

MAATALOUESTA PERÄISIN OLEVA FOSFORI VESIEN REHEVÖITTÄJÄNÄ

Petri Ekholm
Vesien- ja ympäristöntutkimuslaitos

Johdanto

Eri päästölähteiden aiheuttamaa vesistöjen rehevöitymistä on perinteisesti arvioitu kokonaisravinnekuormitusten perusteella. Jo pitkään on kuitenkin tiedetty, että eri lähteistä vesistöihin kohdistuvan fosforikuormituksen vesistövaikutukset riippuvat paitsi kuormituksen suuruudesta myös fosforin käyttökelpoisuudesta vesien perustuottajille. Vesistön planktiset levät ja muut mikro-organismit voivat suoraan käyttää kasvuunsa vain liukoista ortofosfaattia (Boström ym. 1988). Muiden fosforiyhdisteiden käyttökelpoisuus vaihtelee sen mukaan missä määrin ja kuinka nopeasti ne muuttuvat ortofosfaatiksi.

Käyttökelpoinen fosfori voidaan jakaa potentiaalisesti ja aktuaalisesti käyttökelpoiseen fosforiin. Potentiaalisesti käyttökelpoinen fosfori kuvaa sen fosforin määrää, jonka vapautuminen leville käyttökelpoiseen muotoon on ylipäättään mahdollista. Todellista potentiaalisesti käyttökelpoisen fosforin määrää on vaikea (mahdotonta) selvittää. Vaikka koejärjestelyissä monet fosforin vapautumisen kannalta keskeiset tekijät onkin säädetty mahdollisimman suotuisiksi, ovat kokeet kuitenkin aina sidoksissa tiettyihin testiolosuhteisiin, joissa joidenkin fosforiyhdisteiden vapautuminen voi estyä. Potentiaalisesti käyttökelpoisen fosforin vapautumista vesistössä säätelevät monet tekijät. Aktuaalisesti käyttökelpoinen fosfori kuvaa sitä fosforimäärää, joka vesistössä tietyissä ympäristöolosuhteissa vapautuu käyttökelpoiseen muotoon.

Maatalouden fosforikuormituksesta noin 25 % on liukoista reaktiivista fosforia (Pietiläinen ja Rekolainen 1991). Liukoisen reaktiivisen fosforin katsotaan yleensä kuvaavan melko hyvin leville suoraan käyttökelpoisen fosforin, ortofosfaatin määrää. Loput 75 % koostuu lähes kokonaan kiintoaineseen l. erodoituneisiin maahiukkasiin sitoutuneesta fosforista. Tässä tutkimuksessa selvitettiin maataloudesta, etenkin peltoviljelystä peräisin olevan fosforin potentiaalista käyttökelpoisuutta levätesteillä ja kemiallisella menetelmällä. Potentiaalisesti käyttökelpoisen fosforin aktuaalista käyttökelpoisuutta erilaisissa ympäristöolosuhteissa arvioitiin sorptiokokein. Tutkimusta on tarkemmin selostettu artikkelissa Ekholm (1992).

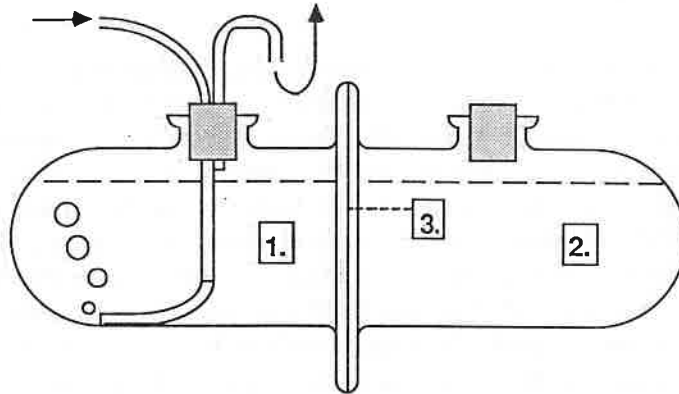
Fosforin potentiaalinen käyttökelpoisuus

