

Vanadiinin(IV) sitoutuminen maa-ainekseen

ja siihen vaikuttavat tekijät

Noora Manninen

Pro gradu –tutkielma

Helsingin yliopisto

Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos

Maaperä- ja ympäristötiede

16.9.2013

Esipuhe

Opinnäytetyö on tehty Helsingin yliopiston Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksella maaperä- ja ympäristötieteen pääaineeseen vuosina 2011-2013 osana Inka Reijosen väitöskirjatutkimusta vanadiinin ja kromin biosaatavuudesta ja ekotoksisuudesta.

Haluan kiittää työni ohjaajia maaperä- ja ympäristökemian professoria Helinä Hartikaista sekä maatalous- ja metsätieteiden maisteria Inka Reijosta kannustavasta ja pitkäjänteisestä ohjauksesta. Erityiset kiitokset haluan osoittaa Maaperän tutkimus- ja kunnostusyhdistykselle Mutku ry:lle ja K. H. Renlundin säätiölle pro gradu –tutkielmani rahoituksesta. Lämpimät kiitokset MTT Ruukille ja erityisesti tutkija Raija Suomelalle avusta peltonäytteiden kanssa. Osoitan kiitokseni myös maatalous- ja metsätieteiden maisterille Martina Metzlerille, tekniselle avustajalle Olga Nikolenkolle sekä metsätieteiden laitoksen laboratoriomestarille Marjut Wallnerille teknisestä avusta. Lisäksi kiitän perhettäni ja ystäviäni, jotka ovat olleet tärkeänä taustatukena läpi työprosessin.

Helsingissä syyskuussa 2013

Noora Manninen

Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty		Laitos/Institution– Department
Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta		Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos
Tekijä/Författare – Author		
Noora Manninen		
Työn nimi / Arbetets titel – Title		
Vanadiinin(IV) sitoutuminen maa-ainekseen ja siihen vaikuttavat tekijät		
Oppiaine /Läroämne – Subject		
Maaperä- ja ympäristötiede		
Työn laji/Arbetets art – Level	Aika/Datum – Month and year	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages
Maisterintutkielma	Syyskuu 2013	50 s. + 12 liites.
Tiivistelmä/Referat – Abstract		
<p>Terästeollisuudesta peräisin olevien sivutuotekuonien käyttö peltomaiden kalkitsemisessa on melko yleistä, vaikka joidenkin sen sisältämien raskasmetallien käyttäytymistä maassa on tutkittu vähän. Erityisesti vanadiinin maaperäkemia on huonosti tunnettua ja hyvin monimutkaista eri hapetusasteiden takia. Vanadiinin esiintymismuotoihin vaikuttavat erityisesti maan pH ja happitilanne. Yleisimmin se esiintyy ympäristössä hapetusasteilla +3, +4 ja +5, ja sen liukoisuus maassa kasvaa hapetusasteen kasvaessa.</p> <p>Tämä työ tehtiin osana Inka Reijosen väitöskirjatutkimusta kromin ja vanadiinin biosaatavuudesta ja ekotoksisuudesta. Siinä selvitettiin orgaanisen aineksen määrän ja pH:n vaikutusta neljänarvoisen vanadyyliin (VO^{2+}) reaktioihin maassa. Työ aloitettiin systemaattisilla kokeilla, joissa ilmakehävettä ja seulottuja maanäytteitä inkuboitiin $VOSO_4$:na maahan lisätyn vanadiinin(+4) kanssa nousevilla pitoisuuksilla. Maanäytteiden pH:t oli säädetty kolmelle eri tasolle (hapan maa, maan oma pH ja emäksinen maa) ja pH:n sekä orgaanisen aineksen pitoisuuden (pintamaa ja pohjamaa) vaikutusta vanadyyliin eri fraktioihin tutkittiin peräkkäisten uuttojen menetelmällä. Fraktiointianalyysin avulla voitiin selvittää liukoisen sekä Fe- ja Al-oksidiin, orgaaniseen ainekseen ja mineraaliainekseen pidättyneen vanadyyliin osuuksia. Tämän lisäksi vanadiinin käyttäytymistä teräskuonalla kalkitussa peltomaassa <i>in situ</i> tutkittiin samalla uuttomenetelmällä.</p> <p>Käytetyissä menetelmissä ilmeni rajoituksia ja niiden todettiin soveltuvan vanadyyli-spesiekselle vain maltillisissa pitoisuuksissa. Alhaisessa pH:ssa vanadiinin todettiin pidättyvän pääosin orgaaniseen ainekseen ja sen liikkuminen maassa oli vähäistä. Maan pH:n nousu lisäsi vanadiinin liukoisuutta, minkä oletettiin johtuvan vanadyyliin(+4) hapettumisesta vanadaatiksi(+5). Teräskuonakalkitus nosti maan pH:ta ja lisäsi erityisesti oksidipinnoille ja orgaaniseen ainekseen pidättyneen vanadiinin osuuksia sekä pinta- että pohjamaassa. Helppoliukoisen vanadiinin osuus peltomaanäytteissä jäi kuitenkin hyvin pieneksi vanadiinin kokonaispitoisuuteen nähden. Toisaalta inkubointikokeessa todettiin liukoisen fraktion osuuden kasvavan selvästi hyvin suurilla vanadiinipitoisuuksilla.</p>		
Avainsanat – Nyckelord – Keywords		
vanadiini, vanadyyli, teräskuonakalkitus, fraktiointi, peräkkäisten uuttojen menetelmä		
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited		
Maaperä- ja ympäristötieteen osaston käsikirjasto		
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information		
Julkaistaan Pro Terra –sarjassa		

Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Agriculture and Forestry		Laitos/Institution– Department Department of Food and Environmental Sciences	
Tekijä/Författare – Author Noora Manninen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Influencing factors in adsorption of vanadium(IV) to soil			
Oppiaine /Läroämne – Subject Environmental Soil Science			
Työn laji/Arbetets art – Level Master's thesis	Aika/Datum – Month and year September 2013	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 50 p. + 12 annex.	
Tiivistelmä/Referat – Abstract <p>Liming agricultural fields with byproducts from steel industry is quite widespread, even though behavior of some heavy metals in soil is not well known. Especially chemistry of vanadium in soil is poorly understood and is very complicated due to its several oxidation states. Particularly soil pH and oxidation-reduction conditions are effecting to the occurrence of vanadium. It can be found in the environment mostly with oxidation states of +3, +4 and +5 with increasing solubility as the oxidation state increases.</p> <p>This study was made as a part of the doctoral thesis research of Inka Reijonen concerning bioavailability and toxicity of chromium and vanadium. Effects of soil organic matter content and pH on reactions of vanadyl (VO^{2+}) were studied. The study began with systematic experiments that included incubation of air dried and sieved soil samples with vanadium(+4) added to the soil as $VOSO_4$. Soil pH had been adjusted to three levels (acid soil, soil natural pH and alkaline soil) and vanadium was added as increasing concentrations. The effects of soil pH and organic matter content were examined with successive extractions. By using this method shares of different fractions of vanadium as a soluble compound and adsorbed to the surface of oxides, organic matter or mineral matter, could be studied. In addition, the same method was used to study the behavior of vanadium in field conditions where steel slag had been used for liming.</p> <p>The methods that were used seemed to fit for moderate concentrations of vanadium since some limitations occurred with higher concentrations. Vanadium was observed to retain mainly in organic matter in low soil pH and hence the movement into deeper soil layers was minor. Increase of pH increased the solubility of vanadium in the soil, which was assumed to be a result of oxidation of a vanadyl(+4) into a vanadate(+5). Liming a field with steel slag was observed to increase soil pH and increase the share of vanadium adsorbed to oxides and organic matter. The share of soluble vanadium in field conditions was very small compared to the total amount of vanadium in the soil. On the other hand, the share of soluble fraction was observed to increase in high vanadium concentrations as results of incubation experiments.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords vanadium, vanadyl, steel slag liming, fractionation, successive extractions			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Division of Environmental Soil Science			

Sisällysluettelo

1 Johdanto	6
2 Kirjallisuuskatsaus	7
2.1 Vanadiini alkuaineena	7
2.1.1 Vanadiinin luontainen esiintyminen	7
2.1.2 Antropogeeniset päästölähteet	9
2.2 Vanadiinin käyttäytyminen maaperässä	12
2.2.1 Pidättyminen oksidipinnoille ja orgaaniseen ainekseen	13
2.2.2 Liukoiset vanadiinin muodot	15
2.2.3 Saostumisreaktiot.....	17
2.3 Vanadiinin biosaatavuus	18
2.3.1 Kertyminen kasveihin ja eliöihin	18
2.3.2 Merkitys ja toksisuus.....	19
2.4 Tutkimuksen tavoitteet	21
3 Aineisto ja menetelmät	22
3.1 Maanäytteet.....	22
3.2 Maa-analyysit	23
3.2.1 Lajitekoostumus	23
3.2.2 Orgaaninen hiili ja maan pH	23
3.2.3 Fe- ja Al-oksidit	26
3.3 Koejärjestelyt.....	27
3.3.1 Inkubointikoe vanadiini(+IV):llä.....	27
3.3.2 Kuonakalkituskoekentällä.....	28

