISUUSOSA	7
1	JOHDANTO	7
2	SULFAATTIMAAT	9
2.1	Sulfaattimaatutkimus Suomessa	10
2.2	Sulfaattimaiden kemialliset reaktiot.....	11
2.2.1	Pelkistyminen	11
2.2.2	Rautasulfidien hapettuminen.....	13
2.3	Happamat sulfaattimaat Suomessa ja niiden luokittelu	15
2.3.1	Suomalaisten sulfaattimaiden ominaisuuksista.....	15
2.3.2	Sulfaattimaiden luokittelu	17
2.3.3	Sulfaattimaiden rikkipitoisuuden vaihtelu	18
3	SELEENI	21
3.1	Seleeni ja sen muodot	21
3.2	Seleenin kierto.....	23
3.3	Kuiva- ja märkäläskeuma.....	23
3.4	Haihtuminen maasta ja kasvista.....	25
3.5	Maan vesitalouden ja lämpötalouden vaikutus	26
3.6	Seleeni vedessä.....	28
3.7	Seleenin kierto maa–kasvi-systeemissä	28
3.8	Seleenin kierto maaperässä ja peltomaassa.....	29
3.9	Selenaatin ja seleniitin pidättymismekanismi	32
3.10	Kilpailevien anionien ja eräiden muiden yhdisteiden vaikutus.....	34
4	SELEENI SUOMALAISISSA PELTOMAISISSA	37
4.1	Viljelymaiden seleenipitoisuus	37
4.2	Seleenilannoituksen aloitus ja seuranta.....	38
4.3	Peltojen maalajien koostumus.....	39
5	KASVIEN SELEENIN- JA RIKINOTTO JA KULJETUS	41
5.1	Kasvien luokittelu seleenin ja rikinoton mukaan	41
5.2	Kasvien rikin- ja seleeninottomekanismi.....	42
5.3	Seleenilannoituksen vaikutus kasvissa.....	44
5.4	Kasvien seleenipitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä	46
II	TUTKIMUSOSA	48
6	TUTKIMUKSEN TAVOITTEET	48
7	TUTKIMUSAINEISTO JA MENETELMÄT.....	48
7.1	Tutkimuspaikat.....	48
7.2	Koealueiden kasvit ja niiden lannoitus	50
7.3	Näytteiden otto ja käsittely.....	52
7.3.1	Säädäntökeruu	52
7.3.2	Maanäytteenäytteet.....	52
7.3.3	Viljanäytteenäytteet.....	53

7.4	Näytteiden analysointi.....	53
7.4.1	Maanäytteet.....	53
7.4.2	Viljanäytteet.....	54
7.4.3	Tulosten tilastollinen käsittely.....	55
7.5	Sää- ja routahavaintoja tutkimusalueelta.....	55
8	TULOKSET.....	57
8.1	Koepaikkojen ominaisuudet.....	57
8.1.1	Lajitekoostumus ja multavuus.....	57
8.1.2	Maan rauta- ja alumiinipitoisuus.....	58
8.1.3	Maan johtoluku ja pH.....	59
8.1.4	Maan helpkoliukoinen rikki.....	62
8.1.5	Maan seleenipitoisuus.....	64
8.1.6	Maan fosforin sorptio.....	64
8.2	Sadot ja niiden seleeni- ja rikki-pitoisuus vuosina 1997–2003.....	67
8.2.1	Sadot.....	67
8.2.2	Satojen seleeni- ja rikki-pitoisuudet vuosina 1997–2003.....	67
8.2.3	Sadon seleeninoton hyötysuhde.....	69
8.3	Satojen seleenipitoisuus vuonna 2006.....	70
8.4	Säätösalaajitus ja seleeni- ja rikki-pitoisuus.....	74
8.5	Sademäärä, sadot ja sadon seleenipitoisuus.....	75
9	TULOSTEN TARKASTELU.....	78
9.1	Maan ja sadon rikki- ja seleenipitoisuus.....	78
9.2	Maan fosforin sorptio sadon seleenipitoisuuden kuvaajana.....	81
9.3	Maan savi-, Al-, Fe-pitoisuus ja multavuus sekä sadon seleenipitoisuus.....	83
9.4	Sääolot, sadot ja satojen seleenipitoisuus.....	84
9.5	Säätösalaajitus ja seleeni.....	87
9.6	Johtopäätökset ja suositukset.....	88
	KIRJALLISUUS.....	90
	LIITTEET.....	100

I KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

Suomessa on lisätty väkilannoitteisiin seleeniä (Se) lannoitusvuodesta 1985 lähtien, koska rehukasvit ja elintarvikkeet olivat seleeniköyhiä (Oksanen & Sandholm 1970). Maa- ja metsätalousministeriön asettama seleenityöryhmä on 1980- ja 1990-lukujen aikana seurannut seleenipitoisuuksia maaperässä, valumavesissä, kasveissa ja maataloustuotteissa. Olisi tärkeää, että kaikissa olosuhteissa voitaisiin varmistaa se, etteivät viljelytoimenpiteet johda liian suuriin eivätkä myöskään ravitsemuksellisesti liian pieniin seleenipitoisuuksiin suomalaisissa peltokasveissa.

Suomen liittyminen Euroopan Unioniin ja viljelijöiden voimakas sitoutuminen maatalouden ympäristötukiohjelmaan alensi ravinteiden, varsinkin fosforin, käyttöä ja samalla siirryttiin runsastypisempiin lannoitteisiin. Pellolle levitettävän lannoitekilomäärän pienentyessä annettu seleenilannoitus ja myös tuotettujen rehujen ja elintarvikkeiden seleenipitoisuus aleni edelleen. Vuonna 1996 seleeniä alettiin lisätä myös Suomensalpietariin. Myöhemmin (1.4.1998) kotimaisten kiinteiden moniravinteisten lannoitteiden seleenipitoisuus nostettiin tasolle 10 mg/kg (MMMp 56/1998). Seleenityöryhmä on arvioinut jo ensimmäisessä, aiemmin julkaisemattomassa, raportissaan vuodelta 1983 kyseisen pitoisuuden nostavan viljojen seleenipitoisuuden tasolle 0,1 mg/kg ka (Eurola & Hietaniemi 2000).

Seurantatutkimuksissa viljojen seleenipitoisuuksissa on ollut sekä korkeita että runsaasti myös alhaisia pitoisuuksia. Syitä suuriin pitoisuuseroihin ei ole lopullisesti selitetty. Keskimäärin liikutaan kuitenkin suositetulla 100 µg/kg ka tasolla. Sippolan (1979) mukaan maidon luontainen seleenipitoisuus on pienin entisten Lapin, Oulun ja Vaasan läänien alueilla. Ylärannan (1983b) edellistä suppeammassa aineistossa ei ollut alueellisia eroja eikä eroja eri maakerroksien (0–20 ja 20–40 cm) seleenipitoisuuksissa. Joitain tuloksia, esim. esiselvitysmateriaalissa Etelä-Pohjanmaan (Ylistaron) tutkimusaseman multavilta hienohietamailta, pidettiin alhaisina ja toisaalta niillä havaittiin korkeitakin jälkivaikutuksia (Yläranta 1984a).

Seleenilannoituksesta huolimatta Etelä-Pohjanmaan alueen karjoissa esiintyy seleenin puutosta. Edelleen vuosina 1995 ja 1996 kahdenkymmenen eteläpohjalaisen kunnan maidonkeräilyreitit kuudessa kunnassa maidon seleenipitoisuus oli noin 25 % alhaisempi kuin muissa kunnissa (Kiviniemi 2000). Kolmen erikseen analysoidun ilmajokelaisen tilan maidon seleenipitoisuudet olivat vuonna 1995 alemmat kuin keskimääräinen maitojen seleenipitoisuus kunnassa. Myös tilojen rehujen seleenipitoisuudet olivat tutkimusvuosina selkeästi valtakunnan keskiarvoja alhaisemmat.

Seleenipitoisuus näyttäisi olevan alhainen niissä kunnissa, jotka sijaitsevat pääosin lähempänä merenpintaa kuin muut kunnat. Maatalousoppilaitoksen ja muidenkin Kiviniemen tutkimuksen ilmajokisten tilojen pellot sijaitsevat korkeintaan 47 m merenpinnan yläpuolella. Alueen pohjamaalle on tyypillistä runsas Litorinamerivaiheesta johtuva happamuus. Ilmajoen koulutilalla, kuten muuallakin vastaavilla alueilla, on tehty säättösalaajituksia ympäristönsuojelullisin ja pellon vesitaloudellisin perustein. Niiden vaikutuksia seleenilannoituksen tehoon ei ole selvitetty. Säättösalaajitusta on erityisym-

päristötuen ojitusmuotona toteutettu jo yli 34 000 ha alalla, josta noin 8 100 ha on Etelä-Pohjanmaan, 14 500 ha Pohjanmaan ja 8 500 ha Pohjois-Pohjanmaan maakunnissa (Maatalouden ympäristötuen seurantaryhmä 2003). Menetelmä soveltuu tasaisille hieta-, hiekka- ja urpasavimaille. Tavoitteena on vähentää pelloilta tulevia ravinnevalumia ja happamilta sulfaattimailla tulevia happamia valumia.

Säättösalaajituksesta huomattava osa on sulfaattimailla. Erviö (1991a) on todennut laboratorioskokeissa kalkitsemattomilla mailla haihdutuksen nostavan pinnan sulfaattipitoisuutta jopa kahdeksankertaiseksi ja kalkituilla mailla noin kaksinkertaiseksi. Huuhteluvesi puolestaan uutti ravinteita (Erviö 1991b). Siemenperunakeskuksen, Pohjois-Pohjanmaan ja Etelä-Pohjanmaan tutkimusasemilla rikkipitoisuudet ovat selvästi muita tutkimusasemia korkeammat (Sippola ym. 2001). Samoista kohdista otettujen maanäytteiden rikkipitoisuus oli Siemenperunakeskuksen ja Pohjois-Pohjanmaan tutkimusaseman peltolohkoilla vuonna 1997 moninkertainen verrattuna vuoden 1992 maanäytteiden rikkipitoisuuksiin ja toisaalta Etelä-Pohjanmaan tutkimusaseman erällä pelloilla rikkipitoisuudet olivat alentuneet huomattavasti. Tutkimusasemat sijaitsevat happamilla sulfaattimailla, joilla rikkisuoloja siirtyy kuivina kausina kapillaarisen vedennousun mukana muokkauserrokseen. Ylärinta (1983d) on todennut runsaan sulfaattilisäyksen laskevan Italian raiheinän seleeninottoa ja kevätsadon seleenipitoisuutta jopa neljännekseen.

Vallitsevat liikkuvat epäorgaaniset seleenin olomuodot ovat selenaatti ilmvissa alkali- maissa ja seleeniitti happamissa pelkistävässä maissa, jotka ovat tyypillisiä humideilla alueilla. Veden kyllästämällä happamilla mailla seleeni voi pelkistyä aina selenidiksi saakka (Haygarth 1994). Siksi on perusteltua selvittää, vaikuttavatko sulfaattimaa, säättösalaajitus ja säätekijät kasvien seleenin ottoon.

Tämän työn kirjallisuusosassa tarkastellaan sulfaattimaita ja niiden ominaisuuksia sekä seleeniä ja sen kiertoon vaikuttavia tekijöitä. Kokeellisessa osassa tarkastellaan sääteki- jöitä, seleeniä ja rikkiä sulfaattimailla ja säättösalaajitetuilla alueilla. Tutkimusosassa pyritään selvittämään, mistä koepaikkojen sadon seleenipitoisuuserot johtuvat. Tutki- musosa muodostuu kahdesta aineistosta. Vuosivaihtelua tarkastellaan neljältä erilaiselta sulfaattimaalta vuosina 1998–2003 kerätystä aineistosta. Kasvukaudella 2006 tutkimus- alueisiin lisättiin kaksi karkeaa kivennäismaata.

2 SULFAATTIMAAT

Hapan sulfaattimaa (acid sulfate soils, ASS) on maa, joka sisältää sulfideja tai on muodostunut sulfidien hapettumisen seurauksena. Hapan sulfaattimaa on yleisnimi raudan sulfideja sisältäville maille. Sulfidin altistuminen hapelle joko kuivatuksen tai maankoamoamisen seurauksena johtaa rikkihapon muodostumiseen. Sulfaattimaa-käsite pitää sisällään sekä potentiaalisen että todellisen happaman sulfaattimaan.

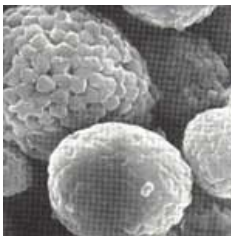
Todellinen hapan sulfaattimaa (actual acid sulphate soils, AASS) on maa, jossa on sulfidien hapettumisen seurauksena syntynyt hapan horisontti tai happamia kerroksia. Hapettumisen yhteydessä syntyy vety-ioneja yli sedimentin neutralointikyvyn, mikä johtaa pH:n laskuun alle 4:ään maan hapetuessa kuivana kautena. Todelliset happamat sulfaattimaat voidaan usein tunnistaa keltaisten jarosiittitaplien ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) tai jarosiittipintojen perusteella.

Potentiaalisesti happamat sulfaattimaat (Potential acid sulphate soils, PASS) ovat pohjaveden pinnan alapuolella olevia maita, jotka sisältävät sulfidia, joka ei ole hapettunut. Häiriintymättömässä tilassa näiden maiden pH on 4 tai korkeampi, jopa neutraali tai hieman alkalinen. Hapettuessaan ne happamoituvat ja muodostavat ympäristöriskin.

Siirtymäkerros on maahorisontti, jossa pohjaveden laskusta johtuen hapettumis- ja happamoitumisprosessi on käynnissä. Sulfaattimaahorisontin yläosasta sulfidi on hapettunut ja syvemmät kerrokset, jotka ovat veden kyllästämiä, sisältävät hapettumatonta sulfidia.

Yleisin happamien sulfaattimaiden rautasulfidi on pyriitti (FeS_2) trooppisilla ja arideilla alueilla. Humideilla alueilla, kuten Suomessa ja Ruotsissa, yleisin muoto on kuitenkin rautamonosulfidi (FeS). Joutuessaan tekemisiin hapen kanssa kyseiset maat tuottavat rikkihappoa ja samalla niistä vapautuu rautaa, alumiinia ja raskasmetalleja. Tämä hapen, raudan, alumiinin ja raskasmetallien seos voi aiheuttaa vahinkoja ympäristölle, maa- ja vesirakenteille ja jopa terveydelle.

Pyriitti (FeS_2) esiintyy happamissa sulfaattimaissa ”frambidisena” pyriittinä. Nimi tulee ranskankielisestä sanasta vadelma, koska kiteet ovat asettuneet vadelman muotoon (Kuva 1). Pyriitin ominaispinta-ala on hyvin suuri, ja siksi sen reaktio on erittäin nopea sen joutuessa tekemisiin hapen kanssa. Kaivosmineraalien pyriitti reagoi hapen kanssa paljon hitaammin kuin sulfaattimaan pyriitti.



Kuva 1. Pyriittikide on yleensä paljaalle silmälle näkymätön, muodoltaan vadelmamainen. Sen reaktiot hapen kanssa ovat nopeita. (Dent 1986, <http://www.nrm.qld.gov.au/land/ass>)

Sulfaattimaat ovat muodostuneet, kun merivesi tai sulfaattipitoiset vedet ovat sekoittuneet raudan oksideja sisältävien maasedimenttien ja orgaanisen aineksen kanssa veden peittämissä, hapettomissa olosuhteissa (Dent 1986). Kyseiset olosuhteet ovat ihanteellisia sulfideja muodostavien bakteerien esiintymiselle. Nämä bakteerit auttavat nopeasti reagoivan pyriitin muodostuksessa sulfaattimaissa ($\text{FeS} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}_2$). Olosuhteet ovat lämpimässä näille bakteereille paremmat ja potentiaali muodostaa rautasulfideja kasvaa. Siten trooppisilla alueilla saattaa olla sulfideja enemmän kuin viileämmillä alueilla muodostuneissa sulfaattimaissa.

Kaikki happamet sulfaattimaat eivät ole samanlaisia, vaan ne reagoivat eri tavoin eri toimenpiteisiin, lisäksi niillä esiintyvät ongelmat ovat vakavuusasteeltaan ja luonteeltaan erilaisia (Dent 1986). Happamia sulfaattimaita esiintyy yleisimmin savimailla, mutta niitä on myös turve- ja hietamailla (Dent 1986).

2.1 Sulfaattimaatutkimus Suomessa

Suomen suoviljelysyhdistys aloitti jo vuonna 1910 Ilmajoella, silloisella Etelä-Pohjanmaan koeasemalla, vertailukokeet turvekerroksen alla olevan ja puronvarren tulasaven käyttökelpoisuudesta maanparannusaineina. Oli havaittu, että rikkirauta oli vahingollista ja toisaalta kalkituksella sen haittavaikutusta voitiin estää (Suoviljelysyhdistys 1913). Niiden ja myöhempien tutkimusten (Kivinen 1938, 1939, 1944, Purokoski 1956, 1958, 1959) perusteella annetut keskeisimmät viljelyohjeet olivat riittävän syvä (noin 60 cm) paikalliskuivatus ja peruskuivatus, joilla estetään pohjaveden kohoaminen ja rikin sekä alumiinin suolojen nousu pintaan. Kivinen (1938) kuvaili liejumaiden reaktion pohjaveden alapuolella olevan neutraali tai lievästi emäksinen ja kuivatuskerroksessa voimakkaan hapan. Liejusavimaissa C/N-suhde on alhainen, ominaispaino on pieni, kuivuessaan maa kutistuu voimakkaasti ja siihen muodostuu pysyviä halkeamia. Kun maassa on rikkiä runsaasti vesiliukoisessa muodossa, saattavat pitkät poutajaksot aikaansaada suolojen nousemisen pintaan ja muodostaa sulfaatti- eli alunamaannoksen. Alunasuola ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$) esiintyy kuivuvan maan pinnalla vaaleana suolana, joka on härmä- tai tuhkaista ja siksi siitä on käytetty myös tuhkaama-nimitystä (Kivinen 1944). Pintaan kapillaarisesti nouseva vesi kuljettaa mukanaan vesiliukoisia suoloja, jotka sateiden ja sulamisvesien yhteydessä voivat huuhtoutua alueelta. Turvekerros saattaa estää veden nousun ja maannoksen muodostuksen (Kivinen 1944).

Viimeisen 20 vuoden ajan happamien sulfaattimaiden tutkimus Suomessa on kohdistunut runsaiden kalakuolemien motivoimana lähinnä sulfaattimaiden ympäristövaikutuksiin. Tutkimus- ja kehitystyö voidaan jakaa seuraaviin 11 luokkaan:

1. Maaperän kuivatukseen, vedenlaatuun ja uusiin menetelmiin liittyvät selvitykset (Palko ym. 1985, Palko & Saari 1987, Palko & Myllymaa 1987, Palko ym. 1987, Palko 1988, 1994, Palko ym. 1988, Bärlund ym. 2002a, Bärlund ym. 2002b, Joukainen & Yli-Halla 2003, Bärlund ym. 2004, Åström ym. 2007)
2. Sulfaattimailla esiintyvien kasveille haitallisten metallien määritykset (Palko 1986, Yli-Halla & Palko 1987)
3. Kemialliset uuttosarjat kyntökerroksesta (Palko & Yli-Halla 1988) ja pohjamaasta (Åström 1998a, b)
4. Kalkitustarveselvitykset (Björkqvist & Weppling 1987, Weppling 1993, Palko & Weppling 1994),

5. Hapetuskokeet laboratoriossa (Hartikainen & Yli-Halla 1986, Åström & Björklund 1997, Åström 1998c),
6. Maaperän maannosluokitukset (Yli-Halla 1997, Yli-Halla ym. 1999, Joukainen & Yli-Halla 2003)
7. Mallien kehitystyö (Palko & Wepling 1995, Hutka ym. 1996),
8. Makro- ja mikroravinteiden pitoisuuksien määrittäminen eri horisonteista (Erviö & Palko 1984, Österholm & Åström 2002)
9. Erilaiset hydrokemiaaliset tutkimukset (Eden ym. 1999, Åström & Spiro 2000, Åström 1996, 2001a,b, Åström & Björklund 1995, 1996)
10. Sulfaattimailta tulevien vesien hydrobiologisten vaikutusten selvittäminen (Vuori 1995, Kjellman & Hudd 1996).
11. Geofysikaalisten menetelmien kehitystyö sulfaattimaiden kartoitukseen (Bäc 2002).

2.2 Sulfaattimaiden kemialliset reaktiot

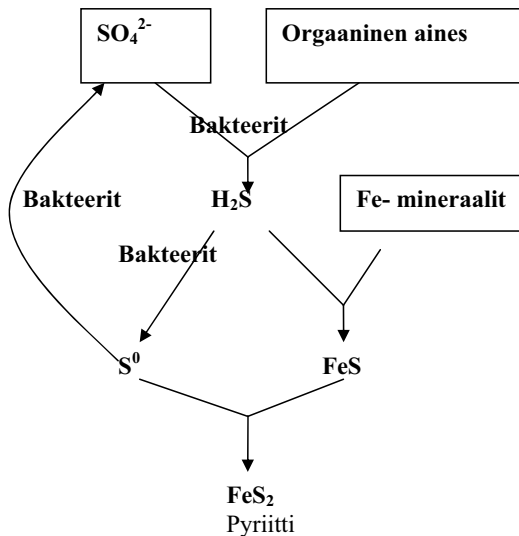
2.2.1 Pelkistyminen

Sulfidin muodostuksen yhteydessä rikki saostuu raudan amorfisina oksideina, kuten hydrotroliittinä, melnikoviittinä, pyriittinä ja markasiittina (Wiklander ym. 1950a, Purkoski 1958, Bloomfield 1972). Hydrotroliitti, FeSH_2O , on amorfinen mikrobien saostama monosulfidiyhdiste. Melnikoviitti, FeS_2 , on geolimäinen siirtymäyhdiste kohti kiteistä pyriittia (Wiklander ym. 1950b). Sitä esiintyy joissain suomalaisissa litonasedimenteissä (Wiklander ym. 1950b).

Sulfaatti (SO_4^{2-}) toimii hapen lähteenä, kun mikrobit hajottavat orgaanista ainetta. Sulfaatti pelkistyy mikrobiologisesti, lähinnä *Desulfovibrio desulfuricans*-bakteerin vaikutuksesta sulfidiksi (S^{2-}) hapettomissa ja neutraaleissa sedimenteissä ja maaperässä (Connell ja Patric 1968). Palko (1994) on kerännyt seuraavat reaktioyhtälöt, joiden kautta rautasulfideja muodostuu.



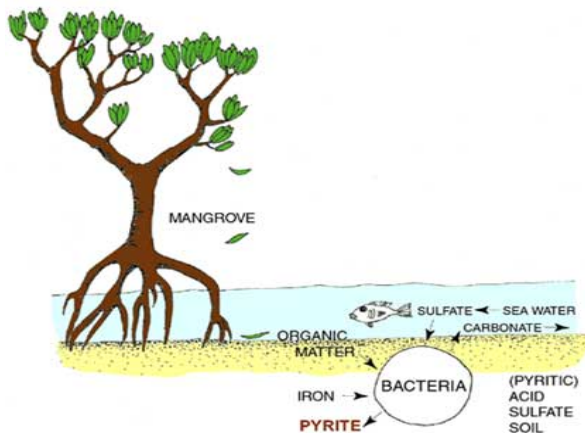
Bernerin (1972) mukaan hapekkaissa vesissä muodostuvan pyriitin määrä riippuu orgaanisen aineksen pitoisuudesta, reagoivan raudan pitoisuudesta ja liuennun sulfaatin pitoisuudesta. Hapettomissa oloissa orgaanisen aineksen kertyminen on runsaampaa, ja rikkivetyä (H_2S) muodostuu pohjavesiin sekä sedimentteihin (Kuvat 2 ja 3). Bakteerit hajottavat orgaanista ainetta ja pelkistävät liuennutta sulfaattia sulfidiksi ja Fe^{3+} - sekä Fe^{2+} -ioneiksi. Pelkistymistä suosivissakin olosuhteissa pyriitin kertyminen on noin prosenttiyksikön verran kertyvästä aineesta (Dent 1986).



Kuva 2. Tärkeimmät sedimenttisen pyriitin muodostumisvaiheet (Berner 1972).

Pyriitti ja monosulfidit ovat sulfaattimaan reaktiivisia yhdisteitä. Beersin (1962) mukaan pyriitin ja muiden pelkistyneiden rikkiyhdisteiden muodostukseen tarvitaan:

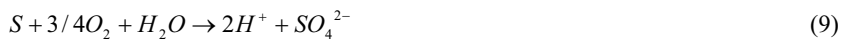
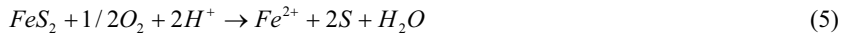
1. Saatavissa olevaa rikkiä (yleensä merivedestä)
2. Hapettomat olot
3. Orgaanista ainesta bakteerien ravinnoksi ja energialähteeksi
4. Reaktiotuotteiden poistuminen (saostuminen ja/tai huuhtoutuminen)
5. Raudan lähde (yleisimmin sedimenteistä)
6. Yli 10°C lämpötila



Kuva 3. Pyriitin muodostuminen Australian trooppisilla alueilla. Rikkiä on yleensä merivedessä, samoin orgaanista ainesta, joka toimii energian lähteenä rikin pelkistyessä. Rautayhdisteitä esiintyy maaperässä. (http://www.nrm.qld.gov.au/land/ass/what_are_ass.html)

2.2.2 Rautasulfidien hapettuminen

Sulfidit ovat pysyviä vain pelkistyneissä oloissa. Maankohoamisen tai kuivatuksen seurauksena pohjavesi alenee, ja happea tulee sulfidia sisältäviin kerroksiin. Veteen liuennut happi reagoi hitaasti pyriitin kanssa tuottaen ferroioneja (Fe^{2+}) ja alkuainerikkiä (S) (kaava 5). Rikki hapettuu hapen vaikutuksesta edelleen hitaasti sulfaatiksi, mutta autotrofiset bakteerit voivat katalysoida hapettumista (9). Kun pH on laskenut hapettuvassa kerroksessa alle 4, liukenee Fe^{3+} -ioni johtaen nopeaan pyriitin hapettumiseen (7). Kaksiarvoinen ferrorauta (Fe^{2+}) hapettuu *Thiobacillus ferrooxidans*'in toimiessa katalyyttinä kolmiarvoiseksi (Fe^{3+}) ferri-ioniksi (6). Optimi pH *Ferrooxidans*'in kasvulle on 2,0–3,5, ylärajan ollessa 4,0 (Bloomfield 1972). Kun reaktiot (5) ja (9) ovat laskeneet pH:ta riittävästi, että bakteerit voivat toimia, käynnistyy reaktioiden (6) ja (7) sykli. Pyriitin nopea hapettuminen puolestaan takaa Fe^{2+} :n riittävyyden bakteerien kasvulle. Rautamonosulfidin (FeS) hapettuminen rautahydroksideiksi ja alkuainerikiksi on hapen ja kosteuden läsnä ollessa tapahtuva nopea puhtaasti kemiallinen reaktio (8). Alkuainerikki voi hapettua edelleen sulfaatiksi useiden autotrofisten bakteerien katalysoimana (9).

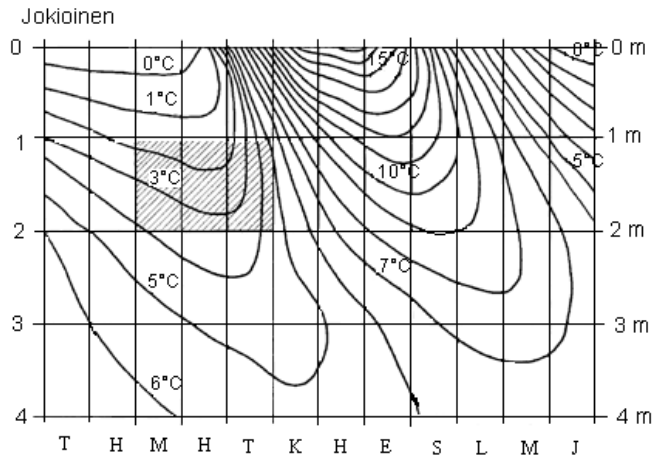


Biologinen hapettuminen on sulfidin hapettumisen rajoittavin kohta, kun maaperässä on tarpeeksi kosteutta ja happea rikkibakteereille. Lämpötila rajoittaa myös bakteeritoimintaa. Sulfideja hapettuu 3°C ja 13°C lämpötiloissa 20 % ja 60 % verrattaessa hapettumiseen 20°C lämpötilassa (Rasmussen 1961). Palko ym. (1985) arvelevat sulfidikerroksen hapettuvan lyhyenä ajanjaksona kesä–elokuussa. Palko & Weppling (1994) ovat mallintaneet sulfidin hapettumista. He olettavat pohjaveden nousun ja roudan katkaisevan prosessin syys–toukokuun väliseksi ajaksi.

Heterogeenisessä maassa vesi kulkee erikokoisissa huokosissa ja halkeamissa erilaisella nopeudella jättäen väliin murusia, joissa on ilmataskuja, joissa reaktiot voivat jatkua joitain aikoja. Lämpötila routakerroksen alapuolella on lämmön hitaan johtumisen vuoksi korkeimmillaan talvella. Myös hapettuminen on talvella runsainta kyseisissä kerroksissa. Syksyllä maan routaantuminen johtaa maan kuivumiseen veden liikkeessä kapillaarisesti kohti jäätymisvyöhykettä. Kuivina syksyinä pohjavesi laskee voimakkaasti, kun sen sijaan märkinä syksyinä jään muodostukseen riittää pintakerroksen vesi. Kapillaarinen veden nousu talvella tuo massavirtauksen ja diffuusion myötä mukanaan pintaan myös veteen liuenneita suoloja. Suolapitoisuus konsentroituu makean veden jäätyessä suoloista helpommin. Kevään sulanta- ja sadantaolosuhteet vaikuttavat siihen, missä määrin suolat nousevat pintaan, jäävät juuristovyöhykkeeseen tai poistuvat valunnan mukana.

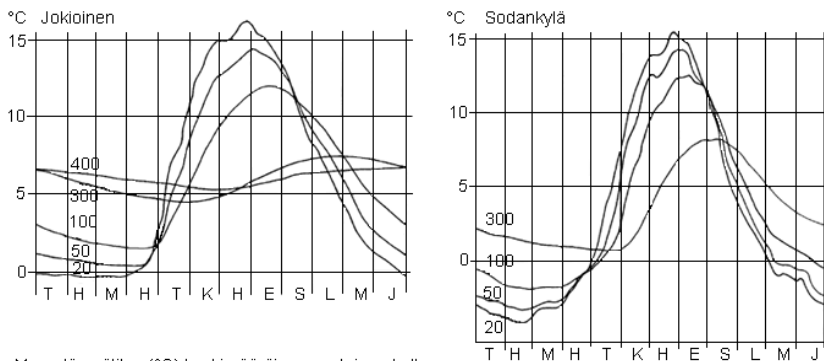
Lämmön johtuessa maaperän syvempiin kerroksiin tapahtuu vaimenemista ja viivästyistä (Kuvat 4 ja 5). Maaperän lämpötila on Jokiosissa kolmen metrin syvyydessä joulu–tammikuussa noin 7°C ja alimmillaan touko–kesäkuussa noin 4°C. Kolmen met-

rin syvyydellä lämpötila on melko vakaa. Pintamaassa, 20 cm syvyydellä, lämpötila nousee kesällä jopa 16°C ja on joulukuun puolivälistä aina huhtikuun puoliväliin saakka noin -0,5 °C. Vastaavasti vielä yhden metrin syvyydellä talvikautena maan lämpötila on noin 2°C nousten korkeimmillaan elokuulla lähelle 12°C asteen lämpötilaa (Suomen kartasto 1987). Hidat rautayhdisteiden hapettuminen on mahdollinen osassa pohjamaata läpi vuoden. Maaperässä tapahtuvien reaktioiden volyymi on myös riippuvainen pohjaveden ja pelkistyneen kerroksen syvyydestä.



Maan lämpötilan (°C) keskimääräinen vuotuinen kulku Jokioisissa (1957...1970) (Ilmatieteen laitos, 1979). Havaintopiste sijaitsee pellolla.

Kuva 4. Maaperän syvemmissä kerroksissa lämpötilamaksimi saavutetaan pintamaata myöhemmin (Ilmatieteenlaitos 1979)

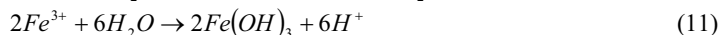
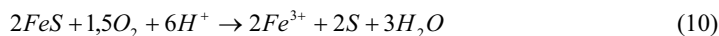


Maan lämpötilan (°C) keskimääräinen vuotuinen kulku eri syvyyksissä Jokioisissa (1957...1970) ja Sodankylässä (1964...1970) (Ilmatieteen laitos, 1979).

Kuva 5. Lämmön johtumisessa maaperässä on havaittavissa vaimeneminen ja viivästyminen, joten pohjamaassa lämpötilavaihtelu on vähäisempää kuin pintamaassa (Ilmatieteenlaitos 1979).

Pyriitin hapettuminen on nopea verrattuna monosulfidin hapettumiseen, joten se laskee pH:ta välittömästi. Reaktiot 8 ja 9 voidaan kuvata myös toisella tavalla: Monosulfidimailloilla (FeS) tapahtuu kaksi reaktiota, joista ensimmäisessä (10) protoneja käytetään

joten potentiaalinen happamuus sitoutuu alkuainerikkiin ja toisessa (11) protoneja vapautuu. Palko & Myllymaa (1987) keräsivät seuraavat sulfidien hapettumisyhtälöt 10–12.



Protonien vapautuminen rikistä puolestaan on hidas mikrobiologinen prosessi, joka on riippuvainen lämpötilasta, happamuudesta ja kosteudesta (12).



Kaikkein pelkistyskykyisin bakteeri on *Thiobacillus ferrooxidans*. Suomessa tärkein rajoittava tekijä sekä kemialliselle että mikrobiologiselle hapettumiselle on oletettavasti alhainen lämpötila (Palko & Myllymaa 1987).

Sulfaattimaan hapettumisen alkuvaiheessa huuhtoutuu veden mukana sulfaatin lisäksi runsaasti liukoisen alumiinin (Al^{3+}) maahiukkasten pinnoilta syrjäyttämiä maa-alkalimetalleja (Mg^{2+})- ja (Ca^{2+})-ioneja, jotka puskuroivat ja hidastavat pH:n laskua. Myöhemmässä vaiheessa myös veden pH laskee ja sen alumiinipitoisuus kasvaa (Palko ym. 1985, Hartikainen & Yli-Halla 1986).

Liukoisten metallien määrä valumavesissä ja happamuusvaikutus kevätvalunnassa on suurempi kuin syysvalunnassa. Vanhan käsityksen mukaan päästöjen on yleensä arveltu olevan lähtöisin kesän aikana pintakerroksiin nousseista suoiloista. Lisäksi on arveltu, että roudan sulaminen pystyy tehokkaammin huuhtomaan happamia kationeja maan pintakerroksista kuin syksyn sadanta ja lumen sulaminen (Palko & Myllymaa 1987).

2.3 Happamat sulfaattimaat Suomessa ja niiden luokittelu

2.3.1 Suomalaisten sulfaattimaiden ominaisuuksista

Purokosken (1958) mukaan 60–70 % rikistä Suomen sulfaattimaiden pelkistyneessä kerroksessa on sulfidimuodossa. Etelä-Pohjanmaalla tästä 2/3 on monosulfideina (FeS) ja 1/3 pyriittinä (FeS_2) (Palko ym.1985). Pelkästään pyriittiä sisältävät maat ovat tumman harmaita. Jo pieni monosulfidimäärä maassa antaa sille tyypillisen mustan värin. Myös Geogalan (1980) mukaan Pohjanlahden sulfaattimaat sekä Ruotsin että Suomen puolella sisältävät pyriitin lisäksi amorfisia FeS-yhdisteitä. Suomessa maalajia kutsutaan kansankielessä pikleeriksi tai pikileeriksi (Aaltonen ym. 1949).

Suomen ja Ruotsin sulfaattisedimentit ovat muodostuneet Litorinameren aikaan 5000–10000 vuotta ennen ajanlasku alkua. Niiden sulfaattipitoisuus vaihtelee pelkistyneissä kerroksissa 0,1–3,0 % (Purokoski 1958, Palko ym. 1985). Åström (1997) toteaa eräiden Pohjanmaan rannikon sulfaattimaiden pelkistyneen potentiaalisesti happaman sulfaattimaan siirtymäkerroksen rikkipitoisuuden olevan 0,6–2,1 % ja happaman sulfaattimaan selvästi alhaisempi, 0,04–0,46 %. Hiilen jakaantuminen pystysuunnassa on Åströmin

(1997) mukaan epätasaista, eikä hiili ilmeisesti ole juurikaan hapettunut tai siirtynyt happamissa sulfaattimaissa. Åströmin (1997) mukaan raudan huuhtoutuminen on ollut vähäistä, koska kuningasveten liukenevana sitä esiintyy kaikissa kolmessa horisontissa saman verran.

Orgaaninen aines sisältää yleensä 0,5–1 % rikkiä, josta pääosa on heikosti hapettuvassa muodossa. Monissa merien ja murtovesien rantasedimenteissä orgaanisen aineksen pitoisuus on alhainen (2–10 %), ja siksi sen sisältämästä rikistä voi muodostua vain muutama kymmenesosa prosenttia maaperän rautasulfaattien määrästä. Pääasiallisin rikin lähde sulfaattimaiden muodostukselle on merivesi (Beers 1962).

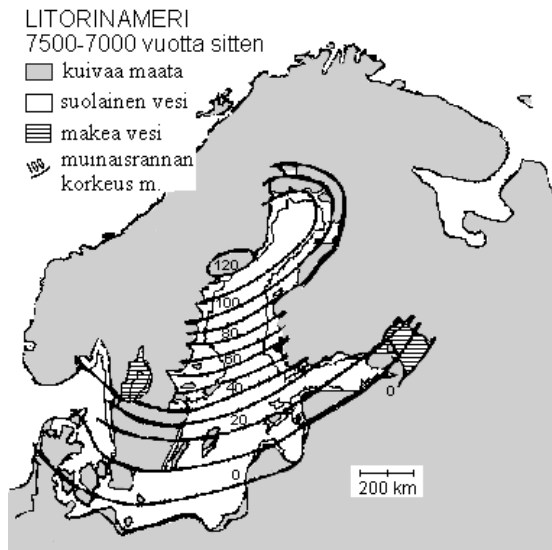
Länsi-Suomen rannikkoalueen vesien rikkipitoisuus on alueella olevien suhteellisen helposti rapautuvien rikkipitoisten mineraalien vuoksi ollut korkea. Kivisen (1944) mukaan sulfaattimaissa oleva, mm. orgaanisessa aineksessa esiintyvä rikki on alkujaan peräisin pääasia rikkipitoisista geologisista esiintymistä, kuten kiisuesiintymistä (mm. rautasulfidit). Laitakarin (1942) mukaan Pohjanmaalla on erilaisia rikkipitoisia kiisu- ja mustaliuske-esiintymiä. Myös Mäkitie & Lahti (1991) esittelevät Ilmajoelta ja lähialueilta useita paikallisia rikkipitoisia esiintymiä. Ne ovat voineet vaikuttaa erilaisten sulfaattimaa-alueiden syntyyn.

Litorinamerivaiheen alkaessa tapahtui suurin ekologinen muutos jääkauden jälkeen. Lämpimän ilmaston ja suolaisen vedentulon yhteisvaikutuksesta merivesi rehevöityi ja sen biologinen tuotanto kasvoi voimakkaasti. Meren pohjalle alkoi aiempien savien sijasta kertyä liejusavia ja paikoin myös runsaasti eloperäistä ainesta sisältäviä saviliejuja. Litorinakausi voidaan katsoa päättyneen lämpimän kauden päättymiseen n. 2500 vuotta sitten (Suomen kartasto 1990).

Itämerenaltaan alueella happamia sulfaattimaita tavataan taannoinen Litorinamerivaiheen (Kuva 6) ylimmän rannan ja nykyisen rantaviivan välisellä alueella, mutta toisinaan myös Keski- ja Itä-Suomen notkojen soissa esiintyy sulfaattimaita (Kivinen 1944). Purokosken (1959) mukaan pääosa rikkipitoisista maista on Etelä-Suomen rannikkoalueella lieju- ja liejusavimaita, Pohjanmaan rannikolla hietamaiden osuus lisääntyy, jossa määrin sulfaattimaita esiintyy myös turve- ja hiekkamailla. Yleensä sulfaattimaa keskittyy vanhoihin vesijättömaihin mereen laskevien jokien suistoissa. Alueilla, joilla harjut tai moreenikummut ulottuvat nykyiseen merenrantaan asti, sulfaattimaat ovat pienialaisina maaston notkelmissa.

Räisänen & Nikkarinen (2000) selvittivät Savonlinnan Niittyjärvellä notkokohdetta ja sen pohjamaan kallioperän (mustaliuske) vaikutusta sen päällä olevan maaperän (turve ja kivennäismaat) kemiallisiin ominaisuuksiin. Turvepeltojen jankon pH oli keskimäärin alempi kuin kivennäismaiden jankon pH. Varsinkin turvemaiden rikkipitoisuus oli kivennäismaita korkeampi. Pohjamaan rikkipitoisuus turvemaassa oli jopa satakertainen pintamaahan nähden. Myös liukoisien raudan pitoisuudet olivat huomattavan korkeita varsinkin turvemaissa ja pohjamaassa pitoisuus oli jopa kymmenkertainen jankon ja pintamaan pitoisuuteen nähden. Keväällä lumien sulaessa happamuus ulottui muokauskerrokseen saakka. Myöhemmin pintakerroksen kuivuessa osa nousseesta rikistä ja raudasta saostui muokauskerrokseen ja osin myös jankkoon, osa kulkeutui suotoveden mukana jankkoon ja salaajaston kautta edelleen valtaojiin ja vesistöön (Räisänen & Nikkarinen 2000). Niittyjärven turvekerrostumien rauta- ja rikkiyhdisteet olivat lähtöisin alueen kallioperästä, ja ne ovat alkuaineiden geologisessa kiertokulussa rikastuneet

painanteissa oleviin suoturpeisiin ja orgaanispitoisiin liejuihin ja ne aiheuttavat vastaavanlaisia ilmiöitä kuin happamat sulfaattimaat (Räisänen & Nikkarinen 2000). Räisänen & Nikkarisen (2000) mukaan mustaliuskekallioperän päällä olevan turvemaan happamoituminen oli voimakkainta muokkauskerroksen alapuolisessa turvevaltaisessa rauta- ja rikkiyhdisteitä sisältävässä pohjamaassa sen hapettuessa.



Kuva 6. Happamien sulfaattimaiden esiintymisalue on pääsääntöisesti Litorinamerivaiheen rantaviivan alapuolinen alue (Salaojittajan käsikirjasta 1a).

2.3.2 Sulfaattimaiden luokittelu

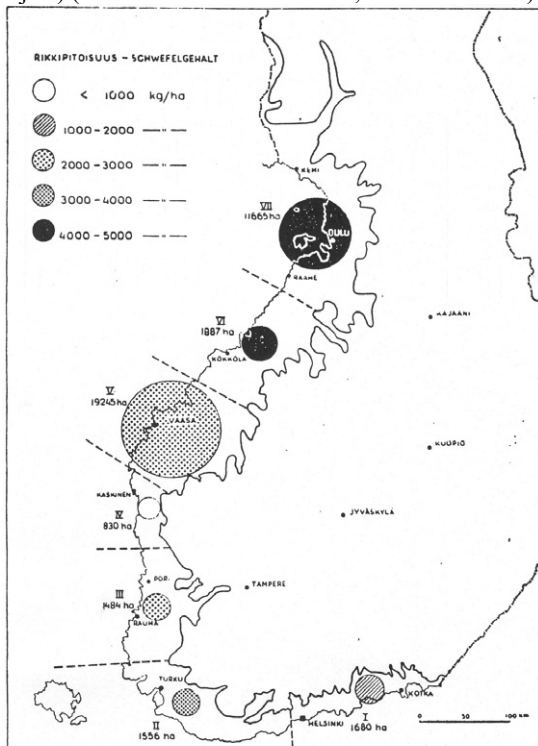
Maassamme on tehty lukuisia sulfaattimaiden kartoituksia. Suomen- ja Pohjanlahden rannikon rikkipitoiset maat kartoitettiin 1950-luvulla Purokosken johdolla (Kuva 7) (Purokoski 1959). Sen jälkeenkin on tehty useita eri selvityksiä. Erviö (1975) ja Palko ym. (1985) luokittelivat maan sulfaattimaaksi, mikäli pohjamaan (noin 40–50 cm syvyydessä) pH oli $< 5,0$ ja maa sisälsi vähintään $100 \text{ mg SO}_4\text{-rikkiä dm}^{-3}$. Puustinen ym. (1994) saivat sulfaattimaiden pinta-alaksi 336 000 ha käyttäessään kriteerinä pelkästään pH 5,0 raja-arvoa rikkipitoisuutta huomioimatta. Pienimpään arvioon päätyivät Yli-Halla (1997) ja Yli-Halla ym. (1999) käyttäen kansainvälisiä sulfaattimaiden luokittelukriteerejä. U.S. Soil Taxonomy -luokittelun mukainen ala olisi 67 000–130 000 ha, ILRI:n (International Institute for Land Reclamation and Improvement) luokittelun mukaan 61 000–130 000 ha ja FAO/Unesco'n luokittelun mukaan 43 000–78 000 ha.

Kansainvälisen luokittelun tavoite on tunnistaa ne maat, jotka tuottavat vesistöihin haitallista happamuutta. Kyseinen luokittelu tehdään vain 150 cm pintakerroksen perusteella. Greve ym. (2000) toteavat kuitenkin, että happamat maat tuottavat ainakin 200 cm syvyyteen saakka vesistöihin haitallista happamuutta. Ilmajoen koekentän tulosten

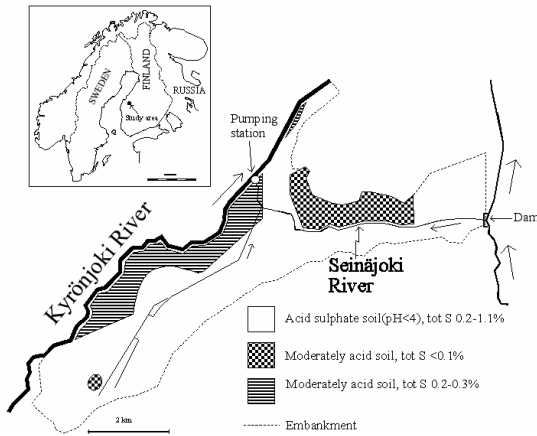
perusteella kapillaarimailla syvyyden voidaan katsoa olevan jopa tätäkin suurempi (Bärlund ym. 2002a, 2002b, 2004, Joukainen & Yli-Halla 2003). Joukaisen & Yli-Hallan (2003) mukaan maannosluokittelun kriteereitä olisi tältä osin muutettava, jotta haitallista happamuutta ja valumia tuottavat tehokkaasti kuivatut maat saataisiin luokitella esille.

