

Metsätehon raportti 162
22.12.2003

**Puu- ja turvetuhkien vaikutus maaperään,
metsäkasvillisuuden alkuainepitoisuuksiin
ja puuston kasvuun**

Mikko Moilanen
Jorma Issakainen

Puu- ja turvetuhkien vaikutus maaperään, metsäkasvillisuuden alkuainepitoisuuksiin ja puuston kasvuun

**Mikko Moilanen
Jorma Issakainen**

Metsätehon raportti 162
22.12.2003

Konsortiohanke: Energia-alan Keskusliitto FINERGY, Metsäliitto
Osuuskunta, Metsäteollisuus ry, Stora Enso Oyj,
UPM-Kymmene Oyj, Vapo Timber Oy

Kirjoittajien
yhteystiedot: Metsäntutkimuslaitos
Muhoksen tutkimusasema
Kirkkosaarentie
91500 Muhos
Puhelin: Mikko Moilanen 010 211 3743
Jorma Issakainen 010 211 3745

Asiasanat: tuhkalannoitus, ravinteet, raskasmetallit,
puuston kasvu

© Metsäteho Oy

Helsinki 2004

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	4
1 TAUSTA JA TAVOITTEET	6
2 AINEISTO JA MENETELMÄT	9
2.1 Kenttäkokeet	9
2.1.1 Uudet tuhkalannoituskokeet	9
2.1.2 Vanhat tuhkalannoituskokeet.....	15
2.2 Aineiston keruu	14
2.2.1 Puustomittaukset.....	15
2.2.2 Maa- ja neulasnäytteet	16
2.2.3 Metsäkasvillisuusnäytteet	16
2.3 Laboratorioanalyysit ja aineiston käsittely	19
3 TULOKSET	20
3.1 Muutokset suopuuston kasvussa	20
3.1.1 Kasvureaktion riippuvuus kasvupaikasta ja tuhkalaadusta.	20
3.1.2 Puutuhkan ja PK-lannoksen vaikutuserot.....	22
3.1.3 Tuhka-annostuksen vaikutus puuston kasvureaktioon	23
3.2 Muutokset maan happamuudessa ja alkuainepitoisuuksissa.....	24
3.3 Muutokset metsäkasvillisuuden alkuainepitoisuuksissa	29
3.3.1 Alumiini (Al)	29
3.3.2 Boori (B).....	31
3.3.3 Kalsium (Ca).....	33
3.3.4 Kadmium (Cd).....	35
3.3.5 Koboltti (Co).....	42
3.3.6 Kromi (Cr)	43
3.3.7 Kupari (Cu).....	45
3.3.8 Rauta (Fe)	48
3.3.9 Kalium (K).....	49
3.3.10 Magnesium (Mg)	52
3.3.11 Mangaani (Mn)	53
3.3.12 Molybdeeni (Mo).....	56
3.3.13 Typpi (N)	57
3.3.14 Natrium (Na).....	58
3.3.15 Nikkeli (Ni).....	59
3.3.16 Fosfori (P).....	61
3.3.17 Lyijy (Pb).....	64
3.3.18 Rikki (S).....	66
3.3.19 Titaani (Ti).....	67
3.3.20 Vanadiini (V).....	69
3.3.21 Sinkki (Zn).....	70
4 TULOSTEN TARKASTELU	73
4.1 Puusto kasvu	73
4.2 Maaperän alkuainekoostumus.....	73
4.3 Kasvillisuuden alkuainekoostumus.....	76
KIRJALLISUUS	82

TIIVISTELMÄ

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää puutuhkan vaikutusta maan ravinne- ja raskasmetallipitoisuuksiin, puuston ravinnetilaan ja kasvuun sekä puu- ja turvetuhkan vaikutusta metsäkasvillisuuden alkuainepitoisuuksiin. Aineisto kerättiin 30:lta Metlan vuosina 1946 – 1998 perustamilta tuhkalannoituskokeelta, joista 20 tutkimusmetsikköä sijaitsi suo-ojitusalueilla, 5 metsikköä metsitetyllä suopellolla ja 5 metsikköä kangasmaalla. Kokeissa käytetyt puutuhka-annokset vaihtelivat välillä 0,5 – 100 t/ha ja turvetuhka-annokset välillä 5 – 100 t/ha. Useimmissa tapauksissa tuhka oli pölymäistä irtotuhkaa, neljällä kokeella mukana olivat myös itsekovetettu ja rakeistettu puutuhka.

Maan pintakerroksen (25 cm) alkuainepitoisuudet ja happamuus määritettiin yhdeltä kangasmaan ja kahdelta suokokeelta. Puutuhkan vaikutus suopuuston pituuskasvuun selvitettiin kahdessa metsikössä ja tilavuuskasvuun 10 metsikössä. Kaikkiaan 30 tutkimusmetsiköstä kerätyistä puu- ja pensaskerroksen kasvinäytteistä analysoitiin ravinne- ja raskasmetallipitoisuudet 20 alkuaineesta.

Puu- ja pensaskerroksesta näytteet otettiin seuraavista kasvilajeista: mänty (*Pinus sylvestris*), hieskoivu (*Betula pubescens*), haapa (*Populus tremula*), pihlaja (*Sorbus aucuparia*), harmaaleppä (*Alnus incana*), paatsama (*Rhamnus frangula*), paju (*Salix* sp.), kataja (*Juniperus communis*) ja vadelma (*Rubus idaeus*). Kenttäkerroksen kasvilajeja olivat puolukka (*Vaccinium vitis-idaea*), mustikka (*Vaccinium myrtillus*), hilla (*Rubus chamaemorus*), mesiangervo (*Filipendula ulmaria*), vaivaiskoivu (*Betula nana*), maitohorsma (*Chamaenerion angustifolium*), kangasrousku (*Lactarius rufus*), kangastatti (*Suillus variegatus*) ja mesisieni (*Armillaria mellea*). Kasvinäytteitä kertyi kaikkiaan 1116 kpl.

Maan pintakerroksen alkuainemäärät moninkertaistuivat puutuhkalannoituksen seurauksena ja happamuus alentui 1 - 3 pH-yksikköä. Vaikutus rajoittui lähinnä maan pintaosaan (10 cm:n kerros). Helppoliukoiset alkuaineet kuten kalsium, kalium ja natrium olivat huuhtoutuneet maassa 20 – 30 cm:n syvyyteen.

Tulosten mukaan puutuhka soveltuu suomänniköiden ravinnetalousohjelmien hoitoon fosforin ja kaliumin puutosalueilla. Puutuhka lisäsi suomännikön kasvua toisesta levityksen jälkeisestä kasvukaudesta alkaen. Puiden ravinnetilan parantuminen näkyi neulasten kohonneina fosfori- ja kaliumpitoisuuksina sekä neulasmassan ja neulasvuosikertojen lisääntymisenä. Puuston kasvureaktio oli tuhkaa saaneilla puilla voimakkaampi kuin Suometsien PK-lannoksella, kun levityksestä oli kulunut enemmän kuin 15 vuotta.

Puutuhkan vaikutus suopuuston pituus- ja tilavuuskasvuun oli sitä suurempi, mitä enemmän turve sisälsi typpeä, eli mitä viljavampi kasvupaikka oli. Jo verraten pienillä fosforiannoksilla (25 – 30 kg/ha) saatiin aikaan ravinnetilan kohentuminen ja merkittävä parantuminen puuston kasvussa vähintään 20 vuoden ajaksi. Suurilla tuhkamäärillä vaikutusaikaa voitaneen jatkaa, mutta lannoituksen kannattavuutta ja mahdollisia ympäristövaikutuksia (huuhtoutuminen) ajatellen se ei ole mielekäästä.

Puutuhka kohotti mustikan ja puolukan ravinnepitoisuuksia, metallipitoisuudet (Al, Cu, Mn ja Ni) puolestaan alentuivat. Cd-arvot jäivät useimmissa tapauksissa alle määrittäjärajan. Yhdessä suokokeessa hillan marjojen Cd-pitoisuus oli puutuhka-aloilla merkittävästi korkeampi kuin vertailu-aloilla, yhdessä kangaskokeessa puutuhka taas alensi puolukan marjojen Cd-pitoisuutta.

Sienten suhteellisen korkeat metallipitoisuudet verrattuna marjoihin todettiin myös tämän tutkimuksen kangasrousku- ja kangastattiaineistossa, mutta selvää metallien rikastumista tuhka-aloilla ei havaittu. Kun puutuhkalevityksestä oli kulunut 3 – 4 vuotta, kangasrouskun Al- ja Ti-pitoisuudet olivat kuitenkin nousseet, samoin kangastatin Co, Cr- ja Mn-pitoisuudet. Kangasrouskun Fe- ja Zn-pitoisuudet olivat taas laskeneet.

Monen tutkitun kasvilajin kadmiumpitoisuudet jäivät määrittäjärajan alapuolelle (mm. kataja, mustikan ja puolukan lehdet, maitohorsman lehdet). Tutkituista kasvilajeista eniten kadmiumia sisälsivät pajun lehdet (0,20 – 1,45 mg/kg). Tuhka-aloilla kasvaneissa pajuissa Cd-pitoisuus oli keskimäärin kohonnut tutkimusjakson aikana, joillakin kokeilla myös tilastollisesti merkittävästi. Pajun lehdissä näkyi viitteitä muidenkin metallien (V, Zn, Cu) kertymisestä. Myös ravinnepitoisuudet (Ca, P, K, B) kohosivat pajun lehdisissä. Vanhoilla kokeilla puutuhkan vaikutus näkyi vaivaiskoivun ja hieskoivun lehtien lievästi kohonneina Cd-pitoisuuksina.

Männyn neulasten ja uusien versojen ravinnepitoisuudet (Ca, P, K, B) kohosivat puutuhkan vaikutuksesta. Raskasmetalleista Ni- ja Mn-arvot yleensä alentuivat tuhka-alojen männnyissä, samoin Zn- ja Ti-pitoisuudet männyn versoissa. Sen sijaan Al-pitoisuus kohosi versoissa ja neulasissa, kun lannoitteena käytettiin keskimääräistä enemmän alumiinia sisältänyttä puutuhkaa. Myös Cd-pitoisuus oli männyn neulasissa ja versoissa vertailua korkeammalla tasolla, kun puutuhkan levityksestä oli kulunut aikaa 2 - 3 vuotta. Seuraavan kahden vuoden kuluessa vaikutus oli hävinnyt, ja vanhemmilla kokeilla (levityksestä 7 – 17 vuotta) männyn Cd-pitoisuus oli tuhka-aloilla lannoittamatonta vertailua alemmalla tasolla. Yhdellä suokokeella Cd-määrittäjä tehtiin myös hieskoivun mahlasta, kun tuhkan (puun pölytuhka 15 t/ha) oli kulunut kaksi vuotta. Cd-pitoisuus oli tuhka-alalla lähes sama (1,74 µg/l) kuin vertailualalla (1,71 µg/l).

Turvetuhkalannoituksen vaikutuksia voitiin seurata vain kahdella kangaskokeella (levityksestä 2 – 4 vuotta) ja yhdellä suokokeella (levityksestä 8 vuotta). Turvetuhka kohotti hieskoivun, maitohorsman ja puolukan fosforipitoisuutta ja hieskoivun booripitoisuutta. Puolukan marjojen molybdeenipitoisuus oli turvetuhka-aloilla myös kohonnut neljän vuoden kuluttua levityksestä. Sen sijaan maitohorsman Mn-, Cu- ja Fe-pitoisuudet, puolukan Cd-pitoisuus ja hieskoivun Al-pitoisuus alenivat turvetuhkan vaikutuksesta.

Tuhkalannoitus kohotti metsäkasvillisuuden ravinnepitoisuuksia ja ensimmäisinä vuosina (2 – 5 vuotta) joissain tapauksissa myös hivenravinne- ja raskasmetallipitoisuuksia. Tulokset kuitenkin vaihtelivat alkuaineesta ja kasvilajista riippuen – pitkällä aikavälillä tuhkan sisältämät raskasmetallit näyttivät sitoutuneen maaperään ja siirtyvät kasvillisuuteen, marjoihin tai

sieniin vain rajoitetusti. Monessa tapauksessa tuhka näytti alentavan kasvien metallipitoisuuksia. Joillakin kasvilajeilla (paju, vaivaiskoivu ja hieskoivu) voi lehtien kadmiumpitoisuuden kohoaminen kuitenkin olla pitkäaikaista. Havaituista muutoksista huolimatta raskasmetallien pitoisuudet tuhka-alojen kasvillisuudessa eivät poikenneet tässä tutkimuksessa olennaisesti niistä vaihtelurajoista, joita Suomessa tehdyissä selvityksissä on aiemmin esitetty.

1 TAUSTA JA TAVOITTEET

Ravinteiden kierto metsäekosysteemissä on eräs kestävän metsätalouden peruseriaatteita. Metsikön sisäisen ravinnekierron ja ravinnetasapainon lisäksi kestävyyyteen kuuluu myös vaatimus metsiköstä puukorjuun mukana poistuneiden ravinteiden palauttamisesta takaisin metsään.

Suomen lämpö- ja sähkövoimaloissa sekä metsäteollisuuslaitoksissa syntyy vuosittain sivutuotteena puu- ja turveperäistä tuhkaa yli 200 000 tonnia (Korpilahti ym. 1999). Jäteaineina tuhka päätyy suurelta osin kaatopaikoille tai läjitysalueille. Tuhkat – etenkin puutuhka – sisältävät kuitenkin tyypeä lukuun ottamatta huomattavia määriä pää- ja hivenravinteita, joita metsäkasvillisuus puusto mukaan lukien voi hyödyntää (esim. Silfverberg 1996). Tuhkaa suositellaan käytettäväksi lannoitteena erityisesti paksuturpeisilla metsäojitusalueilla, joilla ravinnepuutokset tai ravinteiden epätasapainotilat ovat varsin yleisiä (Hyvän metsänhoidon suositukset 2001).

Puutuhkan on jo kauan tiedetty parantavan suopuuston kasvuedellytyksiä (Lukkala 1951, Silfverberg & Huikari 1985). Tuhka alentaa maaperän happamuutta ja korjaa ravinnepuutoksia, minkä seurauksena puuston kasvu voimistuu (mm. Moilanen & Issakainen 2000). Vaikutus maaperän happamuuteen ja puuston ravinnetalouteen on voimakas suokasvupaikoilla, joissa luontainen typpitaso on korkea (Karsisto 1979, Silfverberg & Huikari 1985, Silfverberg & Hotanen 1989, Ferm ym. 1992, Silfverberg 1996, Issakainen & Moilanen 2000, Moilanen ym. 2002). Puun tuhka vähentää maaperän happamuutta pitkäaikaisesti kohottaen pH-arvoa jopa 2 – 3 yksikköä (mm. Silfverberg & Hotanen 1989), lisää maahengitystä (CO₂-tuotto) (Silvola ym. 1985, Martikainen ym. 1994, Moilanen ym. 2002), lisää mikrobimääriä, bakteerien kasvua ja selluloosan hajoamista (Huikari 1953, Karsisto 1979) ja vilkastuttaa typen mineralisaatiota (Karsisto 1979, Kaunisto 1983, Weber ym. 1985, Moilanen ym. 2002).

Turvemaiden ojitusalueiden nuoriin männiköihin tehdyt tuhkalannoituskoeket ovat osoittaneet, että suopuustojen kasvunlisäys lannoittamattomaan verrattuna on monessa tapauksessa ollut 2 - 4 m³/ha/v. Puutuhkan pitkävaikutteisuudesta soilla on olemassa runsaasti tutkimustuloksia (Silfverberg & Huikari 1985, Silfverberg 1996, Moilanen ym. 2002). Tuhkan suopuiden kasvua ja ravinnetaloutta parantava vaikutus on kestänyt jopa yli 50 vuotta (Moilanen & Issakainen 2000, Moilanen ym. 2002). Kertalannoituksella on voitu saavuttaa yli 100 m³:n kasvunlisäyksiä hehtaarilla, mikä on merkinnyt tuhkalannoituksen olevan tietyissä oloissa myös taloudellisesti kannattava toimenpide (Silfverberg & Huikari 1985, Silfverberg & Issakainen 1996, Lauhanen ym. 1997, Moilanen ym. 2002). Mitä enemmän tuhkaa oli annet-

tu, sen suurempi runkopuun kokonaistuotos on yleensä ollut (Silfverberg & Huikari 1985, Moilanen & Issakainen 2000). Männyn lannoitusreaktion voimakkuuden on havaittu olevan yhteydessä turpeen typpipitoisuuteen ja sitä kautta kasvupaikan viljavuuteen: reaktio on sitä nopeampi ja pitkäaikaisempi mitä runsastyppisempi kohde on kyseessä (Silfverberg & Huikari 1985, Silfverberg & Issakainen 1987). Toisaalta ylisuurilla tuhka-annoksilla ei ole aina voitu voimistaa nuorten suomänniköiden pituuskasvua (Silfverberg & Issakainen 2001).

Myös turvetuhkan tiedetään lisäävän puuston kasvua ojitusalueilla (kuva 12), mutta sen soveltuvuutta metsänlannoitteena heikentää se, että se sisältää fosforia lukuun ottamatta niukasti muita ravinteita verrattuna puutuhkaan (Issakainen ym. 1994). Etenkin kaliumia turvetuhkassa on niukasti

Niukkatyppisillä soilla tuhkan maaperä- ja puustovaikutukset ovat hitaampia ja puuston kasvunlisäykset vähäisempiä kuin runsastyppisillä soilla (mm. Silfverberg & Huikari 1985). Kangasmaiden tuhkalannoituskokeet ovat puolestaan osoittaneet, että vaikka tuhka vähentää maaperän happamuutta (esim. Saarsalmi ym. 2001), niin puuston kasvu pysyy ennallaan ja voi jopa heikentyä typen saatavuuden heikentyessä entisestään tuhkalävityksen jälkeen (Levula 1991, Eriksson & Börjesson 1991, Sikström 1992, Moilanen & Issakainen 2000). Kangasmailla tuhkan käyttöä on perusteltu sillä, että tuhalla voitaisiin ehkäistä maaperän happamoitumista hapansadelaskeuma-alueilla ja korjata kokopuukorjuun mukana poistuneet ravinteet karuilla kasvupaikoilla (Jacobson ym. 2000).

Lämpövoimaloiden ja metsäteollisuuden energialaitosten tuhkien ravinnekoostumus on osoittautunut hyvin vaihtelevaksi (Silfverberg 1996, Moilanen & Issakainen 2000). Puu- ja turvetuhkien alkuainekoostumus vaihtelee riippuen poltettavasta materiaalista, polttotekniikasta ja varastoimismenetelmistä (Etiégne & Campbell 1991, Olanders & Steenari 1995, Steenari & Lindqvist 1999). Kasviravinteiden ohessa puu- ja turvetuhkat sisältävät vaihtelevina pitoisuuksina myös kasveille tarpeettomia tai haitallisia raskasmetalleja (As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, V, Zn). Tuhkan metallikoostumus riippuu mm. polttotekniikasta: lentotuhkien Zn-, Pb- ja Cd-pitoisuudet ovat monikertaisia pohjatuhkiin verrattuna (esim. Sander 1997). Eläville organismeille haitallisimpia raskasmetalleja ovat kadmium, arseeni, kromi, lyijy, elohopea, nikkeli ja vanadiini. Maaperässä ne ovat normaalipitoisuuksina esiintyessään yleensä tiukasti sitoutuneina ja kulkeutuvat kasvillisuuteen vain maaperän happamuuden lisääntyessä. Puutuhkan metallipitoisuuteen vaikuttavat sekin, onko metsikkö kasvanut teollisuusalueiden vaikutuspiirissä runsaiden laskeumien alueella ja se, millainen on kasvupaikan luontainen viljavuus ja happamuus. Happamalla karuilla mailla kasvava puusto sitoo etenkin mangaania maaperästä enemmän kuin viljavammalla kasvu-alueella.

Tuhkalannoituksen seurauksena maaperän hivenravinne- ja raskasmetallipitoisuuksien on todettu nousevan olennaisesti (esim. Bramryd 1985, Bramryd & Fransman 1991) ja näin muodostavan mahdollisen ympäristöriskin. Etenkin kadmiumin pelätään akkumuloituvan mm. sieniin ja marjoihin tai met-

säeläinten ravintokasveihin ja sitä kautta luovan ravintoketjussa potentiaali-
sen terveysriskin myös ihmisille.

Metalleja ja raskasmetalleja leviää ympäristöön ihmistoiminnan seuraukse-
na liikenteestä, teollisuudesta, energian tuotannosta ja maataloudesta. Monet
raskasmetalleista ovat eläville organismeille välttämättömiä hivenravinteita
pieninä pitoisuuksina, mutta suurempina annoksina ne muuttuvat ympäris-
tömyrkyiksi. Kadmiumilla, elohopealla ja lyijyllä ei kuitenkaan tiedetä ole-
van mitään biologista tehtävää. Metsäekosysteemin häiriöttömän toiminnan
kannalta on tärkeää, että maaperän raskasmetallipitoisuudet pysyvät alhaisi-
na. Tiedetään, että esimerkiksi kupari ja sinkki heikentävät typen minerali-
saatiota, jos niiden pitoisuus maassa on kohonnut 2 – 10-kertaisesti.

Tuhkan tiedetään kohottavan marjojen ja sienten ravinnepitoisuuksia, mutta
raskasmetallipitoisuuksien muutokset ovat tähänastisissa tutkimuksissa jää-
neet vähäisiksi (Silfverberg & Issakainen 1991, Levula ym. 2000, Moilanen
& Issakainen 2000), eivätkä ole ylittäneet Suomessa elintarvikkeille asetet-
tuja metallipitoisuuksien enimmäisylärajoja. Moilasan ja Issakaisen (2000)
selvityksessä tuhka ei vaikuttanut merkittävästi lyhyellä (2 kk – 1 vuosi) ei-
kä pitemmälläkään (5 – 50 vuotta) aikavälillä merkittävästi marjojen tai
sienten raskasmetallipitoisuuksiin. Tosin heti levityksen jälkeisenä kesäkau-
tena esiintyi tuhka-alojen marjoissa ja sienissä kohonneita As-, Ti - ja Cr-
pitoisuuksia. Pitemmällä aikavälillä tuhka näytti alentaneen hillan marjojen
kadmiumpitoisuutta.

Sienet ovat tunnetusti eliöryhmä, joka pystyy rikastamaan monia metalleja
tavanomaista enemmän. Pitkäaikaisia tuhkan aiheuttamia muutoksia ei sien-
ten alkuainepitoisuuksissa kuitenkaan ole havaittu. Joissakin tapauksissa
raskasmetallipitoisuudet näyttivät lievästi kohonneen, joissain taas laske-
neen (Moilanen & Issakainen 2000). Lodeniuksen ym. (2002) tutkimuksessa
tuhka näytti kohottaneen 1 – 2 vuoden aikana sienten Cd-pitoisuutta yhdek-
sällä sienilajilla kymmenestä tutkitusta lajista, joskin ero lannoittamatto-
maan vertailuun oli tilastollinen vain yhdellä lajilla.

Kasvien metallienotto ja –sietokyky on paljolti riippuvainen kasvilajista.
Metalleja ”suosiviin” kasvilajeihin kuuluvat mm. pajut ja poppelit. Tuhka-
lannoituksen on havaittu kohottaneen pajukasvien raskasmetallipitoisuuksia
(Bramryd 1985, Nilsson & Eriksson 1998).

Tuhkan sisältämien raskasmetallien liukoisuudesta ja siirtymisestä maanes-
teeseen ja edelleen kasvillisuuteen on tietoa riittämättömästi. Etenkin kad-
miumin mahdollisista haittavaikutuksista on oltu viime aikoina huolestuneita
(Pasanen ym. 2001). Tuhkan kalkitusvaikutuksen – jonka tiedetään sito-
van metalleja tiukasti maaperään – pitkällä aikavälillä asteittain heikentyes-
sä on ajateltavissa, että metallit muuttuvat liukoiseen muotoon ja siirtyvät
kasvillisuuden käyttöön. Riittävän pitkältä ajanjaksolta ei tutkimusaineistoja
ole kuitenkaan käytettävissä – vanhimmillakin yli 50-vuotiailla tuhkakokeil-
la tuhka edelleen vaikuttaa maaperän happamuutta alentavasti (Moilanen
ym. 2002).

Tämä tutkimus liittyy metsäteollisuusyritysten aloitteesta vuonna 1997 käynnistettyyn Metsäteho Oy:n koordinoimaan tutkimuskokonaisuuteen, jonka tavoitteena oli luoda edellytyksiä tuhkan laajamittaiselle metsäkäytölle.

Tutkimuksen tarkoituksena oli

1. selvittää puutuhkan maaperävaikutuksia (alkuainepitoisuudet ja -määrät, happamuus)
2. selvittää puu- ja turvetuhkan vaikutusta metsäkasvillisuuden (kenttäkerros, pensaskerros, puusto) ravinne- ja alkuainepitoisuuksiin
3. tarkastella eri tavoin esikäsiteltyjen puutuhkien (itsekovetus, rakeistus) välisiä eroja suopuuston kasvureaktiossa tuhkalannoitusta seuranneella ensimmäisellä 5-vuotisjaksolla
4. laatia yhteenveto puutuhkan pitkäaikaisvaikutuksista puuston kehitykseen käytettäessä nykysuosituksen mukaisia tai ”ylisuuria” ravinneannoksia.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

2.1 Kenttäkokeet

Mittaus- ja näyteaineisto kerättiin Metsäntutkimuslaitoksen perustamilta ja ylläpitämillä eri-ikäisiltä tuhkalannoituskokeilta Keski- ja Pohjois-Pohjanmaalta sekä Etelä- ja Länsi-Lapista. Kasvi- ja maaperänäytteitä kerättiin kaikkiaan 30 tuhkalannoitetusta metsiköstä, joista 20 sijaitsi ojitetulla turvemaalla, 5 metsitetyllä suopellolla ja 5 kangasmaalla. ”Uusilla” kokeilla tuhkan levityksestä oli kulunut 2 – 5 vuotta, ”vanhoilla” kokeilla 7 – 52 vuotta.

2.1.1 Uudet tuhkalannoituskokeet

Vuosina 1997 perustetuilla neljällä tuhkalannoituskokeella selvitettiin puu- ja turvetuhkien lyhyen aikavälin vaikutuksia maaperään, puustoon ja kasvillisuuteen. Kokeet (kaksi kangasmaa- ja kaksi suometsikköä) sijaitsivat Muhoksella ja Oulussa (taulukko 1, sivu 12, kokeet 1 - 4). Kangaskokeista toinen edusti kuivan kankaan ja tuoreen kankaan metsätyyppiä. Suokokeista toinen oli tupasvillarämettä ja toinen ruohoista sararämettä (entistä nevaa). Turpeen paksuus suokohteissa oli yli 100 cm. Koealojen koko oli 0,08 - 0,09 ha. Kokeilla käytetyt tuhkat saatiin Oy Metsä-Botnia Ab:n Äänekosken tehtailta, UPM-Kymmene Oyj:n Voikkaan tehtailta ja IVO (Fortum) Oy:ltä Joensuusta (taulukko 2). Pölymäisen puutuhkan annostusvaihtoehdot oli turvemaa-kohteilla 5 ja 15 t/ha, kivennäismaakohteilla 3 ja 9 t/ha. Äänekosken tuhkaa käytettiin paitsi pölymäisenä myös kostutettuna (ns. itsekovetus), Voikkaan tuhkaa pölymäisenä ja rakeistettuna. Käsittelyjen sisältämät alkuainannostukset on esitetty taulukossa 3. Kussakin kokeessa käsittelyillä oli neljä toistoa (Moilanen ja Issakainen 2000). Koejärjestelyt toteutettiin arvottujen lohkojen periaatteita noudattaen.

TAULUKKO 1

Tuhkakokeiden yleistiedot perustamisiän mukaisessa järjestyksessä.

Nro	Paikkakunta	Tuhkalevitys, kk/v	Kasvu- paikka	Viljavuus- luokka ¹⁾	Pääpuulaji	Turve/ humus- kerros cm	Ojitukset, vuosi	Koealat/ toistot, kpl	Näytelaji ²⁾
1	Oulu Sadinselkä	6-7/1997	Kangas	3	Mänty	3-10		44/4	S, T, U
2	Muhos Lummelampi 337	5-7/1997	Kangas	5	Mänty	1-6		44/4	T, U, Y
3	Muhos Tuulisuo 2/97	6-7/1997	Suo	2	Mänty	>100	1955, -94	36/4	A, B, C, D, E, Fm, O
4	Muhos Resula 1/97	6/1997	Suo	5	Mänty	>100	1930, -94	36/4	A, B, C, O, V
5	Utajärvi Rantosuo	3-6/1998	Suo	5	Mänty	>100	1981, -97	24/3	X
6	Muhos Pelso	3-6/1998	Suo	3	Mänty	>100	1930, -93	12/3	F
7	Vuolijoki Saaresmäki	Kevät 1992	Suopelto	1	Hieskoivu	70		8/4	E,
8	Vaala Säräisniemi "peruskoe"	Kevät 1992	Suopelto	3	Hies-/rauduskoivu	30		8/4	H
9	Vaala Säräisniemi "lisäkoe"	Kevät 1992	Suopelto	3	Mänty	30		6/3	C, H, I, Q
10	Kolari Teuravuoma 1/92	4/1992	Suo	2 - 3	Kuusi	>100	1930, -86	4/2	E,
11	Muhos Matolampi 334	2-4/1991	Suo	2	Mänty	50..>100	1967, -89	8/2	E, Q
12	Paltamo Jokilahti	10/1988	Kangas	3	Mänty			9/3	M, N
13	Oulu Korpilampi 27	6/1988	Kangas	3	Mänty			60/20	S, T
14	Pudasjärvi Yli-Siurua	5 - 6/1987	Suopelto	3	Hieskoivu	30		6/3	H
15	Ruukki 2AB	4/1985	Suo	3	Mänty	>100	1929, -82	8/4	A
16	Rovaniemi mlk Kivalo 1/83	kesä 1983	Suo	4	Mänty	20-50	1950, -79,-81	8/4	T
17	Kolari Suntio 1/80	12/1982	Suo	3	Mänty	>100	1956, -67	12/4	B, C, M, N
18	Rovaniemi Ropsajoki 1/80	11/1982	Suo	3	Mänty	70	1961, -81	6/3	B, C, M, N, V
19	Muhos Lummelampi 269	6/1982	Suo	3	Hieskoivu	40	1960, -82	9/3	H
20	Sodankylä Kalliolampi 1/79	11/1981	Suo	3	Mänty	50..>100	1977	12/3	O, P
21	Muhos Pyylepikko 4/80	6/1981	Suo	2 - 3	Hieskoivu/leppä	20	1966, -80	8/4	E, H, K
22	Kolari Teuravuoma vesakoe	Kevät 1981	Suo	2	Hieskoivu	> 100		6/3	H
23	Vaala Kankari 46:6	Kevät 1981	Suo	2	Hieskoivu	20		6/3	Å
24	Kajaani Särkipuro 15/80	4/1981	Suo	1 - 2	Hieskoivu	50	1930	4/2	L, R, Z
25	Lohtaja Raippo	9/1979	Kangas	3	Haapa			6/3	J
26	Pyhäntä Kamula	4-5/1978	Suopelto	3	Mänty	30-50	1993	12/2	H
27	Muhos Itkusuo 162	8/1974	Suo	4	Mänty	60	1930, -63	1	E,
28	Muhos Itkusuo 34d1	6/1972	Suo	3	Mänty	60	1932, -71	9/3	E, V
29	Muhos Leppiniemi 21ac	4/1947	Suo	2	Mänty	70..>100	1933	12/3	E, F, G
30	Muhos Itkusuo 14C	7/1946	Suo	4	Mänty	50	1932	6/2	E, V

1) Kasvupaikkojen viljavuusluokat (1 viljavin, 6 karuin): 2= ruohoräme, 3= tuore kangas / suursararäme, 4= kuivahko kangas/piensararäme, 5= kuiva kangas / tupasvillaräme.

2) Kokeilta 1999-2002 kerätyt ja analysoidut näytelajit: A = maa/turve, B = mänty neulainen, C = mänty verso, D = mänty nila, E = hieskoivu lehti, Fm = hieskoivu mahla, F = pihlaja verso, G = pihlaja marja, H = paju lehti, I = paju verso, J = haapa lehti, K = harmaaleppä lehti, L = paatsama lehti, M = kataja marja, N = kataja verso+neulainen, O = hilla lehti, P = hilla marja, Q = maitohorsma lehti, R = mesiangervo lehti, S = mustikka verso+lehti, T = puolukka lehti, U = puolukka marja, V = vaivaiskoivu lehti, X = kangasrousku, Y = kangastatti, Z = mesisieni, Å = vadelma lehti

TAULUKKO 2

Tuhkakokeissa käytettyjen tuhkien alkuperä ja alkuainepitoisuudet kuiva-ainetta kohti (AAS, HCL-uutto).

* = alkuainetta ei ole analysoitu.

	Poltto- aine	Kos- teus %	P kg/t	K kg/t	Ca kg/t	Mg kg/t	Fe kg/t	Mn kg/t	Al kg/t	S kg/t	Na kg/t	Zn g/t	B g/t	Cu g/t	Cd g/t	Ni g/t	Cr g/t	Pb g/t	Co g/t	Mo g/t	Ti g/t	V g/t	Kokeen nro
Metsä-Serla, Äänekoski, pölytuhka	puukuori	0	9	28	351	18	11	10	8	14	6	2390	197	80	15	69	64	59	15	< 5	340	23	1 - 4
Metsä-Serla, Äänekoski, itse- kov.tuhka	puukuori	30	9	25	323	19	10	9	10	9	5	2447	191	88	13	73	67	26	*	*	223	18	1 - 4
UPM, Voikkaa, pölytuhka	puukuori	0	4	14	78	7	9	4	42	2	4	947	121	190	6	32	160	47	4	< 5	335	10	1 - 4
UPM, Voikkaa, raetuhka	puukuori	26	5	17	93	9	9	5	41	4	2	1148	129	136	6	37	77	37	*	*	351	13	1 - 4
Metsä-Serla, Äänekoski pölytuhka	puukuori	0	9	24	357	17	10	9	*	14	6	2227	*	76	15	71	50	59	15	*	340	23	5 - 6
Metsä-Serla, Äänekoski itse- kov.tuhka	puukuori	22	8	22	346	16	9	9	*	9	5	1999	*	74	15	90	55	26	*	*	223	18	5 - 6
Fortum, Joensuu	turve	1	8	4	82	11	66	2	26	5	3	273	32	89	4	78	82	50	18	10	1165	110	1 - 2
Fortum, Joensuu	turve	1	8	4	87	11	81	2	26	5	3	158	*	86	3	81	78	50	18	*	1165	110	5 - 6
Wisaforest Oy Pietarsaari	puukuori	34	10	25	202	15	18	10	*	*	*	2300	300	129	*	*	*	*	*	*	*	*	7, 8, 10
Metsäntutkimusasema, Muhos	puu	0	24	77	215	41	9	14	*	*	*	1923	407	228	10	41	12	*	*	*	*	*	9
Toppila, Oulu	turve	1	14	3	52	8	199	2	*	*	*	111	nd	82	4	77	87	*	*	*	*	*	11
Vapo Oy, Paltamo	puu	10	12	28	198	19	13	10	22	*	5	290	190	90	*	*	*	40	*	*	*	*	12
Metsäntutkimusasema, Muhos	puu	0	23	106	259	47	4	12	2	*	*	1600	*	180	31	*	*	250	*	*	*	*	13
Metsäntutkimusasema, Muhos	puu	24	23	90	222	39	8	17	*	*	*	2800	555	172	*	*	*	*	*	*	*	*	14
OYKS, Oulu	puu	10	30	50	315	46	6	20	*	*	*	746	417	147	*	*	*	*	*	10	*	*	15, 18
Sodankylän varuskunta	puu	38	22	33	305	57	13	3	*	*	*	1225	72	127	*	*	*	*	*	*	*	*	16
Sodankylän varuskunta	puu	10	21	46	271	53	6	33	*	*	*	1616	354	229	*	*	*	*	*	*	*	*	17
OYKS, Oulu	puu	5	5	10	241	10	32	4	13	*	*	6451	73	57	*	*	*	*	*	*	*	*	19
Sodankylän varuskunta	puu	10	22	58	415	70	7	30	*	*	*	670	366	128	*	*	*	*	*	*	*	*	20
Vihanti lämpövoimala	puuhake	5	28	75	245	37	21	21	*	*	*	1937	389	290	*	*	*	*	*	*	*	*	21
Metsäntutkimusasema, Muhos	puu	0	23	43	361	52	28	22	8	*	*	553	72	165	*	*	*	*	*	*	*	*	22
Vihanti lämpövoimala	hakepuu	5	34	61	194	39	25	21	11	*	*	6975	437	739	*	*	*	*	*	*	*	*	23
Kajaani Oy, Kajaani	puu/turve	2	21	93	262	49	13	19		*	*	2160	459	173	*	*	*	*	*	*	*	*	24
Oulu Oy, Oulu	puu	65	4	10	92	8	25	4	*	*	*	750	74	45	*	*	*	*	*	*	*	*	25
Oulu Oy, Oulu	puu	65	6	11	*	17	*	9	*	*	*	1400	58	95	*	*	*	*	*	*	*	*	26
OYKS, Oulu	puu	10	12	64	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	27, 28
Leppiniemi, Muhos	puu	0	17	85	209	38	12	21	*	*	*	4112	322	146	*	*	*	*	*	*	*	*	29, 30

TAULUKKO 3

Kokeiden tuhkakäsittelyt (t/ha kuiva-aineena) ja käsittelyjen sisältämät alkuainemäärät.

* = pitoisuus ei ole tiedossa. Lihavoidut ja alleviivatut luvut ovat arvioita, jotka perustuvat samasta tuhkalaadusta tehtyihin aiempiin analyysiin.