3.4 Vanadiinianalyysit.....	28
3.4.1 Semitotaalianalyysi.....	28
3.4.2 Fraktiointi peräkkäisillä uutoilla	29
3.5 Laadunvarmistus ja tilastollinen testaus	30
4 Tulokset	30
4.1 Inkubointikoe.....	30
4.1.1 Vanadiinin semitotaalipitoisuus	30
4.1.2 Vanadiinin jakautuminen eri fraktioihin.....	31
4.2 <i>In situ</i> –tutkimus.....	37
4.2.1 Semitotaalivanadiini peltomaan pinta- ja pohjakerroksessa	37
4.2.2 Vanadiinin jakautuminen eri fraktioihin peltomaanäytteissä.....	37
5 Tulosten tarkastelu.....	39
5.1 Menetelmien soveltuvuus.....	39
5.2 Orgaanisen aineksen ja pH:n vaikutus vanadiinin (+IV) reaktioihin eri vanadiinipitoisuuksissa. 40	
5.3 Teräskuonalla kalkitsemisen vaikutus peltomaan vanadiinipitoisuuksiin.....	42
6 Johtopäätökset.....	43
Viitteet.....	45

1 Johdanto

Maaperän laatu vaikuttaa kasvien kasvuun sekä pinta- ja pohjavesien ja ilmakehään laatuun. Näin ollen maaperän suojeleminen kuormittavilta tekijöiltä kuten haitallisilta raskasmetalleilta on tärkeää. Raskasmetallien tiheys on suuri ja monet niistä ovat ympäristölle myrkyllisiä. Kuitenkin osa kuten rauta ja kupari ovat tärkeitä hivenaineita kasveille ja eläimille. Haitallisten raskasmetallien pitoisuudet voivat nousta viljelymaassa epäpuhtauksia sisältävien lannoitusaineiden ja joidenkin maanparannusaineiden käytön sekä ilmasta tulevan laskeuman myötä. Ennen pitkää tämä voi johtaa maaperän, vesistöjen ja ilman likaantumiseen. Liiallisissa määrin ympäristössä esiintyviä haitallisia raskasmetalleja voi myös päätyä maataloustuotteisiin sekä juomaveteen ja aiheuttaa näin ollen riskin ihmisten ja eläinten terveydelle.

Vertailemalla raskasmetallipitoisuuksia sekä pinta- että pohjamaasta voidaan arvioida aineen rikastumista tai liikkumista maassa (Mäkelä-Kurtti ym. 2007b). Pidättymisen intensiteettiä voidaan tutkia fraktioivilla uuttomenetelmillä, joissa maata uutetaan useilla eri uuttoliuoksilla (Gustafsson & Johnsson, 2004). Tällä tavoin voidaan määrittää aineen helppoliukoisten ja vaikealiukoisten fraktioiden osuuksia maassa, mikä on merkityksellistä raskasmetallien ympäristöriskiä ja biologista saatavuutta arvioitaessa.

Vanadiini on melko yleinen alkuaine maankuoressa ja sitä käytetään erityisen paljon terästeollisuudessa. Ympäristöön sitä voi joutua muun muassa ilmaperäisenä laskeumana tai peltojen kalkitukseen käytetyn teräskuonan mukana. Vanadiinin maaperäkemiaan liittyvää tutkimusta erityisesti pelto-olosuhteissa on olemassa hyvin vähän ja kasvien vanadiininotto on huonosti tunnettua (Martin & Kaplan, 1998). Vanadiinia voi esiintyä ympäristössä useilla eri hapetusasteilla, minkä takia sen käyttäytyminen maaperässä on hyvin monimutkaista.

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin systemaattisilla inkubointikokeilla neljänarvoisen vanadyyllin (VO^{2+}) reaktioita maassa ja pH:n sekä orgaanisen aineksen pitoisuuden vaikutusta niihin. Lisäksi mukana oli *in situ* -tutkimus, jossa selvitettiin teräskuonasta peräisin olevan vanadiinin kulkeutumista peltomaassa ja pyrittiin arvioimaan kuonakalkituksen käyttöön liittyvää ympäristöriskiä.

2 Kirjallisuuskatsaus

2.1 Vanadiini alkuaineena

Vanadiini on laajasti maankuoressa esiintyvä siirtymämetalleihin kuuluva raskasmetalli, joka löytyy jaksollisen järjestelmän ryhmästä 5B. Sen järjestysluku on 23 ja moolimassa $50,9 \text{ g mol}^{-1}$. Puhdas vanadiini on pehmeä, valkoinen metalli ja sen sulamispiste on 1890°C (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 161). Luonnossa sitä esiintyy kahden isotoopin sekoituksena, josta 99,76 % on isotooppia ^{51}V ja 0,24 % lievästi radioaktiivista isotooppia ^{50}V (Gustafsson & Johnsson, 2004). Vanadiinia louhitaan noin 35 000 tonnia vuosittain ja sitä käytetään moniin teollisuuden tarkoituksiin. Se on hyvin lämmön- ja korroosionkestävä metalli ja siksi yleinen teräseoksissa kromin, nikkelin, mangaanin, boorin ja volframin kanssa (Gustafsson & Johnsson, 2004). Jopa 85 % louhitusta vanadiinista käytetään terästeollisuudessa hyvien fysikaalisten ominaisuuksien takia (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 163).

Vanadiini on erikoinen alkuaine, koska se voi esiintyä kationisena tai anionisena sekä hyvin monella eri hapetusasteella (1, 0, +2, +3, +4 ja +5) olosuhteista riippuen. Sen haitoista ja tarpeellisuudesta kasveille ja eläimille tiedetään vasta vähän, mutta vaikutuksia on löydetty. Tietynlaisissa olosuhteissa, kuten korkeassa pH:ssa tai epätavallisen korkeissa pitoisuuksissa vanadiini voi olla melko helppoliukoinen ja siten kasveille biosaatava. Tutkimusta vanadiinin käyttäytymisestä maa- ja vesiympäristössä ei kuitenkaan ole vielä kovin paljoa.

Vanadiinin tärkein antropogeeninen lähde on fossiiliset polttoaineet, mutta sitä päätyy ympäristöön myös jonkin verran terästeollisuuden sivutuotteiden, kuten peltojen kalkitukseen käytetyn teräskuonan mukana. Ympäristön vanadiinipitoisuuksia on tutkittu lähinnä alueilla, joilla sitä on luontaisesti paljon, esimerkiksi vulkaanisilla alueilla. Lisäksi öljystä ja hiilestä peräisin olevaa teollisuuden aiheuttamaa vanadiinikontaminaatiota ja sen aiheuttamaa vanadiinin kertymistä merieliöihin on tutkittu (Costigan ym. 2001).

2.1.1 Vanadiinin luontainen esiintyminen

Maaperä

Vanadiini on melko yleinen alkuaine ja sen pitoisuus maankuoressa on keskimäärin 100 ppm (parts per million), joka vastaa suunnilleen sinkin ja nikkelin pitoisuuksia (Byerrum, 1991, s. 1290). Maaperän vanadiinipitoisuudet vaihtelevat hyvin paljon eri puolilla maailmaa riippuen mineraalikoostumuksesta. Keskimääräisiksi pitoisuuksiksi on arvioitu $10\text{-}500 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias

& Mukherjee, 2007, s. 163). Eniten vanadiinia on mineraalimaissa ja vähiten turvemaissa. Ruotsalaisissa maissa on mitattu keskimäärin 40-150 mg V kg⁻¹ pitoisuuksia (Gustafsson & Johnsson, 2004). Suomessa maaperän luontaiset vanadiinipitoisuudet vaihtelevat välillä 10-115 mg kg⁻¹ (PIMA-asetus, 2007). Alempi ja ylempi ohjearvo vanadiinille Ruotsissa on tavanomaisessa maankäytössä 120 mg kg⁻¹ ja epäherkässä maankäytössä 200 mg kg⁻¹. Suomessa vastaavat ohjearvot ovat 150 ja 250 mg kg⁻¹. Ohjearvoilla tarkoitetaan pitoisuutta, jossa riskejä pidetään hyväksyttävänä tavanomaisessa maankäytössä (alempi ohjearvo) tai epäherkässä maankäytössä (ylempi ohjearvo). Epäherkäksi maankäytöksi luetaan esimerkiksi teollisuus-, varasto- ja liikennealueiden maankäyttö.

Vanadiinin muodostamia itsenäisiä mineraaleja on vähän, mutta sitä esiintyy noin 70 mineraalissa, joista suurin osa on sekundaarisia (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 162). Nämä ovat lähinnä sulfideja, sulfaatteja, silikaatteja (V³⁺ tai V⁴⁺ esiintyy oktaedrikerroksessa), oksideja, fosfaatteja (vanadaatti korvannut osin fosfaatin) ja vanadaatteja. Tärkeimpiä vanadiinimineraaleja ovat vanadiniitti (Pb₅Cl(VO₄)₃), roscoeliitti (KV₂(OH)₂(AlSi₃O₁₀)), mottramiitti (Pb(Cu,Zn)(VO₄)(OH)) ja patroniitti (VS₂, VS₄, V₂S₅). Vanadiinipitoisuudet ovat erityisen korkeita rautamalmeissa (600-4100 µg g⁻¹) sekä apatiitissa (10-1000 µg g⁻¹) ja siitä valmistetussa superfosfaatissa (50-2000 µg g⁻¹) (Gustafsson & Johnsson, 2004). Mineraalin rapautumiseen vaikuttaa sen laatu ja siitä vapautuvan vanadiinin liikkumiseen puolestaan maan pH-Eh -olosuhteet. Hapellisissa, rapautumiselle otollisissa olosuhteissa vanadiini esiintyy pääasiassa vanadaattina (V⁵⁺) ja se käyttäytyy arsenaatin (As⁵⁺) ja molybdaatin (Mo⁵⁺) tapaan (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 161).