2.3.3 Sulfaattimaiden rikkipitoisuuden vaihtelu

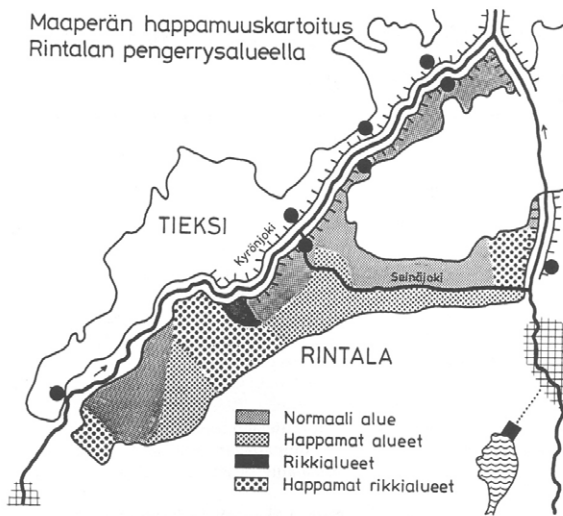
Rikkipitoisuus vaihtelee alueittain (Kuva 7) (Purokoski 1959) ja toisaalta se vaihtelee maaprofiilissa syvyyden mukaan. Tervajoelta tutkitun näytteen rikkipitoisuus vaihteli eri kerroksissa 0,08–1 % (Purokoski 1958). Limingalla Purokoski (1958) totesi Ancylys- ja litorinavaiheen rajapinnassa melkoisia rikkipitoisuuseroja, joiden hän katsoi johtuvan ensiksi merestä kohonneiden alueiden altistumisesta huuhtoutumiselle, jolloin sekä hienoainesta että liukoisia suoloja on huuhtoutunut. Åströmin (1996) ja Åströmin & Björklundin (1997) mukaan rannikon sulfaattimaanäytteiden (n = 317) rikkipitoisuus vaihteli siten, että mediaaniarvo oli 0,54 % ja minimi 0,01 % ja maksimi 1,78 %. Näytteiden hiilipitoisuus vaihteli 0,34–3,95 % mediaanin ollessa 1,37 %. Rikin ja hiilen korrelaatio oli voimakas kuvaten sitä, että sulfaatin pelkistyminen on runsasta kun orgaanista ainesta on runsaasti. Pohjanlahden rannikkoseudulla rikkipitoisuus nousee paikoin jopa >3 %. Rikkipitoisuusvaihteluita esiintyy myös peltoalueiden sisällä (Kuvat 8 ja 9) (Huttu & Koskeniemi 1998, Österholm 1998).



Kuva 7. Rannikkoalueemme happamat sulfaattimaat ja niiden muokkauskerroksen rikkipitoisuus kg/ha (Purokoski 1959).



Kuva 8. Maaperän kokonaisrikkipitoisuuden vaihtelut Ilmajoen Rintalan pengerrysalueen sulfaattimaillo (Österholm ym. 2003, Österholm & Aström 2004).



Kuva 9. Rintalan pengerrysalueen erityyppiset happamuus- ja rikkialueet (Huttu & Koskeniemi 1998).

Åströmin (1995, 1996) mukaan useat mikroalkuaineet ovat sidoksissa pyriittiin. Sohlenius & Öborn (2004) selvittivät ruotsalaisten ja suomalaisten happamien sulfaattimaiden geokemiaa ja hivenaineiden jakaantumista ennen ja jälkeen sulfidin hapettumista. Heidän tutkimisiensa hivenaineiden pitoisuudet eivät olleet sulfaattisavisedimenteissä sen suurempia kuin savissa, joissa ei ollut rautasulfideja. Sen sijaan Cd ja Ni olivat huuhtoutuneet sulfaattimailta verrattaessa saviin, joissa ei ollut rautasulfideja. Sulfaattimaista olivat huuhtoutuneet Cd, Ni, Mn, Co, Zn ja jossain määrin Cu, kun taas Cr ja Fe olivat huuhtoutuneet vain vähän. Ni, Co, Mn, Mo ja Cu olivat osittain sitoutuneet pyriittiin ja

olivat vapautuneet sen hapettua sulfaattimaista. Tärkein syy ravinteiden huuhtoutumiseen sulfaattimaista oli alhainen pH. Sulfaattimaissa Cu, Mo ja Fe olivat sitoutuneena muodostuneisiin oksideihin, mikä vähensi niiden huuhtoutumista. Sulfaattimaissa alkuaineet voivat liikkua nopeasti halkeamissa pohjaveteen, jonka helposti liukenevien alkuaineiden pitoisuus oli kohonnut. Liejusavet ovat kerrostuneet hapellisiin merenpohjiin, ja rautasulfidit ovat muodostuneet sedimenteissä kerrostumisen jälkeen (Sohlenius & Öborn 2004). Sohleniuksen & Öbornin (2004) mukaan happaman sulfaattimaan hapettuneen pintakerroksen, siirtymäkerroksen ja pelkistyneen pohjamaan rikistä pieni osa muodostui FeS-rikistä (1,4 %, 1,3 % ja 2,2 %). FeS-rikki analysoitiin haihtuvana happamana sulfaattina ja pyritti laskettiin kokonaisrikin ja sen erotuksena. Kuivattamattomalla alueella pintakerrosten (7–11 cm ja 11–15 cm suomaalla) rikistä 12–17 % oli FeS-muodossa. Kyseisten kahden näytteen kokonaisrikkipitoisuus oli 0,12 % ja 0,15 % ja alla olevan kerroksen rikkipitoisuus oli n. 1 % ja siinä oli vähemmän happamia haihtuvia rikkiyhdisteitä. Pelkistyneessä kerroksessa raudan ja rikin korrelaatio oli suuri, ja vähintään 70 % rikistä on lähtöisin pyriitistä. Pyriitti oli tärkein rikkipitoinen yhdiste kyseisissä kerroksissa (Sohleniuksen & Öbornin 2004)

Wallace ym. (2004) tutkivat Australiassa lukuisten eri alkuaineiden sitoutumismuotoja happamilla sulfaattimailla perättäisten uuttojen menetelmällä. He erottivat seuraavat kuusi fraktiota: (1) vesiliukoiset, (2) vaihtuvat ja pidättyneet, (3) orgaaniseen ainekseen sitoutuneet, (4) amorfisten Mn- ja Fe-oksidiin sitomat, (5) kiteytyneiden Fe-oksidiin sitomat sekä (6) pyriittiin sitoutuneet. Suurin osa mikrometalleista oli fraktioissa 5 (16,5 %) ja 3 (21,3 %). Fe-oksidiin ja orgaanisen aineen tiedetään sitovan metalleja, jotka vapautuvat alhaisessa pH:ssa. Wallace ym. (2004) mukaan eniten metalleja vapautui vaiheessa 6 (43,3 %) mikä kuvaa sitä, että pyriitti voi olla merkittävä metallien varastopaikka (myös sinkkivälke, lyijyhohde ja silikaatit voivat olla merkittäviä metallien lähteitä). Seleenä oli runsaasti sitoutuneena kolmeen fraktioon (3, 5 ja 6): orgaaniseen ainekseen, kiteytyneisiin Fe-oksidiin ja pyriittiin ja pienemmässä määrin amorfisiin Fe- ja Mg-oksidiin sitoutuneena (Wallace ym. 2004.) Kahdessa ensimmäisessä fraktiossa he eivät raportoi seleeniä olevan. Muun muassa natriumiin kertyi maan pintakerrokseen liukoisten aineiden liikkeessa evaporaation ja transpiraation seurauksena (Wallace ym. 2004).

Palkon (1998) ja Palkon & Wepplingin (1994) mukaan kuivatustapa vaikuttaa sulfaattimaiden ominaisuuksiin. Avo-ojitetuilla pelloilla rapautuessaan silikaattimineraalit neutralisoivat osittain sulfidin hapettumisesta johtuvan happamoitumisen. Maanesteseen vapautuu prosessissa kuitenkin runsaasti kolmiarvoista alumiinia. Alumiini-ionit kulkeutuvat kapillaarisesti pintaan, jossa ne hydrolysoituvat saavuttaessaan korkeamman pH:n omaavan pintamaan. Hydrolysoituvan Al^{3+} :n vesikehästä vapautuu vetiyoneja, jotka kuluttavat nopeasti kalkitusta. Salaojitetuilta pelloilta vapautunut happamuus poistuu Palkon & Wepplingin (1994) mukaan lähinnä Fe^{2+} -ioneina salaojista tulevan valuntaveden mukana.

Sen (1986) selvitti 0,5 x 2 m koelalta Hollannista otetun 70 cm korkean maaprofiilin ominaisuuksia ja evaporaation aiheuttamia muutoksia haihdutuskokeessa kahdella eri pohjavesisyvyydellä. Pieneltä alueelta otetut profiilinäytteet poikkesivat merkittävästi toisistaan. Osalla maaprofiileista oli pinnassa turvekerros, joka vähensi haihdutusta noin 50 %. Osassa näytteestä oli puolestaan jarosiitin verhoama halkeama, niissä kohdissa pH oli alhaisempi, mutta vähemmän liukenevaa happamuutta kuin koejäsenissä, joissa halkeamia ei ollut. Tämä johtui ilmeisemmin koetta edeltäneen ajan hyvästä hapen ja

veden kulkeutumisesta kyseisessä kohdassa. Haihdunnan lisääntyessä happamuus kohosi ja kokonaishappamuuden maksimikohta siirtyi ylöspäin. Samoin kohosi myös ei-happamien kationien konsentraatio. Pohjaveden laskiessa pyriittikerroksen pinnan alapuolelle hapetusolot paranivat ja sen seurauksena happamuus lisääntyi. Liukoisien happamuuden huippuarvot olivat pohjaveden ollessa 65 cm syvällä suuremmat kuin 40 cm:n pohjavesisyvytydellä.

Australialaisilla sokeriruokoviljelmillä kapillaarinen vedennousu ja diffuusio (jo yhden metrin etäisyydellä ojasta) aiheuttavat pintakerroksen korkean sulfaattipitoisuuden ja pH:n laskun. Ilmeisesti pohjavedenpinnan ollessa alhaalla mekanismi kuljettaa pääosan hapettumistuotteista kosteusgradientin potentiaalın suuntaisesti pintaan (Kinsela & Melvilille 2004). Kinselan & Melvilillen (2004) mukaa sateen seurauksena alaspäin valuvien liukenevien ionien kulkeutuminen saattaa kääntyä sateen jälkeisen pohjavedenpinnan nousun seurauksena ylöspäin suuntautuvaksi nettokulkeutumaksi ja mahdolliseksi pinta- ja pintakerrosvalunnaksi. Australian rannikon tulvamailla on spatiaalisen vaihtelun ja kasvuttomien sulfaattilaikkujen syntymisen syiksi arvioitu mm. seuraavia tekijöitä (Rosicky ym. 2004a): pinnan palaminen, tulva, tulvaeroosio, pintamaan poisto, pintamaan pyritin hapettuminen, suolaveden tulviminen makeanveden altaalle, muutokset kasvuston hoidossa, ajo viljelykoneilla ja ylilaidunnus. Ne ovat johtaneet kasvuston häviämisen ja sitten kapillaarisen vedennousun myötä liukoisien sulfaatin ja raudan nousemiseen pintaan alla olevan pyritin hapettuessa. Kasvillisuuden omaavat paikat olivat laikkupaikkoihin verrattuna muilta ominaisuuksiltaan samanlaiset (Rosicky ym. 2004b).

3 SELEENI

3.1 Seleeni ja sen muodot

Seleeni (Se) kuuluu alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä ryhmään 6B. Sen löysi ruotsalainen Johns Jacob Berzelius v. 1817 rikkikaivoksen rikkimineraalien seuralaisena. Seleeni kuuluu jaksoon 4 ja se sijoittuu siinä arseenin ja bromin väliin. Seleenin järjestysluku on 34 ja atomipaino on 78,96. Muita saman ryhmän alkuaineita ovat happi järjestysnumerolla 8 ja rikki, järjestysnumero 16. Seleenillä ja rikillä onkin useita yhtäläisiä hapetuslukuja, isomeerisiä muotoja ja useita samankaltaisia epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä. Alkuaineena seleeni esiintyy joko harmaan metallisena muotona tai mustana lasimaisena muotona.

Seleenin atomikoko on samanlainen kuin rikin (0,198 nm): Se^{2+} -ionin säde on 0,05 nm, joka on hieman suurempi kuin S^{2+} -ionin 0,037 nm säde (Terry ym. 2000). Seleenin ja rikin sidosenergia, ionisaatiopotentiaali ja elektroniaffiniteetti ovat myös lähellä toisiaan. Seleeni voikin korvata rikkiä sekä orgaanisissa että epäorgaanisissa yhdisteissä. Johtuen lukuisista hapetusasteista (-II, 0, II, IV ja VI) kumpikin voi toimia sekä voimakkaana elektronin luovuttajana tai vastaanottajana, mikä tekee niistä ihanteellisia biologisesti aktiivisiin systeemeihin. Seleeni reagoi helposti metallien kanssa ja sitä esiintyy yli 50 mineraalissa. Maankuoressa seleeni ja rikki esiintyvät kiinteästi toistensa yhteydessä. Hapellisissa olosuhteissa maan pintakerroksissa niiden geokemialliset reaktiot poikkeavat toisistaan. Pääsyy siihen on se, että rikki hapettuu helposti liukoisik-

si liikkuviksi sulfaateiksi, kun taas seleeni tarvitsee voimakkaasti hapettavat olosuhteet muodostaakseen liukoisia selenaatteja. Maankuoressa seleeniä on 0,05–0,09 mg/kg, joka on noin 1/6000 kokonaisrikin määrästä. Maailmanlaajuisesti seleenipitoisuus on tulivuorten purkauksissa syntyneissä magmakivissä 0,01–7,0 mg/kg, 0,1–6,5 mg/kg metamorfisissa kivilajeissa ja 0,01–7,0 mg/kg sedimenttikivilajeissa (WHO 1987).

Seleenin muodot ja esiintyminen on koottu taulukkoon 1. Möllerin (2004) mukaan seleenin analogia rikin kanssa on seuraava:

sulfaatti/selenaatti
sulfiitti/seleniitti
sulfidi/selenidi
S(0)/Se(0)
orgaaniset yhdisteet

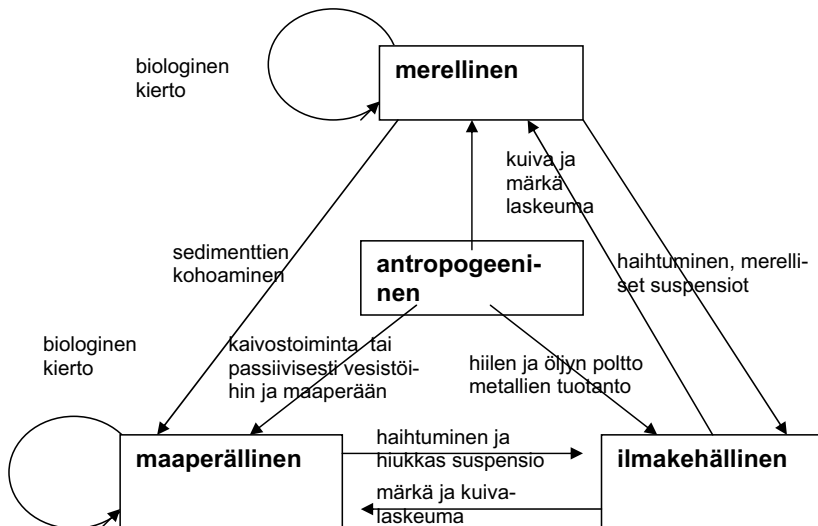
Taulukko 1. Seleenin muodot ja esiintyminen (Haygarth 1994, Möller 2004).

NIMI NAME	(hapetusluku)	MUOTO	ESIINTYMINEN
Selenidi Selenide	(-II)	Se^{2-}	Pelkistävissä olosuhteissa. Muodostaa metalliyhdisteitä; voimakkaasti liikkumaton
Dimetyyliselenidi Dimethylselenide (DMSe)		$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	Maaperän bakteereiden ja sienien tuottama kaasu
Dimetyylidiselenidi Dimethyldiselenide (DMdSe)		$(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$	Kasvien tuottama seleenikaasu.
Dimetyyliseleenidioksidi Dimethylselenone		$(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$	Haihtuva aineenvaihdunnan tuote, muodostuneet DMSe:n pelkistyessä
Seleenivety Hydrogen selenidi		H_2Se	Kaasu, epästabili kosteassa ilmassa, hapettuu vedessä Se^0 :ksi
Seleeniaminohapot Seleno-amino acids			Seleenimetioniini, Se-kyteini, Se-metyyli-seleenikysteini, Se-kystationi
Alkuaineseleeni Elemental Selenium	(0)	Se^0	Pysyvä pelkistävissä olosuhteissa; veteen liukenematon ja hapettuu ja pelkistyy hitaasti
Seleniitti Selenite	(+IV)	SeO_3^{2-}	Liukoinen muoto, yleinen lievästi hapettavissa oloissa: esim. maaperässä ja ilman partikkeleissa. Voimakkaasti pidättyneenä raudan yhdisteisiin $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Trimetylselenium Trimethylselenonium		$(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$	Merkittävä virtsa-aineenvaihdunnan yhdiste, joka sitoutuu tai haihtuu kasvien ulottumattomiin
Seleenihapoke Selenous acid		H_2SeO_3 HSeO_3^-	Yleinen maaperässä, mikrobit pelkistävät happamissa oloissa. Sitoutuneena raudan ja alumiinin oksideissa ja amorfisissa hydroksideissa
Seleenidioksidi Selenium dioxide		SeO_2	Muodostuu fossiilisten polttoaineiden tuotteena ja liukenee veteen tuottaen seleenihapoketta
Selenaatti Selenate	(+VI)	SeO_4^{2-}	Se(VI) on pysyvä hyvin hapettuneissa ympäristöissä ja hyvin liikkuva maaperässä. Ei pidäty raudan yhdisteisiin $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Seleenihappo Selenic acid		H_2SeO_4 HSeO_4^-	Yleinen maaperässä

3.2 Selleenin kierto

Selleenin kiertokulku luonnossa muodostuu useista fysikaalisista, kemiallisista ja biologisista tapahtumista. Niitä ovat vulkaaninen aktiivisuus, fossiilisten polttoaineiden käyttö, kivilajien ja maaperän rapautuminen, maaperän huuhtoutuminen, pohjaveden kuljetus, kasvien ja eläinten seleeninotto, eliö- ja kasvikkunnasta vapautuminen, pidäytyminen maahan ja vapautuminen, kemiallinen ja biologinen pelkistyminen sekä hapettuminen ja mineraalien muodostuminen. Selleenin esiintymismuoto puolestaan vaikuttaa prosessin merkittävyyteen (Haygarth 1994)

Haygarth'in (1994) mukaan ilmakehä on tärkeä osa seleenin kiertokulkua. Seleni voi joutua ilmakehään kaasuna tai hiukkasina varsinkin seleenipitoisten malmien louhinnan ja sulatuksen yhteydessä tai öljyä ja hiiltä poltettaessa (Kuva 10). Sääolojen mukaan kulkeumat voivat olla vaihtelevia saastuttaen niin maaperää kuin vesistöäkin.



Kuva 10. Selleenin globaali kierto. Selleenin tärkeimmät esiintymispaikat ja niiden väliset muutosvirrat (Haygarth 1994).

3.3 Kuiva- ja märkälaskeuma

Kuivalaskeuma on sekä kaasumaisen että kiinteän aineen vaihtoa ilmakehän ja paikallisen pinnan välillä. Tällöin pinnan karheus muun muassa kasvuston rakenne ja sen vaikutus paikalliseen tuulennopeuteen on merkittävä (Haygarth 1994). Haygarth'in (1994) mukaan Selleenilaskeuma on lisännyt 1900-luvulla Englannissa maaperän seleenipitoisuutta 15 %. Selleenilaskeuma selittää 33–82 % kasvin lehtien seleeninotosta. Laskeuma on maantieteellisesti riippuvainen teollisista seleenilähteistä tai meren läheisyydestä. Laskeuma on talvikuukausina suurempi kuin kesällä, mikä johtuu runsaammasta pilvisyydestä ja sateista sekä talvikauden energiankäytöstä ja suuremmista päästöistä

(Haygarth 1994). De Gregorin ym. (2002) mukaan alueen geologiassa ja seleenilähteillä on suuri merkitys seleenilaskeumaan. Sadeveden kokonaisseleenipitoisuus on aina Se(VI) + Se(IV) summa. Sadevedessä ei esiinny Se(II) muotoa, mikä selittyy sillä, että ilmassa olevat OH⁻- ja NO₃⁻-radikaalit ja otsoni (O₃) hapettavat kaasumaisen H₂Se-yhdisteen helposti (Gregorin ym. 2002).

Englannissa on luotu nurmelle kaksi seleenibudjettiskenaariota kirjallisuudesta saatujen seleenin haihtumistietojen perusteella. Märkälaskeumasta tulevan liukoisen seleenin on arveltu olevan vallitseva verrattuna kuivalaskeumaan. Ilmakehästä kasvustoon tulevan seleenimäärän on arveltu olevan etäisilläkin seuduilla suurempi kuin kasvustosta haihtyvän seleenin määrän Haygarth ym. (1991). Pohjois-Kanadassa ilman kautta tullut seleenilaskeuma sammasessa jäi alle mittausrajan muualla paitsi Royn-Norakan sulattamon lähellä, jossa se oli selvästi korkeampi (Glooschenko & Arafat 1988).

Norjan metsien humuskerroksen seleenipitoisuus kasvaa, kun etäisyys merestä lisääntyy. Sadannasta tulevan seleenin merkitys on suuri. Tavallisesti sadanta on rannikolla runsaampaa sisämaassa, mutta Norjassa sademäärä on vuoristossa suurempi kuin rannikolla (Låg & Steinnes 1978). Itäisen Norjan eteläosien korkeat seleeni- ja arseenipitoisuudet voivat johtua paikallisista ilmansaasteista. Govasmark'in ym. (2003) mukaan lähellä merta olevilla norjalaisilla luomutiloilla nurmisadon seleenipitoisuus oli kuitenkin korkeampi (0,032 mg/kg ka) kuin sisämaan luomutiloilla (<0,01 mg/kg ka). Myös Johnsson (1989, 1992) totesi pääosan Ruotsin metsämaiden seleenistä olevan peräisin sateista. Etelä-Ruotsin länsiosissa seleenipitoisuus on korkeampi kuin itäosissa, pohjoisempana seleenipitoisuus on itäosassa korkeampi kuin länsiosassa. Korkeampi sademäärä voisi selittää sitä. Paikoitellen maan korkeat Se- ja S-määrät voivat johtua teollisuuspäästöistä. Rannikolla on myös satunnaisesti paikkoja, joissa on korkea Se-pitoisuus. Rikin märkälaskeuma ja korkeammat Se-pitoisuudet osuvat yksiin, siksi voidaan olettaa seleenin olevan ilmakehästä peräisin (Johnsson 1989, 1992). Laajassa amerikkalaisessa selvityksessä merellistä alkuperää oleva seleeni on merkittävä vain meren lähellä. Kaasuuntunut seleeni hapettuu raskaiksi hiukkasiksi, jotka laskeutuvat kuivalaskeumana (Cahill & Eldred 1998).

Etelä-Suomen vuotuisesta 621 mm sademäärästä noin 15 % tulee lumena, Pohjois-Suomessa 500 mm sademäärästä noin 40 % tulee lumena. Suomessa sadannassa tuleva seleenimäärä olisi laskennallisesti 0,67 g/ha Etelä-Suomessa ja 0,47 g/ha Pohjois-Suomessa (Alfthan ym. 1995). Määrästä noin 70 % jäisi Alfthan ym. (1995) mukaan pintamaahan. Määrä vastaa noin 6 % annetusta vuotuisesta viljojen 8 g/ha seleenilannoituksesta. Nykyisellä väkilannoitteiden seleenipitoisuudella (0,001 %) ja lannoitteiden käyttömäärällä peltoon tulee kertalannoituksella vuodessa noin 4–5 g/ha seleeniä. Pääosa eli 72 % Suomen antropogeenisestä seleenistä tuli metallien valmistuksesta ja 28 % energiantuotannosta. Sadannassa tulevat Se-pitoisuudet olivat lumessa 60,6 ng/l ja vedessä 118 ng/l (Wang ym. 1993). Lumen sulamisvesien Se-pitoisuus oli samaa luokkaa kuin järvien Se-pitoisuus, jonka vaihtelu oli pieni. Jokivesien seleenipitoisuudessa vaihtelut olivat kolminkertaiset ja niillä seleenipitoisuuden vaihtelu oli samanlainen kuin fosforin ja kiintoaineksen pitoisuuksien vaihtelut ja ne seurasivat sademäärien rytmää (Wang 1994). Suomen maaperän vajovesien seleenipitoisuudessa ei ole eri maa-lajeilla merkittäviä eroja. Vajovesien kokonaisseleenipitoisuuden keskiarvo oli 38,8 ng/l ja mediaani 28,6 ng/l. Joka siis oli merkittävästi alempi kuin lumen (62,6 ng/l, $p < 0,01$, $n = 124$) ja sateen (115 ng/l, $p < 0,001$, $n = 26$) mediaani Suomessa (Alfthan ym. 1995).

Pohjavedessä oli runsaimmin selenaaattia, seleniittiä oli alle 8 % ja orgaanisia seleeniyhdisteitä alle 15 %. Infiltraatiovesissä eri seleenimuotoja oli seuraavassa järjestyksessä: seleenin orgaaniset yhdisteet > selenaaatti > seleniitti. Lumessa oli enemmän selenaaattia kuin seleniittiä ja sadevedessä 60 % seleenistä oli seleniittinä (Alfthan ym. 1995).

3.4 Haihtuminen maasta ja kasvista

Seleeni voi esiintyä maaperässä epäorgaanisena yhdisteenä monella hapetusluvulla, orgaanisina seleeniyhdisteitä, jotka ovat kaasumaisia, kiinteitä tai veteen liuenneita. Maaperässä on vallitsevana neljänlaisia seleenin kemiallisia reaktioita: pelkistyminen, hapettuminen, metyloityminen ja demetyloityminen. Maaperän mikrobit tuottavat metyloituneita seleeniyhdisteitä epäorgaanisista seleeniyhdisteistä monivaiheisissa kemiallisissa prosesseissa. Pelkistymisreaktioiden sarjassa seleenin hapetusaste alenee ylimmillä alimmille. Lopuksi metyloivat mikrobit aikaansaavat seleenin metyyliyhdisteiden synnyn (Guo ym. 2001).

Tangin ym. (1994) mukaan seleenin haihtuminen Kiinalaisissa maissa oli runsainta hiesua ja hietaa sisältävällä lievästi alkalisella tai neutraalilla maalla, jossa mikrobeita oli runsaasti ja seleenipitoisuus on alhainen. Vastaavasti hieman happamimmissa ja runsaasti savea ($\varnothing < 0,001\text{mm}$) ja orgaanista ainesta sisältävissä maissa seleenin haihtuminen oli vähäistä. Sama trendi oli havaittavissa myös englantilaisissa maalajeissa (Tang ym. 1994).

Terryn ym. (2000) koosteen mukaan eri kasvien on todettu myös haihduttavan seleeniä. Määrät vaihtelevat kasveittain. Bakteerit, sienet ja levät haihduttavat myös suuria määriä seleeniä ja osassa kasvien seleenihaihdunnan mittauksissa niiden vaikutus on mukana. Eräs tärkeä kysymys on, miten paljon kasvit haihduttavat erilaisia seleeniyhdisteitä ilman juuristomikrobien apua. Kasvin seleenin haihdutuskykyä testattiin antamalla kasveille selenaaattia, seleniittiä tai seleenimetioniinia. Kokeessa steriilien kasvien seleenaatin ja seleniitin haihdutus oli vähäistä, kun taas seleenimetioniinia haihtui lähes yhtä paljon kuin juuristomikrobeja omaavasta kasvustosta. Juuristomikrobien vaikutus seleenin ottoon näyttää olevan spesifi selenaatille, seleniitille sellaista mekanismia ei ole. Mikrobit edesauttavat kasvien seleenin ottoa ja mahdollisesti myös vaikuttavat seleniitin muuttumiseen orgaanisiksi haihtuviksi seleeniyhdisteiksi (Terryn ym. 2000).

Ylärannan (1982b) mukaan suomalaisilla savi- ja hienohietamailla ei 96 päivää kestäväen laboratorionkokeen aikana haihtunut seleeniä. Saraturpeesta selenaaattina annetusta seleenistä haihtuminen oli maksimissaan vain 3,4 % koejäsenessä, joka oli kalkittu ja johon oli lisätty eloperäistä ainetta. Suomessa seleenilannoitus annetaan vuotuislannoituksen yhteydessä ja sijoitetaan noin 10 cm syvyyteen, joka lienee riittävä sulkukerros seleenin haihtumista vastaan. Lannoituksessa maahan tulee myös nitraattityyppiä ja peltomaissa on myös orgaanista ainetta, joten vaihtoehtoisia yhdisteitä pelkistysprosessiin on saatavissa. Maa on pääsääntöisesti myös hapanta, mikä vähentää haihtumista.

3.5 Maan vesitalouden ja lämpötalouden vaikutus

Maan vesitalous ja kuivatus ovat merkittäviä seleenin kannalta. Muun muassa Yhdysvaltojen länsiosissa Kesterson reservaatissa valumavedet ovat kuljettaneet ja rikastaneet seleeniä notkoihin. Paikoin Kiinassakin rinnealueiden seleenipitoiset valumavedet ovat rikastuneet laaksoihin (Tang ym. 1994). Seleenirikkailla alueilla muodostuu ongelmia sadannan ollessa alhainen ja haihtumisindeksin ollessa korkea. Vaikka ongelmia ei esiinny normaalivuosina, voi myös pienemmillä seleenipitoisuuksilla tulla ongelmia kuivina vuosina ja muina jaksoina, jolloin veden saanti on niukkaa (Seiler 1998). Dhillon & Dhillon (2003a) mukaan maaperän seleenipitoisuus lisääntyy tavanomaisissa viljelykierroissa Lounais-Intian seleenipitoisilla alueilla, mikäli käytetään kasteluvettä, joka sisältää suurimman sallitun seleenipitoisuuden. Käytettäessä seleeniä kerääviä kasveja ylimäärä saadaan poistumaan, eikä haitallista kertymistä tapahdu.

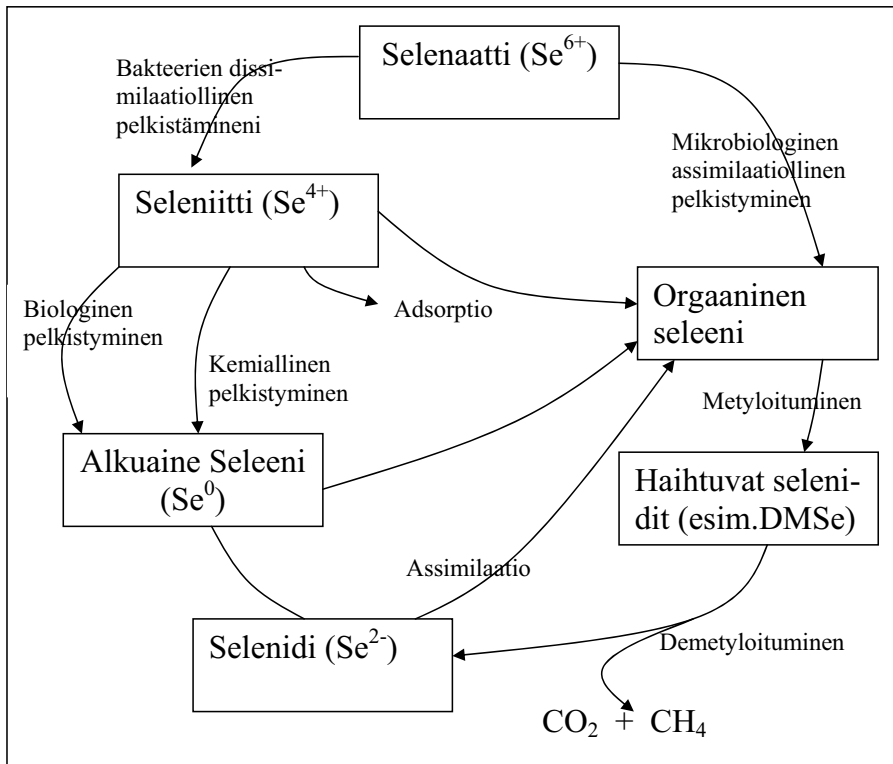
Muokkaus vaikuttaa osaltaan pellon tiiviyteen, lämpötalouteen, ilmavuuteen ja vesitalouteen muuttamalla mm. maanpinnalta tapahtuvan evapotraation määrään. Lavado ym. (1999) eivät kuitenkaan havainneet tavanomaisella ja minimimuokkauksella vaikutusta maaperästä uuttuvan seleeniin määrään.

Macy (1994) on kerännyt eräiden maaperässä esiintyvien hapetus-pelkistysparien potentiaaleja (Taulukko 2). Selenaatti on teoreettisesti sulfaattia hanakampi elektronien vastaanottaja, se on jopa hieman nitraattiakin hanakampi.

Taulukko 2. Eräiden valittujen pelkistysparien hapetus-pelkistyspotentiaaleja Macy'n (1994) koosteen mukaan.

Redox-pari	EO' (V)
SeO ₄ ²⁻ / SeO ₃ ²⁻	+ 0,44
NO ₃ ⁻ / NO ₂ ⁻	+ 0,42
SeO ₃ ²⁻ / Se ⁰	+ 0,21
SO ₄ ²⁻ / H ₂ S	- 0,22
S ⁰ / H ₂ S	- 0,27
SO ₄ ²⁻ / SO ₃ ²⁻	- 0,52
Se ⁰ / H ₂ Se	- 0,73

Tutkimustuloksissa Yhdysvaltojen Lahontan laakson ja Kesterson reservaatin mailta kuvataan seleenin käyttäytymistä luonnossa. Seleenipitoisessa maaperässä, joka oli suurimman osan ajasta hapellisissa oloissa, esiintyi vielä viiden vuoden jälkeen pääasiassa Se(VI) alempia hapetusasteita, vuosittaisen hapettumisen Se(VI)-muotoon ollessa alle 10 %. Ajan myötä vesiliukoisien seleenin esiintymismaksimi siirtyi profiilissa alaspäin kohti juuristovyöhykettä mm. sateiden vaikutuksesta. Vesiliukoisien seleenin lisäksi johtui pelkistyneiden muotojen hapettumisesta. Talvikuukausin esiintyy huuhtoutumista ja Se(VI):n osittaista pelkistymistä. Lisäksi oli havaittavissa seleenin kohoamista pintaan ajettuun vähäseleeniseen täyttömaahan (Togunaga ym. 1994). Oemland'in (1994) mukaan seleenin pelkistymisvaiheet ovat kuvan 11 mukaiset.



Kuva 11. Selseenin pelkistymisen vaiheet (Oremland1994)

Lakin'in (1972 ref. McDowell 2003) mukaan monien myrkyllisiä määriä selseeniä kasveihin tuottavien maiden kokonaisseleenipitoisuus on merkittävästi alhaisempi kuin joidenkin ei myrkyllisten maiden seleenipitoisuus. Vähäinen sademäärä ei huuho riittävästi selseeniä, mikä johtaa seleenipitoisuuden kasvuun myrkylliselle tasolle. Monin paikoin seleenipitoisuus on korkea, mutta vesiliukoisen seleenin pitoisuus on alhainen.

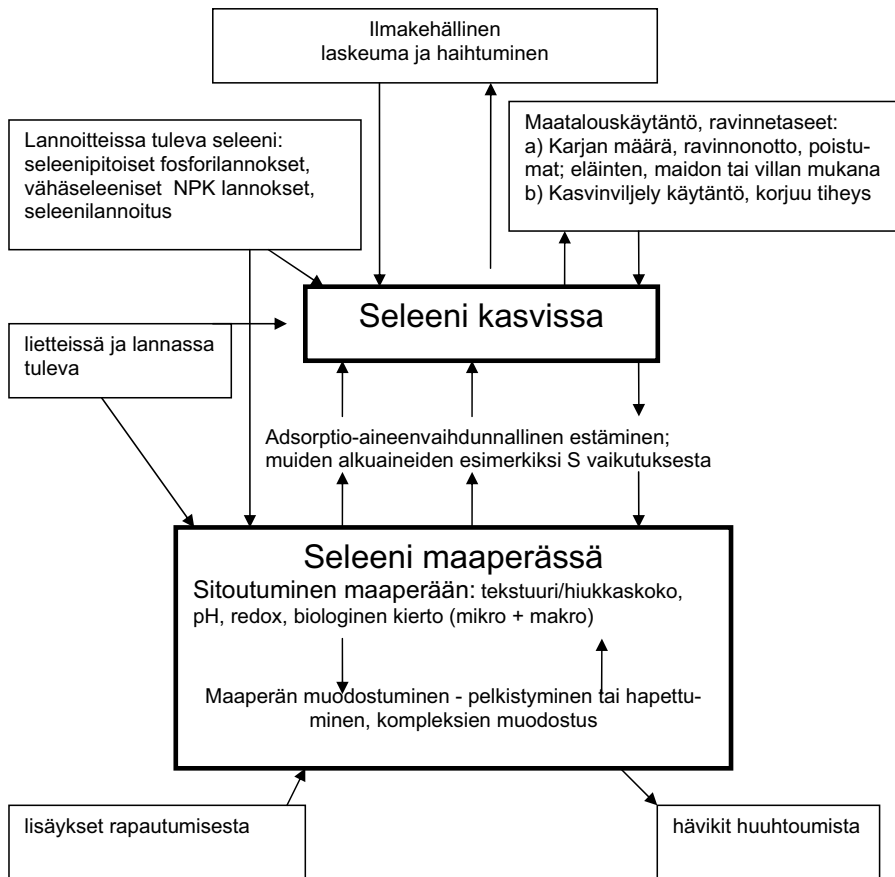
Selseenin liikkuminen maassa on havaittu myös suomalaisissa maissa. Yläranan (1982b) astiakokeessa oli 20 cm maapatsas, johon selseeni sekoitettiin 2,5 cm pintakerrokseen ja annettiin yhteensä 500 mm kastelu. Selenaatti huuhtoutui savi- ja hietamaalla syvemmälle. Kalkitussa maassa huuhtouma oli runsaampaa kuin kalkitsemattomassa. Savimaassa selseenin esiintymismaksimi oli 5–10 cm syvyydessä. Savi- ja hietamaalla vain 0,1–0,2 % seleenistä huuhtoutui maapatsaan läpi. Kalkitsemattoman (pH 3,9) saraturpeen läpi huuhtoutui keskimäärin 84 % selenaattina annetusta seleenistä. Vesimäärän noustessa kolmannella ja neljännellä lisäyskerralla 150–200 mm:iin huuhtoumasta tapahtui 80 %. Kalkitusta (pH 5,4) saraturpeesta huuhtoutui vain 3 % ja selseenin esiintymismaksimi oli 7,5–10 cm syvyydessä (Yläranta 1982b).

3.6 Seleeni vedessä

Wang (1994) on selvittänyt seleenin biokemiaa vesiegosysteemissä. Wang'in ym. 1994 mukaan Suomessa jokivesien Se-pitoisuuden mediaani oli 67,5 ng/l ja sedimenttien mediaaniarvo 258 µg/kg. Sadannan vuodenaikavaihteluihin liittyvä seleenipitoisuuden vaihtelu oli yli 100 %. Seleeni-lannoitus-suosituksen lasku vuonna 1991 ilmeisesti vaikutti veden seleenipitoisuuden laskuun vuonna 1992. Vesistöjen seleenipitoisuus korreloi kaivovesien seleenipitoisuuden ja kuntakohtaisten viljelyalojen kanssa. Jokivesien seleenistä 8,5 % oli sitoutuneena kiintoainekseen. Vallitsevia valumavesien ja jokivesien seleenimuotoja olivat humusyhdisteet (36 %) ja selenaatti (35,7 %). Seleniitin osuus oli 9,6 % kokonaisselenistä. Suomen järvivesissä ja niiden sedimenteissä seleenin fraktiot olivat hyvin samanlaiset kuin jokivesissä. Joki- ja järvivesissä kokonaisselenistä oli humusaineissa 52 %, seleniittinä ja selenaattina oli kumpanakin 8–9 % ja hiukkasiin sitoutuneena oli 10 % veden kokonaisselenistä (Wang ym. 1995). Mäkelän ym. (1995) mukaan 13 suomalaisen järven seleenipitoisuuksissa ei ollut eroja, olivatpa ne sitten maatalousmaan valuma-alueella tai metsän keskellä. Pellon ympäröimissä järvissä veden keskiseleenipitoisuus oli 83,4 ng/l. Vastaavasti metsäjärvissä veden keskiseleenipitoisuus oli 76,5 ng/l. Vain yhdessä hiilivoimalaa lähellä olevassa järvessä veden keskimääräinen seleenipitoisuus oli 272 ng/l. Eri alueiden pohjavesinäytteissä seleenipitoisuuden vaihtelu oli suuri välillä 33–260 ng/l, mikä saattaa osittain johtua kallioperän ja maasedimenttien vaihteluista. Joillakin pohjavesialueilla havaittu samanaikainen typen, fosforin ja seleenin pitoisuuden nousu antaa viitteitä lannoiteseleenin huuhtoutumisesta pohjavesiin.

3.7 Seleenin kierto maa–kasvi-systeemissä

Haygarth (1994) esittää luonnon ja maatalouden aiheuttamat seleenin massabalanssin ilmiöt seuraavasti. Kokonaisseleni = $(Se_p + Se_a + Se_f + Se_s) - (Se_{cr} + Se_l + Se_v)$, missä alaindeksi p on maaperän lähtöaineksen seleeni, a ilmakehästä tuleva laskeuma, f lannoitteista tuleva, s jätevesilietteestä tuleva, cr kasvin seleenin otto, l seleenin huuhtoutuminen ja v seleenin kaasuuntuminen (Kuva 12)

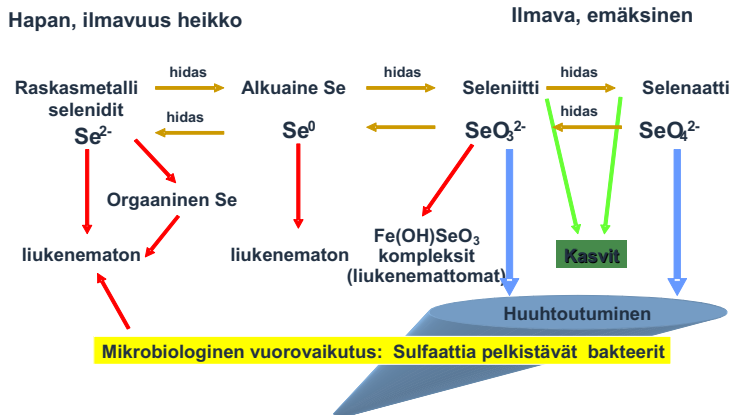


Kuva 12. Tärkeimmät maaperän ja kasvin seleenin vaihdon komponentit (mukailtu Haygarthin 1994 perusteella).

3.8 Seleenin kierto maaperässä ja peltomaassa

Girling'in (1984) mukaan ihmisen toiminnan tuloksena vapautuva seleeni lisää peltoympäristössä olevan seleenin määrää. Pääosa siitä on kuitenkin biologisesti saavuttamattomissa. Erilaiset organismit, kuten bakteerit ja sienet, pelkistävät biologisesti käytökelpoista seleeniä liukenemattomaan alkuainemuotoon ja toiset tuottavat kaasumaisia muotoja, jotka haihtuvat ilmakehään. Jotkut bakteerit pystyvät hapettamaan kolloidista seleeniä biologisesti käytökelpoiseen muotoon (Girling 1984).

Maaperässä seleeni esiintyy lähinnä viidessä eri muodossa: epäorgaanisena seleeninä (selenaattina ja seleniittinä) orgaanisesti sitoutuneena humus- ja fulvohappoihin ja orgaanisena seleeninä, jolla on alhainen molekyylipaino. Möllerin (2004) mukaan maaperässä seleenille voi tapahtua lukuisia sekä kemiallisia että mikrobiologisia reaktioita, jotka ovat riippuvaisia maaperän ilmavuudesta ja happamuudesta/emäksisyydestä (kuva 13).



Kuva 13. Selenin kierto maaperässä Möller'in (2004) mukaan.

Dhillon & Dhillon'in (2003a, 2003b) mukaan maaperän korkeusvaihtelu ja huuhtoutumis-/eroosioprosessi ovat vaikuttaneet merkittävästi seleenipitoisten alueiden syntymiseen eri puolille maailmaa. Alueita, joilla on myrkyllisen korkea, sopiva tai alhainen seleenipitoisuus esiintyy vierekkäin useissa maissa mm. Australiassa, Kiinassa, Intiassa, Irlannissa ja Yhdysvalloissa. Maita, joissa on $>0,5 \text{ mg Se kg}^{-1}$, pidetään seleenirikkana, ja sellaisilla mailla rehukasvit ottavat maasta enemmän seleeniä kuin eläinten ravitsemuksen kannalta on terveellistä. Tang ym. (1994) mukaan sekä liukoisen että kokonaisseleenin määrä kiinalaisessa maaperässä oli yleensä pintakerroksissa suurempi kuin syvemmällä. Tang ym. (1994) arvelevatkin biologisen toiminnan ja sateen vaikuttavan merkittävästi maaperän seleenikiertoon. Eräät maat pystyvät pidättämään seleeniä niin lujasti, että se ei huuhtoudu. Tietyiltä alueilta ja maatyypeiltä seleeni huuhtoutuu ja esiintyy seleenin puutetta, toisaalla arideilla alueilla sademäärän ollessa vähäinen huuhtoutuminen on vähäistä ja seleeniä on jäljellä pH:n ollessa korkeakin (Tang ym. 1994).

Kiinassa Jangtse-joen suistomaan riisimailla alhainen seleeni kokonaispitoisuus ja biologinen käyttökelpoisuus johtuvat maaperän lähtöaineksestä sekä alueen geokemias-ta. Tärkeimmät kemialliset muutokset pitkäaikaisesta vesipeitosta ovat hapen (O_2) loppuminen, redox-potentiaalini (Eh) lasku ja pelkistymisreaktiot: Fe (III) muuttuu Fe (II) ja SeO_3^{2-} muuttuu Se^0 muotoon pelkistävissä olosuhteissa. Pohjavedenpinnan ollessa 1,2–2,5 m maanpinnasta oli alueen pintamaan Se-pitoisuus korkeampi kuin alueella, jolla pohjavesi on alempana. Tällöin seleeni on päässyt huuhtoutumaan ja pitoisuus on noin 45 % alhaisempi (Cao ym. 2001). Yadav ym. (2005) totesivat Pohjois-Intiassa vähäsateisilla ja kuivemmillä alueilla muuta alhaisempia seleenipitoisuuksia. Tämän Yadav ym. (2005) katsoivat johtuvan siitä, että seleeniitti ja selenaatti ovat veteen liukenevia ja siksi alempien maakerrosten seleeni liukenee veteen ja nousee pintakerrokseen, josta tulvat huuhtelevat sen mennessään. Toisaalta alueilla, joilla kasteluvettä on runsaasti saatavilla, seleeni on huuhtoutunut syvempiin kerroksiin.