Levätestit

Levätestimenetelmänä käytettiin Yhdysvalloissa kehitettyä menetelmää (De Pinto ym. 1981), jossa kaksiosaisen levänkasvatusastian toisella puolella on fosforinälkiinnytettyjä viherleviä (*Selenastrum capricornutum*) ja toisella puolella tutkittava fosforin lähde, esim. jokivedestä eristetty kiintoainenäyte (Kuva 1). Sekä levät että kiintoaine on suspendoitu liukokseen, jossa on kaikkia levien tarvitsemia ravinteita paitsi fosforia. Leväpuoli ja kiintoainepuoli on erotettu toisistaan suodatinkalvolla, joka

päästää lävitseen liuenneet aineet esim. ortofosfaatin, mutta estää levien ja kiintoaineen suoran kontaktin. Kiintoaineesta vapautuva fosfori kulkeutuu sekoituksen vuoksi leväpuolelle, jossa fosforinälkinnytetyt levät sitovat sen lähes välittömästi omaan kasvuunsa. Testisuspension ortofosfaattipitoisuus pysyy siten jatkuvasti erittäin matalana. Koska testimenetelmässä levien ainoa fosforinlähde on tutkittava näyte, voidaan potentiaalisesti leville käyttökelpoisen fosforin määrä ja vapautumisnopeus arvioida määrittämällä levien fosforipitoisuuden muutokset kokeen eri vaiheissa. Yksi levätesti kestää 2–4 viikkoa.

Tutkimusta varten otettiin näytteitä viidestä maatalouden kuormittamasta joesta ja kahdesta maatalouden kuormittamasta järvestä (taulukko 1). Paimionjoki (1096 km², 43 % peltoa, MQ=9,9 m³ s⁻¹) laskee Paimionlahteen, Lirinjoki (6 km², 22 % peltoa) Vihdin Kotojärveen ja Haltiajoki (125 km², 27 % peltoa, MQ=1,2 m³ s⁻¹), Litinjoki (36 km², 39 % peltoa, MQ=0,3 m³ s⁻¹) sekä Lanskinjoki (232 km², 37 % peltoa, MQ=2,2 m³ s⁻¹) Artjärvellä sijaitsevaan Villikkalanjärveen. Osasta jokivesinäytteitä kiintoaine erotettiin testejä varten erityyppisillä konsentroitimenetelmillä (taulukko 1). Noin puolet jokivesinäytteistä testattiin sellaisenaan ilman kiintoaineen erotusta.



Kuva 1. Levätestimenetelmässä käytetty levänkasvatusastia. 1=Leväpuoli, jossa fosforinälkinnytetyjä leviä, 2=kiintoainepuoli, jossa kiintoainenäyte suspendoituna ravintoliuokseen tai alkuperäinen vesinäyte, 3=suodatinkalvo, joka mahdollistaa liukoisten aineiden esim. ortofosfaatin vaihdon puolten välillä, mutta estää levien ja kiintoaineen suoran kontaktin.

Taulukko 1. Näytteiden kiintoaineen (SS), kiintoaineeseen sitoutuneen fosforin (PP), liukoisen reaktiivisen fosforin (DRP) ja liukoisen ei-reaktiivisen fosforin (DUP) pitoisuudet sekä kiintoaineen fosforisisältö (PPSS). Konsentroidintimenetelmät: N = ei konsentroidu, C = sentrifugoitu, MF = mikro-suodatettu, UF=ultra-suodatettu.

Näyte		SS mg L ⁻¹	PP µg L ⁻¹	DRP µg L ⁻¹	DUP µg L ⁻¹	PPSS ‰	Konsentroidin- menetelmä
Paimionjoki							
1	22.3.1988	60	80	50	0	1,33	C
2	28.4.1988	88	133	37	10	1,51	C
3	5.5.1988	350	..	40	9	..	C
4	6.1.1989	123	147	34	3	1,20	MF
6	4.4.1989	163	170	27	4	1,05	UF
7	18.4.1989	149	164	30	4	1,10	UF
8a	7.11.1989	211	259	59	1	1,23	N
8b	7.11.1989	203	261	55	2	1,29	UF
Lirinoja							
9	3.8.1988	353	336	87	2	0,95	UF
Haltiajoki							
10	20.3.1990	208	182	25	1	0,87	N
11	23.9.1990	385	364	56	8	0,94	N
12	18.11.1990	325	358	42	7	1,10	N
Litinoja							
13	22.3.1990	220	217	61	3	0,99	N
14	18.11.1990	246	248	69	14	1,01	N
Lanskinjoki							
15	8.2.1990	140	145	66	6	1,03	N
17	18.11.1990	342	358	57	7	1,05	N
Villikkalanjärvi (laskeutuva aines)							
18	18.10.1990	247	318	18	..	1,29	N
Lappajärvi (pohjasedimentti)							
19	22.05.1991	223	493	2,20	N