Vesiympäristö

Pinta- ja pohjavesien luontaiset vanadiinipitoisuudet vaihtelevat valuma-alueen kallioperän laadusta ja rapautuneen vanadiinin määrästä riippuen. Ruotsalaisissa maissa vanadiinia on arvioitu rapautuvan vuosittain 90-600 tonnia ja siitä arvioidaan päätyvän vesiin keskimäärin 90 tonnia (Sternbeck & Östlund, 1999). Vanadiinin käyttäytymistä säätelee mm. hapetusaste, joka vaikuttaa sen taipumukseen sitoutua kiintoainekseen. Useimmiten pidättyminen maahan ja sedimenttiin on tehokasta, joten pitoisuudet vesifaasissa ovat alhaisia (Peacock & Sherman, 2004). Ruotsissa on mitattu pintavesien vanadiinipitoisuuksiksi 0,8-5 µg l⁻¹, mutta useimmiten vesistöjen pitoisuudet ovat alle 3 µg l⁻¹ (Gustafsson & Johnsson, 2004). Jokivesissä pitoisuuksien on raportoitu vaihtelevan välillä 0,02-5,8 µg l⁻¹ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 164). Pohjoismaiden jokivesissä vanadiinia on keskimäärin noin 0,4 µg l⁻¹ ja maailmanlaajuisesti arvioituna keskimäärin 0,7 µg l⁻¹. Pohjavesien pitoisuudet ovat usein 20-50 µg V l⁻¹ tai alle (Costigan ym. 2001). Korkeita luontaisia vanadiinipitoisuuksia pinta- ja pohjavesissä voi löytyä alueilta, joilla kallioperä on erityisen vanadiinirikasta.

Merivesien keskimääräiseksi vanadiinipitoisuudeksi on arvioitu $2,5 \mu\text{g l}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 164). Itämeren alueella pitoisuudet vaihtelevat välillä $0,4\text{-}6,7 \text{ nmol kg}^{-1}$ ($0,02\text{-}0,34 \mu\text{g kg}^{-1}$), vaikka jokisuilla sedimenttien vanadiinipitoisuudet ovat huomattavasti korkeampia ($53\text{-}153 \text{ mg kg}^{-1}$) (Szefer, 2002, s. 89 ja 101). Hapellisissa vesissä vanadiinin esiintymismuotoja ovat VO_2 , V_2O_5 , VO^{2+} ja H_2VO_4^- , jotka pidättyvät helposti pohjasedimenttiin (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 164). Ruotsissa rannikko- ja merisedimenttien keskimääräinen vanadiinin taustapitoisuus on 104 mg kg^{-1} (Sternbeck & Österlund, 1999). Pelkistyneissä oloissa, kuten hapettomissa merenpohjissa vanadiinipitoisuudet ovat pienempiä, mikä voi johtua +5-arvoisen vanadaatin pelkistymisestä vanadiiniksi IV:ksi tai III:ksi ja saostumisesta sedimenttiin (Shiller & Mao, 1999). Vanadiinia voi myös adsorboitua rautaoksihydroksideihin (Auger ym. 1999).

Ilma

Luonnossa vanadiinia päätyy ilmaan useista lähteistä, esimerkiksi tulivuorenpurkauksista, metsäpaloista, merisuolasumusta, maatomusta ja orgaanisista materiaaleista kuten siitepölystä. Arviot vanadiinin luonnollisista emissioista ilmakehään vaihtelevat hyvin paljon. Esimerkiksi Costigan ym. (2001) arvioivat vuotuisiksi päästöiksi 8,4 tonnia kun taas Nriagun (1990) arvio on 28 000 tonnia. Etelänavalla ilman vanadiinipitoisuudet ovat arviolta $0,0006\text{-}0,002 \text{ ng m}^{-3}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 162). Antropogeenisistä päästöistä johtuen ilman vanadiini-pitoisuudet ovat suuremmat kaupunkialueilla kuin harvaanasutuilla alueilla.

2.1.2 Antropogeeniset päästölähteet

Kaivannaisteollisuus

Vanadiinia louhitaan enimmäkseen Etelä-Afrikassa, Venäjällä ja Kiinassa, mutta louhittavia esiintymiä on vain vähän. Yleisimpiä vanadiinia sisältäviä mineraaleja ovat vanadiniitti, chileiitti, patroniitti ja karnotiitti. Rautamalmin sulatuksessa muodostuva vanadiinikuona voi sisältää 12-24 % vanadiinipentoksidia (V_2O_5), jota käytetään vanadiinimetallien valmistukseen (Costigan ym. 2001). Vanadiinipentoksidia, joka on yleisin kaupallinen muoto, muodostuu myös uraanikuonan uutossa ja pasutuksessa. Noin 90 % vanadiinimetallien tuotannosta maailmassa menee rautateollisuuteen (Abd-Allah ym. 2005). Pieniä määriä käytetään kemiallisten yhdisteiden valmistuksessa sekä elektroniikka- ja ydinvoimateollisuudessa. Kemianteollisuudessa käytettyjä yleisimpiä yhdisteitä ovat natriummetavanadaatti, ammoniummetavanadaatti, vanadiinihappo ja vanadiinioksidi. Näitä käytetään lähinnä rikkihapon valmistuksessa sekä lasin ja keramiikan värjäyksessä.

Fossiiliset polttoaineet

Fossiilisten polttoaineiden ja raakaöljypohjaisten tuotteiden poltosta vapautuu monia raskasmetalleja. Myös vanadiinin merkittävin päästölähde ilmaan on öljyn poltto, seuraavaksi hiilen poltto. Costiganin ym. (2001) mukaan öljyn poltto aiheuttaa arviolta 90 % ilmakehän noin 64 000 tonnin kokonaisemissioista maailmassa. Hope (1997) on kuitenkin arvioinut ilmakehän antropogeenisten ja luonnollisten vanadiiniemissioiden kokonaismääräksi jopa 152 000 tonnia vuodessa. Antropogeenisiin emissioihin vaikuttavien tekijöiden luonnetta on vaikea selvittää, minkä takia arviot vaihtelevat paljon. Hope (1997) on arvioinut ihmistoiminnan aiheuttamiksi vuosittaisiksi maailmanlaajuisiksi vanadiinipäästöiksi ilmakehään 86 000 tonnia ja Nriagu & Pirrone (1998 ref. Gustafsson & Johnsson, 2004) 74 500 tonnia. Suomessa vanadiinia arvioitiin päätyneen ilmaan vuonna 2003 energiantuotannosta 67,3 tonnia, teollisuusprosesseista 1,0 tonnia ja jätteistä 0,5 tonnia (SYKE, 2005). Ilmasta tulevan vuosittaisen laskeuman on arvioitu olevan yleisesti ottaen noin $0,1-10 \text{ kg}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ kaupunkialueella, jossa on voimakas päästölähde; $0,01-0,1 \text{ kg}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ vuodessa maaseudulla tai kaupunkialueella, jossa päästölähde ei ole voimakas; ja $<0,001-0,01 \text{ kg}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ vuodessa syrjäisillä alueilla (Costigan ym. 2001). Maatalous ei aiheuta vanadiiniemissioita ilmaan (Mäkelä-Kurtto ym. 2007b).

Raakaöljyssä vanadiinia on organometallisena kompleksina, jonka pitoisuudet vaihtelevat öljyn alkuperästä riippuen. Keskimäärin pitoisuus on $3-257 \mu\text{g V g}^{-1}$, mutta Venezuelassa on mitattu yli $900 \mu\text{g V g}^{-1}$ pitoisuuksia (Gustafsson & Johnsson, 2004). Polttoöljyä poltettaessa jää vanadiinipentoksidia 1-60 % kiinteisiin jäämiin, nokeen, kattilakiveen ja lentotuhkaan (Costigan ym. 2001). Lentotuhka on myrkyllistä, jos sitä pääsee ympäristöön, koska sadevesi voi helposti liuottaa siitä vanadaattia (Naeem ym. 2007). Helppoliukoisen vanadiinin pitoisuus lentotuhkassa voi olla jopa $2200 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Llorens ym. 2000). Hiilessä vanadiinia on keskimäärin 58 mg kg^{-1} . Llorensin ym. (2000) tutkimuksen mukaan hiilivoimalan vanadiinipäästöt läheiseen ympäristöön olivat laskeumana yli 10 tonnia ja lentotuhkana yli tonnin vuodessa. Myös raskasöljy sisältää erityisen korkeita vanadiinipitoisuuksia (Gustafsson & Johnsson, 2004).

Euroopassa antropogeeniset vanadiiniemissiöt ovat vähentyneet vuoden 1985 jälkeen, jolloin öljyn ja hiilen poltto vähenivät (Gustafsson & Johnsson, 2004). Aasiassa puolestaan emissiot ovat kasvaneet teollistumisen myötä. Vanadiinipitoisuudet kaupunki-ilmassa ovat arviolta $5-200 \text{ ng m}^{-3}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 162). Eri puolilta Yhdysvaltoja mitattujen kaupunkien keskimääräiset vanadiinipitoisuudet ilmassa ovat noin 11 ng m^{-3} , mutta öljyteollisuuden vaikutuksesta maan eteläosissa sijaitsevista kaupungeista on mitattu jopa yli 600 ng m^{-3} pitoisuuksia (ATSDR, 2009).

Vanadiinin poistamisesta jätevesistä puhutaan yhä enenevässä määrin. Päästöt vesistöihin syntyvät ensisijaisesti kuitenkin fossiilisten polttoaineiden aiheuttaman pienhiukkaslaskeuman seurauksena

sekä jossain määrin kaivosjätteistä. Teollisuuden kuormittamien jokien vanadiinipitoisuudet ovat noin 4-19 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 164), joista pienimmät pitoisuudet vastaavat luonnonvesissä esiintyviä korkeita pitoisuuksia. Mereen päätyneistä määristä vain noin 3 % on peräisin antropogeenisistä lähteistä (Hope, 1997). Tukholman juomavedessä vanadiinia on arvioitu olevan noin 0,5 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Gustafsson & Johnsson, 2004).