Koe no	Tuhkakäsittelyt (t/ha)	P kg/ha	K kg/ha	Ca kg/ha	Mg kg/ha	Fe kg/ha	Mn kg/ha	Al kg/ha	S kg/ha	Na kg/ha	Zn g/ha	B g/ha	Cu g/ha	Cd g/ha	Ni g/ha	Cr g/ha	Pb g/ha	Co g/ha	Mo g/ha	Ti g/ha	V g/ha
1, 2	Puutuhka 3 pölyÄÄNE	30	85	1055	55	35	30	24	40800	19	7170	590	240	50	210	190	175	34	*	1020	70
1, 2	Puutuhka 9 pölyÄÄNE	85	250	3160	165	100	85	72	12240 0	58	21510	1780	720	140	620	580	530	125	*	3060	210
1, 2	Puutuhka 2 kovetÄÄNE	20	60	735	40	20	20	17	17860	11	5140	400	180	30	150	140	55	*	*	470	40
1, 2	Puutuhka 6 kovetÄÄNE	60	175	2210	115	60	60	50	53590	33	15410	1210	550	80	460	420	165	*	*	1405	110
1, 2	Puutuhka 3 pölyVOIK	15	40	235	20	25	15	126	4410	11	2840	360	570	20	100	480	140	12	*	1005	30
1, 2	Puutuhka 9 pölyVOIK	40	120	705	65	75	40	378	13230	32	8520	1090	1710	60	290	1440	425	36	*	3015	90
1, 2	Puutuhka 2 raeVOIK	10	35	205	20	20	10	86	9275	5	2530	290	300	20	80	170	80	*	*	780	30
1, 2	Puutuhka 6 raeVOIK	30	110	615	55	40	25	258	27825	16	7580	860	910	40	250	510	245	*	*	2340	90
1, 2	Turvetuhka 3	25	10	245	30	195	5	78	14	8	820	100	270	10	240	250	150	54	30	3495	330
1, 2	Turvetuhka 9	75	35	740	95	590	15	234	41	23	2460	290	800	40	700	740	450	160	90	10485	990
3, 4	Puutuhka 5 pölyÄÄNE	45	140	1760	90	55	50	40	68	32	11950	990	400	80	350	320	295	75	*	1700	120
3, 4	Puutuhka 15 pölyÄÄNE	140	420	5265	273	165	145	120	20	96	35850	2960	1200	230	1040	960	885	225	*	5100	350
3, 4	Puutuhka 4 kovetÄÄNE	35	100	1230	65	35	35	35	30	18	8560	670	310	50	260	240	90	*	*	780	60
3, 4	Puutuhka 11 kovetÄÄNE	100	295	3695	190	65	100	105	89	55	25690	2010	920	130	770	700	275	*	*	2340	190
3, 4	Puutuhka 5 pölyVOIK	20	70	400	35	45	20	210	7	18	4740	610	950	30	160	800	235	20	*	1675	50
3, 4	Puutuhka 15 pöly- VOIK	65	205	1180	105	130	65	630	22	54	14210	1820	2850	90	480	2400	705	60	*	5025	150
3, 4	Puutuhka 4 raeVOIK	20	65	345	30	35	20	144	15	9	4250	480	500	20	140	290	135	*	*	1300	50
3, 4	Puutuhka 11 raeVOIK	55	190	1035	95	105	60	431	46	27	12740	1430	1510	70	410	860	410	*	*	3900	140
5, 6	Puutuhka 5	45	120	1785	85	50	45	40	68	32	11140	*	380	80	360	250	295	*	*	1700	120
5, 6	Turvetuhka 5	40	20	435	55	405	10	130	23	13	790	*	430	20	410	390	250	*	*	5825	550
7, 8	Puutuhka 5	48	124	1010	75	88	50	*	*	*	1200	1500	645	*	*	*	*	*	*	*	*
9	Puutuhka 5	120	385	1075	205	47	70	*	*	*	9615	2035	1140	*	*	*	*	*	*	*	*
10	Puutuhka 5	74	185	1495	111	130	74	*	*	*	1780	2220	955	*	*	*	*	*	*	*	*
11	Turvetuhka 25	350	70	1295	190	4975	45	*	*	*	2780	*	2040	110	1930	2180	*	*	*	*	*
11	Turvetuhka 50	695	140	2590	380	9950	85	*	*	*	5500	*	4090	220	3850	4370	*	*	*	*	*
11	Turvetuhka 100	1390	275	5180	760	19900	175	*	*	*	11000	*	8170	430	7700	8730	*	*	*	*	*
12	Puutuhka 3,6	40	100	710	70	45	35	79	*	*	1040	680	320	*	*	*	*	*	*	*	*
12	Puutuhka 7,2	85	200	1425	135	90	70	158	*	*	2090	1370	650	*	*	*	*	*	*	*	*
13	Puutuhka 10	230	1060	2590	470	35	115	20	*	*	16000	*	1800	310	*	*	*	*	*	*	*
13	Turvetuhka 20	310	40	1320	200	3560	30	*	*	*	2800	*	2000	180	*	*	*	*	*	*	*

Taulukko 3 jatkuu
seuraavalla sivulla.

Jatkoa
taulukoon 3.

Koe nro	Tuhkakäsittelyt (t/ha)	P kg/ha	K kg/ha	Ca kg/ha	Mg kg/ha	Fe kg/ha	Mn kg/ha	Al kg/ha	S kg/ha	Na kg/ha	Zn g/ha	B g/ha	Cu g/ha	Cd g/ha	Ni g/ha	Cr g/ha	Pb g/ha	Co g/ha	Mo g/ha	Ti g/ha	V g/ha
14	Puutuhka 7,6	175	684	1690	296	61	129	*	*	*	21280	4218	1307	*	*	*	*	*	*	*	*
15	Puutuhka 4,5	135	225	1415	210	30	90	*	*	*	3360	1880	660	*	*	*	*	*	*	*	*
16	Puutuhka 6,2	136	204	1891	353	41	19	*	*	*	7595	446	787	*	*	*	*	*	*	*	*
17	Puutuhka 4,5	95	205	1220	235	30	145	*	*	*	7570	1590	1030	*	*	*	*	*	*	*	*
17	Puutuhka 9	190	410	2440	470	55	295	*	*	*	14550	3190	2060	*	*	*	*	*	*	*	*
18	Puutuhka 4,5	135	225	1420	210	30	90	*	*	*	3360	1880	660	*	*	*	*	*	*	*	*
18	Puutuhka 9	265	450	2835	415	55	185	*	*	*	6710	3750	1320	*	*	*	*	*	*	*	*
19	Puutuhka 4,5	126	234	1274	185	34	68	59	*	*	3807	1476	738	*	*	*	*	*	*	*	*
19	Puutuhka 9	252	468	2547	369	68	135	117	*	*	7614	2952	1476	*	*	*	*	*	*	*	*
20	Puutuhka 1,1	25	65	470	80	10	35	*	*	*	80	410	150	*	*	*	*	*	*	*	*
20	Puutuhka 2,25	50	130	935	160	15	70	*	*	*	150	830	290	*	*	*	*	*	*	*	*
20	Puutuhka 4,5	100	260	1870	315	30	135	*	*	*	300	1650	580	*	*	*	*	*	*	*	*
21	Puutuhka 3,8	106	285	931	141	80	80	*	*	*	7360	1478	1102	*	*	*	*	*	*	*	*
22	Puutuhka 5	115	215	1805	260	140	110	40	*	*	2765	360	825	*	*	*	*	*	*	*	*
23	Puutuhka 4,7	159	286	911	183	117	89	52	*	*	32782	2053	3473	*	*	*	*	*	*	*	*
24	Puu/turvetuhka 5	25	50	1205	50	160	20	*	*	*	3225	365	285	*	*	*	*	*	*	*	*
25	Puutuhka 3,5	14	35	322	28	87	14	*	*	*	2625	259	157	*	*	*	*	*	*	*	*
26	Puutuhka 0,45	3	5	*	10	*	5	*	*	*	630	30	40	*	*	*	*	*	*	*	*
26	Puutuhka 0,9	5	10	*	15	*	10	*	*	*	1260	50	90	*	*	*	*	*	*	*	*
26	Puutuhka 2,5	15	25	*	40	*	20	*	*	*	3150	130	210	*	*	*	*	*	*	*	*
26	Puutuhka 4,5	25	50	*	75	*	40	*	*	*	6300	260	430	*	*	*	*	*	*	*	*
26	Puutuhka 9	50	100	*	150	*	85	*	*	*	12600	520	860	*	*	*	*	*	*	*	*
27	Puutuhka 100	1200	6400	35000	*	*	*	*	*	*	75000	*	15000	1500	*	*	*	*	*	*	*
28	Puutuhka 5	60	325	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
29	Puutuhka 7,2	120	615	1505	275	90	150	*	*	*	29610	1050	2320	*	*	*	*	*	*	*	*
29	Puutuhka 14,4	240	1230	3010	545	175	300	*	*	*	59210	2100	4640	*	*	*	*	*	*	*	*
30	Puutuhka 5	105	410	1035	195	70	105	*	*	*	16070	1590	1750	*	*	*	*	*	*	*	*
30	Puutuhka 2	55	150	410	80	30	45	*	*	*	3740	630	1310	*	*	*	*	*	*	*	*

Maalis-kesäkuussa perustettiin 1998 Utajärven Rantosuolle ja Muhoksen Pelsolle tuhkakokeet, joiden avulla pyrittiin tutkimaan tuhkan sisältämien ravinteiden ja alkuaineiden huuhtoutumista pohja- ja ojavesistöihin (taulukko 1, kokeet 5 - 6). Kokeissa vertailtiin keskenään Metsä-Botnian Äänekosken tehtaan puutuhkaa ja Fortum Oyj:n Joensuun turvetuhkaa (taulukot 2 - 3). Tuhkien käyttömäärä oli 5 t/ha (kuiva-ainetta) ja koelohkojen (kuusi rajattua valuma-aluetta per koe) pinta-ala 2,6 - 3 hehtaaria.

Äänekosken pölytuhka. Lentotuhka, jota saatiin Oy Metsä-Botnia Ab:n Äänekosken tehtailta. Polttoaine koostui lehtipuun (n. 65 %) ja havupuun (25 %) kuoresta. Lisäpolttoaineena käytetyn lietteen osuus oli alle 10 %. Tuhka oli väriltään vaalean ruskeaa, pölymäisen hienoa ja täysin kuivaa, ja käsittelyssä hyvin altista tuulelle.

Itsekovetettu tuhka. Äänekosken esikäsitelty pölytuhka. Itsekovetus suoritettiin tehdasalueella kostuttamalla tuhkaa vedellä. Noin kuukauden kovettumisen jälkeen ”tuhkakakku” hienonnettiin kuormaajan seulakauhalla. Rae-koko vaihteli pölystä muutaman sentin läpimittaisiin kokkareisiin. Kostuttamisen vuoksi kovetettu tuhka sisälsi vettä n. 30 %. Olemukseltaan ”so-ramainen” tuhka ei juuri pölissyt käsittelyssä.

Voikkaan pölytuhka. Lentotuhka, jota toimitettiin UPM-Kymmene Oyj:n Voikkaan tehtailta. Polttoaineena oli ollut lähinnä kuusen kuori, seassa hiukan lietettä. Tuhka oli väriltään vaalean harmaata, mutta muuten Äänekosken pölytuhkan kaltaista.

Rakeistettu tuhka. Voikkaan pölytuhkasta rakeistamalla esikäsitelty tuhka. Rakeistus tehtiin Ruotsista Svedala Ab:ltä vuokratulla rumpurakeistuslaitteistolla. Tuhkan kosteus oli keskimäärin 26 %. Raekoko vaihteli välillä 2-10 mm ja sisälsi vain vähän pölisevää ainesta.

Turvetuhka. Fortum Oyj:n Joensuun turvevoimalan lentotuhka. Polttoaineena oli ollut turvetta (n. 90 %) ja havusahanpurua (10 %), tukipolttoaineena hieman raskasta polttoöljyä. Tuhka oli täysin kuivaa ja erittäin pölyävää. Väri oli tavanomaista tummempaa.

Äänekosken pölytuhka sisälsi yli kaksinkertaisen määrän fosforia, kaliumia, magnesiumia, mangaania ja sinkkiä sekä neljä kertaa enemmän kalsiumia kuin Voikkaan pölytuhka (taulukko 2). Sen sijaan kupari-, alumiini- ja kromipitoisuudet olivat viimeksi mainitussa suuremmat. Kadmiumia oli eniten Äänekosken tuhkassa ja vähiten turvetuhkassa, jossa taas oli runsaiten rautaa sekä nikkeliä, mutta niukasti kaliumia ja booria. Tuhkien K/P-suhde oli Äänekosken pölytuhkalla 3,0, Voikkaan pölytuhkalla 3,2 ja Joensuun turvetuhkalla 0,5. Kaupallisessa Metsän PK-lannoksessa (P 9 % ja K 16 %) suhde on 1,8.

Äänekosken itsekovetetussa tuhkassa kalium-, kalsium-, rauta- ja kadmiumpitoisuudet olivat lievästi vastaavaa pölytuhkaa pienemmät. Alumiinin ja etenkin kuparin määrät taas olivat hiukan korkeammat. Voikkaan rakeistetussa tuhkassa oli hiukan enemmän kaliumia, kalsiumia, magnesiumia,

sinkkiä ja nikkeliä kuin vastaavassa pölytuhkassa (taulukko 2). Sen sijaan kupari- ja kromimäärät olivat selvästi pienemmät. Erot pöly- ja esikäsiteltyjen tuhkien alkuainepitoisuuksien välillä johtuivat todennäköisesti polttoainekoostumuksen vaihteluista. Vertailtavat tuhkalaadut eivät olleet peräisin samasta polttoerästä.

2.1.2 Vanhat tuhkalannoituskokeet

Vanhoja tuhkalannoituskokeita hyödynnettiin puu- ja turvetuhkien pitkän aikavälin vaikutusten selvittämisessä. Tähän tutkimukseen mukaan otettiin vain sellaisia kokeita, joissa käytetyn tuhkan alkuperä ja ravinnepitoisuudet olivat tiedossa. Aineisto käsitti kaikkiaan 24 metsikköä, joista 16 sijaitsi metsäojitusalueella, viisi metsitetyllä suopellolla ja kolme kangasmaalla (taulukko 1, kokeet 7 - 30). Kokeet sijaitsivat Oulun ja Lapin läänien alueella Metsäntutkimuslaitoksen, Metsähallituksen, UPM-Kymmene Oyj:n ja Oulun kaupungin mailla. Neliön tai suorakaiteen muotoisten koealojen pinta-ala vaihteli kokeesta riippuen välillä 0,04 – 0,15 ha. Käsitteilyt oli toistettu kokeen sisällä 2 - 5 kertaa. Kokeissa oli käytetty useista eri teollisuuslaitoksista ja lämpövoimaloista peräisin olevia puutuhkaeriä (taulukko 2). Turvetuhka oli mukana vain yhdellä kokeella.

Puutuhkien hehtaariannostus vaihteli välillä 0,5 - 100 t/ha ja turvetuhkien annostus välillä 5 - 100 t/ha. Joissain tapauksissa tuhkamäärää oli porrastettu myös kokeen sisällä. Käsitteilyjen sisältämät hehtaarikohtaiset alkuainannostukset vaihtelivat kokeesta ja tuhkan alkuainekoostumuksesta riippuen hyvin paljon. Esimerkiksi fosforiannostus vaihteli puutuhkakokeissa välillä 10 – 265 kg /ha ja kaliumannostus välillä 5 - 1230 kg/ha (taulukko 3). Kokeella 27 puutuhkan käyttömäärä (100 t/ha kuiva-aineena) lienee suurin, mitä koetilanteessa on metsässä käytetty. Hehtaaria kohti tuli tällöin esim. fosforia 1200 kg/ha, kaliumia 6400 kg/ha ja kadmiumia 1,5 kg/ha.

2.2 Aineiston keruu

2.2.1 Puustomittaukset

Suokokeilla 3 ja 4 puuston kasvu mitattiin tuhkakäsitteilyä seuranneen ensimmäisen 5-vuotisjakson jälkeen kevättalvella 2002. Kunkin koealan keskipisteestä käsin rajattiin ympyräkoela, jonka säde vaihteli puuston tiheyden ja koon mukaan siten, että ympyrän sisälle jäi 40 – 50 puuta. Reunavaiikutusten eliminoimiseksi ympyrän kehän ja viereisen koealan rajan minimietäisyyden tuli olla 5 metriä. Jokaisen ympyräkoelaan sisältyvän puun rinnankorkeusläpimitta mitattiin (mm). Ympyrän puista valittiin 15 - 30 koepuuta, joiden vuotuiset pituuskasvut mitattiin taannehtivasti 8 vuoden ajalta lannoitusta edeltäneeseen kauteen saakka. Koepuista mitattiin myös pituus, tekninen laatu (oksaisuus, mutkaisuus ja haaraisuus), vihreän latvuksen pituus ja elävien neulasvuosikertojen määrä. Lisäksi määritettiin erilaiset ravinnepuutokset, tuhot ja sairaudet.

Vanhoissa puutuhkakokeissa eräänä koejäsenenä oli joissain tapauksissa kaupallinen Suometsien PK-lannos (kokeet 15, 18 ja 20). Näiltä ja seitsemältä muulta kokeelta aiemmin tehdyistä puustomittauksista koostettiin 10 kokeen aineisto, jossa verrattiin puutuhkan ja PK-lannoksen pitkäaikaisvaikutusten eroja sekä tuhka-annostuksen merkitystä puustoreaktion keston. Vertailtavat lannoituskäsittelyt valittiin niin, että niissä käytetyt fosfori- ja kaliumannostukset olivat mahdollisimman lähellä toisiaan (P-annos 40 – 50 kg/ha, K-annos 80 – 100 kg/ha). Tavoitteena oli selvittää tuhkan vaikutusta metsikön runkopuuston tuotokseen. Koealalle rajattiin yksi tai kaksi ympyräkoealaa, joiden säde määräytyi puuston ja koealan koon mukaan. Kaikki ympyräkoealan puut (40 – 50 kpl) kartoitettiin (etäisyys, suunta) keskipisteeseen nähden ja niistä mitattiin mittasaksilla rinnankorkeusläpimitta ($d_{1,3}$, mm), puulajit, latvuskerrokset ja puuryhmät eriteltyinä. Puidenluvun yhteydessä koepuut valittiin niin, että niitä saatiin 15 - 30 kpl kutakin koeympyrää kohti. Koepuut edustivat eri läpimittaluokkia. Lisäksi mukaan otettiin koealan kolme suurinta ja kolme pienintä puuta. Mikäli sekapuuston osuus kohosi yli 30 %:n, niin myös siitä valittiin omat koepuut. Koepuista mitattiin rinnankorkeusläpimitta $d_{1,3}$, pituus ja pituuskasvut lannoitusta edeltäneeseen kauteen. Kaikista koepuista otettiin lisäksi kairanlastu, josta määritettiin lustomikroskoopilla vuotuinen taannehtiva sädekasvu (0,01 mm) lannoitusta edeltäneeseen kauteen saakka. Myös puiden tekninen laatu, latvusraja sekä erilaiset ravinnepuutokset, tuhot ja sairaudet määritettiin. Puustotunnukset laskettiin Metlan kehittämällä KPL-ohjelmistolla.

2.2.2 Maa- ja neulasnäytteet

Tuhkan maaperävaikutusten selvittämiseksi otettiin kesällä 2001 yhdeltä kangasmaan ja yhdeltä turvemaan tuhkalannoituskokeelta maaperänäytteet (kokeet 2-3). Tuhkalannoitus oli tehty neljä vuotta aiemmin. Koealoittainen maanäyte koostettiin koealan eri osista tasavälein otetuista 15 osanäytteestä, jotka analyysivaiheessa yhdistettiin. Näytteenotossa vältettiin mättäitä ja painanteita, joten näyte edusti maanpinnan keskitasoa (välipintaa). Kangaskokeella näytteet otettiin kahdesta kerroksesta: elävän kasvillisuuden alla olevasta karikke/pintahumuskerroksesta (paksuus 3 cm) sekä sen alapuolella olevasta 10 cm:n kivennäismaakerroksesta. Suokokeella kerroksia oli kolme: 4 cm:n paksuinen karikke/raakahumuskerros ja sen alapuolella turvekerrokset 0-10 cm ja 10-20 cm.

Maaperänäytteet otettiin syksyllä 2001 myös yhdeltä suo-ojitusalueen tuhkakokeelta, jossa tuhka oli levitetty 16 vuotta aiemmin (koe 15). Koealakohittaiset näytteet koostuivat 8:sta koealan lävistäjiltä tasavälein otetuista osanäytteistä elävän kasvillisuuden alta: kerrokset 0 – 10 cm (koostui osaksi raakahumuksesta ja osittain turpeesta), 10 - 20 cm, 20 – 30 cm ja 30-40 cm.

2.2.3 Metsäkasvillisuusnäytteet

Vuosina 1998-2001 kerätyn kasvinäyteaineiston avulla pyrittiin selvittämään puu- ja turvetuhkan aiheuttamia lyhyt- ja pitkäaikaismuutoksia metsän eri kasvillisuuskerrosten alkuainepitoisuuksiin. Ravinteiden ja raskasmetallien kerääntymistä indikoivina kasvilajeja näyteaineistossa olivat metsäpui-

den lisäksi eräät metsäeläinten ja ihmisten käyttämät ravintokasvit, kuten puolukan ja mustikan lehdet ja varret, vaivaiskoivun lehdet, pajun lehdet, katajan versot ja marjat sekä maitohorsman lehdet. Lehtinäytteitä kerättiin myös alikasvosasemassa kasvaneista hieskoivuista, männynversoista, männyn neulasista, männyn nilasta ja hieskoivun mahlasta (ks. taulukko 1, s. 10).

Tavoitteena oli saada tuhkan vaikutus esille mahdollisimman voimakkaana. Sen vuoksi tuhkakäsittelyistä valittiin kullakin kokeella vain suurin kokeella käytetty tuhka-annos, joka monessa tapauksessa oli suurempi kuin käytännön suosituksissa tuhkalannoitukselle on esitetty. Valittava näyttemateriaali määräytyi pitkästi sen perusteella, millaista tarkoitukseen soveltuvaa lajistoa tutkimusmetsiköissä esiintyi. Valintakriteerinä oli se, että tutkittavaa kasvilajia tuli esiintyä yleisesti sekä tuhka- että vertailuoloilla. Ravinne- ja raskasmetallimäärityksiä tehtiin kaikkiaan 1118:sta metsänäytteestä (taulukko 4, seur. sivu).

Reunavaikutusten välttämiseksi näytteitä ei kerätty 5 metriä lähempää ojan reunaa tai viereisen koealan rajaa. Marjanäytteitä kerättiin hillasta ja puolukasta. Näytteet kerättiin marjojen ollessa kypsiä heinäkuussa 1999 (hilla, koe 20) ja syyskuussa 2001 (puolukka, kokeet 1 ja 2). Kuhunkin näytteeseen (1 - 2 kpl per koeala) tuli marjoja 2 - 2,5 dl tasaisesti koealan eri osista. Sieninäytteitä kerättiin kangasrouskusta (koe 5), kangastatista (koe 2) ja messisienestä (koe 24). Koelaa kohti otettiin 1 - 2 näytettä. Näyte koostui tuoreista itiöemistä, joita kerättiin 8 - 20 kpl per näyte. Maanpäällisestä osasta mukaan tulivat sienien lakki ja puolet jalasta. Tuhkan kanssa välittömässä kosketuksessa olevia sieniä ei otettu mukaan. Marjat ja sienet kerättiin muovisia suojakäsineitä käyttäen.

TAULUKKO 4 Tutkimusmetsiköistä vuosina 1998 – 2002 kerätyt ja analysoidut näytteet kasvupaikoittain ja näytelajeittain.

PUU- JA PENSASKERROS (näytteitä 527 kpl):			
Näytelaji	Kangasmaa	Suo-ojitusalue	Entinen suopelto
Mänty neulanen	-	108	-
Mänty verso	-	158	18
Mänty nila	-	6	-
Hieskoivu lehti	-	82	8
Haapa lehti	6	-	-
Pihlaja marja	-	6	-
Pihlaja verso	-	24	-
Leppä lehti	-	8	-
Paatsama lehti	-	4	-
Vadelma lehti	-	6	-
Paju lehti	-	23	28
Paju verso	-	-	6
Kataja marja	6	6	-
Kataja verso+neulanen	12	12	-
POHJA- JA KENTTÄKERROS (näytteitä 591 kpl):			
Puolukka marja	88	-	-
Puolukka lehti	127	8	-
Mustikka marja	108	14	-
Mustikka verso ja lehti	88	-	-
Hilla marja	-	8	-
Hilla lehti	-	65	-
Vaivaiskoivu lehti	-	36	-
Mesiangervo lehti	-	4	-
Maitohorsma lehti	-	15	6
Kangasrousku	-	8	-
Kangastatti	12	-	-
Mesisieni	-	4	-

Paju-, kataja- ja ruohokasvilajinäytteet otettiin em. periaatteiden mukaisesti (ks. näytelajit tarkemmin taulukossa 1, s. 10). Koealoittaiset näytteet (1 – 1,5 litraa) koostuivat 8 – 20 osanäytteestä. Männyn nilanäytteet otettiin 8. kesäkuuta 2000 suokokeelta nro 3 käsittelyltä, jossa Äänekosken pölytuhkaa oli käytetty 15 t/ha ja levityksestä oli kulunut kolme vuotta. Kukin näyte sisälsi puun nilaosaa n. 30 cm:n matkalta 1,3 metrin korkeudelta maanpinnasta (3 toistoa, 3 puuta per koeala). Samalta kokeelta ja käsittelyltä kerättiin myös hieskoivun mahlanäytteet toukokuussa 2000 (4 toistoa, 2 puuta per koeala, 2 ajankohtaa). Koivun runkoon porattiin n. 0,5 m:n korkeudelle reikä, josta mahla (0,2 – 0,5 l) juoksutettiin muoviletkun kautta näytepulloon.

Puuston ravinnetilassa ja alkuainepitoisuuksissa tuhkakäsittelyjen seurauksena tapahtuneet lyhyen aikavälin muutokset selvitettiin männyn neulasana-

lyysillä. Kesällä 1997 tuhkaa saaneilta suokokeilta 3 ja 4 kerättiin koelaitteet neulasnäytteet talvikausina 1998-99 ja 2001-2002, jolloin tuhkaläivityksestä oli kulunut 2 ja 5 kesäkautta. Koelakkohtainen näyte koostui 8 valtamännyn latvuksen yläosan eteläpuolisista 1 - 2 oksan kärkiversoista. Neulasat olivat peräisin edellisestä kesästä syntyneistä vuosikasvaimista. Näyteosat irrotettiin puusta oksaleikkurilla ja neulasat oksista muovisia suojakäsineitä käyttäen.

2.3 Laboratorioanalyysit ja aineiston käsittely

Maa-, neulas- ja kasvinäytteiden alkuaineanalyysit tehtiin Metlan Muhoksen ja Vantaan yksiköissä ja Oulun yliopistossa (menetelmistä ks. Halonen ym. 1983, Huang & Schulte 1985). Analysoituja alkuaineita oli 21 kpl: alumiini (Al), boori (B), kalsium (Ca), kadmium (Cd), koboltti (Co), kromi (Cr), kupari (Cu), rauta (Fe), kalium (K), magnesium (Mg), mangaani (Mn), molybdeeni (Mo), typpi (N), natrium (Na), nikkeli (Ni), fosfori (P), lyijy (Pb), rikki (S), titaani (Ti), vanadiini (V) ja sinkki (Zn). Typpi (analysoitiin maanäytteistä ja männyn neulasista) määritettiin Kjeldahl-menetelmällä. Muut alkuaineet analysoitiin märkäpolttohajotuksen (perkloorihappotyyppihapolla) jälkeen ICP-AES-laitteistolla (TJA Iris Advantage, Thermo Jarrell Ash). Vuonna 2000 kerätty erillisaineisto (Cd-määrittelyt riistan ravintokasveista) analysoitiin kadmium mikroaaltouunihajotuksen (MW-hajotus tyyppihappo-vetyperoksidilla) jälkeen Oulun Yliopiston laboratoriossa grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometrisesti (GF-AAS). Maanäytteistä määritettiin tuore- ja kuivapaino, johtoluku ja pH (1:2,5).

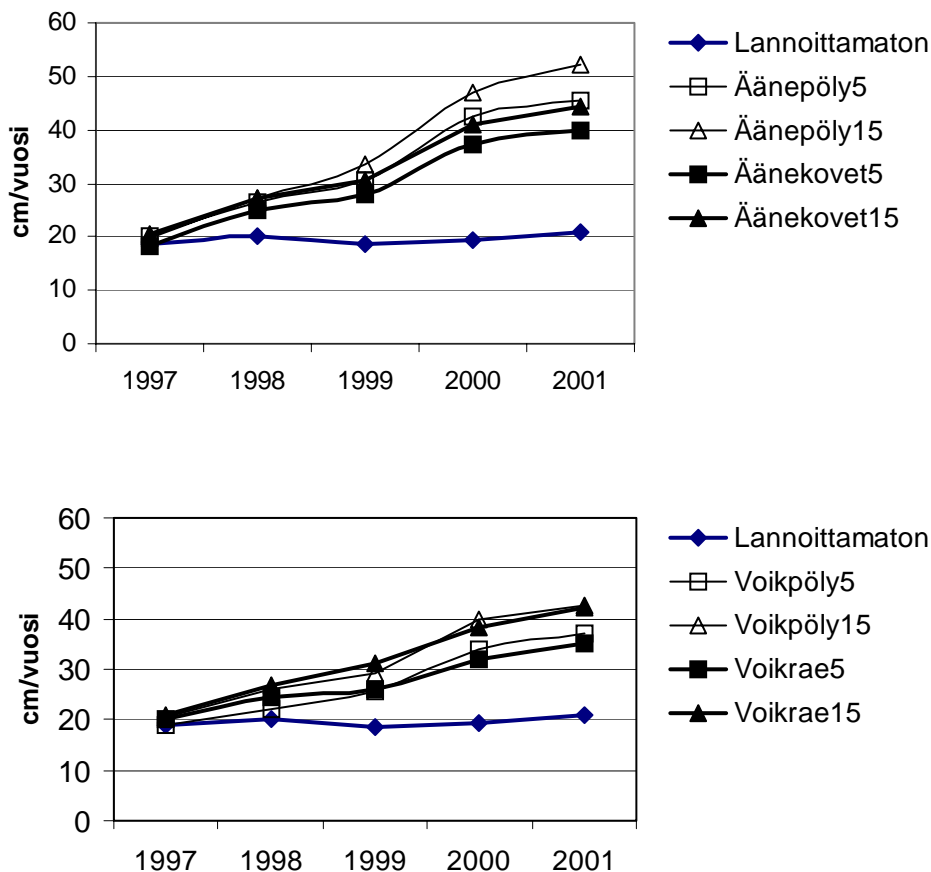
Tuhkakäsittelyjen vaikutusten merkitsevyyden testauksessa käytettiin varianssianalyysiä (SPSS 1998). Kunkin vastemuuttujan reagointi tuhkakäsittelyyn testattiin koekohtaisesti. Mikäli kokeessa oli useampi kuin kaksi tuhkakäsittelyä (tasokokeet), käsittelyjen parittainen testaus tehtiin Tukey'n testillä. Merkitsevän eron rajana käytettiin p-arvoa 0,05 (5 %:n riski) ja melkein merkitsevän eron rajana p-arvoa 0,10 (10 %:n riski). Metsänäytteiden alkuainepitoisuudet esitetään tulostaulukoissa keskiarvolukuina, joihin sisältyvät lannoituskäsittelyittäin kaikki ne metsiköt, joissa ko. kasvinäytettä oli kerätty. Koekohtaiset poikkeamat keskiarvosta kerrotaan tarkemmin kunkin alkuaineen esittelyn yhteydessä.

3 TULOKSET

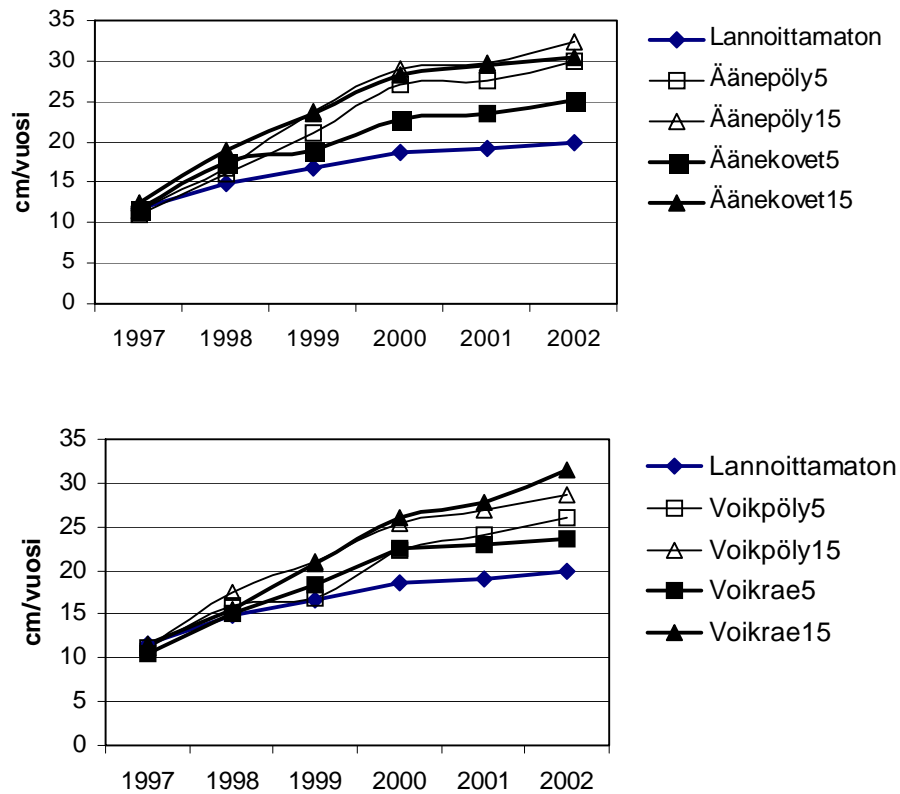
3.1 Muutokset suopuuston kasvussa

3.1.1 Kasvureaktion riippuvuus kasvupaikasta ja tuhkalaadusta

Suokokeissa 3 puusto oli keskipituudeltaan noin 7-metristä ja kokeessa 4 noin 4-metristä männikköä. Kesäkuussa 1997 tehdyt tuhkakäsittelyt lisäsivät selvästi männyn pituuskasvua levitystä seuranneella 5-vuotiskaudella (kuvat 1 ja 2). Vaikutus näkyi runsastyyppisellä Tuulisuolla (koe 3, pintaturpeen N-pitoisuus n. 3 %) tilastollisesti merkitsevästi toisesta kasvukaudesta lähtien ja niukkatyyppisessä Resulansuolla (koe 4, pintaturpeen N-pitoisuus n. 1 %) kolmannelta kasvukaudesta lähtien. Myös puuston kasvumuutoksen voimakkuus oli runsastyyppisellä Tuulisuolla suurempi kuin niukkatyyppisessä Resulassa. Puuston pituuskasvureaktio jatkui molemmissa kohteissa vielä tutkimusjakson päättyessä. Viiden vuoden kuluttua levityksestä männyn pituuskasvu oli Tuulisuon tuhka-aloilla keskimäärin 2-kertainen ja Resulassa keskimäärin 1,3-kertainen lannoittamattomiin vertailupuihin nähden.



Kuva 1. Männyn pituuskasvun vuotuinen kehitys Muhoksen Tuulisuolla tuhkalannoituksen jälkeen (koe 3).



Kuva 2. Puuston pituuskasvun vuotuinen kehitys Muhoksen Resulassa tuhkalannoituksen jälkeen (koe 4).

Äänekosken tuhka lisäsi puuston kasvua keskimäärin hiukan voimakkaammin kuin Voikkaan tuhka. Selityksenä voi pitää Voikkaan tuhkan alhaisempia fosfori- ja kaliumpitoisuuksia. Molemmilla tuhkalaaduilla annoksen kasvattaminen voimisti puustoreaktiota. Itsekovetus ja rakeistus näyttivät hidastaneen tuhkan vaikutusta puuston kasvuun, mutta erot esikäsiteltyjen ja pölytuhkien välillä jäivät kuitenkin suhteellisen vähäisiksi – syynä eroihin saattoi olla esikäsiteltyjen tuhkien alhaisemmat ravinneannostukset pölytuhkiin verrattuna.