Wang'in & Gao'n (2001) mukaan Jangtse-joen keski- ja alaosien riisimaat ovat happamia. Korkea Fe(III)- ja Al-oksidiin määrä suosii seleenin kertymistä seleniittinä. Riisimaita kasteltaessa (padotuskastelu) olosuhteet vaihtuvat hapettavista pelkistäviin. Se

johtaa osittaiseen selenatiin muuttumiseen seleniitiksi, muodostaen niukkaliukoisisuoluja, kuten $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ ja $\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SeO}_3$. Sen seurauksena Se-pitoisuus pintamaassa on alempi ja syvemmällä suurempi. Johnsson (1992) on puolestaan määrittänyt Ruotsista kuuden maaprofiilin Se pitoisuudet. Joissain profiileissa seleeniä oli tasaisesti, joissain yläosassa oli enemmän. Mukana oli myös profiili, jossa Se-pitoisuus kasvoi alaspäin mennessä. Alfthan ym. (1995) totesivat suomalaisen pohjavesitutkimuksensa tukevan havaintoja siitä, että Al- Fe- ja Mn-yhdisteet pidättävät seleeniä ja estävät seleenin huuhtoutumista maaperästä. Kaivovesien nitraatti- ja sulfaattipitoisuudet korreloivat positiivisesti Se-pitoisuuden kanssa, mikä viittaa valumiin pelloista. Paikallisesti korkeat pohjaveden Se-pitoisuudet voivat johtua kallioperästä (Alfthan ym. 1995).

Tang ym. (1994) mukaan metallioksidien seleenin adsorptiokyky oli paljon savimineeraaleja suurempi. Pidätyskykyyn ja järjestykseen vaikutti myös se, oliko käytetty seleenipitoisuus korkea vai alhainen. Wang & Chen (2003) tarkastelivat seleenin esiintymismuotoja kolmessa taiwanilaisessa maaprofiilissa, kolmessa eri syvyydessä ja eri maalajitefraktioissa. Liukoiset ja uuttuvat Se-muodot olivat vähäisiä. Kahdessa paikassa metallioksidiin sitoutunut seleeni muodosti suurimman osuuden yli 50 %, yhdessä sen osuus oli 30–40 %. Kahdessa profiilissa savifraktioon pidättynyt Se-määrä oli suurin, ja orgaanisen aineksen ja metallioksidin poisto vaikutti merkittävästi määrään. Chuanlion näytetään hiesu ja hietafraktiosta seleenipitoisuus pysyi korkeana metallioksidien ja orgaanisen aineksen poistosta huolimatta kuvaten lähtömateriaalia. Metallioksidit ja orgaaninen aines vaikuttivat pääasiassa seleenin eri kiinteiden esiintymismuotojen jakautumiseen eri syvyyksissä ja lajitekoluokissa. Seleenin määrä oli riippuvainen alumiinin ja varsinkin raudan oksidien ja orgaanisen aineksen määrästä maaperässä Wang & Chen (2003). Myös Nakamura ym. (2005) totesivat Japanin (sekä riisimailla että ylänkömailla) happamissa vulkaanisissa maissa aktiivit rauta- ja alumiiniyhdisteet tärkeimmiksi lisätyn seleniitin pidättäjiksi.

Sulfaattimaiden seleenipitoisuuksia ei ole juurikaan selvitetty. Gustafsson & Tin (1994) totesivat Mekong-joen suistoalueen kuivatettavaksi suunniteltavissa sulfaattimaissa olevan suuria hieman kohonneita määriä arseenia, mutta ei seleeniä, joka oli lisäksi käytännöllisesti katsoen liikkumatonta kaikissa horisonteissa. Strawn ym. (2002) selvittivät röntgenmenetelmällä muun muassa aridin Kalifornian rannikon pyriittisestä liuskemateriaalista muodostuneen sulfaattimaan pintamaassa muodostuneiden mikrokokoisten mineraaliaggregaattien mineralogialla sekä arseenin ja seleenin hapetusasteita. Seleenin pitoisuus rautaoksidoissa oli 5–10-kertainen verrattuna sulfaattiagregaatteihin tai rapautuneisiin liuskeisiin. Arseeni ja seleeni kiinnittyvät rapautumisprosessissa helpommin rautaoksidoihin. Rautaoksidimineraalien muodostuminen maaperässä riippuu monista seikoista: tärkeimmät ovat eloperäinen aines, lämpötila ja pH. Arideilla sulfaattimailla Strawn'in ym. (2002) mukaan muodostuvat rautaoksidit olivat ferrihydriitin (>50 %) ja götiitin seosta. Rautasulfaatit vaikuttivat sisältävän jarosiittia. Seleni oli maaperässä sekä Se(IV) että Se(VI). Se(VI):stä oli suurempi osa jarosiitti- kuin rautaoksidiaagregaatteissa (Strawn ym. 2002). Seleniitin $[\text{Se(IV)}]$ tiedetään muodostavan vahvoja sidoksia ja tai saostumia yhdessä rautaoksidien kanssa varsinkin happamissa maissa. Alkalimailla ja/tai hapettavissa olosuhteissa maaperässä voi esiintyä myös seleniattia Se(VI), joka on heikommin sitoutunutta ja helpommin liikkuvaa (McBride 1994). Sulfaatin isomorfinen korvautuminen seleniitilla voi selittää jarosiitin oksidimineraaleja suurempaa seleenipitoisuutta (Strawn ym. 2002).

Vuori ym. (1989) totesivat laboratoriotutkimuksissa suomalaisen peltomaahan (18 erilaista maata 7 vrk kestäneessä inkubointikokeessa) lisätyn seleenin pidättymisen korreloivan positiivisesti savipitoisuuden, rautapitoisuuden ja maahiukkasten pinta-alan kanssa ja negatiivisesti rikkihapolla uutuvan fosforipitoisuuden kanssa. Lisätystä 5000 µg Se/kg maata pidättyi 3,6–24,6 %. Rikkihappoon uutuuva fosfori selitti vaihtelusta 63,7 %, rautapitoisuus lisäsi selitystä 74,7 %:iin ja savipitoisuus 81,5 %:iin. Tulosten mukaan suomalaisissa maalajeissa seleenin pidättymistäipumus on suurin hienorakeisissa maissa. Pidätystaipumus lisääntyy rapautumisen edetessä Vuori ym. (1989). Johnssonin (1992) mukaan maaperän eloperäisen aineksen määrä ja savipitoisuus selittävät suurimman osan ruotsalaisten maitten kokonais-seleenipitoisuuden vaihteluista

Ruotsalaisessa podsoloituneen metsämaan B-horisontissa KH_2PO_4 -liukoinen SeO_3^{2-} vaikutti korreloivan oksalaattiliukoisien Fe:n ja Al:n kanssa ja negatiivisesti orgaanisen aineksen kanssa (Gustafsson ym. 1993). Johnsson'in (1992) mukaan maaperän seleenipitoisuuserot Ruotsin eri osissa johtuvat pitkälti eroista maaperän lähtöaineksesta. Liukoisien seleenin pitoisuus korreloi voimakkaasti maaperän seleenipitoisuuden kanssa, mutta vain 30–40 % ruohon seleeninotosta selittyi helppoliukoisien seleenin osuudella. Kasvien seleenin otosta suurimman osan selitti maaperän orgaanisen aineksen määrä, helppoliukoisien Se-pitoisuus ja pH. Johnsson'in mukaan (1991a,b, 1992) keväthevhnän ja syysrypsin Se-otto vähenee pH:n laskiessa ja orgaanisen aineksen määrän lisääntyessä. Seleenin sitoutuminen savimineraaleihin ja orgaaniseen ainekseen estää niiden biologista saatavuutta (Fordyce ym. 2000).

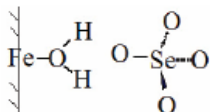
3.9 Selenaatin ja seleniitin pidättymismekanismi

Anionit voivat pidäytyä maaperän funktionaalisiin ryhmiin joko epäspesifisesti (elektrostaattisesti) tai spesifisesti tiukemmin sorptio- tai ligandinvaihtoreaktioiden kautta. Anionien pidättyminen yleensä lisääntyy pH:n laskiessa. Tällöin erilaisilla pinnoilla on enemmän H_2O -molekyylejä kuin negatiivisen varauksen omaavia OH-ioneja. Epäspesifissä pidättymisessä pintavarauksen on silloin positiivisempi ja pidättymistä heikoillakin voimilla tapahtuu helposti. Ligandinvaihdossa H_2O -molekyylit irtoaa helpommin kuin OH-ioni, ja tällöin myös spesifi pysyvämpi sitoutuminen helpottuu.

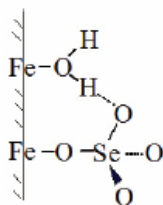
Su & Suarez (2000) tutkivat selenaatin ja seleniitin adsorptiota amorfiseen Fe-oksidiin [$\alpha\text{-Fe}(\text{OH})_3$] ja götiittiin ($\alpha\text{-FeOOH}$) ajan (25 min–96 h), pH:n (3–12), ionivahvuuden (0,01–1,0 M NaCl) ja kokonaisseleenipitoisuuden (0,0001–1,0 M) funktiona. Sekä selenaatin että seleniitin pidättyminen saavutti tasapainotilan alle 25 minuutissa, eikä pidättyminen ollut palautuva. Lisääntyvä ionivahvuus vähensi selenaatin pidättymistä, mutta ei vaikuttanut seleniitin pidättymiseen. Selenaatin tai seleniitin läsnä ollessa elektroforeesin liike väheni ja nollavarauksipiste aleni, mikä viittaisi kummallakin yhdisteellä spesifiin kompleksimuodostukseen. Ilmeisesti muodostui kaksihampainen sidos ligandinvaihdon seurauksena (Su & Suarez 2000).

Peak'in & Sparks'in (2002) mukaan selenaatti muodostaa hematiitin ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kanssa spesifejä kompleksiyhdisteitä (inner-sphere surface complexes), mutta götiitin ($\alpha\text{-FeOOH}$) ja rautahydroksidien ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) kanssa sekä spesifejä että epäspesifejä komplekseja (Kuva 14). Hematiitin ja selenaatin kompleksiyhdisteessä raudan ja selenaatin kontaktipinnan välissä ei ole vesimolekyylejä. Adsorboidut selenaatti-ionit muodostavat hematiitin kanssa kovalenttisen sidoksen, jossa on yhteisiä elektroneja. Kyseisiä sidok-

sia esiintyi käytetyillä eri pH-tasoilla ja ionivahvuuksilla. Epäspesifeissä komplekseissa vesimolekyyli sijaitsee jokaisen selenaatti- ja rauta-atomin välillä. Götiitillä ja amorfisilla rautahydroksideilla selenaatti muodosti epäspesifejä sidoksia, kun pH oli lievästi hapan tai emäksinen. Kun pH oli välillä 3,5–6 esiintyi molempia sidosmekanismeja. Spesifeissä komplekseissa esiintyi myös vetysidoksia. Tällaiseen adsorptiomekanismiin vaikuttavat voimakkaasti sekä pH että ionivahvuus. Peak'in & Sparks'in (2002) mukaan adsorptiokokeita olisi tehtävä lisää erilaisissa olosuhteissa, että saataisiin lisätieto selenaatin käyttäytymisestä sekä runsaasti että vähän seleeniä sisältävissä vaihtuvissa ja vaihtelevissa luonnon olosuhteissa.



Outer-sphere

Monodentate with H-bonding
to adjacent site

Kuva 14. Seleeni pidättyy götiitin pintaan joko epäspesifisesti (vesimolekyyli selenaatin ja rautamolekyylin välissä) tai ligandinvaihdon kautta spesifisti (ei vesimolekyyliä välissä), jossa on yksihampainen sidos ja viereinen vetysidos (Peak & Sparks 2002).

Goh'in & Lim'in (2004) mukaan tiedot Se(IV) ja Se(VI) pidätyminennopeudesta vaihtelevat. Rautayhdisteiden peittämää hietaan Se(IV) pidättyy nopeasti 10 minuutissa, kun Se(VI) seleeni vaatii 1,5 h:n reaktioajan tasapainotilaan saavuttamiseen. Toisaalta rautaoksidiin niillä on raportoitu yhtäläisiä alle 25 min aikoja, joiden kuluessa tasapainotila on saavutettu. Goh'in & Lim'in (2004) tutkivat seleenin pidätymistä trooppisella hietamoreenilla (S 19, Hs + HHt 21, KHt + Hk 22 ja Sr 38 %). Maa oli hyvin hapan (pH noin 4,5) ja rautapitoisuus korkea, 26 500 mg/kg maata, alumiinipitoisuus vastaavasti 15 400 mg/kg mutta mangaanipitoisuus oli hyvin alhainen, 30 mg/kg. Maaperän nollavarauuspiste oli pH:ssa 4,6. Goh & Lim (2004) havaitsivat adsorption olevan nopea ensimmäisen tunnin aikana ja sitten hidastuvan merkittävästi 8 tunnin kuluessa, jonka jälkeen adsorptio oli marginaalista. Kun pH kasvoi 3:sta 7:ään, niin lisätyn Se(IV):n adsorptio laski 83:sta 59 %:iin ja Se(VI):n adsorptio laski 46:sta 15 %:iin. Ilmiö oli samansuuntainen kuin pH:n vaikutus pintavarausten muutokseen. Tämä viittaisi siihen, että pH:n kasvaessa lisääntyvä OH⁻-pitoisuus hiukkasten pinnoilla hylkisi Se(IV)- ja Se(VI)-yhdisteit (Goh & Lim 2004).

3.10 Kilpailevien anionien ja eräiden muiden yhdisteiden vaikutus

Cary & Gissel-Nielsenin (1973) mukaan nitraatti, fosfaatti ja sulfaatti saattavat lisätä maaperän luontaisen ja siihen lisätyn seleenin liukoisuutta ja siten ne voivat lisätä myös seleenin huuhtoutumista. Rikki lisää seleenin liukoisuutta maassa, mutta kilpailuasetelmasta johtuen, kasvien seleenin otossa, rikkimäärän kasvaessa sadon seleenipitoisuus laskee (Gissel-Nielsen 1984). Wright'n (1999) mukaan nitraattilannoitus edistää seleenin hapettumista ja Benson'in (1998) mukaan estää seleenin happiyhdisteiden pelkistymistä. Yhdysvaltojen länsiosissa seleenin on havaittu liikkuvan ja rikastuvan kapillaariveden mukana maan pintakerroksiin kasvien juuriston otettavaksi (USGS 2003). Zhang ym. (1996) totesivat nitraatti-ionin ja kloori-ionin lisäävän maahiukkasten negatiivista pintavarausta ja siten heikentävän sulfaatin pidättymistä. Kloorin vaikutus oli selvästi nitraatin vaikutusta suurempi. Rietra ym. (2000) havaitsivat vastaavan vaikutuksen fosfaatin ja sulfaatin pidättymiseen götiitillä.

Goh'in & Lim'in (2004) mukaan sulfaatti SO_4^{2-} näyttää kilpailevan pidättymispaikoista seleniinin kanssa. Se(VI) adsorptio laskee merkittävästi ($p < 0.001$) SO_4^{2-} -pitoisuuden kasvaessa 0,001 M-ajan alapuolella, mutta ei enää suuremmissa SO_4^{2-} -pitoisuuksissa. Seleniitin Se(IV) pidättymiseen sillä oli vain hyvin vähäinen vaikutus. Seleniitin sidokset ovat ilmeisimmin epäspesifisiä heikkoja sidoksia metallien kanssa, kun taas seleniitin sidokset ovat spesifisiä sidoksia maaperän mineraalien kanssa (Goh & Lim 2004)

Kuan ym. (1998) havaitsivat tutkiessaan seleniitin ja seleniitin poistoa vesistä alumiinioksidilla pinnoitetulla hiekalla, että seleniitti adsorboitui seleniittia enemmän. Kun pH aleni niin pidättymisen tehostui. Kilpailevista ioneista SO_4^{2-} heikensi seleenin pidättymistä HCO_3^- ioneja enemmän. Sharmasarkar ym. (1995) totesivat laboratoriokokeessa maaliuksen sulfaattipitoisuuden laskevan eksponentiaalisesti, kun seleenipitoisuus kasvoi.

Kilpailevan fosfaatti-anionin (PO_4^{3-})-konsentraation kasvu vaikutti voimakkaammin kuin sulfaattipitoisuuden kasvu seleenin pidättymiseen trooppisessa maaperässä. Fosfaatin läsnäolo vaikutti vähemmän seleniitin kuin seleniitin adsorptioon. Yhdisteiden kilpailu pidättymispaikoista koostuu ilmeisesti kahdesta eri reaktiosta maahiukkasten pinnoilla: pintakompleksien muodostumisesta ja saostumistuotteiden kertymisestä pinnoille. Fosfaatti voi muodostaa maaperän mineraalien, esimerkiksi raudan oksidien kanssa, spesifisiä lujia komplekseja ja siten heikentää pinnan pidättämispotentiaalia. Sulfaatin saostumistuotteiden kertyminen pinnoille voi myös edistää negatiivisesti varautuneen pinnan syntyä ja siten alentaa pintapotentiaalia (Goh & Lim 2004).

Geelhoed ym. (1997) havaitsivat fosfaatin ja sulfaatin kilpailevan pidättymispaikoista götiitillä, millä he arvelevat olevan merkitystä ravinteiden saatavuuteen. Fosforipitoisuuden ollessa alhainen ja pH:n matala lähes kaikki fosfaatti pidättyi, ja siksi ionivahvuuden merkitys jäi vähäisemmäksi kuin fosfaattikonsentraation merkitys. Ionivahvuuden lisääntyessä fosfaatin adsorptio heikkeni kun pH oli alhainen ja lisääntyi korkeammassa pH:ssa. Se pH-taso, jossa ionivahvuuden vaikutus pidättymiseen kääntyi vastakkaiseksi, aleni götiitin fosfaattipitoisuuden lisääntyessä. Sulfaatin pidättymiseen pH:n vaikutus oli paljon suurempi kuin fosfaatin pidättymisessä. Nollavarauspuolella fosfaatti ei pidättynyt lainkaan. Nollavarauspuolella ionivahvuuden merkitys oli voimakas, ja adsorptio laski ionivahvuuden kasvaessa. Sulfaatin vaikutus

tus fosfaatin adsorptioon oli vähäinen, mutta sulfaatin adsorptio aleni voimakkaasti fosforipitoisuuden lisääntyessä (Geelhoed ym. 1997)

Götiitin positiivinen pintavaraus vähenee kun pH kohoaa. Sulfaatin pidättyminen heikkenee pH:n kohotessa, mikä osoittaa sulfaatin sähköisen pidättyismekanismin kemiallista pidättymistä merkittävämmäksi. Ionivahvuuden ollessa suuri positiivinen pintavaraus laskee pH:n ollessa nollavarauspisteen ja isoelektrisen pisteen alapuolella ja siksi positiivisille pinnoille pidättyvien ionien, kuten sulfaatin, adsorptio vähenee. Fosfori puolestaan pidättyy suuremmalla kemiallisella energialla götiittiin isoelektrisen pisteen emäksisellä puolellakin. Kilpaillessaan adsorptiopaikoista fosfaatti on sulfaattia tehokkaampi pidättymään götiittiin. Fosfaatin läsnä ollessa sulfaatin pidättyminen heikkenee ja se tulee helpommin kasvien otettavaksi ja helpommin huuhtoutuvaksi (Geelhoed ym. 1997).

Balistrerin & Chaon (1990) selvityksessä muiden anionien kilpailujärjestys seleenin kanssa amorfisilla raudan oksihydroksiideilla pH 7,0:ssä oli seuraava: fosfaatti > silikaatti > molybdaatti > fluoriidi > sulfaatti. Mangaanidioksidilla järjestys oli molybdaatti \geq fosfaatti > silikaatti > fluoriidi > sulfaatti. Kilpailujärjestys fosfaatin, molybdaatin ja silikaatin pidättymisessä oksidipinnoille pH:n funktiona kuvaa kyseisten anioneiden affiniteettia kyseisille pinnoille (Balistrer & Chao 1990).

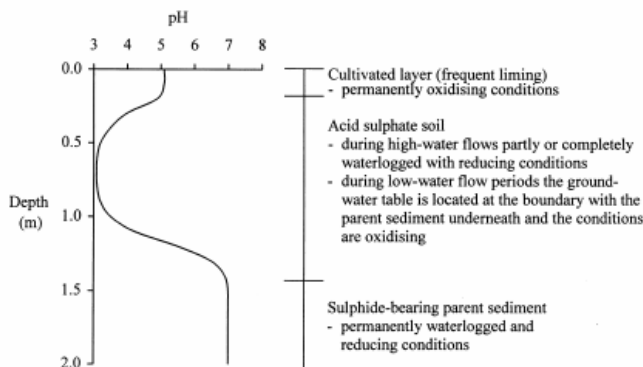
Fosfaatti-ioni pidättyy maaperässä spesifisillä mekanismeilla raudan ja alumiinin oksideihin, jotka ovat syntyneet rapautumisen tuotteina. Niitä on hienommissa maalajeissa enemmän kuin karkeimmissa maissa. Tärkeimpiä kilpailijoita ovat humusaineet ja silikaatit (Hartikainen & Peltovuori 2002). Liuenneet orgaaniset yhdisteet heikentävät seleenin pidättymistä hiilikaivosten jätemailla ja siten lisäävän seleenin kulkeutumista (Vance ym. 1998). Soinne (2000) ja Hartikainen & Peltovuori (2002) ovat saaneet viitteitä siitä, että routaantumisen yhteydessä puhtaan veden jäätyessä ja samalla suolapitoisuuden ja fosforiväkevyyden lisääntyessä fosforin pidättyminen pidätyspinnoille tehostuu hiukkaspinnoilla tapahtuvien fysikkokemiallisten muutosten seurauksena. Fosforin saatavuus heikkenee seuraavana vuotena.

Hartikainen & Yli-Halla (1986) osoittivat sulfaattimaan eri horisonteista tehdyillä laboratoriotutkimuksella, että sulfaattimaiden Al, Fe ja alkali- ja maa-alkalimetallit (Ca, Mg) vapautuvat sulfaattimaan hapettuessa kationinvaihdon kautta ja sen johdosta, että muodostui happamia hydratoituneita oksideja ja pinnoitteita. Pintakerroksessa kationeja huuhtoutui enemmän kuin sulfaattia, joten sulfaatin lisäksi huuhtoutui muita anioneja (nitraattia, fosfaattia, kloridia ja orgaanisia anioneja). Siirtymäkerroksesta sen sijaan huuhtoutui sulfaattia hieman enemmän kuin mitattuja kationeja. Sulfaattimailta huuhtoutuu ioneja enemmän kuin muista maista. Åström'in & Björklund'in (1995) mukaan pohjanmaan 13 jokialueen jokiveden SO_4^{2-} -pitoisuus vaihteli 6,5–2000 mg/l. Osa vesistä oli sulfaattialueen yläpuolisen valuma-alueen vesiä ja siksi pitoisuudet olivat alhaisia. Lisäksi monien muiden ionien määrissä oli jopa satakertaisia ylityksiä Fennoskandian keskiarvoihin (Åström & Björklund 1995).

Åström on tutkinut lukuisten alkuaineiden, muun muassa Al, P ja alkali- ja maa-alkalimetallien (Åström 1998b,c) sekä siirtymäryhmien metallien esiintymistä sulfaattimaiden eri horisonteissa (Åström 1997). Rauta on enemmän tai vähemmän rikastuneena sulfaattimaan hapettuneeseen kerrokseen. Vastaavaa raudan rikastumista B-horisonttiin on todettu Thaimaassa toistuvan tulvan johdosta. Tulvan aikana Fe^{2+} muo-

dostuu pyriittisen pohjakerroksen yläosan Fe-oksidoista ja pintamassa redox-reaktioiden seurauksena, joissa sulfaatti ja orgaaninen aines toimivat elektronien luovuttajina (Harmsen & van Breemen 1975). Reaktioiden synnyttämän konsentraatiogradientin johdosta Fe^{2+} siirtyy kohti B-horisonttia ja seuraavan kuivan jakson aikana Fe^{2+} hapettuu jälleen Fe-oksidoiksi, joka johtaa raudan kertymiseen B-horisonttiin (Harmsen & van Breemen 1975).

Åström (1997, 2001a, b) esittää oheisen periaatekuvan (Kuva 15) sulfaattimaan horisonttien pH, redox ja hydrologisesta luonteesta. Kuvio on tyypillinen rannikon lyhyehkön ajan kuivatettuna ja viljeltynä olleille sulfaattimaille. Åströmin (1998a) mukaan maaperän Fe-mineralogialia ja raudan hapettumisasteita maassa tulisi selvittää erilaisissa hydrologisissa ja ilmastollisissa olosuhteissa.



Kuva 15. Tyypillisen sulfaattimaan pH erilaisissa pelkistymiskerroksissa (Åström 2001b).

Åström (2001a,b) on todennut useiden hivenaineiden pitoisuuden lisääntyvän keskisuudessa Munsalan joessa alavirtaan mennessä sulfaattimaan osuuden valuma-alueesta lisääntyessä. Kyseisessä tutkimuksessa on poikkeuksellisesti selvitetty myös veden seleenipitoisuuksia. Sulfaattialueen yläpuolisten vesien Se-pitoisuus oli kaikkina mittausajankohtina alle mittausrajan ($< 0,2 \mu\text{g/l}$), kun Suomen jokivesien Se-pitoisuuksien keskiarvo on $0,064 \mu\text{g/l}$. Useiden alkuaineiden, myös seleenin, määrä lisääntyi alavirtaan mentäessä sulfaattimaan osuuden lisääntyessä valuma-alueesta nolasta aina 31 %:iin. Alkuaineipitoisuuksien lisäys oli vastaava kuin SO_4^{2-} -rikin, joka vahvistaa käsitystä, että kyseiset alkuaineet ja SO_4^{2-} -rikki huuhtoutuvat yhdessä. Kyseisessä joessa Se-pitoisuus oli suosassa syksyn tulva-aikaan $> 8,5$ ja > 12 -kertainen sulfaattimaan alueen yläpuolisten vesien pitoisuuteen nähden. Kesän aliveden ja yliveden sekä syksyn aliveden aikana Se-pitoisuudet olivat vastaavasti 2,5–4 kertaa suurempia kuin yläpuolisten vesien seleenipitoisuudet. Korkeimmillaan seleenipitoisuus oli joen suosassa $> 2,5 \mu\text{g/l}$. Keväällä näytteitä ei otettu, koska lumen sulamisvesi ja routa ovat silloin merkittäviä jokiveden geokemian säätelijöitä (Åström 2001a,b). Åström ja Björklund (1996) olivat havainneet toisaalta kevään runsaan veden aikana korkeita arvoja, mutta toisaalta myös alhaisia arvoja.

Peltovuoren (2000) mukaan salaajitetulla pellolla fosforin pidätyskyky vaihteli eri horisonteissa. Tulokset tukivat fosforin pidätymis- ja mobilisointiteoriaa. Mobilisoi-

tuminen oli runsaita pintamaassa, johon fosforia oli kertynyt ja pidättyminen oli suurinta heti pintakerroksen alla. Varsinkin runsaiden sateiden yhteydessä fosforia valuu isojen huokosten sormivalunnan johdosta salaojien kautta enemmän kuin pohjamaan fosforinpidätyskyvystä voisi päätellä. Hartikainen ja Peltovuori (2002) arvelevat säätsalaojituksen mahdollisesti vähentävän huuhtoumaa veden viipymä- ja pidättymisajan lisääntyessä.

Järvi (1965) havaitsi Mustasaaren koulutilan sulfaattirikkipitoisuuden olevan kalkitsemattomilla pelloilla suurempi kuin kalkituilla, sen sijaan pohjamaassa kalkittujen peltojen rikkipitoisuus on kalkitsemattomia suurempi. Enimmillään 5 cm paksun pintakerroksen sulfaattirikkipitoisuus oli yli 1 %. Järven (1965) mukaan muokkauskerroksen sulfaattirikkipitoisuus riippuu alempien kerrosten rikkivarastoista ja niiden vesiliukoisuudesta, pohjaveden korkeudesta ja säätekijöistä. Kalkituksen johdosta muokkauskerroksen sulfaattirikkipitoisuus voi jopa lisääntyä kipsin saostuessa. Maan johtoluku ja sulfaattirikin pitoisuus nousivat kaikkein selvimmin alkukesästä, jolloin maan kuivuminenkin on voimakkainta (Järvi 1965). Maan on oltava riittävän kostea, että sulfaattirikki voi nousta kapillaariveden mukana pintaan (Järvi 1965). Hollannissa todettiin, että yli 50 cm syvyydellä sijaitsevalla happamalla kerroksella on vain pieni vaikutus pintamaahan, mikäli sateet jakautuvat tasaisesti ja pitävät pintamaan kosteana (Beers 1962). Kuivissa oloissa kuivatukseen pitää kuitenkin olla tehokkaampi, että sulfaattien kohoaminen estyy (Beers 1962).

4 SELEENI SUOMALAISSISSA PELTOMAISSA

4.1 Viljelymaiden seleenipitoisuus

Seleeniä esiintyy maaperässä epäorgaanisessa muodossa neljällä hapetusasteella: selenidinä (-2), vapaana seleeninä (0), seleniittinä (+4), selenaatina (+6) ja lisäksi orgaanisina yhdisteinä (Haygarth 1994). Kallioperästä rapautuneen maaperän seleenin pitoisuus ei ole suoraan verrannollinen sedimentti- ja magmakivien pitoisuuteen, vaan siihen vaikuttavat myös maan pH, hapetus- ja pelkistysolosuhteet sekä kosteus ja ilmavuus (Haygarth 1994).

Vallitsevat liikkuvat epäorgaaniset seleenin muodot ovat selenaatit ilmassa alkali- maissa ja seleeniitti happamissa pelkistävässä maassa, jotka ovat tyypillisiä humideilla alueilla. Veden vaivaamalla happamilla mailla seleeni voi muuttua aina selenidiksi saakka (Haygarth 1994). Suomen kallioperä koostuu pääasiallisesti prekambrisista magma-, sedimentti- ja metamorfisista kivistä. Kivilajien, peltomaan ja kasvien seleenipitoisuuden todettiin olevan alhainen eri puolilla maata 1970- ja 1980-lukujen tutkimuksissa (Oksanen & Sandholm 1970, Koljonen 1973 a,b,c, 1974, 1975, Sippola 1979, Yläranta 1983 b,c).

Ennen seleenilannoituksen aloittamista peltomaidemme kokonaisseleenipitoisuus oli keskimäärin 0,209 mg/kg kuivassa maassa. Seleenistä 2,9–4,8 % oli vesiliukoista. Painoyksikköä kohden seleenipitoisuus oli eloperäisillä mailla 1,28 mg/kg, savimailla seleeniä oli 0,290 mg/kg ja seleenipitoisuus oli alhaisin karkeissa kivennäismaissa 0,172 mg/kg (Yläranta 1983b). Myös Ruotsissa viljelymaiden seleenipitoisuus vaihtelee eri alueilla ja maalajeilla. Savimailla pitoisuudet olivat korkeimmat. Seleenipitoisuudet

ovat alimpia vähämultaisilla hiekka- ja hietamailla. Kaikilla maalajeilla vaihtelut olivat suuria (Johnsson 1987).

Tilavuusyksikköä kohden määritettäessä maan vesiliukaisen seleenin pitoisuudet olivat muita maalajiryhmiä korkeammat hiesusavien ryhmässä, mutta myös multamaissa, liejusavissa sekä hiesuissa ja hietasavessa oli seleeniä keskimääräistä enemmän (Viljavuuspalvelu 1997). Muita maalajiryhmiä vähemmän seleeniä oli karkeissa kivennäis- maissa ja turvemaissa. Vesiliukaisen seleenin pitoisuuden vaihtelun selittää maan pH, orgaanisen aineksen pitoisuus ja maan kokonaisseleenipitoisuus. Myös savespitoisuus, orgaanisen hiilen määrä ja uutuva alumiini selittävät kokonaispitoisuuden vaihtelua, jonka vuoksi savimailla on vesiliukoista seleeniä muita maalajiryhmiä enemmän (Viljavuuspalvelu 1997).

4.2 Seleenilannoituksen aloitus ja seuranta

Maailmalla kiinnostus seleenin virisi, kun 1930-luvulla huomattiin liiallisen seleenin haittavaikutukset eläimille. Tämän jälkeen 1950-luvulta lähtien alettiin havaita pienten seleenimäärien positiiviset vaikutukset eläimillä ja ihmisillä. Seleenin puutteen yhteydet lihasrappeumaan todettiin samoin kuin vuorovaikutukset mm. E-vitamiinin kanssa. Tämä johti myös Suomessa hyvin laajaan tutkimukseen, jonka tulosten perusteella lannoitteisiin alettiin lisätä seleeniä. Laboratorio- ja kenttäkokein on selvitetty eri menetelmin lisätyn seleenin (natriumselenaattina sekä natriumseleniittinä annetun lannoituksen, kasvustoruiskutuksen ja siemenen käsittelyn) pidättymistä ja vaikutusta eri maalajeilla ja eri kasveilla (Korkman 1980, Vuori ym.1989, Ylärinta 1982b, 1983c, 1983e, 1984a). Ylärinta (1984b) selvitti myös kasvuston eri kehitysvaiheissa selenaattina ja seleniittinä tehtyjen kasvustoruiskutusten vaikutusta vehnän ja ohran seleenin ottoon, kuten myös timoteille tehdyn ruiskutuksen vaikutuksia (Ylärinta 1984c).

Kokeellisesti selvitettiin myös mm. orgaanisen aineksen, kalkituksen, fosfaatti- ja sulfaattilisäyksen vaikutusta seleenilannoitteiden käyttökelpoisuuteen. Ylärinta (1983d) tutki kalkituksen ja sulfaattilisäyksen vaikutusta Italian raiheinän seleenin ottoon. Ylärintan (1983a) mukaan kalkitus nostaa seleenin liukoisuutta maassa. Ylärintan (1983d) astiakokeissa suuret sulfaattirikkilisäykset (200 ja 400 mg/l S) vähensivät ensimmäisen raiheinäsadon seleenipitoisuuden neljännteen osaan ilman rikkilisäystä kasvanneeseen verrattuna, kun seleeni oli annettu selenaattina. Ylärintan (1983d) mukaan käytännön viljelyssä sulfaatin vaikutus kasvin seleenipitoisuuteen jäänee vähäiseksi kivennäismaissa, mutta suuret sulfaattirikkimäärät saattavat pienentää kasvien seleenipitoisuutta joissakin oloperäisissä maissa.

Ylärinta (1991) tutki laboratorioissa 20 cm:n maapatsaalla, saraturpeella, savisella hietamaalla (savesta 16 %) ja savimaalla (savesta 49 %) fosfaatin ja sulfaatin vaikutusta selenaatin ja seleniitin huuhtoutumiseen. Kasteluna annettiin 2,5 kk aikana 500 mm vastaava kastelu kymmenenä eri eränä. Pääosa vedestä valui lävitse. Seleniitin huuhtoutuminen oli vähäistä. Seleniitin huuhtoutumiseen fosfori- tai sulfaattilisäyksellä oli vain pieni vaikutus. Pääosan huuhtoutumisesta aiheutti jo 250 mm kastelu. Kokeen päättyessä pääosa seleniitistä (79–92 %) oli ylimmässä 5 cm:ssä. Selenaatista huuhtoutui savi- maasta 11,9 % turvemaasta 75,4 % ja hietamaasta 70,9 %. Fosfaatin ja sulfaatin lisääminen tehostivat huuhtoutumista. Sulfaatin vaikutus seleenin huuhtoumaan oli fosfaattia

suurempi. Käytetty vesimäärä on huomattavan suuri. Tulosten mukaan valtaosa savi- maahan ja hietamaahan lisäystä seleniittiseleenistä näyttää muuttuvan varsin nopeasti kasveille käyttökeltvottomaan muotoon. Suurin osa selenaatista pysynee maassa helpo- liukoisena ainakin kolme kuukautta.

Maa- ja metsätalousministeriö määräsi seleeniä lisättäväksi 1.7.1984 lähtien selenaatina 16 g/1000 kg lannoitetta yleisimpiin pelto ja puutarhaviljelyssä käytettäviin moniravin- teisiin lannoitteisiin sekä 6 g/1000 kg nurmen lannoitteisiin. Maa- ja metsätalousminis- teriön asettama seleenityöryhmä on 1980- ja 1990 lukujen aikana seurannut seleenin määriä maassa, valumavesissä, kasveissa ja maataloustuotteissa. Lisäksi on seurattu suomalaisten seleenin saantia ruokavaliosta. Seleenityöryhmän raporttien (1986a, 1986b, 1987, 1989, 1990) tulosten perusteella työryhmä ehdotti lannoitevuoden 1990/91 alusta siirryttävän tasamääräiseen seleenin lisäykseen siten, että kaikkien yleislannoit- teiden Se-pitoisuus olisi 8 mg/kg. Tällöin lannoitteiden mukana maahan tuleva seleenimäärä alenisi noin kolmanneksella. Vuodesta 1991 lähtien kaikkien kiinteiden moniravinteisten lannoitteiden Se-pitoisuus laskettiin 6 g/1000 kg tasolle ja seleenin lisäys kiellettiin muihin lannoitteisiin (MMMp 469/90, Seleenityöryhmä 1991).

Ekhholm ym. (1995) tutkivat elintarvikkeiden ja rehujen seleenipitoisuutta. Joidenkin yksittäisten tilojen heinä- ja rehunäytteiden seleenipitoisuus oli kohonnut jopa 1 mg/kg ka. Sen arveltiin voivan johtua liiasta seleenipitoisen lannoitteen käytöstä nurmiviljelyssä. Vuodesta 1991 lähtien lannoitteiden Se-pitoisuuden lasku näkyi tuotteiden Se- pitoisuuden laskuna, varsinkin niillä tuotteilla, joilla aiemmin oli käytetty seleenipitoi- sempaa lannoitetta. Kevätviljoilla lasku oli 60 %, muilla tuotteilla yleisesti 20 - 30 %. Suomalaisten seleenin saanti laski. Se oli amerikkalaisten ja pohjoismaisten suositusten mukainen ja korkeampi kuin pääosassa Euroopan maista, kuitenkin lähes samalla tasolla Kanadan ja Yhdysvaltojen kanssa. Suomalaisten seleeninsaanti oli hyvin turvallinen ja vastasi kansainvälisiä suosituksia (Ekhholm ym. 1995).

Suomen liittyminen Euroopan Unioniin ja viljelijöiden voimakas sitoutuminen maata- louden ympäristötukiohjelmaan alensi ravinteiden, varsinkin fosforin käyttöä ja samalla siirryttiin runsastypisempiin lannoitteisiin. Pellolle levitettävän lannoitemäärän alentu- essa annettu seleenilannoitus ja myös tuotteiden Se-pitoisuus aleni edelleen. Vuonna 1996 seleeniä alettiin lisätä myös Suomensalpietariin. Myöhemmin 1.4.1998 voimaan tulleella Maa- ja metsätalousministeriön päätöksellä kotimaisten kiinteiden moniravin- teisten lannoitteiden Se-pitoisuus nostettiin tasolle 10 mg/kg (MMMp 56/1998). Sele- enityöryhmä on arvioinut jo ensimmäisessä, aiemmin julkaisemattomassa raportissaan vuodelta 1983 kyseisen seleenitason nostavan viljojen seleenipitoisuuden tasolle 0,1 mg/kg ka (Eurola & Hietaniemi 2000). Vuonna 2007 seleenin määrä lannoitteissa nos- tettiin 15 mg/kg ka tasolle (MMM 2007).

4.3 Peltojen maalajien koostumus

Savimineraalien ja savesfraktiossa olevien heikosti kiteytyneiden raudan ja alumiinin oksidien merkitys seleenin kierrossa on ilmeinen. Sippola (1974) on selvittänyt suoma- laisten lähinnä peltomaalajien pohjamaan eri lajitteiden mineraalikoostumusta eri mene- telmillä. Savimineraalien ja heikosti kiteytyneiden aineksien osuus on suurin savesfrak- tioissa ja kvartsin ja maasälvän osuus kasvaa maalajin karkeusasteen lisääntyessä

(Taulukko 3). Heikosti kiteytynyt aines estimoitiin Al_2O_3 ja SiO_2 :n määränä (Sippola 1974).

Taulukko 3. Suomalaisten kivennäismaalajien koostumus (Sippola 1974).

Lajite	Savimineraalit + heikosti kiteytyneet ainekset (amorfiset oksidit) %	Kvartsi ja maasälvät %
Hieno saves	100	-
Karkea saves	54	46
Hiesu	18	82
Hieno hieta	7	93
Karkea hieta	8	92
Hiekka	7	93

Eri maalajeissa olevassa hienossa savesfraktiosta amorfisen aineksen prosentuaalinen määrä näyttää lisääntyvän maalajin karkeuden lisääntyessä. Hienossa savesfraktiosta aitosavassa oli amorfista ainesta 16 %, hiesusavassa 18 %, hietasavassa 20 %, hienossa hiesussa 29 % ja karkeassa hiesussa 26 %. Amorfisen ainekseen määrä oli alhaisin Lounais-Suomen ja Etelä-Pohjanmaan alueella, jossa se oli 16 %, kun se muualla oli keskimäärin 24 %. Hienon saven fraktion osuus maalajitteissa kuitenkin laskee maalajin karkeuden lisääntyessä. Eri maalajien karkeammissa lajitteissa heikosti kiteytyneiden aineiden pitoisuus oli alhaisempi kuin hienommissa lajitteissa ja esimerkiksi hiesulajitteissa keskimäärin 1–3 %, mutta oli yksittäisissä tapauksissa jopa 6 % (Sippola 1974). Sippolan (1974) mukaan yleisimmät savimineraalit olivat kiille/illiitti, smektiitti (vain hienoimmassa saveksessa) sekä kloriitti ja vermikuliitti (Taulukko 4).

Taulukko 4. Eri maalajitefraktioiden mineraali koostumus (Sippola 1974).

Fraktio	µm					
	<0,2	0,2-2	2-20	20-60	60-200	200-2000
Kiille/illiitti	34,8	29,5	9,6	3,3	3,4	2,1
Kloriitti	15,4	13,1	5,7	2,4	3,4	4
Vermikuliitti	12,5	6,8	1,5	0,5	0,5	0,1
Smektiitti	22,1	-	-	-	-	-
Amorfiset ainekset	18,4	4,5	1,3	0,5	0,5	0,6
K maasälpä	-	11,8	16,1	15,2	14,9	19,8
Na maasälpä	-	17,3	25,2	24,8	22,9	22,5
Ca maasälpä	-	4,4	7,4	9,5	7,7	6,3
Kvartsi	-	14,3	31,3	41,2	48,7	48,4
Yhteensä	103,3	101,7	98,1	97,4	102	103,8

Åström'in & Björklund'in (1997) selvityksen mukaan Pohjanmaan rannikkoalueen (8 aluetta) sulfaattimaiden päälajite oli siltti (hiesu ja hieno hieta) (68–92 %), saven (7–32 %) ja karkean hiedan määrä (< 10 %) olivat alhaisemmat. Mineraaleista kvartsin osuus oli 28–39 %, plagioklaasin 28–36 %, alkalimaasälvän 14–18 %, kiilteen 7–18 % ja kloriitin ja kaoliiniitin osuus 3–6 %. Åström'in & Björklund'in (1997) mukaan savifraktion vallitseva mineraali on kiille (45–71 %), seuraavaksi eniten on kloriittia (8–23 %), kaoliiniittia esiintyi viidessä näytteessä kahdeksasta määrään vaihdella 6–9 % välillä. Kolmessa näytteessä kaoliiniittia ei havaittu. Kokonaisnäytteeseen verrattuna savifraktiossa oli vähän kvartseja ja maasälpä. Kvartsipitoisuus vaihteli välillä 0–8 % ja plagioklaasin pitoisuus 5–19 % ja alkalimaasälvän 5–14 % välillä. Paisuvia savimineraaleja (vermikuliittia ja/tai smektiittia) ei havaittu kahdessa näytteessä, mutta muissa niitä oli 4–12 %. Lisäksi sekä kaikkien alueiden kokonaisnäytteissä että savifraktioissa oli viit-

teitä amfibolista. Puolessa kokonaisnäytteistä oli lisäksi pyriittiä. Rannikoiden sulfaattimaiden lajitekoostumus vaihtelee erilaisista savista puhtaisiin HHT-maihin (Åström & Björklund 1997). Purokosken (1959) selvitysten mukaan pääosa rikkipitoisista maista on Etelä-Suomen rannikkoalueella lieju- ja liejusavimaita. Pohjanmaan rannikolla hiekkamaiden osuus lisääntyy ja jossain määrin sulfaattimaita esiintyy myös turve- ja hiekkamailla (Purokosken 1959).

5 KASVIEN SELEENIN- JA RIKINOTTO JA KULJETUS

Kasvit ottavat seleeniä selenaatina, seleniittinä ja orgaanisena seleeninä. Kasvien juuret pelkistävät seleeniä jopa niin runsaasti, että se näkyy punaisina kerroksina juurten pinoilla (Gissel-Nielsen 1977b). Gissel-Nielsen'in ym. (1984) mukaan maaperän ja kasvin seleenipitoisuudella ei ole selvää korrelaatiota maaperän seleenipitoisuuden ollessa alhainen tai kohtalainen, koska maaperän seleenin käyttökelpoisuuteen vaikuttivat lukuisat tekijät. Gissel-Nielsenin (1977a) mukaan seleniitti ja orgaaninen seleeni ovat yleisimmät maaperän seleenin muodot.

5.1 Kasvien luokittelu seleenin ja rikinoton mukaan

Kasvien seleeninotto maasta ei riipu välttämättä maaperän seleenipitoisuudesta. Esimerkiksi Havaijilla kasveissa ei ole myrkyllisiä määriä seleeniä, vaikka maaperän seleenipitoisuus on 6–15 mg/kg, kun taas Etelä-Dakotassa ja Kansasissa kasveissa on myrkyllisiä määriä seleeniä jo alle 1 mg/kg maaperän seleenipitoisuuksilla. Kasvien seleeninotto riippuu kasveille käyttökelpoisen liukoisen seleenin määrästä. Liukoisen seleenin määrä kasvilla riippuu maaperän fysikaalisista ja kemiallisista olosuhteista (Wang & Gao 2001).

Kasvien seleeninoton mekanismia ja yhteyksiä kasvin rikinottoon selvittää laajassa kirjallisuuskatsauksessa Milne (1998). Kasvit poikkeavat toisistaan kyvyltään akkumuloida seleeniä solukkoonsa. Seleenipitoisilla mailla kasvavat kasvit voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: Seleenin kerääjät, toissijaiset seleenin kerääjät ja kasvit, jotka eivät kerää seleeniä. Seleenin kerääjät saattavat kerätä jopa useita tuhansia $\mu\text{g Se/g}$ ka ja ne toimivat seleenipitoisten alueiden indikaattorikasveina. Toissijaiset seleeninkerääjät keräävät seleeniä aina 1000 $\mu\text{g Se/g}$ ka määrään saakka. Kasveissa, jotka eivät kerää seleeniä, seleenipitoisuus ei yleensä ylitä 25–50 $\mu\text{g Se/g}$ ka (Rosenfeld & Beath 1964, ref. WHO 1987, Enberg & Wu 1995)

Laajassa kirjallisuuskatsauksessa Terry & Zayed (1998) ja Terry ym. (2000) kuvaavat useimpien viljakasvien ja heinien kuuluvan ryhmään, jotka eivät kerää seleeniä. Peltolosuhteissa ne eivät kerää seleeniä yli 50 000 $\mu\text{g/kg}$ kuiva-ainekiloa kohden. Nowak'in ym. (2004) mukaan ristikkukaskasvit sisältävät seleeniä neljä kertaa enemmän kuin hernekasvit, joiden seleenipitoisuus on puolestaan kaksi kertaa suurempi kuin viljojen ja nurmiheinien seleenipitoisuus. Useimpien viljojen ja rehuksien kyky seleeninottoon on heikko, vaikka ne kasvavat mailla, joilla on runsaastikin seleeniä. Seleeni on kasvilla seleniittinä, selenaatina tai orgaanisina yhdisteinä. Brown'in & Shrift'in (1982) mukaan useimmat kasvit, jotka eivät kerää seleeniä, sisältävät sitä suuruusluokan

1000 µg/kg ka verran seleenipitoisilla mailla kasvaessaan. Suomessa seleeniköyhillä mailla seleenilannoituksella on pyritty saamaa viljan seleenipitoisuus tasolle 100 µg Se/kg ka, joka on yli eurooppalaisen keskiarvon.