Terästeollisuuden sivutuotteet

Rauta- ja terästeollisuuden sivutuotteina muodostuu erilaisia metallikuonia. Ne voivat olla rakenteeltaan lasimaisia, kiteisiä tai rakeisia ja koostuvat lähinnä kalkista ja kvartsista sekä Mg- ja Al-oksidoista (Mäkikyrö, 2004). Kuonat sisältävät huomattavia määriä kromia ja vanadiinia, joita voi liueta ympäristöön sadeveden mukana. Kuonassa vanadiini on sitoutuneena rautamineraaleihin ja kalsiumsilikaatteihin. Jälkimmäiset ovat vähemmän stabiileja vesiliuoksissa ja niistä vanadiinia voi vapautua helposti. Metallikuonien vanadiinipitoisuudet riippuvat käytetystä rautamalmista ja teräksen valmistustavasta. Teräskuonaa muodostuu raudan jatkojalostusvaiheessa joko emäshappimellotuksessa (Linz-Donawitz -prosessi) tai kierrätettyjen jäänteiden sulatuksessa valokaariuunissa (EUROSLAG 2007, ref. Mäkelä-Kurto ym. 2007b). Masuunikuonaa puolestaan muodostuu kuumennettaessa rautamalmia 1500°C:ssa masuunissa, jolloin nestemäinen kuona erottuu ja kerrostuu rautasulan päälle. Kuona kerätään talteen ja se voidaan ilmakeivata tai pelletöidä.

Teräskuona sisältää huomattavasti enemmän vanadiinia kuin masuunikuona (Mácsik & Jacobsson, 1996). Lisäksi kuonat ovat hyvin emäksisiä (pH 10-12), jolloin niiden sisältämä vanadiini esiintyy pääasiassa helppoliukoisena vanadaattina (Gustafsson & Johnsson, 2004, kuva 1, s. 15). Vanadiinin liukoisuuteen kuonassa vaikuttaa sen eri hapetusasteiden jakautuminen rautasulassa ja kuonan pH, jonka vaikutusta ovat tutkineet mm. Farah ja Brungs (2003). Vanadyyli (IV) ja vanadaatti (V) vallitsevat hyvin emäksisissä kuonissa ja vanadiini(III) puolestaan vähemmän emäksisissä kuonissa. Vanadyyli ja vanadiini(III) pidättyvät vanadaattia paremmin kuonan komponentteihin eivätkä ole yhtä liukoisia. Rautasulan rakenteen ja helppoliukoisen vanadiinin osuuden välistä yhteyttä emäksisessä teräskuonassa ei kuitenkaan ole tutkittu tarpeeksi. Myös liukoisuusominaisuuksien vaikutuksesta sekundaariseen vanadaatin saostumiseen hyvin korkeassa pH:ssa on vain vähän tietoa (Gustafsson & Johnsson, 2004).

Masuuni- ja teräskuonaa käytetään pääasiassa teiden rakentamisessa ja sementin valmistuksessa (Mäkikyrö, 2004). Kuonia käytetään yleisesti myös kalkitusaineena maanparannuksessa. Terästeollisuuden vanadiinipitoisten sivutuotteiden käyttö maanparannukseen voi aiheuttaa

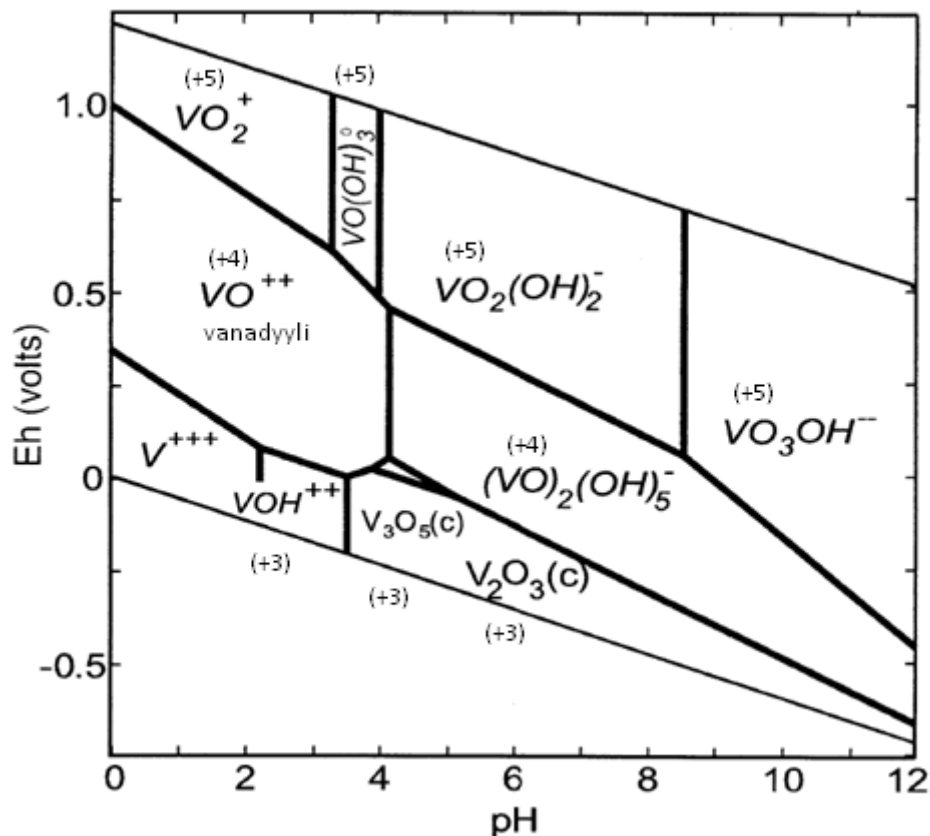
paikallisia terästuotteiden päästöjä vesistöihin. Mácsik & Jacobsson (1996) ovat tutkineet teräskuonan käyttöä maanparannusaineena sekä vanadiinin liukoisuutta teräskuonasta sulfaattimailla *in situ*. Heidän mukaansa maan happamuus lisää vanadiinin liukenemistä erityisesti hapettomissa oloissa, mutta hapellisissa oloissa maan happamuudella ei näyttäisi olevan yhtä suurta merkitystä. Tutkimuksessa todettiin, että teräskuonaa voidaan käyttää maanparannusaineena sulfaattimailla ilman että vanadiinilla saastuneen maan raja-arvo ylittyy (Suomessa 50-500 mg kg⁻¹) ja että teräskuonan hyötykäyttö vähentää kuonan kasaamisesta aiheutuvia haittoja.

2.2 Vanadiinin käyttäytyminen maaperässä

Vanadiinin maaperäkemia on melko monimutkaista, koska se esiintyy useilla eri hapetusasteilla. Luonnossa yleisimpiä hapetusasteita ovat +3, +4 ja +5 (Costigan ym. 2001). Maan pH ja happitilanne vaikuttavat merkittävästi eri spesiesten esiintymiseen ja siten vanadiinin liukoisuuteen (kuva 1, s. 13).

Yleisesti ottaen liukoisuus kasvaa hapetusasteen noustessa (Fox & Doner, 2002). Mineraalien rapautuessa niissä oleva kolmen- ja neljänarvoinen vanadiini hapettuu nopeasti viidenarvoiseksi. Viidenarvoinen vanadaatti on muodoista liukoisin ja esiintyy yleisimmin vesiympäristössä. Vanadiini(III) ja neljänarvoinen vanadyyli reagoivat maassa kationimuodossa, mutta viidenarvoinen vanadiini voi käyttäytyä sekä kationisena että anionisena (Costigan ym. 2001).

Kolmenarvoista vanadiinia esiintyy lähinnä hyvin pelkistävässä oloissa vanadiinioksidina ja -hydroksidina (esim. V₂O₃ ja VOH²⁺). Neljänarvoisena vanadiini esiintyy pääosin alhaisessa pH:ssa vähemmän pelkistävässä tai hapellisissa oloissa mm. vanadyyliokationina (VO²⁺), vanadyylidikloridina (VOCl₂) ja vanadyylisulfaattina (VOSO₄). Vanadyyli pidättyy tiukasti maan orgaaniseen ainekseen sekä oksidi- ja oksihydroksidipinnoille. Kompleksoituminen orgaanisen aineksen kanssa voi kuitenkin lisätä sen liukoisuutta merkittävästi (Fox & Doner, 2002). Viidenarvoinen vanadaatti on hapettunein muoto, jota esiintyy aerobisissa olosuhteissa usein pH:n ollessa melko korkea mm. vanadaattianionina (VO₃⁻), ammoniummetavanadaattina (NH₄VO₃), natriummetavanadaattina (NaVO₃) ja natriumortovanadaattina (Na₃VO₄).



Kuva 1. Eh-pH-kuvaaja vanadiinin liukoisille spesieksille V-O-H-systeemissä. $[V]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($\sim 2,5 \text{ ppm}$). Modifioitu Peacockin & Shermanin (2004) kuvaajasta.

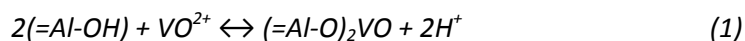
2.2.1 Pidättyminen oksidipinnoille ja orgaaniseen ainekseen

Maassa olevien pidätyspintojen laatu vaikuttaa vanadiinin vesistö- ja maaperäkäyttäytymiseen kuten sen biokemialliseen ottoon, huuhtoutumiseen ja hapetus-pelkistysprosesseihin (Wehrli & Stumm, 1988). Ioni voi siirtyä vesiliuoksesta kiinteälle pinnalle fyysikaalisin (Coulombin laki) ja kemiallisin voimin. Vanadiinin sorptiokäyttäytyminen maassa riippuu suurelta osin sen hapetusasteesta. Myös eri ympäristökijät kuten pH, happitila, mineraalikoostumus, orgaanisen aineksen määrä, kosteustila, suolapitoisuus ja kilpailu muiden ionien kanssa vaikuttavat vanadiinin sorptioon.