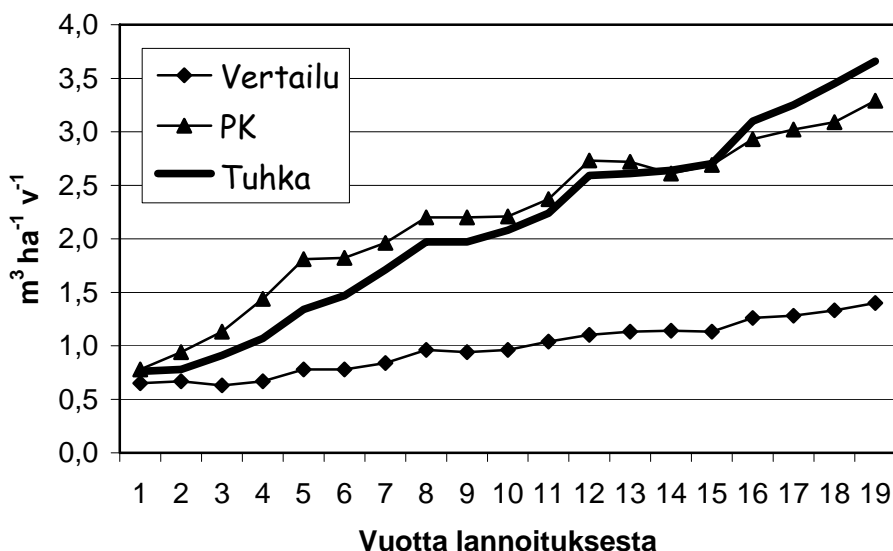
Puuston pituuskehityksen elpyminen tuhka-aloilla oli seurausta ravinnetilan korjaantumisesta. Molemmissa kohteissa puusto kärsi ennen lannoitusta kaliumin ja fosforin puutoksista. Kokeen 3 lannoittamattomilla koelaloilla esiintyi silmin havaittavia fosforin- ja kaliumin puutoksia (neulasten kellerävä väri, neulasvuosikertojen niukkuus) yli 50 %:lla koepuista. Kokeella 4 vastaavia ravinnetalouden ongelmia esiintyi 18 %:lla koepuista. Tuhka poisti silmin havaittavat ravinnepuutokset lähes kokonaan, kasvatti neulasten kokoa ja neulasvuosikertojen määrää, joka lisääntyi molemmissa kokeissa keskimäärin yhdellä vuosikerralla (2 → 3). Neulasanalyysien mukaan puuston kasvua rajoittava minimiravinne oli kalium, jonka pitoisuus kohosi Äänekosken tuhkaa saaneilla männyillä optimitasolle ja Voikkaan tuhkaa saaneillakin selvästi puutosrajan yläpuolelle jo kahden vuoden kuluessa, riippumatta tuhkan käyttömäärästä. Fosforin osalla muutokset olivat hitaampia, sillä pitoisuudet kohosivat puutosrajan yläpuolelle tuhkakäsittelystä riippuen vasta 3 – 5 vuoden kuluessa.

3.1.2 Puutuhkan ja PK-lannoksen vaikutuserot

1970-80-luvuilla perustetuista Metlan tuhkakokeista osa oli sellaisia, joissa puutuhkan lannoitusvaikutusta voitiin verrata Suometsien PK-lannoksen (nykyinen Metsän PK-lannos) vaikutukseen. Koejärjestelyissä oli pyritty siihen, että ravinneannostukset fosforin ja kaliumin osalta ovat molemmissa vaihtoehdoissa samaa tasoa. Tähän selvitykseen mukaan otettiin ne suokokeet, joilla turpeen typpipitoisuus on puiden tarpeisiin nähden riittävä ja joilla fosforin ja kaliumin lisäyksellä oli odotettavissa selviä kasvunlisäyksiä. Kokeet – kaikkiaan 7 metsikköä – sijaitsivat ojitetuilla paksuturpeisilla nevarämeillä, joissa puusto lannoitushetkellä oli riukuvaiheen männikköä.

Kokeiden yhdistetty aineisto osoitti, että lannoitusta seuranneina ensimmäisinä vuosina Suometsien PK-lannos lisäsi suomännikön tilavuuskasvua enemmän kuin puutuhka (kuva 3). Syynä eroon alkuvuosina on pidettävä P-lannoksen nopealiukoisuutta, sillä sen sisältämästä fosforista n. 20 % oli vesiliukoista ja kalium kokonaan vesiliukoista kalisuolaa. Kun levityksestä oli kulunut n. 10 vuotta, molemmat vaihtoehdot tuottivat lisäpuuta noin kaksinkertaisen määrän lannoittamattomaan verrattuna. Sekä PK-lannoksen että puutuhkan vaikutus jatkui voimistuen koko mittausjakson ajan (n. 20 vuotta). Jaksolla 15 – 20 vuotta lannoituksesta puutuhka lisäsi puuston kasvua enemmän kuin PK-lannos.

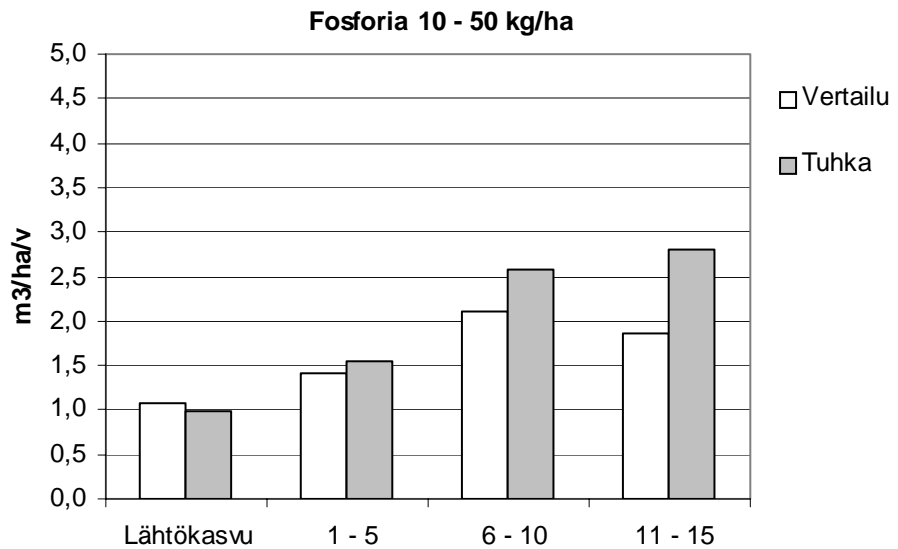
Tulosten perusteella näyttää siltä, että puutuhkalla saadaan suomailta vähintään yhtä suuri puuston kasvureaktio kuin kaupallisella PK-lannoksella. Syynä tähän lienee puutuhkan ravinteiden (kalium) hitaampi liukeneminen ja vähäisempi huuhtoutuminen verrattuna PK-lannoksen sisältämään kalisuolaan, jonka vaikutuksen tiedetään jäävän alle 20 vuoden mittaiseksi (esim. Kaunisto 1992).



Kuva 3. Männyn vuotuinen tilavuuskasvun kehitys puutuhkaa ja PK-lannosta vertailevilla suokokeilla (7 kokeen keskiarvo). Turpeen (0-10 cm) typpipitoisuus keskimäärin 2,0 %. Fosforia annettu keskimäärin 44 kg/ha (PK) ja 39 kg/ha (Tuhka), kaliumia 83 kg/ha (PK) ja 81 kg/ha (Tuhka) sekä booria 1,0 kg/ha (PK) ja 0,7 kg/ha (Tuhka). Puuston pituus lannoitushetkellä 5 m ja tilavuus 12 m³/ha.

3.1.3 Tuhka-annostuksen vaikutus puuston kasvureaktioon

Suopuusto lisäsi kasvuaan kaikilla käytetyillä puutuhkamäärillä, mutta reaktio voimistui lähes suorassa suhteessa, kun tuhkan sisältämä fosforiannos kasvoi tasolta 10 kg/ha tasolle 50 kg/ha. Kasvunlisäyksen maksimi näytti sijoittuvan välille 50 – 100 kg P/ha. ”Ylisuurilla” annoksilla puut kasvoivat selvästi paremmin kuin ”pienillä” annoksilla: reaktio oli sekä nopeampi että voimakkaampi (kuva 4).



Kuva 4. Puutuhkan käyttömäärän vaikutus suomännikön kasvuun (kokeet 15, 17, 18 ja 20 sekä 6 aiemmin mitattua vanhaa puutuhka-koetta). Turpeen (0 - 10 cm) kokonaistyyppipitoisuus 1,8 – 2,1 %. Puuston keskipituus lannoitushetkellä 6 m ja tilavuus 18 – 20 m³/ha.

3.2 Muutokset maan happamuudessa ja alkuainepitoisuuksissa

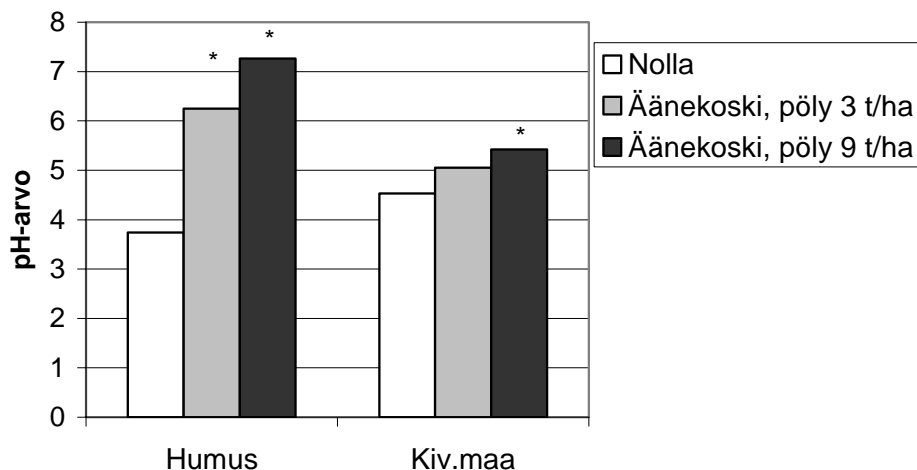
Tämän tutkimuksen kokeisiin perustuvissa aiemmissä selvityksissä havaittiin puu- ja turvetuhkan vaikutuksen näkyvän maan happamuudessa ja alkuainekoostumuksessa jo levitystä seuraavana vuonna (Moilanen & Issakainen 2000). Happamuuden vähentyminen riippui paitsi tuhkan käyttömäärästä myös kasvupaikasta: muutokset kankaan humuskerroksessa ovat suurempia kuin suon pintaturpeessa.

Tuhkan vaikutuksia maaperän alkuainekoostumukseen selvitettiin kesällä 2001 kahdella suokokeella ja yhdellä kangasmaan kokeella. Tuhkan levityksestä oli tällöin kulunut 4 vuotta (kangaskoe 2 ja suokoe 3) ja 17 vuotta (suokoe 15). Näytteet kerättiin vertailukoealojen lisäksi koealoilta, joissa oli käytetty Äänekosken puutuhkaa 3 tai 9 t/ja (koe 2), Äänekosken puutuhkaa 5 tai 15 t/ha (koe 3) ja Oulun lääninsairaalaan saatua puutuhkaa 5 t/ha (koe 15).

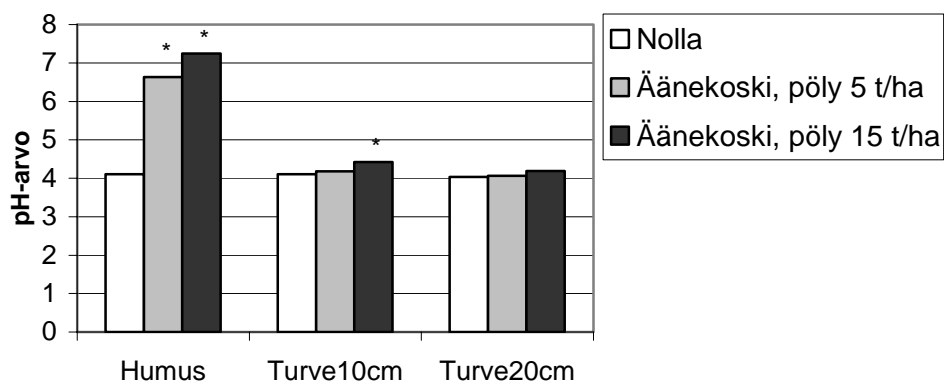
Puutuhkaa 9 t/ha saaneiden koealojen pH-luku oli kuivan kankaan humuskerroksessa yli 7, kun se lannoittamattomilla vertailualoilla jäi keskimäärin alle 4 (kuva 5). Pienemmällä annostuksella vaikutus happamuuteen jäi vähäisemmäksi, mutta ero lannoittamattomaan oli kuitenkin tilastollisesti merkitsevä ($p < 0.05$). Myös tuhka-annosten (3 ja 9 t/ha) välinen ero oli merkitsevä. Tuhkan vaikutus ulottui – tosin selvästi heikentyneenä - kangashumuksen alla olevaan kivennäismaakerrokseen (10 cm), jonka pH-luku oli suuremman tuhka-annoksen saaneilla koealoilla merkitsevästi vertailutasoa korkeampi.

Suokokeella 3 tuhkan käyttömäärä 15 t/ha oli kohottanut raakahumuksen (n. 4 cm:n kerros) pH-arvon tasolle 7,3 eli myös siellä yli kolme pH-yksikköä vertailutasoa korkeammalle (kuva 6). Molemmat tuhka-annokset (5 ja 15 t/ha) poikkesivat merkitsevästi vertailusta ja toisistaankin suuntaa-antavasti ($p < 0.10$). Suurempi tuhka-annos kohotti pH-arvoa myös raakahumuksen alla olevassa 10 cm:n turvekerroksessa, mutta syvemmillä erot eivät olleet enää tilastollisesti merkitseviä. Puutuhkan vaikutus turpeen pintakerroksen (0 – 10 cm) happamuudessa näkyi vielä 17 vuoden kuluttua (kuva 7).

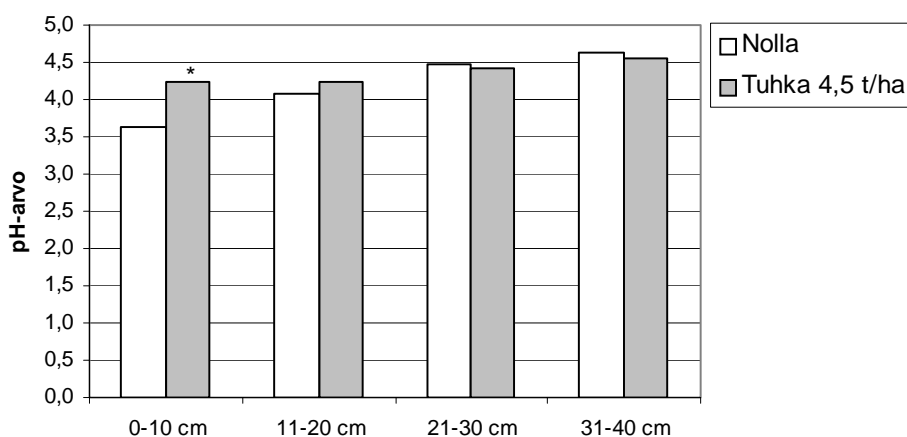
Kangasmaan humuskerroksen ja turvemaan pintakerroksen (3 – 4 cm) Ca-määrä oli neljän vuoden kuluttua tuhkalevityksestä (9 – 15 t/ha) 33 – 52-kertainen, Mn-määrä 19 - 21-kertainen, Zn-määrä 11 - 15-kertainen ja Cd-määrä 8 - 9-kertainen lannoittamattomaan verrattuna kokeilla 2 ja 3 (kuvat 8 ja 9). Muiden alkuaineiden osalta muutokset olivat vähäisempiä, mutta kuitenkin huomattavia (lisäys alkuaineesta 2 - 7-kertainen). Vain Fe-, N-, Pb- ja S-pitoisuudet ja -määrät eivät juurikaan lisääntyneet pintakerroksessa. Suokokeen 3 syvemmissä turvekerroksissa (5 – 15 cm) muutokset näkyivät vain eräiden helposti liikkuvien alkuaineiden, kuten Ca-, K-, Mg-, Na- ja B-pitoisuuksien kohoamisena, ja kerroksessa 15 – 25 cm enää K- ja Na-pitoisuuksissa. Tuhkan aiheuttamat muutokset kasvualustan alkuainepitoisuuksissa näkyivät selvinä myös 17 vuotta aiemmin lannoitetulla kokeella 15 (kuva 10).



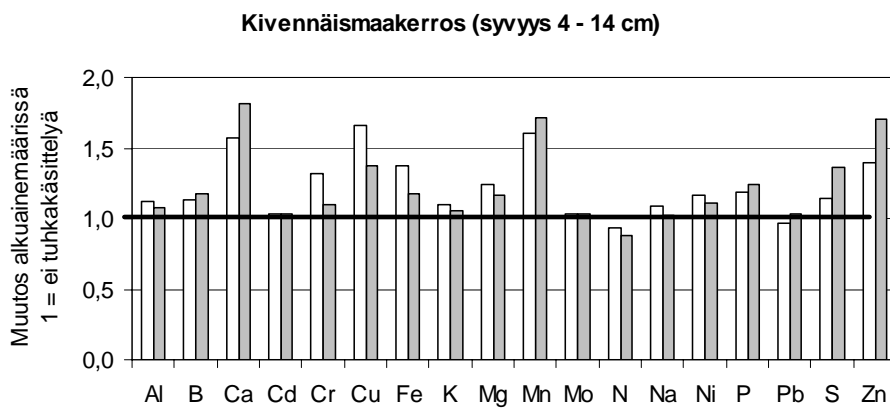
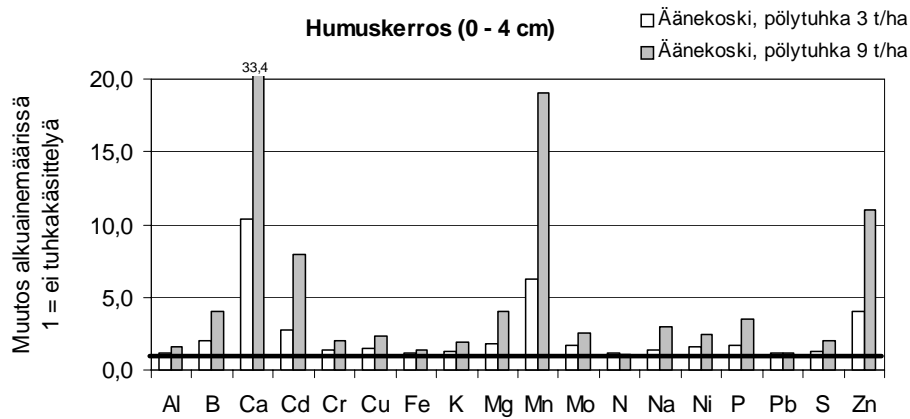
Kuva 5. Puutuhkan vaikutus kangasmaan happamuuteen (koe 2). Tuhkan levityksestä 4 vuotta. * = ero lannoittamattomaan merkitsevä ($p < 0.05$).



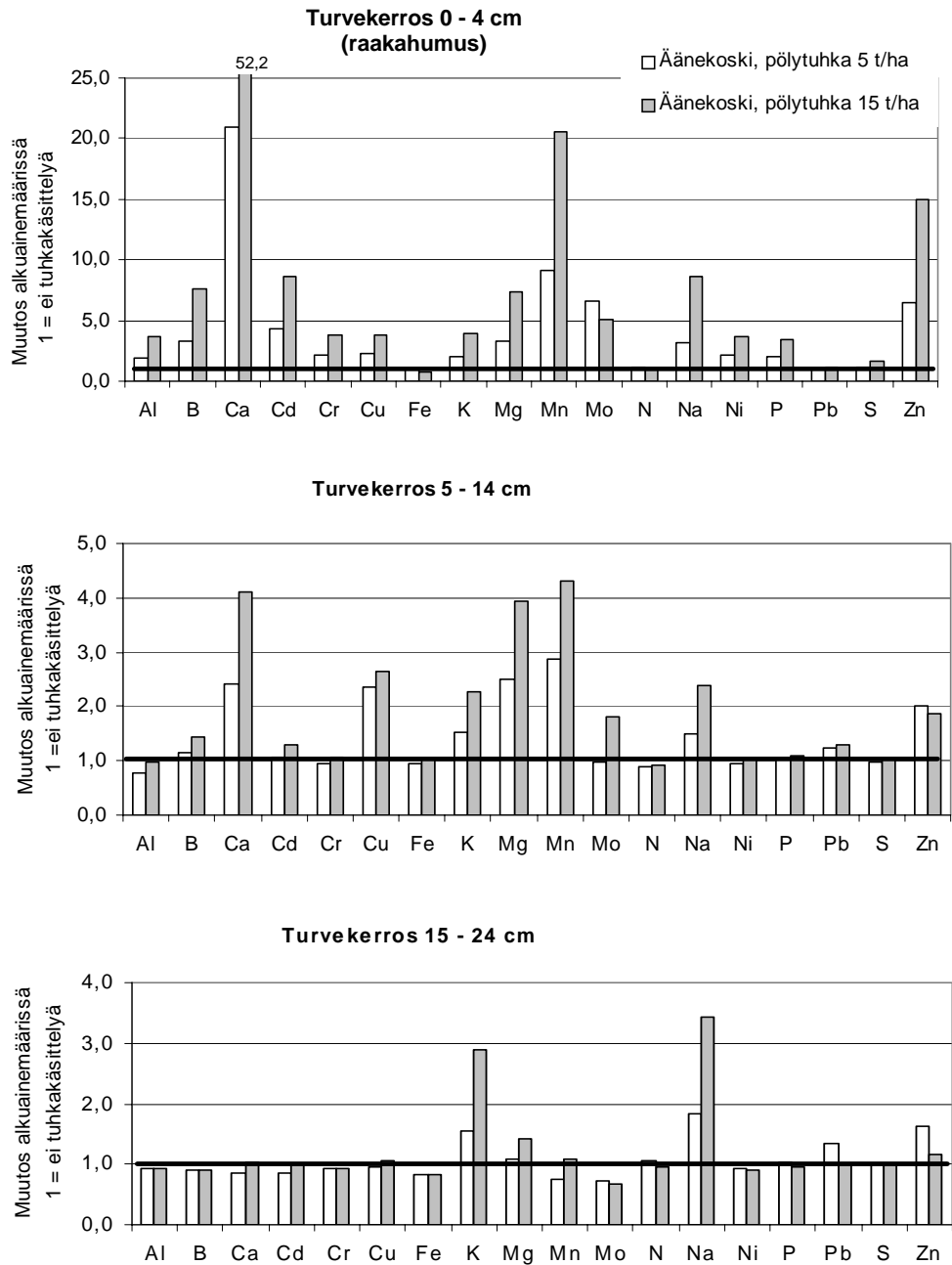
Kuva 6. Puutuhkan vaikutus turvemaan happamuuteen (koe 3). Tuhkan levityksestä 4 vuotta. * = ero lannoittamattomaan merkitsevä ($p < 0.05$).



Kuva 7. Puutuhkan vaikutus turpeen happamuuteen (koe 15). Tuhkan levityksestä 17 vuotta. * = ero lannoittamattomaan merkitsevä ($p < 0.05$).

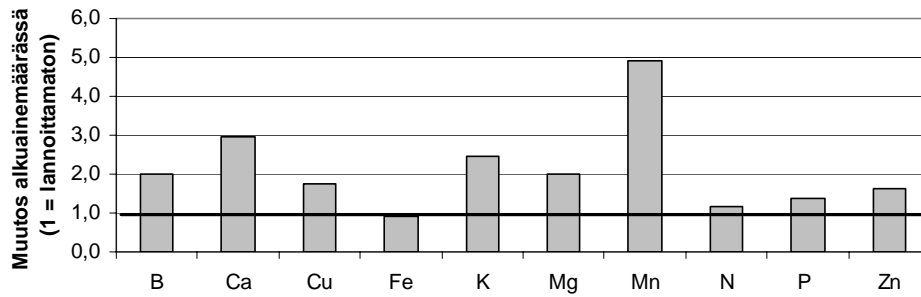


Kuva 8. Puutuhkan (9 t/ha) aiheuttamat muutokset kangasmaan humuskerroksessa (3 cm:n kerros) ja kivennäismaan pintakerroksen (syvyys 4 – 14 cm) alkuainemäärissä 4 vuoden kuluttua tuhkan levityksestä (koe 2). 1 = ei tuhkakäsittelyä.

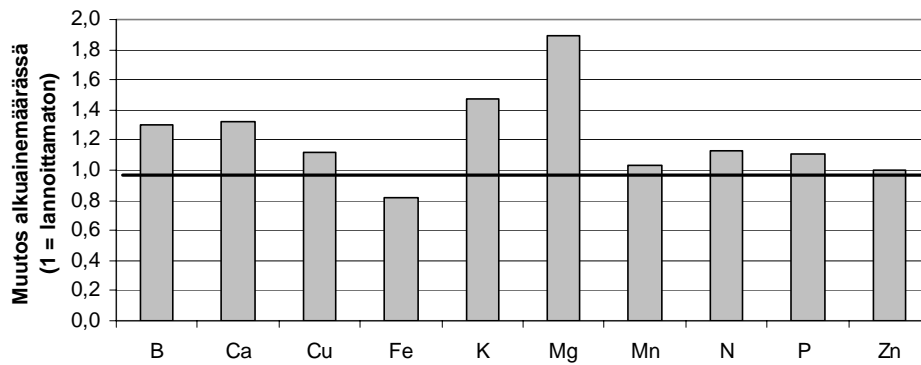


Kuva 9. Puutuhkan aiheuttama muutos turvemaan pintakerrosten (4 cm, 5- 14 cm ja 15 – 24 cm) alkuainemäärissä 4 vuoden kuluttua tuhkan levityksestä (koe 3). 1 = ei tuhkakäsittelyä.

Turvekerros 0 - 10 cm



Turvekerros 11 - 20 cm



Kuva 10. Puutuhkan vaikutus pintaturpeen (0 – 20 cm) alkuainemääriin 17 vuoden kuluttua lannoituksesta (koe 15).

3.3 Muutokset metsäkasvillisuuden alkuainepitoisuuksissa

Tulokset puu- ja turvetuhkan vaikutuksia metsikön kenttä- ja pensaskerroksen sekä puuston ravinne- ja metallipitoisuuksiin on seuraavassa tarkasteltu alkuaineittain. Kunkin alkuaineen osalta on aluksi lyhyt katsaus sen ominaisuuksiin ja esiintymiseen luonnossa ja kasvillisuudessa, minkä jälkeen esitetään tuhkakokeiden metsänäytteistä analysoidut alkuainepitoisuudet lannoituskäsittelyittäin.

3.3.1 Alumiini (Al)

Alumiini esiintyy maaperässä silikaatteina, hydroksideina ja oksideina. Se on mukana kompleksiyhdisteissä kuten fosfaateissa ja sulfaateissa ja osallistuu moniin biokemiallisissa prosesseissa. Alumiini on kolmanneksi yleisin alkuaine maakuoressa ja etenkin savimaissa sitä on runsaasti. Toisaalta sillä ei kehittyneimpien kasvien aineenvaihdunnassa ole todettu olevan spesifisiä tehtäviä, eikä sitä pidetä välttämättömänä hivenaineena kasveille eikä ihmiselle. Alumiinia ei lueta raskasmetalleihin, mutta se käyttäytyy biologisissa prosesseissa raskasmetallien tavoin.

Maan pH-arvon ollessa yli 5 alumiini on yleensä tiukasti sidoksissa silikaattimineraalien pinnalla. Normaalioloissa se on erittäin niukkaliukoinen. Maaperän happamoituessa esimerkiksi hapansateiden sisältämien typpi- ja rikkiyhdisteiden vuoksi alumiinia vapautuu silikaattimuodosta ionimuotoon ja siirtyy maanesteeseen, mikä voi heikentää kasvillisuuden elintoimintoja, mm. hidastaa kasvien ravinteiden ottoa ja juurten kasvua. Alumiinin liiallinen saanti on haitallista myös ihmiselle, mm. munuaisten vajaatoiminnasta kärsivillä ihmisillä alumiinin kertyminen elimistöön voi aiheuttaa haitallisia vaikutuksia ja altistaa erilaisille sairauksille. Alumiini kuuluu korkean myrkyllisyysasteen omaaviin alkuaineisiin. Myrkytystila kasveissa mm. estää juurten kasvua. Myrkytykseen kytkeytyvät usein kasvin korkeat rauta- ja mangaanipitoisuudet sekä alhaiset kalsium- ja magnesiumipitoisuudet.

Alumiinia löytyy pieninä pitoisuuksina kaikista elollisista organismeista. Potentiaalinen myrkytystilan saamisen todennäköisyys jää normaalioloissa verraten pieneksi. Kasvien ja eläinten alumiiniarvot ovat suhteellisen alhaisia, eikä eläinten myrkytystiloja ole tiettävästi todettu, vaikka ravintokasveina on käytetty suhteellisen korkean Al-pitoisuuden omaavia kasvilajeja. Viljatuotteiden, kasvien ja lihan Al-pitoisuus on luokkaa n. 5 mg/kg kuiva-aineesta. Maitotuotteissa ja kalassa pitoisuudet ovat vielä pienempiä.

Metsämarjoista puolukan Al-pitoisuus on Keski-, Itä- ja Pohjois-Suomessa tehtyjen selvitysten mukaan vaihdellut välillä 3,5 – 6,0 g/kg ja mustikan 2,8 – 4,6 mg/kg tuorepainoa kohti (esim. Varo ym. 1980, Laine ym. 1993, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Kuivapainoa kohti pitoisuudet ovat olleet puolukalla välillä 20 – 45 mg/kg ja mustikalla noin 25 mg/kg (Silfverberg & Issakainen 1991, Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen 2000). Metsäsienten Al-pitoisuus on vaihdellut eri tutkimuksissa sienilajista riippuen välillä 25 – 100 mg/kg kuiva-ainetta kohti (Kojo & Lodenius 1989, Moilanen & Issakainen 2000). Siedettävänä alumiinin viikkosaantina pidetään 7 mg/painokilo eli 70 kiloa painavalla henkilöllä 70 mg vuorokaudessa (FAO/WHO 1993).

Al-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Kasvinäytteiden alumiinipitoisuus vaihteli kasvilajista, kokeesta ja tuhkallevityksestä kuluneesta ajasta riippuen välillä 10 – 156 mg/kg (taulukko 5). Tuhkakäsittelyt eivät vaikuttaneet kokeissa 2 – 4 *männyn neulasten* tai *versojen* Al-pitoisuuteen, kun levityksestä oli kulunut kaksi tai kolme vuotta. Viiden vuoden kuluttua levityksestä männyn neulasten alumiinipitoisuus kuitenkin oli puutuhka-aloilla vertailualoja korkeampi (suokokeet 3 ja 4). Vaikutus oli tilastollisesti merkitsevä kokeella 4, jossa Voikkaan pöly- ja raetuhka olivat kohottaneet neulasten pitoisuuden noin kaksinkertaiseksi lannoittamattomaan verrattuna. Kokeella 4 myös männyn versojen Al-pitoisuus kohosi Voikkaan tuhkalla viiden vuoden jälkeen levityksestä.

Puutuhka-aloilla *hieskoivun lehtien* Al-pitoisuus oli keskimäärin samalla tasolla (kokeet 3, 10, 27, 28 ja 30) tai alempi kuin vertailualoilla (kokeet 7 ja 29). Turvetuhka näytti alentaneen hieskoivun lehtien Al-pitoisuutta kahdeksan vuoden kuluessa kokeessa 11. Puutuhka alensi *pajun lehtien* Al-pitoisuutta kokeissa 19 ja 26 selvästi ja myös kokeessa 14 hieman. Tuhkakäsittelystä oli tällöin kulunut kokeesta riippuen 12 – 21 vuotta.

TAULUKKO 5 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Al-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta).
o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$),
* = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$),
nd = ei analyysituloksia.

Näytelaji	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	117	156	nd
Mänty verso	109	109	nd
Hieskoivu lehti	19	15 o	10 *
Paju lehti	23	15 *	nd
Kataja marja	< 20	< 20	nd
Kataja verso+neulanen	25	25	nd
Hilla lehti	23	24	nd
Maitohorsma lehti	25	nd	26
Mustikka lehti+verso	127	109 *	133
Puolukka lehti	59	53	62
Puolukka marja	31	26 *	27
Vaivaiskoivu lehti	22	22	nd
Kangasrousku	10	15 *	nd
Kangastatti	38	35	nd

Katajan marjoissa Al-pitoisuus jäi alle luotettavan määritysrajan 20 mg/kg. Myöskään *katajan versoissa ja neulasissa* ei todettu tuhkan vaikutusta. Kaksi vuotta (kokeet 3 ja 4) tai 18 vuotta puutuhkalannoituksen jälkeen (koe 20) *hillan lehtien* pitoisuus oli tuhka- ja vertailualoilla samaa suuruusluokkaa.

Maitohorsman lehdissä ei turvetuhkan vaikutusta ollut nähtävissä kokeella 11, kun levityksestä oli kulunut kahdeksan vuotta. Myöskään *mustikan lehdissä ja versoissa* ei havaittu suuria muutoksia alumiiniarvoissa enempää puu- kuin turvetuhkakäsittelyn jälkeen, kun levityksestä oli kulunut kaksi vuotta (kangaskoe nro 1) tai 11 vuotta (kangaskoe nro 13).

Puu- tai turvetuhka eivät vaikuttaneet *puolukan lehtien* Al-pitoisuuteen kahden vuoden kuluttua levityksestä (kokeet 1 ja 2). Kun levityksestä oli kulunut 11 – 16 vuotta, puutuhka näytti kuitenkin alentaneen puolukan lehtien Al-pitoisuutta kokeilla 13 ja 16. *Puolukan marjojen* Al-pitoisuus oli Äänekosken pölytuhka-aloilla alentunut tilastollisesti merkitsevästi neljän vuoden kuluttua levityksestä (kokeet 1 ja 2). *Vaivaiskoivun lehtien* Al-pitoisuus oli puutuhka-aloilla vertailuarvoja korkeampi yhdellä kokeella (nro 28), kun levityksestä oli kulunut 26 vuotta. Muilla kokeilla erot jäivät vähäisiksi.

Kangasrouskun Al-pitoisuus oli kolme vuotta levityksen jälkeen suokokeen nro 6 puutuhka-aloilla 15 mg/kg, kun se vertailualoilla oli keskimäärin 10 mg/kg. Kangaskokeella (nro 2) Äänekosken puutuhka ei vaikuttanut *kangastatin* Al-pitoisuuteen neljän vuoden kuluttua levityksestä.

3.3.2 Boori (B)

Boori on tärkeä hivenravinne, joka vaikuttaa kasvien kasvupisteen kehitykseen ja edistää ravinteiden ottoa. Riittävä boorin saanti (suhteessa tyypeen) turvaa myös kasvien talvenkestävyyttä. Boorin niukkuus on yleistä sekä kangas- että turvemaiden pellonmetsitysalueilla ja rehevillä kivennäismailla, etenkin Itä- ja Pohjois-Suomessa. Entisillä kaski- ja laidunmailla, rantaniityillä ja peltoheitoilla kasvavissa nuorissa kuusikoissa boorinpuutostilat ovat niinkään yleisiä.

Yksittäisistä suopuustojen kasvua säätelevistä hivenravinteista boori on osoittautunut merkittävimmäksi. Boorinpuutokset ja niiden aiheuttamia kasvuhäiriöitä löytyy paksaturpeisilta entisiltä avosoilta, joissa tyypeä ja fosforia on runsaasti. Nykyisissä soille tarkoitetuissa metsänlannoitteissa on boori mukana. Boorin puutos näkyy kasvupisteiden kuolemisenä, paksuuntuneina ja käyristyneinä ”sapelimaisina” neulasina sekä latvan haaroittumisena, mikä johtaa usein puiden pensastumiseen.

Boorin liikkuvuus maaperässä riippuu happamuudesta. Kun maan pH on luokkaa 7 – 8, niin boori sitoutuu tiukasti maaperään. pH:n ollessa alle 6 boori liikkuu ja samalla huuhtoutuu selvästi herkemmin. Se ei muodosta kompleksiyhdisteitä humiini- tai fulvohappojen kanssa, joten liiallinen boorilannoitus johtaa helposti boorimyrkytykseen.

Puolukan ja mustikan booripitoisuus on vaihdellut suomalaisissa tutkimuksessa välillä 7 - 10 mg/kg kuiva-aineesta, hillalla arvot ovat hiukan korkeampia (Issakainen & Moilanen 1998, Moilanen & Issakainen 2000). Rouskujen ja tattien B-pitoisuus on välillä 1 – 3 mg/kg, haperon ja pulkkosienen välillä 15 – 30 mg/kg (Moilanen & Issakainen 2000).

B-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Kasvinäytteiden booripitoisuus vaihteli kasvilajista, kokeesta ja tuhkallevityksestä kuluneesta ajasta riippuen välillä 12 – 70 mg/g (taulukko 6). Kokeissa 2 – 4 sekä Äänekosken että Voikkaan puutuhkakäsittelyt kohottivat *männyn neulasten* B-arvoja jo kahden levityksen seuranneen kesäkauden aikana. Vaikutus oli erityisen suuri suokokeessa 3, jossa lannoittamaton puusto kärsi boorinpuutoksesta: pitoisuus kohosi tasolta 7 mg/kg tuhkakäsittelystä riippuen tasolle 12 – 21 mg/kg.

Puutuhkan vaikutus näkyi myös *hieskoivun lehdissä* selvästi kohonneina B-pitoisuuksina kahta koetta lukuun ottamatta kaikissa tutkimusmetsiköissä, joista näytteet oli kerätty (kokeet 3, 7, 10 – 11, 27– 30). Vaikutus näkyi erityisesti niillä kokeilla, joilla tuhkallevityksestä oli kulunut alle 10 vuotta. Myös vanhoilla kokeilla (levityksestä 26 – 51 vuotta) B-arvot olivat tuhkaaloilla selvästi vertailutason yläpuolella.

Puutuhka kohotti *pajun lehtien* B-pitoisuutta merkitsevästi, kun levityksestä oli kulunut 7 – 21 vuotta. Vaikutus näkyi tilastollisesti merkitsevänä kaikissa metsiköissä, joista pajunäytteitä oli analysoitu (kokeet 8, 14, 19, 22 ja 26).

TAULUKKO 6 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen B-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta).
o = ero vertailuun melkein merkitsevä (p < 0.10), * = ero vertailuun merkitsevä (p < 0.05), nd = ei analyysituloksia.