Eurola ym. (1989) totesivat sipulien ja kaalikasvien seleeninoton olevan suurempi kuin muilla tutkituilla vihanneksilla ja hedelmillä. Myös Mikkelsen ym. (1989) totesivat sipulikasvien sisältävän paljon seleeniä, keskimäärin 0,407 mg Se/kg ka, Sen jälkeen tulivat pitoisuusjärjestyksessä viljat, siemenvihannekset, kasvishedelmät ja puuhedelmät (Mikkelsen ym. 1989).

Barak & Goldman (1997) tutkivat rikin ja seleenin kertymisen antagonistista suhdetta sipulilla eriväkevyisissä selenaatti- ja sulfaattiravintoliuoksissa. Liuoksen seleenipitoisuuden pysyessä vakiona rikkilisäys laski kuiva-aineen seleenipitoisuutta jopa 80 %. Myös Bañuelos'in ym. (2005) mukaan korkea sedimentin rikkipitoisuus esti koekasvien seleenin ottoa Kaliforniassa San Joaquinin laaksossa. Kopsell & Randle'in (1997) mukaan selenaattilannoituksen lisääntyessä sipulin seleeninotto lisääntyi ja suuret seleenimäärät jopa alensivat rikkipitoisuutta.

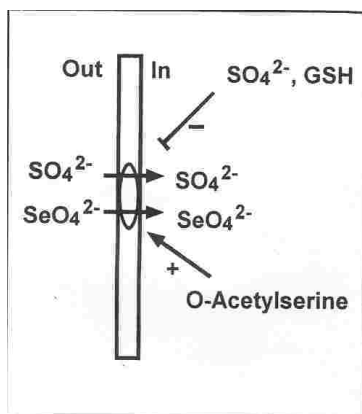
5.2 Kasvien rikin- ja seleeninottomekanismi

Kasvisolussa selenaatti akkumuloituu luontaista elektrokemiallista potentiaalia vasten aktiivisen kuljetuksen johdosta (Terry ym. 2000). Selenaatti kilpailee helposti kasvin sulfaatinoton kanssa, ja arvellaan, että juuren solukalvossa sulfaatinkantaja kuljettaa sen soluun (Kuva 16).

Korkea sulfaattipitoisuus ehkäisee kasvien selenaatin ottoa. Tällaisia kasveja ovat esimerkiksi sinimailanen, vehnä, raiheinä ja ohra. Tuleentuneissa kasveissa, jotka eivät kerää seleeniä, on suunnilleen sama määrä seleeniä jyvissä ja juuristossa ja pienempi määrä varsissa ja lehdissä (Terry ym. 2000) Myös Wu (1994) on todennut korkean rikkipitoisuuden vähentävän sekä valkoapilan että ruokonadan solukkojen ja valkuaisainneiden seleenipitoisuutta. Enberg'in & Wu'n (1995) mukaan seleeniin kerääjäkasveihin kuuluvilla suolaheinillä sulfaattilisäys vähensi seleenipitoisella alueella kasvaneella kasvilla seleenin assimiloitumista valkuaisaineisiin. Vähän seleeniä sisältävissä maissa kasvaneilla kasveilla vaikutus oli vähäisempi (Enberg & Wu'n 1995).

Terry ym. (2000) mukaan sulfaatin kantaja on todettu monilta kasveilta. Pääasiallisesti juurissa esiintyy suuren affiniteetin omaava sulfaattikantaja. Pienemmän affiniteetin omaava sulfaatinkantaja esiintyy sekä versoissa että juurissa. Korkea kasvin rikkipitoisuus ja GSH (pelkistynyt glutationi)-pitoisuus pienentävät kuljetusta, kun taas korkea O-acetyylseriinin pitoisuus tehostaa sitä (Kuva 16).

Kasvien seleeninottoa, -assimilaatiota ja myrkyllisyyttä kasveissa ovat selvittäneet mm. Terry & Zeyed (1994, 1998). Maaperän sulfaattipitoisuuden ollessa alhainen saattaa seleenin ja rikin välillä olla synergistinen suhde, mutta maaperän rikkipitoisuuden nousu johtaa versojen rikkipitoisuuden kasvuun (Terry & Zeyed 1994, 1998).

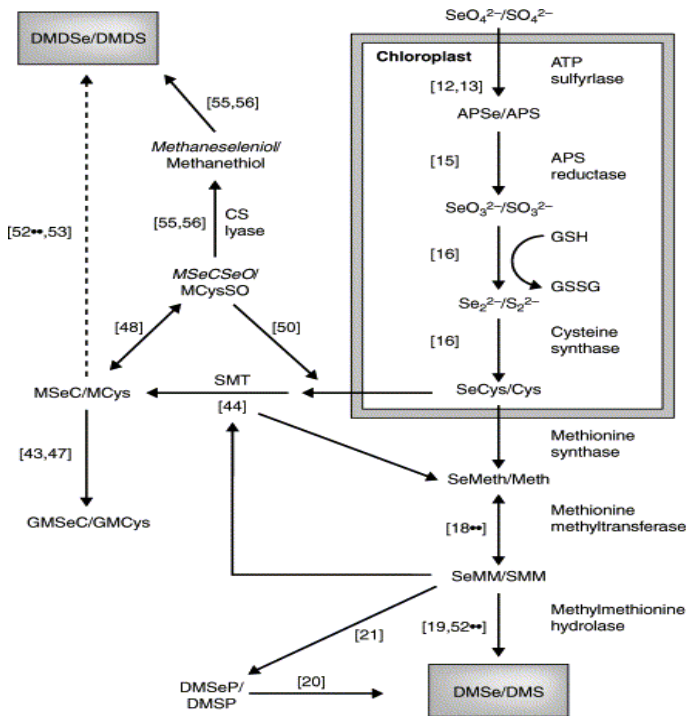


Kuva 16. Selenaatin ottoa juuren solukalvon läpi välittää suuren affiniteetin omaava sulfaattikantaja. Sen esiintymiseen vaikuttaa positiivisesti O-acetylseriini ja negatiivisesti sulfaatti ja glutationi. SO_4^{2-} = sulfaatti; SeO_4^{2-} = selenaatti; GSH = pelkistynyt glutationi (Terry ym. 2000).

Terry ym. (2000) mukaan suuren affiniteetin omaava sulfaatinkantaja toimii selenaatin otossa, mutta seleniitin otossa sen toiminnasta ei ole todisteita. Selenaatti kulkeutuu versoihin helpommin kuin seleniitti ja orgaanisissa muodoissa otettu seleeni, joten niiden pitoisuudet ovatkin juurissa korkeimmat. Lehtiin kuljetettu selenaatti pelkistetään lehtivihreässä ensivaiheessa seleniitiksi. Se/S erottelukerroin kuvaa kasvin Se/S-suhdetta suhteessa nesteeseen Se/S-suhteeseen. Selenin kerääjäkasveilla suhde on yli yhden. Kasveilla, jotka eivät kerää seleeniä, mm. vehnällä, sinimailasella, ohralla ja Italianraiheinällä, suhde on alle yhden, joten niiden seleninotto vähenee merkittävästi sulfaattitarjonnan lisääntyessä (Terry ym. 2000).

Haygarth'in ym. (1995) mukaan kasvit voivat absorboida haihtuvia seleeniyhdisteitä lehtien kautta. Esim. Italianraiheinällä, joka on kasvanut neutraalissa maaperässä, tuli 70 % seleenistä maasta ja loput ilmakehästä. Happamammassa maassa (pH 6) vastaava maasta tulevan seleenin osuus oli 47 % ja 53 % seleenistä otettiin ilmakehästä (Haygarth ym. 1995 ref. Terry ym. 2000).

Terry ym. (2000) kuvaavat varsin yksityiskohtaisesti seleenin biokemiaa: assimilaatiota, kaasuuntumista ja sen liittymistä valkuaisaineiden rakentumiseen. Selenin biokemiaa ovat selvittäneet myös Ellis & Salt (2003). Ellis & Salt (2003) esittävät rikin assimilaatioprosessin ja seleenin assimilaation samankaltaisuutta (Kuva 17). Ellis'in & Salt'in (2003) mukaan viimeisin tutkimus seleenistä kasvin biologiassa on lisännyt tietämystä seleenin biokemiasta ja samalla seleenin ja rikin läheinen suhde lisää rikkiaineenvaihdunnan tuntemusta. Olemassa oleva tieto ei kuitenkaan vielä riitä pitävästi todistamaan seleenin tarpeellisuutta kasveille. Ellis'in & Salt'in (2003) mukaan tähän asti ainoastaan primaarista seleenin kerääjästä *Astragalus bisculatus* -suvun kasvista on löytynyt seleenin sietoon liittyvä geeni, joka tarjoaa jatkossa mahdollisuuksia, kun pyritään muokkaamaan taloudellisesti merkittäviä viljelykasveja.



Current Opinion in Plant Biology (Ellis & Salt 2003)

Kuva 17. Sulfaattiaineenvaihdonn kulkua ja ehdotettu seleeniaineenvaihdonn kulkua korkeammanasteisissa kasveissa. Solunsisäistä tapahtumapaikkaa reaktioille selenometyylitransferaasista (SMT) eteenpäin ei ole kyetty varmistamaan. Haihtuvat tuotteet esitetään harmaissa suorakaiteissa. Yksittäisten reaktioiden lähdeviittaukset esitetään sulkeissa. Kursivoitulla kirjoitettujen yhdisteiden arvellaan osallistuvan reaktioihin vaikka niitä ei vielä ole identifioitu. Katkoviivallisten nuolten reaktiopolkua esitetään, mutta niitä ei ole vielä pystytty osoittamaan. Sulfaattiaineenvaihdonn peruskaavio on lähteestä [8]. MCysSO tuotanto on todettu vain ristikkukais- ja retikkakasveissa. Kysteiini sulfoksidilyaasi ryhmään kuuluvien yhdisteitä on todettu sipuli- ja ristikkukaiskasveissa. Entsyymit, jotka muuttavat SMM ja DMSeP ja DMSP, sijaitsevat kloroplastissa. APS, adenosini 5'-fosforisulfaatti; Cys, kysteiini; DMDS, dimetyylidisulfidi; GMSeC, glutamyl-metyyliselenokysteiini; GSH, hapettunut glutationi; GSSG, pelkistynyt glutationi; Meth, metioniini; MSeCSeO, metyylliselenokysteiini seleleenioksidiksi. (Ellis & Salt 2003).

5.3 Selenilannoituksen vaikutus kasvilla

Johujen kemiallisista yhtäläisyyksistään rikin kanssa seleeni voi korvata sen sulfaattiryhmiä sisältävissä yhdisteissä, kuten esimerkiksi rikkipitoisissa aminohapoissa, glutationissa ja coentsyymi A:ssa (Shift & Ulrich 1969, ref. Nowak 2004). Kun seleeni korvaa rikin valkuaisaineissa, se muoava niiden rakennetta ja ominaisuuksia (Shift & Ulrich 1969, ref. Nowak 2004). Hapetus-pelkistysryhmään kuuluvat entsyymit lienevät herkimpää seleenille niiden antioksidatiivisten ominaisuuksien vuoksi (Nowak 2004).

Seleeni on eläinkunnalle välttämätön hivenaine. Sen biokemialliset vaikutukset eläinkudoksista tiedetään kasvisolukkoja paremmin. Monet tutkijat ovat tuoneet esille seleenin voimakkaan vaikutuksen hapetus-pelkistys -entsyymeihin esim. katalaasiin, glutationiperoksidaasiin ja superoxide-dismutaasiin, mutta Nowak'in (2004) mukaan kasveilla niitä on tutkittu vähän. Selenin vaikutukset liittyvät mm. glutationiperoksidaasi-

entsyymiin (seleenientsyymiin), jonka rakenneosa seleeni on. Kyseinen entsyymi poistaa vetyperoksidia kudoksista ja lisäksi se saattaa hajottaa rasvojen hapettumistuotteita ja vaikuttaa eräiden kudoshormonien aineenvaihduntaan. Seleeni muun muassa hidastaa eläin- ja ihmissolujen vanhenemista. Seleeniä poistuu nisäkkäillä kehosta virtsan, ulosteen, hien ja keuhkojen kautta.

Seleenilannoitus vaikutti salaatile ja raiheinällä antioksidatiivisesti (Hartikainen ym. 1997, 2000, 2001). Seleeniilisäys lisäsi seleenin suhteellista sitoutumisosuutta liukoisissa ja liukenemattomissa valkuaisaineissa ja vähensi sen osuutta vapaisissa aminohapoissa. Samalla kun glutationiperoksidaasi-entsyymien aktiivisuus lisääntyi, kasvin eräiden muiden antioksidanttien ja E-vitamiinin pitoisuus laski, mikä viittaa seleenin antioksidatiivisiin funktioihin (Hartikainen ym. 1997). Salaatile ja raiheinällä seleeni sitoutui kasvien nukleiinihappoihin ja liukoisiin valkuaisaineisiin (Hartikainen & Xue 1999, Xue ym. 2001). Jo pieni seleeniilisäys vähensi rasvojen hapettumista, ja runsaan ultravioletin kanssa ne yhdessä edistivät kasvien kasvua. Xue ym. (2001) totesivat seleenin lisäävän salaatin kasvua ja vaikutuksen liittyvän siihen, että rasvojen hapettuminen peroksidiyhdisteiksi on vähäisempää, ja toisaalta nuorilla kasveilla antioksidatiivinen vaikutus liittyi glutationiperoksidaasin lisääntyneeseen aktiivisuuteen.

Valkama ym. (2003) saivat mansikalla ja ohralla viitteitä antioksidatiivisen entsyymien aktivoitumisesta ja Pennanen ym. (2002) salaatile, kun kasvit altistettiin eri ultravioletin valoiltoille. Perunalla selenaatti kulkee juurista lehtiin pelkistettäväksi, jonka jälkeen se kuljetetaan kasvin eri osiin. Seleniitti sitoutuu juurissa aminohappoihin eikä se liiku seleniittinä kasvissa (Seppänen ym. 2002, Turakainen ym. 2002). Myös perunalla on todettu seleenin antioksidatiivinen vaikutus. Seleeni on todettu kohtuunmäärinä lisäävän hallankestävyyttä ja mukuloiden tärkkelyspitoisuutta, mukulasatoa ja vähentävän pienten mukuloiden määrää (Seppänen ym. 2002). Edullinen vaikutus tärkkelyssynteesiin näkyi jo pienillä seleenimäärillä: Ilmeisesti tärkkelystä on siirtynyt lehdistä mukuloihin (Turakainen ym. 2002). Lisäksi seleeni vähensi raakatummumista, ja suuret seleenimäärät vähensivät stressisyntyisiä glykoalkaloideja (Turakainen ym. 2004 a,b). Varastoinnin alussa tehdyissä mittauksissa havaittiin, että liukoisissa valkuaisaineissa olevan seleenin osuus kasvoi korkeilla lisäysoilla. Varastoinnin aikana epäorgaaninen muoto väheni, ja liukoisiin valkuaisaineisiin sitoutuneen seleenin määrä puolestaan kasvoi. Ilmeisesti epäorgaanista seleeniä sitoutuu biologisesti aktiivisempaan muotoon, jota kasvi voi käyttää mm. antioksidatiivisten entsyymien osana (Turakainen ym. 2004a). Seppänen ym. (2003) puolestaan havaitsivat perunan kylmyystressikokeessa seleenin mahdollisen antioksidatiivisen tai muun kloroplastien hapettumista suojaavan mekanismin.

Nowak ym. (2004) havaitsivat erisuuruuksilla seleeniittilannoituksilla olevan vaikutusta sekä maan että vehnän hapetus-pelkistys -entsyymeihin. Alimmat seleenitasot edistivät antioksidatiivisia puolustusmekanismeja, mutta suuremmat pitoisuudet tuottivat stressireaktioita lisäten hapettumista. Kasvavilla seleenipitoisuuksilla maan peroksidaasiaktiivisuus laski kokeen edetessä. Alin seleenipitoisuus lisäsi katalaasi-aktiivisuutta 10 %. Maahan annettu seleeniilisäys aktivoi katalaasia sekä maassa että kasvissa, joskin vaikutus maassa oli vaihtelevampi. Kaikki seleenilannoitustasot alensivat maan peroksidaasiaktiivisuutta. Vain suurin maahan annettu seleenilannoitus esti peroksidaasientsyymien toimintaa kasveissa, mutta vain sellaisissa kasveissa, joilla oli varrenkasvu alkamassa. Myöhemmällä kasvuvaiheella kasvien nitraattireduktaasi aktiivisuus lisääntyi merkittävästi. Maan nitraattireduktaasi-aktiivisuus aleni jopa pienimmällä seleenilannoituksella. Miltei kaikissa edellä esitetyissä tutkimuksissa pienet seleenilannoitusmäärät vaikuttivat

positiivisesti ja jo noin kymmenkertainen seleenilannoitus vaikutti negatiivisesti (Nowak ym. 2004).

5.4 Kasvien seleenipitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä

Kasvien seleenipitoisuus riippuu monista tekijöistä mm. vuodenajasta sekä korjuu- ja säilöntätavasta. Optimiajan ulkopuolella korjatuissa ja ulkona varastoiduissa tai sateen huuhtomissa kasveissa on yleensä vähemmän seleeniä (Kishchak 1998). Lannoitteena selenaatin hyötysuhde rehukasveilla voi olla jopa 17-kertainen seleniittiin verrattuna, mutta seleniitin vaikutus kestää pidempään (Gissel-Nielsen 1977b). Gissel-Nielsenin (1975) mukaan laitumen seleenipitoisuus on Tanskassa talven jälkeen suurimmillaan ja laskee maaliskuusta kesäkuulle noustakseen taas syyskuussa. Seleenin vapautuminen talvella saveksesta ja orgaanisesta aineksesta on hidas prosessi. Talvella vapautunut seleeni on kasvien käytössä keväällä, ja sadon ollessa alhainen seleenipitoisuus on korkea. Sadon määrän kasvaessa kesällä seleenin saanti hidastuu, ja se jakaantuu suurempaan satoon (Gissel-Nielsen 1998). Apilan seleenipitoisuus on raiheinää ja sinimailasta suurempi ja typpilannoitus laskee seleenipitoisuutta (Gissel-Nielsen 1975). Seleeni- ja rikkilannoitus eivät vaikuta ohran jyvä- ja olkisatoon merkittävästi (Gissel-Nielsen 1973). Käytetyt eri lannoitemäärät selenaatilla olivat yhtä suuria seleniitin kanssa (nykytietämyksellä liian suuria), ja nostivat ohran seleenipitoisuuden keskimäärin noin 25-kertaiseksi ja apilalla 7-kertaiseksi (Gissel-Nielsen 1973). Pienet rikkilannoituslisät eivät vaikuttaneet seleeninottoon, mutta 125 ppm (mg/kg maata) sulfaattilannoitus alensi sadon seleenipitoisuutta varsinkin selenaattilannoituksen yhteydessä noin neljännesosaan (Gissel-Nielsen 1973). Kishchak'in (1998) mukaan maaperän runsas rikki vähentää kasvien seleenin ottoa ja lisäksi osalla maalajeista kasvien seleenipitoisuus laskee kasvukauden edistyessä. Grieve ym. (1999) mukaan rikkipitoinen kasteluvesi estää vehnän seleeninottoa ja alentavan seleenin määrää lippulehdissä ja jyvissä ja alentavan seleenipitoisilla mailla haitallisen korkean seleenipitoisuuden turvalliselle tasolle. Gissel-Nielsen'in (1973) mukaan kasvin seleenipitoisuus on korkein juurissa ja seleenipitoisuus laskee versossa kortta ja lehtiä ylöspäin mentäessä ja on jyvissä olkia suurempi.

Grieve ym. (1999) totesivat (seleenipitoisilla mailla) ristikukkaisiin kuuluvan *Lesquerella*-suvun kasvin lehtien seleenipitoisuuden laskevan 220 mg/kg:sta 13 mg/kg tasolle, kun SO_4 -suolapitoisuus kohosi 1,7 dS/m–12 dS/m ja vastaavasti varren seleenipitoisuus laski 62 mg/kg–8 mg/kg. Myös rikkiä ja seleeniä helposti ottavien *Brassicaceae*-sukujen kasvien Se-pitoisuus aleni rikkipitoista kasteluvettä käytettäessä (Suarez ym 2003). Grieve ym. 2001 havaitsivat, että kasteluveden Cl-suolapitoisuus ei juuri vaikuttanut *Brassicaceae*-suvun sinappikasvin *Lesquerella fenfleri*:n selenaatin SeO_4^{2-} -ottoon. Kasvin seleeninotto sen sijaan laski, kun kasvi joutui kilpailemaan sen otossa joko lisätyn Cl-suolan ja sulfaattirikin seoksen tai pelkän SO_4^{2-} kanssa (Grieve ym. 2001).

Hopper & Parker (1999) selvittivät maanesteen ionivahvuudessa tehdyissä kokeissa fosfaatin vaikutusta seleniitinottoon ja sulfaatin vaikutusta selenaatinottoon. He havaitsivat, että fosfaattipitoisuuden kymmenkertaistaminen vähensi raiheinän juurien ja versojen seleenipitoisuutta noin 50 % kaikilla kolmella seleniittitasolla. Seuraava kymmenkertaistaminen alensi vielä seleenipitoisuutta noin 30 %. Apilalla fosfaatin vaikutus seleniitinottoon oli vähäisempi. Sulfaatin ja selenaatin antagonismi oli selvästi

fosfaatin vaikutusta suurempi. Sulfaattimäärän kymmenkertaistaminen laski sekä raiheinän että apilan juurien ja versojen seleenipitoisuutta yli 90 %. Sulfaatti muistuttaa selenaaattia enemmän kuin fosfaatti seleniittiä, joten tulos vaikuttaa hyvin loogiselta (Hopper & Parker 1999).

Suomalaisissa seleenilannoitetuissa säilörehuissa varsinkin kevätasadon seleenipitoisuus on vaihdellut eri vuosina, eikä yksittäisten tilojen korkeille arvoille (jopa yli 1mg/kg kuiva-aineessa) löydy selitystä lannoituksesta. Seleeniipitoisuus on ollut kevätasadossa suurempi kuin muissa sadoissa. Syysasadon Se-pitoisuus on ollut yleensä kesäsatossa suurempi. Joinain vuosina seleeniipitoisuudessa on havaittu alueellisia eroja (Seleeniityöryhmän raportit 1986b, 1987, 1988, 1990, 1994, Eurola & Hietaniemi 2000, Eurola ym. 2003). Neljän tilan säilörehusiiloista 1990 viikon välein (huhti–toukokuussa viikoilla 16–20) otetuissa säilörehunäytteissä tilakohtaiset vaihtelut olivat kuitenkin suhteellisen vähäiset (Seleeniityöryhmän raportti 1990). Luomutilojen säilörehujen seleeniipitoisuus oli keskimäärin 0,026 mg/kg ka, joka on noin kymmenesosa tavanomaisin menetelmin viljellyn säilörehun seleeniipitoisuudesta (Eurola & Hietaniemi 2000, Eurola ym. 2003). Vuonna 1984 rehuviljojen seleeniipitoisuus oli 0,008 mg/kg ka. Seleeniilannoitus nosti sen vuosiksi 1985–1990 tasolle 0,13–0,26 mg/kg ka. Seleeniipitoisuuden muutokset laskivat sen jälkeen pitoisuuden tasolle 0,10–0,12 mg/kg ka. Vuonna 1998 sadon seleeniipitoisuudet olivat alhaisimmillaan: Kauran seleeniipitoisuus oli 0,047 mg/kg ka ja ohran 0,040 mg/kg ka. Vuonna 1998 tehty seleenilisäys nosti seleeniipitoisuuden jälleen tavoitellulle tasolle 0,1–0,14 mg/kg ka. Luomutilojen ja ulkomailta tuotuja väkilannoitteita käyttävien tilojen viljojen seleeniipitoisuudet olivat alhaisia (Eurola & Hietaniemi 2000, Eurola ym. 2003). Myös eteläpohjalaisilta luomutiloilta vuosina 2000 ja 2001 otetuissa vilja-, säilörehu- ja laidunnäytteissä seleeniipitoisuuden keskiarvot olivat pääosin alle analyysirajan, 0,02 mg/kg ka, ja vuoden 2000 säilörehun keskiarvo oli 0,03 mg/kg ka (Tauriainen & Leskinen 2003). Aluksi käytetty 16 mg Se/kg lannoitetta nosti kevätvehnän seleeniipitoisuuden tasolle 0,2–0,3 mg/kg ka, mutta kohotti syysviljojen seleeniipitoisuuden vain noin puoleen asetetusta tavoitteesta. Syksyllä annetussa lannoitteessa tuli vähemmän seleeniä hehtaarille kuin kevätviljojen kertalannoituksessa, eikä kevään tynen täydennyslannoitteissa ollut lainkaan seleeniä (Eurola ym.1990, Ekholm 1997).

Seleeniilannoituksella on nostettu peltokasvien sadon seleeniipitoisuus Suomessa keskimäärin tavoitellulle tasolle. Edelleen esiintyy kuitenkin alhaisia seleeniipitoisuuksia, jopa alle kymmenesosa tavoitellusta ja vastaavasti esiintyy jopa lähes kymmenkertaisia seleeniipitoisuuksia tavoiteltuun seleeniipitoisuuteen nähden. Tarvitaan siis lisätutkimusta selvittämään sitä, mistä satojen seleeniipitoisuuserot johtuvat.

II TUTKIMUSOSA

6 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET

Pohjanmaalla on seleenilannoituksesta huolimatta havaittu seleeninpuutosta. Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää:

1. Poikkeako sulfaattimailla kasvaneen sadon seleenipitoisuus muilla maatyypeillä kasvaneen sadon seleenipitoisuudesta ja vähentääkö maiden korkea Fe- ja Al-oksidiin pitoisuus ja korkea rikkipitoisuus sadon seleenipitoisuutta?
2. Vaikuttavatko sääolot sadon seleeni- ja rikkipitoisuuksiin?
3. Vaikuttaako salaojitustapa sadon seleeni- ja rikkipitoisuuksiin?

Ensimmäisenä tutkimushypoteesina on, että sulfaattimailla kasvien seleenipitoisuus on pienempi kuin muilla mailla, koska niillä on runsaasti seleeniä pidättäviä yhdisteitä ja toisaalta seleeninotossa kilpailevaa rikkiä muita maita enemmän. **Toisena hypoteesina** on, että sääolot vaikuttavat kasvien seleeninottoon maaperästä. Märässä maassa hapettomissa olosuhteissa seleni pelkistyy helposti seleniiksi, joka pidättyy maahan. Kasvien seleniiton hyötysuhde on vain noin kymmenesosa seleniiton hyötysuhteesta. **Kolmantena hypoteesina** on, että sääosalaojituksella olisi vaikutusta kasvien seleeni- ja rikkipitoisuuksiin. Sääosalaojituksella on mahdollista estää pohjamaan rikkiyhdisteiden hapettumista ja nousua pintamaahan, mikä oletettavasti vähentää kilpailua ja kohottaa seleenipitoisuutta. Toisaalta sääosalaojitulla alueella runsaat sadekuurot voivat johtaa hapettomiin olosuhteisiin maaperässä ja seleni pelkistymiseen ja sadon seleeninoton alenemiseen.

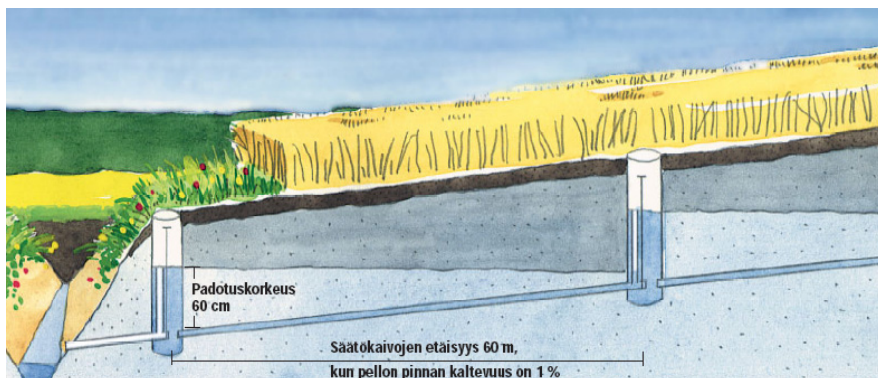
7 TUTKIMUSAINEISTO JA MENETELMÄT

7.1 Tutkimuspaikat

Tutkimusaineisto kerättiin aluksi (v. 1999–2003) Ilmajoelta ja Mustasaaresta happamien sulfaattimaiden koekentiltä, joilla on sääosalaojitus ja joita viljeltiin talousviljelyperiaatteiden mukaisesti. Lisäksi viljanäytteitä analysoitiin Etelä-Pohjanmaan tutkimusasemalta (Ylistaro). Toisessa tutkimusvaiheessa kesän 2006 kenttäkokeen tarkoituksena oli selvittää sadon seleenivaihtelun taustalla olevia maaperäsidonnaisia tekijöitä. Silloin otettiin sekä maa- että kasvustonäytteitä kuudesta eri koepaikasta, joista kaksi oli uusia. Näytteitä kerättiin Ylistarosta savimaan ja multamaan lajikekokeista, Mustasaaren koulutilan rantapelloilta, Ilmajoen koulutilalta, Kauhajoen Harjankylästä ja Kurikan Tuiskulankylästä. Kauhajoen ja Kurikan uudet koepaikat valittiin siten, että ne eivät olleet sulfaattimaita ja siten niistä saatiin vertailuaineistoa.

Ilmajoen koekentän pellot sijaitsevat n. 47 m merenpinnan yläpuolella. Vuonna 1996 alueelle tehtiin neljä noin kahden hehtaarin koejastoa, joilla kahdella on käytetty sääosalaojitusta ja kahdella tavanomaista salaojitusta (liite 1). Pelto on erittäin tasainen, sen keskimääräinen kaltevuus on noin 0,2 %. Tässä tutkimuksessa lohkojen tulokset on analysoitu erikseen, mutta ne on yhdistetty kahdeksi koejäseneksi ”Säätö” ja ”Ei säätö”. Säätö aikaansaatiin laskuaukkoa edeltävällä kaivolla, jossa on kuvan 18 mukainen

padotusmekanismi. Peltoa on viljelty vuoroviljelyssä tavanomaisen viljelykäytännön mukaan.



Kuva 18. Säätösalaajituksessa erityisillä säätökaivoilla säädetään pohjavedenpintaa (Maa- ja metsätalousministeriö 2005).

Mustasaaren koekenttä sijaitsee Vaasan eteläpuolella Pohjanlahden rannalla. Pellot ovat pumpaamalla kuivatettavaa polderialuetta, jonka pellonpinta on merenpinnan tasolla. Alue rakennettiin 1950-luvun lopulla ja salaajitettiin 1996. Vanhat 1,1 m syvällä olevat salaajat suljettiin ja uudet tehtiin 1,0 m syvyyteen. Säätösalaajakentän koeruudut olivat kooltaan 24 m x 30 m ja ne ympäröitiin ja eristettiin toisistaan salaajakoneella tehtyyn 1,3 m syvään uraan upotetulla muovilla. Tämän kokeen näytteet otettiin Mustasaaren koekentän verrannenäyteruudusta sekä säätösalaajitetulta ruudulta. Sääto ei kuitenkaan toiminut, ja kuivavara oli lohkon yläpäässä säätämättömässä koeruudessa jopa hieman säätösalaajitettua koejäsentä suurempi.

Ylistaron tutkimusasema sijaitsee Kyrönjoen varrella 26 metriä merenpinnan yläpuolella. Työssä käytettiin savimaan ja multamaan kauran lajikekokeista otettuja näytteitä. Kurikan Tuiskulankylän koealue sijaitsee paikkakunnan muuta viljelylakeutta n. 30 m korkeammalla, 6 ha:n kokoisella tasaisella peltoaukealla, joka on 80 m korkeudessa merenpinnasta Santavuoren rinteessä. Vastaavalla korkeudella merenpinnasta sijaitsee myös Kauhajoen Harjankylän koepaikka. Tarkemman kuvauksen Ilmajoen ja Mustasaaren alueista ovat esittäneet Joukainen & Yli-Halla (2003) ja Bärlund ym. (2004).

Tutkimuspaikkojen maalajit vaihtelevat hienousasteeltaan hiesusavesta hienoon hiekkään (Taulukko 5). Maalajien multavuus vaihtelee multavasta erittäin runsasmultaiseen. Maalajit määritettiin kesällä 2006 ja ne esitetään tarkemmin tuloksissa.

Taulukko 5. Koepaikkojen maalajit.

Ylistaro	"savimaa"	mHeS	multava hiesuvi
	"multamaa"	ermsHe	erittäin runsasmultainen savinen hieue
Mustasaari		rmHeS	runsasmultainen hieuesavi
Ilmajoki		mhsHht	multava hiesuinen hieno hieta
Kauhajoki		rmKHt	runsasmultainen karkea hieta
Kurikka		ermHHk	erittäin runsasmultainen hieno hiekkä

Jäljempänä käytetään tutkimuspaikkojen nimiä. Täten Ylistaron erittäin runsasmultaisesta hiuemaasta käytetään tutkimusasemallakin vakiintuneessa käytössä olevaa ”Ylistaron multamaa” nimitystä.

Koealueiden pinta- ja pohjamaiden viljavuustutkimuksen perustutkimus vuodelta 2006 on esitetty taulukossa 6. Aistinvaraisesti Viljavuuspalvelu Oy:ssä tehtyt maalajianalyysit poikkeavat jonkin verran tässä työssä määritetyistä.

Taulukko 6. Viljavuustutkimuksen analyysitulokset eri tutkimuspaikoista keväällä 2006.

Näyte	Näytepaikka	Maalaji	Mutavuus	Johtoluku	Happamuus	Kalsium	Fosfori	Kalium	Magnesium	Rikki
Pintamaat				10xmS/cm	pH	mg/l				
1	Ylistaro S	Hs	m	3,1	6,4	1800	12	234	192	40
2	Ylistaro Mm	HHt	erm	2,8	6,0	2300	7,5	182	269	59
3	Mustasaari	HHt	rm	4,1	6,3	2400	6,3	193	295	145
4	Ilmajoki	HHt	m	1,9	6,7	1800	21	192	187	23
5	Kauhajoki	KHt	m	1,4	6,0	800	< 3,5	94,6	166	13
6	Kurikka	hkKHT	rm	2,4	5,6	1100	5,1	92,3	164	16
Pohjamaat										
7	Ylistaro S	htHs	vm	2,2	4,7	420	9,8	105	90,5	168
8	Ylistaro Mm	hsHHt	vm	2,3	4,6	380	< 3,5	96,7	89,9	86
9	Mustasaari	HeS	vm	4,3	4,0	410	7,4	154	110	598
10	Ilmajoki	hsHHt	vm	2,5	5,3	560	4,1	75,3	122	93
11	Kauhajoki	HHk	vm	0,7	5,1	150	< 3,5	30,2	24,6	21
12	Kurikka	HkMr	vm	0,7	5,5	230	< 3,5	28,7	34,4	13

7.2 Koealueiden kasvit ja niiden lannoitus

Koealueita viljeltiin tavanomaisen peltoviljelykäytännön mukaan. Kasvilajina oli Ilmajoella vuosina 1999, 2000 ja 2002 kaura ja muina vuosina ohra. Mustasaassa viljeltiin koevuosina ohraa. Lisäksi analysoitiin Ilmajoelta sateisen vuoden 1998 koelohkolla kasvanut Kalle-ohra ja viereisen lohkon Veli-kaura. Ylistaron tutkimusaseman savi- ja multamaan kauran lajikekokeista näytteet otettiin koeruuduilta, joille oli annettu tavanomaisen peltoviljelykäytännön mukainen lannoitus. Eri koepaikkojen lannoitus on esitetty taulukossa 7.

Kesällä 2006 kaikilla koepaikoilla viljelykasvina oli kaura. Kylvä tehtiin normaaleilla maatilan koneilla, paitsi Ylistarossa, jossa näytteet otettiin lajikekokeen suojaruuduista. Mustasaassa kylvä jäi toukokuun loppuun ja Kauhajoella kesäkuun alkuun. Muualla kylvöt saatiin tehtyä ennen toukokuun lopun runsaita sateita (Taulukko 8). Kylvöajankohdat antoivat pienen lisän koasetelmalle. Kurikassa karkea kivennäismaa oli kylvetty ennen sateita ja Kauhajoella vasta sateiden jälkeen. Myös savimailla kylvöjä oli eri aikoina. Ylistaron koeruudut oli kylvetty ennen sateita ja Mustasaassa kylvä oli tehty sateiden jälkeen.

Taulukko 7. Viljelykasvien lannoitus eri koepaikoilla

Vuosi	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Ylistaro savimaa							
lannoitelaji	Pellon Y 3 500 kg / ha	Pellon Y 3 500 kg / ha	Pellon Y 7 500 kg/ ha	Pellon Y 4 500 kg/ ha	Pellon Y 3 500 kg / ha	Kevätv. Y 3 400 kg/ ha	Kevätv. Y 3 500 kg/ ha
N kg/ha	100	100	65	100	100	80	100
P kg/ha	15	15	35	20	15	12	15
Se g/ha	3	3	5	5	5	4	5
Ylistaro multamaa							
lannoitelaji	Pellon Y 3 400 kg / ha	Pellon Y 3 400 kg / ha	Pellon Y 7 400 kg/ ha	Pellon Y 4 400 kg/ ha	Pellon Y 3 400 kg / ha	Kevätv. Y 3 400 kg/ ha	Kevätv. Y 3 400 kg/ ha
N kg/ha	80	80	52	80	80	80	80
P kg/ha	12	12	28	16	12	12	12
Se g/ha	2,4	2,4	4	4	4	4	4
Ilmajoki							
lannoitelaji		Pellon Y 3 250/300 kg / ha	Pellon Y 2 400 kg/ ha	Suomensal- pietari. 200 kg/ha +kl *)	Pellon Y 4 350 kg / ha	Kevätv.Y 1 300 kg/ ha	Kevätv. Y 4 350 kg/ ha
N kg/ha		50 ja 60	80	45+52	70	78	70
P kg/ha		7,5 ja 9	8	17,5	14	6	7
Se g/ha		1,5 ja 1,8	4	4,5+ 2	3,5	3	3,5
Mustasaari							
lannoitelaji				PellonY6 470 kg/ha	PellonY6 470kg/ha	PellonY2 470 kg/ha	Pellon Y1 470 kg/ha + Startiravinne 30 kg/ha
N kg/ha				80	80	68	72
P kg/ha				28	28	23	18
Se g/ha				4,7	4,7	3,8	3,8

*) Naudan kuivikelantaa 25 tn/ha. Kuiva-ainetta 15,2 %. Seleenipitoisuus 1,2 mg/ka kg. Kuiva-ainepitoisuus koulun lanta-analysistä ja seleenipitoisuutena on käytetty alinta Viljavuuspalvelu Oy:n tietokannasta löytyvistä lantalajin kolmesta analysistä (väillä 1,2 -1,9) (P. Laakso, sähköposti 16.4. 2006).

Taulukko 8. Kylvöajat ja lannoitus eri koepaikoilla kasvukaudella 2006

Kesä 2006	Ylistaro S	Ylistaro "Mm"	Mustasaari	Ilmajoki	Kauhajoki	Kurikka
Lajike	Aslak	Aslak	Fiia	Aarre	Fiia	Belinda
Lannoitelaji	Kevätviljan Y 3 (20-3-8) 450 kg / ha	Kevätviljan Y 3 (20-3-8) 400 kg / ha	Kevätviljan Y 3 (20-3-8) 500 kg/ha	Kevätviljan Y 2 (23-3 -5) 500 kg / ha	Hiven Y 1 (20- 3-8) 450 kg/ ha	Karjanlan- ta+Kevät- viljan Y 2 (20-3- 8) 380 kg/ ha
Kylvöpäivä	8.5.	22.5.	29.5.	19.5.	4.6.	12.5.
Sadonkorjuu	14.8.	17.8.	14.9.	20.-22.8.	27.8.	19.8.
N kg/ha	90	80	100	115	90	(2,5+87,5) 90
P kg/ha	13,5	12	15	15	13,5	(13+11) 24
Se g/ha	4,5	4	5	5	4,5	(1,8)* + 3,8

* Syksyllä annetun sian kuivikelannan seleenimäärä on esitetty sulkeissa, koska sen käyttökelpoisuudesta ei ole tarkkaa tietoa. Kuivikelantaa annettiin 16 m³/ha (tuorepaino 935 kg/m³, ka pitoisuus 20 %) seleenipitoisuutena on käytetty Viljavuuspalvelu Oy:stä saatua kuivikelannan (nauta, n = 3, seleenipitoisuus 1,2 -1,9 mg/kg ka) alhaisinta seleenipitoisuus arvoa jaettuna kahdella (huomioitu tilan lannan ravinteiden N (P ja K) suhteet (puolet – neljännes) vastaavan lannan keskimääräisiin arvoihin.

7.3 Näytteiden otto ja käsittely

7.3.1 Säädatan keruu

Ilmajoen lämpötilat ja sademäärät eri kasvukausilta saatiin koulun Hardi Metpole-sääasemalta, joka teki mittauksia automaattisesti 20 minuutin välein. Pohjavesihavainnot tehtiin jokaisella lohkolla olevista (n. 3 m syvyyteen ulottuvista) pohjavesiputkista, ja routahavainnot tehtiin koelohkolla olevasta metylensini-täytteisestä routaputkesta. Pohjavesi- ja routahavainnot tehtiin aluksi kerran viikossa. Muu säädاتا saatiin Ylistaron tutkimusasemalta.

7.3.2 Maanäytteet

Maanäytteitä otettiin Ilmajoelta v. 1999 kaksi kertaa kasvukaudessa neljältä eri koelohkolta aluksi vain 25 cm paksusta muokkauserroksista. Kasvukausina 2000 ja 2001 näytteitä otettiin kolmesta eri syvyydestä; 0–25 cm, 26–50 cm ja 51–100 cm myös kahtena eri ajankohtana. Kesinä 2002 ja 2003 näytteitä otettiin kerran kyseisistä syvyyksistä. Mustasaaresta maanäytteitä otettiin vuosina 2000, 2001 ja 2003 kyseisiltä kahdelta koeruudulta kahdelta eri syvyydeltä, 0–25 cm ja 26–50 cm. Maanäytteitä otettiin kaikkiaan 92 kpl (Ilmajoki n = 76 ja Mustasaari n = 16).

Näytteet otettiin putkikairalla 25 cm: kerrosnäytteinä edeten samassa reiässä syvempiin kerroksiin. Ilmajoen koekentältä otetut kaksi syvintä kerrosta yhdistettiin 51–100 cm näytteeksi. Mahdollinen reikä varissut irtoaines poistettiin seuraavan näytteen pinnalta. Näyte muodostettiin kymmenestä osanäytteestä, jotka otettiin koalueelta kylvörivien kohdalta edeten lineaarisesti 50 cm aina yhden kylvörivin yli seuraavalle näytepisteelle. Tällöin näyte otettiin vuosittain kulmasta kulmaan kylvökoneen leveydeltä 2,5 m x 5 m alueelta. Näytteenoton jälkeen reikä polkaistiin umpeen estämään kaasunvaihdon muutosta.

Maanäytteet sekoitettiin, ja sekoitetusta näytteestä otettiin noin 1,5 litran osanäyte, joka pakattiin kaksinkertaiseen muovipussiin ja varastoititiin kylmiössä noin 5°C lämpötilaan. Seuraavan vuoden näytteenotto aloitettiin metrin päästä edellisistä näytepisteistä. Noin puoli litraa kutakin näytettä lähetettiin syksyllä 2003 Viljavuuspalvelu Oy:öön analysoitavaksi.

Keväällä 2006 maanäytteitä otettiin kaikilta kuudelta koepaikalta, jokaiselta neljästä näytepisteestä. Pintamaan näyte muodostettiin kymmenestä maanäytekehralla otetusta osanäytteestä. Ylistarossa, Ilmajoella ja Kurikassa kylvöt oli jo tehty, ja siksi Ylistarossa näytteet otettiin kylvölannoittamattomista koeruutujen päisteistä ja muualla kylvökoneellisten saumapaikoista. Mustasaarissa ja Kauhajoella maanäytteet otettiin ennen kylvöä. Pohjamaan näytteiden ottoa varten jokaiselta koepaikalta poistettiin pintamaata lapiolla ja kaikista koepisteistä otettiin oma näyte, jotka myöhemmin pääsääntöisesti yhdistettiin näytepaikkakohtaiseksi (pintamaat n = 24, pohjamaat n = 6).

7.3.3 Viljanäytteet

Ilmajoen koulutilalta viljanäytteet korjattiin vuosittain käsin juuri ennen sadonkorjuuta samalta paikalta, jolta maanäytteet oli otettu. Korjuukuivan satonäytteen annettiin kuivua levällään huonelämmössä ja näyte puitiin käsin ja varastoitui. Mustasaaren ja Ylistaron näytteet oli korjattu koeruutupuimurilla ja kuivatettu kuivurissa Ylistaron tutkimusasemalla. Tutkimuksessa määritettiin viljanäytteiden rikin ja seleenin kokonaispitoisuudet. Viljanäytteitä otettiin yhteensä 55 kpl (Ilmajoki n=5, Mustasaari n=8, Ylistaro n=22).

Kasvukauden 2006 verso-, lippulehti- ja jyvänäytteet otettiin maanäytteiden välittömästi läheisyydestä 3–4 m² alalta. Versonäytteet leikattiin viiden senttimetrin sänkeen. Versonäytteet ja lippulehtinäytteet pestiin juoksevalla vedellä ja huuhdeltiin tämän jälkeen deionisoidulla vedellä mahdollisen pintapölykontaminaation poistamiseksi. Kasvustonäytteet niputettiin ja niitä kuivatettiin 2–3 vrk yrttikuvurissa 35°C:n lämpötilassa runsaalla ilmalla. Jyvänäytteet riivittiin irti ja puitiin käsin ja helpeet eroteltiin tuulussa (paitsi Ylistaron savimaan kokeessa, joka puitiin koeruutupuimurilla). Jyvät kuivatettiin yrttikuvurissa nailonpusseissa kolmen vuorokauden ajan 35°C:n lämpötilassa runsaalla ilmalla. Jokaisesta kuudesta koepaikasta otettiin neljä näytettä (versonäytteet n=24, lippulehtinäytteet n=24, jyvänäytteet n=24).

7.4 Näytteiden analysointi

7.4.1 Maanäytteet

Viljavuuspalvelu Oy:ssä määritettiin kasvukausien 1999–2003 näytteistä johtoluku, happamuus (pH) ja liukoinen rikki (S) sekä vuoden 2003 näytteistä myös muokkauskerroksen vesiliukoinen seleenipitoisuus (Se). Vuonna 2006 Viljavuuspalvelu Oy:ssä teetettiin koepaikkakohtaisesti yhdistetyistä pintamaanäytteistä ja pohjamaanäytteistä viljavuustutkimuksen perustutkimus ja vesiliukoisen seleenin määrittäminen.

Tarkemmin maalajit analysoitiin Helsingin Yliopiston Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitoksella Viikissä, jossa niiden lajitekoostumus määritettiin pipettimenetelmällä (Elonen 1971). Orgaaninen hiili ja typpi määritettiin kuivapolttomenetelmällä (Leco) ja tuloksista laskettiin hiili/typpi-suhde sekä orgaanisen aineksen pitoisuus (keroiin 1,9). Happamuus määritettiin CaCl₂-lietoksesta. Maaperän helppoliukoinen rikki analysoitiin Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksessa (MTT) yliopistolla happamalla ammoniumasetaatilla tehdystä uutosta.