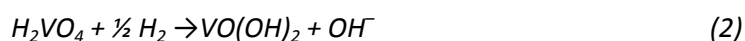
Vanadyyliä (V^{4+}) esiintyy pääasiassa melko pelkistyneissä ja erityisesti happamissa oloissa (kuva 1). Se esiintyy useimmiten VO^{2+} -kationina, joka pidättyy kuitenkin melko hyvin maassa. Vanadyyli kationi on vahva Lewisin happo joka pystyy vastaanottamaan elektroniparin ja pyrkii reagoimaan mm. happiatomien kanssa (Wehrli ym. 1989). Näin ollen se voi muodostaa hyvin vahvoja komplekseja sekä liukoisten että kiinteiden humusaineiden kanssa. Tämä merkitsee sitä, että vaikka vanadyyli pidättyy maassa melko hyvin, se voi kuitenkin mobilisoida liukoisen orgaanisen aineksen mukana sekä hapellisissa että hapettomissa olosuhteissa (Martin & Kaplan, 1998). Muodostaessaan

komplekseja orgaanisen aineksen kanssa vanadyyli on hyvin suojassa hapettumiselta (Byerrum, 1991).

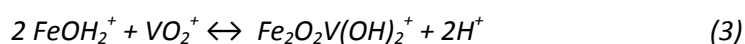
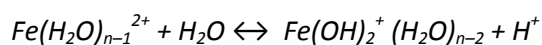
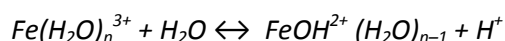
Lisäksi vanadyyli voi pidäytyä spesifisesti oksidipinnoille ligandinvaihdon avulla (kaava 1, Wehrli ym. 1990). Adsorboituminen Fe- ja Al-oksidiin pinoille riippuu maan pH:sta, joka vaikuttaa oksidipinnan varaukseen. Vanadyyli voi joissain olosuhteissa myös saostua VO(OH)₂:na, mutta käytännössä hydroksidimuotoja ei esiinny VO²⁺:n suuren reaktiivisuuden takia (Gustafsson & Johnsson, 2004).

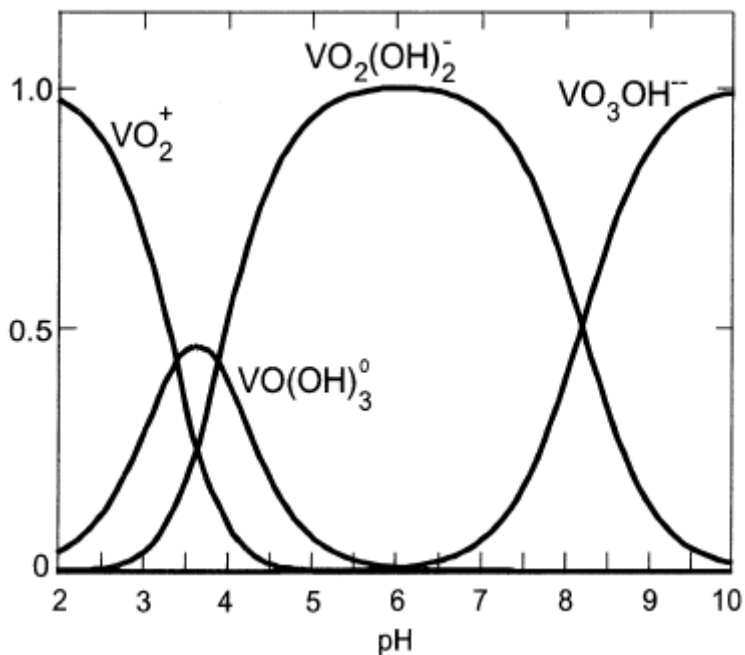


Muutokset hapetus-pelkistysolosuhteissa muuttavat vanadiinin spesiestä ja vaikuttavat sen maaperäkäyttäytymiseen. Vanadaatti voi pelkistyä vanadyyliksi mikrobiologisten prosessien kautta (Carpentier ym. 2003). Viidenarvoisella vanadiinilla on taipumus vastaanottaa elektroneja hapetus-pelkistyspotentiaalissa ollessa positiivinen ($E_0 = +0,19$ pH:ssa 7) ja pelkistyä neljän arvoiseksi (kaava 2, Woolfolk & Whiteley, 1962). Alle pH:ssa 8 vanadaatin pelkistymisnopeus kasvaa pH:n noustessa, mutta laskee nopeasti korkeammassa pH:ssa.



Viidenarvoisen vanadiinin käyttäytyminen maassa riippuu hyvin pitkälti pH:sta (kuva 2, s. 15). Hyvin alhaisessa pH:ssa esiintyvä VO₂⁺-dioksokationi voi pidäytyä positiivisesti varatulle pinnalle (kaava 3, Peacock & Sherman, 2004) elektrostaattisesta repulsiosta huolimatta (Wehrli & Stumm, 1988). Tämä viittaa kationin pidäytyvän oksidipinnoille omalla spesifisellä mekanismilla, joka eroaa vanadyylikationin pidäytymismekanismista (kaava 1). Vanadaattia (VO₄³⁻) esiintyy usein hapellisissa oloissa ja erityisesti korkeassa pH:ssa. Se käyttäytyy kuten fosfaatti (PO₄³⁻) ja sitä vastaavan konjugoidun hapon HVO₄²⁻ pK_a-arvo on 13,5. Tässä pH:ssa VO₄³⁻ esiintyy puoleksi protonoituneena. Alhaisemmassa pH:ssa (pH 8,8) esiintyy puolet HVO₄²⁻:na ja puolet H₂VO₄⁻:na (Gustafsson & Johnsson, 2004). Pienissä pitoisuuksissa vanadaatti esiintyy oksianionina (VO₂(OH)₂⁻ ja VO₃OH²⁻), joka pidäytyy Fe- ja Al-oksidiin pinoille ligandinvaihdon avulla (kaava 4) (Peacock & Sherman, 2004). Jos tuloksena on kaksihampainen kompleksi kuten fosfaatilla, se saattaa lisätä anionien välistä kilpailua pidätyspaikoista (Blackmore, Ellis & Riley, 1996).



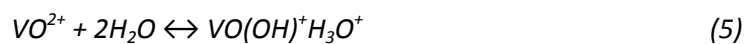


Kuva 2. Viidenarvoisen vanadiinin spesiekit pH:n funktiona. $[V]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($\sim 2,5 \text{ ppm}$) $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaNO}_3$:ssa (Peacock & Sherman, 2004).

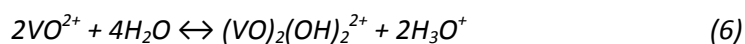
Kolmenarvoisen vanadiinin sorptiota maassa on tutkittu vain vähän. Vanadiini(III) voi muodostaa vahvoja komplekseja mm. fluoridin ja sulfaatin sekä orgaanisten happojen ja humusaineiden kanssa (Gustafsson & Johnsson, 2004). Sen tiedetään usein myös saostuvan Fe-oksidiin kanssa.

2.2.2 Liukoiset vanadiinin muodot

Vanadiinin eri spesieksien jakautumiseen liuoksessa vaikuttavat liuoksen pH, hapetus-pelkistyspotentiaali ja vanadiinikonsentraatio (Jansson-Charrier ym. 1996). Taulukossa 1 (s. 16) on esitetty vanadiinin liukoisuus veteen pH:n ja vallitsevan hapetusasteen mukaan. Liuoksessa voi esiintyä 12 vanadiinin eri spesiestä yhtä aikaa, jotka voivat olla kationisia, neutraaleja tai anionisia muotoja. Vanadyyliokationi hydratoituu pH:n muuttuessa seuraavasti (Jansson-Charrier ym. 1996):



$$pK_1 = 5,67$$



$$pK_2 = 6,67$$

Anioniset muodot voidaan jakaa dekanadaatti-spesieksiin ($V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$, $V_{10}O_{27}(OH)^{-5}$ ja $V_{10}O_{28}^{-6}$) sekä mono- ja polyvanadaattispesieksiin (Naeem ym. 2007). Pienissä pitoisuuksissa esiintyy fosfaatin kaltaisia mononukleaarisia vanadaattioksidianioneja ($VO_2(OH)^{2-}$ ja $VO_3(OH)^{2-}$). Suurissa pitoisuuksissa vanadaatti voi polymerisoitua dimeeriseksi ($V_2O_6(OH)^{3-}$ ja $V_2O_7^{4-}$) tai trimeeriseksi ($V_3O_9^{3-}$ ja $V_4O_{12}^{4-}$) polyvanadaatiksi. Yli 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ pitoisuuksissa viidenarvoinen vanadiini voi esiintyä dekanadaattina ($H_xV_{10}O_{28}^{x-6}$) ja metavanadaattina ($(VO_3)_x^{x-}$). Yli 0,1 mol l^{-1} pitoisuuksissa esiintyy pääasiassa dekanadaattia, metavanadaattia ja pyrovanadaattia (esim. $V_2O_7^{4-}$) eikä niinkään mononukleaarisia vanadaattioksidianioneja (Peacock & Sherman, 2004).