Levätestien mukaan jokivesinäytteiden kiintoaineeseen sitoutuneesta fosforista oli 0–13,2 % (keskimäärin 5,1 %) potentiaalisesti käyttökelpoista (taulukko 2). Suurin osa potentiaalisesti käyttökelpoisesta fosforista vapautui näytteistä ensimmäisen testivii-
kon aikana. Järvisedimenteissä potentiaalisesti käyttökelpoista fosforia oli 0–2,6 %.
Tässä tutkimuksessa saatu kiintoaineeseen sitoutuneen fosforin potentiaalinen
käyttökelpoisuus on huomattavasti pienempi kuin muissa alan tutkimuksissa on esitetty
(ks. Ekholm 1991).

Taulukko 2. Potentiaalisesti käyttökelpoinen fosfori arvioituna levätestillä (BAP). PP=kiintoaineeseen sitoutunut fosfori, SS=kiintoaine, D=vaihteluväli.

Näyte		BAP		
(rinnakkaisia)		% PP:sta	$\mu\text{g g}^{-1}$ SS	D ($\mu\text{g g}^{-1}$ SS)
Jokinäytteet				
1	(3)	13,2	177	17,1
2	(3)	7,6	87,1	22,6
3	(3)	6,1	59,9	29,5
4	(2)	1,1	14,0	11,0
6	(2)	2,1	23,8	19,8
7	(2)	0,0	0,2	0,4
8a	(2)	7,5	92,3	91,8
8b	(2)	6,7	76,1	13,3
9	(2)	0,9	10,1	17,4
10	(2)	0,0	0,0	0,0
11	(2)	7,4	69,6	29,1
12	(2)	6,8	74,7	33,9
13	(2)	5,7	56,4	14,0
14	(2)	9,0	90,8	0,7
15	(2)	1,0	10,2	20,4
17	(2)	7,8	81,4	13,9
Keskiarvo		5,1	56,5	
Järvinäytteet				
18	(2)	2,6	32,0	31,3
19	(2)	0,0	0,3	0,6
Keskiarvo		1,3	16,3	

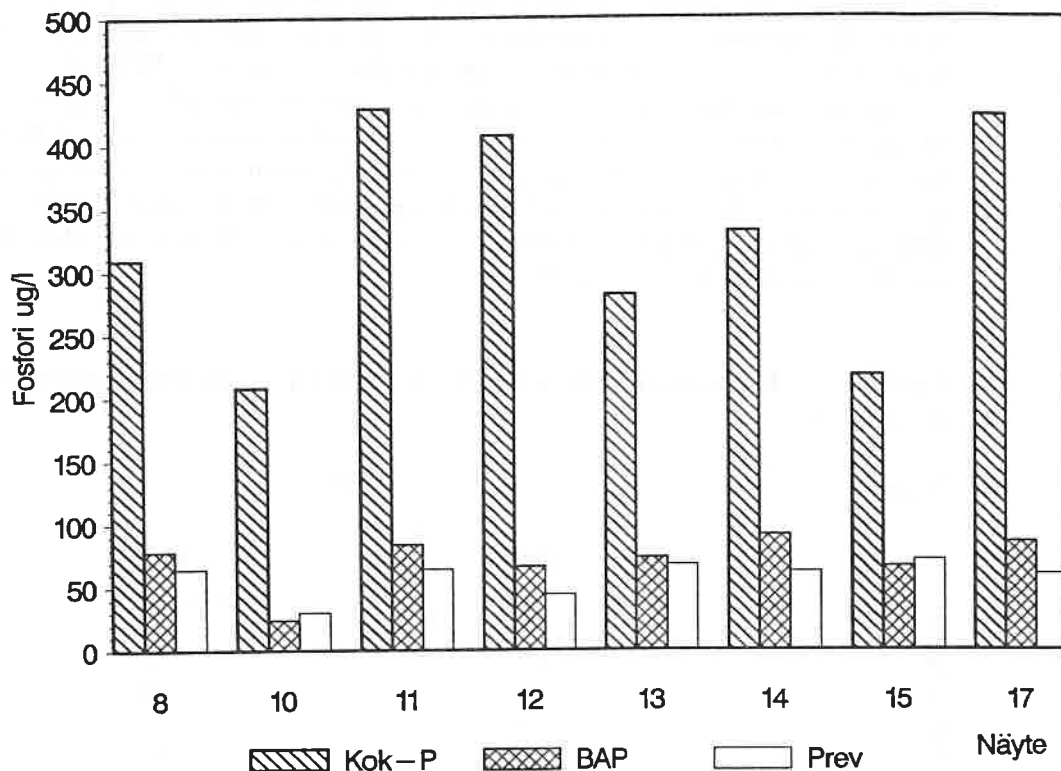
Fosforin todellinen potentiaalinen käyttökelpoisuus voi olla jonkin verran tässä esitettyä suurempi johtuen mm. seuraavista koeteknistä seikoista:

- Levätestit tehtiin pH 7:ssä. Tuotantokaudella pH saattaa maatalouden kuormittamisessa järvissä nousta aina pH 9:ään. pH:n nousun tiedetään lisäävän fosforin vapautumista (Hartikainen 1981).
- Levillä ei ollut menetelmässä suoraa kontaktia kiintoainehiukkasiin. Eräiden tutkijoiden (Williams ym. 1980, Hegemann ja Keenan 1985) mukaan levät pystyvät suorassa kontaktissa kiintoaineeseen vapauttamaan sellaisia fosforiyhdisteitä, jotka eivät vapaudu puhtaasti fysikaalis-kemiallisten reaktioiden seurauksena.
- Eri levälajien kyky käyttää hyväkseen erilaisia fosforiyhdisteitä vaihtelee. Levätesteissä käytettiin vain yhtä levälajia.

Yli puolet maatalouden kuormituksesta päättyy joko suoraan tai välillisesti rannikkoalueellemme (Pitkänen 1987). Levätesteissä käytetty ravintoliuos muistutti ionikoostumukseltaan järvivettä. Siten kiintoaineeseen sitoutuneen fosforin käyttökelpoisuus

poisuus voi murtovesiolosuhteissa jonkin verran poiketa tässä tutkimuksessa esitetystä käyttökelpoisuudesta.

Maatalouden kuormittamassa jokivesistössä kulkeutuvan kokonaisfosforin käyttökelpoisuus voidaan arvioida konsentroimatta testattujen vesinäytteiden perusteella. Kyseisissä näytteissä oli kokonaisfosforia $210\text{--}430\ \mu\text{g L}^{-1}$ ja liukoista reaktiivista fosforia $25\text{--}69\ \mu\text{g L}^{-1}$ (Kuva 2, taulukko 1). Testeissä levät sitoivat käytännöllisesti katsoen kaiken liukoisen reaktiivisen fosforin sekä pienen osan kiintoainefosforia, yhteensä $24\text{--}91\ \mu\text{g P L}^{-1}$ (Kuva 2). Siten näytteiden kokonaisfosforista keskimäärin 22 % (11,5–30,4 %) oli leville käyttökelpoista.



Kuva 2. Konsentroimatta testattujen näytteiden kokonaisfosforipitoisuus (Kok-P) sekä käyttökelpoisen fosforin määrä levätestillä (BAP) ja kemiallisella menetelmällä (Prev) arvioituna.

Kemiallinen menetelmä

Levätesteillä saadaan luotettavin kuva fosforin potentiaalisesta käyttökelpoisuudesta. Levätestit ovat kuitenkin varsin työläitä ja kalliita. Siksi on pyritty kehittämään erilaisia kemiallisia menetelmiä, jotka korvaisivat rutiinitutkimuksissa levätestit. Tässä tutkimuksessa testattiin Hollannissa maaperänäytteitä varten kehitettyä kemiallista menetelmää (van der Zee 1987). Sen peruseriaate on sama kuin levätestissäkin. Levien sijasta vapautunut ortofosfaatti vain sidotaan kiintoainesuspensioon asetettuun suodatinpaperiliuskaan, joka on päällystetty rautahydroksidilla. 18 tunnin inkuboinnin jälkeen rautahydroksidin sitoma fosfori määritetään.