Näytelaji	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	15	21*	15
Hieskoivu lehti	24	44 *	44 *
Paju lehti	13	29 *	nd
Kataja marja	17	18	nd
Kataja verso+neulanen	14	15	nd
Hilla lehti	19	59 *	nd
Maitohorsma lehti	70	nd	62 *
Mustikka lehti+verso	19	23 *	20
Puolukka lehti	13	15 o	12
Vaivaiskoivu lehti	20	40 *	nd

Tuhkan vaikutus ei näkynyt *katajan marjoissa* kangaskokeella 12, kun puutuhkalevityksestä oli kulunut 11 vuotta, mutta suokokeella 17 booripitoisuus oli tuhka-aloilla korkeampi kuin vertailualoilla. Tulos oli samansuuntainen myös *katajanversoista* ja *neulasista* samoilta kokeilta tehtyjen analyysien osalta. Kaksi vuotta puutuhkalannoituksen jälkeen *hillan lehtien* B-pitoisuus oli sitä korkeampi, mitä enemmän tuhkaa oli käytetty (kokeet 3 - 4 ja 20). Tuhka-aloilla B-arvot olivat yli kaksinkertaisia lannoittamattomaan verrattuna.

Turvetuhka näytti alentaneen *maitohorsman lehdissä* kokeella 11, kun levityksestä oli kulunut kahdeksan vuotta. *Mustikan lehdissä* ja *versoissa* ei havaittiin B-arvojen kohonneen puutuhkakäsittelyn jälkeen, kun levityksestä oli kulunut kaksi vuotta (kangaskoe nro 1) tai 11 vuotta (kangaskoe nro 13). Myös *puolukan lehdissä* 2 vuotta (kokeet 1 ja 2) aiemmin tehdyt puutuhkakäsittelyt näkyivät lievästi kohonneina B-pitoisuuksina. Puutuhka kohotti puolukan lehtien B-arvoja vielä 11 vuoden (koe 13) ja 16 vuoden (koe 16) kuluttua tuhka-levityksestä.

Vaivaiskoivun lehtien B-pitoisuus oli puutuhka-aloilla vertailuarvoja korkeampi, kun levityksestä oli kulunut 2 – 26 vuotta (suokokeet 4, 18 ja 28). Tuhkan aiheuttama muutos oli sitä suurempi, mitä enemmän tuhkaa oli käytetty (koe 4). Aikaa myöten vaikutus heikkeni niin, että vanhimmalla kokeella (nro 30, levityksestä 52 vuotta) eroja ei ollut havaittavissa.

3.3.3 Kalsium (Ca)

Kalsium on yleinen alkuaine kallioperässä. Sitä esiintyy mm. dolomiitissa ja kalkkikivessä, silikaattiyhdisteissä, kipsissä ja apatiitissa. Kalsiumin merkitys maassa perustuu sen puskurivaikutukseen: se kohottaa maan pH-arvoa. Runsaasti kalsiumia sisältävässä maassa emäksisyys samalla merkitsee eräiden ravinteiden, kuten fosforin, mangaanin ja boorin sitoutumista vaikealiukoiseen muotoon.

Kasvillisuus käyttää runsaasti kalsiumia. Kalsium on kasvien solukoiden toiminnan säätelijä ja solunseinämien rakennusaine. Se edistää juurten kasvua ja siementen itämistä. Kalpean kellertävä värisävy kertoo kasvin kalsiumin puutoksesta. Yleensä kalsiumia on metsämaissa riittävästi turvaaman puiden kasvua, eikä metsäpuilla Ca-puutostiloja juuri tavata. Näin ollen ei myöskään puiden kasvua voida kalkituksella lisätä. Happamien sateiden vaikutuksesta kalsiumia kuitenkin voi huuhtoutua kangasmailla. Kun kalkitus vähentää maaperän happamuutta ja vaikuttaa humuskerroksen hajotustoimintaan, sillä voi pitkällä aikavälillä olla happamilla mailla suotuisa vaikutus kasvillisuudelle ja maan viljavuudelle.

Mustikan marjojen Ca-pitoisuus on vaihdellut eri tutkimuksissa välillä 1200 – 1500 mg/kg kuiva-aineesta (Silfverberg & Issakainen 1991, Issakainen & Moilanen 1998, Nilsson & Eriksson 2001). Puolukan marjojen Ca-pitoisuus on vaihdellut välillä 1300 - 1900 mg/kg (Silfverberg & Issakainen 1991, Issakainen & Moilanen 1998, Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen

2000) ja hillan marjojen Ca-pitoisuus välillä 600 – 1000 mg/kg (Silfverberg & Issakainen 1991, Moilanen & Issakainen 2000).

Metsäsienten Ca-pitoisuus vaihtelee lajikohtaisesti, ja myös lajin sisäinen vaihtelu on suurta. Moilasan ja Issakaisen (2000) selvityksessä sienten Ca-pitoisuus vaihteli välillä 50 – 250 mg/kg kuiva-aineesta.

Ca-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Kasvinäytteiden kalsiumpitoisuus vaihteli kasvilajista, kokeesta ja tuhkallevityksestä kuluneesta ajasta riippuen välillä 19 – 17017 mg/kg (taulukko 7). Puutuhka-aloilla *männyn neulasten* ja *versojen* Ca-pitoisuudet oli korkeampia kuin vertailualoilla, kun levityksestä oli kulunut kaksi ja viisi vuotta (kokeet 2 – 4). Myös turvetuhka näytti kohottaneen neulasten Ca-arvoja kangaskokeessa 2. Puutuhka kohotti selvästi myös *hieskoivun lehtien* Ca-pitoisuutta – vaikutus ulottui yli 50 vuoden päähän ja näkyi koetta 30 lukuun ottamatta kaikissa tapauksissa (kokeet 3, 7, 10, 27 – 29). *Pajun lehtien* Ca-arvot olivat vertailuarvoja korkeampia, kun puutuhkan levityksestä oli kulunut 7 – 21 vuotta.

Turvetuhka kohotti *maitohorsman lehtien* Ca-pitoisuutta kahdeksan vuoden kuluttua levityksestä ja puutuhka *vaivaiskoivun lehtien* Ca-pitoisuutta, kun levityksestä oli kulunut 2 – 26 vuotta. Puutuhka-aloilla *kangasrouskun* ja *kangastatin* Ca-pitoisuudet olivat merkitsevästi vertailualoja korkeammat 3 – 4 vuoden kuluttua levityksestä. Kangasrouskulla pitoisuus oli lähes kuu-sinkertaistunut kangaskokeessa 2.

TAULUKKO 7 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Ca-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta).

o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	1950	2397 *	nd
Mänty verso	2077	2468	nd
Hieskoivu lehti	6456	8132 *	7330
Paju lehti	5997	7651 *	nd
Kataja marja	3221	3474	nd
Kataja verso+neulanen	9606	10303	nd
Hilla lehti	7015	7745 o	nd
Maitohorsma lehti	13290	nd	17017 *
Mustikka lehti+verso	7532	7554	7486
Puolukka lehti	4956	5062	5007
Puolukka marja	1435	1505	1533
Vaivaiskoivu lehti	5159	6344 *	nd
Kangasrousku	78	451 *	nd
Kangastatti	19	53 *	nd

3.3.4 Kadmium (Cd)

Kadmiumia kulkeutuu luonnonympäristöön pääasiassa kaivosteollisuuden tuotteiden jatkojalostuksesta, rauta- ja terästeollisuudesta ja fossiilisia polttoaineita käyttävistä voimalaitoksista ja jätteiden käsittelylaitoksista. Kadmium on rikkiin helposti sitoutuva alkuaine, joka esiintyy luonnossa hapatustilalla +2. Se muistuttaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan sinkkiä, jonka se voi korvata mineraaleissa ja orgaanisissa yhdisteissä. Kallioperässä kadmiumia esiintyy sinkki- ja lyijymalmien ja fosforiittimineraalien hiloissa sekä sitoutuneena raudan oksideihin ja saviin.

Suomen kallioperässä kadmiumpitoisuudet ovat yleensä erittäin alhaisia. Maavedessä kadmium kulkeutuu kahdenarvoisen kationina, mutta muodostaa usein myös kompleksiyhdisteitä epäorgaanisten ionien (esim. Cl^- , SO_4^{2-} ja OH^-) tai orgaanisten yhdisteiden kanssa. Suomen maaperän pintaosissa Cd-pitoisuus on maalajista riippuen 0,11 – 0,38 mg/kg. Korkeimmat pitoisuudet tavataan Länsi-Suomen rannikkoalueen happamilla sulfaattimailla ja sinkkimalmiesiintymien alueilla. Raja-arvo saastuneelle maalle on 10 mg/kg ja ohjearvo 0,5 mg/kg.

Maaperässä kadmium esiintyy monenlaisina yhdisteinä: bivalenttisenä Cd-ionina ja sidoksiltaan vaihtelevina kompleksiyhdisteinä (mm. sulfidit, karbonaatit, fluoridit ja hydroksidit). Teollisesti kadmium saadaan sinkin rikastuksen sivutuotteena. Viime vuosikymmeninä kadmiumemissiot (aerosolit, pölyt, jätevedet) kaivostoiminnan seurauksena ovat tuntuvasti lisääntyneet, mikä on merkinnyt myös Cd-pitoisuuksien nousua teollisuuslaitosten ympäristössä (vesistöt, metsät). Viime vuosina kehitys on kuitenkin kääntynyt toiseen suuntaan: Cd-pitoisuudet esimerkiksi metsäsammaleissa ovat Suomessa alentuneet johtuen metalliteollisuuden ja energiatuotannon päästöjen pienentymisestä ja lannoitteiden kadmiumin vähentymisestä.

Maaperän pH ja orgaaninen aineksen osuus vaikuttavat kadmiumin sitoutumiseen. Maaperän korkea kalsiumpitoisuus estää Cd:n liukenemisen - pH-arvoilla n. 7 kadmium ei ole kasvillisuuden käytettävissä. Emäksisissä oloissa kadmium saostuu karbonaateihin ja on lähes liikkumatonta, jolloin sen biosaattavuus on hyvin alhainen. pH-arvoilla 4,5 – 5,5 kadmium on herkästi liikkuvaa ja kiinnittyy löyhemmin orgaaniseen ainekseen, savimineraaleihin ja etenkin raudan oksideihin. Maaperän muuttuessa happamammaksi saostumat voivat liueta ja kadmium vapautua takaisin liukoiseen muotoon. Runsaasti vesiliukoista klooria sisältävässä suolaisessa maavedessä kadmiumia on kiinnittynyt Cl^- -ioneihin, joiden mukana se kulkeutuu maaperässä. Jos maaperässä on runsaasti Ca-, Co-, Cr-, Cu-, Ni- ja Pb-ioneja, ne suuremman korvausvoimansa ansiosta estävät kadmiumia sitoutumasta, mikä edistää kadmiumin liikkumista. Kadmium onkin usein em. metalleja helpommin kasvien käytettävissä.

Kadmiumilla ei ole biologista merkitystä eikä se siis ole välttämätön alkuaine kasveille, eläimille tai ihmiselle. Yliannostus johtaa helposti myrkytystiloihin – kadmiumia pidetään eräänä vaarallisimmista raskasmetalleista kaikille organismeille. Myrkyllisyys johtuu sen hitaasta hajoamisesta (puoliin-

tumisaika ihmisen elimistössä 10 – 30 vuotta). Kadmiumin pitkäaikaisvaikutukset kohdistuvat mm. maksaan ja munuaisiin, muita oireita ovat hengityselinvauriot, luuston haurastuminen ja anemia. Kadmiumyhdisteet ovat myös karsinogeenisiä ja mutageenisia. Liukoisessa muodossa oleva vapaa kadmium (Cd^{2+}) on yleensä haitallisempi kuin epäorgaanisiin ja orgaanisiin komplekseihin sitoutunut liukoinen kadmium.

Kadmiumin haittavaikutuksia on todettu niin kasveissa kuin nisäkkäissäkin. Nisäkkäisiin ja ihmiseen kadmiumia kulkeutuu hengityksen ja syötyjen elintarvikkeiden kautta. Viimeisen 50 vuoden aikana mm. viljatuotteiden, eläinten ja ihmisten munuaisten Cd-pitoisuus on kohonnut teollistuneissa maissa. Myönteinen havainto on se, että Suomessa tehtyjen ruokakorimittausten mukaan esim. mustikan ja puolukan kadmium- ja lyijypitoisuus on ollut vähentymään päin (Tahvonen & Kumpulainen 1990). Maailman terveysjärjestön (WHO) mukaan kadmiumin väliaikainen siedettävä viikkoannos on 7 µg per painokilo, esim. 70 kg painavan ihmisen siedettävä päivittäisannos on 70 µg (FAO/WHO 1993). Kauppa- ja teollisuusministeriön antama kadmiumin enimmäismääräraja vihanneksille on 0,1 mg/kg tuorepainoa kohti (KTM:n päätös 134/1996). Maanviljelysmaan kriittiseksi Cd-pitoisuudeksi on esitetty arvoa 0,5 – 1,0 mg/kg. Ihminen saa suurimman osan kadmiumista ravinnon ja nautintoaineiden (mm. tupakka) kautta.

Puutuhkan Cd-pitoisuus on Suomessa ja Ruotsissa tehtyjen selvitysten mukaan vaihdellut välillä 4 – 70 mg/kg, (Puutuhkan käyttöä... 1993, Lundborg 1998, Nilsson & Ericsson 1998, Korpilahti et al. 1999). Puutuhkassa kadmium on ilmeisesti pääosin sulfaatteina ($3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$) ja silikaatteina (CdSiO_3). Kadmiumsilikaatti ei ole vesiliukoinen, mutta liukenee happoihin. Tuhkasta on löydetty kadmiumoksidia vain pieniä määriä. Kadmiumin olomuodot riippuvat tuhkan laadusta, joka taas määräytyy mm. polttomenetelmästä ja –materiaalista.

Lajista riippuen kadmiumia kerääntyy kasveihin ja eläimiin vaihtelevia määriä. Ympäristön kadmiumkuormituksen ollessa suurta haittavaikutukset ilmenevät vaurioina kasvillisuudessa (fotosynteesin heikentyminen, lehtien kloroosi ja nekroosi, entsyymiaktiivisuuden muutokset), tyypeä sitovien organismien toiminnan häiriintymisenä maaperässä sekä mm. kastematojen ja lierojen Cd-pitoisuuden kohoamisena. Normaalisti kasvien Cd-pitoisuus jää alle 0,5 mg/kg kuivapainosta, pahimmin saastuneilla alueilla pitoisuudet voivat yhteyttävissä organismeissa kohota useisiin satoihin milligrammoihin kiloa kohti. Kun maaperän Cd-pitoisuus kohoaa yli 5 mg/kg tai kasvien maanpäällisten osien Cd-pitoisuus yli 10 mg/kg, niin seurauksena on usein tuotoskyvyn alentuminen.

Kasveissa kadmium kerääntyy etenkin juuristoon ja pitoisuus vähenee siirryttäessä juuristosta ylös kohti versojen kärkiosia. Lajikohtaiset erot ovat kuitenkin suuret, mutta keskimäärin voidaan sanoa, että kadmiumia juurissa kadmiumia on 10-kertainen määrä versoihin verrattuna. Monilla kasvilajeilla hedelmien Cd-pitoisuus on alempi kuin lehtien Cd-pitoisuus.

Metsämarjoista mustikoiden ja puolukoiden Cd-pitoisuus on hyvin pieni (0,004 – 0,007 mg/kg tuorepainoa kohti) Suomessa ja Ruotsissa tehtyjen selvitysten mukaan (Jorhem & Sudström 1993, Laine ym. 1993, Kemppainen 1993, Varo ym. 1980, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Usein pitoisuus on jäänyt alle määritysrajan (esim. Silfverberg & Issakainen 1991, Moilanen & Issakainen 2000). Myös runsaan raskasmetallikuormituksen alueella puolukan Cd-pitoisuus on jäänyt alle 0,01 mg/kg (Barcan ym. 1998). Hillan marjojen Cd-pitoisuus on tehtyjen analyysien mukaan ollut 0,4 – 0,9 mg/kg eli monikertainen puolukkaan tai mustikkaan verrattuna (Silfverberg & Issakainen 1991, Moilanen & Issakainen 2000).

Sienilajien väliset erot kadmiumpitoisuuksissa ovat suuret. Myös lajin sisäinen vaihtelu on suurta: esimerkiksi herkkusienillä (*Agaricus*), jotka rikastavat kadmiumia erityisen paljon, Cd-pitoisuuden vaihteluväli oli eräässä tutkimuksessa 1 – 110 mg/kg (Kojo & Lodenius 1989). Metsäsienistä tattien ja rouskujen Cd-pitoisuudet (0,5 – 2 mg/kg kuiva-aineesta) ovat selvästi korkeammat kuin sienillä keskimäärin, vahveroiden ja haaparuskun taas keskimääräistä alemmat (< 1 mg/kg) (Eurola ym. 1996, Kuusi ym. 1981, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999, Moilanen & Issakainen 2000). Myös punainen kärpässieni sisältää runsaasti kadmiumia, monesti yli 20 mg/kg (Kojo & Lodenius 1989).

Teollisuusalueilla (esim. Harjavalta) tattienkin Cd-pitoisuus voi nousta yli 20 mg/kg (Eurola ym. 1996) ja Keski-Euroopan saastuneilla alueilla yli 30 mg/kg. Tattien luontainen Cd-pitoisuus on kuitenkin suurta ja voi ylittää myös Suomen tausta-alueilla vihanneksille asetetun enimmäispitoisuusrajan 0,1 mg/kg tuorepainoa kohti (esim. Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Toisaalta metsäsienten kulutus Suomessa - noin kilo per henkilö vuodessa - jää niin pieneksi, ettei Cd-saanti yllä läheskään FAO/WHO:n asettamalle väliaikaisen siedettävän viikkoannoksen rajalle.

Kadmiumin on todettu haittaavan itiökantaisten sienten kasvua (Baldrian & Gabriel 1997) ja se kuten muutkin raskasmetallit vaikuttavat suurempina pitoisuuksina myös puiden sienijuurten muodostumiseen.

Cd-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Tuhkalannoituskokeilta kadmiumanalyysijä varten kerätyt metsänäytteet sisälsivät kaikkiaan 26 näytelajia (taulukko 8). Vähiten kadmiumia sisälsivät puolukan marjat (0,006 mg/kg) ja eniten kangastatti (0,95 mg/kg).

Keväällä 1997 tehdyt tuhkakäsittelyt eivät näkyneet kuivalla kankaalla (koe 2) eivätkä karulla rämeellä (koe 4) joulukuussa 1998 otetuissa *männyn neulasnäytteissä*, mutta viljavalla rämeellä (koe 3) neulasten Cd-pitoisuus oli Äänekosken tuhkaa saaneilla koelaloilla yli kaksinkertaistunut ja Voikkaan tuhkaa saaneilla aloilla lähes kaksinkertaistunut (pitoisuus vertailulla 0,04 mg/kg ja tuhka-aloilla 0,08 – 0,09 mg/kg) (kuva 11). Kokeella 3 talvella 2000 otetuista mäntynäytteistä (vuosina 1997 – 1999 syntyneet neulaset ja oksaversot) tehdyt analyysit osoittivat puutuhkan kohottaneen sekä *männyn neulasten* että *versojen* Cd-arvoja. Tuhkalevityksestä oli tällöin kulunut

kolme kasvukautta (kuva 13). Viiden kasvukauden jälkeen tuhkan vaikutusta ei enää havaittu enempää neulasissa kuin versoissakaan suokokeissa 3 ja 4, joskin Cd-pitoisuudet olivat kokeen 3 tuhka-aloilla edelleen hiukan vertailutasoa korkeammalla (kuva 12). Pitemmällä aikavälillä puutuhka oli merkittävästi alentanut männyn neulasten ja versojen Cd-pitoisuutta (suokokeet 9, 17 ja 18), kun tuhkaa oli käytetty 5 – 9 t/ha ja aikaa kulunut kokeesta riippuen 8 – 17 vuotta (kuva 13). *Männyn nilassa* tai *hieskoivun mahlassa* ei havaittu tuhkasta aiheutuvia Cd-pitoisuuden muutoksia kokeessa 3 – analyysit tehtiin kolme kasvukauden kuluttua tuhkan levityksestä.

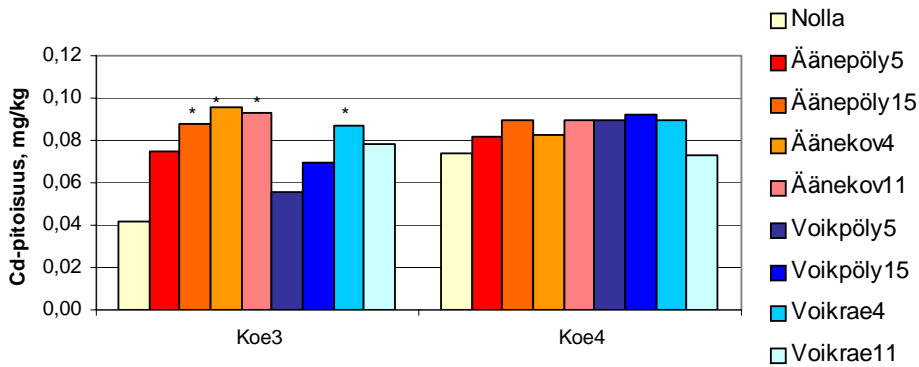
Puu- tai turvetuhka ei vaikuttanut *hieskoivun lehtien* Cd-pitoisuuteen ensimmäisen 10 vuoden aikana levityksen jälkeen – pitoisuudet olivat joko samaa tasoa kuin lannoittamalla vertailulla tai hiukan alempia (kokeet 3, 7, 10 ja 11). Kokeilla 21 ja 27 - 30, joilla puutuhkakäsittelystä oli kulunut 19 – 52 vuotta, pitoisuudet sitä vastoin olivat tuhka-aloilla korkeampia kuin vertailualoilla. Ero oli tilastollisesti melkein merkitsevä suokokeessa 28 (Cd-pitoisuus vertailulla 0,22 mg/kg ja puutuhkalla 0,43 mg/kg) (kuva 14). Koko aineistossa käsittelyjen välillä ei ollut eroja.

Pajun lehtinäytteet kerättiin kolmelta suo-ojitusalueelta ja neljältä metsitetyltä suopelloilta (kokeet 8, 9, 14, 19, 21, 22 ja 26). Puutuhkakäsittelyistä (4 – 9 t/ha) oli kulunut kokeesta riippuen 7 – 21 vuotta. Koetta 14 lukuunottamatta pajun Cd-pitoisuus oli tuhka-aloilla korkeampi kuin vertailualoilla. Suopeltokokeella 8 ero oli tilastollisesti merkitsevä (Cd-pitoisuus vertailulla 0,43 mg/kg ja tuhka-alalla 0,73 mg/kg, tuhkan levityksestä 7 vuotta), samoin suokokeessa 19 (pitoisuus vertailulla 0,31 mg/kg ja tuhka-alalla 0,53 mg/kg, tuhkan levityksestä 17 vuotta) (kuva 15). Koko aineistossa ero ei kuitenkaan ollut tilastollinen (vertailu 0,60 mg/kg, tuhka 0,74 mg/kg).

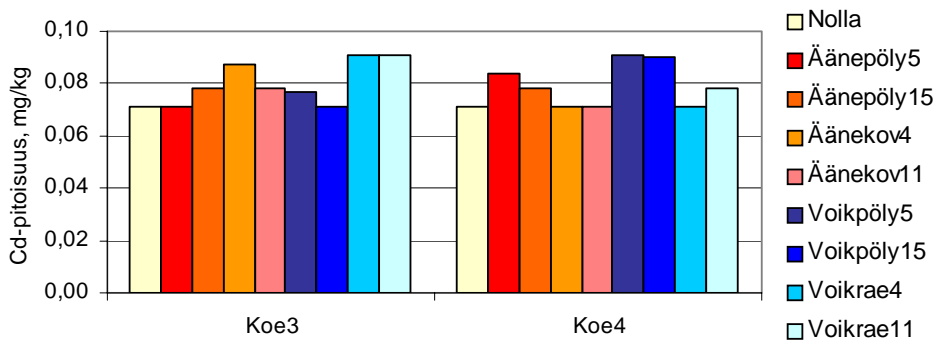
Muissa metsänäytteissä tuhkan vaikutusta ei ollut selvästi havaittavissa: Cd-pitoisuus jäi alle määritysrajan tai oli samaa suuruusluokkaa käsittelystä riippumatta. Yhdellä kokeella sekä puu- että turvetuhka näytti alentaneen *puolukan marjojen* (koe 2, tuhka-levityksestä 4 vuotta) ja kohottaneen *hillan marjojen* (koe 20, tuhka-levityksestä 18 vuotta) Cd-pitoisuutta, mutta aineiston vähäisyyden vuoksi varmaa päätelmää ei voitu tehdä. *Vaivaiskoivun lehdissä* puutuhkan vaikutus näytti vaihtelevan kokeesta riippuen; Cd-pitoisuus oli tuhka-aloilla joko samalla tasolla (koe 4), alemmalla (koe 18) tai merkittävästi korkeammalla (kokeet 28 ja 30, tuhkan levityksestä 26 ja 52 vuotta) tasolla kuin vertailualoilla – koko aineistossa eroja ei todettu (kuva 16). Myöskään *sieninäytteiden* Cd-arvot eivät tuhka-aloilla poikenneet vertailuarvoista (puutuhkalannoituksesta 3 – 19 vuotta).

TAULUKKO 8 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Cd-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

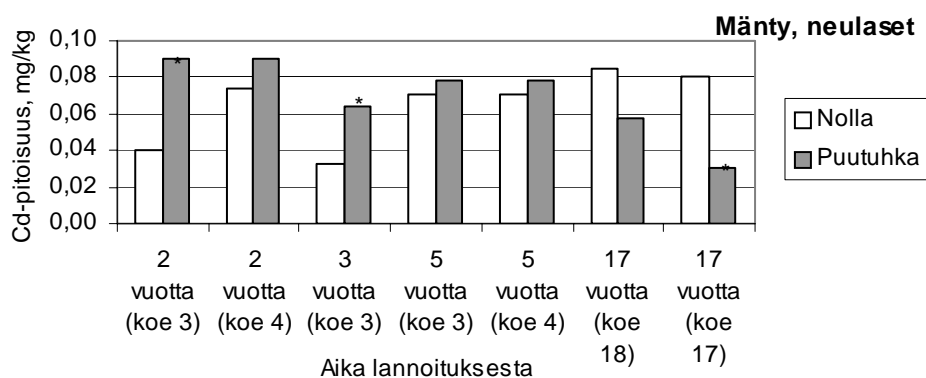
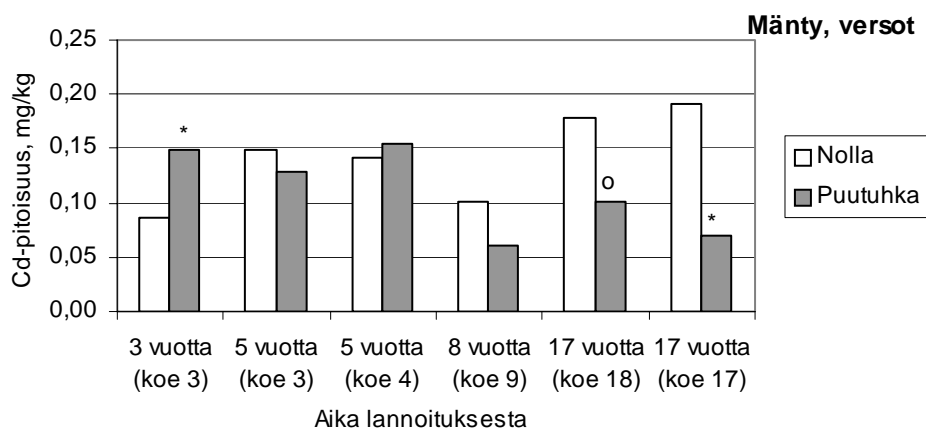
Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	0,067	0,076 o	nd
Mänty verso	0,14	0,14	nd
Mänty nila	0,56	0,45	nd
Hieskoivu lehti	0,22	0,20	0,16
Hieskoivu mahla	1,71	1,99	nd
Pihlaja marja	0,014	0,024	nd
Pihlaja verso	0,24	0,20	nd
Paju lehti	0,60	0,74	nd
Paju verso	0,84	0,79	nd
Haapa lehti	0,49	0,57	nd
Harmaaleppä lehti	0,01	0,03	nd
Paatsama lehti	< 0,015	< 0,015	nd
Kataja marja	< 0,1	< 0,1	nd
Kataja verso+neulanen	< 0,1	< 0,1	nd
Vadelma lehti	0,09	0,18	nd
Hilla lehti	0,54	0,51	nd
Hilla marja	0,11	0,16 *	nd
Maitohorsma lehti	0,03	0,01 o	0,05 *
Mesiangervo lehti	0,042	0,044	nd
Mustikka lehti+verso	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Puolukka lehti	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Puolukka marja	0,009	0,006 *	0,006 *
Vaivaiskoivu lehti	0,06	0,07	nd
Kangasrousku	0,79	0,68	nd
Kangastatti	0,95	0,85	nd
Mesisieni	0,82	0,84	nd



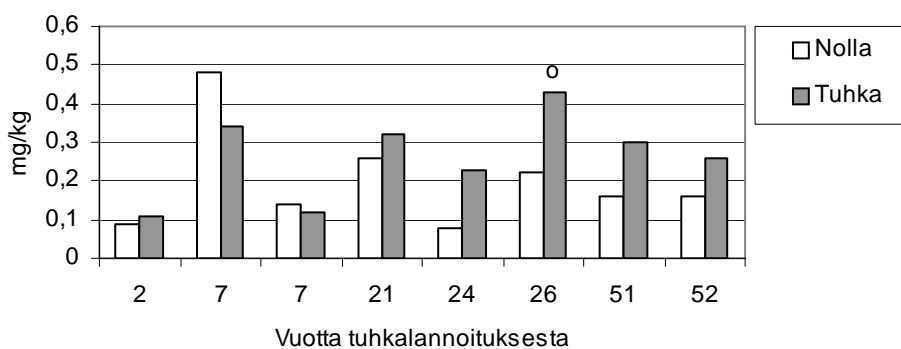
Kuva 11. Männyn neulasten kadmiumpitoisuus suokokeilla 3 ja 4. Tuhkan levityksestä kaksi kasvukautta. * = ero lannoittamattomaan tilastollisesti merkitsevä.



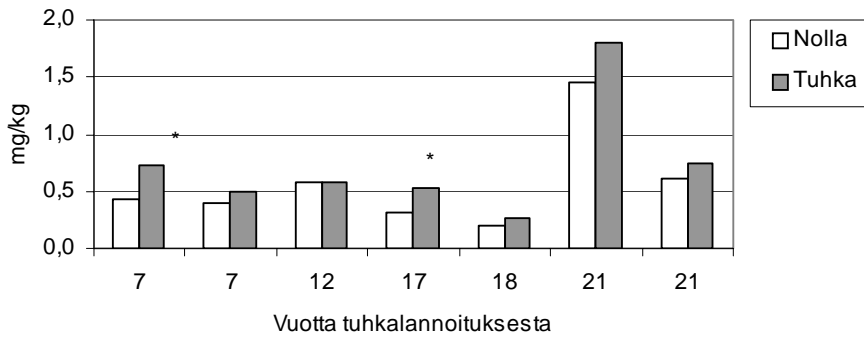
Kuva 12. Männyn neulasten kadmiumpitoisuus suokokeilla 3 ja 4. Tuhkan levityksestä viisi kasvukautta.



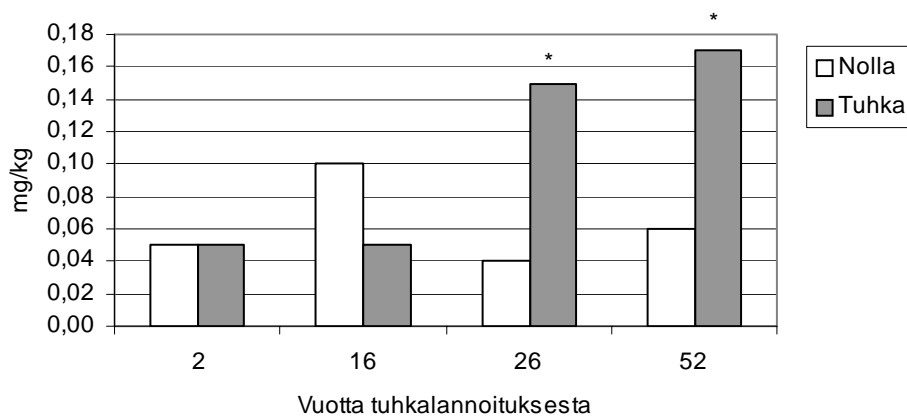
Kuva 13. Männyn versojen ja neulasten kadmiumpitoisuus eri-ikäisillä tuhkakokeilla. * = ero lannoittamattomaan tilastollisesti merkitsevä.



Kuva 14. Hieskoivun lehtien kadmiumpitoisuus eri-ikäisillä puutuhkakokeilla. o = ero lannoittamattomaan melkein merkitsevä ($p < 0,10$).



Kuva 15. Pajun lehtien kadmiumpitoisuus eri-ikäisillä puutuhkakokeilla. * = ero lannoittamattomaan merkitsevä ($p < 0,05$).



Kuva 16. Vaivaiskoivun lehtien kadmiumpitoisuus eri-ikäisillä puutuhkakokeilla. * = ero lannoittamattomaan tilastollisesti merkitsevä ($p < 0,05$).

3.3.5 Koboltti (Co)

Koboltti on B12-vitamiinin eräs ainesosa ja täten myös elintärkeä eläimille ja ihmisille. Vaikka tarvittava määrä on hyvin pieni, esiintyy maapallolla paikoin kobolttin niukkuutta - esim. Australia, Uusi-Seelanti, Florida - , mistä syystä lannoitteisiin ja eläinrehuihin on lisätty kobolttia oksidi-, karbonaatti- tai sulfaattimuodossa. Maaperää, jossa Co-pitoisuus jää alle 5 mg/kg kuiva-aineesta, pidetään puutosalueena. Lisääntyvän kaivostoiminnan ja laajalle levinneen kobolttin teollisen käytön seurauksena koboltti luetaan karsinogeeneihin, joka muodostaa potentiaalisen vaaratekijän, mikäli sille altistutaan liiallisesti.

Koboltti esiintyy maankuoressa usein yhdessä nikkelin ja raudan kanssa. Maaperän keskimääräinen Co-pitoisuus on 8 mg/kg kuiva-ainetta. Liukoisuus riippuu maan happamuudesta: happamilla mailla se mobilisoituu helpommin kuin emäksisillä mailla. Kasvillisuuden Co-pitoisuus vaihtelee lajikohtaisesti. Papukasveissa pitoisuudet ovat erittäin alhaisia, samoin reittiessä. Sen katsotaan kulkeutuvan kasvin läpi ksyleemin kautta haihtumisvirtauksen mukana. Pitoisuudet kasvien varasto-osissa ja siemenissä jää-

vät pienemmiksi kuin vegetatiivisissa kasvinosissa. On epäselvää, onko koboltti välttämätön kasvin rakennusaine. Mahdollisesti se pieninä pitoisuuksina vaikuttaa myönteisesti typen assimilatioon. Ihminen ja eläimet saavat suurimman osan koboltista ravinnon mukana.

Co-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Kobolttipitoisuuksia analysoitiin vain vuosina 1997 - 98 perustetuilta tuhkakokeilta kerätyistä metsänäytteistä. Puutuhkan vaikutusta ei havaittu suokokeiden 3 ja 4 männyn *neulasissa* eikä *versoissa*, kun levityksestä oli kulunut viisi vuotta (taulukko 9). Myöskään *kangasrouskun* Co-pitoisuuteen tuhkakäsittelyt eivät olleet vaikuttaneet suokokeessa 5 (levityksestä kolme vuotta). *Kangastatin* Co-pitoisuus oli tuhka-aloilla kohonnut tasolta 0,015 mg/kg tasolle 0,020 mg/kg ja 0,035 mg/kg, kun Äänekosken puukuoren pölytuhkaa oli käytetty 3 ja 9 t/ha, ja aikaa levityksestä oli kulunut neljä vuotta (kangaskoe 2). Suuremman käyttömäärän vaikutus oli tilastollisesti merkitsevä.

TAULUKKO 9 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Co-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulainen	0,037	0,041	nd
Mänty verso	0,045	0,039	nd
Kangasrousku	0,016	0,013	nd
Kangastatti	0,013	0,026 o	nd

3.3.6 Kromi (Cr)

Kromi on tarpeellinen alkuaine eläville organismeille mm. sokereiden metabolismassa, joskaan sen välttämättömyydestä kasvillisuudelle on esitetty toisistaan poikkeavia arvioita. Puutostilan on todettu aiheuttavan eläimillä valtiomonkoveustautia ja kaihia. Ihmisillä kromin puutostilat ilmenevät harvoin, yleensä vanhemmilla ihmisillä ja liittyen sydän- ja verisuonisairauksiin tai diabetekseen.

Viime vuosikymmenenä ympäristön kromipitoisuus on kasvanut teollistumisen myötä. Suomessa kromin päästölähteitä ovat rauta- ja terästeollisuus, kivihiiltä käyttävät energiantuotantolaitokset ja paikallinen kaivostointiminta. Kromin myrkyllisyys riippuu sen hapetustilasta: heksavalenttiliassa se on 100 – 1000-kertaisesti myrkyllisempi ja helpommin organismeihin kulkeutuva (so. biologinen aktiivisuus korkea) kuin sen tavanomainen trivalenttiyhdiste. Kalkitus alentaa trivalenttisen kromin aktiivisuutta, mutta lisää heksavalenttisen kromin myrkyllisyyttä. Kromin tiedetään muodostavan vaikealiukoisia yhdisteitä orgaanisen aineksen kanssa. Useimmat kromin trivalenttiyhdisteet liukenevat vain alhaisessa pH:ssa.