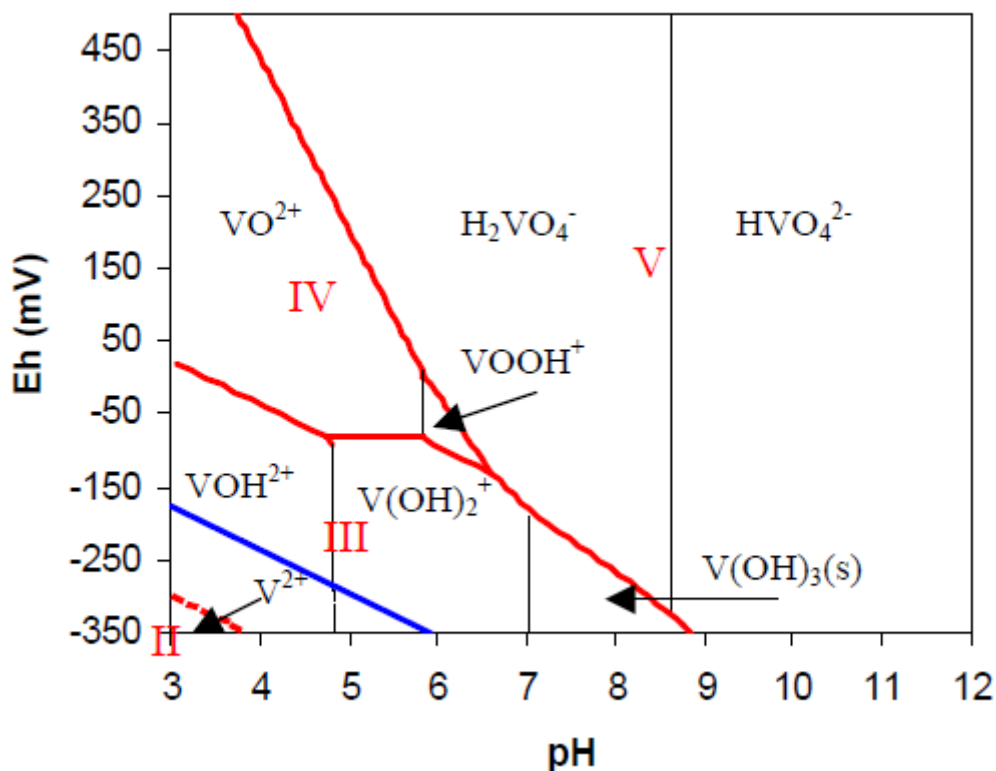
Taulukko 1. Vanadiinin liukoisuus veteen pH:n ja vallitsevan hapetusasteen mukaan (Gustafsson & Johnsson, 2004).

pH	Liukoisuus veteen	Vallitseva hapetusaste	Mekanismi
> 12,5	Huono / Keskinertainen	V	Vanadaatin saostuminen
11-12,5	Hyvä	V	Vanadaatin saostuminen, mahdollisesti adsorptio Fe-oksidiin pinnalle
9-11	Keskinertainen	V	Adsorptio Fe- ja Al-oksidiin pinnalle, mahdollisesti saostuminen lyijyvanadaattina
7-9	Huono	V, (III)	Adsorptio Fe- ja Al-oksidiin pinnalle (V^{+5}), saostuminen Fe-oksidiin kanssa (V^{+3})
4-7	Hyvin huono	V, IV, III	Adsorptio Fe- ja Al-oksidiin pinnalle (V^{+5}), kompleksinmuodostus humusaineiden kanssa (V^{+4}), saostuminen Fe-oksidiin kanssa (V^{+3})
2-4	Huono	IV, III	Kompleksinmuodostus humusaineiden kanssa (V^{+4}), saostuminen Fe-oksidiin kanssa (V^{+3})

Vanadiinin eri spesieksien esiintyminen tasapainotilassa maan eri pH- ja hapetuspelkistysasteilla voidaan kuvata Eh-pH-kuvaajalla (kuva 3, s. 17). Luonnossa ei kuitenkaan yleensä esiinny tasapainotilaa vaan mm. hapetuspelkistysreaktioiden nopeus riippuu maan mikrobiaktiivisuudesta. Lisäksi kompleksinmuodostus muiden liuenneiden aineiden kanssa muuttaisi kuvaajaa.

Vanadiinin pelkistynein muoto on V^{2+} , jota esiintyy hyvin alhaisessa pH:ssa ja hapetuspelkistyspotentiaalissa. Kahdenarvoinen vanadiini on kuitenkin luonnossa hyvin harvinainen, koska sen stabiilisuusraja jää alle veden stabiilisuusrajan (kuva 3). V^{2+} muodostaa melko huonosti

hydroksikomplekseja, mutta voi kompleksoitua mm. humusaineiden hydroksyyli-ryhmien kanssa (Gustafsson & Johnsson, 2004). Vanadiinin stabiilein muoto hyvin pelkistyneissä oloissa, kuten hapettomissa sedimenteissä tai kosteikoissa on V^{3+} . Alhaisessa pH:ssa se on liukoinen ja muistuttaa käyttäytymiseltään Fe^{3+} :sta. Kuitenkin jo pH:ssa 2,3 se hydrolysoituu VOH^{2+} :ksi ja noin pH:ssa 5 edelleen $V(OH)_2^+$:ksi. Korkeammassa pH:ssa (yli 7) vanadiini(III) saostuu $V(OH)_3$:ksi. Vanadiinin vesiliukoisuuteen vaikuttavat useat eri tekijät kuten ympäristön pH (Gustafsson & Johnsson, 2004).



Kuva 3. Vanadiinin vallitsevat spesiekit tasapainotilassa hapetus-pelkistyspotentiaalın ja pH:n funktiona Eh-pH-kuvaajassa. $[V]_{total} = 1 \mu M$ (51 $\mu g/l$) 0,01 M NaCl:ssa 25°C:ssa. Punaiset viivat ovat eri hapetusasteiden siirtymäkohtia ja sininen viiva veden stabiilisuusraja (Gustafsson & Johnsson, 2004).

2.2.3 Saostumisreaktiot

Kolmenarvoinen vanadiini saostuu yleensä $V(OH)_3$:ksi neutraalissa pH:ssa (kuva 3), mutta hydroksidien kiteytyessä voi muodostua myös huonosti liukoista V_2O_3 :a (kuva 1, s. 15). Molemmat ovat melko yleisiä kolmenarvoisen vanadiinin spesieksiä luonnossa (Gustafsson & Johnsson, 2004). V^{3+} on rakenteeltaan hyvin samankaltainen kuin Fe^{3+} ja voi siksi tunkeutua rautaoksidi-rakenteeseen ja saostua raudan mukana (Schwertmann & Pfab, 1996). Tällöin V^{3+} -ioni on suojassa hapetus-

pelkistysreaktioilta. Myös vanadyyli voi muodostaa stabiileja saostumia (Gustafsson & Johnsson, 2004).

Lähes kaikki vanadaatit ovat hyvin liukoisia eikä pH ole yleensä luonnonoloissa tarpeeksi korkea niiden saostumiselle. Vanadaatti voi kuitenkin rakentua lyijyvanadaatiksi tai hydroksiapatiittiin. Lyijyvanadaattia voi muodostua korkeassa pH:ssa (8-10), kun lyijyä on läsnä ylenmäärin. Lyijyvanadaatin stabiilisuus kuitenkin pienenee pH:n kasvaessa, koska lyijy hydrolysoituu ja vapaiden lyijyionien muodostus vähenee kun pH on yli 10. Emäksisissä oloissa, joissa Ca- ja PO₄-pitoisuudet ovat korkeat, vanadaatti voi korvata fosfaatin hydroksiapatiitin (Ca₅(PO₄)₃OH) muodostuksessa (Boechat ym. 2000).

2.3 Vanadiinin biosaatavuus

2.3.1 Kertyminen kasveihin ja eliöihin

Vanadiinipitoisuuksia kasveissa ja eliöissä on tutkittu melko vähän ja tutkimus on keskittynyt suurelta osin merieliöihin. Vanadiini ei yleisesti ottaen kerry suurissa määrin eliöihin tai kasveihin joitakin merieliöitä lukuunottamatta. Esimerkiksi Itämeren ja muiden pohjoisten vesialueiden levissä havaitut pitoisuudet ovat 0,1-5,7 µg V g⁻¹ kuivapainosta (Szefer, 2002, s.194-196).

Kasvien vanadiininotto on todennäköisesti passiivista ja riippuu maanesteen vanadiinipitoisuudesta (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 165). Lisäksi se riippuu vanadiinin esiintymismuodosta maanesteessä. Happamissa oloissa kasvit ottavat erityisesti vanadyyliä. Alhaisessa pH:ssa vanadiini esiintyy enemmän kationisessa ja sähköisesti neutraalissa muodossa (VO₂⁺ ja HVO₃), kun taas korkeassa pH:ssa enemmän anionisessa muodossa (VO₃⁻). Korkeassa pH:ssa OH⁻-ionien korkea pitoisuus todennäköisesti häiritsee vanadaatti-anionien absorptiota kasvin juurissa (Welch, 1973). Vanadaatti voi kuitenkin muodostaa kelaatteja eli metallikomplekseja ja tulla siten kasvien ottamaksi. Lisäksi kasvit voivat muuttaa ottamansa vanadaatin vanadyyliksi.