Kemiallinen menetelmä uutti yleensä vähemmän fosforia kuin levätestimenetelmä (Kuva 2, ks. myös Ekholm ym. 1991). Konsentroiduilla kiintoainenäytteillä oli levätestin ja kemiallisen menetelmän antamien tulosten välinen korrelaatio vähäinen

tosin tulostaso oli samansuuntainen. Konsentroiduilla näytteillä menetelmien antamien tulosten välinen korrelaatio oli parempi, sillä sekä levät että rautahydroksidi sitoivat tehokkaasti näytteessä olleen liukoisen reaktiivisen fosforin (Kuva 2).

Potentiaalisesti käyttökelpoisen fosforin vapautuminen vesistössä

Potentiaalisesti käyttökelpoinen fosfori vapautuu leville käyttökelpoiseen muotoon lähinnä kemiallisten desorptioreaktioiden seurauksena. Se missä määrin fosforin desorptiota voi vesistössä tapahtua riippuu suuresti vesistössä vallitsevista kemiallisista ominaisuuksista, etenkin ortofosfaattipitoisuudesta sekä pH:sta. Fosfori–isotermeillä voidaan tutkia millaisissa olosuhteissa fosforin desorptio ylipäättään on mahdollista. Fosfori–isotermien perusteella määritetty EPC–arvo (equilibrium phosphate concentration) on se ortofosfaattipitoisuus, jossa kiintoainenäyte ei vapauta muttei myöskään sido fosforia. Jos vesistön ortofosfaattipitoisuus on korkeampi kuin EPC, ei kiintoaineesta vapaudu fosforia. Mikäli vesistön ortofosfaattipitoisuus taas on pienempi kuin EPC, kiintoainefosforia vapautuu veteen. Tässä tutkimuksessa EPC–arvo määritettiin kaikille konsentroiduille kiintoainenäytteille (taulukko 3). Määritykset tehtiin sekä pH 7:ssä että pH 9:ssä.

Taulukko 3. Kiintoainenäytteiden EPC–arvot ($\mu\text{g L}^{-1}$) laskettuna fosfori–isotermeistä ($y=ax^b-c$).

Näyte	EPC	
	pH 7	pH 9
2	75	..
3	42	151
4	0	8
6	3	25
7	3	22
9	8	47
Keskiarvo	22	50

Suurin osa maatalouden kuormituksesta päätyy järviin loka–huhtikuussa. Tänä kautena maatalouden kuormittamissa järvissä ortofosfaattipitoisuus on suhteellisen korkea ($20\text{--}30 \mu\text{g L}^{-1}$) ja pH noin 7. Koska ortofosfaattipitoisuus on korkeampi kuin useimmat pH 7:ssä määritetyistä EPC–arvoista (taulukko 3), voidaan olettaa että kuormitusaikana ei järvissä kiintoainefosforia vapaudu leville käyttökelpoiseen muotoon. Jäidenlähdon jälkeen levät kuluttavat kuitenkin nopeasti lähes kaiken ortofosfaatin omaan kasvuunsa. Myös pH saattaa nousta jopa tasolle pH 9. Koska järven ortofosfaattipitoisuus on tällöin pienempi kuin EPC–arvot, vapautuu kiintoaineesta fosforia, enimmillään kuitenkin potentiaalisesti käyttökelpoisen fosforin verran. Suuri osa kiintoainehiukkasista, jotka ovat päätyneet vesistöön aina edellisvuoden syksystä lähtien on tosin jo ehtinyt laskeutua vesistön pohjalle ennen levätuotannon kasvua. Laskeutuneisiin hiukkasiin sitoutunut fosfori ei välttämättä kuitenkaan ole inaktiivista vaan voi tulla levien käyttöön erilaisten prosessien välityksellä (ks. Knuuttila 1992).

Johtopäätökset

Maatalouden kokonaisfosforikuormituksen on arvioitu olevan 2000–4000 t a⁻¹ (Rekolainen 1989). Tästä noin 25 % on liukoista reaktiivista fosforia (Pietiläinen ja Rekolainen 1992). Olettaen, että 1) maatalouden vuotuinen kokonaisfosforikuormitus on 3000 t a⁻¹, 2) 75 % maatalouden kokonaisfosforikuormituksesta on kiintoaineeseen sitoutunutta fosforia, 3) 5 % kiintoaineeseen sitoutuneesta fosforista on leville käyttökelpoista, ja että 4) liukoinen reaktiivinen fosfori on leville täysin käyttökelpoista päädytään siihen, että maatalouden leville käyttökelpoinen fosforikuormitus on 860 t a⁻¹ eli 29 % maatalouden kokonaisfosforikuormituksesta.