Hapetusasteella kolme oleva kromi on suurina pitoisuuksina toksinen alkua-aine ja hapetusasteella kuusi ihmiselle karsinogeeninen. Myrkyllisenä kromi heikentää kasvien kasvua sekä aiheuttaa kaloille, nisäkkäille ja ihmisille ihotulehduksia ja ihorohtumia, ja latenttivaiheen jälkeen jopa keuhkosityöpää. Vanhastaan tiedetään, että kromipölylle altistuminen on kaivostyöläisillä aiheuttanut nenän seinämien haavaumia ja hajujaistin heikentymistä.

Maaperässä kromipitoisuus vaihtelee välillä 10 – 90 mg/kg ja kasvillisuudessa yleensä välillä 0,02 – 14 mg/kg kuiva-aineesta. Kaalikasvit ja pinaatti sisältävät suhteellisen korkeita pitoisuuksia (esimerkiksi pinaatti 24 mg/kg). Kasvien tiedetään sietävän vaurioitumatta kasvualustaa, jonka kromipitoisuus on maksimissaan 500 mg/kg. Raparperin ja pelargonian on todettu kestävän jopa maaperän Cr-arvoja 6000 mg/kg. Kalsium ja fosfaatti ehkäisevät kasvien herkkyyttä kromin haittavaikutuksille. Huolimatta kasvualustan korkeista kromipitoisuuksista syötävien kasvinosin vastaavat arvot ovat yleensä jääneet alhaisiksi. Kromin siirtyminen juuresta maanpäällisiin osiin on hidasta. Myrkytystilan sattuessa kasvien juurten toiminta vaurioituu, eikä lehtien Cr-arvoissa välttämättä nähdä pitoisuusmuutoksia.

Puolukoiden ja mustikoiden Cr-pitoisuudet ovat Suomessa hyvin pieniä (0,001 – 0,03 mg/kg tuorepainoa ja 0,2 mg/kg tai vähemmän kuivapainoa kohti) (Varo ym. 1980, Kemppainen 1993, Laine ym. 1993, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999, Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen 2000). Tornion kromitehtaan vaikutuspiiristä on raportoitu mustikalla yli 1 mg/kg pitoisuuksia. Kromin turvalliseksi päiväannokseksi on esitetty aikuisella n. 0,05 – 2 mg (RDA 1989).

Sienten kromipitoisuuksista on tutkimustietoa verraten niukasti. Suomessa tehtyjen selvitysten mukaan tattien, rouskujen ja pulkkosienen Cr-pitoisuus on keskimäärin 0,4 – 0,5 mg/kg kuiva-aineesta (Varo ym. 1980, Erviö & Lindstedt 1992, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Moilasan ja Issakaisen (2000) tutkimuksessa tattien, rouskujen, pulkkosienen ja haperon Cr-arvot jäivät alle 0,5 mg/kg kuiva-aineesta.

Cr-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Näytteiden Cr-pitoisuus vaihteli välillä < 0,4 mg/kg – 0,27 mg/kg. Useimmiten pitoisuudet jäivät määritysrajan alapuolelle. Äänekosken puutuhka ei vaikuttanut *männyn neulasten*, *männyn versojen* tai *puolukan marjojen* Cr-pitoisuuteen kokeissa 2 – 4. Sen sijaan Voikkaan tuhka, joka sisälsi enemmän kromia, kohotti männyn neulasten Cr-pitoisuutta, kun levityksestä oli kulunut kaksi tai viisi vuotta. Jälkimmäisenä ajankohtana vaikutus oli tilastollinen suokokeessa 4 (vertailupitoisuus 0,19 mg/kg, Voikkaan pölytuhka 15 t/ha 0,28 mg/kg).

Kangasrouskun Cr-pitoisuus näytti tuhkalannoituksen seurauksena hiukan kohonneen kolmen vuoden aikana suokokeessa 5. *Kangastatilla* tuhkan vaikutus oli merkitsevä kangaskokeessa 2: Cr-pitoisuudet olivat puutuhka-aloilla (Äänekosken pölytuhka 3 ja 9 t/ha) puolitoistakertaisia lannoittamattomaan nähden neljän vuoden kuluttua levityksestä.

TAULUKKO 10 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen Cr-pitoisuus (mg/kg kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei
analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulainen	0,21	0,21	nd
Mänty verso	0,18	0,17	nd
Hieskoivu lehti	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Paju lehti	< 0,4	< 0,4	nd
Kataja marja	< 0,4	< 0,4	nd
Kataja verso+neulainen	< 0,4	< 0,4	nd
Hilla lehti	< 0,4	< 0,4	nd
Maitohorsma lehti	< 0,4	nd	< 0,4
Mustikka lehti+verso	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Puolukka lehti	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Puolukka marja	0,12	0,11	0,10
Vaivaiskoivu lehti	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Kangasrousku	0,24	0,27	nd
Kangastatti	0,15	0,22 *	nd

3.3.7 Kupari (Cu)

Kuparia esiintyy primääristen, tummien mineraalien rakenneosana, kuparioksidina magnetiitissa ja kuparikarbonaattina. Mineraalien rapautuessa vapautuva tai lannoitteena annettu kupari sitoutuu hyvin voimakkaasti maaperään: happamissa oloissa Mn- ja Fe-oksidiin, neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa orgaanisiin yhdisteisiin. Vaihtuvassa muodossa oleva kupari ei siis ole välttämättä kasvien käytettävissä. Kupari ei myöskään liiku maassa vertikaalisesti kuten sinkki.

Kupari on mukana monissa elävien organismien metaboliaprosesseissa osallistuen mm. proteiinien ja entsyymien biosynteesiin ja edistäen lehtivihreän muodostumista. Se on tärkeä hivenravinne myös siementen kehittymiselle. Kuparin niukka saatavuus merkitsee puutostiloja ja liiallinen saatavuus myrkytystiloja. Kupari on vuorovaikutuksessa monien muiden metallien, kuten raudan, molybdeenin ja sinkin kanssa. Kuparinpuutoksesta aiheutuvia sairaustiloja on tunnistettu niin eläimillä kuin ihmisilläkin.

Metsäpuilla kuparin puutokset ovat Suomessa harvinaisia – soiden ja turvepeltojen metsitysalueilla kasvavissa puustoissa Cu-pitoisuus on joskus puutosrajan pidetyn tason alapuolella. Samoin puutostiloja voi ilmetä karkeilla hiekkamailla. Puiden vuosikasvainten mutkaisuuden ja alaspäin taipuneisuuden sekä neulasten punaruskean tai sinertävän värin on arveltu kuvastavan männyn Cu-puutosta. Kupari liikkuvuus kasvin sisällä on huono – siirtyminen juuristosta maanpäällisiin kasvinosiin jää vähäiseksi.

Maaperän Cu-pitoisuus on keskimäärin 20 – 30 mg/kg kuiva-aineesta. Kuparin irtoaminen maankuoresta määräytyy maan kosteusolojen, hapetus-pelkistyspotentiaalın, orgaanisen aineksen osuuden ja ennen kaikkea maan happamuuden mukaan. Happamat olot edistävät kuparin liukoisuutta. Erittäin happamissa oloissa kuparia liukenee maanesteeseen runsaasti, mikä samalla merkitsee huuhtoutumisriskin kasvamista. Emäksisissä maissa kasvien kuparin puutostilat ovat todennäköisimpiä. Kuparilannoitteilla voidaan maanviljelysmaiden kuparitalous hoitaa kuntoon. Myrkytystilat kasveissa ovat huomattavasti harvinaisempia kuin puutostilat.

Kuparia voi kerääntyä runsaastikin tiettyihin kuparille tolerantteihin kasvilajeihin ja selkärangattomiin eliöihin, minkä seurauksena se voi ravintoketjussa siirtyä korkeampiin eläinlajeihin. Kasvien Cu-pitoisuus vaihtelee yleensä välillä 4 – 20 mg/kg. Ruoka-aineista maksa, äyriäiset, kaakao ja punaviini sisältävät runsaasti kuparia. Suurina pitoisuuksina kupari on haitallinen nisäkkäille ja erittäin myrkyllinen sienille ja leville.

Kuparin biologisesti aktiivisia muotoja ovat inorgaaniset suolat ja orgaaniset kompleksiyhdisteet. Maaperän ominaisuudet vaikuttavat kasvien kuparin saantiin. Otaksutaan, että vaihtoreaktiot ja maan typpipitoisuus ovat tärkeitä passiiviselle kuparin kulkeutumiselle. Kupari akkumuloituu lähinnä kasvien juuristoon ja soluseinämiin. Suoranaiset myrkytystilat kasvillisuudessa ovat harvinaisia – kuparia runsaasti sisältävillä mailla haitalliset vaikutukset kohdistuvat lähinnä juuriston toimintakykyyn.

Kuparin tiedetään suurina annoksina omaavan myrkkyvaikutuksia mm. maaperäeliöille (mm. bakteereille ja madoille) ja mykorritsasienille. Kyhmyjoutsenen maksasta on analysoitu korkeita - yli 1000 mg/kg - Cu-pitoisuuksia saastuneilla alueilla, joissa kuparia ja lyijyä on ollut runsaasti.. Myös märehitijöiden on todettu olevan alttiita Cu-myrkytykselle (maksatulehdukset, hemolyyttinen anemia). Muille eläinryhmille ihminen mukaan lukien Cu-myrkytykset ovat harvinaisia ja esiintyvät yleensä vain liukoisia kuparisuoloja (esim. kuparisulfaatti) väärin käytettäessä. Ranskassa, Portugalissa ja Italiassa on viinitarhojen työntekijöillä todettu sairaustiloja pitkäaikaisen kuparisulfaatille altistumisen seurauksena.

Metsämarjojen Cu-pitoisuus on Suomessa tehtyjen selvitysten mukaan ollut 0,6 – 0,9 mg/kg tuorepainoa kohti ja 3 – 10 mg/kg kuivapainoa kohti (Varo ym. 1980, Silfverberg & Issakainen 1991, Kemppainen 1993, Laine ym. 1993, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999, Issakainen & Moilanen 1998, Moilanen & Issakainen 2000), mutta teollisuusalueiden (esim. Kuola) lähistöllä esimerkiksi puolukan pitoisuudet ovat nousseet tasolle 8 mg/kg (Barcan ym. 1998). Hedelmille annettu Cu-pitoisuuden enimmäisyläraja on 10 mg/kg (KTM:n päätös 134/1996). Kuparille riittäväksi ja turvalliseksi saanniksi aikuisella on suositeltu 1,5 – 3 mg vuorokaudessa (RDA 1989).

Metsäsienten Cu-pitoisuus vaihtelee välillä 10 – 100 mg/kg kuiva-ainetta (Kojo & Lodenius 1989, Erviö & Lindstedt 1992, Eurola ym. 1996, Moilanen & Issakainen 2000), joskin vaihtelu saman lajin sisälläkin on – niin kuin muidenkin alkuaineiden osalla - monesti suurta. Harjavallan teollisuusaluei-

den ympäristöstä on herkkutatista mitattu lähes 200 mg:n pitoisuuksia kuiva-ainekiloa kohti.

Cu-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Tutkittujen metsänäytteiden Cu-pitoisuus vaihteli välillä 1,8 – 13,9 mg/kg. *Männyn neulasissa* ja *versoissa* ei havaittu tuhkakäsittelyjen aiheuttamia muutoksia (taulukko 11). Suokokeissa 3 – 4 männyn versojen pitoisuudet kuitenkin olivat 5 vuoden kuluttua levityksestä Äänekosken tuhkaa saaneilla puilla keskimäärin alemmalla tasolla kuin vertailupuilla, mutta ero ei ollut merkitsevä.

Tuhka ei aiheuttanut mainittavia muutoksia myöskään *hieskoivun lehtien* Cu-pitoisuuteen paitsi kahdessa turvemaan tutkimusmetsikössä, joissa puutuhka näytti kohottavan pitoisuutta, kun levityksestä oli 26 vuotta (koe 28) ja 51 vuotta (koe 29) (erot eivät tilastollisia). *Pajun lehtien* Cu-pitoisuus oli puutuhka-aloilla keskimäärin korkeampi kuin vertailualoilla, mutta tilastollisesti merkitsevä reaktio ilmeni vain kahdessa kokeessa viidestä (kokeet 8 ja 22, tuhkallevityksestä 7 – 18 vuotta). Suuret turvetuhka-annokset (50 ja 100 t/ha kokeessa 11) alensivat *maitohorsman lehtien* Cu-pitoisuutta kahdeksan vuoden kuluttua levityksestä. Samoin Cu-pitoisuus aleni *mustikan lehdissä* ja *versoissa* 11 vuoden kuluttua (kangaskoe 13) sekä *puolukan marjoissa* neljän vuoden kuluttua puutuhkallevityksestä (kangaskokeet 1 - 2). Puolukan marjoissa selvimät muutokset aiheutti Äänekosken puun pölytuhka, joka neljän vuoden kuluttua levityksestä alensi marjojen Cu-pitoisuutta tasolta 3,9 mg/kg tasolle 2,5 mg/kg. Muissa metsänäytteissä ei havaittu tuhkan aiheuttamia pitoisuusmuutoksia.

TAULUKKO 11 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Cu-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	1,97	1,79	nd
Mänty verso	3,8	3,5	nd
Hieskoivu lehti	4,4	4,5	nd
Paju lehti	3,3	3,8 o	nd
Kataja marja	3,8	3,3	nd
Kataja verso+neulanen	2,5	2,8	nd
Hilla lehti	2,5	2,8 o	nd
Maitohorsma lehti	5,8	nd	4,0 *
Mustikka lehti+verso	5,5	4,3 *	5,3
Puolukka lehti	3,5	3,3	3,3
Puolukka marja	3,9	3,2 *	3,5
Vaivaiskoivu lehti	4,0	3,5	nd
Kangasrousku	13,3	13,9	nd
Kangastatti	11,1	11,5	nd

3.3.8 Rauta (Fe)

Rauta on maapallon keskusosan yleisin ja yksi maakuoren yleisimmistä alkuaineista. Alumiinin ohessa se on terrestrisen ympäristön tärkeimpiä metalleja. Biologisen aktiivisuuden suhteen se on kaikkein monipuolisin alkuaine ja esittää avainroolia monissa metabolisissa prosesseissa katalyyttivaikutuksista (fytokromit, katalaasi, peroksidaasi ja muut mitokondrion entsyymit) DNA-synteesiin saakka. Kasvit tarvitsevat rautaa klorofyllisynteesiin. Raudan puutos ilmenee lehtien kloroosina ja vihreiden kasvinosien kellastumisena. Paitsi että rauta on elintärkeä ja välttämätön elämälle maapallolla ja osallisena monissa elävien organismien fysiologisissa prosesseissa, se voi olla myös hyvin myrkyllinen liiallisena esiintyessään, joskin ongelmat ovat harvinaisia ja rajoittuvat lähinnä ihmiseen.

Raudan kulkeutumisesta bakteereihin ja kasveihin tiedetään molekyyllitasolla suhteellisen vähän, vaikka kasvien kyky akkumuloida rautaa aina tasolle 5 – 6 % kuivapainosta on tunnettua. Kasvien raudan saatavuus riippuu olennaisesti maaperän fosfaattipitoisuudesta ja happamuudesta. Kasvit ottanevat rautaa koko kasvamisensa ajan, sillä rauta ei siirry vanhemmista yhteyttävisistä kasvinosista uudempiin. Kasvilajien väliset erot raudan ottamiskyvyssä ovat suuret. Ennen kuin rauta voi siirtyä maasta kasvien juuristoon ja edelleen versoihin, sen täytyy muuttua liukoiseen muotoon. Raudan muuttuminen liukoiseksi voi tapahtua joko vetyionikonsentraation kasvaessa juurikerroksessa (pH:n alentuminen), juurieritteiden avulla ja/tai mikrobien tuottamien raudaneristäjien avulla. Raudalla on mangaanin ohella kyky sitoa maaperän haitallisia yhdisteitä liukenemattomaan muotoon. Erittäin märissä olosuhteissa kasvit voivat saada liikaa rautaa ja seurauksena voi olla myrkytystila. Rauta ei kuitenkaan ole korkeintaan pitoisuuksina niin haitallista organismeille kuin monet muut raskasmetallit.

Metsämarjoista puolukan ja mustikan Fe-pitoisuus on 10 – 20 mg/kg kuiva-aineesta ja hillan 30 – 50 mg/kg (Silfverberg & Issakainen 1991, Levula ym. 2000, Issakainen & Moilanen 1998, Moilanen & Issakainen 2000). Metsäsienten luontainen Fe-pitoisuus vaihtelee yleensä välillä 30 – 100 mg/kg kuiva-aineesta, suurimmillaan pitoisuus voi olla yli 200 mg/kg (Kojo & Lodenius 1989, Moilanen & Issakainen 2000).

Fe-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Metsänäytteiden rautapitoisuus vaihteli kokeittain ja kasvilajeittain välillä 11 – 2160 mg/kg. Ylivoimaisesti korkeimmat rauta-arvot tavattiin kangastilla. Tuhkalannoituksen vaikutus jäi yleensä suhteellisen vähäiseksi. Äänekosken puutuhka hieman kohotti *männyn neulasten* ja alensi *männyn versojen* rauta-arvoja, kun levityksestä oli kulunut viisi vuotta (suokokeet 3 – 4) (taulukko 12). Suurten turvetuhkan-annosten vaikutus näkyi *maitohorsman lehtien* alentuneina Fe-pitoisuuksina suokokeessa 11, kun levityksestä oli kahdeksan vuotta. Myös *kangastatilla* pitoisuus alentui neljän vuoden kuluttua kangaskokeessa 2 puun pölytuhka-annoksella 9 t/ha. Äänekosken puutuhka alensi myös *kangasrouskun* Fe-pitoisuutta merkitsevästi suokokeessa 5, kun levityksestä oli kulunut neljä kasvukautta.

TAULUKKO 12 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen Fe-pitoisuus (mg/kg kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei
analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	26	30 *	nd
Mänty verso	33	29 *	nd
Hieskoivu lehti	67	67	65
Paju lehti	56	57	nd
Kataja marja	23	19	nd
Kataja verso+neulanen	43	42	nd
Hilla lehti	107	104	nd
Maitohorsma lehti	106	nd	95 *
Mustikka lehti+verso	43	40	41
Puolukka lehti	22	23	23
Puolukka marja	11	11	11
Vaivaiskoivu lehti	65	62	nd
Kangasrousku	37	28 *	nd
Kangastatti	2160	1843	nd

3.3.9 Kalium (K)

Kaliumia esiintyy kallioperässä maasälvissä, kiilteissä ja savimineraaleissa. Suurin osa kaliumista on kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Kalium on tärkeä kasviravinne. Se säätelee kasvisolujen suolapitoisuutta ja happoemä-
tasapainoa. Se on tarpeellinen mm. hiilihydraattien muodostuksessa, valku-
aisainesynteesissä ja veden kuljetuksessa kasvin sisällä. Kalium lisää so-
lunesteen osmoottista väkevyyttä, vähentää pakkaskuivumien todennäköi-
syyttä sekä lisää kasvien kestävyyttä tauteja ja hyönteistuhvoja vastaan.

Kangasmailla kaliumia on yleensä riittävästi kasvillisuuden käyttöön. Vähä-
humuksisilla karuilla ja lajittuneilla kankailla tai metsitetyissä sorakuopissa
kaliumia on niukalti ja se huuhtoutuu herkästi puiden juuristokerroksen ala-
puolelle etenkin alueilla, joilla ilmasta tuleva happokuorma on suuri.

Soilla puiden juuristokerroksen kaliumvarat ovat yleensä vähäiset verrattuna
puiden tarpeeseen. Kaliumin merkitys korostuukin metsikön myöhemmissä
kehitysvaiheissa, erityisesti nevaisilla ja paksuturpeisilla soilla, joilla ka-
liumvarat ovat erityisen vähäiset. Tällaisissa kohteissa männyn neulasten K-
pitoisuus on yleensä vain hiukan yli 3 mg/g eli selvästi puutosrajan (4 mg/g)
alapuolella. Ongelmat korostuvat vanhoilla lannoitusaloilla, jotka ovat saa-
neet peruslannoituksena fosforia 1960-70-luvuilla. Runsas karhunsammaloit-
uminen ojitetulla suolla on yleensä merkki suon nevamaisesta lähtötilasta ja

samalla kaliumin niukkuudesta. Kalilannoituksella on tällaisissa kohteissa saatu huomattavan suuria puuston kasvunlisäyksiä. Kaliumin puutos ilmenee männyllä vuoden vanhojen neulasten kärkien kellastumisena (kloroosi) keskikesällä sekä uusien kasvainten neulasten kloroosina syksyllä. Kuusella kaliumpuutos näkyy elo-syyskuussa neulasten kellastumisena edellisvuonna syntyneissä kasvaimissa. Uusimmat ja toisaalta vuotta vanhemmat kasvaimet ovat selvästi vihreämpiä.

Metsämarjoista mustikan ja puolukan K-pitoisuus on yleensä välillä 5 – 10 mg/g ja hillan marjojen 10 – 15 mg/g kuiva-aineesta (Silfverberg & Issakainen 1991, Issakainen & Moilanen 1998, Moilanen & Issakainen 2000, Levula ym. 2000, Nilsson & Eriksson 2001). Metsäsienten K-pitoisuus vaihtelee lajista riippuen välillä 35 – 70 mg/g kuiva-aineesta (Moilanen & Issakainen 2000).

K-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Kasvinäytteiden kaliumpitoisuus vaihteli kasvilajista, kokeesta ja tuhkallevityksestä kuluneesta ajasta riippuen välillä 4 – 14 mg/g (taulukko 13). *Männyn neulasten* K-pitoisuus oli suokokeiden puutuhka-aloilla tilastollisesti merkitsevästi vertailualoja korkeampi, kun levityksestä oli kulunut kaksi ja viisi vuotta (kokeet 2 - 4). Vaikutus oli sitä suurempi, mitä enemmän tuhkaa oli käytetty. Äänekosken puutuhkan vaikutus oli Voikkaan puutuhkan vaikutusta suurempi.

Puutuhkan vaikutus ilmeni *hieskoivun lehdissä* selvästi kohonneina K-pitoisuuksina yhtä koetta lukuunottamatta kaikissa tutkimusmetsiköissä, joista näytteet oli kerätty (kokeet 3, 7, 10, 27, 28 – 30). Vaikutus näkyi niin uusilla (levityksestä kaksi vuotta) kuin vanhoillakin tuhkakokeilla (levityksestä 7 – 52 vuotta). Korkein analysoitu hieskoivun lehtien K-pitoisuus oli 11 mg/g suometsikössä, joka oli saanut 51 vuotta aiemmin koivupuun tuhkaa 14 t/ha (koe 29). Puutuhka kohotti myös *pajun lehtien* K-pitoisuutta merkitsevästi, kun levityksestä oli kulunut 7 – 21 vuotta. Vaikutus näkyi kaikissa metsiköissä, joista pajunäytteitä oli analysoitu (kuva 17).

Tuhkan vaikutus ei näkynyt *katajan marjoissa* kangaskokeella 12, kun puutuhkallevityksestä oli kulunut 11 vuotta, mutta suokokeella 17 kaliumpitoisuus oli tuhka-aloilla kaksinkertainen vertailukoealoihin nähden ja ero myös tilastollisesti merkitsevä. Tulos oli samansuuntainen myös *katajanversoista* ja *neulasista* samoilta kokeilta tehtyjen analyysien osalta.

Kaksi vuotta puutuhkalannoituksen jälkeen *hillan lehtien* K-pitoisuus oli sitä korkeampi, mitä enemmän tuhkaa oli käytetty (kokeet 3 ja 4). Vaikutus ei näkynyt enää 18 vuoden kuluttua tuhkakäsittelystä (koe 20).

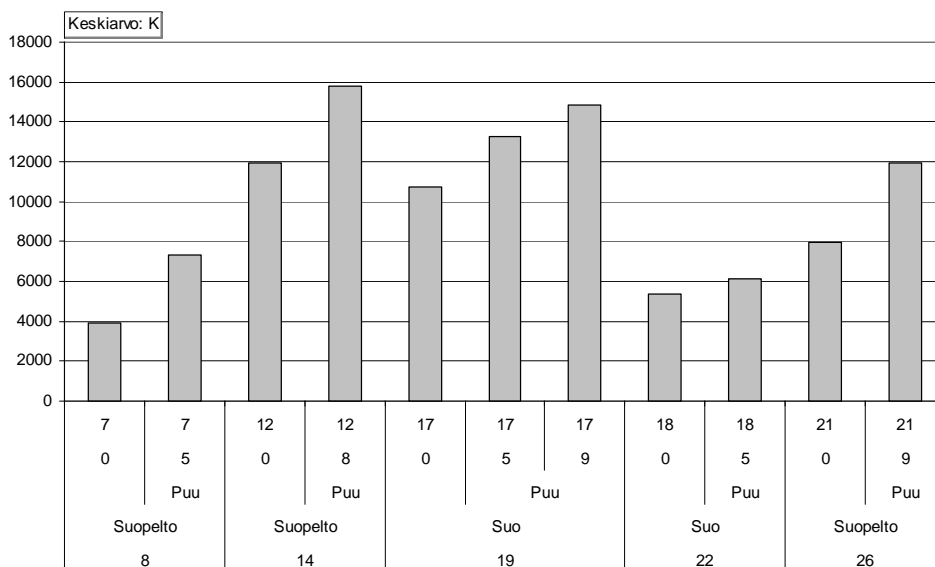
Maitohorsman lehdissä ei tuhkan vaikutusta ollut nähtävissä turvetuhkakokeella 11, kun levityksestä oli kulunut 8 vuotta. Myöskään *mustikan lehdissä* ja *versoissa* ei juuri havaittu kohonneita K-arvoja enempää puu- kuin turvetuhkakäsittelyn jälkeen, kun levityksestä oli kulunut kaksi vuotta (kangaskoe 1) tai 11 vuotta (kangaskoe 13). Samanlainen tulos saatiin *puolukan*

lehdillä: kaksi vuotta (kokeet 1 ja 2), 11 vuotta (koe 13) tai 16 vuotta (koe 16) aiemmin tehty tuhkalevitys ei näkynyt puolukan K-pitoisuuksissa.

Vaivaiskoivun lehtien K-pitoisuus oli puutuhka-aloilla vertailuarvoja korkeampi, kun levityksestä oli kulunut 2 – 26 vuotta (suokokeet 4, 18 ja 28). Vanhimmalla kokeella (nro 30, levityksestä 52 vuotta) vaikutusta ei havaittu.

TAULUKKO 13 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteen keskimääräinen K-pitoisuus (mg/g kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näytelaji	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	3,8	5,1 *	nd
Hieskoivu lehti	5,3	8,5 *	5,5
Paju lehti	7,7	11,4 *	nd
Kataja marja	8,2	10,1	nd
Kataja verso+neulanen	4,1	4,8	nd
Hilla lehti	11,3	14,3 *	nd
Maitohorsma lehti	9,7	nd	9,1
Mustikka lehti+verso	6,5	6,5	6,5
Puolukka lehti	5,3	5,2	5,2
Vaivaiskoivu lehti	4,8	6,2 *	nd



Kuva 17. Pajun lehtien kaliumpitoisuus eri-ikäisillä puutuhkakokeilla. Pylväiden alla olevat luvut osoittavat aikaa lannoituksesta vuosina (ensimmäinen rivi), käytetty tuhka-annos kuiva-aineena (toinen rivi). Alimmaisella rivillä kokeen numero.

3.3.10 Magnesium (Mg)

Magnesium on maassa useimmiten silikaattiyhdisteinä ja karbonaatteina yhdessä kalsiumin kanssa. Magnesium on elintärkeä alkuaine ja ravinne kaikille eläville organismeille. Se on auringon energiaa sitovien viherhiukkasten molekyylien atomirakenneosana fotosynteesissä sekä mukana kaikissa ATP-synteesin katalysoimissa entsyymaattisissa reaktioissa ja valkuaisainesynteesissä. Magnesium on toiseksi yleisin elävien solukoiden alkuaine kaliumin jälkeen. Pitoisuus kasveissa vaihtelee välillä 1000 – 8000 mg/kg.

Magnesiumin puutostiloja on todennettu niin kasveilla, eläimillä kuin ihmisillä. Maaperän happamoituminen lisää magnesiumin huuhtoutumista, mikä on aiheuttanut merkittäviä metsien kasvutappioita Keski-Euroopan saastuneilla alueilla. Karuilla lajittuneilla harjualueilla, metsitetyissä sorakuopissa ja turvemaiden pelloilla on niukasti magnesiumia. Puutoksesta kärsivillä havupuilla neulaset ovat kirkkaan keltakärkisiä. Maaperän vaihtuva magnesium (Mg^{2+}) muodostaa pääosan kasveille käyttökelpoisesta magnesiumreservistä. Ravinnepuutoksia ilmenee, kun vaihtuvan magnesiumin osuus jää alle 5 %:n kokonaiskationinvaihtokapasiteetista.

Magnesium on haitaton alkuaine eikä aiheuta ihmiselle varsinaisia myrkytystiloja. Höyryn mukana hengitettäessä se voi aiheuttaa kuumeilua. Kriittisiä tilanteita ihmiskehossa voi syntyä silloin, kun magnesiumin suhde kalsiumiin ja/tai kaliumiin ja/tai sinkkiin ei ole tasapainossa.

Metsämarjoista puolukan ja mustikan Mg-pitoisuus vaihtelee yleensä välillä 0,5 – 0,7 mg/g ja hillan välillä 1,5 – 2,5 mg/g kuiva-ainetta (Silfverberg & Issakainen 1991, Issakainen & Moilanen 1998, Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen 2000). Metsäsienillä (rouskut, tatit) pitoisuus on ollut 1 – 1,3 mg/g kuiva-aineesta (Moilanen & Issakainen 2000).

Mg-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Metsänäytteissä Mg-pitoisuudet vaihtelivat lajista riippuen välillä 0,6 – 5,2 mg/g. Korkeimmat pitoisuudet tavattiin hillan lehdissä ja alhaisimmat puolukan marjoissa. Tuhka ei aiheuttanut olennaisia muutoksia Mg-arvoihin. Äänekosken tuhkakäsittelyt – sekä pölymäinen että itsekovetettu - kuitenkin alensivat merkittävästi *männyn neulasten* ja *versojen* Mg-pitoisuutta viiden vuoden kuluttua levityksestä suokokeissa 3 ja 4, vaikka muutokset eivät olleet käytännössä suuria (taulukko 14). *Mustikan lehtien* ja *versojen* Mg-pitoisuus oli sekä puu- että turvetuhka-aloilla hiukan kohonnut kahden vuoden (kangaskoe 2) ja 11 vuoden (kangaskoe 13) jälkeen.

Lievää Mg-pitoisuuden kohoamista oli nähtävissä myös *puolukan lehdissä* ja *marjoissa*, mutta erot tuhka- ja vertailualojen välillä jäivät keskiarvotasolla pieniksi. Samoin *vaivaiskoivun lehdissä* Mg-arvot näyttivät kohonneen suokokeissa 4 ja 18, kun levityksestä oli kulunut kaksi ja 17 vuotta. Vanhoissa kokeissa eroja ei esiintynyt. Voikkaan puutuhka kohotti *hieskoivun lehtien* Mg-pitoisuutta merkittävästi suokokeessa 3, kun levityksestä oli kulunut kaksi vuotta.

TAULUKKO 14 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen Mg-pitoisuus (mg/g kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$),
nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	1,4	1,2 *	nd
Mänty verso	1,3	1,2 *	nd
Hieskoivu lehti	3,0	3,1	nd
Paju lehti	2,7	2,5	nd
Kataja marja	0,9	0,9	nd
Kataja verso+neulanen	1,2	1,3	nd
Hilla lehti	5,2	5,4	nd
Maitohorsma lehti	3,1	nd	3,4
Mustikka lehti+verso	1,4	1,6 *	1,5
Puolukka lehti	1,4	1,4	1,4
Puolukka marja	0,6	0,6	0,6
Vaivaiskoivu lehti	2,3	2,5 *	nd
Kangasrousku	0,9	0,9	nd
Kangastatti	0,7	0,8	nd

3.3.11 Mangaani (Mn)

Raskasmetalleista mangaani esiintyy kallioperässä usein yhdessä raudan kanssa. Sillä on myös samanlaisia fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia kuin raudalla. Mitä enemmän hienoainesta maassa on, sitä enemmän siitä on mangaania. Mangaania on etupäässä magmaattisissa mineraaleissa, basaltissa, augiitissa ja serpentiineissä suurelta osin vaikealiukoisina yhdisteinä.

Normaalipitoisuuksina esiintyessään mangaani on vain harvoin myrkyllinen. Sitä esiintyy kasvien ja eläinten solukoissa suhteellisen korkeina pitoisuuksina mitokondrioissa, joissa se toimii välittäjäaineena useiden entsyymien aktivoitumisessa ja lehtivihreän muodostumisessa. Mangaani luetaan välttämättömiin hivenravinteisiin, joita kasvillisuus käyttää pieninä pitoisuuksina ja joka on tarpeellinen myös eläimille ja ihmisille. Pitoisuudet kasvillisuudessa vaihtelevat varsin väljissä rajoissa ja pitkälti lajikohtaisesti, vaihteluväli on 1 – 700 mg/kg kuiva-aineesta. Se ei akkumuloidu ihmiseen eikä useimpiin eläinlajeihin, mutta tietyt kasvilajit, kuten palkokasvit, pähkinä, kanerva ja tee voivat sisältää mangaania runsaasti. Joissakin merellisissä selkärangattomissa ja simpukassa mangaania voi olla jopa 10 000-kertaisesti ympäristöön verrattuna. Ilmakehään mangaania joutuu kaivostoiminnan yhteydessä savukaasuina ja pölyhiukkasina (MnO_2 ja Mn_3O_4). Mangaanille riittäväksi ja turvalliseksi saanniksi aikuisella ihmisellä on arvioitu 2 – 5 mg vuorokaudessa (RDA 1989).

Mangaanin aiheuttamia myrkytystilanteita tai toisaalta puutoksia ei kasvillisuudessa juuri esiinny. Maaperän ominaisuudet, ennen kaikkea happamuus ja kosteusolot säätelevät sitä, miten mangaani kulkeutuu kasvualustasta kasvillisuuden käyttöön. Kun maa on hapanta ja kun sen ilmavuus on pieni, niin mangaania on runsaasti kasveille käyttökelpoisessa kaksiarvoisessa ionimuodossa (Mn²⁺). Tällöin maanesteen ja kasvin Mn-pitoisuus voi nousta hyvin korkealle ja seurauksena voi olla myrkytystila. Neutraalissa tai emäksisessä maassa mangaani on useampiarvoisessa ionimuodossa ja absorboituu kasveihin huomattavasti heikommin – jopa niin, että voi syntyä mangaanin puutostila. Kasvin lehtien Mn-pitoisuutta 20 mg/kg pidetään puutosrajana. Puutostila aiheuttaa kasvun häiriintymistä ja neulasten kellastumista puilla. Kasvien korkea mangaanipitoisuus voi olla merkki kasvualustan liiallisesta märkyydestä.

Suomessa thetyjen tutkimusten mukaan puolukan marjojen Mn-pitoisuus on luokkaa 30 - 50 mg/kg ja mustikan 30 - 60 mg/kg tuorepainoa kohti (Varo ym. 1980, Kempainen 1993, Laine ym. 1993, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Kuiva-ainetta kohti puolukan ja mustikan marjojen Mn-pitoisuus vaihtelee välillä 100 – 400 ja hillan marjojen 50 – 100 mg/kg kuiva-aineesta (Silfverberg & Issakainen 1991, Issakainen & Moilanen 1998, Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen 2000). Metsäsienten luontainen Mn-pitoisuus vaihtelee välillä 10 – 70 mg/kg kuiva-aineesta (Kojo & Lodenius 1989, Eurola ym. 1996, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999, Moilanen & Issakainen 2000).

Mn-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Analysoitujen näytteiden mangaanipitoisuus vaihteli hyvin suuresti – korkeimmat arvot (lähes 2000 mg/kg) mitattiin mustikan lehdistä ja alhaisimmat (alle 10 mg/kg) kangastatista (taulukko 15).

Männyn neulasissa tuhkakäsittelyjen vaikutus ei näkynyt vielä kahden vuoden kuluttua levityksestä (kokeet 2 – 4), mutta viiden vuoden kuluttua pitoisuudet olivat laskeneet suokokeissa 3 ja 4 merkitsevästi alemmalle tasolle, etenkin Äänekosken tuhalla mutta myös Voikkaan tuhkan suuremmilla käyttötasolla (11 – 15 t/ha). Viljavalla rämeellä (koe 3) alentuminen oli hyvin selvä – Mn-pitoisuus aleni tasolta 280 mg/kg tasolle 150 mg/kg. *Männyn versoilla* tulos oli hyvin samanlainen.

Hieskoivun lehtien Mn-pitoisuus oli sekä puu- että turvetuhka-aloilla vertaillua alemmalla tasolla, kun levityksestä oli kulunut 2 – 8 vuotta (kokeet 3, 7, 10 ja 11). Ero oli merkitsevä kuitenkin vain kokeessa 11, jossa turvetuhkakäsittely (50 t/ha) alensi hieskoivun lehtien Mn-arvoja. Vanhemmilla kokeilla tuhkan vaikutusta ei havaittu tai vaikutus oli päinvastainen kuin nuoremmissa kokeilla: pitoisuus oli tuhkan vaikutuksesta kohonnut (kokeet 28 ja 29, levityksestä 26 ja 51 vuotta). Koko aineistolla tuhka näytti hiukan alentaneen hieskoivun lehtien Mn-pitoisuutta.