Kasvien vanadiininoton on todettu olevan hyvin vähäistä suhteessa maan vanadiinipitoisuuteen (Panichev ym. 2006) samoin kuin vanadiinin liikkuminen juurista ylempiin kasvinosiin (Martin & Kaplan, 1998). Yleisesti ottaen eri kasvien vanadiinipitoisuudet vaihtelevat välillä 0,2-1,5 mg kg⁻¹ (lehtikudoksessa), mutta ruokakasvien pitoisuudet voivat olla alhaisempia (10-700 µg kg⁻¹) (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 58 ja 165). Esimerkkinä ympäristökuormituksen aiheuttamasta kasvien vanadiinipitoisuuden noususta on eteläafrikkalaisen kaivoksen padon murtuminen, mikä johti vanadiinipitoisten vesien leviämiseen lähialueelle. Panichev ym. (2006) raportoivat maahan

kertyneen jopa 1570-3600 mg V kg⁻¹ ja kasveihin 8-11 mg V kg⁻¹ (Panichev ym. 2006). Vanadiini rajoitti kasvien kasvua, mutta ei aiheuttanut kasveja syöneelle karjalle myrkytysoireita.

Eliöiden kudoksissa pelkistävien olojen takia vanadiini esiintyy pääsääntöisesti kolmen- ja neljänarvoisena ja plasmassa hapellisissa oloissa pääsääntöisesti viidenarvoisena (Costigan ym. 2001). Neljän- ja viidenarvoinen vanadiini voi kulkeutua eläimillä luihin, maksaan, munuaisiin, pernaan ja kiveksiin. Sitä poistuu elimistöstä virtsan mukana. Esimerkiksi mustekalalla (*Sepia officinalis*) vanadiinin kertyminen on hyvin vähäistä painokiloa kohti, mutta sitä voi kertyä huomattavia määriä ruoansulatuselimiin (Miramand ym. 2006). Neljänarvoisen vanadiinin on todettu voivan kulkeutua elimistössä jopa istukan läpi sikiöön.

Ihmisellä vanadiinin saanniksi ravinnosta on arvioitu noin 13,6-30,1 µg päivässä ruokavaliosta riippuen (Myron ym. 1978), mutta imeytyminen elimistöön ruoansulatuksen kautta on huonoa (Dimond ym. 1963). Todennäköisimmin vanadiinia kulkeutuu elimistöön hengitysteitä pitkin ja poistuu virtsan mukana (Kiviluoto ym. 1981). Suurinta altistuminen on teollisuudessa työskentelevillä ihmisillä lähinnä vanadiinipentoksidipölyä hengitettäessä. Merkittävimpiä altistavia töitä ovat mm. öljypolttamoiden kattiloiden ja sulatusuunien puhdistaminen, vanadiinia sisältävien katalyyttien käsittely kemiantehtaissa sekä väriaineiden valmistus keramiikkateollisuudessa (Costigan ym. 2001). Suomessa työntekijöiden altistumista vanadiinille on seurattu vanadiinin jalostusteollisuuden eri työprosesseissa. Kiviluodon ym. (1981) tutkimuksessa teollisuuden vanadiinipöly sisälsi keskimäärin 58 % hengitettävää partikkelia (alle 5 µm). Suurimmat työskentelytilan ilman vanadiinipitoisuudet olivat seulonta- ja pakkausosastoilla (0,9-1,6 mg m⁻³) ja sulattamossa (0,3 mg m⁻³), jotka ylittivät tai olivat lähellä 0,5 mg m⁻³ raja-arvoa, jossa työntekijän ajatellaan voivan työskennellä päivittäin ilman terveyshaittoja.

2.3.2 Merkitys ja toksisuus

Vanadiinin merkitys ja tarpeellisuus kasveille ja eliöille on vielä epävarmaa, koska sitä on tutkittu vain vähän. Sillä tiedetään olevan joitakin positiivisia vaikutuksia pieninä pitoisuuksina ja se voi esiintyä mm. tärkeänä rakenneosana elävien organismien entsyymisysteemeissä. Vanadiinilla on todettu olevan esimerkiksi merkitystä palkokasvien ilmakehän tynen sidonnassa kuten raudalla ja molybdeenilla (Gustafsson & Johnsson, 2004). Vanadiini voi olla tarpeellinen myös orgaanisten yhdisteiden halogenoinnissa esimerkiksi kloori- tai bromiperoksidaasiksi, joita tuottavat erityisesti rusko- ja punalevät (Wever & Hemrika, 2001, s. 1418). Haloperoksidaasit suojaavat leviä luultavasti bakteereilta ja muiden organismien päällekasvulta. Vanadiini saattaa myös edistää kasvien ravinteiden ottoa. Kiinankaalen lehtien ja juurten Mg-pitoisuuden sekä lehtien K-pitoisuuden ja

juurten Ca-pitoisuuden on havaittu kasvavan maan vanadiinikäsittelyn (133 mg V kg^{-1}) myötä (Xiao ym. 2012).

Toisaalta vanadiini on haitallinen suurina pitoisuuksina. Hyvin suuressa pitoisuudessa (253 mg V kg^{-1}) myös Fe-, Mn- ja Zn-pitoisuudet nousivat (Xiao ym. 2012). Maassa vanadiinipitoisuuden fytotoksinen vaikutus riippuu merkittävästi maalajista, koska pidättyminen maa-ainekseen vaihtelee ja siten myös liukoisuus ja biosaatavuus (Wang & Liu, 1999).

Vanadiinin ei tiedetä olevan välttämätön alkuaine nisäkkäille, mutta joitain puutosoireita on havaittu ja sen tarpeen arvioidaan olevan muutama nanogramma päivässä (Mackey ym. 1996). Gustafsson ja Johnsson (2004) ovat listanneet kirjallisuudessa esitettyjä nisäkkäiden puutosoireita, joita ovat muun muassa lisääntyneet keskenmenot, kuolemat muutaman päivän sisällä syntymästä, vioittunut luusto, vähentynyt maidontuotanto imetyksessä sekä heikentynyt hampaiden, luuston ja ruston kasvu. Schwarz & Milne (1971) ovat tutkineet vanadiinin vaikutusta rotan kasvuun ja arvioineet vanadiinin tarpeen olevan $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{g}$ päivässä 75 g painavalla rotalla. Puutosoireina rotilla on havaittu kasvun heikentymistä, karvan lähtöä, ihon rasvoittumista ja pirteiden vähenemistä. Vanadiinia on tutkittu myös lääketieteellisesti käyttökelpoisena aineena esimerkiksi aikuistyyppin diabeteksen hoidossa, jossa vanadyylisulfaatin on havaittu parantavan insuliinin käsittelyä elimistössä (Cusi ym. 2001).

Vanadiinin toksisuus riippuu sen hapetusasteesta, koska viidenarvoinen vanadiini on neljänarvoista liukoisempaa ja biosaatavampaa. Minellin ym. (2000) Italiassa tutkimissa vulkaanisten alueiden pohjavesinäytteissä keskimäärin alle puolet (30-40 %) mitatusta vanadiinista ($1\text{-}140 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$) oli neljänarvoista vanadyyliä ja liukoisen viidenarvoisen vanadaatin pitoisuudet olivat paikoitellen suuria ($70 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$). Erityisesti emäksisissä oloissa esiintyvä vanadaatti voi olla toksinen kasveille ja eliöille, mutta adsorptio maan oksidipinnoille vähentää sen huuhtoutumista pinta- ja pohjavesiin. Shillerin & Maon (2000) tutkimuksessa liukoisen vanadiinin pitoisuudet jokien vesissä Kaliforniassa vaihtelivat vain välillä $5,6\text{-}72,5 \text{ nM}$ ($0,3\text{-}3,4 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$). Vesistöihin päätyneen vanadiinin voidaan siis ajatella kulkeutuvan suurimmaksi osin maapartikkeleiden mukana. Silikaattien rapautumisen on arveltu olevan vesissä vanadiinin pääasiallinen lähde, koska vanadiini- ja piipitoisuuksien on havaittu korreloivan keskenään (Shiller & Mao, 2000).

Kasvien siemenille toksiset vanadiinipitoisuudet maanesteessä on raportoitu olevan $10\text{-}40 \text{ mg l}^{-1}$ (Bowen, 1979 ref. Byerrum, 1991, s. 1294). Lehdissä toksisuutta aiheuttavat pitoisuudet vaihtelevat yleisesti välillä $5\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007, s. 58). Eri kasvilajit kuitenkin sietävät vanadiinia hyvin eri tavoin. Xiaon ym. (2012) tutkimuksessa kiinankaalen biomassa väheni 25 %, kun kasvualusta oli käsitelty vanadiinilla (133 mg kg^{-1}). Pitoisuus lehdissä ja juurissa kasvoi maan vanadiinipitoisuuden kasvaessa. Joidenkin rainteiden (K, Ca, Mg) otto häiriintyi, kun maahan lisättiin yli 253 mg V kg^{-1} . Vanadyyliä voi kertyä kasvien juuriin, kun vanadaatti hapettaa muun

muassa soluseinien oksideja, aldehydejä, ketoneja ja sulfhydryyliryhmiä ja pelkistyy itse vanadyyliksi. Kompleksit ovat pysyviä eivätkä fysiologisesti biosaatavia, mikä vähentää vanadiinin toksisuutta (Morell ym. 1986). Joidenkin kasvien korkea vanadiinin sietokyky saattaa perustua tähän mekanismiin.

Vesielioille vanadiinilla on todettu olevan yleisesti ottaen vähän haittavaikutuksia. Beusen ja Neven (1987) eivät havainneet pitkäaikaisia toksisuusvaikutuksia makeanveden vesikirpulla (*Daphnia magna*) 23 päivää kestäneessä altistuksessa. Lisääntyminen ei häiriintynyt alle $1,6 \text{ mg l}^{-1}$ vanadiinipitoisuudessa, joka on korkea verrattuna normaaleihin makean veden pitoisuuksiin (alle $3 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, s. 9). Kokeessa todettiin seeprakalan (*Brachydanio rerio*) olevan herkempi vanadiinille kuin miljoonakala (*Poecilia reticulata*). On myös huomattava, että alhaisimmat pitoisuudet, joissa 5 % kaloista kuoli 7 päivän altistuksen aikana ($0,3$ ja $0,8 \text{ mg l}^{-1}$), olivat korkeammat kuin pitoisuudet makeissa vesissä.