Maan heikosti kiteytyneet oksidit uutettiin happamalla ammoniumoksalaaattiliuoksella pH 3,3:ssa. Uuttoliuoksina käytettiin 0,029 M (NH₄)₂C₂O₄ ja 0,021 M H₂C₂O₄ :n seosta. Uutto suoritettiin sentrifugiputkissa uutossuhteessa 1:20. Kutakin koemaata punnittiin 2,5 g kahteen koeputkeen, joihin lisättiin 50 ml uuttoliuosta. Putkia ravisteltiin tasoravistelijalla (KS 250 basic, Kika labortetechnik) pimeässä (250 r/min) kahden tunnin ajan. Sen jälkeen putket sentrifugoitiin (22 C lämpötilassa) Hermle Z 513 K-sentrifugilla 3600 r/min 15 minuutin ajan käyttäen 9 minuutin jarrutusaikaa. Tämän jälkeen uutokset suodatettiin sininauhapaperin läpi ja säilytettiin kylmiössä (+5°C) mittauksia varten. Mittaukset tehtiin atomiabsorbtiometriä (5100 Zeeman

AAS) käyttäen asetyleeni-typpioksiduuliliekkii Al-mittauksiin ja ilma-asetyleeniliekkii Fe-määrittelyksissä.

Maan fosforin sorptiokyky kuvaa maan kykyä sitoa heikkojen happojen anioneja ja se on riippuvainen maan Al- ja Fe-yhdisteiden määrästä. Seleenin pidättyminen maahan tapahtuu osin samojen mekanismien kautta kuin fosforin pidättyminen. Eri koepaikkojen maalajien seleeninpidätyskykyä selvitettiin fosforin sorptiota tutkimalla. Koealuiden maalajien fosforinsidontakykyä ja sen muutoksia fosforilisäyksen kasvaessa selvitettiin määrittämällä sorptio-desorptioisotermit Hartikaisen (1982a,b) menetelmää modifioiden. Maita inkuboitiin pitoisuuksiltaan kasvavissa fosforiliuoksissa (0, 0,02, 0,04, 0,5, 1, 1,5 ja 2 mg/l P). Lisäysliuoksena käytettiin KH_2PO_4 -liuosta. Sorptiota varten muodostettiin 16 maalajisarjaa (8 pintamaa- ja 8 pohjamaasarjaa). Eri koepaikkakuntien yhdistettyjen näytteiden (6 kpl) lisäksi kokeeseen otettiin korkean seleenipitoisuuden perusteella Ilmajoelta erikseen koeruutu 15 sekä muut kolme koeruutua (13, 14 ja 16) vielä erikseen yhdistettynä.

Kutakin maata punnittiin seitsemään sentrifugiputkeen 1g ja niihin lisättiin täyspipetillä 50 ml P-liuosta. Reaktiot saivat tapahtua maasuspension omassa pH-tasossa. Koeputkia ravisteltiin (KS 250 basic) tasoravistelijalla (200 rpm) tasalämpöhuoneessa (21°C) 1h ajan. Näitä ravisteltiin uudelleen 23 h kuluttua 10 minuutin ajan. Sen jälkeen koeputket sentrifugoitiin Hermle Z 513 K-sentrifugilla 15 minuutin ajan 3600 r/min (22°C) Käyttäen 9 minuutin jarrutusaikaa ja suodatettiin imusuodattimella 2 µm Nuclepore® polykarbonattisuodattimen läpi. Pintamaiden suodokset pakastettiin välittömästi uuton jälkeen (-18°C, 6 vrk ajaksi) ja pohjamaiden suodokset säilytettiin kylmiössä (5°C) seuraavan päivän mittaukseen saakka. Pakasteessa olleet 100 ml plastex-muovipullot, joissa oli 20–40 ml uutetta, nostettiin kylmiöön sulamaan analysointia edeltävänä päivänä ja seuraavana aamuna vielä puoliksi jäisinä lämpenemään (22°C). Kirkkaiden uutteen P-pitoisuus määritettiin molybdeeninimenetelmällä LaChat QuickChem 800 autoanalysointorilla askorbiinihappomenetelmällä aallonpituudella 880 (orthophosphate in water. QuickChem Method 10-115-01-1-B). Verrannäytteinä toimineet uuttoluokset antoivat saman tuloksen tuoreina ja pakastuksen jälkeen sulatettuina.

7.4.2 Viljanäytteet

Vuosien 1998–2003 viljanäytteiden seleenipitoisuudet määritettiin MTT:llä. Ilmajoen ja Ylistaron kasvukausien 2002 ja 2003 sadot sekä kaikki Mustasaaren sadot analysoitiin keuhkilla 2004 ja muut jo keuhkilla 2002. Näytteet varastoitiin oppilaitoksella huone-lämpötilassa (21°C) aina näytteiden lähettämiseen saakka. Lähettämistä edeltävänä päivänä jyvänäytteet jauhettiin kuorineen oppilaitoksen laboratoriomyllyllä ja lähetettiin pakastepusseihin pakattuna Jokioisiin, missä niiden seleeni ja rikkipitoisuus määritettiin. Seleenin määritettiin MIBK–APDC -menetelmällä grafiittiuuniteknikalla ja rikki määritettiin märkäpolton jälkeen ICP:llä plasmaemissiospektrometrisesti.

Kasvukauden 2006 verso- ja lippulehtinäytteet jauhettiin Moulinexin tehosekoittimella. Kauranjyvät jauhettiin samalla laitteella homogeeniseksi jauhoksi. Analysoitavat näytteet kuivatettiin seleeniseurantatyön käytänteiden mukaan lämpökaapissa +70°C lämpötilassa (12 h). Seleenimääritystä varten koeputkiin punnittiin märkäpolttoon noin 0,1–1 g kuiva-ainetta ennakkotestin seleenipitoisuudesta riippuen. Märkäpolton ja pelkistykseen

ja neutraloinnin jälkeen seleenipitoisuus määritettiin MIBK–APDC-menetelmällä AASilla grafiittiuunimenetelmällä (Kumpulainen ym. 1983). Standardisarja (5, 10 ja 15 mg/l) ajettiin näytteinä ja aina 15–20 näytteen jälkeen. Seleeniseurannassa käytettyjä omia ja kansainvälisiä standardinäytteitä mitattiin noin 12 näytteen välein verrannäytteinä. Seleeniseurannassa käytetyn käytännön mukaan standardisarjasta laskettiin korrelaatiosuora ja sen selitysaste joka oli kaikissa analyyseissä yli 0,999. Standardinäytteiden (NIST 1549 Se $0,132 \pm 0,007$ mg/kg ka, vehnä jauho III $0,246 \pm 0,008$ mg/kg) perusteella eliminoitiin mittalaitteen lämpenemisen aiheuttama herkkyuden muutos ja aiheutunut liukuma tuloksiin.

Jyväsadon seleeninoton hyötysuhde eri koealueiden sadoille saatiin laskemalla, kuinka monta prosenttia annetusta seleenilannoituksesta oli hehtaarin jyväsadossa. Jyvien kuiva-ainesadot laskettiin 15 % kosteudessa ilmoitetuista jyväsadoista.

$$\text{Hyötysuhde (\%)} = \frac{\text{Se g/ ha jyväsato} \times 100}{\text{Seleenilannoitus g/ha}} \quad (13)$$

7.4.3 Tulosten tilastollinen käsittely

Aineiston tilastollinen käsittely tehtiin SPSS 14,0 tilasto-ohjelmalla, jolla tehtiin aineiston varianssianalyysit ja Bonferronin parivertailu sekä regressioanalyysit. Excel-taulukkolaskelmaohjelman ratkaisinsovellusta käytettiin fosforin sorptiokäyrien Langmuirin yhtälöiden ratkaisemiseen. Eri koepaikkojen maalajeille laskettiin Q/I (quantity/intensity) sorptio–desorptio -isotermit modifioitujen Langmuirin yhtälön perusteella (Hartikainen ja Simojoki 1997, Yli-Halla ym. 2002):

$$\Delta Q = Q_{\max} I / (K + I) - Q_0, \quad (14)$$

Langmuirin yhtälöä voidaan käyttää lähinnä kvalitatiivisena ja kuvailevana. Kaavassa ΔQ kuvaa vapautuvaa tai sitoutuvaa P määrää (mg/kg), Q_{\max} on pidättynyt P:n maksimumimäärä, I on tasapainotilassa oleva liukaisen P-pitoisuus (mg/l) ja K on pidättymiseen/vapautumiseen liittyvä tasapainovakio, jonka arvo riippuu sitoutumisvoimasta. Maahan sitoutunut tai vapautunut fosforimäärä ΔQ laskettiin lisättyssä fosforiliuoksessa tapahtuneesta fosforipitoisuuden (P) muutoksesta.

7.5 Sää- ja routahavaintoja tutkimusalueelta

Vuimeisen 30-vuotiskauden 1971–2000 keskimääräinen vuosisadanta alueella on 527 mm, touko–syyskuun sadanta on 280 mm, touko–syyskuun keskilämpötila on 12,2°C ja koko vuoden keskilämpötila on 3,6°C (Etelä-Pohjanmaan maatalous 2003). Kasvukauden lämpösomma vaihteli reilusta 1100°C:sta 1500°C:een ja touko-syyskuun sademäärät vaihtelivat 150–500 mm (Taulukko 9).

Taulukko 9 Vuoden keskilämpötila, tehoisan lämpötilan summa ja vuotuinen- ja kasvukauden sadesumma Ylistarossa keskimäärin 1971–2000 ja vuotuinen sademäärä sekä touko–syyskuun sademäärä Ilmajoella ja Ylistarossa vuosina 1998–2003 sekä 2006.

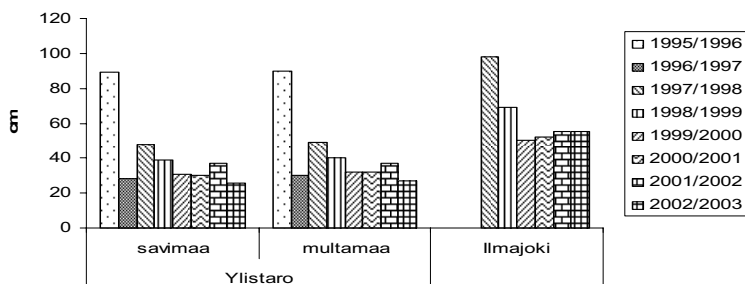
	Ilman keski- lämpötila °C	Tehoisa lämpö- tilasumma	Vuotuinen sademäärä mm	Touko–syyskuun sademäärä	
				Ilmajoella mm	Ylistarossa mm
1971-2000	3,6	1168	527		280
1998	3,3	1124	790	526	407
1999	4,0	1279	512	227	152
2000	5,6	1292	620	310	246
2001	3,7	1328	630	370	375
2002	4,2	1493	432	240	267
2003	4,2	1304	462	225	267
2006		1530			171

Tutkimusta edeltänyttä vuotta 1997 voisi luonnehtia lämpimäksi ja kuivaksi, mutta syyskuun kaksinkertainen sademäärä täytti maaperän vesivarat lähes normaaliksi. Maa routaantui paksult. Vuoden 1998 sademäärä oli suuri, ja runsaita sateita saatiin koko kasvukauden ajan. Sademäärät kesäkuukausina olivat jopa kaksinkertaiset keskiarvoon nähden. Kesäkuukausien sademäärät vuosina 1999 ja 2006 olivat alle normaalin. Vuoden 2001 sademäärä nousi 100 mm keskimääräistä suuremmaksi, koska koko kesän satoi normaalia enemmän. Vuosina 2000, 2002 ja 2003 kesän sademäärät olivat normaaleja. Vuonna 2003 oli toukokuun sademäärä kuitenkin lähes kaksinkertainen tavanomaiseen verrattuna loppukuun sateiden johdosta, myös kesäkuun alkupuolella saatiin runsaita sateita. Touko- ja kesäkuun sademäärien perusteella kasvukauden alku oli sateinen vuosina 1998, 2001 ja 2003 (Taulukko 10.).

Taulukko 10. Tutkimusvuosien touko–elokuun sademäärät Ylistarossa ja Ilmajoella mm

	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2006
Ylistaro								
Toukokuu	27	50	21	37	89	44	70	65
Kesäkuu	48	93	36	39	63	64	68	22
Heinäkuu	56	145	35	75	61	82	72	30
Elokuu	23	84	28	78	79	57	31	16
yhteensä	154	372	120	228	293	248	241	133
Ilmajoki								
Toukokuu		54	17	32	88	31	60	
Kesäkuu		133	48	36	72	56	72	
Heinäkuu		167	46	132	62	113	41	
Elokuu		135	84	89	60	22	32	
yhteensä		489	195	289	282	222	205	

Roudan paksuuteen vaikuttavat pakkasjakson pituus, lumipeitteen paksuus ja pysyvyys, maalaji ja sen vesitaloudelliset ominaisuudet. Roudan paksuus oli Ilmajoen hienohietamailla tutkimusvuosina noin 20 cm syvempi kuin Ylistaron multa- ja savimaalla. Talvella 1997/1998 roudan syvyys Ilmajoella oli lähes yksi metri. Tällöin routaantuvaan kerokseen riitti vesiä syksyn runsaista sateista kuten talvella 1998/1999. Muina kuivempina koevuosina routaantuvaan kerokseen on ilmeisesti noussut myös kapillaarisesti vettä, mikä näkyi pohjavedenpinnan laskuna talviaikana. Ylistarossakin on kuitenkin ollut vastaavia routasyvyyyksiä koejaksoa edeltävinä vuosina, muun muassa talvena 1995/1996 (Kuva 19).



Kuva 19. Roudan paksuus Ylistaron savi- ja multamailla sekä Ilmajoen hienolla hietamaalla. Maa routaantuu Ilmajoella noin 10 cm syvempään kuin Ylistarossa.

8 TULOKSET

8.1 Koepaikkojen ominaisuudet

8.1.1 Lajitekoostumus ja multavuus

Pääosa koelajeista on ollut salaojitettuna jo useita vuosikymmeniä. Kauhajoen ja Kurikan koelajit oli salaojitettu kaksi vuotta ennen kokeen alkua. Kurikan koepaikka oli sitä ennen ollut korkean pohjaveden vuoksi heinittyneenä joutomaana. Nyt se oli viljelyssä toista kesää, ja mättäät olivat jo pääosin hajonneet. Pelto oli kalkittu ja sille on ajettu kahtena syksynä lisäksi sian kuivikelantaa. Sen korkea orgaanisen aineksen pitoisuus selittyikin osin runsaalla hajoamisvaiheen alkupuolella olevalla orgaanisen aineksen määrällä. Kivennäisainekoostumuksen perusteella eri koepaikkojen maalajit sijoittuvat hiusesavesta lähes hienoon hiekkaan (Taulukko 11).

Taulukko 11. Pintamaiden lajitekoostumus eri koepaikoilla %

Lajite	Ylistaro		Mustasaari	Ilmajoki	Kauhajoki	Kurikka
	savimaa	multamaa				
KHk	1	0	0	0	0	12
HHk	1	0	1	1	18	45
KHt	8	3	2	6	54	13
HHt	14	45	25	54	14	7
KHs	23	20	27	20	7	8
HHs	22	11	13	7	2	8
S	30	21	31	12	5	7
yhteensä	100	100	100	100	100	100

Pohjanmaan savet ovat yleensä kevyitä savia. Tämä näkyy myös koepaikkojen maalajeissa, joissa savipitoisuus on hieman yli 30 %. Ylistaron savimaan koepaikan maalaji on hiusesavi (HeS). Pohjamaassa hienompaa ainesta on enemmän ja maalaji on hiusesavea (HsS) (Taulukot 11 ja 12). Ylistaron multamaan koepaikan pintamaa on savinen hiue (sHe), karkeamman aineksen määrä lisääntyy pohjamaassa ja se on savinen hienohieta (sHHt). Mustasaaren koepaikan pintamaa on hieman karkeampaa kuin poh-

jamaa. Pintamaa on hiusesavea (HeS) ja pohjamaa hiesusavea (HsS). Ilmajoen koepaikan pohja- ja pintamaa ovat hiesuista hienoa hietaa (hsHHt). Kauhajoen koepaikan maalaji on karkea hieta (KHt) ja Kurikassa maalaji on vieläkin karkeampaa, lähinnä hienoa hiekkää (HHk). Maalajien nimet ovat hieman toiset kuin viljavuustutkimuksen tuloksissa (vertaa Taulukko 6, jotka perustuvat aistinvaraiseen arvioon).

Taulukko 12. Pohjamaiden lajitekoostumus eri koepaikoilla %

Lajite	Ylistaro		Mustasaari	Ilmajoki	Kauhajoki	Kurikka
	savimaa	multamaa				
KHk	0		1	0	0	10
HHk	1	0	3	0	24	72
KHt	2	3	3	8	69	10
HHt	15	53	9	53	4	3
KHs	27	18	32	21	1	2
HHs	18	8	19	7	0	1
S	37	17	33	11	2	1
yhteensä	100	100	100	100	100	100

Pintamaan hiilipitoisuus vaihteli runsaasta 2 %:sta 11 %:iin saakka. Pohjamaan hiilipitoisuudet vaihtelivat 0,2–2 %:n välillä (Taulukko 13). Orgaanisen hiilen pitoisuudesta lasketut maalajien orgaanisen aineksen pitoisuus ($C \times 1,9$) oli pintamaassa 4,1–20,8 % ja pohjamaassa 1,8–4,9 %. Viimeaikaisen viljelyhistoriansa vuoksi orgaanisen aineksen pitoisuus on korkea Kurikan koepaikalla varsinkin pintamaassa. Huolimatta korkeasta orgaanisen aineksen pitoisuudesta maalajista ei ole kuitenkaan mielekästä käyttää multamaan nimitystä. Ylistaron savimaa ja Ilmajoen koepaikkojen maalajit ovat multavia, Mustasaaren ja Kauhajoen runsasmultaisia ja Ylistaron multamaan ja Kurikan koepaikan maat erittäin runsasmultaisia.

Taulukko 13. Maan orgaaninen C ja N %, C/N-suhde sekä laskennallinen ($1,9 \times C$ %) orgaanisen aineksen pitoisuus %

	P i n t a m a a			P o h j a m a a			Orgaaninen aines	
	C	N	C/N	C	N	C/N	Pintamaa	Pohjamaa
Ylistaro S	2,5	0,21	12	1,3	0,12	11	5	3
Ylistaro Mm	6,6	0,47	14	0,7	0,05	14	12	2
Mustasaari	4,4	0,37	12	1,8	0,20	9	8	4
Ilmajoki	2,2	0,16	14	0,2	0,01	21	4	1
Kauhajoki	4,4	0,17	26	0,7	0,01	59	8	2
Kurikka	11,0	0,52	21	2,0	0,09	21	21	5

8.1.2 Maan rauta- ja alumiinipitoisuus

Muokkauskerroksen korkeimmat alumiinipitoisuudet olivat Mustasaaren sulfaattimaalla 54–65 mmol/kg. Ylistaron savimaalla alumiinipitoisuus oli keskimäärin 34 mmol/kg ja multamaalla 40 mmol/kg. Ilmajoella, Kauhajoella ja Kurikassa alumiinipitoisuus oli pääsääntöisesti 20–30 mmol/kg. Korkein pintamaan rautapitoisuus oli Ylistaron savipelolla 55–70 mmol/kg. Ylistaron multamaalla ja Mustasaarella 30–40 mmol/kg ja Ilmajoella, Kauhajoella ja Kurikassa alhaisimmat 10–20 mmol/kg (Taulukko 14).

Pohjamaan alumiinipitoisuus oli Ylistaron savimaalla pintamaan alumiinipitoisuutta korkeampi. Muilla koepaikoilla pohjamaan alumiinipitoisuus jäi pintamaan pitoisuutta alhaisemmaksi. Kauhajoen pohjamaat analysoitiin erikseen, koska silmämääräisesti tarkastellen pohjamaiden väreissä oli eroja. Rautapitoisuus oli Kauhajoella alimmillaan 4 mmol/kg ja korkeimmillaan 34 mmol/kg. Muilla koepaikoilla ei pohjamaissa näkynyt värieroja silmävaraisesti. Ylistaron savimaalla ja Mustasaassa pohjamaan rautapitoisuudet olivat suuremmat kuin pintamaan rautapitoisuudet. Eri koepaikkojen pH, ammoniumasetaatti liukeneva rikki ja oksalaattiliukoinen alumiini sekä rautapitoisuudet vaihtelivat koepaikkakunnittain ja koepaikoittain (Taulukko 14).

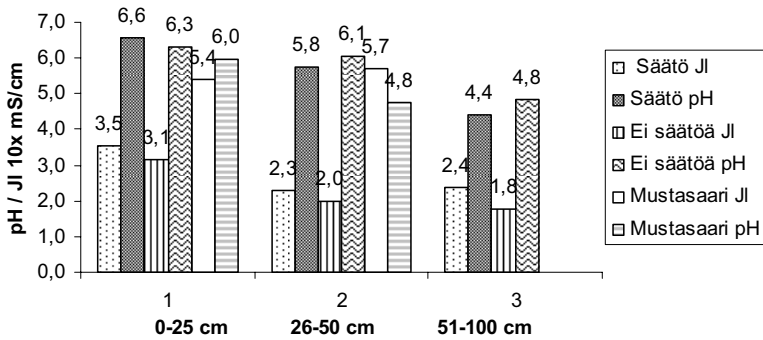
Taulukko 14. Pinta- ja pohjamaiden pH, ammoniumasetaattiliukoinen rikki sekä ammoniumsalaattiliukoinen Al ja Fe mmol/keväällä 2006. Pintamaiden ja Kauhajoen pohjamaan tulokset ovat neljän näytteen keskiarvoja.

pintamaat	pH (CaCl ₂)	S mg/l	Al _{oks} mmol/kg	Fe _{oks} mmol/kg
Ylistaro S	5,8	39	34	62
Ylistaro Mm	5,4	56	40	38
Mustasaari	5,7	136	58	33
Ilmajoki	6,3	17	22	15
Kauhajoki	5,2	9	30	9
Kurikka	5,0	10	25	14
pohjamaat				
Ylistaro S	4,1	166	42	107
Ylistaro Mm	4,0	89	12	17
Mustasaari	3,6	588	26	76
Ilmajoki	4,7	75	11	12
Kauhajoki	4,2	6	25	15
Kurikka	4,6	4	7	1

8.1.3 Maan johtoluku ja pH

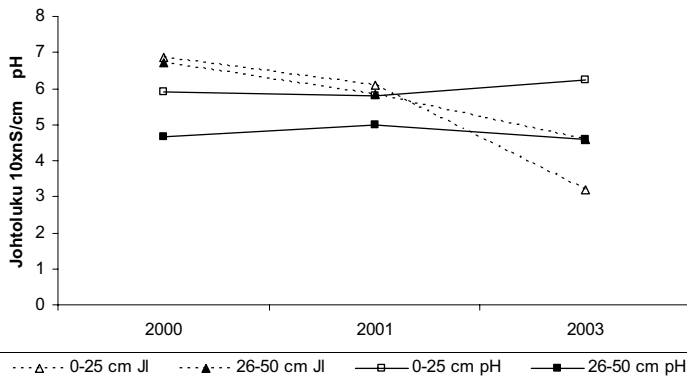
Pintamaan johtoluku oli vuoden 2006 koepaikoilla korkein Mustasaassa, seuraavaksi korkeimmat Ylistaron savi- ja multamailla ja sitten Kurikassa ja alhaisimmat Ilmajoella ja Kauhajoella (Taulukko 7). Pintamaiden pH oli korkein Ilmajoella ja alhaisin Kurikassa. Myös korkein pohjamaan johtoluku oli Mustasaassa, mutta seuraavana oli Ilmajoki. Alhaisimmat johtoluvut olivat Kauhajoen ja Kurikan karkeilla kivennäismailla. Alhaisin pohjamaan pH oli Mustasaassa (Taulukot 6 ja 14).

Maan keskimääräinen johtoluku ja pH laskivat syvemmälle mentäessä. Ilmajoella johtoluku oli säätösalaajitetuissa ruuduissa kaikilla syvyyksillä hieman korkeampi kuin tavanomaisesti ojitetulla ruuduilla (Kuva 20). Mustasaaren koekentällä johtoluku oli korkeampi kuin Ilmajoella. Muokauskerroksen pH oli Ilmajoella säätösalaajitetuilla lohkoilla keskimäärin korkeampi kuin säätämättömällä, mikä on pellon viljelyhistoria huomioiden luonnollista. Alueella on viljelty sokerijuurikasta ja sitä on kalkittu voimakkaasti. Kahdessa syvemmässä kerroksessa säätösalaajitetun koealueen pH oli hieman korkeampi kuin tavanomaisesti ojitetulla koealueella. Mustasaaren koekentällä keskimääräinen pH oli alhaisempi kuin Ilmajoen tuloksissa. Mustasaassa maan pinta-kerroksen pH vastasi Ilmajoen koekentän horisontin 26-50 cm pH tasoa ja vastaavasti pohjamaa pH Ilmajoen alimman horisontin tasoa.

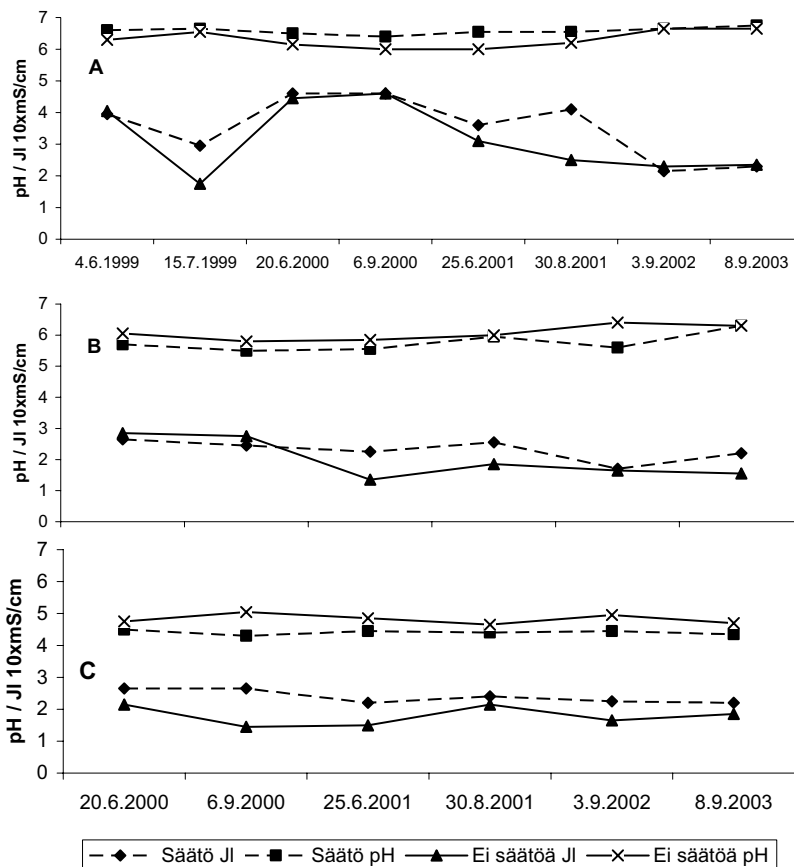


Kuva 20. Maan keskimääräinen johtoluku (JI) ja pH eri syvyyksissä Ilmajoella säätösalojitetuilla (säätö) ja tavanomaisesti (ei säätöä) ojitetuilla ruuduilla sekä Mustasaarella.

Mustasaaren maan johtoluvut olivat pintakerroksessa lähes kaksinkertaiset ja syvempänä kolminkertaiset Ilmajoen koekenttään verrattaessa. Maaperän johtoluku näytti laskevan Mustasaaren kummassakin koeruudussa kokeen edetessä (Kuva 21). Ilmajoen maassa vuosittaiset johtolukujen vaihtelu oli vähäistä (Kuva 22).



Kuva 21. Maan johtoluku (JI) ja pH Mustasaaren koekentän maan kahdessa eri kerroksessa.



Kuva 22. Maaperän eri kerrosten johtoluku (JI) ja pH Ilmajoella säätösalojitetuilla (Säätö) ja tavanomaisesti ojitetulla (Ei säättöä) loholla. Pintakerroksen 0–25 cm tulokset vuosilta 1999–2003(a), pohjamaa 26–50 cm (b) ja pohjamaan 51–100 cm (c) vuosilta 2000–2003. Johtoluku oli säätösalojitetuilla alueella kaikissa kerroksissa suurempi kuin tavanomaisesti ojitetulla alueella. Pohjamaissa pH oli säätösaloja-alueella alhaisempi kuin tavanomaisesti ojitetulla alueella, mutta hyvin kalkitussa (entinen sokerijuurikasmaa) pintamaassa pH oli korkeampi kuin tavanomaisesti salaojitetulla alueella.

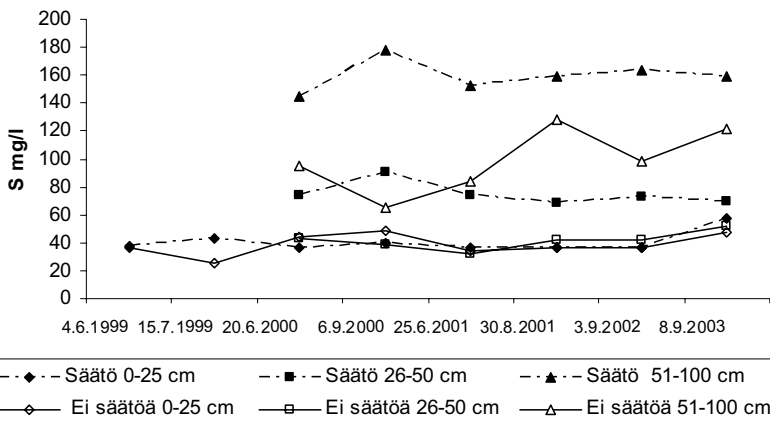
8.1.4 Maan helppoliukoinen rikki

Vuosien 2000–2003 näytteissä maan helppoliukoisen rikin pitoisuus oli Mustasaaren maakerroksissa noin nelinkertainen Ilmajoen vastaaviin arvoihin verrattuna (Taulukko 15).

Taulukko 15. Liukoisen rikin pitoisuus mg/l Ilmajoella ja Mustasaarella keskimäärin tutkimusjaksolla säätösalaajitetulla ja tavanomaisesti salaajitetulla alueella.

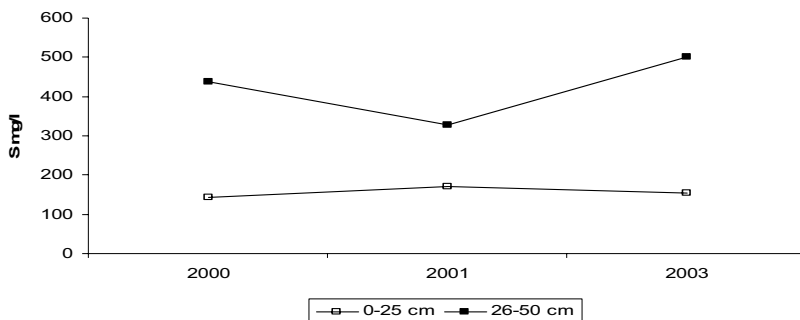
	Ilmajoki			Mustasaari
	Säätö	Ei säätöä	keskimäärin	
0-25 cm	40,6	38,6	39,6	155,8
26-50 cm	74,8	41,8	58,3	421,5
50-100 cm	159,6	98,8	129,2	

Liukoisen rikin pitoisuus kasvoi syvyyden myötä. Mitään selkeää muutostrendiä koevuosien aikana ei ollut havaittavissa. Ilmajoella liukoisen rikin pitoisuus on säätösalaajitetulla alueella molemmissa muokkauskerroksen alapuolisissa kerroksissa, mittauksen aloituskesästä 2000 lähtien, korkeampi kuin tavanomaisesti salaajitetulla alueella (Kuva 23). Ei tiedetä, onko tilanne ollut tämä jo ennen säätösalaajituksen rakentamista, vai onko se muodostunut koekentän perustamisen (syksy 1996) jälkeen. Mustasaarella liukoisen rikin pitoisuus oli hieman korkeampi tavanomaisesti salaajitetussa koejäsenessä, jossa pohjavesi oli ylempänä kuin säätösalaajitetussa. Kuvissa 23 ja 24 jokainen Ilmajoen ja Mustasaaren havainto on kahden pisteen keskiarvo.



Kuva 23. Maan liukoinen rikki Ilmajoella kolmessa eri kerroksessa säätösalaajitetulla ja tavanomaisesti salaajitetulla alueella. Pohjamaiden rikkipitoisuus oli koealueen alapään säätösalaajitetuilla lohkoilla suurempi kuin yläpään tavanomaisesti ojitetulla alueella.

Mustasaaren koekentällä säätö ei toiminut, ja pohjavesi oli lähempänä maan pintaa tavanomaisesti salaajitetulla koejäsenellä. Liukoisen rikin pitoisuudessa ei ollut eroja muokkauskerroksessa. Sen sijaan 26–50 cm syvyydessä oli vuosivaihtelua, mutta se voi mahdollisesti myös johtua maanäytteiden otossa tulleista eroista (Kuva 24). Märkää, lähes geelimäistä maata oli vaikea saada nousemaan syvemmistä kerroksista putkikairalla.



Kuva 24. Maan liukoinen rikki Mustasaaren koeruuduilla keskimäärin kahdella eri syvyydellä.

Kasvukauden 2006 näytteiden perusteella pintamaan ja pohjamaan rikkipitoisuudet olivat pienimmät Kauhajoen ja Kurikan koepaikoilla. Rikkipitoisuudet olivat suurimmat Mustasaassa, jossa pintamaan rikkipitoisuus oli n. 2,5-kertainen Ylistaron multamaan ja 3,5-kertainen savimaan rikkipitoisuuteen nähden. Ilmajoen rikkipitoisuuteen nähden se oli n. 8-kertainen ja Kauhajoen ja Kurikan rikkipitoisuuksiin nähden n. 13-kertainen (Taulukko 16). Spatiaalinen vaihtelu eri näytteenotopisteiden välillä oli hyvin havaittavissa Mustasaaren (vaihteluväli 105–188 mg/l) ja Ylistaron koepaikoissa. Kolmen alhaisimman pitoisuuden omaavalla paikalla vaihtelu oli vähäistä.

Pohjamaiden rikkipitoisuudet olivat sulfaattimailla, varsinkin Mustasaassa, mutta myös Ylistarossa ja Ilmajoella korkeammat kuin muilla koepaikoilla. Pohjamaan rikkipitoisuus oli Mustasaassa 4,3-kertainen pintamaan pitoisuuteen verrattuna. Suhde oli lähes sama Ilmajoella ja Ylistaron savimaalla. Sen sijaan Ylistaron multamaalla pohjamaan rikkipitoisuus oli vain 1,6-kertainen ja pohjamaan rikkipitoisuus jäikin siellä alhaisemmaksi kuin savimaassa (Taulukko 14). Kauhajoella ja Kurikassa pohjamaiden rikkipitoisuudet olivat selvästi alemmat, Ilmajoenkin pohjamaan rikkipitoisuus oli Kauhajoen pitoisuuteen nähden n. 4,7-kertainen ja Kurikan rikkipitoisuuteen nähden 17,5-kertainen. Kurikka oli ainoa koepaikka, jossa pohjamaan rikkipitoisuus oli pintamaata alhaisempi. Mustasaaren pohjamaan rikkipitoisuus oli 137-kertainen verrattuna Kurikan pohjamaan rikkipitoisuuteen.

Viljavuusanalyysin tulkintaoppaan mukaan pintamaiden rikkipitoisuudet olivat Kauhajoella ja Kurikassa luokassa välttävä (6–10 mg/l S), Ilmajoella ja Ylistaron savimaalla luokassa hyvä (15–50 mg/l S), Ylistaron multamaalla ja Mustasaassa luokassa korkea (50–150 mg/l S). Mustasaaren pintamaan keskimääräinen rikkipitoisuus oli kuitenkin lähellä arveluttavan korkean luokan alarajan pitoisuutta.

Pohjamaiden rikkipitoisuudet olivat Kurikassa luokassa huononlainen, Kauhajoella luokassa hyvä, Ilmajoella sekä Ylistaron multamaalla luokassa korkea ja Ylistaron savimaalla sekä Mustasaassa arveluttavan korkeita.

8.1.5 Maan seleenipitoisuus

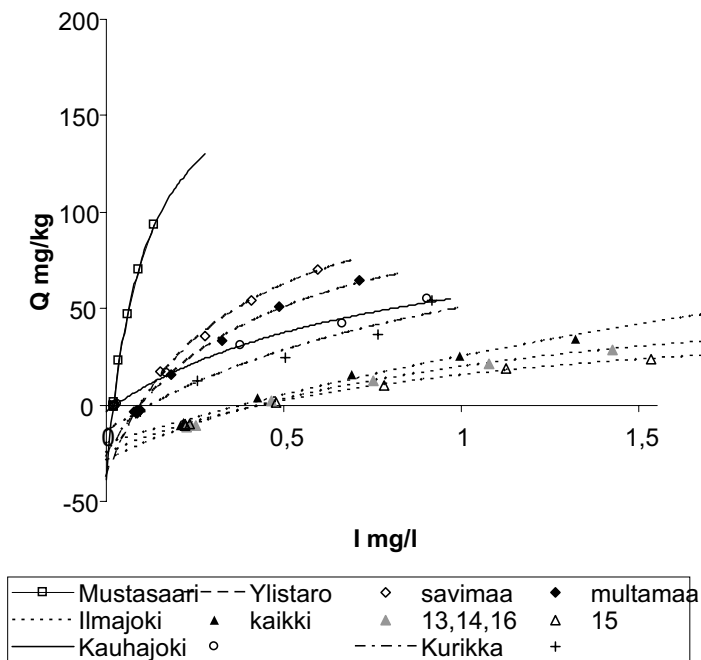
Maan vesiliukoinen seleenipitoisuus (mg/l) mitattiin muokkauskerroksen näytteistä vuonna 2003 Ilmajoelta ja Mustasaaresta erikseen säätösalojitetuilta ja tavanomaisesti ojitetuilla koalueelta. Vuonna 2006 seleenipitoisuus määritettiin kaikilta koepaikoilta sekä pinta- että pohjamaista. Seleeni-pitoisuus oli kaikilla koepaikoilla alhainen ja oli monesti alle määrittämissä rajat 0,01 mg/l (Taulukko 16). Vuoden 2003 tulokset on ilmoitettu koepaikoittain, koska ojitustavalla ei ollut vaikutusta seleenipitoisuuteen. Vuonna 2006 havaintoja oli yksi jokaiselta koalueelta. Vuoden 2003 arvo on Ilmajoella neljän ja Mustasaaresta kahden analyysin keskiarvo.

Taulukko 16. Maan seleenipitoisuus eri koepaikoilla (mg/l).

	Ylistaro S	Ylistaro Mm	Mustasaari	Ilmajoki	Kauhajoki	Kurikka
2003			0,011	0,013		
2006 pinta	0,01	0,0012	<0,01	0,012	<0,01	<0,01
2006 pohja	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

8.1.6 Maan fosforin sorptio

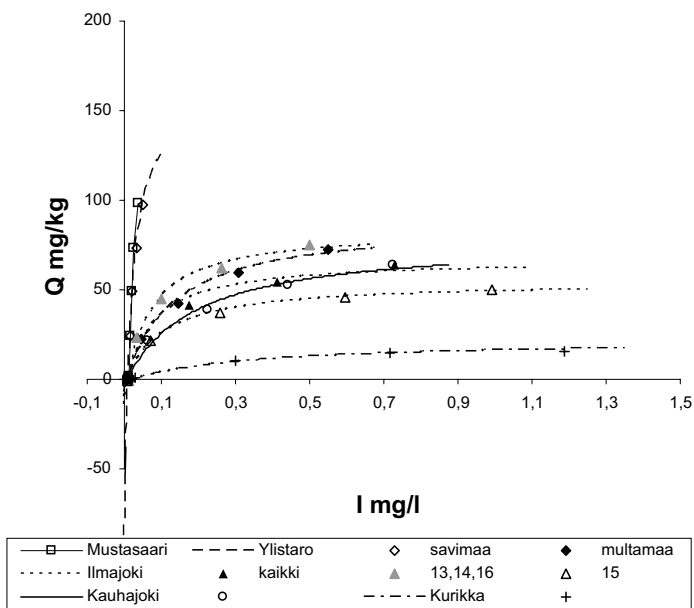
Pintamaista suurin fosforin pidätyskyky oli Mustasaaren sulfaattimaalla ja seuraavaksi suurimmat olivat myös runsaasti Al- ja Fe-oksiedeita sekä savea sisältävillä Ylistaron savimaalla ja multamaalla. Kauhajoen ja Kurikan karkeissa kivennäismaissakin fosforinpidätyskyky oli korkeampi kuin Ilmajoen runsaasti fosforia sisältävissä maissa (Kuva 25). Ilmajoen koeruudun 15 pH oli 5,5 joka oli 0,4 –1,4 yksikköä muita Ilmajoen koeruutuja alhaisempi.



Kuva 25. Eri koepaikkojen pintamaiden fosforin sorptiokäyrät Langmuirin yhtälön perusteella laskettuna. Fosforin sorptio oli voimakkainta Mustasaassa ja vähäisintä Ilmajoella.

Pohjamaan suurimmat fosforin pidätyskyvyt olivat Mustasaaren sulfaattimaalla ja Ylistaron savimaalla. Pohjamaan savipitoisuus ja Al- ja Fe-oksidiiden määrät olivat Ylistaron multamaan pohjamaassa noin puolet siitä, mitä ne olivat savimaalla ja Mustasaassa. Seuraavan ryhmän muodostivat Ylistaron multamaa sekä Kauhajoen ja Ilmajoen maat. Tässä ryhmässä pienin sorptiokyky oli Ilmajoen koepaikan 15 mailla, kuten oli pinta- maissakin. Vähäisin sorptiokyky oli Kurikan HHk-mailla (Kuva 26).

Fosforin sorptio oli Mustasaaren sulfaattimaalla selvästi muita koepaikkoja runsaampaa sekä pinta- että pohjamaassa. Pidättyminen oli runsasta myös Ylistaron savimaalla sekä myös Ylistaron savipitoisen ”multamaan” koalueella. Pidättyminen oli selvästi vähäisempää Kauhajoen ja Kurikan karkeammilla mailla. Taulukossa 17 on esitetty Langmuirin yhtälöön liittyvät pidättymistä kuvaavien suureiden arvot.



Kuva 26. Eri koepaikkojen pohjamaiden fosforin sorptiokäyrät Langmuirin yhtälön perusteella laskettuna. Pohjamaissa fosforin sorptio oli voimakkainta Mustasaassa ja Ylistaron savimaassa. Kurikan, Kauhajoen ja Ilmajoen karkeissa kivennäismaissa sorptio oli vähäisintä.

Taulukko 17. Langmuirin yhtälöstä lasketut Q/I-kuvaajien vakiot ja kuvaajien selitysasteet (r^2). Q_{max} on pidättyneen P:n maksimimäärä (mg/kg) ja K on pidättymiseen/vapautumiseen liittyvä tasapainovakio, jonka arvo riippuu sitoutumisvoimasta. EPC (Equilibrium P Concentration) on fosforivaihdon nollapiste, jossa ei tapahdu fosforin pidättymistä eikä vapautumista.

	Q_{max} mg/kg	K l/mg	Q_0 mg/kg	EPC mg/l	r^2
Pintamaat					
Ylistaro S	166,3	3,0	37,5	0,097	0,999
Ylistaro Mm	144,4	2,3	27,0	0,099	0,999
Mustasaari	230,0	9,9	38,4	0,020	1,000
Ilmajoki 13,14,16	103,0	0,9	29,0	0,437	1,000
Ilmajoki 15	80,7	1,0	25,2	0,449	0,999
Kauhajoki	107,3	1,2	3,2	0,025	0,997
Kurikka	136,3	0,9	13,9	0,127	0,987
Pohjamaat					
Ylistaro S	277,6	67,3	115,8	0,011	0,998
Ylistaro Mm	93,8	8,4	6,8	0,009	0,997
Mustasaari	388,2	23,2	77,9	0,011	0,982
Ilmajoki 13,14,16	96,7	15,9	13,5	0,010	0,997
Ilmajoki 15	58,7	10,4	4,5	0,008	0,998
Kauhajoki	81,1	5,5	3,1	0,007	0,996
Kurikka	23,5	3,2	1,8	0,026	0,996

8.2 Sadot ja niiden seleeni- ja rikki- ja rikkipitoisuus vuosina 1997–2003

8.2.1 Sadot

Ilmajoella suurimmat sadot saatiin vuosina 2002 noin 5800 kg/ha ja v. 1999 n. 4800 kg/ha. Molempina vuosina viljelykasvina oli kaura. Ohrasadot Ilmajoella jäivät reiluun 2000–3000 kiloon. Mustasaassa suurin sato saatiin vuonna 2002. Vuonna 2003 sato oli siellä alhaisin 3500–3800 kg/ha, kun se muina vuosina on ollut 4700–5500 kg/ha välillä. Keskisato Ylistaron savi- ja multamailla oli yhtä suuri, keskisato oli lähes 5800 kg/ha, Mustasaaren keskisato oli 4600 kg/ha ja Ilmajoella keskisato oli alhaisin 3800 kg/ha (Taulukko 18).

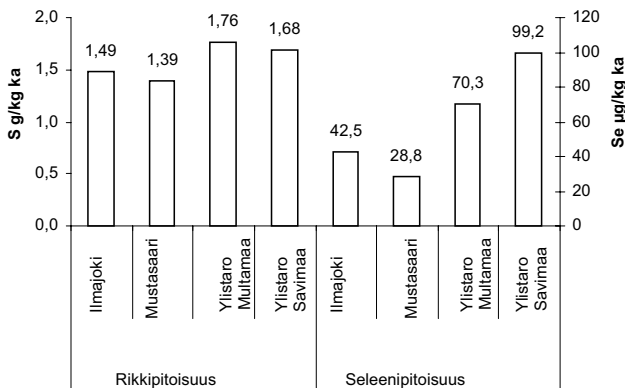
Taulukko 18. Viljojen sadot kg/ha Ilmajoella säättösalaojitetuilla ja tavanomaisesti ojitetuilla pelloilla sekä Mustasaassa ja Ylistaron savi- ja multamailla. Satovaihtelut olivat suurimmat Ilmajoella.

vuosi	Ilmajoki		Mustasaari	Ylistaro	
	säättö	ei säättöä		savimaa	multamaa
1997				6130	5290
1998	2380	1850		5770	4910
1999	5130	4510		4070	6120
2000	4375	4270	4930	6290	6360
2001	2900	2350	4740	6040	6040
2002	5560	6000	5180	6010	6110
2003	3100	3100	3640	6120	5580
Keskimäärin	3910	3680	4620	5780	5770

8.2.2 Satojen seleeni- ja rikkipitoisuudet vuosina 1997–2003

Ensimmäisen tutkimusjakson satojen seleenipitoisuus vaihteli <10 µg/kg ka–140 µg/kg ka. Sadon seleenipitoisuudessa esiintyi vaihteluita eri paikkakuntien välillä. Ylistaron tutkimusaseman satojen seleenipitoisuus oli noin kolminkertainen Mustasaaren ja noin kaksinkertainen Ilmajoen satojen seleenipitoisuuteen verrattuna.