TAULUKKO 15 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen Mn-pitoisuus (mg/kg kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$),
nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	258	167 *	nd
Mänty verso	115	72 *	nd
Hieskoivu lehti	1153	975	nd
Paju lehti	578	484	nd
Kataja marja	136	55 *	nd
Kataja verso+neulanen	485	235 *	nd
Hilla lehti	518	627	nd
Maitohorsma lehti	432	nd	191 *
Mustikka lehti+verso	1987	1644 o	1857
Puolukka lehti	978	693 *	803 *
Puolukka marja	242	169 *	184 *
Vaivaiskoivu lehti	873	663	nd
Kangasrousku	15	21	nd
Kangastatti	4,1	6,3 *	nd

Pajun lehtien Mn-arvoissa ei todettu tuhkan aiheuttamia muutoksia paitsi suokokeessa 22, jossa puutuhka-alojen Mn-pitoisuus oli vain puolet lannoittamattomasta vertailusta 18 vuoden kuluttua levityksestä. Puutuhka alensi selvästi *katajan marjojen* ja *versojen* Mn-pitoisuuksia kangaskokeessa 12 ja suokokeessa 17, joilla puutuhkan (7 – 9 t/ha) levityksestä oli kulunut 11 – 17 vuotta. *Hillan lehdissä* muutoksia ei havaittu vielä kahden vuoden kuluttua (suokokeet 3 ja 4), mutta 18 vuoden kuluttua levityksestä (puutuhkaa 5 t/ha) Mn-pitoisuus oli kokeen 20 tuhka-aloilla 6 – 7-kertainen ja merkitsevästi korkeampi kuin lannoittamattomilla aloilla.

Turvetuhkakäsittelyt 25 – 100 t/ha alensivat *maitohorsman lehtien* Mn-pitoisuutta kokeessa 11, kun levityksestä oli kulunut kahdeksan vuotta. Samoin *mustikan lehtien* ja *versojen* Mn-pitoisuus ohentui hiukan puutuhka-aloilla kangaskokeessa 1 (levityksestä 2 vuotta) ja kangaskokeessa 13 (levityksestä 11 vuotta). *Puolukan lehtien* Mn-arvot alentuivat varsinkin puutuhkan mutta myös turvetuhkan vaikutuksesta kokeissa 1 – 2 kahden vuoden kuluttua levityksestä. Puutuhkan Mn-pitoisuutta alentava vaikutus näkyi puolukan lehdissä vielä 11 vuoden (kangaskoe 13) ja 16 vuoden (suokoe 16) kuluttua levityksestä. *Puolukan marjoissa* tulos oli hyvin samanlainen: neljän vuoden kuluttua levityksestä suuret puu- ja turvetuhka-annokset 6 – 9 t/ha alensivat merkitsevästi marjojen Mn-arvoja kokeissa 1 - 2.

Käsittelyjen väliset erot *vaivaiskoivun lehtien* Mn-arvoissa olivat koko aineistossa pienet. Kuitenkin puutuhka alensi suokokeessa 18 vaivaiskoivun Mn-pitoisuutta merkitsevästi 17 vuoden jälkeen ja kohotti sitä merkitsevästi kokeessa 28, kun levityksestä oli kulunut 26 vuotta.

Kangasrouskun ja *kangastatin* Mn-pitoisuudet olivat puutuhka-aloilla 3 – 4 vuoden kuluttua levityksestä korkeammat kuin vertailualoilla (kokeet 2 ja 5). Kangastatin osalta ero (vertailu vs. Äänekosken pölytuhka 9 t/ha) oli merkitsevä kokeessa 2.

3.3.12 Molybdeeni (Mo)

Maankuoren Mo-pitoisuus on keskimäärin noin 1,5 mg/kg. Molybdeenia esiintyy lähes kaikkialla ympäristössä pieninä pitoisuuksina. Se on tarpeellinen hivenravinne ja alkuaine kasvien ja eläinten entsyymituotannossa ja tarpeellinen myös ihmisten terveydelle. Molybdeeni on tärkeä alkuaine myös kasvien mikrobien typensidonnassa ja nitrogenaasi-entsyymien toiminnassa, joka muuttaa molekylaarista tyypeä ammoniakiksi. Molybdeenin puutoksia esiintyy harvoin - todennäköisimmin happamilla, äskettäin kuivatetuilla mailla, joissa on runsaasti rautaoksideja (podsolimaannokset). Molybdeenilannoituksella on voitu parantaa mm. hernekasvien, kukka- ja parsakaalin, lehtisalaatin ja sitrushedelmien satoja. Kalkitus ja fosforilannoitus parantavat molybdeenin saantia.

Ihmistoiminnan seurauksena Mo-pitoisuudet ovat viime vuosikymmeninä nousseet mm. fossiilisten polttoaineiden käytön lisääntymisen myötä. Kun esimerkiksi ruohokasvien luontainen Mo-pitoisuus vaihtelee välillä 0,1 – 0,3 mg/kg kuiva-aineesta, niin saastuneilla teollisuusalueilla pitoisuus on voinut kohota yli 200 mg:n kuiva-ainekilossa. Happamilla mailla kasvien Mo-pitoisuus on selvästi alempi kuin kalkkipitoisilla mailla. Erot pitoisuudessa eri kasvilajiryhmien välillä ovat huomattavan suuret, samoin lajinsisäinen vaihtelu, riippuen siitä millaiselta maalta kasviyksilö on peräisin. Molybdeenin yliannostuksesta johtuvat akuutit myrkytystilat ovat hyvin harvinaisia, mutta eläinkokeissa jatkuva kuormitus on johtanut elintoimintojen häiriintymiseen.

Mo-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Tutkitussa näyteaineistossa Mo-pitoisuudet jäivät hyvin pieniksi ja useimmiten alle määritysrajan (taulukko 16). *Hillan lehtien* Mo-arvot olivat tuhka-aloilla merkitsevästi vertailuarvoja pienemmät, kun puutuhkan (5 t/ha) levityksestä oli kulunut 18 vuotta (koe 20). *Maitohorsman lehtien* Mo-arvot puolestaan olivat suokokeessa 11 sitä korkeammat mitä enemmän turvetuhkaa (annokset 25, 50 ja 100 t/ha) oli käytetty 8 vuotta aiemmin. Turvetuhkan suurimmalla käyttötasolla Mo-pitoisuus oli 3,5 mg/kg, kun se vertailulla jäi alle 1 mg/kg. Turvetuhka (9 t/ha) kangaskokeissa 1 ja 2 kohottivat selvästi myös *puolukan marjojen* Mo-pitoisuutta neljän vuoden kuluttua levityksestä. Muissa metsänäytteissä tuhkan vaikutuksia ei todettu.

TAULUKKO 16 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen Mo-pitoisuus (mg/kg kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$),
nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	0,13	0,13	nd
Hieskoivu lehti	< 1	< 1	< 1
Paju lehti	< 1	< 1	nd
Kataja marja	< 1	< 1	nd
Kataja verso+neulanen	< 1	< 1	nd
Hilla lehti	0,75	0,53 *	nd
Maitohorsma lehti	0,5	nd	2,1 o
Mustikka lehti+verso	< 1	< 1	< 1
Puolukka lehti	< 1	< 1	< 1
Puolukka marja	0,06	0,07	0,26 *
Vaivaiskoivu lehti	< 1	< 1	nd

3.3.13 Typpi (N)

Typpeä ei ole kallioperän mineraaleissa, vaan se on sitoutunut metsämaan orgaanisiin yhdisteisiin. Kasveissa typpeä on ravinteista eniten. Typellä on keskeinen vaikutus biomassatuotukseen: taso määräytyy paljolti sen mukaan, millainen on ekosysteemin typpitalous. Typpi on kasviraavinne, jota on valkuaisaineissa, nukleiinihapoissa, lehtivihreässä, aineenvaihduntaa ohjaavissa entsyymeissä ja monissa orgaanisissa yhdisteissä. Metsäekosysteemin kyky sitoa ilmakehän typpeä riippuu kasvualustan viljavuudesta ja maalajista. Kasvillisuus ottaa typpeä sekä orgaanisessa muodossa että maanesteesen hajotustoiminnan seurauksena liuenneina NH_4^+ - tai NO_3^- - ioneina. Monet kasvilajit pystyvät sitomaan myös ilmakehän typpeä (mm. lepän juurinyrjäbakteerit).

Kasvillisuuden typpipitoisuus riippuu kasvualustan typpipitoisuudesta. Maan orgaanisessa aineksessa on typpeä runsaasti, mutta vain pieni osa siitä vapautuu metsäkasvillisuuden käyttöön. Kangasmailla liukoista typpeä on maassa niukasti puiden tarpeeseen nähden – sitä vähemmän, mitä karumpi metsätyyppi on kyseessä. Ilman epäpuhtauksien mukana tuleva typpilaskeuma vaikuttanee metsäkasvillisuuden typen saantiin vain Etelä-Suomessa, jossa laskeuma on suurin.

Soiden turpeen kokonaistyyppivarat ovat runsaat - viljavimmilla soilla typpeä voi olla liikaakin suhteessa muihin raviteisiin. Mineraalitypen määrä kuitenkin vaihtelee suuresti ja on riippuvainen paitsi suotyypistä myös kohteen maantieteellisestä sijainnista. Typen saatavuus on keskeinen tekijä arvioitaessa suopuuston kasvatuksen edellytyksiä: ombro-oligotrofisilla soilla ja Pohjois-Suomessa myös paremmilla suotyypeillä typen niukkuus rajoittaa

puuston kasvua. Typen puutos näkyy heikentyneenä kasvuna sekä neulasten ja lehtien pienenä kokona ja vaaleanvihreänä värinä.

Metsämarjoista puolukan ja mustikan N-pitoisuus on 0,6 – 0,9 % ja hillan 1,5 – 2 % (Issakainen & Moilanen 1998, Moilanen & Issakainen 2000). Metsäsienet (esim. tatit ja rouskut) sisältävät tyypeä runsaasti, lajista riippuen 4 – 7 % (Moilanen & Issakainen 2000).

N-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Typpipitoisuus analysoitiin männyn neulasnäytteistä sekä hies- ja vaivaiskoivun lehtinäytteistä (taulukko 17). *Männyn neulasten* N-pitoisuus ei muuttunut karulla niukkatyppisellä rämeellä (koe 4), mutta viljavalla runsastyppisellä rämeellä (koe 3) tuhkakäsittelyt – sekä Äänekosken että Voikkaan puutuhka - alensivat neulasten N-pitoisuutta hieman jo kahden vuoden kuluessa, mutta selvemmin ja tilastollisesti merkitsevästi viiden vuoden kuluessa levityksestä. Alentuneinakin tuhka-alojen N-arvot jäivät selvästi männylle määritetyn puutosrajan (1,3 % neulasten kuiva-aineesta) yläpuolelle. Vanhoilla tuhkakokeilla (26 – 52 vuotta lannoituksesta) puutuhka keskimäärin kohotti *hieskoivun* (suokokeet 28 – 30) ja *vaivaiskoivun lehtien* typpipitoisuutta (suokokeet 28 ja 30).

TAULUKKO 17 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen N-pitoisuus (% kuiva-aineesta).
o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	1,47	1,34	nd
Hieskoivu lehti	2,72	3,04 *	nd
Vaivaiskoivu lehti	2,50	2,80 *	nd

3.3.14 Natrium (Na)

Natrium esiintyy maankuoressa suhteellisen yleisenä, graniittikivilajeissa sitä on runsaasti. Mineraalien rapautumisen ja kaivostoiminnan seurauksena natriumia kulkeutuu ilman kautta ympäristöön. Merisumut ovat merkittävä natriumin luontainen taustalähde.

Natrium on tarpeellinen alkuaine monille eläville organismeille, mutta korkeina pitoisuuksina se on myrkyllinen kasveille ja eläimille. Natriumia käytetään mm. pesu- ja puhdistusaineissa, lannoitteissa ja kemian teollisuudessa.

Metsämarjoista puolukan Na-pitoisuus jää yleensä alle 10 mg/kg kuiva-aineesta, hillan marjoissa sitä on 30 – 40 mg/kg (Moilanen & Issakainen

2000). Metsäsienten Na-pitoisuus vaihtelee suuresti lajista riippuen. Rouskujen ja haperoiden Na-pitoisuus jää muutamaan kymmeneen milligrammaan per kuiva-ainekilo, mutta esim. pulkkosienellä se voi olla 1000 – 2000 mg/kg (Moilanen & Issakainen 2000)

Na-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Metsänäytteissä Na-pitoisuus vaihteli näytelajista riippuen välillä 3 – 146 mg/kg (taulukko 18). Tutkituista näytteistä hillan lehdet sisälsivät selvästi eniten natriumia. Tuhkan vaikutukset jäivät vähäisiksi. Ainoa merkittävä muutos ilmeni suokokeissa 3 ja 4, joissa molemmissa puutuhkakäsittelyt alensivat *hillan lehtien* Na-pitoisuutta. Suokokeessa 10 puutuhka kohotti merkittävästi *hieskoivun lehtien* ja kokeessa 14 *pajun lehtien* Na-pitoisuutta. *Vaivaiskoivun lehtien* Na-arvot olivat kokeen 28 tuhka-aloilla kaksinkertaisia verrattuna lannoittamattomaan..

TAULUKKO 18 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Na-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Hieskoivu lehti	8,2	7,0	4,5
Paju lehti	6,1	6,4	nd
Kataja marja	< 5	< 5	nd
Kataja verso+neulanen	5,8	3,7	nd
Hilla lehti	146	43 *	nd
Maitohorsma lehti	18	nd	21
Mustikka lehti+verso	9,3	9,4	8,9
Puolukka lehti	2,5	3,8	3,9
Vaivaiskoivu lehti	9,8	8,4	nd

3.3.15 Nikkeli (Ni)

Maankuoren nikkelpitoisuus on verraten alhainen, alle 0,008 %. Ympäristöön sitä joutuu luontaisesti kallio- ja maaperän vähitellen rapautuessa, fossiilisia polttoaineita poltettaessa, nikkeliä nikkeliä teollisesti hyödynnettäessä. Nikkeliyhdisteille (mm. sulfidit, oksidit) altistuminen aiheuttaa ihmisellä hengityselinten ärsytystä ja allergista ihottumaa. Yhdisteet ovat myrkyllisiä useimmille kasveille ja sienille. Nikkelin tiedetään eläinkokeiden perusteella olevan karsinogeeni ja lisänneen syöpäriskiä myös ihmisillä, jotka ovat joutuvat työssään alttiiksi nikkelihiuksille tai höyryille (mm. nikkelijalostuslaitosten työntekijät). Erityisen myrkyllisiä hengitysteihin joutuneina ovat nikkelin karbonyyliyhdisteet.

Nikkeliä ei pidetä kasveille välttämättömänä ravinteena. Kasveihin nikkeliä kulkeutuu inorgaanisessa liukoisessa muodossa (Ni²⁺). Nikkelin liukoisuutta maassa säätelevät mm. kosteusolot happamuus ja humushappojen määrä. Vaihtuvan nikkelin pitoisuuden on todettu korreloivan myös kasvien nikkeli-pitoisuuden kanssa, joka vaihtelee riippuen kasvilajista välillä 0,05 – 5 mg/kg kuiva-aineesta. Maaperän nikkelyhdisteet muuttuvat liukoiseen muotoon, kun pH-arvo on pienempi kuin 6,5. Hapansateiden runsaus merkitsee nikkelin liukoisuuden lisääntymistä ja samalla maan mikrobiston, kasvien ja eläinten nikkeli- myrkytysriskin kasvamista. Kasvien kriittiseksi nikkeli-pitoisuudeksi on esitetty 10 – 50 mg/kg. Kalkituksen on todennettu vähentävän kasvin nikkelin ottoa ja vähentävän myrkytysriskiä, vaikka samalla maaperään on lisätty nikkeliä. Toisaalta kasvilajit, joilla luontainen pitoisuus on korkea (mm. soijapapu) saattavat kärsiä nikkelin puutoksesta. Myös eläimet ja ihminen tarvitsevat nikkeliä pieninä pitoisuuksina.

Mustikan ja puolukan Ni-pitoisuus on suomalaisissa tutkimuksissa vaihdellut yleensä välillä 0,04 – 0,1 mg/kg tuorepainoa kohti (Varo 1980, Kempainen 1993, Laine ym. 1993, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Kuiva-ainetta kohti puolukan marjojen Ni-pitoisuus on 0,3 – 0,5 ja hillan 1 – 1,5 mg/kg (Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen 2000). Ilman epäpuhtauksista kärsivillä alueilla (esim. Venäjän Kuolan teollisuusalueet) puolukan Ni-pitoisuus on ollut yli 10 mg/kg ja mustikan yli 3 mg/kg (Kruglikova 1991, Barcan ym. 1998).

Sienten Ni-pitoisuuksista ei ole tehty laajempia selvityksiä. Suomessa pitoisuus vaihtelee sienilajin mukaan 0,5 – 2 mg/kg kuiva-aineesta, nikkeli-kaivosten lähistöllä tattien ja rouskujen Ni-pitoisuus voi nousta tasolle 5 – 15 mg/kg (Varo ym 1980, Erviö & Lindstedt 1992, Sairanen 1998, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999, Moilanen & Issakainen 2000). Kuolan tehdasalueilta on mitattu yli 60 mg/kg:n pitoisuuksia (Barcan ym. 1998).

Ni-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Puutuhkakäsittelyt – etenkin Äänekosken puukuorituhkan suuremmat käytötasot 11- 15 t/ha – alensivat *männyn neulasten* Ni-pitoisuutta hiukan jo kahden vuoden kuluttua (taulukko 19). Selvemmin tämä näkyi viiden vuoden kuluttua levityksestä (kokeet 2 – 4). Vaikutus ilmeni voimakkaimpana ja tilastollisesti merkitseväna suokokeessa 3. *Männyn versoissa* Ni-pitoisuuden alentuminen näkyi tilastollisesti merkitseväna molemmissa vuonna 1997 perustetuissa suokokeissa 3 ja 4, kun levityksestä oli kulunut viisi vuotta: alentumista oli tapahtunut kaikilla tuhka-annoksilla ja tuhkalaa- duilla (pölymäinen, itsekovetettu, raetuhka). Samoin *pajun lehdissä* puutuhka näytti alentaneen Ni-pitoisuutta kokeissa 14 ja 19. Niinikään *katajan marjojen, neulasten ja versojen* Ni-pitoisuus oli tuhka-aloilla keskimäärin alempi kuin vertailualoilla.

Kangaskokeissa 1 – 2 sekä Äänekosken että Voikkaan puutuhkakäsittelyt alensivat *puolukan marjojen* Ni-pitoisuutta merkitsevästi, kun levityksestä oli kulunut neljä vuotta. Kokeessa 2 turvetuhka näytti vaikuttaneen samoin.

Puutuhka alensi *vaivaiskoivun lehtien* Ni-pitoisuutta kokeissa 18 ja 28, kun levityksestä oli kulunut 17 - 26 vuotta. Muissa tutkituissa kokeissa (4 ja 30) vaikutusta ei havaittu. *Hieskoivun lehdissä* tulos oli ristiriitainen: puutuhka alensi pitoisuutta kokeessa 7, kun taas turvetuhka kohotti Ni-pitoisuutta kokeessa 11 (tasolta 0,45 mg/kg tasolle 0,78 mg/kg). *Katajan marjoissa* ja *kasvaimissa* merkitsevät muutokset havaittiin kokeessa 17, jossa puutuhka alensi marjojen Ni-pitoisuutta erittäin selvästi (tasolta 8 mg/kg tasolle 1 mg/kg). Lievää alentumista tapahtui myös *puolukan lehdissä* kahden vuoden kuluessa levityksestä (kangaskoe 2).

TAULUKKO 19 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Ni-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	0,53	0,41 *	nd
Mänty verso	1,16	0,73 *	nd
Hieskoivu lehti	1,5	1,2	nd
Paju lehti	1,38	0,99	nd
Kataja marja	6,4	1,5	nd
Kataja verso+neulanen	1,3	0,8	nd
Hilla lehti	0,36	0,43	nd
Maitohorsma lehti	< 0,4	nd	< 0,4
Mustikka lehti+verso	1,27	0,46	0,62
Puolukka lehti	0,30	0,30	0,31
Puolukka marja	0,41	0,27 *	0,33 o
Vaivaiskoivu lehti	1,62	0,90 *	nd
Kangasrousku	0,47	0,47	nd
Kangastatti	0,42	0,36	nd

3.3.16 Fosfori (P)

Fosforia on maassa sekä epäorgaanisessa että orgaanisessa muodossa. Sitä esiintyy kallioperän mineraaleista etenkin apatiiteissa ja fosfaateissa. Fosforin orgaanisia yhdisteitä ovat mm. nukleiinihapot, fosfolipidit, kalsium- ja rautasuolat. Kasvillisuudelle käyttökelpoisen fosforin osuus maan kokonaisfosforista jää yleensä vähäiseksi, sillä fosfori muodostaa vaikealiukoisia yhdisteitä moniarvoisten metalli-ionien (Ca, Fe, Al) kanssa. Humuspitoisissa maissa orgaanisesti sitoutuneen fosforin määrä on yli puolet fosforin kokonaismäärästä. Kasvit tarvitsevat fosforia aineenvaihdunnassaan ja energiataloudessaan. Mm. juuristojen kasvu ja siementen itäminen edellyttävät riittävästi fosforin saantia.

Kangasmailla fosforia on kaikilla kasvupaikkatyypeillä suunnilleen yhtä paljon. Mäntyvaltaisilla mailla (kuivat ja kuivahkot kankaat) fosforia on puuston kasvua ajatellen riittävästi. Tuoreiden ja lehtomaisten kankaiden kuusikoissa on fosforilannoituksella sen sijaan voitu lisätä puuston kasvua. Fosfori saattaa nousta kasvua rajoittavaksi tekijäksi myös männiköissä, joissa on tehty toistuvia typpilannoituksia.

Fosfori on lukuisissa lannoitustutkimuksissa osoittautunut suopuiden ravintalouden minimitekijäksi. Suurin osa soiden turpeen fosforista on orgaanisessa muodossa, josta se mineralisoituu mikrobitoiminnan seurauksena. Yleisesti ottaen turvemaissa katsotaan vallitsevan käyttökelpoisen fosforin niukkuuden suhteessa tyypeen – siihen viittaavat myös alueelliset ravintetilakartoitukset, joissa fosforin puutokset ovat neulasanalyysissä olleet yleisimpiä. Fosforin puutoksesta kärsivien mäntyjen pituuskasvu on heikkoa, kasvaimet ovat ohuita ja usein mutkaisia, neulasvuosikertoja on vähän ja neulaset ovat lyhyitä.

Metsämarjoista mustikan ja puolukan P-pitoisuus on suomalaisten selvitysten mukaan vaihdellut välillä 1-1,5 mg/g ja hillan marjojen tasolla 2 – 3,5 mg/g kuiva-aineesta (Silfverberg & Issakainen 1991, Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen 2000). Tattien ja rouskujen P-pitoisuus on välillä 6 – 12 mg/g kuiva-aineesta (Moilanen & Issakainen 2000).

P-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Metsänäytteiden fosforipitoisuus vaihteli käsittelystä ja kasvilajista riippuen välillä 0,9 – 4,4 mg/g (taulukko 20). Puukuoren pölytuhkien (Äänekoski, Voikkaa) vaikutus näkyi jo kahden kasvukauden jälkeen *männyn neulasten* P-pitoisuudessa runsastyyppisellä suokokeella kokeella 3: pitoisuus oli kohonnut tasolta 1,0 mg/g tasolle 1,20 – 1,35 mg/g, mutta kohonneetkin pitoisuudet jäivät alle puutosrajan 1,4 mg/g, toisin sanoen tuhka ei ollut korjannut riittävästi puiden fosforitaloutta. Annostusten (5 ja 15 t/ha) väliset erot olivat vähäiset.

Niukkatyyppisellä rämeellä (koe 4) männyn neulasten fosforiarvot olivat nousseet niin pölytuhkalla kuin itsekovetetulla ja raetuhkallakin, mutta muutokset eivät olleet kovin suuria. Lannoittamattomalta vertailutasolta 1,27 mg/g pitoisuus oli tuhka-aloilla kohonnut niukasti yli puutosrajan 1,40 mg/g. Kangasmaan kokeessa 2 millään tuhkakäsittelyllä ei havaittu vaikutusta – neulasten P-pitoisuus oli kaikilla koealoilla välillä 1,26 – 1,30 mg/g. Kun levityksestä oli suokokeessa 3 kulunut viisi vuotta, Äänekosken puunkuoren pölytuhkan molemmat käyttömäärät (5 ja 15 t/ha) kohottivat männyn neulasten P-pitoisuuden tasolta 0,9 mg/g tasolle 1,35 mg/g. Vaikutus oli tilastollisesti merkitsevä myös itsekovetetun Äänekosken tuhkan suuremmalla määrällä (11 t/ha) ja Voikkaan puunkuoren pölytuhkan suuremmalla määrällä 15 t/ha. Karulla rämeellä (koe 4) ei tilastollisia eroja käsittelyjen välillä männyn neulasissa todettu, vaikka tuhka-aloilla P-arvot olivat vertailua korkeammalla: lannoittamattomilla koealoilla P-pitoisuus oli 1,25 mg/g ja tuhkalannoitetuilla välillä 1,33 – 1,61 mg/g.

TAULUKKO 20 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen P-pitoisuudet (mg/g kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$),
nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	1,1	1,3 *	nd
Mänty verso	1,3	1,2	nd
Hieskoivu lehti	1,8	2,3 *	2,4*
Paju lehti	2,2	3,0 *	nd
Kataja marja	1,8	1,8	nd
Kataja verso+neulanen	1,5	1,6	nd
Hilla lehti	1,4	1,6 o	nd
Maitohorsma lehti	2,4	nd	4,4 *
Mustikka lehti+verso	1,7	1,7	1,8 o
Puolukka lehti	1,2	1,3	1,3
Puolukka marja	0,9	1,0	1,0 *
Vaivaiskoivu lehti	1,9	2,9 *	nd

Männyn versojen P-pitoisuuteen tuhkalla ei ollut vaikutusta. Sen sijaan *hieskoivun lehtien* P-pitoisuus kohosi ja kahden vuoden kuluessa puutuhkan levittämisestä suokokeessa 3 ja vaikutus oli samansuuntainen lähes kaikilla vanhoillakin kokeilla (levityksestä 7 – 51 vuotta). Myös turvetuhka kokeessa 11 kohotti hieskoivun lehtien P-pitoisuutta. *Pajun lehtien* P-pitoisuus oli puutuhka-aloilla kohonnut kaikissa tutkituissa suo- ja suopelto-kohteissa (kokeet 8, 14, 19, 22 ja 26, levityksestä 7 – 21 vuotta, käytetyt tuhkaannokset 5 – 9 t/ha). *Hillan lehtien* P-pitoisuutta puutuhka oli kohottanut tilastollisesti merkitsevästi tasolta 1 mg/g tasolle 1,7 mg/g kokeessa 20. Turvetuhka kohotti *maitohorsman lehtien* P-arvoja kokeessa 11, kun levityksestä oli kulunut kahdeksan vuotta – vaikutus oli sitä suurempi, mitä enemmän turvetuhkaa oli käytetty. Lievä pitoisuuden kohoaminen oli nähtävissä myös *mustikan* ja *puolukan lehdissä* sekä *puolukan marjoissa* 2 - 4 vuoden kuluttua puu- ja turvetuhkakäsittelyistä kangaskokeissa 1 – 2. Myös *vaivaiskoivun lehtien* P-pitoisuus oli puutuhka-aloilla merkitsevästi vertailualoja korkeampi, kun levityksestä oli kulunut 2 – 26 vuotta (kokeet 4, 18 ja 28).

3.3.17 Lyijy (Pb)

Lyijy ei kuulu yleisimpiin maakuoren alkuaineisiin. Maaperässä lyijypitoisuuden suuruusluokka on välillä 15 - 30 mg/kg kuiva-aineesta. Syvemmälle mentäessä lyijypitoisuus yleensä laskee, etenkin alueilla joilla lyijy-laskeumat ovat olleet tavanomaisia suurempia (kaupungit, valtateiden varret ja lyijyteollisuusalueet) ja joilla lyijy on akkumuloitunut kasvillisuuteen (sammalet) ja maanpintaosiin. Lyijy muodostaa voimakkaita kompleksiyhdisteitä humusaineiden kanssa, myös suhteellisen alhaisissa pH-lukemissa. Viimeisen 50 vuoden aikana teollisuuden lyijypäästöt ovat merkittävästi lisääntyneet, samoin ympäristön lyijypitoisuudet moni paikoin yli haitallisena pidettyjen raja-arvojen. Lyijyä leviää elinympäristöön ensisijaisesti liikenteen, metalliteollisuuden ja energiantuotannon päästöistä. Toisaalta lyijytömään bensiiniin siirtyminen on vähentänyt liikenteen aiheuttamia lyijypäästöjä merkittävästi monissa teollistuneissa maissa, ja sen seurauksena mm. metsäsammalten lyijypitoisuudet liikenneväylien varsilla ovat alentuneet. Silti lyijy on yhä potentiaalinen haittatekijä erityisesti vastasyntyneille ja lapsille kulkeutuessaan kehoon hengitysteiden tai ravinnon mukana. Lyijy ja sen yhdisteet ovat kumulatiivisuutensa takia haitallisia nisäkkäille ja myrkyllisiä useimmille organismeille.

Lyijy on myrkyllinen raskasmetalli sekä kasveille että eläimille. Haittavaikutukset kohdistuvat mm. aivoihin ja keskushermostoon. Lyijymyrkytyksen aiheuttamia eläinten kuolemantapauksia on sattunut etenkin lyijyä jalostavien teollisuuslaitosten ympäristössä. Lyijy onkin luokiteltu yhdeksi merkittävimmistä yksittäisestä kotieläinten myrkytyskuoleman aiheuttaneista alkuaineista. Lyijy leviää ympäristöön lähinnä ilmakehän kautta kuiva- ja märkälaskeumina, jotka päästölähteestä voivat kulkeutua tuhansien kilometrien päähän. Ravintoketjuun lyijy voi joutua joko niin, että kasvit ottavat sitä maaperästä tai niin, että sitä tulee laskeuman muodossa suoraan syötävien kasvinosien pinnalle.

Maaperässä lyijy on kiinnittynyt tiukasti etenkin humusfraktioihin, joten kasvit normaalioloissa ottavat lyijyä vain hyvin pieniä määriä. Maaperän lyijypitoisuuden kasvaessa kasvien lyijypitoisuus yleensä nousee, etenkin tilanteessa jossa maaperän sitomiskyky on heikko (orgaanisen aineksen osuus pieni ja/tai maaperä happamoitunut). Juuristosta lyijyn siirtyminen kasveissa ylöspäin on hidasta, joten versoissa ei muutoksia välttämättä havaita.

Maaperän mikro-organismit ovat kasveja herkempiä lyijyn haittavaikutuksille: yhteisö rakenteet muuttuvat ja lyijylle resistentit populaatiot yleistyvät. Liiallinen lyijykuormitus häiritsee myö kasvien yhteyttämistä ja kasvua.

Metsämarjoista mustikan ja puolukan tavanomaiset Pb-pitoisuudet ovat Suomessa hyvin pieniä (0,001 – 0,07 mg/kg tuorepainoa kohti) (Varo ym. 1980, Laine ym. 1993, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Maailman terveysjärjestön määrittelemä lyijyn tilapäisen viikkosaannin siedettävä raja on 25 µg/painokilo (FAO/WHO 1993) eli 70 kiloa painavalla henkilöllä

215 µg/vuorokausi. Suomessa vihanneksille annettu lyijyn enimmäispitoisuusraja on 0,1 mg/kg (KTM:n päätös 134/1996).

Lyijyn ei ole todettu selvästi rikastuvan sieniin, vaikka sienten Pb-pitoisuus onkin riippuvainen kasvupaikan pitoisuuksista. Keski-Euroopassa ja Pohjoismaissa tehtyjen selvitysten mukaan sienten Pb-pitoisuus on yleensä jäänyt alle 1 mg/kg kuiva-aineesta (Eurola ym. 1996, Jorhem & Sudström 1993, Erviö & Lindstedt 1992, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Kangasrouskun lyijypitoisuus on korkea muihin sienilajeihin verrattuna. Kangasrouskunkin pitoisuus on silti niin pieni, että sen viikoittaisen kuluksen tulisi olla yli 3 kiloa, jotta se ylittäisi FAO/WHO:n asettaman PTWI-arvon (Provisional Tolerable Weekly Intake).

Teollisuusalueiden ympäristössä sienten lyijypitoisuudet voivat kohota moninkertaisiksi tausta-arvoihin nähden. Harjavallan ympäristöstä mitatut kangasrouskun Pb-arvot ovat olleet lähes 10 mg/kg (Eurola ym. 1996). Keski-Euroopan teollisuusalueilla on sienistä raportoitu niinkin korkeita Pb-pitoisuuksia kuin 176 mg/kg (Kalac ym. 1991).

Pb-pitoisuudet tuhka-alojen metsänäytteissä

Kaikissa analysoiduissa tapauksissa metsänäytteiden Pb-pitoisuus jäi alle määritysrajan 3 mg/kg kuiva-ainetta (taulukko 21).

TAULUKKO 21 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Pb-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta).

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Hieskoivu lehti	< 3	< 3	< 3
Paju lehti	< 3	< 3	nd
Kataja marja	< 3	< 3	nd
Kataja verso+neulanen	< 3	< 3	nd
Hilla lehti	< 3	< 3	nd
Maitohorsma lehti	< 3	nd	< 3
Mustikka lehti+verso	< 3	< 3	< 3
Puolukka lehti	< 3	< 3	< 3
Vaivaiskoivu lehti	< 3	< 3	< 3

3.3.18 Rikki (S)

Maaperän rikki on peräisin kipsin, pyriitin ja muiden rikkipitoisten mineraalien rapautumisesta. Teollisuusalueilla rikkiä tulee runsaasti maahan myös sadeveden mukana. Rikki on kasvillisuudelle tarpeellinen alkuaine ja mukana valkuaisaineissa. Sitä on kasveissa suunnilleen yhtä paljon kuin fosforia.

Epäorgaanisten sulfidien ja orgaanisten yhdisteiden rikki ei ole suoraan kasvien käytettävissä. Kasvit saavat rikkiä maasta aerobisten mikroorganismien hapettamassa sulfaattimuodossa ja suoraan ilmasta rikkidioksidina. Teollisuuden aiheuttamien rikkipäästöjen seurauksena maaperän happamuus lisääntyy – herkimpiä ovat karut kangasmaat. Ilman epäpuhdistuksina esiintyvät rikkijohdisteet aikaansaavat ravinteiden huuhtoutumista, heikentävät maan mikrobitoimintaa ja aiheuttavat pahoin saastuneilla alueilla puustovaurioita. Suomessa ei ole tunnistettu rikin puutteesta johtuvia metsäpuiden kasvuhäiriöitä.

Suomessa tehtyjen tutkimusten mukaan puolukan rikkipitoisuus on vaihdellut välillä 80 – 130 mg/kg tuorepainoa kohti (Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999). Levulan ym. (2000) ja Moilasan ja Issakaisen (2000) tutkimuksissa puolukan rikkipitoisuus oli 600 – 800 mg/kg kuiva-aineesta. Hillan marjojen rikkipitoisuus on puolukkaan verrattuna noin kaksinkertainen (Moilanen & Issakainen 2000). Kuolan teollisuusalueilla Venäjällä mustikan S-pitoisuus on noussut jopa viisinkertaiseksi tausta-arvoihin nähden (Barcan ym. 1998).

Metsämarjojen S-pitoisuus on keskimäärin 900 mg/kg kuiva-aineesta ja metsäsienten 2400 mg/kg kuiva-aineesta (Varo ym. 1980). Moilasan ja Issakaisen (2000) tutkimuksessa sienten S-pitoisuus vaihteli lajista riippuen välillä 2200 – 3500 mg/kg kuiva-aineesta.

S-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Analysoitujen kasvunäytteiden S-pitoisuus vaihteli kasvilajista ja tuhkakäsittelystä riippuen välillä 568 – 2615 mg/kg (taulukko 22). Puutuhkan – etenkin Äänekosken puukuorituhka – *männyn neulasten* S-pitoisuutta kohottava vaikutus näkyi suokokeissa 3 ja 4 jo kahden kasvukauden kuluttua levityksestä. Vaikutus näkyi näillä kokeilla edelleen talvella 2002, kun levityksestä oli kulunut 5 kasvukautta. Käyttömäärien väliset erot jäivät vähäisiksi. *Männyn versojen* S-pitoisuus puolestaan aleni viiden vuoden aikana kokeessa 3. *Hieskoivun lehtien* S-pitoisuus oli puutuhka-aloilla keskimäärin kohonnut jo 2 vuoden kuluessa (suokoe 3, ero merkitsevä), ja vaikutus näytti ulottuneen eräillä kokeilla (28 ja 29) merkitsevänä useamman vuosikymmenen ajan. Suuret puutuhka-annokset (11 – 15 t/ha) kohottivat *hillan lehtien* S-pitoisuutta kahden vuoden kuluessa levityksestä kokeilla 3 ja 4.

TAULUKKO 22 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen S-pitoisuus (mg/kg kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$),
nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	761	848 *	nd
Mänty verso	805	748 *	nd
Hieskoivu lehti	1625	1824 *	1631
Paju lehti	2494	2615	nd
Kataja marja	806	773	nd
Kataja verso+neulanen	956	983	nd
Hilla lehti	1550	2219 *	nd
Maitohorsma lehti	2241	nd	2223
Mustikka lehti+verso	1316	1309	1276
Puolukka lehti	1143	1077 *	1073 o
Puolukka marja	568	568	572
Vaivaiskoivu lehti	1350	1293	nd
Kangasrousku	1605	1708	nd
Kangastatti	1165	1258	nd

3.3.19 Titaani (Ti)

Titaani on kohtalaisen yleinen alkuaine luonnossa, maankuoressa sen pitoisuus on 0,6 %. Ympäristöön sen johdannaisia leviää kaivostoiminnan ja titaania sisältävien teollisuustuotteiden kautta. Titaani ei ole elintärkeä alkuaine ihmisille tai eläimille, eikä se kuulu myöskään kasvien tarvitsemiin hivenaineisiin. Sitä ei pidetä myrkyllisenä alkuaineena, eikä sillä ole havaittu haitallisia sivuvaikutuksia, kun sitä on käytetty lääketieteessä mm. ihonhoidossa ja luustoimplanteissa. Kuitenkin pitkäaikainen altistuminen suurille titaanipitoisuuksille on eläinkokeissa aiheuttanut side- ja imukudosten toimintojen häiriintymistä.