Vuonna 1990 olivat yhdyskuntien, teollisuuden ja kalankasvatuksen vesistöihin kohdistama kokonaisfosforikuormitus seuraava:

	P t a ⁻¹
Yhdyskunnat	460
Teollisuus	700
Kalankasvatus	250

(Vesi- ja ympäristöhallitus 1991).

Näiden päästölähteiden kokonaisfosforikuormituksen käyttökelpoisuus tunnetaan melko huonosti. Yhdyskuntien aiheuttamasta fosforikuormituksesta noin neljännes on liukoista fosforia. Kiintoainefosforin käyttökelpoisuutta leville ei Suomessa ole tutkittu, mutta ulkomaisten tutkimusten mukaan käyttökelpoisuus vaihtelee välillä 55–95 % (ks. Ekholm 1991). Teollisuuden kuormituksesta yli 90 % muodostuu massa- ja paperiteollisuuden kuormituksesta. Näiden laitosten fosforikuormituksesta yli puolet on liukoista fosforia, ja kiintoainefosforistakin suuri osa voi vapautua liukoiseen muotoon. Tämän liukoisen fosforin käyttökelpoisuutta leville ei tosin tiedetä (Maarit Priha, suullinen tiedonanto). Kalankasvatuksen fosforipäästöistä valtaosa on leville käyttökelpoista.

Vaikka muiden merkittävien päästölähteiden fosforikuormitus oletettaisiin täysin leville käyttökelpoiseksi (yliarvio), on maatalous silti vesistöjen suurin yksittäinen leville käyttökelpoisen fosforin lähde. Jo maataloudesta aiheutuva liukoisen reaktiivisen fosforin keskimääräinen kuormitus (750 t a⁻¹) on suurempi kuin mistään muusta yksittäisestä päästölähteestä tuleva kokonaisfosforikuormitus. Suunniteltaessa maatalouden fosforikuormituksen vähentämistoimia on siten kiinnitettävä erityistä huomiota liukoiseen, vesistöjen kannalta haitallisimpaan fosforifraktioon.

Kirjallisuus

- Boström, B., G. Persson & B. Broberg, 1988. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. *Hydrobiol.* 170:133–155.
- DePinto, J.V., T.C. Young & S.C. Martin, 1981. Algal-available phosphorus in suspended sediments from Lower Great Lakes tributaries. *J. Great Lakes Res.* 7:311–325.
- Ekholm, P., 1991. Fosforin biologiska tillgänglighet. Svendsen, L. M. & Kronvagn, B. (eds.). *Phosphorus in the Nordic Countries. Methods, bioavailability, effects and measures.*
- Ekholm, P. Bioavailability of phosphorus in agriculturally loaded rivers in Southern Finland. Manuscript.
- Ekholm, P., M. Yli-Halla & P. Kylmälä, 1991. Availability of phosphorus in suspended sediments estimated by chemical extraction and bioassay. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 24:2994–2998.
- Hartikainen, H., 1981. Effect of decreasing acidity on the extractability of inorganic soil phosphorus. *J. Scient. Agric. Soc. Finl.* 53:16–26.
- Hegemann, D.A. & J.D. Keenan, 1985. Measurement of watershed phosphorus: a review. *Toxicological and Environmental Chemistry* 9:265–289.
- Knuuttila, S., K. Kallio & S. Salo, 1992. Ravinnetaset ja rehevöityminen maatalouden kuormittamisissa järvissä. Rekolainen, S. & Kauppi, L. (toim.). *Maatalous ja vesien kuormitus. Yhteistutkimusprojektin tutkimusraportit. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja* 359.
- Pietiläinen, O.-P. & S. Rekolainen, 1991. Dissolved reactive and total phosphorus load from agricultural and forested basins to surface waters in Finland. *Aqua Fennica* (in press).
- Pitkänen, H., 1987. Joet rannikkovesien ravinnekuormittajana Suomessa. Lisensiaattityö, Helsingin Yliopisto, Limnologian laitos. 33 p.
- Rekolainen, S., 1989. Phosphorus and nitrogen load from forest and agricultural areas in Finland. *Aqua Fennica* 19:95–107.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., L.G.J. Fokkink & W.H. van der Riemsdijk, 1987. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:599–604.
- Williams, J.D.H., H. Shear & R.L. Thomas, 1980. Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes. *Limnol. Oceanogr.* 25:1–11.