Ylistaron savimaan sadon seleenipitoisuus oli korkeampi kuin multamaan sadon seleenipitoisuus. Ilmajoen sadon seleenipitoisuus oli noin puolet ja Mustaseeren satojen seleenipitoisuus noin kolmanneksen Ylistaron satojen seleenipitoisuudesta (Kuva 27).

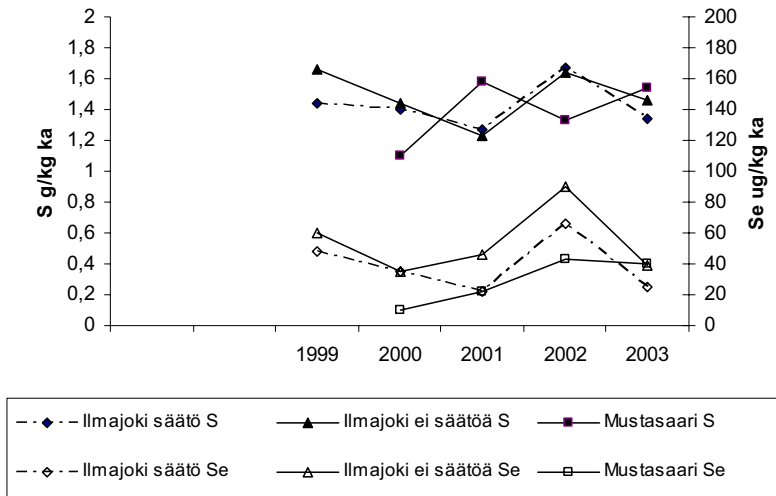


Kuva 27. Tutkittujen satojen keskimääräiset rikki- ja seleenipitoisuudet Ilmajoella (v. 1999–2003,) Mustasaarella (v. 2000–2003) ja Ylistarossa (v. 1997–2003). Ylistarossa sekä sadon selleni- että rikkipitoisuus olivat korkeimmat ja Mustasaarella sadon seleeni- ja rikkipitoisuus jäivät alhaisimmaksi.

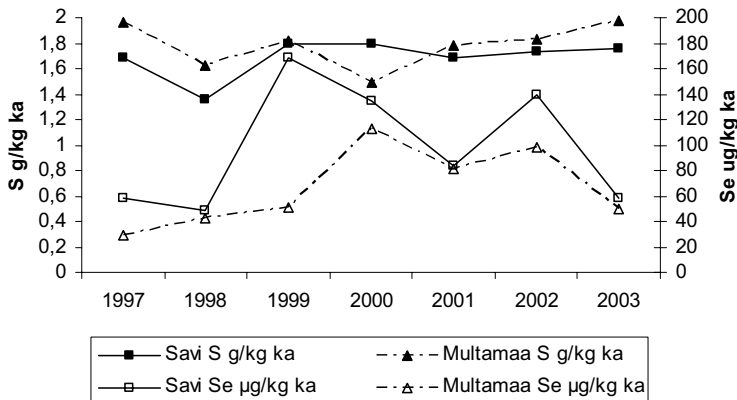
Ilmajoelta löytyi myös vuoden 1998 (sadekesä) sadoista koulutilan varastoista sää- tösalaajitetulla alueella kasvanutta ohraa. Analyysissä sen, kuten toiselta lohkolta ole- van kauran, seleenipitoisuudet jäivät alle määritysrajan (10 µg/kg ka). Myöhempien vuosien seleenipitoisuus vaihteli välillä 22,5–110 µg/kg ka (Kuva 28). Mustasaarella viljelykasvina oli kaikkina vuosina 2000–2003 ohra. Mustasaaren sadon seleenipitoi- suus vaihteli välillä < 10–49 µg/kg ka. Ylistaron tutkimusarvosaman kasveina oli kaikkina vuosina kaura. Aluksi analysoitiin yksi kauralajike, mutta vuosilta 2000–2003 analysoi- tiin kaksi eri kauralajiketta sekä multa- että savimaan kokeelta. Lajikkeiden seleeni- pitoisuudet olivat eri vuosina varsin yhtenäiset, mutta seleenipitoisuus vaihteli vuosittain (Kuva 29).

Keskimääräinen seleenilannoitus Ilmajoella on ollut 3,4 g/ha vuodessa ja Mustasaarella 4,25 g/ha vuodessa. Ylistaron savimaalla seleenilannoitus oli keskimäärin 4,3 sekä multamaalla 4,1 g/ha vuodessa. Ilmajoen seleenilannoitus oli noin 20 % pienempi kuin Mustasaaren seleenilannoitus ja Ylistarossa annettu keskimääräinen 4,2 g/ha seleenilannoitus. Lannoitustason ero voisi selittää osan kaksinkertaisesta Ylistaron sadon seleenipitoisuudesta Ilmajoen satoon nähden, mutta koska Mustasaaren sadon seleenipi- toisuus jäi kolmannekseen Ylistaron sadon seleenipitoisuudesta vastaavalla seleenilannoituksella, ei kyse voi olla yksin lannoituksena annetun seleenimäärän vaiku- tuksesta. Lannoitteiden seleenipitoisuus oli vuosina 1997 ja 1998 6 mg lannoitekilossa ja sen jälkeen 10 mg lannoitekilossa.

Sadon rikkipitoisuus vaihteli välillä 1,1 g/kg ka–1,96 g/kg ka. Sadon rikkipitoisuudessa vaihtelut olivat samansuuntaiset kuin seleenin vaihtelut, mutta pienemmät. Sadon rikki- pitoisuus oli korkein Ylistarossa. Mustasaaren sadon rikkipitoisuus jäi hieman alhai- semmaksi kuin Ilmajoen sadon rikkipitoisuus, vaikka maaperässä liukoisen rikin pitoi- suus oli Mustasaarella suurempi (Kuvat 28 ja 29). Lannoitteissa rikkiä tuli keskimäärin 8–13 kg/ha.



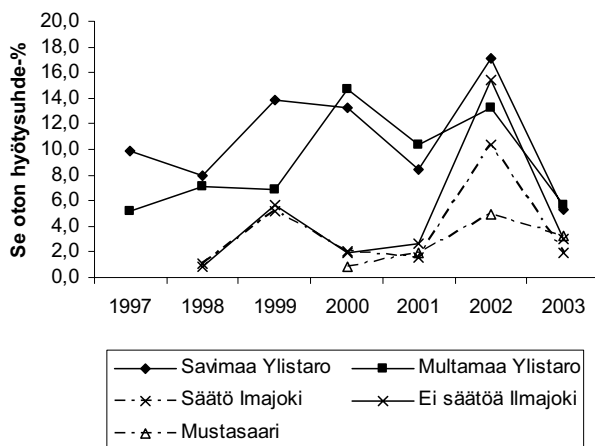
Kuva 28. Sadon rikki- ja seleenipitoisuudet Ilmajoella säättosalajitetulla ja tavanomaisesti salajitetulla pellolla ja Mustasaarella keskimäärin. Sadon rikkipitoisuuksissa ei ollut selkeitä eroja. Sadon seleenipitoisuus oli alhaisin Mustasaarella ja korkein Ilmajoen tavanomaisesti ojitetulla pellolla. I



Kuva 29. Kauran rikki- ja seleenipitoisuus Ylistaron sadoissa v. 1997–2003. Sadon seleenipitoisuus oli savimaalla multamaata korkeampi samoin myös sen pitoisuuden vaihtelu.

8.2.3 Sadon seleeninoton hyötysuhde

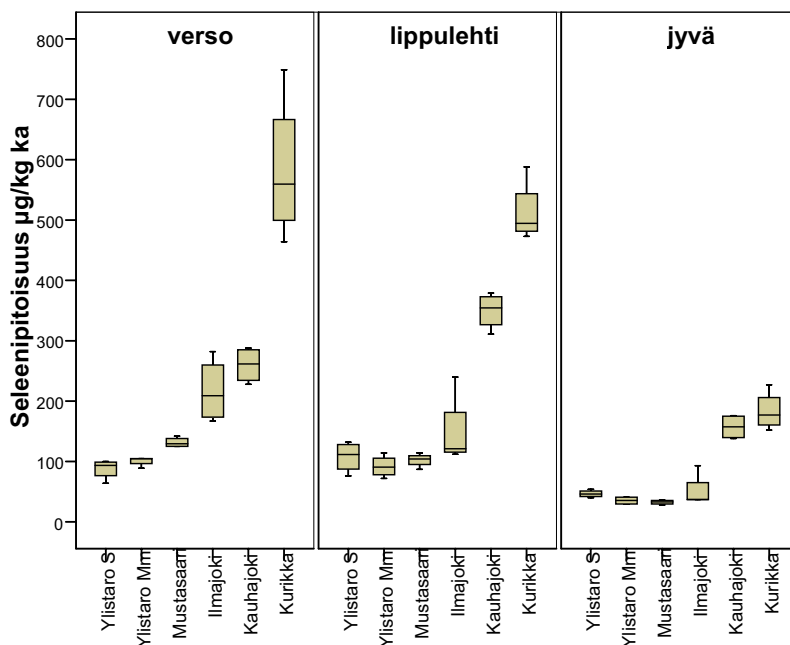
Jyväsadon seleeninoton hyötysuhde oli alhaisin Mustasaarella ja se oli myös Ilmajoella alhaisempi kuin Ylistarossa (Kuva 30). Sateisena kesänä 1998 ja myös sateisien keväiden jälkeen vuosina 2001 ja 2003 ero oli selvempi kuin hellekesänä 2002. Vuonna 2000 seleeninoton hyötysuhde oli Ylistarossa korkea ja Ilmajoella ja Mustasaarella alhainen.



Kuva 30. Jyväsadon seleeninoton hyötysuhde. Sadon seleeninoton hyötysuhde jäi Mustasaassa kaikkina vuosina ja Ilmajoellakin muina kuin kuivana kasvukautena 2002 alhaisemmiksi kuin Ylistarossa.

8.3 Satojen seleenipitoisuus vuonna 2006

Kasvukaudelta 2006 olivat eri kasvuvaiheessa otettujen näytteiden seleenipitoisuudet korkeimmat karkeimmilla kivennäismailla Kurikassa ja Kauhajoella. Myös Ilmajoen versojen seleenipitoisuus oli korkeampi kuin Ylistaron ja Mustasaaren vastaavat. Seleenipitoisuudet olivat kaikkina koeaikoina korkeimmat Kurikassa toiseksi korkeimmat Kauhajoella ja sitten Ilmajoella. Sekä Ylistaron savi- ja multamailla että Mustasaassa satojen seleenipitoisuus ja pitoisuuden vaihtelu olivat pienemmät kuin Ilmajoella, Kauhajoella ja Kurikassa (Kuva 31).



Kuva 31. Versojen, lippulehtien ja jyvien seleenipitoisuudet eri koepaikoilla kuivana kasvukaute-na 2006. Karkeilla kivennäismailla kasvaneiden kasvien seleenipitoisuus oli korkein kaikkina analyysiaikoina. Seleenipitoisuus laski kasvukauden edetessä ja oli kasvukauden päättyessä alin Mustasaaren sulfaattimaalla. Tulokset on esitetty koepaikoittain ja näytteenottoajoitain neljän näytteen tulokset laatikkoajanana, joka jakaa aineiston neljään yhtä suureen ryhmään. Laatikon ja janojen pituudet kuvaavat havaintojen hajontaa. Laatikossa poikkiviiva on mediaani ja laatikossa sijaitsee laskennallisesti 50 % havainnoista. Janojen päät kuvaavat ylintä ja alinta havaintoa ja janat kuvaavat alinta ja ylintä neljänneistä.

Kasvukauden 2006 tuloksista tehtiin Bonferronin parivertailu. Eri kasvuvaiheissa Kurikan satojen seleenipitoisuuserot olivat tilastollisesti merkitsevästi suurimmat mutta myös Kauhajoen seleenipitoisuudet olivat loppuja korkeampia. Pintamaan (Taulukko 19) rikki-, alumiini- ja rautapitoisuudet olivat merkitsevästi korkeimmat Mustasaarella, jossa sadon seleenipitoisuus oli jyväsadossa alhaisin.

Taulukko 19. Eri kasvustovaiheen keskimääräiset (n = 4 koepaikoittain) sadon seleenipitoisuudet sekä keskimääräiset pintamaan S-, Al- ja Fe-pitoisuudet. Tilastollisesti yhtä suuret arvot on merkitty sarakkeissa samalla kirjaimella (Bonferronin parivertailu).

	Seleenipitoisuus µg/kg ka			Pintamaa mg/kg		
	versot	lippulehdet	jyvät	S	Al	Fe
Ylistaro S	88 ^{ab}	108 ^a	47 ^a	39 ^{abc}	904 ^{abc}	3489 ^a
YlistaroMm	101 ^{ab}	92 ^a	35 ^a	56 ^{ab}	1085 ^{ab}	2114 ^b
Mustasaari	132 ^{abc}	103 ^a	33 ^a	136 ^d	1574 ^d	1859 ^b
Ilmajoki	217 ^{abc}	149 ^a	51 ^a	17 ^{ac}	602 ^{ac}	865 ^c
Kauhajoki	260 ^{bc}	350 ^b	158 ^b	9 ^{ac}	804 ^{abc}	489 ^c
Kurikka	583 ^d	513 ^c	183 ^b	10 ^{ac}	664 ^{ac}	794 ^c

Eri koepaikkojen satojen seleenipitoisuudet poikkesivat toisistaan merkitsevästi (Taulukko 20). Seleenipitoisuus oli korkein karkeilla kivennäismailla Kauhajoen ja Kurikan koepaikoilla ja alhaisin Mustasaaren sulfaattimaalla. Jyväsadon rikkipitoisuudet olivat Ylistarossa korkeammat kuin Mustasaassa, vaikka maaperän rikkipitoisuus oli korkein Mustasaassa.

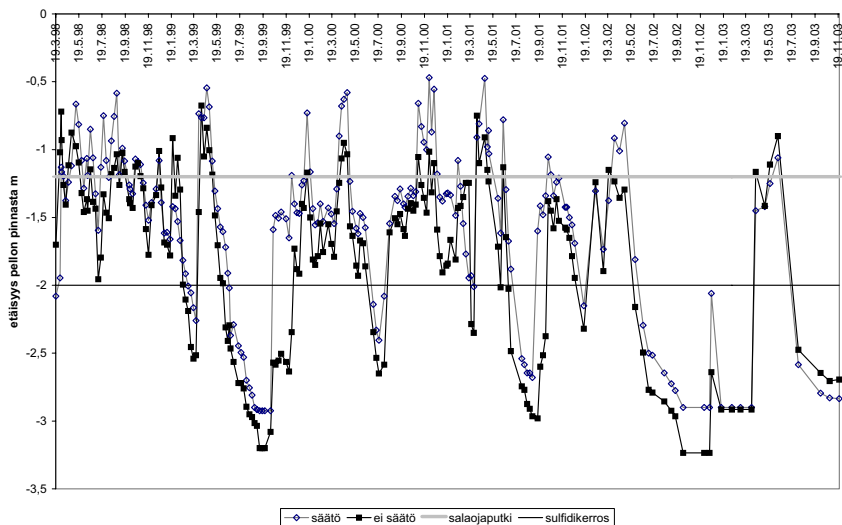
Taulukko 20. Koeaineistosta estimoitu jyvien seleenipitoisuus (v. 1997–2003 sekä 2006) ja rikkipitoisuus (v. 1997–2003). Sarakkeittain samalla kirjaimella merkityt arvot eivät poikkea toisistaan merkitsevästi (Bonferronin parivertailu).

Koepaikka	Seleenipitoisuus µg/kg ka		Rikkipitoisuus g /kg ka	
	keskiarvo	standardi- poikkeama	keskiarvo	standardi- poikkeama
Ylistaro S	90 ^{ab}	9,6	1,7 ^a	0,06
Ylistaro Mm	61 ^{abc}	9,6	1,8 ^a	0,06
Mustasaari	27 ^{bc}	11,26	1,4 ^b	0,08
Ilmajoki	42 ^{bc}	10,1	1,4 ^b	0,07
Kauhajoki	168 ^d	21,6		
Kurikka	193 ^d	21,6		

Kasvukauden 2006 tuloksista tehtiin myös Speraman'in rho järjestyslukuihin perustuva korrelaatioanalyysi kuuden eri koepaikan keskiarvotulosten perusteella. Keskeisimmät tulokset on koottu taulukkoon 21. Pintamaan rikkipitoisuus korreloi negatiivisesti sadon seleenipitoisuuden kanssa. Korrelaatio on lähes merkitsevä lippulehtien ja merkitsevä jyvien seleenipitoisuuden kanssa. Pohjamaan rikkipitoisuus korreloi myös negatiivisesti lähes merkitsevästi versojen, lippulehtien ja jyvien seleenipitoisuuden kanssa. Sadon seleenipitoisuuden korrelaatio sekä Fe- että Al-pitoisuuden kanssa on negatiivinen. Rikkiä on puolestaan runsaasti maissa, joissa on runsaasti alumiinia ja rautaa ja savea.

8.4 Säätosalaajitus ja seleeni- ja rikkipitoisuus

Ilmajoella maaprofiili oli halkeillut noin kahden metrin syvyyteen kuvaten hapetus/pelkistysvyöhykkeen sijaintia. Säädoilla onnistuttiin pitämään pohjavesi pääsääntöisesti sulfidikerroksen yläpuolella, keskimäärin 30 cm korkeammalla kuin tavanomaisesti salaajitetulla lohkoilla (Kuva 32). Kasvukausi ja vuosi 1998 oli erittäin sateinen ja silloin pohjavesi ei laskenut kahden metrin syvyydessä alkavan sulfidikerroksen alapuolelle. Muina tutkimuskausien kesinä pohjavedenpinta laski kyseisen vyöhykkeen alapuolelle. Pohjavesi oli pitkään alhaalla kuivien kasvukausien ja vuosien 1999, 2002 ja 2003 aikana. Varsinkin vuoden 2002 syys- ja marraskuu olivat poikkeuksellisen kuivia ja pohjavesi pysyi alhaalla pitkään alkukevääseen. Vuosina 2000 ja 2001 pohjavedenpinta laski vyöhykkeen alapuolelle loppukesästä. Syyssateet nostivat yleensä pohjaveden pinnan sulfidikerroksen yläpuolelle. Maan routantuessa pohjavedenpinta laski talvina 1999, 2001, 2002 ja 2003 vyöhykkeen alapuolelle mahdollistaen sulfidin hitaan hapettumisen. Koevuosina routakerroksen paksuus ja sulaminen oli syksyn ja talven sadannasta riippumatta hyvin samantyyppinen. Sulamisvaiheessa maa oli täysin veden kyllästämää ja pellolla liikkuminen oli vaikeaa. Kerrosrouta Ilmajoen kapillaarisella maalla oli tiivis mikä osoittaa, että vettä nousi routakerrokseen syvemmistä kerroksista.



Kuva 32. Pohjavesisyvyys oli Ilmajoella säätosalaajitetulla lohkoilla keskimäärin 30 cm ylempänä kuin tavanomaisesti ojitetulla lohkoilla.

Säätosalaajituksen vaikutuksen tilastollinen tarkastelu tehtiin Bonferronin parivertailulla. Ilmajoen säätosalaajakentällä sadon rikkipitoisuus oli säätosalaajitetuilla lohkoilla keskimäärin 1,40 g/kg ka ja tavanomaisesti ojitetulla 1,49 g/kg ka (standardipoikkeama 0,084, $n = 20$); ero oli ainoastaan suuntaa antava. Sen sijaan jyväsadon seleenipitoisuuden ero oli merkitsevää ($p = 0,011$). Seleeni- ja rikki- ja seleenipitoisuus oli keskimäärin säätosalaajitetuilla koeruduilla 39 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka ja tavanomaisesti ojitetuilla lohkoilla keskimäärin 56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ka (standardipoikkeama 7,8 ja $n = 24$). Rikki- ja seleenipitoisuus oli hieman korkeampi ja samalla

seleenipitoisuus merkitsevästi korkeampi tavanomaisesti ojitetun koejäsenen sadossa. Säättösalaajitus ei ole muuttanut kokeen (1999–2003) aikana eri kerrosten rikkipitoisuuksia. Pohjamaan rikkipitoisuus oli kuitenkin korkeampi säättösalaajitetussa koejäsenessä ja pohjamaan rikkipitoisuus korreloi negatiivisesti satojen seleenipitoisuuden kanssa. Maan rautapitoisuus oli tavanomaisesti salaajitetussa maassa korkeampi kuin säättösalaajitetussa koejäsenessä.

Mustasaaren säättösalaajitentän tavanomaisesti ojitetun ja säättösalaajitetun koejäsenen satojen seleenipitoisuudet ja rikkipitoisuudet eivät poikenneet toisistaan. Mustasaassa pohjaveden pinta laski sulfidikerroksen alapuolelle ja oli säättösalaajitokoejäsenellä syvempänä kuin tavanomaisesti ojitetulla. Tämä johtui ilmeisesti osittain siitä, että kuivavara oli suurempi säättösalaajitetulla ruudulla. Pieniltä koeruuduilta valui todennäköisesti vesiä myös rajaavan sulkumuovin alitse, ja lisäksi myöhästettiin sulkujen kiinnilaitossa keväällä. Mustasaassa ei siis onnistuttu kevään sulamisvesien varastoinnissa, joka puolestaan onnistui helpommin Ilmajoella, missä kuivavara oli suurempi.

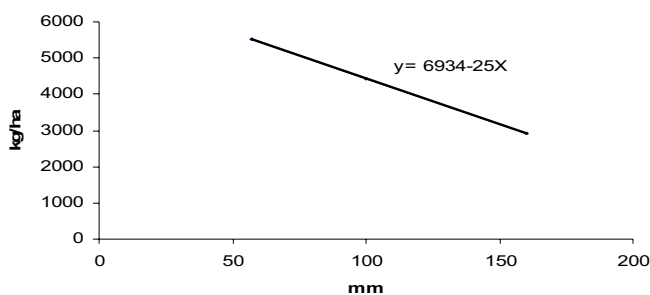
8.5 Sademäärä, sadot ja sadon seleenipitoisuus

Kasvukautena 2001 Ilmajoen säättösalaajitetun alueen ohran keskisato oli 2 900 kg/ha ja hl-paino 60,1 kg, tavanomaisesti ojitetun alueen keskisato oli 2 350 kg/ha ja hl-paino 54,3 kg. Kylvöjen jälkeiset sateet liettivät pellon pintaa ja pelto pysyi pitkään märkänä. Mahdollisesti tyypeä huuhtoutui ja tapahtui denitrifikaatiota. Olosuhteet olivat seleenin pelkistymiselle otolliset. Myös viereisten lohkojen sadot jäivät alhaisiksi. Myös kasvukaudella 2003 Ilmajoella oli viljelykasvina ohra, josta saatiin satoa 3 100 kg/ha ja hl-paino oli 63 kg. Kylvöjen jälkeinen 19 mm sade toukokuun puolivälissä ja kesäkuun alun runsaat sateet pitivät maan märkänä. Hienoksi muokattu maan ei kuitenkaan kuorettunut, koska pinta pysyi viileillä säillä pitkään märkänä. Pohjavesi nousi voimakkaasti ja säättösalaajien sulkua avattiin. Kemiran typpisalkun ohjeilla tehdyn maan ammonium- ja nitraattitypen määrä oli kylvön jälkeen 110 kg/ha ja kolmelehti-vaiheessa enää 40 kg/ha. Tyypeä todennäköisesti sekä huuhtoutui että denitrifioitui. Olosuhteet maassa olivat tällöinkin seleenin pelkistymiselle ja huuhtoutumiselle otolliset. Myös tutkimusta edeltäneenä sateisena kasvukautena 1998 sato Ilmajoella oli alhainen 2 000 kg/ha.

Alkukesän sateen vaikutus satomäärään analysoitiin regressioanalyysillä. Dummy- eli indikaattorimuuttujia käyttäen (Wonnacot & Wonnacott 1979 s.100–107), tutkittiin vaikuttavanko koepaikat ja eri kuukausien sademäärät ja koepaikkojen sadon määrään. Ylistaron ja Mustasaaren koepaikoilla sademäärä ei laskenut satoa. Lopulliseen tarkasteleluun jäi vain Ilmajoen säättösalaajitettu ja tavanomaisesti salaajitettu alue. Niillä sadon lasku oli yhtä suuria, mutta kumpikaan ei ollut tilastollisesti merkitsevä. Havainnot yhdistettiin jolloin Ilmajoen koepaikalla alkukesän sademäärä laski satoa tilastollisesti erittäin merkitsevästi ($p = 0,005$, $n = 10$). Satomäärä oli riippuvainen sademäärästä seuraavasti (Kaava 16, Kuva 33).

$$y = 6934 - 25X \quad (15)$$

y = sato kg/ha, X = touko-kesäkuun sadesumma,



Kuva 33. Jyväsadon riippuvuus touko-kesäkuun sadesummasta Ilmajoen HHT maalla kasvukausina 1998–2003. Alkukesän (touko-kesäkuun) sade laskee satoa 25 kg sademillimetriä kohden (havaintovälillä 57–160 mm). Ilmajoella sato laskee peräti 2575 kg/ha sademäärän lisääntyessä 103 millimetrillä. Ylistaron ja Mustasaaren koepaikoilla sade ei vaikuttanut satomäärään.

Sadon seleenipitoisuus oli kuivina vuosina 1999, 2002 ja 2006 korkeampi kuin sateisina vuosina (Kuva 29) ja se oli voimakkaasti koepaikkoihin sitoutunutta. Sademäärän vaikutusta sadon seleenipitoisuuteen analysoitiin kasvukausien 1998–2003 perusteella¹. Regressioanalyysillä, dummy- eli indikaattorimuuttujia käyttäen, tutkittiin vaikuttavako koepaikat ja eri kuukausien sademäärät ja koepaikat sadon seleenipitoisuuteen. Indikaattorimuuttujina olivat Ylistaron multamaa, Ilmajoen säätösaloajitettu, Ilmajoen tavanomaisesti ojitettu ja Mustasaaren aineisto Ylistaron savimaan toimissa referenssiryhmänä. Dummy-muuttujia on yksi vähemmän kuin ryhmiä (Wonnacot & Wonnacot 1979 s.100–107). Tuloksissa oli viitteitä multikolinearisuudesta. Touko- ja kesäkuun sademäärien välinen korrelaatio oli voimakas osoittaen niiden multikolinearisuuden (liite 2). Esiintyi siis kuivia alkukesiä ja kosteita alkukesiä. Muilla kuukausilla ilmiötä ei esiintynyt. Riippuvuusongelman poistamiseksi laskettiin uusi yhdistetty muuttuja alkukesän sadesumma touko- ja kesäkuulta (Wonnacot & Wonnacot 1979 s. 398–399). Muuttujan voidaan katsoa edustavan myös maaperän kosteustilannetta. Mallin mukaan muiden yksittäisten kuukausien sademäärän vaikutus sadon seleenipitoisuuden selittäjänä ei ollut merkittävä. Aineisto testattiin myös logaritmi ja eksponentiaalimuutoksien, mutta ne eivät muuttaneet tulosta. Lopulliseksi malliksi valittiin malli, jossa tarkasteltiin alkukesän sademäärän vaikutusta sadon seleenipitoisuuteen yhdessä indikaattorimuuttujien kanssa. Alkukesän sademäärän vaikutukseksi sadon seleenipitoisuuteen eri koepaikoilla keskimäärin suhteessa Ylistaron savimaan seleenipitoisuuteen (104 µg/kg ka) saatiin seuraava riippuvuussuhde (Kaava 14): (n = 26) p = tilastollisen merkitsevyyden riskitaso.

$$y = 145,5 - 0,4X - 34,3D1 - 68,5D2 - 52,9D3 - 73,0D4 \quad (16)$$

$$p = 0,000 \quad 0,016 \quad 0,033 \quad 0,000 \quad 0,003 \quad 0,000$$

y = Sadon seleenipitoisuus, X = touko-kesäkuun sadesumma mm.

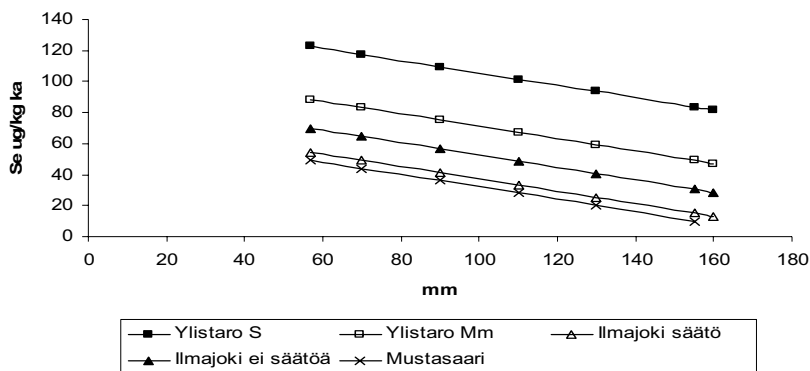
Indikaattorimuuttujat ovat: D1 = Ylistaron Mm, D2 = Ilmajoen säätösaloajitus, D3 = Ilmajoen tavanomainen ojitus, D4 = Mustasaari.

(kukin D saa vuorollaan arvon 1 muiden saadessa arvon 0)

¹ Ensimmäisenä mallina tarkasteltiin eri kuukausien (toukokuu, kesäkuu, heinäkuu ja elokuu) sademäärän vaikutusta sadon seleenipitoisuuteen koepaikkojen ollessa indikaattorimuuttujina.

Kasvukausien 1998–2003 aineiston perusteella alkukesän sademäärän kasvaessa (havaintovälillä 57–160 mm), kuiva-ainesadon seleenipitoisuus laski 0,4 µg sademillia kohden ($p = 0,016$, $n = 26$). Sadesumman kasvu 103 millimetrillä laski sadon seleenipitoisuutta 41 µg/kg ka. Sen lisäksi seleenipitoisuus oli voimakkaasti koepaikkoihin sitoutunutta (Kuva 34). Kaavan 15 D-kirjainta edeltävät luvut ilmoittavat kyseisten koepaikkojen erot Ylistaron savimaalla kasvaneisiin.

Kasvukausi 2006 oli kuiva ja lämmin. Ylistaron, Mustasaaren ja Ilmajoen koepaikkojen väliset sadon seleenipitoisuuserot jäivätkin vähäisiksi, mikä on yhtenevää aiempien vuosien koetulosten kanssa. Verso-, lippulehti- ja jyväsatojen seleenipitoisuudet korreloivat positiivisesti osoittaen koepaikkojen satojen seleenipitoisuuden voimakasta riippuvuutta koepaikoittain samoista tekijöistä. Vuonna 2006 Ilmajoen sadon seleenipitoisuus oli korkeampi kuin aikaisempina vuosina. Kuivan kasvukauden lisäksi pintamaan rikkipitoisuus oli laskenut aiemmasta 40 mg/l :sta 16 mg/l: aan MTT:n analyysissä (tai 23 mg/l: aan Viljavuuspalvelu Oy analyysin mukaan).



Kuva 34. Jyväsadon seleenipitoisuuden riippuvuus kasvukausien 1998–2003 touko-kesäkuun sadesummasta. Alkukesän (touko–kesäkuun) sade 57–160 mm laski sadon seleenipitoisuutta keskimäärin eri koepaikoilla 0,4 µg sademillimetriä kohden.

9 TULOSTEN TARKASTELU

Kasvukauden 2006 tutkimuksissa korkeimmat seleenipitoisuudet olivat versoasteella Kauhajoen ja Kurikan karkeilla kivennäismailla maksimissaan 749 µg/kg ja lippulehti-vaiheessakin vielä 588 µg/kg. Vastaavia korkeita, jopa yli 1 000 µg/kg olevia, ilman selitystä jääneitä seleenipitoisuuksia on ollut seleeniseurannan säilörehujen kevätadoissa (Seleenityöryhmän raportit 1986b, 1987, 1988, 1990, 1994, Eurola ja Hietaniemi 2000, Eurola ym. 2003). Jyväskylän seleenipitoisuus jäi eräinä vuosina alle määrittämissä Mustasaareissa ja Ilmajoella (Kuvat 28). Tehdyt maa-analyysit ja sääseuranta antavat mahdollisuuden selittää vaihteluiden taustalla olevia ilmiöitä. Viljakasvustosta eri aikoihin otettujen näytteiden Se-pitoisuudet viittaavat siihen, että viljakasvusto ottaa seleenin kasvukauden alussa, ja Se-pitoisuus laimenee, kun kasvukauden edetessä kasviaineksen määrä kasvaa.

9.1 Maan ja sadon rikki- ja seleenipitoisuus

Koelueiden maaperän vesiuutetun seleenin pitoisuudet olivat alhaisia ollen maksimissaan 0,013 mg/l ja alle määrittämissä 0,01 mg/l v. 2006 Kauhajoella, Kurikassa ja Mustasaareissa. Koepaikoilla havaittu vesiliukoisen seleenin pitoisuus on keskimääräisellä suomalaisella seleenilannoitetun pellon tasolla (Eurola & Hietaniemi 2000, Eurola ym. 2003, 2004). Satojen seleenipitoisuuserot eivät siten johdu koepaikkojen seleenieroista, vaan muista koepaikkojen ja koevuosien välisistä eroista.

Kauhajoen ja Kurikan koepaikkojen maaperän alhainen seleenipitoisuus kuvaa niiden heikkoa ravinteiden pidätyskykyä, samoin kuin vähäinen fosforin sorptiokin. Pintamaiden ravinteiden pidätyskyky on runsasmultaisuuden ja erittäin runsasmultaisuuden johdosta pohjamaita parempi, joten niissä on myös pidätymispaikkoja seleenille. Sippola (1979) havaitsi ilman seleenilannoitusta multamaalla kasvaneen timotein seleenipitoisuuden suurimmaksi. Seuraavaksi korkein seleenipitoisuus oli savimaalla kasvaneella ja alhaisin karkealla kivennäismaalla (HHT) kasvaneella timoteilla. Kauran lajikekokeissa sadon seleenipitoisuus vaihteli eri maalajeilla ja tutkimusasemilla. Seleenipitoisuudet ovat korkeita yleensä savimailla. Lajikekokeissa (CERVEG, Eurola ym. 2003, 2004, Kontturi ym. 2001) kasvien seleenipitoisuudet olivat korkeita Mikkeliissä, Viidissä, Maaningalla, Jokioissa, Mietoissa, Laukaassa ja Hyrylässä, mutta Ruukin karkealla hiedalla ja turvemaalla kasvaneessa sadossa esiintyi vastaavia alhaisia seleenipitoisuuksia kuin Ilmajoella ja Mustasaareissa. Ruukki sijaitsee myös sulfaattimaa-alueella, mikä voi selittää sen Kauhajoen ja Kurikan karkeiden kivennäismaiden satojen alhaisempaa seleenipitoisuutta.

Mäkelä-Kurto & Sippola (2002) totesivat seleenilannoituksen nostaneen merkittävästi peltojemme seleenipitoisuutta. Eurolan ym. (2004) mukaan seleenilannoitus vuoden 1984 jälkeen on ollut noin 70 g/ha ja se on voinut nostaa 20 cm paksun muokkauskerroksen seleenipitoisuutta keskimäärin noin 20 %. Osa seleenistä sitoutuu savihiukkasiin, osa orgaaniseen ainekseen ja osa raudan- ja alumiinien yhdisteisiin mahdollisesti raskasmetalleihin ja muihin yhdisteisiin, osa ehkä haihtuu ja osa huuhtoutuu. Aiempina vuosina annettu seleenilannoitus (Kurikassa muita vähemmän) ei ilmeisesti vaikuttanut tässä tutkimuksessa saatuihin tuloksiin. Vuosittaisesta seleenilannoituksesta kasvit ottavat yleensä alle 10 %. Tässä kokeessa jyväskylän seleenilannoituksen hyväksikäyt-

töprosentti vaihteli maalajeittain ja vuosittain. Alhaisimmillaan se oli alle 1 % eräinä vuosina Ilmajoella ja Mustasaarella ja parhaimmillaan yli 17 % hellekesänä Ylistaron tutkimusaseman sadossa (Kuva 30).

Vuosittaisessa seleenilannoituksessa Ilmajoen, Ylistaron ja Mustasaaren välillä oli ensimmäisessä kokeessa eroja ja se vaikuttaa osittain satojen seleenipitoisuuksissa todettuihin eroihin. Pääosan seleenipitoisuuseroista täytyy kuitenkin johtua koepaikkojen maalajeista ja niiden eroista muun muassa seleeninpidätysominaisuuksissa, ilmuudessa ja vesitaloudessa.

Kauhajoen ja Kurikan karkeiden kivennäismaiden pintamaan rikkipitoisuus 9–10 mg/l oli alhaisempi kuin Erviön (1975) Kyrönjoen valuma-alueen hietamailla esittämä keskiarvo 35 mg/l (n = 66). Ilmajoen ja Ylistaron pintamaiden keskimääräiset rikkipitoisuudet 17 mg/l, 39 mg/l ja 55 mg/l ovat yhtenevät Erviön (1975) edellä mainitun hietamaan ja savimaan 56 mg/l rikkipitoisuuksien kanssa. Mustasaaren pintamaan rikkipitoisuus 136 mg/l oli kuitenkin korkeampi ja vastaa Erviön (1975) keskikerroksissa havaitsemia rikkipitoisuuksia. Koepaikkojen maalajien pintakerroksien rikkipitoisuudet liikkuvat samoissa rajoissa kuin Yli-Hallan (1987) esittämät 4,6 – 125 mg/l (48 maata, joista 23 oli karkeaa kivennäismaata, 17 savimaata ja 8 eloperäistä maata). Viljavuuspalvelu (2007) Oy:n tulosityhteydenvedossa (liite 3: taulukot 1 ja 2) eri maalajiryhmien rikkipitoisuus ovat vastaavalla tasolla kaikissa maalajiryhmissä. Korkein keskimääräinen rikkipitoisuus on ProAgria Österbottens Svenska -alueella, jossa rikkipitoisuus on karkeilla kivennäismailla 39 mg/l, savimailla 72 mg/l ja eloperäisillä mailla 88 mg/l. Mustasaaren koalueen rikkipitoisuus oli korkeampi kuin kuntakohtaiset savimaiden keskimääräinen rikkipitoisuus, 84 mg/l ja eloperäisten maiden rikkipitoisuus 122 mg/l.

Vuonna 2006 karkeiden kivennäismaiden (Kauhajoki ja Kurikka) koepaikkojen kasvuston seleenipitoisuus oli kaikkina tutkimusajankohtina merkittävästi korkeampi kuin kokeessa olleilla hienoimmilla mailla, jotka olivat lisäksi sulfaattimaita. Jyväskylän seleenipitoisuus oli pienin ja seleeninoton hyötysuhde oli puolestaan huonoin Mustasaaren sulfaattimaalla. Sekä pinta- että pohjamaan rikkipitoisuus näyttää olevan yksi keskeinen tekijä seleenipitoisuuden selittäjänä (taulukko 20). Tämän tutkimuksen tuloksia rikin merkityksestä seleeninottoon tukee Keskinen ym. (2007) havainto, että astiakokeissa jo 40 mg/l rikkipitoisuus alensi rypsin versojen seleenipitoisuutta karkealla hiedalla keskimäärin 70 % ja 200 mg/l rikkipitoisuus 90 %, hietasavella vaikutus oli samansuuntainen. Viljoilla seleeninotto on noin kahdeksasosa rypsin seleeninotosta, joten erot eivät ehkä muodostu yhtä suuriksi. Gissel-Nielsenin (1971) mukaan astiakokeissa Italian raiheinän seleenipitoisuus laskee, kun maan rikkipitoisuus kasvaa (seleeni annettiin seleniittinä). Myös Lyons ym. 2005 havaitsivat jo 30 kg/ha rikkilannoituksen alentavan jyvien seleenipitoisuutta 16 %. Tämä johtuu rikinoton aiheuttamasta kilpailusta, jonka seurauksena sulfaatinkantajan seleeninotto vähenee. Lyons ym. (2005) arvelevat Australian eräillä alueilla vuotuisen, jopa 20 kg/ha, rikin märkälaskeman mahdollisesti myös alentavan kasvien seleeniottoa.

Maaperän rikkipitoisuuden vaikutus satojen rikkipitoisuuteen on vähäinen. Satojen rikkipitoisuudet tutkituissa näytteissä olivat keskimäärin 1,4–1,8 g/kg ka. Satojen rikkipitoisuus oli samaa luokkaa kuin se on yleensä maassamme. Ennen seleenilannoituksen aloitusta Tupoksen sulfaatimailla ja muilla mailla sadon keskimääräiset rikkipitoisuudet ovat olleet maaperän rikkipitoisuuseroista huolimatta samaa luokkaa, joskin isom-

massa aineistossa vaihtelu on ollut suurempi (Yli-Halla & Palko 1987). Ylistarossa ja Ilmajoella sadon rikkipitoisuus oli maan alhaisemmasta rikkipitoisuudesta huolimatta merkitsevästi korkeampi kuin Mustasaassa (taulukko 21). Kasvit näyttävät siis säätelevän rikinottoa tehokkaasti.

Runsas maan rikkipitoisuus mahdollisesti heikensi rikinoton lisäksi seleeninottoa varsinkin Mustasaassa, missä seleeninoton hyötysuhde jäi alhaiseksi. Barakin ym. (1997) mukaan sadon seleenipitoisuus voi olla korkea vain, jos kasville tarjolla oleva rikkimäärä on suhteellisen alhainen. Kurikan ja Kauhajoen koepaikoilla näin onkin. Ilmajoella sadon seleenipitoisuus oli korkeampi koelohkoilla, joiden pohjamaan rikkipitoisuus oli alhaisempi kuin toisten koelohkojen (Kuvat 23 ja 28). Terryn ym. (2000) mukaan monien viljelykasvien seleeninotto vähenee merkittävästi sulfaattitarjonnan lisääntyessä. Hopper'in & Parker'in (1999) havainto, että sulfaattipitoisuuden kymmenkertaistaminen laskee sekä raiheinän että apilan juurien ja versojen seleenipitoisuutta yli 90 %, on samansuuntainen. Rikin antagonistista vaikutusta sadon seleenipitoisuuteen tukee myös Barakin ym. (1997) havainto sipulilta, että S/Se-suhde kasvin kuiva-aineessa on lähes identtinen maanesteen S/Se-suhteen kanssa. Mikkelsen & Wan (1990) puolestaan havaitsivat, että kasvava selenaattilannoitus lisäsi astiakokeissa kasvien (riisi ja ohra) rikinottoa silloin, kun liuoksen rikkipitoisuus oli alhainen.

Koelohkojen vuotuinen rikkilannoitus oli keskimääräistä suomalaista tasoa 8-13 kg/ha. Monet maaperään liittyvät mitatut taustatekijät kytkeytyivät toisiinsa. Pintamaan helpoliukoinen rikkipitoisuus sekä johtoluku ja pohjamaan rikkipitoisuus korreloivat lähes merkitsevästi. Tämä on maalajien synty- ja viljelyhistoria huomioiden täysin ymmärrettävää. Kapillaarisen nousun ja erilaisten sääolojen vuoksi pintamaan rikkipitoisuus voi sulfaattimailloilla vaihdella vuosittain, josta tutkimus antaa selviä viitteitä. Koevuosina 1999–2003 Ilmajoen keskimääräinen rikkipitoisuus oli 40 mg/l, mutta se oli laskenut vuonna 2006 arvoon 16 mg/l (näytteidenotto kevätsateiden jälkeen). Maan rikkipitoisuuden vuosivaihtelu voi olla jopa moninkertainen. Sippolan ym. (2001) selvityksen mukaan muokkauskerroksen rikkipitoisuus on vaihdellut Ylistaron tutkimusalueella käyttämän 10 eri koelohkon näytteessä pintamaassa vuonna 1992 tasosta 7,2 mg/l:sta tasoon 190,2 mg/l ja vuonna 1997 tasosta 4,9 mg/l:sta tasoon 162,9 mg/l ja suurin pudotus ajanjaksolla on ollut 131,8 mg/l. Toisella lohkoilla vastaavilla lähtötasoilla muutos on ollut vain muutama yksikkö.

Mustasaassa runsas rikki vaikutti ilmeisesti negatiivisesti kasvin aktiiviseen rikin ja seleeninottoon. Yläranan (1983d) mukaan suuretkaan rikkimäärät (200–400 mg/l maata) eivät näyttäisi peltoviljelyssä olevan haitallisia kasvin seleeninotolle kivennäismailla, vaikka suuret sulfaattimäärät alentavat astiakokeessa savimailloilla, hietamailloilla ja turvemailla selenaattina annettun seleenin ottoa 18–43 prosenttiin. Sulfaattirikin aiheuttaman ongelman Yläranan (1983d) arvioi hyvin paikalliseksi eräille Pohjanlahden rannikkoalueen sulfaattimailloille rajoittuvaksi. Ilmajoen ja Ylistaronkin tutkimusalueilla rikkipitoisuuden vuosivaihtelu voi jossain määrin vaikuttaa kasvin rikin- ja seleeninottoon.

Osin näiden kokeiden tulos voi johtua myös siitä, että seleenilannoitus annettiin lannoiterakeissa, jotka sisälsivät myös rikkiä, joka lisää paikallista rikkikonsentraatiota. Goh'in & Lim'in (2004) kokeissa selenaatin maksimi adsorptio oli 44 % ja SO_4^{2-} -pitoisuuden kasvaessa 0,01 M-pitoisuuteen saakka selenaatin adsorptio maahan vähenee merkittävästi, mutta suuremmat sulfaattikonsentraatiot eivät enää vaikuttaneet. Roudas-

ta sulaneen maaperän muillakin yhdisteillä voi olla vaikutusta. Wijnja'n ja Schulthess'in (2000, 2002) mukana karbonaatti, formiaatti, asetaatti, oksalaatti ja sitraatti vaikuttavat SO_4 ja SeO_4 pidättymiseen Al-oksideihin ja götiittiin, ja vaikutus muuttuu pitoisuudesta ja pH:sta riippuen. Maaperässä karbonaattien määrä ja orgaanisten yhdisteiden määrä vaihtelee vuodenaikojen mukaan ja niiden vaikutus SO_4 ja SeO_4 pidättymiseen voi olla kilpailua tai sitoutumista edistävää (Wijnja ja Schulthess 2000, 2002).

9.2 Maan fosforin sorptio sadon seleenipitoisuuden kuvaajana

Vuoden 2006 aineistossa fosforin sorptio näyttää kuvaavan jyväsadon seleenipitoisuutta varsin hyvin. Fosforin sorptio oli runsainta Mustasaarella, jossa jyväsadon seleenipitoisuus jäi alhaisimmaksi. Sadon seleenipitoisuus oli korkein karkeilla kivennäismailla Kurikassa ja Kauhajoella, joissa fosforin sorptio oli edellistä alhaisempi. Varsinkin Ilmajoella jyväsadon seleenipitoisuudet olivat alhaisemmat kuin fosforin sorptiosta pintamaahan voisi päätellä, mutta siellä tulosta voidaan selittää muilla tekijöillä.