Metsämarjojen ja sienten Ti-pitoisuus on Suomessa normaali-oloissa hyvin alhainen, enimmillään muutamia milligrammoja kilossa kuiva-ainetta (Moi-
lanen & Issakainen 2000).

Ti-pitoisuudet tuhkakokeiden metsänäytteissä

Tutkittujen näytteiden Ti-pitoisuudet olivat alhaisia, monessa tapauksessa alle määrittäysrajan (taulukko 23). Tuhkan vaikutuksia ei voitu todeta kuin muutamassa tapauksessa - yleensä pitoisuus näytti tuhka-aloilla alentuneen. *Männyn neulasissa* tosin esiintyi kangaskokeessa 2 suhteellisen runsaasti määrittäysrajan ylittäviä titaaniarvoja, kun tuhkan levityksestä (6 – 9 t/ha) oli kulunut kaksi vuotta. Suokokeilla 3 ja 4 neulasten Ti-pitoisuus oli tuhka-aloilla kuitenkin vertailua alemmalla tasolla viiden vuoden kuluttua levityksestä.

Männyn versojen Ti-arvot olivat alentuneet merkitsevästi suokokeessa 3, kun tuhka-levityksestä oli viisi vuotta; suokokeessa 4 ei vaikutusta havaittu. Myös *hieskoivun lehtien* Ti-pitoisuus alentui suokokeessa 3 merkitsevästi kahden vuoden kuluessa ja kokeissa 27 – 29, kun levityksestä oli 24 – 51 vuotta. *Vaivaiskoivun lehdissä* pitoisuus näytti alentuneen kahden vuoden kuluessa suokokeessa 4.

Turvetuhka näytti kohottaneen *mustikan ja puolukan lehtien* Ti-pitoisuutta kuivalla kankaalla kahden vuoden kuluessa (koe 1), mutta erot lannoittamattomaan eivät olleet tilastollisia. *Kangasrouskun* Ti-pitoisuus kohosi hieman kokeen 5 tuhka-aloilla neljä vuoden kuluessa.

TAULUKKO 23 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Ti-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	0,85	0,86	nd
Mänty verso	1,02	0,87 *	nd
Hieskoivu lehti	0,53	0,39	nd
Paju lehti	< 0,6	< 0,6	nd
Kataja marja	< 0,6	< 0,6	nd
Kataja verso+neulanen	1,2	1,3	nd
Hilla lehti	0,41	0,43	nd
Maitohorsma lehti	< 0,6	nd	< 0,6
Mustikka lehti+verso	0,32	0,34	0,34
Puolukka lehti	0,30	0,31	0,33
Puolukka marja	0,34	0,35	0,35
Vaivaiskoivu lehti	0,88	0,74	nd
Kangasrousku	0,81	0,90 *	nd
Kangastatti	0,74	0,78	nd

3.3.20 Vanadiini (V)

Vanadiinin merkityksestä eläville organismeille ei ole varmaa käsitystä, vaikka sen ravinnetaloudellinen tarpeellisuus onkin eläinkokeissa tuotu esiin. Vanadiinin puutostiloja ei ihmisellä ole todettu. Maankuoressa sitä esiintyy suunnilleen yhtä paljon kuin sinkkiä ja nikkeliä (n. 100 mg/kg). Vanadiinia käytetään kaupallisesti lähinnä terästeollisuustuotteissa ja kemiallisten reaktioiden katalyyttinä mm. rikkihapon valmistuksessa. Ilmakehään ja ympäristöön vanadiinia kulkeutuu pieninä pitoisuuksina tuulieroosion maaperästä irrottaman pölyn mukana ja fossiilisia polttoaineita (kivihiili, öljy) poltettaessa.

Kasvillisuuden vanadiinipitoisuus on hyvin pieni ja vaihtelee kasvualustan ja kasvilajin mukaan välillä 0,0005 – 0,002 mg/kg. Eräässä amerikkalaisessa tutkimuksessa kasvien V-pitoisuus vaihteli hyvin laajoissa rajoissa riippuen kasvualustan pitoisuudesta: kun pitoisuus kasvialustassa kohosi tasolta 0,7 mg/kg tasolle 100 mg/kg, niin kasvien pitoisuus kohosi vastaavasti alle määrittämissä olevista pitoisuuksista yli 6 mg/kg pitoisuuteen. Eräät kasvikset, kuten peruna ja persilja voivat akkumuloida vanadiinia kohtalaisen runsaasti. Myös eräät sienilajit, etenkin punainen kärpässieni, sisältävät korkeita vanadiinipitoisuuksia, jopa 100-kertaisia muihin sieniin verrattuna. Vanadiinin yhdisteet ovat myrkyllisiä, mutta ne ovat yleensä vahvasti sitoutuneena maaperään, eivätkä kovin helposti kulkeudu kasvillisuuteen.

Vanadiinin biologisesta tai fysiologisesta roolista ei ole kovin tarkkaa tietoa. Sen kuitenkin tiedetään pieninä pitoisuuksina käytettäessä lisänsä levien biomassatuotantoa, kun taas suuremmat annokset ovat olleet myrkyllisiä mm. kasvien siemenille. Eläinkokeissa on voitu todeta vanadiinin alentavan ihokarvojen ja kynsien systiinipitoisuutta. Toisaalta on saatu tuloksia, joissa vanadiini on ehkäissyt ihmiskehon kolesterolituotantoa ja lasten hammaskariksen muodostumista.

V-pitoisuus tuhkakokeiden metsänäytteissä

Tutkittujen kasvinäytteissä vanadiinipitoisuus oli yleensä alle 1 mg/kg. Monessa tapauksessa se jäi alle määrittämissä 0,8 mg/kg (taulukko 24). Korkeimmat pitoisuudet tavattiin hieskoivun ja pajun lehdissä. Tuhkakäsittelyjen ei havaittu vaikuttaneen kasvien V-pitoisuuteen. *Pajun lehdissä* vain kokeessa 8 ilmeni tuhkan aiheuttama pitoisuuden nousu (vertailu 0,74 mg/kg, tuhkakäsittely 1,4 mg/kg). Samoin kokeessa 13 tuhka näytti kohottaneen *puolukan lehtien* V-pitoisuutta, mutta tilastollisia eroja käsittelyjen välillä ei ollut.

TAULUKKO 24 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäyt-
teiden keskimääräinen V-pitoisuus (mg/kg kuiva-
aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä
($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$),
nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Hieskoivu lehti	0,98	0,65	1,24
Paju lehti	1,02	1,25	nd
Kataja marja	< 0,8	< 0,8	nd
Kataja verso+neulanen	< 0,8	< 0,8	nd
Hilla lehti	0,69	0,49 o	nd
Maitohorsma lehti	< 0,8	< 0,8	nd
Mustikka lehti+verso	0,44	0,49	0,42
Puolukka lehti	0,40	0,45	0,43
Vaivaiskoivu lehti	0,67	0,51	nd

3.3.21 Sinkki (Zn)

Sinkki on välttämätön hivenravinne kaikissa elollisissa ekosysteemeissä. Kasveilla sinkki osallistuu katalyyttinä aukiini- ja proteenisynteeseihin ja se on tarpeellinen mm. sytoplasmien ribosomeissa. Myös monet entsyymit tarvitsevat sinkin läsnäoloa. Sen aiheuttamat myrkytystapaukset ovat hyvin harvinaisia – sitä vastoin sinkin puutostilat kasveilla, eläimillä ja ihmisillä ovat yleisiä. Tästä huolimatta teollisuus- ja kotitalousjätteet sisältävät joskus sinkkipitoisuuksia, jotka kuormittavat haitallisesti ympäristöä.

Sinkkiä esiintyy maankuoren savimineraaleissa, silikaateissa, rautaoksidesissa ja erilaisissa orgaanisissa yhdisteissä. Sinkin hyödyntäminen on laajamittaista ja jatkunut kauan – pronssin valmistukseen sitä on käytetty yli 1500 vuotta. Sinkki reagoi herkästi monien happamien, emäksisten ja inorgaanisten yhdisteiden kanssa, ja sitä käytetään usein orgaanisen kemian alalla. Sinkkiyhdisteitä käytetään myös esim. suoja-aineena teräksen ja raudan päällystämiseksi. Käytetyin sinkin yhdisteistä on sinkkioksidi (ZnO), mutta muutkin sinkin suolat ovat yleisiä, mm. sinkkisulfaatti ja sinkkikloridi. Monet saippuatuotteet sisältävät sinkkiä.

Maaperän sinkkipitoisuus vaihtelee normaalisti välillä 10 – 300 mg/kg. Sinkin ympäristöpäästöjä aiheuttaa sinkkituotantolaitosten ohessa fossiilisten polttoaineiden käyttö. Pitoisuudet teollisuuslaitosten ympäristössä voivat olla huomattavasti em. arvoja korkeammat ja aiheuttaa fytotoksisia reaktioita maaperässä ja myrkytystiloja eläimissä. Sinkki ei kuitenkaan ole ihmisen kannalta läheskään yhtä myrkyllinen alkuaine kuin arseeni, kadmium, mangaani ja lyijy.

Kasvien sinkin saatavuus riippuu paitsi maalajista myös maan happamuudesta: kalkkipitoisilla mailla, joilla pH-luku on 7 tai suurempi, sinkki sitoutuu maaperään ja seurauksena on usein sinkin puutos. Myös karbonaattien ja fosfaattien arvellaan indusoivan kasveille sinkin puutostiloja. Kun maan pH on alempi kuin 7, kasvit yleensä saavat sinkkiä riittävästi. Sinkki on suhteellisen liukoinen metalli. Erittäin happamilla mailla riskinä on sinkin huuhtoutuminen: se on raskasmetalleista liikkuvimman ravinne maaperässä. Kasvien sinkkipitoisuus vaihtelee lajista ja kasvin iästä riippuen välillä 15 – 100 mg/kg. Runsaasti sinkkiä sisältävillä alueilla myös kasvillisuuden sinkkipitoisuudet ovat tavanomaista korkeampia. Lehtien sinkkipitoisuutta n. 20 mg/kg pidetään puutosrajana, pitoisuutta 300 - 400 mg/kg taas haitallisen korkeana. Sinkkimyrkytykset kasveissa ovat kuitenkin hyvin harvinaisia.

Sinkin puutos on todennäköisin neutraaleilla, runsaasti karbonaatteja sisältävillä mailla. Sinkin puutosta kasveilla indikoivat mm. apikaalidominanssin häiriintyminen, kitukasvuisuus ja lehtien pieni koko sekä lehtisuonien välisen alueiden kloroosi ja laikuttainen nekroosi. Viljalajit eivät kärsi kovin herkästi sinkin puutoksesta. Selvät sinkinpuutostapaukset ovat harvinaisia myös Suomessa kasvavilla puulajeilla. Alhaisia sinkkipitoisuuksia on tavattu mm. turvemaiden kasvuhäiriötaimikoissa ja runsastyyppisten rämemänniköissä. Sinkin lisäämisen tarve voi korostua fosforilannoituksen yhteydessä: kasvien fosforipitoisuuden kohotessa sinkkipitoisuus yleensä alentuu.

Liiallinen sinkin joutuminen eläinten tai ihmisen elimistöön aiheuttaa häiriön ruuansulatuskanavissa, ripulia, pahoinvointia ja kuumeilua. Sinkkitehtaisissa työskentelevillä ihmisillä on esiintynyt em. kaltaista oireilua, joka on aiheutunut hengityksen mukana elimistöön joutuneesta sinkkioksidista.

Metsämarjoista puolukan ja mustikan Zn-pitoisuus on yleensä 9 – 12 mg/kg kuiva-aineesta ja hillan Zn-pitoisuus 30 - 40 mg/kg kuiva-aineesta (Varo ym. 1980, Silfverberg & Issakainen 1991, Levula ym. 2000, Issakainen & Moilanen 1998, Moilanen & Issakainen 2000).

Sinkkiä esiintyy sienissä kohtalaisen runsaasti – enemmän kuin kuparia tai mangaania, jotka kaikki kolme ovat tärkeitä hivenravinteita. Sienet ovatkin hyviä sinkin ja kuparin lähteitä. Metsäsienten Zn-pitoisuus on vaihdellut suomalaisissa tutkimuksissa lajista riippuen välillä 50 – 200 mg/kg kuiva-aineesta (Varo ym. 1980, Erviö & Lindstedt 1992, Eurola ym. 1996, Schroderus-Härkönen & Markkanen 1999, Moilanen & Issakainen 2000).

Zn-pitoisuudet tuhkakokeiden kasvillisuudessa

Tutkittujen kasvinäytteiden sinkkipitoisuus vaihteli lajista ja tuhkakäsittelystä riippuen välillä 9 – 145 mg/kg (taulukko 25). Hies- ja vaivaiskoivun lehdissä pitoisuus oli yli 100 mg/kg, puolukan marjoissa se jäi alle 10 mg/kg.

Sekä puu- että turvetuhkien suuremmat annokset (6 – 9 t/ha) kangaskokeessa 2 kohottivat *männyn neulasten* Zn-pitoisuuden merkittävästi korkeammalle tasolle jo kahden kasvukauden aikana (vertailu 45 mg/kg, tuhka-alat

52 – 54 mg/kg). Suokokeella 3 vaikutus oli huomattavasti vähäisempi ja kokeessa 4 vaikutusta ei todettu lainkaan enempää kahden kuin viidenkään vuoden kuluttua levityksestä. Sen sijaan *männyn versoissa* Zn-pitoisuus oli tuhka-aloilla alentunut suokokeissa 3 – 4 (kokeessa 4 tilastollisesti merkitsevästi), kun levityksestä oli kulunut 5 vuotta.

Hieskoivun lehtien Zn-pitoisuus oli puutuhka-aloilla merkitsevästi korkeampi (kokeet 10, 27, 28 ja 29, levityksestä 7 – 51 vuotta) tai suunnilleen samaa tasoa (kokeet 3, 7 ja 30, levityksestä 2 – 52 vuotta) kuin vertailualoilla. Koko aineistossa ei suurta tasoeroa ilmennyt. *Pajun lehtien* Zn-pitoisuus oli yhtä koetta (koe 26) lukuun ottamatta kaikissa tutkituissa tapauksissa kohonnut puutuhka-aloilla (kokeet 8, 14, 19 ja 22, tuhkan levityksestä 7 – 21 vuotta). Kokeissa 8 ja 22 vaikutus oli merkitsevä.

Maitohorsman lehtien Zn-pitoisuus laski kokeen 11 turvetuhkakoealoilla merkitsevästi turvetuhka-annoksella 100 t/ha, kun levityksestä oli kulunut 8 vuotta (pitoisuudet; vertailu 45 mg/kg, turvetuhka 50 t/ha 31 mg/kg ja 100 t/ha 24 mg/kg). Zn-pitoisuus laski myös *kangasrouskussa* (koe 5), jossa puutuhkalevityksestä oli kulunut 5 kasvukautta. *Vaivaiskoivun lehtien* Zn-pitoisuus kohosi tuhka-aloilla melkein merkitsevästi kokeessa 28.

TAULUKKO 25 Tuhkakokeilta vuosina 1999 – 2002 kerättyjen kasvinäytteiden keskimääräinen Zn-pitoisuus (mg/kg kuiva-aineesta). o = ero vertailuun melkein merkitsevä ($p < 0.10$), * = ero vertailuun merkitsevä ($p < 0.05$), nd = ei analyysituloksia.

Näyte	Vertailu	Puutuhka	Turvetuhka
Mänty neulanen	48	47	nd
Mänty verso	47	40 *	nd
Hieskoivu lehti	130	145	nd
Paju lehti	54	84 *	nd
Kataja marja	15	15	nd
Kataja verso+neulanen	16	17	nd
Hilla lehti	47	46	nd
Maitohorsma lehti	45	nd	29 *
Mustikka lehti+verso	30	26	31
Puolukka lehti	23	22	22
Puolukka marja	10	9	9
Vaivaiskoivu lehti	103	117	nd
Kangasrousku	75	63 *	nd
Kangastatti	53	54	nd

4 TULOSTEN TARKASTELU

4.1 Puuston kasvu

Tuhkan vaikutus metsikön ravinnekiertoon perustuu a) suoraan ravinnelisykseen b) pH:muutoksen aiheuttamiin maaperän kemiallisiin reaktioihin ja c) muutoksiin maaperän mikrobien orgaanisen aineksen hajotustoiminnan tehostumiseen. Puuston kasvureaktio on pääosin seurausta lisääntyneestä ravinteiden (K, B, ja P) saatavuudesta.

Puutuhka paransi tässä tutkimuksessa puuston ravinnetaloutta ja lisäsi männyn kasvua ojitusalueella riippumatta suon viljavuustasosta. Kasvunlisäys oli sitä suurempi, mitä viljavampi kasvupaikka oli ja mitä enemmän tuhkaa käytettiin. Vastaavia tuloksia on olemassa runsaasti jo aiemmista tutkimuksista (esim. Silfverberg & Huikari 1985, Silfverberg 1996, Moilanen & Issakainen 2000). Karulla rämeellä nyt saatu puustoreaktio muodostui yllättävän suureksi – tähänastiset tutkimukset ovat viitanneet siihen, että karuilla kasvupaikoilla typen puutos estää tuhkan vaikutuksen ilmenemisen. On mahdollista, että karuillakin soilla puutuhkalla saadaan aikaan kohtalaisen suuri puustovaikutus, vaikka alkuvuosina reaktio onkin hidas. Tähän suuntaan viittaavat tuhka-alojen puustomittaustulokset muiltakin karuilta rämeiltä (julkaisematon aineisto, Muhoksen metsäntutkimusasema).

Tuhkan esikäsitteily (itsekovetus, rakeistus) hidasti hieman puustoreaktiota, mutta viiden vuoden kuluttua erot eri tuhkalaatujen välillä tasoittuivat. Puutuhka lisäsi puuston kasvua jo kohtalaisen pienillä ravinneannostuksilla (P-määrä 10 – 40 kg/ha) ja vaikutus näytti kestävän kauemmin kuin kaupallisilla lannoitteilla (Suometsien PK-lannos). Syynä on todennäköisesti tuhkan ravinteiden hitaampi liukeneminen ja etenkin kaliumin osalta sen pidättymisen PK-lannoksen kalisuolaa paremmin maan pintaosiin ja sitä kautta ravinnelisyksen ”hyötysuhteen” parantuminen.

Puuston kasvun voimistumiseen saattoi vaikuttaa paitsi kivennäisravinnetilän parantuminen myös tuhkan maaperän mikrobiaktiivisuutta voimistava vaikutus (Fritze ym. 1994, Fritze & Perkiömäki 1999) ja turpeen typen mineralisaation voimistuminen (Ohtonen & Tuohenmaa 1999). Ravinnekierron ja karikkeiden hajoamisen on todettu nopeutuneen tuhkan vaikutuksesta runsastyyppisellä turvemaalla (Silfverberg & Hotanen 1989, Moilanen ym. 2002).

4.2 Maaperän alkuainekoostumus

Puutuhkakäsittelyt lisäsivät merkittävästi maan pintakerroksen ravinne- ja raskasmetallimääriä ja vähensivät kangasmaalla humuskerroksen ja turvemaalla pintaturpeen happamuutta selvästi. Muutokset yleensä rajoittuivat 10 cm:n pintakerrokseen ja näkyivät voimakkaana vielä 17 vuoden kuluttua levityksestä. Tulokset ovat hyvin yhdenmukaisia aiemmin tuhkien maaperävaikutuksista esitettyjen tulosten kanssa (esim. Silfverberg & Huikari 1985, Lumme & Laiho 1988, Silfverberg & Hotanen 1989, Silfverberg &

Issakainen 1991, Rühling 1996, Sander 1997, Eriksson ym. 1998, Holzner 1998, Moilanen & Issakainen 2000, Saarsalmi ym. 2001).

pH:n on havaittu nousseen huomattavasti, jopa 2,5-yksikköä ylimmässä muutaman sentin kerroksessa jo kahden ensimmäisen kuukauden aikana (esim. Eriksson et al. 1998). Happamuuden vähentyminen merkitsee myös sitä, että metallien (esim. Al) liukoisuus maassa alenee (Demeyer ym. 2001 ja siinä mainitut viitteet, esim. Unger & Fernandez 1990, Ohno 1992, Meiwes 1995, Williams ym. 1996). Tuhkan vaikutus on nopea verrattuna esim. kalkkiin – neutralointikyky perustuu etenkin tuhkan K- ja Na-oksidiin ja karbonaatteihin, jotka ovat helposti liukenevia. Pölymäinen tuhka vaikuttaa happamuuteen nopeammin kuin raetuhka (Vance 1996, Eriksson ym. 1998).

Tuhkan sisältämät alkuainemäärät olivat monen alkuaineen kohdalla kymmenkertaisia maan pintakerroksen vastaavien alkuaineiden määrään verrattuna. Ne myös ylittivät monessa tapauksessa raja-arvot, jotka metsään vietäville maanparannusaineille on Pohjoismaissa annettu. Esimerkiksi Ruotsissa on asetettu seuraavat ylärajat metsään vietävien lannoitteiden tai maanparannusaineiden määrille: As 20 g/ha, Cd 30 g/ha, Cr 250 g/ha, Cu 50 – 500 g/ha, Ni 200 g/ha, Pb 100 g/ha, V 100 g/ha, Zn 500 – 6000 g/ha. Tanskassa metsään ei saa viedä tuhkaan, jonka Cd-pitoisuus ylittää 15 mg/kg, Pb-pitoisuus 120 mg/kg ja Cr-pitoisuus 100 mg/kg (Stupak-Møller & Ingerslev 2001). Suomessa ohjearvo maaperän Cd-pitoisuudelle on 0,5 mg/kg kuiva-aineesta ja raja-arvo saastuneelle maalle 10 mg/kg (Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa 1994). Tässä tutkimuksessa käytettyjen suurten puutuhka-annoksissa (15 t/ha) turpeen pintakerroksen (5 cm) Cd-pitoisuus ylitti arvon 2 mg/kg kuiva-aineesta.

Tarkempaa kuvaa maaperän alkuainetaseen kehittymisestä pitemmällä aikavälillä ei ko. aineiston avulla voitu tehdä. Ajan myötä tuhkan vaikutukset maaperässä näyttivät suokokeilla vähentyneen. Syinä olivat ainakin ravinteiden siirtyminen puustoon ja pintakasvillisuuteen ja/tai huuhtoutuminen syvemmälle. Helppoliukoisista ravinteista ainakin kalium kulkeutuu syvempiin turvekerroksiin, mikä todettiin tässäkin tutkimuksessa (ks. myös Silfverberg 1998). Nilsson (2001) totesi, että kolmessa vuodessa puutuhkan sisältämästä kaliumista löytyi 80 cm:n paksuisesta turvekerroksesta suonpohja-alueella vain noin 60 % - muut osa oli ilmeisesti huuhtoutunut. Aiempien tutkimusten perusteella voi olettaa maaperämuutosten ainakin turvemailla kestävän useita kymmeniä vuosia (Moilanen & Issakainen 2000, Moilanen ym. 2002).

Bramrydin (1985) tutkimuksessa puutuhka (10 t/ha) kohotti turvemaan pintakerroksen pH:n jo ensimmäisenä vuonna kaksi pH-yksikköä ja turvetuhkakin (30 t/ha) tasolta 5,5 tasolle 7. Myös raskasmetallipitoisuudet nousivat, riippuen tuhkan vastaavista pitoisuuksista ja käyttötasosta. Tietyt metallit – esim. kupari, nikkeli ja sinkki - kulkeutuivat em. tutkimuksessa syvempiin turvekerroksiin (30 – 50 cm) jo ensimmäisen kesäkauden aikana. Kalkitus vähensi metallien kulkeutumista syvemmälle. Sinkki ja kupari näyttivät kulkeutuvan syvyysuunnassa puutuhka-aloilla helpommin kuin turvetuhka-aloilla (Bramryd 1985). Myös Liem ym. (1982) saivat tuloksen, jonka mu-

kaan turvetuhkan metallit olisivat hidashiukoisempia kuin puutuhkan. Syynä saattaa tuhkan sintrautuminen lasimaiseksi massaksi turpeen polttoprosessissa.

Bramryd ja Fransman (1995) tutkivat puutuhkan (2, 7 ja 10 t/ha) vaikutusta kangasmaamännikön maaperän ominaisuuksiin. Tuhka kohotti humuksen pH-arvoa, joka oli kolmen vuoden jälkeen suurilla annoksilla 3,5 – 4 pH-yksikköä vertailua korkeampi. Vaikutus oli selvä (2 – 3 pH-yksikköä) vielä 10 vuoden jälkeen.

Rakeistetun tuhkan on todettu liukenevan maassa pölymäistä hitaammin (Clarholm 1994, Eriksson 1998). Raskasmetallit liukenevat tuhkasta hyvin hitaasti ja sitoutuvat humuskerrokseen. Suurin riski tuhkan käytöstä lienee se, että humuskerroksen luontaiset metallivarastot liukenevat tuhkan suola-vaikutuksen seurauksena. Tästä voi johtua myös tässä tutkimuksessa havaittu metallipitoisuuksien (kadmium ja alumiini männyssä) kohoaminen ensimmäisinä vuosina levityksen jälkeen.

Puutuhka lisää maan ravinnemääriä (Unger & Fernandez 1990, Ohno & Erich 1990, Ohno 1992, Meiwes 1995, Kahl et al. 1996, Williams et al. 1996), mutta ravinteet poikkeavat toisistaan liukoisuudeltaan. Kasvien tarvitsemista ravinteista kaliumin saatavuus puutuhkasta on hyvä ja jokseenkin vesiliukoisten kaliumlannoitteiden tasoa. Myös kalsiumin saatavuus on hyvä ja suunnilleen sama kuin kalkkikivistä. Sen sijaan tuhkan fosfori ja magnesium ovat huomattavasti hitaasti liukenevia ja heikommin kasvillisuuden käytettävissä (Khanna ym. 1994, Eriksson 1998). Todennäköisesti fosfori on sitoutunut hitaasti liukenevaan muotoon alumiinin kanssa silikaatteina tai fosfaatteina (Ohno & Erich 1990). Fosforipitoisuuden suhteellisen hidas lisääntyminen puiden neulasissa ja versoissa tässä tutkimuksessa tuki käsitystä fosforin hitaammasta liukenemisestä kaliumiin verrattuna. Tuhka-annoksen kasvaessa ravinteiden saatavuus myös, mutta ylisuurilla määrillä pH kohoaa niin korkealle (pH-arvo 7 – 8), että fosforin liukoisuus heikkenee. Ylisuurilla lannoitemäärillä myös kalium- ja booriannos voi kohota liian korkeaksi, aiheuttaa myrkyvaikutuksia tai heikentää satoa (esim. Krejzl & Scanlon 1996). Tämän aineiston metsäkokeissa suuretkaan annokset eivät aiheuttaneet ainakaan puustossa kasvun taantumista tai kohottaneet ravinnepitoisuuksia yli optimitason.

Paitsi ravinnemääriä tuhka kohotti tässä tutkimuksessa myös maan hivenravinne- ja raskasmetallipitoisuuksia. Puutuhkaa saaneilla koealoilla maaperän kadmiumin kokonaismäärä – kuten muidenkin metallien - lisääntyi tässä tutkimuksessa selvästi. Vaikutusten voi olettaa aiempien tutkimusten perusteella säilyvän useita vuosikymmeniä, ainakin 40 – 50 vuotta (Silfverberg & Hotanen 1989, Moilanen & Issakainen 2000, Moilanen ym. 2002).

Vaikka tuhka lisää myös maan hivenravinnemääriä (Fe, Mn, Zn, Cu), niin monen hivenravinteen liukoisuus ja saatavuus vähenee pH-muutoksen seurauksena (Clapham & Zibilske 1992, Muse & Mitchell 1995). Kasvien K-, S- ja B- pitoisuus on samoin noussut, mutta Mn- ja Cu-pitoisuus alentunut, mikä myös on osoitus tuhkan kalkitusvaikutuksesta ja sen aikaansaamasta

metallien sitoutumisesta maaperään (esim. Tyler & Olsson 2001). Myös raskasmetallien on todettu käyttäytyvän samalla tavoin (esim. Clapham & Zibilske 1992, Krejzl & Scanlon 1996, Eriksson 1998, Kepanen 2001), vaikka toisaalta esim. liukoisen kadmiumin pitoisuuden on myös havaittu kasvaneen (Bramryd & Fransman 1995, Rühling 1996, Pihlström ym. 2000). On epäselvää, johtuuko liukoisen kadmiumin pitoisuuden nousu tuhkan sisältämän vai maaperän oman kadmiumin muuttumisesta liukoisemmaksi. Kun aikaa kuluu ja pH alenee, niin sekä maan että tuhkan hivenravinteet muuttuvat kasveille käyttökelpoisempaan muotoon. Zhan ym. (1994) tutkivat typpihappolisäyksen vaikutusta tuhkan hivenaineiden vapautumiseen. Kadmium ja sinkki alkoivat muuttua liukoiseen muotoon, kun pH oli 6.5 tai alempi. Kupari ja etenkin lyijy vapautuivat hyvin heikosti happokäsittelystä huolimatta.

4.3 Kasvillisuuden alkuainekoostumus

Metallien siirtyminen maaperästä kasvillisuuden juuristoon tai/ja maanpäällisiin osiin riippuu a) alkuaineen kokonaisuudesta maassa b) alkuaineen käyttökelpoisten fraktioiden määrästä ja c) kasvin kyvystä ottaa alkuainetta juuristoon ja kuljettaa sitä ylempään maanpäällisiin osiin. Alkuaineen saatavuuteen vaikuttavat sen kemiallinen muoto. Helpoimmin kasvien saatavissa ovat alkuaineiden maanesteessä olevat alkuaineionit tai liukoiset orgaaniset yhdisteet, vaikeimmin saatavissa taas ne, jotka ovat tiiviisti sidoksissa kiintoainekseen, esimerkiksi peruskallion mineraalien kidehiloihin. Maaperän happamuus, orgaanisen aineksen pitoisuus ja kuivatustila ovat tekijöitä, jotka vaikuttavat alkuaineiden sitoutumiseen tai muuttumiseen liukoiseen muotoon. Liikkuvassa muodossa metallit (etenkin Mn, Zn, Cd ja Co) voivat huuhtoutua tai siirtyä kasvien juuristoon ja sitä kautta maanpäällisiin osiin. Yleensä metallien liukoisuus kasvaa maan happamuuden lisääntyessä (esim. Bergvist 1986). Kasvien juuret osallistuvat aktiivisesti alkuaineiden ottoon mm. juurieritteiden ja mykorritsojen välityksellä. Myös mikrobitoiminta vaikuttaa metallien liikkumiseen maassa.

Aineistosta pääosan muodostivat eri-ikäiset (2 – 52 vuotta) puutuhkakokeet, joissa käytetyt tuhkalaadut poikkesivat alkuainekoostumuksiltaan ja liukoisuudeltaan toisistaan huomattavasti. Turvetuhkan vaikutuksia voitiin seurata vain kolmella kokeella, joissa tuhkan levityksestä oli kulunut 2 – 11 vuotta. Puutuhkalla saadut tulokset ovatkin yleistettävissä selvästi paremmin kuin turvetuhkalla saadut tulokset, joita on pidettävä vain suuntaa-antavina.

Tuhka-alojen kasvillisuuden alkuainepitoisuuksissa tapahtui merkittäviä muutoksia sekä lyhyellä (2 – 5 vuotta) että pitkällä (yli 50 vuotta) aikavälillä. Pää- ja hivenravinnepitoisuudet (P, K, Ca, B) yleensä kohosivat, raskasmetallipitoisuudet pysyivät samalla tasolla tai alentuivat. Eräillä kasvilajeilla raskasmetallipitoisuudet myös kohosivat, etenkin tuhkaa seuranneella ensimmäisellä 5-vuotiskaudella. Vanhemmilla tuhkakokeilla alkuainepitoisuuksien muutokset eivät yleensä poikenneet niistä vaihtelurajoista, joissa tutkittujen kasvien luontaiset pitoisuudet vaihtelevat mm. kasvupaikan ja kehitysvaiheen mukaan.

Muutokset kenttä- ja pensaskerroksen alkuainepitoisuuksissa olivat ensimmäisen 5-vuotisjakson aikana sitä suurempia, mitä enemmän tuhkaa oli käytetty. Erot eri käyttöannosten välillä jäivät kuitenkin suhteellisen vähäisiksi, samoin tuhkan esikäsitteilyjen (itsekovetus, rakeistus) merkitys.

Tuhkan kasvien ravinnepitoisuuksia kohottava vaikutus on todettu monissa tutkimuksissa (P, Ca, K, Mg, B) (esim. Silfverberg 1996, Krejzl & Scanlon 1996, Vance 1996, Moilanen & Issakainen 2000). Fosforilannoitteena tuhka ei ole kuitenkaan yhtä tehokas kuin keinolannoitteet – tuhkan fosfori on pääravinteista hitaimmin liukeneva ja liennut fosfori immobilisoituu maaperään. On huomattu, että fosforiköyhillä kohteilla puuston fosforin saataavuus on jopa alentunut tuhkakäsittelyn seurauksena (Clarholm 1994). Tätä ilmiötä ei kuitenkaan havaittu tässä tutkimuksessa

Marjojen alkuainepitoisuudet olivat tässä tutkimuksessa samaa tasoa kuin aiemmin julkaistuissa suomalaisissa tutkimuksissa (Hårdh 1977, Varo ym. 1980, Nuorteva 1990, Reimann ym. 1998). Puolukan ja mustikan luontainen Cd-pitoisuus jää tavallisesti alle 0,02 mg/kg ja hillan alle 1 mg/kg (Varo ym. 1980, Laine ym. 1993, Eriksson 1996, Rühling 1996, Nilsson & Eriksson 1998, Lundborg 1998).

Tuhka vaikutti samansuuntaisesti sekä mustikan että puolukan alkuainepitoisuuksiin. Ravinnepitoisuudet (mm. kalium ja boori) kohosivat ja metallipitoisuudet (Al, Cu, Mn ja Ni) alentuivat tuhka-aloilla. Cd-arvot jäivät useimmissa tapauksissa alle määritysrajan. Aiemmissakin tutkimuksissa on osoitettu marjojen ravinnepitoisuuksien nousu (Silfverberg & Issakainen 1991, Rühling 1996, Levula ym. 2000, Moilanen & Issakainen 2000, Nilsson & Eriksson 2001). Olennaisia muutoksia puolukan marjojen raskasmetallipitoisuuksissa ei tässä tutkimuksessa havaittu, kuten ei myöskään Levulan ym. (2000) tai Silfverbergin ja Issakaisen (1991) tutkimuksissa. Kuitenkin mm. Al-, Cu-, Mn- ja Ni-pitoisuudet olivat viiden kasvukauden jälkeen tuhka-alojen marjoissa alentuneet.

Nilsson ja Eriksson (2001) havaitsivat puutuhka-alojen mustikan marjoissa kohonneita kaliumpitoisuuksia ja alentuneita Zn- Cd-pitoisuuksia, Silfverberg ja Issakainen (1991) puolestaan alentuneita Mn- ja Ca- pitoisuuksia. Nilssonin (2001) tekemässä tutkimuksessa puutuhka (käyttötasot 2, 4 ja 8 t/ha) kohotti kahden kuukauden aikana mustikan marjojen K-, Mg-, Ca- ja Cu-pitoisuuksia ja alensi Cd-, Pb- ja Zn-pitoisuuksia suonpohja-alueella. Kun tuhka levityksestä oli kulunut 13 kuukautta, mustikan Cd-, Cu-, Pb- ja Zn-pitoisuudet olivat vertailua korkeammat, mutta erot eivät olleet merkitseviä.

Moilasan ja Issakaisen (2000) selvityksessä hillan ja juolukan Cd-pitoisuus näytti alentuvan jo 13 – 14 kuukauden kuluessa tuhkalevityksestä. 10 – 20 vuotta vanhoilla tuhka-aloilla hillan marjojen Cd-pitoisuus oli keskimäärin 0,35 mg/kg ja vertailualoilla keskimäärin 0,55 mg/kg (Moilanen & Issakainen 2000). Nyt analysoidussa yhdessä suokokeessa hillan marjojen Cd-pitoisuus oli tuhka-aloilla kuitenkin merkitsevästi korkeampi kuin vertailualoilla.

Levulan ym. (2000) selvityksessä puutuhka ei vaikuttanut puolukan Cd-pitoisuuteen seitsemän vuoden kuluttua. Kuitenkin Silfverbergin ja Issakaisen (1991) tuloksissa hillan Cd-pitoisuus oli 3 – 8 vuotta lannoituksesta tuhka-alalla hiukan korkeampi kuin lannoittamattomalla. Mustikkaan ei tuhkalta tässä tutkimuksessa ollut vaikutusta, puolukan Cd-pitoisuutta se ehkä hiukan kohotti. Rühlingin (1996) mukaan puutuhka ei vaikuttanut mustikan tai puolukan Cd-pitoisuuteen (vaihtelu vertailulla <0,01 – 0,48 mg/kg ja tuhka-alalla 0,01 – 0,16 mg/kg kuiva-aineesta). Saman tuloksen saivat Nilsson ja Eriksson (1998) mustikalla.