Kuuden koepaikan aineistossa fosforin sorptio oli savimailla runsaampaa kuin karkeilla kivennäismailla. Tulos on yhtenevä Niskasen (1990b) 51 savimaan ja 51 karkean kivennäismaan tulosten kanssa, joissa savimaihin pidättyi jopa yli 30 % annetusta fosforista ja karkeimpiin maalajeihin alle 10 %. Tässä kokeessa fosforin sorptio oli suurinta maalajeilla, jolla Al-pitoisuus oli korkein. Niskasen (1990b) mukaan hienoilla maalajeilla (aitosavesta – runsas savisiin hietamaihin) oksalaattiliukoksen Al:n ja Fe:n sekä orgaanisen aineksen pitoisuudet selittivät ($p=0,001$) 85 % fosforin pidättymisestä. Niskasen (1990b) aineistossa savimailla regressioanalyysissä Al selitti fosforin sorptiosta 54 %, Fe 31 % ja orgaaninen C 21 %, kun muiden kahden vaikutus eliminoitiin. Tässä kokeessa saviryhmän pintamaiden Al-pitoisuus oli selvästi korkein Mustasaarella ja toisena tulivat Ylistaron maat. Orgaaninen hiilipitoisuus oli Ylistaron multamaassa noin kolminkertainen, ja Mustasaarella noin kaksinkertainen Ylistaron savimaan hiilipitoisuuteen nähden. Pohjamaiden P-sorptio on suurin Mustasaarella, vaikka Ylistaron savimaan Al- ja Fe-pitoisuudet ovat reilun kolmanneksen suuremmat. Ylistaron multamaan Al- ja Fe-pitoisuudet pohjamaassa olivat vain noin kolmanneksen pintamaan pitoisuuksista ja sorptio jäikin samalle alemmalle tasolle Kauhajoen ja Ilmajoen karkeampien kivennäismaiden kanssa.

Tässä tutkimuksessa karkeiden pintamaiden Al-pitoisuudet olivat Kauhajoella ja Kurikassa hieman Ilmajokea korkeammat, mutta Fe-pitoisuus lähes samalla tasolla. Niskasen (1990b) aineistossa karkeilla kivennäismailla (hiedasta savisiin hiuemaihin) oksalaattiliukoksen Al:n ja Fe:n lisäksi maan pH ja savipitoisuus yhdessä selittivät ($p=0,001$) 80 % fosforin pidättymisestä. Karkeimmilla kivennäismailla regressioanalyysissä Al selitti 76 %, Fe 19 %, maan pH 19 % ja savipitoisuus 11 %, kun muiden kolmen vaikutus eliminoitiin (Niskanen 1990b). Maan pH oli Kurikassa 5, Kauhajoella 5,2 ja Ilmajoella koepisteessä 15 5,6 ja muissa kolmessa lähes pH-yksikön korkeampi keskimäärin 6,5. Ilmajoella koepisteessä 15 fosforin sorptio oli vähäisempi ja sadon seleenipitoisuus muita koepaikkoja korkeampi. Niskasenkin (1990b) mukaan pH:n korrelaatio oli negatiivinen muiden ollessa positiivisia. Kauhajoella pintamaan orgaanisen hiilen pitoisuus oli kaksinkertainen ja Kurikassa viisinkertainen Ilmajoen pitoisuuteen nähden, mikä voi myös osaltaan selittää fosforin voimakkaampaa sorptiota kyseisissä koepaikoissa. Kauhajoen pohjamaan Al-pitoisuus oli samaa tasoa kuin pintamaassakin, mutta Ilmajoella ja

Kurikassa niiden pitoisuudet laskivat alle puoleen. Ilmajoella fosforin sorptio paranikin ilmeisesti fosforipitoisuuden laskusta pohjamaassa viljavuusluokkaan huononlainen. Kurikan pohjamaan Al- ja Fe- pitoisuudet laskivat alle kolmanteen osaan ja viidenteentoista osaan, mikä selittänee kyseisillä koepaikoilla pohjamaan pintamaata alhaisemman fosforin sorption yhdessä orgaanisenhiilen pitoisuuden laskun kanssa. Kaikilla koepaikoilla pohjamaan pH oli alhaisempi kuin pintamaiden pH, minkä pitäisi lisätä fosforin sorptiota pohjamaan.

Ilmajoella fosforin sorptio oli maan lajitekoostumus huomioiden alhainen. Ilmajoella pintamaan fosforipitoisuus ilmeisesti vähensi sorptiota. Ilmajoella fosforipitoisuus oli viljavuusluokassa hyvä ja Kauhajoella ja Kurikassa huono tai huononlainen. Fosforilannoitus tämän tutkimuksen koepaikoilla oli hieman toisistaan poikkeava. Maan fosforiluku ei kuulunut Niskasen (1990b) regressiomalliin. Goh'in & Lim'in (2004) mukaan selenatiin ja seleniitin sorptio vähenee voimakkaasti PO_4^{2-} -pitoisuuden kasvaessa alhaisilla fosfaattipitoisuuksilla, ja saavuttaa tasannevaiheen, kun fosfaattipitoisuus kasvaa edelleen. Fosfaatin läsnäolo vaikuttaa vähemmän SeIV:n kuin SeVI:n adsorptioon, koska SeIV on lujemmin pidättynyt. Nakamuran ym. (2006) mukaan fosforilisäys maahan vapauttaa seleniä sitoutumispinnoilta. Hopper'in & Parker'in (1999) kokeissa fosfaattipitoisuuden kymmenkertaisuus vähensi raiheinän juurien ja versojen selenipitoisuutta noin 50 %, apilalla fosfaatin vaikutus seleniitinottoon oli vähäisempi.

Ilmajoen koealueen tutkimuspaikan 15 satojen korkea selenipitoisuus antaa viitteitä eroista lannoitteena annetun natriumselenaatin pidättymisestä pH:sta riippuviin pidättymispaikkoihin ja mahdollisista eroista ionivahvuudessa ja myös rikin ja/tai fosforin kilpailusta pidättymispaikoista. Astiakokeissa kahden pH-yksikön kohottaminen vähensi selenaattiselenin ottoa savimaasta, hietamaasta ja turvemaasta (Ylärinta 1983d). Tanskassa Gissel-Nielsenin (1971) astiakokeissa Italian raiheinän selenipitoisuus kuitenkin laski, kun maan pH aleni (lannoitus oli kuitenkin annettu seleniitinä ja käytetty määrä oli suurempi). Goh'in & Lim'in (2004) mukaan sekä selenaatin että seleniitin sorptio lisääntyi lineaarisesti pH:n laskiessa ja maahiukkasten pintavaraustihedden kasvaessa trooppisella (kvartsia, savimineraaleja ja Fe- ja Al-oksiedeja) sisältävällä maalla. Goh'in & Lim'in (2004) mukaan, maan pH:n ollessa 3, adsorboitui 59 % selenaatista, ja pH:n ollessa 7 adsorboitui 15 %, vastaavasti seleniitin adsorbtio (pH 3) oli 83 % ja (pH 7) 59 %. Mahdollisesti muita kilpailevia anioneja esim. sulfaattirikkiä ja fosforia oli pidättynyt maan pH-riippuville varauspaikoille, ja seleni oli paremmin kasveille käytössä Ilmajoen koepaikalla 15. Toinen mahdollinen selittävä tekijä Ilmajoen eroihin voi olla koepaikan 15 säilyminen hapellisena muiden olosuhteiden muuttuessa pelkistäviksi. Hapettomissa oloissa selenaatti pelkistyy seleniitiksi, jonka hyötysuhde oli rehuksveilla Gissel-Nielsenin (1977) kokeissa vain $1/17$ -osa selenaattiin verrattuna.

Fosfaatti, seleniitti ja sulfaatti sitoutuvat maaperään selenaattia lujemmin. Pintamaan fosforin sorptiokyky oli pienin Ilmajoella ja seuraavaksi pienin Kurikan ja Kauhajoen karkeilla kivennäismailla, joilla sadon selenipitoisuus oli korkein. Fosforin sorptio oli runsainta Mustasaaren sulfaattimaalla sekä pinta- että pohjamaassa. Kasvukauden alkupuolella versojen ja lippulehtien selenipitoisuudet olivat Mustasaassa jopa korkeammat kuin Ylistaron koepaikkojen kasvustojen selenipitoisuudet. Jyväsadon selenipitoisuus jäi Mustasaassa lopulta alhaisimmaksi. Koepaikkojen pohjamaiden sorptiokyvyt olivat pintamaita suuremmat, mikä on yhtenevä tulos Peltovuoren (2006) tulosten kanssa.

9.3 Maan savi-, Al-, Fe-pitoisuus ja multavuus sekä sadon seleenipitoisuus

Savespitoisuudet olivat korkeimmat Mustasaaren, Ylistaron ja Ilmajoen koepaikoilla, joilla oli myös korkeimmat rikkipitoisuudet sekä Al- ja Fe-pitoisuudet. Savi-, Al- ja Fe-pitoisuudet vaikuttivat negatiivisesti satojen seleenipitoisuuteen. Heikosti kiteytyneiden Al-yhdisteiden pitoisuus oli suurin Mustasaaren koalueella 54–65 mmol/kg ja alhaisin Kurikan koepaikan pohjamaassa (7 mmol/kg). Niskasen (1990a) tutkimuksissa alumiinipitoisuus vaihteli seitsemässä eri maanäytteessä välillä 11–222 mmol/kg (sekä pintatetta pohjamaata, joiden maalajit olivat aitosavea, hiesusavea, hiuetta, hietaa ja hienoa hiekkaa). Tässä tutkimuksessa Fe-yhdisteiden määrä oli suurin Ylistaron savimaassa (55–70 mmol/kg) ja alhaisin Kurikan hienolla hiekkamaalla (1 mmol/kg). Niskasen (1990a) aineistossa myös Fe-pitoisuuden vaihtelut olivat suurempia, korkein tulos oli 202 mmol/kg ja hänenkin aineistossaan alhaisin tulos (3 mmol/kg) oli karkeimmalla malajilla. Laajemmassa 33 näytteen analyysissä erilaisilla savilla ja hiue- ja hienohietamailla maan Al-pitoisuus vaihteli välillä 19–186 mmol/kg ja Fe-pitoisuus välillä 31–182 mmol/kg (Niskanen 1990c). Hieman alhaisemmassa pH:ssa (2,9) tehdyssä oksalaattiuutossa 53 pintamaan ja 49 pohjamaan Fe-pitoisuus oli 3–202 mmol/kg ja Al-pitoisuus 11–249 mmol/kg (Niskanen 1989). Tämän kokeen maalajit edustavat pitoisuusiltaan omaa maalajiryhmäänsä hyvin.

Maan alumiinin vaikutus jyväsadon seleenipitoisuuteen oli lähes merkitsevää ja rautapitoisuuden vaikutus versosadon seleenipitoisuuteen oli merkitsevää (taulukko 20). Niskasen (1990b) mukaan alumiiniyhdisteiden vaikutus fosforin (ja ilmeisesti myös seleniä) pidättymiseen on rautaa suurempi. Savipitoisuus Ylistarossa ja Mustasaassa olivat myös yhtä korkeat, joten savipitoisuuskään ei selitä niiden koepaikkojen seleenipitoisuuseroja. Astiakokeissa Italian raiheinän seleenipitoisuus on laskenut, kun maan savipitoisuus on kasvanut (Gissel-Nielsen 1971). Savimineraalien määrä kasvaa maassa hienousasteen myötä ja myös ei-kiteisten Al- ja Fe- oksidien määrä kasvaa savipitoisuuden lisääntyessä (Sippola 1974, Åström & Björklund 1997).

Australiassa jyvien seleenipitoisuudet (5 µg/kg–720 µg/kg) ovat olleet samaa luokkaa, kuin näissä kokeissa saadut eri kasvustovaiheiden arvot. Siellä jyvien seleenipitoisuus oli alhaisin lateriittimaalla, jolla rautapitoisuus oli korkea ja vastaavasti seleenipitoisuus oli korkein maaperällä, jossa pH oli korkea, rikkipitoisuus oli alhainen ja orgaanisen aineksen pitoisuus alhainen (Lyons ym. 2005). Vuoren ym. (1989) mukaan seleenin pidättyminen suomalaisiin peltomaihin (n = 18) korreloi positiivisesti savipitoisuuden, rautapitoisuuden ja maahiukkasten pinta-alan kanssa ja negatiivisesti rikkihapolla uutuvan fosforipitoisuuden kanssa.

Maaperään annettu seleenilannoitus sitoutuu maaperässä nopeasti riippuen maaperän pH:sta, redox-potentiaalista ja seleenin hapetusasteesta sekä kilpailevista ioneista ja maaperän ominaisuuksista. Vuori ym. (1994) havaitsivat seleenin pidättymisessä ja liukoisuudessa muutoksia. Kahden ensimmäisen koeviikon aikana pidättyminen oli kiinni kemiallisista olosuhteista, mutta myöhemmin mikrobiologinen aktiivisuus osoitautui vaikuttavan pidättyneen seleenin kohtaloon (Vuori ym. 1994). Koevuonna 2006 sadon seleenipitoisuus aleni kasvukauden edetessä, mikä saattaa kuvata muutosta seleenin sitoutumisessa tai sadon seleeninotossa.

Ylärannan (1984a) mukaan hietamailla 5–10 g/ha ja savimailla 10–20 g/ha selenaattiseleeniiä riittää kohottamaan sadon seleenipitoisuuden tavoitetasolle 0,1 mg/kg. Eri koepaikkojen väliset erot tässä kokeessa samalla lannoitustasolla ovat samansuuntaiset. Myös Seppänen ym. (2002) totesivat selenaattilannoituksen lisäävän perunasadon seleenipitoisuutta kvartsihiekalla moninkertaisesti turvemaahan nähden. Puhtaassa kvartsihiekassa on vähän seleeniä sitovia Al- ja Fe-yhdisteitä. Jo Koljonen (1975), Sippola (1979) ja Yläranta (1983c, 1984) totesivat esiselvityksissä, että kokonaisseleeniiä oli eniten multa- ja savimaissa ja vähiten turvemaissa, maalajiryhmien sisällä oli myös suuria eroja. Sippola (1979) totesi Pohjanlahden rannikolla maan seleenipitoisuuden olevan muuta maata alhaisempi ja toisaalta hän havaitsi savialueiden ulkopuolelta vanhojen Mikkelin, Kuopion ja Hämeen läänien alueilla korkeita seleenipitoisuuksia. Mahdollisesti alhaisten arvojen kohdalla rannikolla voi olla kyse sulfaattimaasiiintymistä.

9.4 Sääolot, sadot ja satojen seleenipitoisuus

Kasvukauden alun runsaat sateet laskivat satoa vain Ilmajoella. Pääosa jopa 2500 kg/ha sadon laskusta johtui erityisesti ohran heikoista sadoista Ilmajoella sateisina kesinä. Ilmajoen hieno hietamaa kyllästyy vedellä ja muuttuu hapettomaksi herkemmin kuin Mustasaaren ja Ylistaron savipitoisemmat maat ja kasvien alkukehitys kärsii. Maan kastuessa ravinteita myös pelkistyy ja huuhtoutuu herkästi, mikä myös laskee satotasoa ja sadon typpi- ja seleenipitoisuuksia.

Seleenilannoituksella on kohotettu satojen seleenipitoisuuksia Suomessa kymmenkertaiseksi. Kauran virallisten lajikekokeiden (vuosina 1997–1999) seleenipitoisuustutkimuksen mukaan vuosittainen seleenilannoitus on tärkein viljojen seleenipitoisuuteen vaikuttava tekijä, ja maaperä ja säätekijät säätelevät seleenin käyttökelpoisuutta kasveille (Eurola ym. 2003, 2004). Kasvukausien 1998–2003 aikana alkukesän sademäärän kasvu (havaintovälillä 57–160 mm) laski sadon seleenipitoisuutta 41 µg. Kerätyn data-aineiston validiteetti ja reliabiliteetti sadon määrän ja sadon seleenipitoisuuden tarkasteluun ei ole paras mahdollinen. Sademäärät pitäisi pystyä paremmin määrittelemään suhteessa kylvöaikaan ja kasvuston kehitysvaiheisiin.

Jyväsadon seleenipitoisuus näissä tutkimuksissa vaihteli alle määritysrajan olevasta arvosta 10 µg/kg (sateinen ja kylmä kasvukausi 1998) 227 µg/kg:aan (kuiva ja lämmin kasvukausi 2006). Kotimaisilla väkilannoitteilla lannoitettujen viljojen seleenipitoisuus on vastaavalla ajalla ollut keskimäärin 100–140 µg/kg ka (vuonna 1998 40 µg/kg ka) ja luomutilojen ja ulkomailta tuotuja väkilannoitteita käyttävien tilojen viljojen seleenipitoisuudet ovat olleet jopa alle määritysrajan (Eurola & Hietaniemi 2000, Eurola ym. 2003). Seleeni- ja seleenipitoisuuden vaihtelut kuivana ja lämpimänä kesänä vuonna 2006 olivat versoissa 64–749 µg/kg ja lippulehdissä 72–588 µg/kg.

Osa vuoden 1998 alhaisesta seleenipitoisuudesta johtuu myös alhaisemmasta Selannoitustasosta. Seleeni- ja seleenipitoisuus vaikutti ensimmäisessä kokeessa (1998–2003) olevan kuivana ja lämpimänä vuosina kaikilla koepaikoilla korkeampi kuin jakson ainoana todella sateisena ja viileänä vuotena 1998 (jolta on lähinnä ennakoaineistoa), jolloin touko–kesäkuun sadanta oli Ilmajolla 187 mm ja Ylistarossa 143 mm. Jyväsadon seleeninoton hyötysuhteessa oli samanlainen ilmiö. Virallisten lajikekokeiden ja luon-

nonmukaisen viljelyn lajikkeiden seleenitutkimuksissa (seurantavuodet 1997–1999) jäi seleenipitoisuus alemmaksi kylmänä ja sateisena vuotena 1998 (Kontturi ym. 2000, 2001, Kontturi 2001, Eurola ym. 2001, 2002, 2003, 2004). Myös vuosina 2001 ja 2003, jolloin touko–kesäkuun sademäärät olivat suuret, jäi jyvien seleenipitoisuus keskimääräistä alhaisemmaksi Yläranan (1991) astiakokeessa runsaalla kastelulla (500 mm) selenaattia huuhtoutui savimaalla 12 % ja turvemaalla 75 % ja hietamaasta 71 % (pääosa huuhtoutui jo 250 mm vesimäärällä), ja lisäksi fosfaatti ja sulfaatti tehostivat huuhtoutumista.

Seleeninoton hyötysuhde jäi Mustasaassa pääsääntöisesti alhaisemmaksi kuin Yläranan (1995) esittämä 5–20 %. Vain lämpimänä kasvukautena 2002 siellä saavutettiin esitetty alaraja. Ylistarossa hyötysuhde vaihteli Yläranan esittämällä välillä. Ilmajoella seleeninoton hyötysuhde oli pääosin alle 5 %, mutta oli hellekesänä 2002 Yläranan esittämällä tasolla. Seuraavan kasvukauden 2003 (kostea alkukesä) seleeninoton hyötysuhde jäi Ylistarossa ja muillakin koepaikoilla edellisen kasvukauden arvoa alhaisemmaksi ja sadon rikkipitoisuus oli silloin korkeampi. Ilmajoella säätökaivojen sulkuja avattiin alkukesän runsaiden sateiden aikana kasvukaudella 2003. Korkea rikkipitoisuus Mustasaassa ja korkea fosforipitoisuus Ilmajoella altistavat seleenin huuhtoutumiselle ja kilpailulle ja selittänevät osan Ylistarossa alhaisemmasta seleenipitoisuudesta. Rikkiä ja selenaattia on voinut myös pelkistyä eri nopeudella. Sulfaattimaiden valumavesissä Suomessa on havaittu korkeiden rikki ja metallipitoisuuksien lisäksi myös seleeniä. Ilmajoella Alajoella rikkipitoisten alueiden valuman seleenipitoisuudet ovat suurempia kuin vähemmän rikkiä sisältävien (Österholm 2005, Österholm & Åström 2005). Seleenin huuhtoutumista ei tässä tutkimuksessa selvitetty.

Keväällä 2006 Ylistaron, Ilmajoella ja Kurikan koepaikoilla kylvöt oli tehty ennen toukokuun lopun sateita. Mustasaassa ja Kauhajoella kylvöt tehtiin sateiden jälkeen. Kuivana keväänä selenaattia tuskin huuhtoutui, vaikka säät pysyivätkin viileinä sateiden jälkeen. Tätä tukee se, että ennen sateita kylvetyssä karkeimmassa kivennäismaassa Kurikassa sadon seleenipitoisuus oli kaikissa vaiheissa suurempi kuin sateiden jälkeen kylvetyssä Kauhajoen koepaikan sadossa. Kasvukaudella 2006, mahdollisesti myöhemmästä kylvöstä johtuen, Ilmajoella versoasteisen kasvuston ja Mustasaaren versojen ja lippulehtien seleenipitoisuus olivat korkeampia kuin Ylistaron näytteissä. Versojen kasvuvaihe oli versoutumisvaiheen näytteissä Ylistaron savimaalla myös hieman pidemmällä, joka voi osaltaan myös selittää seleenipitoisuuksien suhteita. Jyväsadon seleenipitoisuus oli Mustasaassa kuitenkin jo alhaisempi kuin Ylistarossa ja Ilmajoella. Karkeilla kivennäismailla seleenipitoisuus oli kaikkina koepaikoilla korkeampi kuin muissa koepaikoissa. Karkeissa kivennäismaissa ei ole yhtä paljoa seleeniä sitovia ja pidättäviä yhdisteitä ja kilpailevaa rikkiä kuin muissa koemaissa. Sateisempana vuotena olisi sadon seleenipitoisuus saattanut jäädä mahdollisen huuhtoutumisen vuoksi alhaisemmaksi. Kasvukaudella 2006 kaikkien koepaikkojen sadon seleenipitoisuudet aleniivat kasvukauden edetessä.

Virallisissa lajikekokeissa kuoritun kauran seleenipitoisuudet vaihtelivat välillä 0,016–0,460 mg/kg ka. Kasvupaikkojen, vuosien ja lajikkeiden välillä oli merkittäviä eroja. Etelä-Suomessa ja savi/hietamailla kauran seleenipitoisuudet olivat suurempia kuin multa/turvemailla. Vuonna 1999 seleenipitoisuudet olivat keskimäärin korkeampia, sillä vuonna 1998 seleenilannoituksen tasoa nostettiin 6 mg:sta 10 mg:aan lannoitekiloa kohden (Kontturi ym. 2000, 2001, Eurola ym. 2003, 2004). Lajikekokeissa Veli ja Puhti-lajikkeilla tavanomaisessa viljelyssä kauran keskimääräinen seleenipitoisuus oli 0,06

mg/kg ka kuivana ja lämpimänä satokautena 1997 ja 0,02 mg/kg ka viileänä ja sateisena kasvukautena 1998. Pitoisuudet vaihtelivat kasvupaikasta toiseen. Pitoisuudet olivat pienimmät Pohjois-Suomessa Ruukissa tehdyissä kokeissa. Puhti-lajikkeen seleenipitoisuudet olivat systemaattisesti pienempiä kuin Veli-lajikkeessa, mutta ero ei ollut suuri. Luonnonmukaisessa tuotannossa, jossa epäorgaanisia seoslannoitteita ei käytetä, suurin osa tuloksista on jäänyt alle määritysrajan, 0,01 mg/kg ka (Kontturi ym. 2000, 2001, Eurola ym. 2003, 2004). Euroolan ym. (2003, 2004) mukaan sadon seleenipitoisuus oli virallisissa lajikekokeissa (vuosina 1997–1999) vähäsateisena kesänä 1999 merkittävästi korkeampi kuin kylmänä ja sateisena kesänä 1998. Suurimmat seleenipitoisuudet oli Mikkelin HHT-mailla ja Vihdin savimailla. Veli- ja Leila-lajikkeiden seleenipitoisuus oli suurempi kuin lajikkeilla keskimäärin ja Salo-, Belinda- ja Roope-lajikkeilla muita alhaisempi. Erot olivat kuitenkin pieniä. Tässä tutkimuksessa lajikkeina olivat Ylistarossa Veli ja Salo/Roope ja Ilmajoella kahtena vuonna kauralajikkeina olivat Veli ja Leila. Mustasaassa ja muutamina vuosina Ilmajoellakin koekasvina oli ohra. Eri koepaikkojen erot ovat kuitenkin samansuuntaiset kuin kasvukauden 2006 tulokset kauralta. Lajike-eroista ja kasvilajieroistakin huolimatta eri koepaikkojen satojen seleenipitoisuuksia voidaan verrata keskenään.

Lukuisat maaperälliset ja ilmastolliset tekijät vaikuttavat selenaatin sorptioon, pelkistymiseen, huuhtoutumiseen, haihtumiseen ja siihen, kuinka paljon kasvit pystyvät sitä maaperästä ottamaan. Eri maalajeilla olosuhteet muodostuvat samanlaisissakin sääoloissa selenaatin reaktioiden kannalta erilaisiksi. Kasvukausi 2006 oli kuiva ja todennäköisesti huuhtoutumista ei tapahtunut. Sijoituslannoituksena annettu selenaatti ei kuivana kasvukautena ehkä ollut kasvukauden edetessä kaikilla mailla kasvien otettavissa. Eri koepaikkojen maat poikkeavat toisistaan lajitekoostumukseltaan ja myös mururakenteeltaan. Kauhajoen ja Kurikan maalajit ovat yksihiukkeisia karkeita kivennäismaita. Ilmajoella maa on helpoiten liettyvä ja kuorettuva, kun taas Ylistarossa ja Mustasaassa korkea savipitoisuus parantaa maan mururakennetta ja lisää suurten huokosten määrää. Murukoko ja huokoisuus vaikuttavat maaperän fysikaalisiin ja välillisiin myös kemiallisiin ominaisuuksiin. Maaperän huokostilan täytyminen vedellä johtaa happipitoisuuden laskuun tai jopa hapettomuuteen, kun mikrobeille on tarjolla orgaanista hiiltä. Sen seurauksena humuspitoisen pintamaan redox-potentiaali alenee nopeasti.

Vuoden sadeolot vaikuttavat myös maaperän routaantumiseen. Kuivien kesien ja syksyjen jälkeen maan alkaessa routaantua pohjaveden pinta jatkoi talvella laskuaan Ilmajoen koekentillä, jonka HHT-mailla routa muodostuu tyypillisesti tiiviimmäksi ja hieman paksummaksi kuin Ylistarossa. Tämä johtunee lumen vähydestä Ilmajoella ja kapillaarisuuseroista. Kapillaarisuuden nostaessa tehokkaasti vettä jäätymisvyöhykkeeseen roudasta muodostuu tiivis, jopa läpäisemätön. HHT-mailla vettä pystyy nousemaan kapillaarisesti noin kolme millimetriä vuorokaudessa jopa kolmen metrin syvyydeltä. Ilmajoella pelto onkin keväisin sulamisvesien kyllästävä ja siksi runsas sateisina alkukesinä altis hapettomuuteen. Peltotöihin päästään tavallisesti viikko myöhemmin kuin alueen savi- ja karkeammille maille. Joinakin aiempina kesinä säilörehun valkuaispitoisuus on ollut tyypillannoitukseen nähden alhainen kun maaperä on ollut märkä, vaikka arveltiin, että huuhtoutumaa ei olisi tapahtunut. Maaperässä on saattanut tapahtua nitraattityypen pelkistymistä. Vastaavanlaisissa tapauksissa myös selenaatti pelkistyy nopeasti. Lundquist'in (1994) mukaan hapettomissa oloissa denitrifikaatio luovuttaa eniten energiaa, ja siksi nitraatti pelkistyy kuivatusvesissä ensin, sitten selenaatti ja sen jälkeen sulfaatti Macy'n (1994) esittämä järjestys poikkeaa edellisestä pelkistymisas-

teesta johtuen (Taulukko 2). Maalajin perusteella tutkituista maista Ilmajoki on herkin pelkistymiselle, mikä näkyikin vuosien 1998, 2001 ja 2003 alhaisina seleenipitoisuuksina. Toisaalta, jos muruinen haihdutussuoja menetetään, jatkuu evaporaatio Ilmajoen pintaan ja suoloja nousee kapillaarisesti pintaan saakka.

9.5 Säättösalaajitus ja seleeni

Säättösalaajituksella ei näyttäisi olevan vaikutusta rikkimäärään maaperän eri kerroksissa. Kasvien valikoiva rikinotto tasannee kasvien sisältämää rikkimäärää. Mustasaarella pohjavesi oli tavanomaisesti ojitetussa oja-alueella lähempänä maanpintaa kuin säättösalaajitussa koejäsenessä. Tästä syystä Mustasaaren tuloksia ei voi käyttää arvioitaessa säättösalaajituksen vaikutusta sadon Se-pitoisuuteen. Ilmajoen pohjamaan rikkipitoisuudet olivat säättösalaajitetulla alueella koko kokeen ajan korkeammat kuin lohkon yläreunassa olevalla tavanomaisesti salaajitetulla alueella, jonka pohjamaan rikkipitoisuudessa oli havaittavissa lievä kohoava suuntaus. Maastollisesti säättösalaajitus sijaitsee tasaisen lohkon alapäässä ja hieman lähempänä jokirantaa, jota kohti savikerroksen tiedetään paksunevan². Ilmajoenkin kyse on mitä ilmeisimmin koepaikasta eikä säättösalaajituksesta aiheutuneista eroista.

Ilmajoen säättösalaajitetun koealueella sadon seleenipitoisuus oli koko kokeen ajan alempi kuin tavanomaisesti ojitetulla alueella. Maan kosteuspitoisuus on säättösalaajitetulla alueella korkeampi kuin tavanomaisesti ojitetulla alueella, mikä voisi johtaa nopeampaan selenaatin pelkistymiseen. Vertailutietoa seleenipitoisuuksista säättösalaajitusta edeltäneeltä ajalta ei kuitenkaan ole. Koejakson aikana pohjaveden korkeus vallinneilla tasoilla ei näytä aiheuttavan merkittävää muutosta sadon seleenipitoisuuden eroihin Ilmajoen (kypsemmässä) sulfaattimaassa. Säättösalaajitusta voidaan siis hyvin käyttää sulfaattimaiden ympäristönsuojelullisena toimenpiteenä huuhtoutumien vähentämiseen alueilla, joissa pohjavesi on jo riittävän alhaalla pellon kantavuuden kannalta. Bärlundin ym. (2004) mukaan kalkkisuodinojen ja säättösalaajituksen yhteisvaikutus näyttää olevan nimenomaisesti hyvä alueilla joissa hapettuma ulottuu selvästi salaajasyvyyttä alemmaksi. Tällöin säättösalaajituksella voidaan helpommin estää uusien kerrosten hapettumista kuivina kausina, ja hapettuneiden yhdisteiden nousu veden kapillaarisen nousun yhteydessä, ja tätenkin estää huuhtoumia. Menetelmän ohjeissa on pääperiaatteena, että talvikaudeksi säädöt jätetään auki. Teoreettisesti tarkasteltuna säättösalaajitus estää sulfidin hapettumista ja liukenevan ja pintaan nousevan sulfaattirikin muodostumista. Tällöin säättösalaajitus vähentää selenaatin kilpailua rikin kanssa ja pitää sadon seleenipitoisuudet korkeammalla tasolla kuin ilman säättösalaajitusta. Mikäli säädöllä on optimoitu maaperän vesivarjoja, voivat runsaat sateet johtaa hienoilla hietamailla ja runsaasti hiesua sisältävillä maalajeilla hapettomiin olosuhteisiin ja mahdolliseen seleenin pelkistymiseen muita maita herkemmin. Sen seurauksena kasvin seleeninoton hyötysuhde alenee.

Säättösalaajituksella voidaan myös estää talviaikaista pohjamaan sulfidin hidasta hapettumista ja sulfaattirikin nousemista muokkauskerrokseen. Erityyppisten sulfaattimaiden valumissa on havaittu eroja. Åström & Björklund (1996) havaitsivat länsirannikon

² Jokirannassa rakennusten alla on 30 metrin paalutus ja siitä koealueen suunnassa 400 metrin päässä on noin 10 metrin paalutus. Jälkimmäiseltä rakennuspaikalta on koealueen etureunan matkaa 300 metriä ja takareunaan 600 metriä. Eteenpäin mentäessä maa muuttuu moreenipohjaiseksi saarekeiseksi metsämaaksi.

keskisuurissa vesistöissä, että eri alkuaineiden huuhtoumat syysvalumassa olivat kevävalumaa runsaammat ja selkeämmät. Vanhemmilla kuivatusalueilla (kypsillä sulfaattimailla) keväthuuhtouma on monesti suurempi. Joukainen & Yli-Halla (2003) ovat todenneet jopa yli kahdenmetrin syvyydessä olevaan sulfidikerroksen vaikuttavan alueelta tapahtuviin valumien pitoisuuksiin. Talviaikainen pohjavedenpinnan säätö voisi siten vaikuttaa rikkiyhdisteiden liikkumiseen sekä nuorilla että kypsillä sulfaattimailla.

9.6 Johtopäätökset ja suositukset

Johtopäätökset

1. Runsasrikkisillä happamilla sulfaattimailla satojen Se-pitoisuudet olivat selvästi pienemmät kuin karkeilla kivennäismailla huolimatta siitä, että kaikissa maissa oli hyvin vähän vesiliukoista seleeniä ja eri koepaikoilla käytettiin samansuuruisia seleenilannoitusta. Vegetatiivisen kasvun vaiheessa sadon seleenipitoisuus oli karkeilla kivennäismailla suositusten ylärajoilla ja happamilla sulfaattimailla jyvien seleenipitoisuus jäi suositustasojen alapuolelle.

2. Tämän tutkimuksen toteutustapa ei mahdollista eri koepaikoilla kasvaneiden satojen Se-pitoisuuserojen syiden luotettavaa selvittämistä. Monet maan ominaisuudet, jotka voivat selittää satojen Se-pitoisuuksien eroja, ovat keskenään korreloituneita. Tästä huolimatta näyttää siltä, että sulfaattimaiden suuri Al- ja Fe-oksidiin pitoisuus ja ainakin yhdellä koepaikalla todettu suuri rikkipitoisuus laskevat sadon Se-pitoisuutta. Tärkeitä Se-pitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat pidättymispaikkojen määrä ja laatu sekä pidättymispaikasta kilpailevien anionien määrä.

3. Runsasateisina kesinä sadon Se-pitoisuus jää alhaiseksi ja tämän tutkimuksen perusteella varsinkin runsasrikkisillä sulfaattimailla jäädään silloin tavoitellun Se-pitoisuuden alapuolelle. Alhainen Se-pitoisuus voi olla myös seurausta selenaatin pelkistymisestä liian kosteuden johdosta. Kuivina kesinä sadon Se-pitoisuus on puolestaan korkea. Tämän tutkimuksen mukaan varsinkin karkeilla kivennäismailla suositustaso voi kuivina kasvukausina ylittyä.

4. Säättösalaajituksella ei tämän tutkimuksen mukaan ollut vaikutusta sadon Se-pitoisuuteen. Teoriassa säättösalaajituksella voidaan vähentää kilpailevan sulfaatin muodostusta, mutta toisaalta runsaiden sateiden yhteydessä heikosti hoidettu säätö voi helposti johtaa muokkauskerroksen hapettomuuteen ja selenaatin pelkistymiseen ja/tai huuhtoutumiseen.

Suosituks

1. Käytettäessä runsaasti kotoperäisiä, samanlaisissa oloissa, joko karkeilla kivennäismailla tai happamilla sulfaattimailla, tuotettuja rehuja, voivat tavoitellut rehujen ja elintarvikkeiden seleenitasot joko ylittyä tai alittua. Sekoittamalla eri maalajiloista tulevia satoja ja mahdollisuuksien mukaan jopa erilaisten kasvukausien satoja keskenään olisi mahdollista tasata seleenipitoisuutta.

2. Tässä tutkimuksessa ei ollut mukana kaikkia maalajeja, joten täydentävää tutkimusta tarvitaan. Lisäselvityksiä tarvitaan myös siitä, onko tarpeen muuttaa seleenilannoitus-

suosituksia eri maalajeille ja antaa ohjeita erilaisista olosuhteista tulevien rehujen sekoittamisesta sekä viljelijöille että rehuteollisuudelle. Tarkentamalla seleeniseurantaa nykyisestään maalajien erikoisolot huomioivaksi olisi tällaisten suositusten anto mahdollista ja täten voitaisiin entisestään homogenisoida paikallisesti käytettyjen satojen ja tuotteiden laatua. Maan kosteusolojen ja maaperän redoxpotentiaalin seuranta voisi antaa lisäselvitystä seleenin vaiheista eri maalajeissa. Helposti pulveroituvien (runsaasti HHT ja KHs sisältävien) maiden liiallista muokkausta tulee välttää, koska pulveroituminen lisää niiden riskiä kyllästyä vedestä.

3. Alhainen Se-pitoisuus ei välttämättä ole pelkästään haitta. Erillään pidettynä alhaisen Se-pitoisuuden omaava viljasatomme voisi myös olla maailman markkinoilla bulkkituotteen sijasta arvokas erikoistuote alueille, joilla omien rehujen ja ravintoaineiden Se-pitoisuus on luontaisesti liian korkea ja tarvitsee laimennokseksi niukkaseleenistä rehua. Sulfaattimaiden lisäksi alhaisia Se-pitoisuuksia on myös tiloilla, joilla käytetään ulkomailta tuotuja väkilannoitteita. Viljakaupassa näiden erien erillään pitäminen helpottaisi teollisuuden myöhempää seleenilisäystä pyrittäessä tavoitetasoon.

4. Maan Al-, Fe- ja savespitoisuus vaikuttavat seleenin pidättymiseen ja käyttökelpoisuuteen kasveille. Tämän tutkimuksen mukaan myös maan rikkipitoisuus vaikuttaa sadon Se-pitoisuuteen. Rikkipitoisuuden vaikutusta kasvien Se-ottoon olisi selvitettävä lisää kontrolloidummissa olosuhteissa. Rikin viljavuusluokkarajat ovat samat kaikille maalajeille ja niitä olisi ehkä tarkennettava suhteessa sadon seleeninottoon, koska rikin vaikutus siihen on ilmeisesti riippuvainen myös maan hienousasteesta. Maan rikkipitoisuuden vaihteluiden selvittäminen vaatisi näissä tutkimuksissa käytettyä tiheämpää näytteenottoa.

Rikkipitoisuuden analysointi vuoden 2006 sadoista voisi antaa lisätietoa aktiivisen rikinoton merkityksestä rikkipitoisuudeltaan erilaisilla kasvupaikoilla. Nyt ei tiedetä, olisiko karkeiden kivennäismaiden satojen rikkipitoisuuskin ollut korkein. Tarkemmin kasvustojen kehitysvaiheisiin kytkeyty sadeseuranta (tai kastelukoe) mahdollistaisi systemaattisemman tutkimuksen sateen vaikutuksesta selenaatin pelkistymiseen ja sadon seleenipitoisuuteen eri maalajeilla.

KIRJALLISUUS

- Alfthan, G., Wang, D., Aro, A. & Soveri, J. 1995. The geochemistry of selenium in groundwaters in Finland. *The Science of the Total Environment* 162: 93-103.
- Bañuelos, G.S., Lin, Z.-Q., Arroyo, I & Terry, N. 2005. Selenium volatilization in vegetated agricultural drainage sediment from the San Luis Drain, Central California. *Chemosphere* 60: 1203-1213.
- Barak, P. & Goldman, I.L. 1997. Antagonistic relationship between selenate and sulfate uptake in onion (*Allium cepa*): implications for the production of organosulfur and organoselenium compounds in plants. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 45: 1290-1294.
- Brown, T.A. & Shrift, A. 1982. Selenium: toxicity and tolerance in higher plants. *Biology Reviews* 57: 59-84.
- Balistrieri, L.C. & Chao, T.T. 1990. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 739-751.
- Beers, W.F.J. 1962. Acid sulphate soils. International institute for land reclamation and improvement. Bulletin 3. Wageningen, the Netherlands 1962.
- Benson, S.M., 1998. Influence of nitrate on the mobility and reduction kinetics of selenium in ground water systems. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Engberg, R.A. (eds.). Environmental chemistry of selenium. New York, Marcel Dekker. p. 437-457. ISBN 0-8247-0136-4.
- Berner, R.A. 1972. Sulfate reduction, pyrite formation, and the oceanic sulfur budget. In: Dyrssen, D. & Jagner, D. (eds.). Changing chemistry of the oceans. Nobel symposium 20: 347-361.
- Björkqvist D. & Weppling K., 1987. Liming as a method to neutralize highly acidic drainage waters from sulphate basins in western Finland. International symposium on acidification and water pathways, Bolkesjö. p. 365-374.
- Bloomfield, C. 1972 The oxidation of iron sulphides in soils in relation to the formation of acid sulphate soils, and of ochre deposits in field drains. *Journal of Soil Science* 23: 1-15.
- Bäck, S.B. 2002. Happamien sulfaattimaiden kartoittaminen geofysikaalisin menetelmin. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, materiaali- ja kalliotekniikan osasto. 83+10 p.
- Bärlund, I., Tattari, S. & Yli-Halla, M. 2002a. Voidaanko ojitusmenetelmillä vaikuttaa kehitysasteeltaan erilaisista alunamaista huuhtoutuvaan happamuuteen ja metallikuormaan? *Pro Terra* 15: 146-148.
- Bärlund, I., Tattari, S., Yli-Halla, M. & Åström, M. 2004. Effects of sophisticated drainage techniques on groundwater level and drainage water quality on acid sulphate soils Final report. 68 p. The Finnish Environment 732. Saatavilla vain internetistä:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=25910&lan=en>
- Bärlund, I., Tattari, T., Åström, M. & Yli-Halla, M. 2002b. Assessment of best management practices to reduce acidity and aluminium and iron concentrations in runoff waters from acid sulphate soils in western Finland. In: Schmitz, G.H. (ed.). Water Resources and Environment Research ICWRER II: 149-153.
- Cahill, T.A. & Eldred R.A. 1998. Particulate selenium in the atmosphere. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Engberg, R.A. (eds.). Environmental Chemistry of Selenium. New York, Marcel Dekker. p. 613-632. ISBN 0-8247-0136-4.
- Cary, E.E. & Gissel-Nielsen, G. 1973. Effect of fertilizer anions on the solubility of native and applied selenium in soil. *Soil Science Society of America Proceedings* 37: 590-593.
- Cao, Z.H., Wang, X.C., Yao, D.H., Zhang, X.L. & Wong, M.H. 2001. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta. *Environment International* 26: 335-339.
- CERVEG : MTT:ssä Veli Hietaniemen johdolla luotu viljojen CERVEG -laatutietotietokanta. Viitattu 20.6.2005. Saatavilla internetistä (vaatii käyttäjätunnuksen): <http://www.agronet.fi/cerveg/>.
- Connell, W.E. & Patric, W.H. 1968. Sulphate reduction in soils: effects of redox potential and pH. *Science* 159: 76-89.
- Dent, D. 1986. Acid Sulfate Soils: a baseline for research and development. ILRI Publication 39. International Institute of Land Reclamation. 250 p. ISBN 90-70260-980
- Dhillon, K.S. & Dhillon, S.K. 2003a. Quality of underground water and its contribution towards selenium enrichment of the soil-plant system for a seleniferous region of northwest India. *Journal of Hydrology* 272: 120-130.
- Dhillon, K.S. & Dhillon, S.K. 2003b. Distribution and management of seleniferous soils. *Advances in Agronomy* 79: 119-184.
- Eden, P., Weppling K. & Jokela S. 1999. Natural and land-use induced load of acidity, metals, humus and suspended matter in Lestijoki, a river in western Finland. *Boreal Environment Research* 4: 31-43.

- Ekhholm, P. 1997. Effects of selenium supplemented commercial fertilizers on food selenium content and selenium intake in Finland. Academic dissertation. EKT series 1047. Helsinki: University of Helsinki. 74 p.
- Ekhholm, P., Ylinen, M., Koivistoinen P. & Varo P. 1995. Selenium concentration of Finnish foods: Effects of reducing the amount of selenate in fertilizers. *Agricultural Science in Finland* 4: 377-384.
- Ellis, D.R. & Salt D.E. 2003. Plants, selenium and human health. *Current Opinon in Plant Biology* 6: 273-279.
- Elonen, P. 1971. Particle-zice analysis of soils. *Acta Agralia Fennica* 122: 1-122.
- Enberg, A. & Wu, L. 1995. Selenium assimilation and differential response to elevated Sulfate and Chloride Salt Concentrations in Two Saltgrass Ecotypes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 32: 171-178.
- Eurola, M., Alfthan, G., Aro, A., Ekhholm, P., Hietaniemi, V., Rainio, H., Rankanen, R & Venäläinen, E-R. 2003. Results of the Finnish selenium monitoring program 2000-2001. Agrifood research reports 36. 42 p. Saatavilla internetistä: <http://www.mtt.fi/met/pdf/met36.pdf>.
- Eurola, M., Ekhholm, P., Ylinen, M., Koivistoinen, P. & Varo, P. 1989. Effects of selenium fertilization on the selenium content of selected Finnish fruits and vegetables. *Acta Agriculturae Scandinavica* 39: 345-350.
- Eurola, M., Ekhholm, P., Ylinen, M., Koivistoinen, P. & Varo, P. 1990. Effects of selenium fertilization on the selenium content of cereal grains, flour, and bread produced in Finland. *Cereal Chemistry* 67: 334-337.
- Eurola, M. & Hietaniemi, V. (eds.). 2000. Seleenityöryhmän raportti:Seurantatulokset vuosilta 1997-1999. *Maatalouden tutkimuskeskuksen julkaisuja. Sarja B* 24. Jokioinen: MTT. 25+5 p.
- Eurola, M., Hietaniemi, V., Kontturi, M., Tuuri, H., Kangas, A., Niskanen, M. & Saastamoinen, M. 2004. Selenium content of Finnish oats in 1997-1999: effect of cultivars and cultivation techniques. *Agricultural and Food Science* 13: 46-53.
- Erviö, R., 1975. Kyrönjoen vesistöalueen rikkipitoiset viljelymaat. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 47: 550-561.
- Erviö, R. 1991a. Chemical properties of air-dried samples from unlimed and limed acid sulphate soil profile and leaching of elements from the profiles. *Annales Agriculturae Fenniae* 30: 321-329.
- Erviö, R. 1991b. Acid-induced leaching of elements from cultivated soils. *Annales Agriculturae Fenniae* 30: 331-344.
- Erviö, R. & Palko, J. 1984. Macronutrient and micronutrient status of cultivated acid sulphate soils at Tupos, Finland. *Annales Agriculturae Fenniae* 23: 121-134.
- FAO, 1988. Soil map of the world. Revised legend. Word Soil Resources Reports 60, FAO, Rome.
- Fordyce, F.M., Johnson, C.C., Navaratna, U.R.B., Appleton, J.D. & Dissanayake, C.B. 2000. Selenium and iodine in soil, rice and drinking water in relation to endemic goitre in Sri Lanka. *The Science of the Total Environment* 263: 127-141.
- Frankenberger, W.T.Jr. & Hanna, G. P.Jr. 1998. Microbial deselenification of agricultural drainage water in flash evaporation treatment systems. In: Frankenberger, W.T. & Engberg R.A. (eds.). *Environmental Chemistry of Selenium*. p. 565-587. ISBN 0-8247-0136-4.
- Geelhoed, J.S., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. 1997. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 2389-2396.
- Georgala, D. 1980. Paleoenvironmental studies of post-glacial black clays in north-eastern Sweden. Acta Universitatis Stockholmiensis, Stockholm Contributions in Geology XXXVI, 2: 93-151.
- Girling, C. A. 1984 Selenium in agriculture and the environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 11 : 37-65.
- De Gregori, I., Lobos, & Pinochet, M.G. 2002. Selenium and its redox speciation in rainwater from sites of Valparaiso region in Chile, impacted by mining activities of copper ores. *Water Research* 36: 115-122.
- Glooschenk, W.A. & Arafat, N. 1988. Atmospheric deposition of arsenic and selenium across Canada using sphagnum moss as a biomonitor. *The Science of The Total Environment* 73: 269-275.
- Gissel-Nielsen, G. 1971. Influence of pH and texture of the soil on plant uptake of added selenium. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 19: 1165-1167.
- Gissel-Nielsen, G. 1973. Uptake and distribution of added selenite and selenate by barley and red clover as influenced by sulphur. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 24: 649-655.
- Gissel-Nielsen, G. 1975. Selenium concentration in Danish forage crops. *Acta Agriculturae Scandinavica* 25: 216-220.
- Gissel-Nielsen, G. 1977a. Control of selenium in plants. Risø report, 370. 42 p + appendixes I-XIII.
- Gissel-Nielsen, G. 1977b. Selenium in soils and plants. Risø report 370: Appendix I.16 p.

- Gissel-Nielsen, G. 1984. Selen i mark och gröda. *Kungliga skogs- och lanbruksakademiens tidskrift* 123: 281-286.
- Gissel-Nielsen, G. 1998. Effects of Selenium Supplementation of Field Crops. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Engberg, R.A. (eds.). *Environmental Chemistry of Selenium*. New York, Marcel Dekker. p. 99-112. ISBN 0-8247-0136-4.
- Greve, M.H., Yli-Halla, M., Øborn, I. & Nyborg, Å. A. 2000: Appraisal of World Reference Base. From a Nordic point of View. *Danish Journal of Geography* 100, 15 – 25.
- Grieve, C. M., Suarez, D. L. & Shannon, M. C. 1999. Effect of saline irrigation water composition on selenium accumulation by wheat. *Journal of Plant Nutrition* 22: 1443-1450.
- Grieve, C.M., Poss, J.A., Suarez, D.L. & Dierig, D.A. 2001. Lesquerella growth and selenium uptake affected by saline irrigation water composition. *Industrial Crops and Products* 13:57-65.
- Goh, G.K-H. & Lim, T-T. 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere* 55: 849-859.
- Govasmark, E., Strøm, T., Steen, A., Bakken, A.K. & Hansen, S. 2003. Content of trace elements in herbage as influenced by soil and climatic conditions at 28 norwegian organic farms. Proc. of the NJF's 22nd Congress "Nordic Agriculture in Global Perspective", July 1-4., 2003, Turku, Finland. Published 15.9.2003. Saatavissa internetistä: www.njf.dk/njf/reports/njfreports.htm
- Gustafsson, J.P., Jacks, G., Stegmann, B. & Ross, H.B. 1993. Soil acidity and adsorbed anions in Swedish forest soils – long-term changes. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 47: 103-115.
- Gustafsson, J.P. & Tin, N.T. 1994. Arsenic and selenium in some Vietnamese acid sulphate soils. *The Science of the Total Environment* 151: 153-158.
- Guo, L., Jury, W.A. & Frankenberger, W.T.Jr. 2001. Coupled production and transport of selenium vapor in unsaturated soil: evaluation by experiments and numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology* 49: 67-85.
- Harmsen, K. & van Breemen, N. 1975. Translocation of iron in acid sulphate soils: production and diffusion of dissolved ferrous iron. *Soil Science Society of America Proceedings*. 39:1148-1153.
- Hartikainen, H. 1982a. Relationship between phosphorus intensity and capacity parameters in Finnish mineral soils. I Interpretation and application of phosphorus sorption – desorption isotherms. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 54: 245-250.
- Hartikainen, H. 1982b. Relationship between phosphorus intensity and capacity parameters in Finnish mineral soils. II Sorption-desorption isotherms and their relation to soil characteristics. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 54: 251-263.
- Hartikainen, H., Ekholm, P., Piironen, V., Xue, T., Koivu, T. & Yli-Halla, M. 1997. Quality of the ryegrass and lettuce yields as affected by selenium fertilization. *Agricultural and Food Science in Finland* 6: 381–387.
- Hartikainen, H., Pietola, L., Simojoki, A. & Xue, T. 2001. Quantification of fine root responses to selenium toxicity. *Agricultural and Food Science in Finland* 10: 53-58.
- Hartikainen, H. & Peltovuori, T. Fosforin reaktiivisuus ja liikkuminen maaperässä. Julkaisussa: Maataloustieteen Päivät 2002. Suomen Maataloustieteellisen Seuran julkaisuja 18. ISBN 951-9041-46-X. Saatavilla internetistä: <http://www.agronet.fi/maataloustieteellinenseura/>.
- Hartikainen, H. & Simojoki, A. 1997. Changes in solid- and solution-phase phosphorus in soil on acidification. *European Journal of Soil Science* 48: 493-498.
- Hartikainen, H. & Yli-Halla, M. 1986. Oxidation induced leaching of sulphate and cations from acid sulphate soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 27: 1-13.
- Hartikainen, H. & Xue, T. 1999. The promotive effect of selenium on plant growth as triggered by ultraviolet radiation. *Journal of Environmental Quality* 28: 1372–1375.
- Hartikainen, H., Xue, T. & Piironen, V. 2000. Selenium as an antioxidant and pro-oxidant in ryegrass. *Plant and Soil* 225: 193–200.
- Haygarth, P.M. 1994. Global importance and global cycling of selenium. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Benson, S. (eds.). *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, New York. p. 1–27. ISBN: 0-8247-8993-8.
- Haygarth, P.M., Harrison, A.F. & Jones, K.C. 1995. Plant selenium from the soil and the atmosphere. Ref. Terry etc. 2000. *Journal of Environmental Quality* 24: 768-771.
- Haygarth, P.M., Jones, K.C. & Harrison, A.F. 1991. Selenium cycling through agricultural grasslands in the UK: budgeting the role of the atmosphere. *The Science of The Total Environment* 103: 89-111.
- Hopper, J.L. & Parker, D.R. 1999. Plant availability of selenite and selenate as influenced by the competing ions phosphate and sulfate. *Plant and Soil* 210: 199 –207.
- Hutka, R., Laitinen, T., Holmberg, M., Maunula, M. & Schultz, T., 1996. Happamien sulfaattimaiden ionivirtausmalli HAPSU. *Suomen ympäristö* 8. 154 p.

- Huttu, U. & Koskenniemi, E. 1998. Rintalan pengerruksen valumavesien happamuuden vähentäminen Kyrönjoella. *Alueelliset ympäristöjulkaisut* 69. Länsi-Suomen ympäristökeskus.
- Ilmatieteen laitos 1979. Havaintoja maan lämpötilasta Suomessa n:o 3 1961-1970. Ilmatieteen laitos 59s.
- Johnsson, L. 1987. Selen i svenska ågerjordar. Teoksessa Selen i spannmål. Kunglika skogs- och lantbrukssocieteten. Report 26, Stockholm. ISSN 0349-1811.
- Johnsson, L. 1989. Se-Levels in the mor layer of swedish forest soils. *Swedish Journal of Agricultural Research* 19: 21-28.
- Johnsson, L. 1991a. Trends and annual fluctuations in selenium concentrations in wheat grain. *Plant and Soil* 133: 57-64.
- Johnsson, L. 1991b. Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH. *Plant and Soil* 133: 67-73.
- Johnsson, L. 1992. Selenium in swedish soils, factors influencing soil content and plant uptake Uppsala. Reports and dissertations 10. Swedish University of Agricultural Sciences, Department of soil sciences. ISBN 91-576-4571-X.
- Joukainen, S. & Yli-Halla, M. 2003. Environmental impacts and acid loads from deep sulfidic layers of two well-drained acid sulfate soils in western Finland. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 95: 297-309.
- Järvi A. 1965. Liejusaven ominaisuuksista ja viljelystä. Pro gradu -työ. Helsingin yliopisto, Maanviljelyskemian ja fysiikan laitos.
- Keskinen R., Turakainen M., Ekholm P., Yli-Halla M., Seppänen M. & Hartikainen H. 2007. Effect of sulphur on the growth and selenium concentration of rape. Tracel 2007. 2nd International symposium of trace elements and health. Programme & Abstracts, p. 67.
- Kinsela, A.S. & Melville, M.D. 2004. Mechanisms of acid sulfate soil oxidation and leaching under sugarcane cropping. *Australian Journal of Soil Research* 42: 569-578.
- Kishchak, I.T. 1998. Supplementation of selenium in the diets of domestic animals. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Engberg, R.A. (eds.). Environmental Chemistry of Selenium. New York, Marcel Dekker. p. 143-152. ISBN 0-8247-0136-4.
- Kiviniemi, A. 2000. Tuottajamaidon seleenipitoisuudet Etelä-Pohjanmaalla Maitojalosteiden reiteillä 1995 ja 1996. Päättyö. Seinäjoen ammattikorkeakoulu, Maa- ja metsätalouden yksikön kirjasto, Ilmajoki.
- Kivinen, E. 1938. Liejumaista ja niiden ominaisuuksista. Eripainos Maanviljelysinsinööriyhdistyksen vuosikirjasta 1938.
- Kivinen, E. 1939. Savimaiden ominaisuuksista. Eripainos Maanviljelysinsinööriyhdistyksen vuosikirjasta 1939. p 83-105.
- Kivinen, E. 1944. Aluna eli sulfaattimaista. Maataloustieteen aikakauskirja 16: 147-160.
- Kjellman, J. & Hudd, R. 1996. Changed length-at-age of burbot, *Lota lota*, from an acidified estuary in the Gulf of Bothnia. *Environmental Biology of Fisheries* 45: 65-73.
- Koljonen, T. 1973a. Selenium in certain igneous rocks. *Bulleting of the Geological Society of Finland* 45: 9-12.
- Koljonen, T. 1973b. Selenium in certain metamorphic rocks. *Bulleting of the Geological Society of Finland* 45: 107-117.
- Koljonen, T. 1973c. Selenium in certain sedimentary rocks. *Bulleting of the Geological Society of Finland* 45: 119-123.
- Koljonen, T. 1974. Selenium in certain finnish sediments. *Bulleting of the Geological Society of Finland* 46: 15-21.
- Koljonen, T. 1975. The behavior of selenium in finnish soils. *Annales Agriculturae Fenniae* 14 : 240-247.
- Kontturi, M. 2001. Kaura raaka-aineen laadunohjausjärjestelmä: loppuraportti. (Liite: suomalaisen kauran laatu.) MTT/KTL, kasvinviljely ja biotekniikka. 11+16 p.
- Konturi, M., Rantanen, O., Hietaniemi, V., Eurola, M., Kangas, A. & Saastamoinen, M. 2000. Kaura raaka-aineen laadunohjausjärjestelmä. In: Kaurasta elinvoimaa: kansallisen KAURA-ohjelman kolmas tutkimusseminaari 12.10.2000, Espoo. VTT Biotekniikka. 1-6.
- Kontturi, M., Rantanen, O., Hietaniemi, V., Eurola, M., Pihlava, J.-M., Kangas, A., Niskanen, M., Tuuri, H. & Saastamoinen, M. 2001. Suomalaisen kauran laatu. Helsingin yliopisto, Elintarviketeknologian laitos. EKT-sarja 1221: 23-38.
- Kopsell, D.A. & Randle, W.M. 1997. Selenate concentration affects selenium and sulfur uptake and accumulation by 'Granex 33' onions. *Journal of American Society for Horticultural Science* 122: 721-726.
- Korkman, J. 1980. The effect of selenium fertilizer on the selenium content of barley, spring wheat and potatoes. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 52: 495-504.
- Kuan, W.-H., Lo, S.-L., Wang, M.K. & Lin, C.-F. 1998. Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand. *Water Research* 32: 915-923.

- Kumpulainen, J., Raittila, A.M., Lehto, J. & Koivistoinen, P. 1983. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of selenium in foods and diets. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 6: 1129-35.
- Laitakari, A. 1942. Suomen geologinen yleiskartta, Lehti B3, Vaasa Kivilajikartan selitys. 71p. Geologian tutkimuskeskus, Helsinki. Saatavilla internetissä: <http://arkisto.gsf.fi/kls/klkB3.pdf>
- Lakin, R.W. 1972. Selenium accumulation in soils and its absorption by plants and animals. Ref. McDowell 2003. *The Geological Society of America Bulletin* 83: 181.
- Lavado, R.S., Porcelli, C.A. & Alvarez, R. 1999. Concentration and distribution of extractable elements in a soil as affected by tillage systems and fertilization. *The Science of the Total Environment* 232: 185-191.
- Lundquist, T.J., Green, F.B., Tresan, R.B., Newman, R.D., Oswald, W.J. & Gerhardt, M.B. 1994. The Alga-bacterial selenium removal system: mechanisms and field Study. In: Frankenberger, W. T.Jr. & Benson, S. (eds.). *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, New York. p. 251-278. ISBN: 0-8247-8993-8.
- Lyons, G.H., Judson, G.J., Ortiz-Monasterio, I., Genc, Y., Stangoulis, J.C.R. & Graham, R.D. 2005. Selenium status and biofortification of wheat for better health. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19: 75-82.
- Låg, J. & Steinnes, E. 1978. Regional distribution of selenium and arsenic in humus layers of Norwegian forest soils. *Geoderma* 20: 3-14.
- Maatalouden ympäristötuen seurantaryhmä 2003. Maatalouden ympäristötuen seurantaryhmän väliraportti. Helsinki, : Maa- ja metsätalousministeriö. Työryhmämuistio / MMM: 2003:7.
- Macy, J.M. 1994. Biocemistry of selenium metabolism by *Thaurea selenatis* gen. nov. sp. nov. and use of the organism for bioremediation of selenium oxyanions in San Joaquin Valley drainage water. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Benson, S. (eds.). *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, New York. p. 142-444. ISBN: 0-8247-8993-8.
- McBride, M.M., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York, 406 p. ISBN 13: 9780195070118.
- McDowell, L.R. 2003. *Minerals in animal and human nutrition*. 2nd edition. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands. 644 p. Chapter 13, Selenium: 379-448 ISBN 0-444-51367-1.
- Milne, J. B. 1998. The uptake and metabolism of inorganic selenium species. In: Frankenberger, W.T.Jr & Engberg, R.A. (eds.). *Environmental Chemistry of Selenium*. New York, Marcel Dekker. p. 459-477. ISBN 0-8247-0136-4.
- Mikkelsen, R.L., Page, A.L. & Bingham, F.T. 1989. Factors affecting selenium accumulation by agricultural crops. In: Jacobs, L.W. (ed.). *Selenium in agriculture and the environment*. American Society of Agronomy. *Soil Science Society of America Special Publication* 23: 65-94
- Mikkelsen, R.L. & Wan, H.F. 1990. The effect of selenium on sulfur uptake by barley and rice. *Plant and Soil* 121: 151-153.
- MMM 2007. Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista 656/01/2007.
- MMMp 469/1990. Maa- ja metsätalousministeriön päätös seleenin lisäämisestä lannoitteisiin.
- MMMp 56/1998. Päätös lannoitteista annetun maa- ja metsätalousministeriön päätöksen 3§:n muuttamisesta.
- Mäkelä, A.-L., Wang, W.-C., Hämäläinen, M., Nantö, V., Laiho, P., Kotilainen, H., Meng, L.-X. & Mäkelä, P. 1995. Environmental effects of nationwide selenium fertilization in Finland. *Biological Trace Element Research* 47: 289-298.
- Mäkelä-Kurtto, R. & Sippola, J. 2002. Monitoring of Finnish arable land. Changes in soil quality between 1987 and 1998. *Agricultural and Food Science in Finland* 11: 273-384.
- Mäkitie, Hannu & Lahti, Seppo I. 1991. Suomen geologinen kartta, lehti 2222, 1:100 000. Kallioperäkartojen selitykset. Seinäjoen kartta-alueen kallioperä. 60 p. Saatavilla internetistä: <http://arkisto.gsf.fi/kps/kps2222.pdf>
- Möller, G. 2004 University of Idaho: Selenium ecotoxicology. Saatavilla internetistä: http://www.agls.uidaho.edu/etoxweb/lectures/etox_sub/lect14/L14_SEAS_files/frame.htm
- Nakamura, Y., Tagami, K. & Uchida, S. 2005. Distribution coefficient of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere* 58: 1347-1354.
- Nakamura, Y., Tagami, K. & Uchida, S. 2006. Effect of phosphate addition on the sorption-desorption reaction of selenium in Japanese agricultural soils. *Chemosphere* 63: 109-115.
- Niskanen, R. 1989. Extractable aluminium, iron and manganese in mineral soils III comparison of extraction methods *Journal of Agricultural Science in Finland* 61:89-97.
- Niskanen, R. 1990a. Sorption capacity of phosphate in mineral soils I Estimation of sorption capacity by means of sorption isotherms. *Journal of Agricultural Science in Finland* 62:1-8.

- Niskanen, R. 1990b. Sorption capacity of phosphate in mineral soils II Dependence of sorption capacity on soil properties. *Journal of Agricultural Science in Finland* 62:9-19.
- Niskanen, R. 1990c. Temperature dependence of phosphate sorption in mineral soils. *Journal of Agricultural Science in Finland* 62:17-20.
- Nowak, J., Kaklewski, K. & Ligocki, M. 2004. Influence of selenium on oxidoreductive enzymes activity in soil and in plants. *Soil Biology and Biochemistry* 36: 1553-1558.
- Oksanen, H.E. & Sandholm, M. 1970. The selenium content of Finnish forage crops. *Journal of the Scientific Agricultural Society of Finland* 42: 250-253.
- Palko J. 1986. Mineral element content of Timothy (*Phleum pratense* L.) in an acid sulphate soil area of Tupos Village, Northern Finland. *Acta Agriculturae Scandinavica* 36: 399-409.
- Palko J. 1988. Happamien sulfaattimaiden kuivatus ja kalkitus Limingan koekentällä 1984-1987. *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja*, 19. 88 p.
- Palko, J. 1994. Acid sulphate soils and their agricultural and environmental problems in Finland. PhD thesis, Univ. Oulu, Finland. 58 p.
- Palko, J., Merilä, E. & Heino, S. 1988 Maankuivatuksen suunnittelu happamilla sulfaattimailla. *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja* 21.
- Palko, J. & Myllymaa, U. 1987. Happamien sulfaattimaiden vesistövaikutuksista esimerkkinä Limingan Tupoksen täydennyskuivatusalue. *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja* 11: 23-59.
- Palko, J., Räsänen, M. & Alasaarela, E. 1987. Luodon-Öjanjärven valuma-alueen maaperän ja vesistön happamuuskartoitus. *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja* 11: 61-101.
- Palko, J. & Saari, M. 1987. Lapväärtin-Isojoen vesistöalueella sijaitsevan Storsjön järvi-kuivion happamat sulfaattimaat. *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja* 11: 1-21.
- Palko, J., Räsänen M. & Alasaarela E. 1985. Happamien sulfaattimaiden esiintyminen ja vaikutus veden laatuun Sirppujoen valuma-alueella. *Vesihallitus, raportti* 260.
- Palko, J. & Weppling, K., 1994. Lime requirement experiments in acid sulphate soils. *Acta Agriculturae Scandinavica* 44: 149-156.
- Palko, J. & Weppling K., 1995. Modelling the effects of acid sulphate soils on river acidity in Finland. *Nordic Hydrology* 26: 37-54.
- Palko, J. & Yli-Halla M. 1988. Solubility of Co, Ni and Mn in some extractants in a Finnish acid sulphate soil area. *Acta Agriculturae Scandinavica* 38: 153-158.
- Peak, D. & Sparks, D.L. 2002. Mechanism of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environmental Science and Technology* 36: 1460-1466.
- Peltovuori, T. 2000. Horisonttien fosforinpidätysominaisuuksien vaikutus liukoisien fosforin huuhtoutumiseen salaajavalunnassa. Salaajituksen Tutkimusyhdistyksen tiedote 24: 4-9.
- Peltovuori, T. 2006. Phosphorus in agricultural soils of Finland - characterization of reserves and retention in mineral soil profiles. Academic dissertation. *Pro Terra* No.26 ISBN 952-10-3283-9
- Pennanen, A., Xue, T. & Hartikainen, H. 2002. Protective role of selenium in plant subjected to severe UV irradiation stress. *Journal of Applied Botany* 76: 66-76.
- Purokoski, P. 1956. Förekomst och föreningar av svavel i gyttejlera. *Nordisk Jordbruksforskning* 38: 263-266.
- Purokoski, P. 1958. Rikin esiintymisestä Suomen maaperässä. Koetoiminta ja käytäntö 15: 17-18.
- Purokoski, P. 1959. Kalkituksen vaikutuksesta rannikkoseutujen rikkipitoisissa maissa. *Agrogeologia julkaisuja* 72, Helsinki.
- Puustinen M., Merilä E., Palko J. & Seuna P., 1994. Kuivatusstila, viljelykäytäntö ja vesistökuormitukseen vaikuttavat ominaisuudet Suomen pelloilla. *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja. Sarja A* 198. 323 p.
- Rasmussen, K. 1961. Uorganiske svovlforbindelser omsetninger i jordbonden. Thesis, Veterinær og Landbohøjskole, København. 45 p.
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. & van Riemsdijk, W.H. 2000. Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 229: 199-206.
- Rosenfeld, I. & Beath, O.A. 1964. Selenium: geobotany, biochemistry, toxicity, and nutrition. Ref. Enberg & Wu 1995. New York: Academic Press.
- Rosicky, M.A., Sullivan, L.A., Slavich, P.G. & Hughes, M. 2004a. Factors contributing to the acid sulfate soil scalding process in the coastal floodplains of New South Wales, Australia. *Australian Journal of Soil Research* 42: 587-594.
- Rosicky, M.A., Sullivan, L.A., Slavich, P.G. & Hughes, M. 2004b. Soil properties in and around acid sulfate soil scalds in the coastal floodplains of New South Wales, Australia. *Australian Journal of Soil Research* 42: 595-602.
- Räsänen, M-L. & Nikkarinen, M. 2000. Happamoitumisen seurausvaikutukset peltojen ravinnetilaan ja vesien laatuun mustaliuskekallioperäalueilla. *Vesitalous* 6: 9-15.

- Sharmasarkar, S., Vance, G.F., Reddy, K.J., Zhang, R., & Spackman, L.K. 1995. Understanding selenium mobility by sorption and extraction processes in surface coal mine spoil. Proceedings of the 12th Annual National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation June 3-8, 1995 Gillette, Wyoming. Saatavilla internetistä: <http://library.wrds.uwyo.edu/wrp/95-08/95-08.pdf>
- Seiler, R. 1998. Prediction of land susceptible to irrigation-induced selenium contamination of water. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Engberg, R.A. (eds.). Environmental Chemistry of Selenium. New York, Marcel Dekker. p. 397-412. ISBN 0-8247-0136-4.
- Seleenyöryhmän ehdotus lannoitteisiin lisättävistä seleenimääristä. Helsinki: Maa- ja metsätalousministeriö, 1984. 9 p. Työryhmämuistio. MMM:n julkaisuja 1984: 7.
- Seleenyöryhmän ehdotus seleenilannoituksen vaikutuksia selvittävän tutkimuksen ja seurannan järjestämisestä. Maa- ja metsätalousministeriö. Helsinki, 1985. (5), 10, (2) p. Työryhmämuistio. MMM:n julkaisuja 1985: 2.
- Seleenyöryhmän raportti 1986a: 1. seurantaraportti. Maa- ja metsätalousministeriö. Helsinki 1986. 5 p. Työryhmämuistio. MMM:n julkaisuja 1986: 3.
- Seleenyöryhmän raportti 1986b: 1. vuosiraportti. Maa- ja metsätalousministeriö. Helsinki, 1986. 10 p. Työryhmämuistio. MMM:n julkaisuja 1986: 23.
- Seleenyöryhmän raportti 1987: 2. vuosiraportti Maa- ja metsätalousministeriö. Helsinki. 1987, 11 p.. (Työryhmämuistio / MMM : 1987:29)
- Seleenyöryhmän raportti 1988: 3. vuosiraportti Hki, : Maa- ja metsätalousministeriö, 1988, 28 s. (Työryhmämuistio / MMM: 1988:34)
- Seleenyöryhmän raportti 1989: 4. vuosiraportti Helsinki, : Maa- ja metsätalousministeriö, 1990, 29 s. (Työryhmämuistio / MMM: 1989:28)
- Seleenyöryhmän raportti 1990: 5. vuosiraportti Helsinki, : Maa- ja metsätalousministeriö, 1991, 32 s. (Työryhmämuistio / MMM: 1990:26)
- Seleenyöryhmän raportti 1994: seurantaraportit vuosilta 1991-1993 Helsinki, : Maa- ja metsätalousministeriö, 1994, 36 s. (Työryhmämuistio / MMM: 1994: 2)
- Sen, L.N. 1986. The evaporation and acidification process in an acid sulphate soil.. In: ILRI- publications. Selected papers of the Dakar Symposium on Acid Sulphate Soils, 1988. 44: 135-149. Saatavissa internetistä: <http://www2.alterra.wur.nl/Internet/webdocs/ilri-publicaties/publicaties/Pub44/Pub44.pdf>
- Seppänen, M., Turakainen, M. & Hartikainen, H. 2002. Seleeniä tarpeen myös luomuviljelyssä. Koetoiminta ja käytäntö 59: 14. Helsinki: Maatalouden tutkimuskeskus, ISSN 0355-0990
- Seppänen, M., Turakainen, M & Hartikainen, H. 2003. Selenium effects on oxidative stress in potato. *Plant Science* 165: 11-319.
- Sippola, J. 1974. Mineral composition and its relation to texture and to some chemical properties in Finnish subsoils. *Annales Agriculturae Fenniae* 13: 169-234.
- Sippola, J. 1979. Selenium content of soils and Timothy (*Phleum pratense* L.) in Finland. *Annales Agriculturae Fenniae* 18: 182-187.
- Sippola, J., Kivistö, P. & Mäkelä-Kurtto, R. 2001. Tutkimusasemien viljelymaiden ravinne- ja raskasmetallipitoisuuksien seuranta: Muutokset aikavälillä 1992-1997. MTT:n julkaisuja. Sarja B 27: 13 +6 p.
- Sohlenius, G. & Öborn, I. 2004. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma* 122: 167-175.
- Soil Survey Staff, 1992. Keys to Soil Taxonomy, 5th edition. SMSS Technical Monograph 19. Pocahontas Press, Blacksburg, VA. p. 289-334.
- Soinne, H. 2000. Maan jääntymisen vaikutus fosforin pidätykseen. Pro gradu -työ. Helsingin yliopisto, Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos. 56 p.
- Sparks, D.L. 1995. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego,
- Strawn, D., Doner, H., Zavarin, M., McHugo, S. 2002. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials. *Geoderma* 108: 237-257.
- Su, C. & Suarez, D.L. 2000. Selenate and selenite sorption on iron oxides: An infrared and electrophoretic study. *Soil Science Society of America Journal* 64: 101-111.
- Suarez, D.L., Grieve, C. M. & Poss, J. A. 2003. Irrigation method affects selenium accumulation in forage Brassica species. *Journal of Plant Nutrition* 26: 191-201.
- Suomen kartasto 1987. Ilmasto, vihko 131. Maanmittaushallitus ja Suomen maantieteellinen seura. 32 s.
- Suomen kartasto 1990. Geologia, vihko 123-126. Maanmittaushallitus ja Suomen maantieteellinen seura. 58 s.
- Suoviljelysyhdistys 1913. Lyhyt selonteko Suomen Suoviljelysyhdistyksen toiminnasta. Helsinki 1913. Helsingin Sentraalikirjapaino ja Kirjasitomo. 16 p.
- Tang, J.A., Wang, W.Y., Wang, D.C. & Hou, S.F. 1994. Adsorption, volatilization, and speciation of selenium in different types of soils in China. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Benson, S. (eds.). Selenium in the Environment. Marcel Dekker, New York. pp. 47-67. ISBN: 0-8247-8993-8.

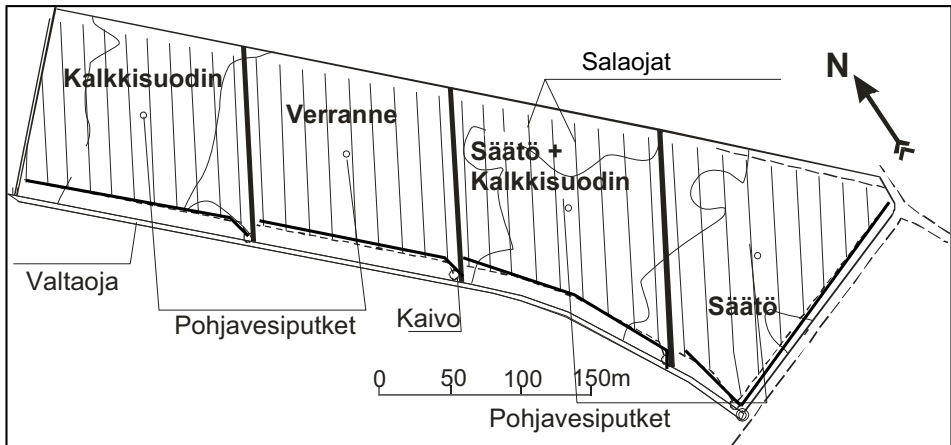
- Tauriainen, S. & Leskinen, U-M. 2003. Luomurehujen kivennäiset poikkeavat tavanomaisesta: Luomu 2000 -hankkeen tuloksia. Maito ja Me 6. s. 23. Helsinki: Maataloustuottajain palvelu. ISSN 0785-9562.
- Terry, N. & Zayed, A. 1994. Selenium volatilization by plants. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Benson, S. (eds.). Selenium in the Environment. Marcel Dekker, New York. p. 119-138. ISBN: 0-8247-8993-8.
- Terry, N. & Zayed, A. 1998. Phytoremediation of selenium. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Engberg, R.A. (eds.). Environmental Chemistry of Selenium. New York, Marcel Dekker. p. 663-655. ISBN 0-8247-0136-4.
- Terry, N., Zayed, A.M., de Souza, M.P. & Tarun, A.S. 2000. Selenoim in higher plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 51: 401-432.
- Togunaga, T.K., Zawislanski, P.T., Johannis, P.W., Benson, S. & Lipton, D.S. 1994. Field investigations of selenium speciation, transformation, and transport in soils from Kesterson Reservoir and Lathontan Valley. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Benson, S. (eds.). Selenium in the Environment. Marcel Dekker, New York. p. 119-138. ISBN: 0-8247-8993-8.
- Turakainen, M., Hartikainen, H. & Seppänen, M. 2002. Selenin matka maasta mukulaan. Leipä leveämäksi 50 (5): 34-35.
- Turakainen, M., Hartikainen, H. & Seppänen, M. 2004a. Effects of selenium treatments on potato (*Solanum tuberosum L.*) growth and concentrations of soluble sugars and starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 5378-5382.
- Turakainen, M., Seppänen, M. & Hartikainen, H. 2004b. Selenistä elinvoimaa perunalle. Leipä leveämäksi 52 (5): 14-16.
- USGS 2003. USGS Professional Paper 1655 Irrigation-induced contamination of water, sediment, and biota in the Western United States - synthesis of data from the National Irrigation Water Quality Program by Ralph L. Seiler, Joseph P. Skorupa, David L. Naftz, & B. Thomas Nolan. Report version 1.1, released November 2003. Viitattu 18.10.2004. Saatavilla internetistä: http://water.usgs.gov/pubs/pp/pp1655/pp1655.parttwo_v1.1.pdf
- Valkama, E., Kivimäenpää, M., Hartikainen, H. & Wulff, A. 2003. The combined effects of enhanced UV-B radiation and selenium on growth, chlorophyll fluorescence and ultrastructure in strawberry (*Fragaria ananassa*) and barley (*Hordeum vulgare*) treated in the field. *Agricultural and Forest Meteorology* 120: 267-278.
- Vance, G. F., See, R. B. & Reddy, K. J. 1998. Selenite sorption by coal mine backfill material in the presence of organic solutes. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Engberg, R.A. (eds.). Environmental Chemistry of Selenium. New York, Marcel Dekker. p. 259-280. ISBN 0-8247-0136-4.
- Viljavuuspalvelu 1997. Taulukoita maaperän selenipitoisuuksista. Mikkeli.
- Viljavuuspalvelu 2007. Keskimääräiset eri maalajien rikkipitoisuudet eräiden Pro Agria neuvontajärjestön sekä eräiden kuntien alueella sekä happamuus ja ravinteisuus luokittain: pöimintana kuntakohtaisista taulukoista vuosien 2001-2005 viljavuustutkimuksista. Käytetty 24.3.2007. Saatavilla internetistä <http://www.tuloslaari.fi/>
- Vuori, E., Vääriskoski, J., Hartikainen, H., Kumpulainen, J., Aarnio, T. & Niinivaara, K. 1994. A long-term study of selenate sorption in finnish cultivated soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 48: 91-98.
- Vuori, E., Vääriskoski, J., Hartikainen, H., Vakkilainen, P., Kumpulainen, J. & Niinivaara, K. 1989. Sorption of selenate by finnish agricultural soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 25: 111-118.
- Vuori K., 1995. Species- and population-specific responses of translocated hydropsychid larvae (*Trichoptera, Hydropsychidae*) to runoff from acid sulphate soils in river Kyrönjoki, western Finland. *Freshwater Biology* 33: 305-318.
- Wallace, L.J., Welch S.A., Beavis, S. & McPhail, D.C. 2004. Trace metal partitioning in acid sulphate soils, Mayes swamp, Kempsey, NSW. In: Roach, I.C. (ed.). Regolith 2004, Proceedings of the CRC LEME Regional Regolith Symposia, November 2004. Adelaide, Perth and Canberra. p. 385-390.
- Wang, D. 1994. The environmental biogeochemistry of selenium in natural water ecosystems. Helsinki, National Public Health Institute 1994, A: 3, 41, (73) p. Helsinki, Helsingin yliopisto. Academic dissertation. ISBN 951-47-9304-8.
- Wang, D., Alfthan, G. & Aro, A. 1993. Antropogenic emissions of se in Finland. *Applied Geochemistry* 2: 87-93.
- Wang, D., Alfthan, G., Aro, A., Lahermo, P. & Väänänen, P. 1994. The impact of selenium fertilisation on the distribution of selenium in rivers in Finland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 50: 133-149.

- Wang, D., Alfthan, G., Aro, A., Mäkelä, A., Knuutila, S. & Hammar, T. 1995. The impact of selenium supplemented fertilization on selenium in lake ecosystems in Finland. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 54: 137-148.
- Wang, M. C. & Chen, H. M. 2003. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils. *Chemosphere* 52: 585-593.
- Wang, Z. & Gao, Y. 2001. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. *Applied Geochemistry* 16: 1345-1351.
- Wang, Z., Xu, Y. & Peng, A., 1996. Influences of fulvic acid on bioavailability and toxicity of selenite for wheat seedling and growth. *Biological Trace Elements* 55: 147-162.
- Weppling, K. 1993. Hydrochemical factors affecting the neutralization demand in acid sulphate waters. *Vatten* 49: 161-170.
- WHO 1987. Environmental Health Criteria-58, Selenium. WHO Publishing Geneva. Saatavilla internetistä: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc58.htm>
- Wijnja, H., & Schulthess, C.P. 2000. Interaction of carbonate and organic anions with sulfate and selenate adsorption on an aluminum oxide. *Soil Science Society of America Journal* 64,898-908.
- Wijnja, H. ja Schulthess, C. P. 2002. Effect of Carbonate on the Adsorption of Selenate and Sulfate on Goethite. *Soil Science Society of America Journal* 66,1190-1197.
- Wiklander, L., Hallgren, G., Bring, N. & Johnson, E. 1950a. Studies on gytjtja soils. II Some characteristics of two profiles from northern Sweden. *Annals of the Royal Agricultural College of Sweden* 17: 24-36.
- Wiklander, L., Hallgren & Johnson, E. 1950b. Studies on gytjtja soils. III Rate of sulphur oxidation. *Annals of the Royal Agricultural College of Sweden* 17: 424-440.
- Wonnacott, R. J. & Wonnacott, T. H. 1979. *Econometrics*. 2nd Ed. New York 580 p.
- Wright, W.G. 1999. Oxidation and mobilization of selenium by nitrate in irrigation drainage. Ref. USGS 2003. *Journal of Environmental Quality* 28: 1182-1187.
- Wu, L. 1994. Selenium accumulation and colonization of plants in soils with elevated selenium and salinity. In: Frankenberger, W.T.Jr. & Benson, S. (eds.). *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, New York. p. 279-325. ISBN: 0-8247-8993-8.
- Xue, T. & Hartikainen, H. 2000. Association of antioxidative enzymes with the synergistic effect of selenium and UV irradiation in enhancing plant growth. *Agricultural and Food Science in Finland* 9: 177-186.
- Xue, T., Hartikainen, H. & Piironen, V. 2001. Antioxidative and growth-promoting effect of selenium in senescing lettuce. *Plant and Soil* 237: 55-61.
- Yadav, S.K., Singh, I., Singh, D. & Han, S-D. 2005. Selenium status in soils of northern districts of India. *Journal of Environmental Management* 75: 129-132.
- Yli-Halla, M. 1987. Assessment of extraction and analytical methods in estimating the amount of plant available sulphur in the soil. *Acta Agriculturae Scandinavica* 37:419-425.
- Yli-Halla, M. 1997. Classification of acid sulphate soils of Finland according to soil taxonomy and the FAO/UNESCO legend. *Agricultural and Food Science in Finland* 6: 247- 258.
- Yli-Halla, M. 2003. Pitääkö kaikkein happamimmat sulfaattimaat poistaa viljelystä? *Suo* 54: 143-148.
- Yli-Halla, M. & Hartikainen, H. 1996. Release of soil phosphorus during runoff as affected by ionic strength and temperature. *Agricultural and Food Science in Finland* 5: 193-202.
- Yli-Halla, M., Hartikainen, H. & Väätäinen, P. 2002. Depletion of soil phosphorus as assessed by several indices of phosphorus supplying power. *European Journal of Soil Science* 53: 431-438.
- Yli-Halla M. & Palko J. 1987. Mineral element content of oats (*Avena sativa* L.) in an acid sulphate soil area of Tupos village, Northern Finland. *Journal of Agricultural Science in Finland* 59: 73-78.
- Yli-Halla, M., Puustinen, M. & Koskiahon, J. 1999. Area of cultivated acid sulfate soils in Finland. *Soil Use and Management* 15: 62-67.
- Ylärinta, T. 1982a. Loss of selenium from plant material during drying, storage and dry ashing. *Annales Agriculturae Fenniae* 21: 84-90.
- Ylärinta, T. 1982b. Volatilization and leaching of selenium added to soils. *Annales Agriculturae Fenniae* 21:103-114.
- Ylärinta, T. 1983a. Sorption of selenite and selenate in the soil. *Annales Agriculturae Fenniae* 22: 29-39.
- Ylärinta, T. 1983b. Selenium in Finnish agricultural soils. *Annales Agriculturae Fenniae* 22: 122-136.
- Ylärinta, T. 1983c. Effect of added selenite and selenate on the selenium content of Italian rye grass (*Lolium multiflorum*) in different soils. *Annales Agriculturae Fenniae* 22: 139-151.
- Ylärinta, T. 1983d. Effect of liming and sulphate on the selenium content of Italian rye grass (*Lolium multiflorum*). *Annales Agriculturae Fenniae* 22: 152-163.
- Ylärinta, T. 1983e. Effect of added selenite and selenate on the selenium content of barley (*Hordeum vulgare*) *Annales Agriculturae Fenniae* 22: 164-174.

- Ylärinta, T. 1984a. Raising the selenium content of spring wheat and barley using selenite and selenate. *Annales Agriculturae Fenniae* 23: 75-84.
- Ylärinta, T. 1984b. Effect of selenium fertilization and foliar spraying at different growth stages on the selenium content of spring wheat and barley. *Annales Agriculturae Fenniae* 23: 85-95.
- Ylärinta, T. 1984c. Effect of selenite and selenate fertilization and foliar spraying on selenium content of timothy grass. *Annales Agriculturae Fenniae* 23: 85-95.
- Ylärinta, T. 1985. Increasing the selenium content of cereals and grass crops in Finland. Academic Dissertation. University of Helsinki. 72 p. ISBN 951-729-269-4
- Ylärinta, T. 1991. Effects of addition of sulphate and phosphate on the leaching of selenite and selenate selenium in acid soils. *Annales Agriculturae Fenniae* 30: 311-319.
- Ylärinta, T. 1993. Selenium fertilization in Finland: selenium soil interactions. In: Froslic, A. (ed.). Problems on selenium in animal nutrition: proceeding from a NJF symposium at Ås, Norway, 19-20 April 1993. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences Supplement* 11: 141-149.
- You, Y., Vance, G.F. & Zhao, H. 2001. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 20: 13-25.
- Zhang, G.Y., Brümmer, G.M. & Zhang, X.N. 1996. Effect of perchlorate, nitrate, chloride and pH on sulfate adsorption by variable-charge soils. *Geoderma* 73: 3-4, 217-229.
- Åström, M. 1996. Geochemistry, chemical reactivity and extent of leaching of sulphide-bearing fine-grained sediments in southern Ostrobothnia, western Finland. Academic dissertation, Åbo Akademi University. Department of Geology and Mineralogy 44. 81 p. ISBN 951-650-871-5.
- Åström, M. 1998a. Partitioning of transition metals in oxidised and reduced zones of sulphide-bearing fine-grained sediments. *Applied Geochemistry* 13: 607-617.
- Åström, M. 1998b. Mobility of Al, P and alkali and alkaline earth metals in acid sulphate soils in Finland. *The Science of the Total Environment* 215: 19-30.
- Åström, M. 1998c. Mobility of Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and V in sulphide-bearing sediments exposed to atmospheric O₂: an experimental study. *Environmental Geology* 36: 219-226.
- Åström, M. 2001a. Effect of widespread severely acidic soils on spatial features and abundance of trace elements in streams. *Journal of Geochemical Exploration* 73: 181-191.
- Åström, M. 2001b. The effect of acid soil leaching on trace element abundance in a medium-size stream, western Finland. *Applied Geochemistry* 16: 387-396.
- Åström, M. & Björklund, A. 1995. Impact of acid sulphate soils on stream water geochemistry in western Finland. *Journal of Geochemical Exploration* 55: 163-170.
- Åström, M. & Björklund, A. 1996. Hydrogeochemistry of a stream draining sulfide-bearing postglacial sediments in Finland. *Water, Air & Soil Pollution* 89: 233-246.
- Åström, M. & Björklund, A. 1997. Geochemistry and acidity of sulphide-bearing postglacial sediments of western Finland. *Environmental Geochemistry and Health* 19: 155-164.
- Åström, M. & Spiro, B. 2000. Impact of isostatic uplift and ditching of sulfidic sediments on the hydrochemistry of major and trace elements and sulfur isotope ratios in streams, western Finland. *Environmental Science and Technology* 34: 1182-1188.
- Åström, M. & Åström, J. 1997. Geochemistry of stream water in a catchment in Finland affected by sulphidic fine sediments. *Applied Geochemistry* 12: 593-605.
- Åström, M., Österholm, P., Bärlund, I. & Tattari, S. 2007. Hydrochemical effects of surface liming, controlled drainage and limefilter drainage on boreal acid sulphate soils. *Water, Air & Soil Pollution* 179: 107-116.
- Öborn, I. 1989. Properties and classification of some acid sulfate soils in Sweden. *Geoderma* 45: 197-219.
- Österholm, P. 1998. Geokemisk studie av svavelhaltiga sediment i Rintala torrlägningsområde i Syd-Österbotten. Pro gradu. Avhandling vid Institution för Geologi och Mineralogi, Åbo Akademi. 57 s.
- Österholm, P. 2005. Previous, current and future leaching of sulphur and metals from acid sulphate soils in western Finland. Academic dissertation. Department of Geology and Mineralogy. Åbo Akademi University. ISBN 952-12-1543-7.
- Österholm, P., Sundström, R. & Åström, M. 2003. Sulfaattimaiden rikki- ja metallihuuhtoumien määrittäminen sekä vesipuitteidirektiivin asettamat rajat. Åbo Akademi University. Esitys Sulfaattimaa-seminaarissa 8.12.2003 Ilmajoella.
- Österholm, P. & Åström, M. 2002. Spatial trends and losses of major and trace elements in agricultural acid sulphate soils distributed in the artificially drained Rintala area, W. Finland. *Applied Geochemistry* 17: 1209-1218.
- Österholm, P. & Åström, M. 2004. Quantification of current and future leaching of sulfur and metals from boreal acid sulfate soils, western Finland. *Australian Journal of Soil Research* 42:547-551.
- Österholm, P. & Åström, M. 2005. Meteorological impacts on the water quality in the Pajuluoma acid sulphate area, western Finland. In Österholm, P. 2005. Previous, current and future leaching of sulphur and metals from acid sulphate soils in western Finland. Academic dissertation. Paper IV. 23 p.

LIITTEET

Liite 1. Ilmajoen koalue ja sen ojustot (Bärlund ym. 2004).



Ilmajoen koalueelle oli rakennettu syksyllä 1996 säätösalaajakenttä, jossa oli neljä noin kahden hehtaarin koelohkoa. Kahdella vasemman puoleisella loholla ojitusta käytettiin tavanomaisena salaojituksena ja kahdella oikean puoleisella säätösalaajituksena.

Liite 2. Korrelaatiotaulu: Kuukausien sademäärät

Touko-, kesä-, heinä- ja elokuun sademäärien korrelaatiot. Touko- ja kesäkuun korrelaatio ositti olevan toisalta sateisia alkukesä ja kuivia alkukesä.

	<i>toukokuu</i>	<i>kesäkuu</i>	<i>heinäkuu</i>	<i>elokuu</i>
toukokuu	1			
kesäkuu	0,652744	1		
heinäkuu	-0,15776	0,056258	1	
elokuu	0,001717	-0,19705	0,254107	1

Liite 3. Poimintoja Viljavuuspalvelu Oy:n tulosityhteenvedossa

Taulukko1. Keskimääräinen eri maalajiryhmien rikkipitoisuus viiden eri Pro Agria neuvontajärjestön ja seitsemän kunnan alueella. Kirjoittajan kooste vuosien 2001–2005 viljavuustutkimuksista 24.3.2007. <http://www.tuloslaari.fi/>

S mg/l keskimäärin Maalajiryhmä	Pro Agria					Kunnat						
	Österbottens sv	Etelä-Pohjanmaa	Keski-Pohjanmaa	Oulu	Finska HS	Ylistaro	Mustasaari	Ilmajoki	Kauhajoki	Kurikka	Vähäkyrö	Isokyrö
Karkeat kivennäis- maat	35,8	23,4	27,4	31,5	16,2	27,2	17,0	19,5	17,6	14,4	32,4	28,9
Savimaat	72,3	30,7	43,9	21,4	22,1	31,6	83,5	24,7	18,2	17,8	38,0	30,0
Eloperäiset maat	88,0	33,9	43,1	29,3	71,6	38,9	122,0	38,4	23,0	27,3	83,4	55,2

Taulukko2. Rikkinäytteiden lukumäärä ja prosenttiosuus eri viljavuusluokissa kahdeksan kunnan alueella. Kirjoittajan kooste vuosien 2001–2005 kuntakohtaisista viljavuustutkimuksista (happamuus ja ravinteisuus luokittain) 24.3.2007. <http://www.tuloslaari.fi/>

Viljavuusluokka	Mustasaari		Laihia		Ylistaro		Ilmajoki		Kauhajoki		Kurikka		Vähäkyrö		Isokyrö	
	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus	Rikki (S) näytemäärä	Rikki (S) prosenttiosuus
Huono	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Huononlainen	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0
Välttävä	0	0	19	4	113	7	113	7	60	18	98	16	6	1	65	7
Tyydyttävä	0	0	54	13	308	19	402	26	107	33	251	42	30	6	138	14
Hyvä	2	29	302	70	958	60	898	57	145	45	239	40	359	71	658	68
Korkea	4	57	55	12,5	214	13,5	134	9	10	3	10	2	101	20	104	11
Arvel. korkea	1	14	2	0,5	7	0,5	25	2	1	0,3	1	0,2	7	1	5	1
Yhteensä	7	100	432	100	1600	100	1572	100	325	100	599	100	503	100	970	100