Kanervakasvien marjat eivät ole hyviä ympäristön tilan kuvaajia, sillä marjat eivät kerää tehokkaasti raskasmetalleja (Laine ym. 1993). Monivuotiset varret rikastavat metalleja tehokkaammin ja myös lehdet keräävät niitä enemmän kuin marjat (Tuominen 1997). Kasvien juuristossa metallipitoisuudet ovat korkeampia kuin maanpäällisissä osissa. Raskasmetalleista esim. Al-, Fe-, Zn- ja Cd-pitoisuudet ovat kasvien (esimerkiksi puolukka ja mänty) juurissa korkeampia kuin lehdissä (Kullas ym. 1989, Vilka ym. 1990).

Metsäkasvien raskasmetallipitoisuuksien on todettu alentuneen happamuuden vähentyessä esimerkiksi kalkituksen seurauksena (Harter 1983, Sims 1986, Eriksson 1989, Handreck 1994, Sander 1997, Peles ym. 1998). Tuhkan kalkitusvaikutusta voi pitää syynä myös tässä tutkimuksessa todettuihin metallipitoisuuksien alentumiseen: happamuuden vähentyessä tuhkan sisältämät metallit jäävät liukenemattomaan muotoon ja pääsy kasviin estyy (ks. myös Eriksson 1998). Tietyt kasvilajit (esimerkiksi pajukasvit) voivat kuitenkin akkumuloida raskasmetalleja runsaasti, vaikka niidenkin arvellaan voivan sopeutua välttämään metallien liiallista kerääntymistä maanpäällisiin, vaikka maaperän raskasmetallipitoisuudet olisivat kymmenkertaisia luontaiseen tasoon nähden (Landberg & Greger 1996).

Metsämaassa mykorritsasienet ovat valtalajistona. Sienten kyky ottaa maaperästä alkuaineita vaihtelee lajista riippuen suuresti (Kuusi ym. 1981, Lodenius ym. 1981). Sienten luontaiset raskasmetallipitoisuudet ovat yleensä korkeampia kuin marjojen (Kojo & Lodenius 1989, Rühling 1996, Eurola ym. 1996), ja sienten myös tiedetään keräävän kasvualustastaan metalleja tehokkaasti (Tyler 1980, Varo ym. 1980, Ohtonen 1982). Kadmiumia sienet keräävät runsaasti, joskin lajien välinen vaihtelu on suurta. Varo ym. (1980) raportoivat sienten Cd-pitoisuuksien vaihtelevan välillä 0,001 – 0,33 mg/kg Suomen metsäsienissä, Piepposen aineistossa vaihteluväli oli 0,005 – 1,2 mg/kg.

Sienten suhteellisen korkeat metallipitoisuudet todettiin myös tämän tutkimuksen kangasrousku- ja kangastattiaineistossa, mutta selvää metallipitoisuuksien rikastumista tuhka-aloilla ei havaittu. Kun tuhka-aloilta oli kulunut 3 – 4 vuotta, kangasrouskun Al- ja Ti-pitoisuus oli tuhka-aloilla noussut, samoin kangastatin Co, Cr- ja Mn-pitoisuus. Kangasrouskun Fe- ja Zn-arvot olivat taas laskeneet. Alkuainepitoisuudet vaihtelivat käsittelystä riippumatta niissä rajoissa, joita metsäsienillä on aiemmissa tutkimuksissa saatu (Varo ym. 1980, Eurola ym. 1996, Lodenius ym. 2002).

Rühlingin (1996) tutkimuksessa tuhkalannoitus muutti sienilajiston koostumusta: mykorritsasienten esiintyminen tuhka-aloilla oli vähäisempää, kun taas kariketta hajottavat sienet (esim. malikka, kuukunanmuna) yleistyivät. Mikään ei viitannut siihen, että tuhkan metallit kerääntyisivät sieniin tuhkalannoituksen seurauksena. Sienianalyysissä esiintyi vain yksi tapaus, jossa metallipitoisuudet olivat kohonneet tuhka-aloilla: kyseessä oli pelargoniseitikki (*Cortinarius paleaceus*), jonka Ca- ja Cd-pitoisuus oli kohonnut. Karikkeenhajottajalajeissa metallipitoisuudet olivat korkeampia kuin mykorritsasienillä, ilmeisesti johtuen siitä että edelliset kasvavat aivan maan pinnassa (Rühling 1996).

Moilasen ja Issakaisen (2000) selvityksessä tuhka ei vaikuttanut kangasrouskun kadmiumpitoisuuteen lyhyellä aikavälillä – pulkkosienen Cd-pitoisuutta tuhka näytti alentaneen. Vanhemmilla kokeilla (13 – 52 vuotta levityksestä) selvää vaikutusta ei kangasrouskulla tai haperolla havaittu. Jossain tapauksessa tuhka näytti nostaneen, jossain taas laskeneen kangasrouskun kadmiumpitoisuutta.

Lodeniun ym. (2002) havaitsivat sienissä kohonneita Cd-pitoisuuksia 1 - 2 vuotta puutuhkalannoituksen jälkeen (tuhka-annos 5 t/ha, Cd-määrä 44 g/ha). Kymmenestä tutkitusta sienilajista yhdeksässä tapauksessa Cd-pitoisuus oli tuhka-alalla keskimäärin korkeampi (suhteellinen lisäys 56 %) kuin vertailualalla. Vaikutus oli tilastollisesti merkitsevä kuitenkin vain tulipunahaperolla (*Russula emetica*). Johtuiko Cd-muutos suoraan tuhkan kadmiumista vai lannoituksen aiheuttamasta maaperän pH:n muutoksesta ja sen seurauksena tapahtuvasta kadmiumin liukenemisestä, jäi selvittämättä. Joka tapauksessa tulos osoittaa, että tietyillä sienilajeilla metallipitoisuudet voivat ainakin tilapäisesti kohota tuhkan vaikutuksesta.

Sienilajien väliset erot raskasmetallipitoisuuksissa ovat huomattavan suuret (Eurola ym. 1996), mikä näkyi myös tässä tutkimuksessa. Nurmikonlahottajasienten metallipitoisuudet ovat yleensä suurempia kuin mykorritsa- tai puunlahottajasienten vastaavat pitoisuudet (Kojo ja Lodeniun 1989, Kuusi ym. 1981). Punainen kärpässieni ja herkkusieni ovat lajeja, joissa Cd-pitoisuus on korkea (esim. punainen kärpässieni 10 – 25 mg/kg kuiva-aineesta (Kuusi ym. 1981). Raskasmetallien määrä sienen eri osissa vaihtelee. Pitoisuudet ovat yleensä suurempia sienen lakkiosassa kuin jalassa, suurimmat pitoisuudet on tavattu pillikkeissä ja heltoissa (Ohtonen 1982).

Sienten käyttöä ympäristön saastumisen indikaattorina vaikeuttaa niiden kyky rikastaa monia metalleja, vaikka maa ei olisikaan kontaminoitunut. Lisäksi vaikeutena on metallipitoisuuksien voimakas sekä sienilajien että sieniyksilöiden välinen voimakas vaihtelu.

Monen tutkitun kasvilajin kadmiumpitoisuudet jäivät määrittämissä rajan alapuolelle (mm. kataja, mustikan ja puolukan lehdet, maitohorsman lehdet). Tutkituista kasvilajeista eniten kadmiumia sisälsivät pajun lehdet (0,20 – 1,45 mg/kg). Tuhka-aloilla kasvaneissa pajuissa Cd-pitoisuus oli keskimäärin kohonnut tutkimusjakson aikana, joillakin kokeilla myös tilastollisesti merkitsevästi. Pajun lehdissä näkyi viitteitä muidenkin metallien (V, Zn, Cu)

kertymisestä. Myös ravinnepitoisuudet (Ca, P, K, B) kohosivat pajun lehdis-
sä.

Pajulla saatu tulos on samansuuntainen kuin Bramrydin (1985) tutkimukses-
sa, jossa puutuhka kohotti pajujen (*S. viminalis*, *S. aquatica*) Cd-pitoisuutta
tasolta 1,2 mg/kg maksimissaan tasolle 5,8 mg/kg ja enemmän kuin turve-
tuhka; vaikutus näkyi selvästi jo toisen kasvukauden jälkeen. Metallit ke-
rääntyivät em. tutkimuksessa enemmän lehtiin kuin runkoon. Myös pajun
Cu-, Ni-, Cr-, Pb- ja Zn-pitoisuudet kohosivat tuhkan vaikutuksesta (Bram-
ryd 1985). Toisaalta on esitetty tuloksia, joissa pajukasvien Mn- ja Cd-
määrä on vähentynyt tuhkan ja kalkin käytön seurauksena (Sander 1997).

Pajukasvien on havaittu keräävän ja kuljettavan juurista maanpäällisiin osiin
etenkin kadmiumia ja sinkkiä. Pajussa voi olla kadmiumia jopa 70 mg/kg
(Nilsson & Eriksson 1998). Sen sijaan nikkeli, kupari ja lyijy siirtyvät juu-
ristosta ylöspäin heikommin (Labrecque & Teodorescu 1995, Felix 1997,
Punshon & Dickinson 1997).

Vanhoilla kokeilla tuhkan vaikutus näkyi myös vaivaiskoivun ja hieskoivun
lehdisissä kohonneina Cd-pitoisuuksina. Lisäksi yksittäisissä analyyseissa
haavan ja lepän lehtien Cd-arvot olivat tuhka-aloilla korkeampia kuin vertai-
lualoilla, mutta aineisto tältä osin jäi liian pieneksi.

Männyn neulasten Cd-pitoisuus on ollut Suomessa tehdyissä tutkimuksissa
0,1 – 0,3 mg/kg kuiva-aineesta, ja kuusen neulasten n. 0,1 mg/kg kuiva-
aineesta (Nuorteva 1990, Rehell 1991). Tässä tutkimuksessa pitoisuus jäi
keskimäärin pienemmäksi.

Männyn neulasten ja uusien versojen ravinnepitoisuudet (Ca, P, K, B) koho-
sivat tuhkan vaikutuksesta 1 – 3 vuoden kuluessa. Myös männyn Al-
pitoisuus kohosi käytettäessä alumiinia runsaasti sisältänyttä Voikkaan puu-
tuhkaa. Raskasmetalleista Ni- ja Mn-arvot yleensä alentuivat tuhka-alojen
männnyissä, samoin Zn- ja Ti-pitoisuudet versoissa. Sen sijaan Cd-pitoisuus
oli männyn neulasissa ja oksaversoissa vertailua korkeammalla tasolla, kun
levityksestä oli kulunut aikaa 2 - 3 vuotta. Seuraavan kahden vuoden kulu-
essa vaikutus oli hävinnyt. Vanhoilla puutuhka-aloilla (levityksestä 7 – 17
vuotta) männyn neulasten ja versojen Cd-arvot olivat vertailua alemmalla
tasolla.

Puuston ottamien metallien määrän on havaittu lisääntyvän biomassatuotok-
sen kasvaessa, mutta tuotettua biomassayksikköä kohti metallien otto pysyy
ennallaan. Joissakin tutkimuksissa kasvin Cd-pitoisuuden on todettu alentu-
van biomassan kasvaessa. Kun esimerkiksi puuston kokonaistilavuus lisään-
tyy lannoitusvaikutuksen seurauksena, niin metallit jakaantuvat laajemmalle
alalle, mikä näkyy alentuneina pitoisuuksina (nk. ”ohentumisilmiö”) (Hooda
& Alloway 1993, Ekvall & Greger 2002). Tästä on mahdollisesti kysymys
myös männyllä tässä tutkimuksessa todetuissa Cd-pitoisuuden muutoksissa:
kun puusto ei ollut vielä reagoinut ravinnelisäykseen (2 – 3 vuotta) ja kun
turpeen luontaiset Cd-varat osittain mobilisoituivat tuhkan suolavaikutuksen
vuoksi, niin pitoisuudet männyn neulasissa ja versoissa kasvoivat. Viiden

vuoden kuluttua, kun puustoreaktio oli jo selvemmin nähtävissä, Cd-pitoisuus aleni em. ”ohentumisilmiön” seurauksena.

Kadmiumin siirtymistä maaperästä kasvillisuuteen ja edelleen eläinten kautta ravintoketjussa eteenpäin ei metsäekosysteemissä ole voitu kiistatta havaita. Kuitenkin on todettu, että maaperän kadmiumpitoisuuden ollessa korkea myös esim. lierojen, kaarnakuoriaisten ja muurahaisten Cd-pitoisuus on tavanomaista selvästi korkeampi. On päätelty, että kadmium voi siirtyä metsikön sisällä puuston juuristosta nilan kautta latvuksiin, josta se neulaskarikkeen mukana palautuu maahan (Nuorteva 1990 ja siinä mainitut viitteet). Tässä tutkimuksessa männyssä tavatut kohonneet Cd-pitoisuudet osittain vahvistavat tätä päätelmää.

KIRJALLISUUS

- Baldrian, P. & Gabriel, J.** 1997. Effect of heavy metals on the growth of selected wood-rotting basidiomycetes. *Folia Microbiology* 42: 521 – 523.
- Barcan, V. SH., Kovnatsky, E. F. and Smetannikova, M. S.** 1998. Absorption of heavy metals in wild berries and mushrooms in an area affected by smelter emissions. *Water, Air and Soil Pollution* 103: 173 – 195.
- Bergvist, B.** 1986. Leaching of metals from a spruce forest soil as influenced by experimental acidification. *Water Air Soil Pollut* 31: 901 – 906.
- Bramryd, T.** 1985. Torv- och vedaska som gödselmedel - effekter på produktion, näringsbalans och tungmetallupptag. Växtekologiska Institutionen. Lunds Universitet, 84 s.
- Bramryd, T. & Fransman, B.** 1991. Utvärdering av äldre gödslings- och kalkningförsök med torv- och vedaska in Finland och Sverige. Naturvårdsverket Rapport, 25 s.
- Bramryd, T. & Fransman, B.** 1995. Silvicultural use of wood ashes – effects on the nutrient and heavy metal balance in apine (*Pinus sylvestris* L.) forest soil. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 1039 – 1044.
- Clapham, W.M. & Zibilske, L.M.** 1992. Wood ash as a liming amendment. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 23: 1209 – 1227.
- Clarholm, M.** 1994. Granulated wood ash and a 'N-free' fertilizer to a forest soil – effects on P availability. *Forest Ecology and Management* 66: 127 – 136.
- Demeyer, A., Voundi Nkana, J.C. & Verloo, M.G.** 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* 77: 287 – 295.
- Ekvall, L. & Greger, M.** 2002. Effects of environmental biomass-producing factors on Cd uptake in two Swedish ecotypes of *Pinus sylvestris*. *Environmental Pollution*, Volume 121, Issue 3, March 2003, Pages 401 - 411.
- Eriksson, H.** 1996. Askåterföring – näringsekologiska effekter. *K. Skogs- o. LantbrAkad. Tidskr.* 135(13): 53 – 60.
- Eriksson, J.** 1998. Dissolution of hardened wood ashes in forest soils: studies in a column experiment. Recycling of wood ash: selected results from a Swedish R&D programme. *Scandinavian Journal of Forest Research*, Suppl. 2: 23 - 32.

- Eriksson, J.E.**, 1989. The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil. *Water Air and Soil Pollution* 48: 317–335.
- Eriksson, H. M., Nilsson, T. & Nordin, A.** 1998. Early effects of lime and hardened and non-hardened ashes on pH and electrical conductivity of the forest floor, and relations to some ash and lime qualities. Recycling of wood ash: selected results from a Swedish R&D programme. *Scandinavian Journal of Forest Research, Suppl. 2*: 56 - 66.
- Eriksson, J. & Börjesson, B.** 1991. Wood ash in forests. A literature review. Vattenfall, FUD-Report 1991/46, 77 s.
- Erviö, R. ja Lindstedt, L.** 1992. Punaherukan, porkkanan ja kangastatin raskasmetallipitoisuudet Neste Oy:n tuotantolaitosten ympäristössä Porvoon mlk:ssa. *Ympäristö ja terveys* 6 – 7: 452 – 457.
- Etiégni, L. & Campbell, A.G.** 1991. Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource Technology* 37, no 2: 173 – 178.
- Eurola, M., Pääkkönen, K. & Varo, P.** 1996. Raskasmetallit sienissä. *Elintarvikevirasto, tutkimuksia* 1/1996. 28 s. + liitteet.
- FAO/WHO 1993. Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the joint FAO/WHO expert committee on food additives. WHO technical report series 837.
- Felix, H.** 1997. Field trials for in situ decontamination of heavy metal polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 160(5): 525 – 529.
- Ferm, A., Hokkanen, T., Moilanen, M. & Issakainen, J.** 1992. Effects of wood bark ash on the growth and nutrition of a Scots pine afforestation in central Finland. *Plant and Soil* 147: 305 - 316.
- Fritze, H. & Perkiömäki, J.** 1999. Puuntuhkan vaikutus humuskerroksen mikrobistoon kangasmaalla. *Metsätehon raportti* 82.
- Fritze, H., Smolander, A., Levula, T., Kitunen, V. & Mälkönen, E.** 1994. Wood-ash fertilization and fire treatments in a Scots pine forest stand. Effects on the organic layer, microbial biomass and microbial activity. *Biol. Fertil. Soils* 17. 57 – 63.
- Halonen, O., Tulkki, H. & Derome, J.** 1983. Nutrient analysis methods. *Finn. For. Res. Inst. Res. Pap.* 121, 28 pp.
- Handreck, K.A.** 1994. Effect of pH on the uptake of cadmium, copper, and zinc from soilless media containing sewage sludge. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25(11-12): 1913-1927.

- Hårdh, J. E.** 1977. Raskasmetallit ravintokasveissa ja maassa. The heavy metals in alimentary crops and in soils. Maataloustieteellinen aikakauskirja – Journal of the scientific agricultural society of Finland, Vol. 49: 209-220.
- Harter, R.D.**, 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, pp. 47–51.
- Holzner, H.** 1998. Ecological and economic evaluation of biomass ash utilization – the Austrian approach. Ashes and particulate emissions from biomass combustion. I. Obernberger. Graz, dbv-Verlag. 3: 1 – 20.
- Hooda, P.S. & Alloway, B.J.** 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. Journal of Soil Science 44: 97 – 110.
- Huang, C-Y.L. & Schulte, E.E.** 1985. Digestion of plant tissue for analysis by ICP emission spectroscopy. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 16(9): 943 - 958.
- Huikari, O.** 1953. Tutkimuksia ojituksen ja tuhkalannoituksen vaikutuksesta eräiden soiden pieneliöstöön. Summary: Studies on the effect of drainage and ash fertilization upon the microbes of some swamps. Communicationes Instituti Forestalis Fenniae 42(2): 1 – 18.
- Hyvän metsänhoidon suositukset. 2001. Metsätalouden kehittämiskeskus Tapio. Libris Oy, Helsinki. 95 s.
- Issakainen, J. & Moilanen, M.** 1998. Lannoituksen vaikutus puolukka- ja mustikkasatoihin ja marjojen ravinnepitoisuuksiin kangasmailla. Folia Forestalia 3/1998: 379-391.
- Issakainen, J., Moilanen, M. & Silfverberg, K.** 1994. Turvetuhkan vaikutus männyn kasvuun ja ravinnetilaan ojitetuilla rämeillä. Abstract: Effects of peat-ash fertilization on drained pine mires. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 499. 22 s.
- Jacobson, S., Kukkola, M., Mälkönen, E. & Tveite, B.** 2000. Impact of whole-tree harvesting and compensatory fertilization on growth of coniferous thinning stands. Forest Ecology and Management 129: 41 – 51.
- Jorhem, L. & Sundström, B.** 1993. Levels of lead, cadmium, zinc, copper, nickel, chromium, manganese, and cobalt in foods on the Swedish market, 1983-1990. Journal of Food Composition and Analysis 6: 223 – 241.
- Kahl, J.S., Fernandez, I.J., Rustad, L.E. & Peckenham, J.** 1996. Threshold application rates of wood ash to an acidic forest soil. J. Environ. Qual. 25: 220 – 227.

- Kalac, P., Burda, J. and Staskova, I.** 1991. Concentration of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter. *Sci. Total Environ.* 105: 109 – 119.
- Karsisto, M.** 1979. Maanparannustoimenpiteiden vaikutuksista orgaanista ainetta hajottavien mikrobien aktiivisuuteen suometsissä. Osa II. Tuhkalannoituksen vaikutus. Summary: Effect of forest improvement measures on activity of organic matter decomposing microorganisms in forested peatland. Part II. Effect of ash fertilization.) *Suo* 30 (4 - 5): 81 - 91.
- Kaunisto, S.** 1992. Effect of potassium fertilization on the growth and nutrition of Scots pine. Tiivistelmä: Kalilannoituksen vaikutus männyn kasvuun ja ravinnetilaan. *Suo - Mires and Peat* 43: 45-62.
- Kemppainen, K.** 1993. Mustikan ja puolukan marjojen metallipitoisuuksista Pohjois-Suomessa ja Kuolassa vuonna 1990. Pro gradu-tutkielma. Oulun yliopisto, kasvitieteen laitos. 64 s.
- Kepanen, A.** 2001. Kadmiumin liukoisuus puuntuhkalla lannoitetussa metsämaassa. Ympäristönsuojelutieteen Pro gradu, limnologian ja ympäristönsuojelun laitos, Helsingin Yliopisto.
- Khanna, P.K., Raison, R.J. & Falkiner, R.A.** 1994. Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils. *Forest Ecology and Management* 66: 107 – 125.
- Kojo, M.-R. & Lodenius, M.** 1989. Cadmium and mercury in macrofungi – mechanisms of transport and accumulation. *Angew. Botanik* 63: 279 – 292.
- Korpilahti, A., Moilanen, M. & Finér, L.** 1999. Wood ash recycling and environmental impacts - state-of-the-art in Finland. Teoksessa: Lowe, A.T. & Smith, C.T. (eds). *Developing Systems for Integrating Bioenergy into Environmentally Sustainable Forestry. Proceedings of the International Energy Agency Bioenergy Agreement Task 18 workshop incorporating a joint workshop session with Task 25, 7-11 September, 1998, Nokia, Finland.* *New Zealand For. Res. Inst. Bull.* 211: 82 - 89.
- Krejsl, J.A. & Scanlon, T.M.** 1996. Evaluation of beneficial use of wood-fired boiler ash on oat and bean growth. Reviews and Technical Reports first presented at the NCASI Symposium on Land Application of Wood-Fired and Combination Boiler Ashes. August 2-3, 1995. Asheville, NC. Reprinted from *Journal of Environmental Quality*: 950 – 954.
- Kruglikova, E.** 1991. The chemical composition of wild berries subjected to atmospheric industrial pollution on the Kola Peninsula. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 373: 153 – 157.

- KTM 134/1996. Kauppa- ja teollisuusministeriön päätös eräiden tavallisimpien kontaminanttien enimmäismääristä elintarvikkeissa. N:ro 134/1996 (1.3.1996).
- Kullas, E., Saarikoski, H., Rekolainen, S. & Nuorteva, P.** 1989. Applicability of roots and leaves in metal monitoring by *Vaccinium vitis-idaea* (L.). Universitas Carolina, Environmentalica Vol. III, No 2, 1989: 63 – 72.
- Kuusi, T., Laaksovirta, K., Liukkonen-Lilja, H., Lodenius, M. & Piepponen, S.** 1981. Lead, cadmium, and mercury contents of fungi in the Helsinki area and in unpolluted control areas. Z. Lebensm. Unters. Forsch. (1981) 173: 261 – 267.
- Labrecque, M. & Teodorescu, T.I.** 1995. Effect of wastewater sludge on growth and heavy metal bioaccumulation of two *Salix* species. Plant and Soil 171(2): 303-316.
- Laine, K., Saari, E., Kemppainen, K., Palonen, T., Havas, P., Lajunen, L., Perämäki, P. & Paama, L.** 1993. Lapin metsämarjojen raskasmetallipitoisuudet. Ympäristö ja terveys 24, 443 – 449.
- Landberg, T. and Greger, M.** 1996. Differences in uptake and tolerance to heavy metals in *Salix* from unpolluted and polluted areas. Applied Geochemistry Volume 11, Issues 1-2, January-March 1996, Pages 175-180.
- Lauhanen, R., Moilanen, M., Silfverberg, K., Takamaa, H. & Issakainen, J.** 1997. Puutuhkalannoituksen kannattavuus eräissä ojitusalueenmäeniköissä. The profitability of wood ash-fertilizing of drained peatland Scots pine stands. Suo - Mires and Peat 48(3): 71-82.
- Levula, T.** 1991. Tuhkalannoitus kangasmaalla. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 394: 49-59.
- Levula, T., Saarsalmi, A. & Rantavaara, A.** 2000. Effects of ash fertilization and prescribed burning on macronutrient, heavy metal, sulphur and ¹³⁷Cs concentrations in lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea*). For. Ecol. Manag. 126 (2000): 269 - 279.
- Liem, H., Sandström, M., Carne, A., Thurenius, B och Rydevik, U.** 1982. Studier av utlaknings- och vittringsprocesser för aska från torv- och biomasseförbränning. Statens Naturvårdsverk PM 1775.
- Lodenius, M., Kuusi, T., Laaksovirta, K., Liukkonen-Lilja, H. & Piepponen, S.** 1981. Lead, cadmium and mercury content of fungi in Mikkeli, SE Finland. Annales Botanici Fennici 18: 183 – 186.
- Lodenius, M., Soltanpour-Gargari, A. & Tulisalo, E.** 2002. Cadmium in forest mushrooms after application of wood ash. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 68: 211 - 216.

- Lukkala, O.** 1951. Experiences from Jaakkoinso experimental drainage area. *Commun. Inst. For. Fenn.* 39(6), pp 1 - 53.
- Lumme, I. & Laiho, O.** 1988. Effects of domestic sewage sludge, conifer bark ash and wood fibre waste on soil characteristics and the growth of *Salix Aquatica*. *Commun. Inst. For. Fenn.* 146, 24 s.
- Lundborg, A.** 1998. Ecological and economical evaluation of biomass ash utilization – the Swedish approach. In: Obernberger, I. (ed). *Ashes and particulate emissions from biomass combustion. Formation, characterisation, evaluation, treatment.* Inst. Chem. Engin., Techn. Univ. Graz Vol 3: 29 – 41.
- Martikainen, P. J., Ohtonen, R., Silvola, J. & Vuorinen, A.** 1994. The effects of fertilization on forest soil biology. Teoksessa: Effect of fertilization on forest ecosystem. Biological research reports from the university Jyväskylä 38: 40 – 79. ISBN 951-34-0231-2. Sisäsuomi Oy, Jyväskylä 1994.
- Meiwes, K. J.** 1995. Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 143 – 152.
- Moilanen, M. & Issakainen, J.** 2000. Tuhkalannoituksen metsävaikutukset. *Metsätehon raportti* 93. 38 s. + liitteet.
- Moilanen, M., Silfverberg, K. & Hokkanen, T.J.** 2002. Effects of wood-ash on the tree growth, vegetation and substrate quality of a drained mire: a case study. *Forest Ecology and Management*, Volume 171, Issue 3, 15 November 2002: 309-320.
- Muse, J.K. & Mitchell, C.C.** 1995. Paper mill boiler-ash and lime by-products as soil liming materials. *Argon. J.* 87: 432 – 438.
- Nilsson, T.** 2001. Wood ash application effects on elemental turnover in a cutover peatland and uptake in vegetation. *Acta Universitatis Agriculturae Sueciae, Silvestria* 208. Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Forest Soils. Uppsala 2001. ISBN 91-576-6092-1. 35 s.
- Nilsson, K. & Ericsson, S.O.** 1998. Ashes from CFB combustion and gasification plants using woody biofuels – results from test runs. In: Obernberger, I. (ed). *Ashes and particulate emissions from biomass combustion. Formation, characterisation, evaluation, treatment.* Inst. Chem. Engin., Techn. Univ. Graz Vol 3: 89 – 103.
- Nilsson, T. & Eriksson, H. M.** 1998. Vedaska och kalk, effekter på upptag av näringsämnen och tungmetaller i blåbär. Wood-ash and lime – effects on nutrient and heavy metal concentrations in bilberry. NUTEK. Ramprogram askåterföring, Energimyndigheten ER 10: 1998, 42 pp.

- Nilsson, T. & Eriksson, H.M.** 2001. Concentration of mineral elements in bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) fruit after wood ash application. Teoksessa: Nilsson, T. 2001. Wood ash application effects on elemental turnover in a cutover peatland and uptake in vegetation. Acta Universitatis Agriculturae Sueciae, Silvestria 208. Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Forest Soils. Uppsala 2001. ISBN 91-576-6092-1. 17 s.
- Nuorteva, P.** 1990. Metal distribution patterns and forest decline. Seeking Achilles' heels for metals in Finnish forest biocoenoses. Publications of the Department of Environmental Conservation at the University of Helsinki, N:o 11, 77 pp.
- Ohno, T. & Erich, M.S.** 1990. Effect of wood ash application on soil pH and soil test nutrient levels. Agric. Ecosyst. Environ 32: 223 – 239.
- Ohno, T.** 1992. Neutralization of soil acidity and release of phosphorus and K by wood ash. J. Environ. Qual. 21: 433 – 438.
- Ohtonen, R.** 1982. Mineral concentrations in some edible fungi and their relation to fruit-body size and mineral status of substrate. Ann. Bot. Fennici 19: 203 – 209.
- Ohtonen, R. & Tuohenmaa, H.** 1999. Tuhkalannoituksen vaikutus männyn ektomykorritsasymbioosiin kangasmaalla. Metsätehon raportti 84.
- Olanders, B. & Steenari, B-M.** 1995. Characterization of ashes from wood and straw. Biomass and Bioenergy Vol. 8 no 2: 105 – 115.
- Pasanen, J., Louekari, K. & Malm, J.** 2001. Cadmium in Wood Ash Used as Fertilizer in Forestry: Risks to the Environment and Human Health. Ministry of Agriculture and Forestry, Publications 5/2001. 78 s.
- Peles, J.D., Brewer, S.R. & Barrett, G.W.** 1998. Heavy metal accumulation by old-field plant species during recovery of sludge-treated ecosystems. American Midland Naturalist 140(2): 245 – 251.
- Pihlström, M., Rummukainen, P. & Mäkinen, A.** 2000. Tuhkalannoitusprojektin kasvillisuus- ja maaperätutkimukset Evolla 1997-1999. Metsätehon raportti 89.
- Punshon, T. & Dickinson, N.M.** 1997. Acclimation of *Salix* to metal stress. New Phytologist 137(2): 303 – 314.
- Puuntuhkan käyttöä metsissä selvittäneen työryhmän muistio. MMM 1993:8. Maa- ja metsätalousministeriö. 9 s.
- RDA 1989. Recommended dietary allowances. 10th edition. National research council.

- Rehell, S.** 1991. Lannoitteena käytetyn turvetuhkan raskasmetallien kertyminen maaperään ja kasvillisuuteen Kajaanissa. Ensimmäinen seurantaraportti. Ympäristöinstituutti. 9 s.
- Reimann, C., Äyräs, M., Chekushin, V., Bogatyrev, I., Boyd, R., Caritat, P. de, Dutter, R., Finne, T.E., Halleraker, J.H., Jæger, Ø., Gashulina, G., Lehto, O., Niskavaara, H., Pavlov, V., Räsänen, M.L., Strand, T. & Volden, T.** 1998. Environmental geochemical Atlas of the Central Barents region. NGU-GTK-CKE special publication. ISBN 82-7385-176-1, 745 pp.
- Rühling, Å.** 1996. Upptag av tungmetaller i svamp och bär samt förändringar i florans sammansättning efter tillförsel av aska till skogsmark. Summary: Effects of ash on fungi and vascular plants and on metal contents in berries and edible fungi. IVL/Ekologiska institutionen. Ramprogram askåterföring. Sydkraft - Nutek - Vattenfall. R 1996:49, 42 s.
- Saarsalmi, A., Mälkönen, E. & Piirainen, S.** 2001. Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. *Silva Fennica* 35(3): 355 – 368.
- Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa 1994. Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti; loppuraportti. Ympäristöministeriö. Ympäristönsuojeluosasto, muistio 5. Helsinki. 218 s.
- Sairanen, M.** 1998. Enonkosken nikkeli- ja kuparivoksen raskasmetallitutkimuksen analyysitulokset. Savonlinnan kaupungin terveystarkastaja M. Sairasen kirjallinen tiedonanto 19.10.1998. (Tulokset teoksessa: Schroderus- Härkönen, S. ja Markkanen, S.L. (toim.) Kainuun ympäristön laadun kuvaus. Suomen Ympäristö. luonto ja luonnonvarat. Kainuun ympäristökeskus. Kajaani 1999. 312 s.)
- Sander, M.L.** 1997. Biofuel ash use in *Salix* plantations: Biomass production, nutrient uptake and heavy metal circulation. Uppsala, Sveriges Lantbruksuniversitet/Swedish University of Agricultural Sciences. Acta Universitatis Agriculturae Sueciae Agraria 83, 108 s.
- Schroderus- Härkönen, S. ja Markkanen, S.L.** (toim.) 1999. Kainuun ympäristön laadun kuvaus. Suomen Ympäristö. luonto ja luonnonvarat. Kainuun ympäristökeskus. Kajaani 1999. 312 s.
- Sikström, U.** 1992. Stemgrowth of Scots pine and Norway spruce on mineral soils after treatment with a low lime dose, nitrogen fertilizer and wood ash. Institutet för Skogsförbättring. Rapport 27, 22 s.
- Silfverberg, K.** 1996. Nutrient status and development of tree stands and vegetation on ash-fertilized drained peatlands in Finland, D. Sc. thesis. University of Helsinki, Faculty of Science. Finn. For. Res. Inst. Res. Pap. 588, 27 s.

- Silfverberg, K.** 1998. The leaching of nutrients from ash- and PK-fertilized peat. Tiivistelmä: Ravinteiden huuhtoutuminen tuhka- ja PK-lannoitetusta turpeesta. *Suo* 49: 115 – 123.
- Silfverberg, K. & Hotanen, J-P.** 1989. Long-term effects of wood-ash on a drained mesotrophic *Sphagnum papillosum* fen in Oulu district, Finland. *Folia For.* 742, 23 s.
- Silfverberg, K. & Huikari, O.** 1985. Wood-ash fertilisation on drained peatlands. *Folia For.* 633, 25 s.
- Silfverberg, K. & Issakainen, J.** 1987. Tuhkan määrän ja laadun vaikutus neulasten ravinnepitoisuuksiin ja painoon rämemännikössä. Abstract: Nutrient contents and weight of Scots pine needles in ash-fertilized peatland stands. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 271. 25 s.
- Silfverberg, K. & Issakainen, J.** 1991. Effects of ash fertilization on forest berries. *Folia Forestalia* 769, 23 s.
- Silfverberg, K. & Issakainen, J.** 2001. Puuntuhka ja kauppalannoitteet suomänniköiden ravinnetalouden hoidossa. *Metsätieteen aikakauskirja* 1/2001: 29-44.
- Silvola, J., Välijoki, J. & Aaltonen, H.** 1985. Effect of draining and fertilization at three ameliorated peatland sites. *Seloste: Ojituksen ja lannoituksen vaikutus maahengitykseen kolmella suomuttamalla.* *Acta Forestalia Fennica* 191. 32 s.
- Sims, J.T.** 1986. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese copper and zinc. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, pp. 367–373.
- SPSS Base 8.0 for Windows, User's Guide. 1998. Chigaco, USA. ISBN 0-13-688590-X, 701 pp.
- Steenari, B-M. & Lindqvist, O.** 1999. Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat. *Fuel* 78: 479 – 488.
- Stupak Møller, I. & Ingerslev, M.** 2001. The need for and effects of wood-ash application in Danish forests. Teoksessa: Högbom, L & Nohrstedt, H.-Ö. (comp.). Environmental consequences of recycling wood-ash to forests. Extended abstracts from the SNS Workshop at Grimsö, Sweden, 22-25 May 2000. The Forestry Research Institute of Sweden, Skogsforsk, Report No. 2, 2001: 6 – 8.
- Tahvonen, R. & Kumpulainen, J.** 1990. Lead and cadmium in berries and vegetables on the Finnish market 1987-1989. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 340: 242 – 244.
- Tuominen, T.** 1997. Metsämarjojen raskasmetallipitoisuus. *Luonnontutkija* 3:1997.

- Tyler, G.** 1980. Metals in sporophores of macrofungi. *Trans. Br. Mycol. Soc.* 74(1): 41 – 49.
- Tyler, G. and Olsson, T.** 2001. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and Soil* 230: 307 – 321.
- Unger, Y.L. & Fernandez, I.J.** 1990. The short-term effects of wood-ash amendment on forest soils. *Water, Air and Soil Pollution* 49: 299-314.
- Vance, E.D.** 1996. Land application of wood-fired and combination boiler ashes: an overview. *J. Environ. Qual.* 25: 937 – 944.
- Varo, P., Lähdelmä, M., Nuortamo, E., Saari, E. & Koivistoinen, P.** 1980. Mineral element composition of Finnish foods VII. Potato, vegetables, fruits, berries, nuts and mushrooms. *Acta Agriculturae Scandinavica, Suppl.* 22: 89 - 113.
- Vilkka, L., Aula, I. & Nuorteva, P.** 1990. Comparison of the levels of some metals in roots and needles of *Pinus sylvestris* in urban and rural environments at two times in the growing season. *Annales Botanici Fennici* 27: 53 – 57.
- Weber, A., Karsisto, M., Leppänen, R., Sundman, V. & Skijins, J.** 1985. Microbial activities in a Histosol: effects of wood ash and NPK fertilizers. *Soil Biol. Biochem.* 17: 291 – 293.
- Williams, T.M., Hollis, C.A. & Smith, B.R.** 1996. Forest soil and water chemistry following bark boiler bottom ash application. *J. Environ. Qual.* 25: 955 – 961.
- Zhan, G., Erich, M.S. & Ohno, T.** 1994. Release of trace elements from wood ash by nitric acid. *Water, Air and Soil Pollution* 88: 297–311.