2.4 Tutkimuksen tavoitteet

Tämä pro gradu –työ oli osa laajempaa vanadiinin riskinarviointiin liittyvää tutkimusta, jossa tutkittiin vanadiinin eri spesiesten eli vanadaatin (V(V)) ja vanadyylin (V(IV)) maaperäkäyttäytymistä. Tavoitteena oli selvittää maan pH:n ja orgaanisen aineksen pitoisuuden vaikutusta vanadiinin reaktioihin maassa. Tämän lisäksi tarkoituksena oli testata Helsingin yliopistossa (Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos, Maaperä- ja ympäristötieteen osasto) vanadiinin maaperäkemian pohjalta kehitetyn fraktiointimenetelmän soveltuvuutta käytännössä eri komponentteihin pidättyneiden varojen tunnistamiseksi. Kolmas tavoite oli selvittää terästeollisuuden sivutuotekuonasta peräisin olevan vanadiinin kulkeutumista pelto-oloissa *in situ* ja arvioida kuonakalkituksen käyttöön liittyviä ympäristöriskejä. Matalassa pH:ssa kuonassa oleva viidenarvoinen vanadaatti voi pelkistyä neljänarvoiseksi vanadyyliksi ja pidättyä maahan hyvin. Kuonakalkitus kuitenkin nostaa maan pH:ta, jolloin vanadaatin pelkistyminen vähenee ja samalla sen liikkuvuus sekä biosaatavuus maassa lisääntyvät.

Riskinarvioinnin kannalta on tärkeää tuntea vanadiinin eri muodot ja niiden käyttäytyminen erilaisissa olosuhteissa maaperässä. Tässä työssä systemaattiset inkubointikokeet tehtiin VOSO_4 :na lisätyllä vanadyyli-spesieksellä (+IV). *In situ* –tutkimuksessa selvitettiin vanadiinin käyttäytymistä peltomaassa, jota oli kalkittu teräskuonalla. Siinä vanadiini on pääasiassa vanadaattimuodossa, mutta se voi muuttua maassa tapahtuvien reaktioiden seurauksena vanadyyliksi. Tässä osassa selvitettiin teräskuonasta peräisin olevan vanadiinin sitoutumista eri fraktioihin ja sen mahdollista liikkumista

maaprofiilissa alaspäin. Vanadyilin uutossa käytettiin samaa metodologia, jota oli käytetty vanadaattispesieksen uutoissa (Kauppinen, 2012). Työlle asetettiin seuraavat hypoteesit:

Hypoteesi 1: Liukoisuudeltaan ja pidättymiseltään erilaiset vanadyilin fraktiot saadaan uutettua maasta peräkkäisten uuttojen menetelmällä, jossa eri uuttoluosten katsotaan reagoivan eri tavoin pidättyneiden reservien kanssa.

Hypoteesi 2: Peltomaahan lisätystä teräskuonasta mahdollisesti liukeneva vanadiini sitoutuu pelto-oloissa tehokkaasti maahan, joka sisältää runsaasti orgaanista ainesta. Tämä näkyy NaOH-uuttoisen vanadiinin osuudessa fraktiojakaumassa. Orgaanisen aineksen hapettuessa vanadaatti voi pelkistyä vanadyyliksi. Vanadiinin jakautuminen eri fraktioihin ja sen vertaaminen lisätyn vanadyylisulfaatin jakautumiseen inkubointikokeessa voi kertoa peltomaassa esiintyvistä vanadiinin spesieksistä.

3 Aineisto ja menetelmät

3.1 Maanäytteet

Tässä työssä käytettiin kahdenlaisia maanäytteitä. Vanadyylisulfaatilla (VOSO_4) tehdyn inkubointikokeen pinta- ja pohjamaanäytteet olivat peräisin Helsingin yliopiston Viikin koetilan pelloilta ja näytteenotto sekä esikäsittelyt oli tehty valmiiksi tätä työtä varten (Reijonen, 2012). Näytteet oli ilmakeivattu ja seulottu muoviseulalla kontaminaation estämiseksi.

Teräskuonalla kalkitun peltomaan *in situ* -tutkimuksen maanäytteet olivat peräisin Siikajärveltä Maatalouden tutkimuskeskuksen (MTT) Ruukin tutkimusasemalta. Ne haettiin toukokuussa 2012 Rahkasuo-peltolohkolta, joka on hapanta sulfaattimaata. Lohko oli jaettu teräskuonalla kalkittuihin ja kalkitsemattomiin alueisiin (liite 1). Peltolohkoa oli kalkittu teräskuonalla MTT Ruukin tietojen mukaan viimeksi vuonna 2010 (9 tn ha^{-1}). Peltonäytteet otettiin kourukairalla ($\varnothing 2 \text{ cm}$) kolmena rinnakkaisena kolmelta eri syvyydeltä (0-20 cm, 20-25 cm ja 25-40 cm) kuonakalkituilta lohkoilta sekä kalkitsemattomilta lohkoilta. Sää oli näytteenottohetkellä kuiva, mutta kevät ja alkukesä olivat olleet hyvin sateisia.

3.2 Maa-analyysit

3.2.1 Lajitekoostumus

Inkubointikokeen maille määritettiin tässä työssä lajitekoostumus ilmakeivasta maasta sedimentaationopeuteen perustuvalla pipettimenetelmällä (Elonen, 1971). Maa-vesi –suspensiota lämmitettiin lasiastiassa vetyperoksidin kanssa 70-80°C:ssa orgaanisen aineksen hapettamiseksi. Kun reaktiota ei enää tapahtunut muutaman tunnin kuluttua, suspensio siirrettiin pois lämpölevyltä ja siihen lisättiin vettä ja 2 M HCl:a. Seuraavana päivänä neste poistettiin vesi-imulla, maanäytteisiin lisättiin 0,05 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$:a ja suspensiota sekoitettiin lasisauvalla. Vuorokauden jälkeen maasuspensiot siirrettiin mittalaseihin ja niiden lämpötilat mitattiin. Suspensiota pipetoitiin alumiiniupokkaisiin tietyin aikaväleihin tietyltä syvyydeltä Elosen (1971) esittämän taulukon mukaan vesi-imulla toimivalla pipetointilaitteistolla. Pipetoitu suspensio kuivattiin lämpökaapissa (Mammert) 105°C:ssa kolmen vuorokauden ajan ja kiintoaine punnittiin. Mittalaseihin jäljelle jääneen maasuspension eri kokofraktiot otettiin talteen ja kuivattiin (105°C, 3 vrk), seulottiin 2 – 0,6 – 0,2 – 0,06 mm seulasarjan läpi 5 min ajan ja lajitteet punnittiin. Maan massasta vähennettiin sokeana kulkeneen näytteen natriumpyrofosfaatin massa ja eri lajitteiden osuus ilmakeivassa maassa sekä kivennäisaineksessa (%) laskettiin. Lajitekoostumus määritettiin neljänä rinnakkaisnäytteenä pinta- ja pohjamaasta.

Inkubointikokeen pintamaa oli maalajiltaan karkeaa hietaa suomalaisen maalajikolmion mukaan (Viljavuuspalvelu, 2008) ja pohjamaa hiekkaa (liite 3). Pohjamaa oli seulontatulosten mukaan niin karkeaa, ettei sedimentaatiomenetelmä sopinut sille. Sekä pinta- että pohjamaan savespitoisuus oli hyvin pieni. *In situ* –tutkimuksen peltomaalla oli MTT Ruukin tietojen mukaan erittäin runsasmultaista karkeaa hietaa (liite 2), eikä näytteille ollut tämän tiedon lisäksi tarpeen tehdä erillistä maalajimäärittystä.

3.2.2 Orgaaninen hiili ja maan pH

Orgaanisen hiilen totaalipitoisuus (TOC, total organic carbon) määritettiin kuivapolttona (Nelson & Sommers, 1982) ilmakeivasta, seulotusta (\varnothing 4 mm) ja käsin jauhetusta maasta kolmena rinnakkaisena. Sekä inkubointikokeen että *in situ* –tutkimuksen maanäytteitä poltettiin 900°C:ssa puhtaassa hapessa CN-analysointilaitteella (Elementar vario MAX CN), joka mittasi suoraan näytteen hiilipitoisuuden (%) hiilen hapettua hiilidioksidiksi. Maan orgaanisen aineksen pitoisuus laskettiin kertomalla hiilipitoisuus yleisesti käytetyllä kertoimella 1,9.

Liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuus (DOC, dissolved organic carbon) määritettiin inkubointikokeessa ja *in situ* –tutkimuksessa ilmakeivästä maasta tehdystä vesiuutteesta (1:50). Seulottua (\varnothing 4 mm) ja käsin jauhettua maata punnittiin 1 g sentrifugiputkeen ja ravisteltiin 50 ml:ssa vettä tasoravistelijassa (Ika Labortechnik KS 501 digital) 160 rpm 60 min ja jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavana päivänä näytteet ravisteltiin uudelleen (160 rpm 15 min), sentrifugoitiin (HERMLE Z 513 K, 3400 rpm, 5 min, +20°C) ja suodatettiin sininauhasuodatinpaperin (Whatman 589/3, 2 μ m) läpi. Suodatinpaperi ja suppilot oli ensin huuhdeltu mQ-vedellä, jotta niistä irtoava hiili ei vääristäisi tulosta. Uutteet ruiskusuodatettiin (0,45 μ m) ja hiilen pitoisuus mitattiin CN-analysointilaitteella (Shimadzu TOC-V CPH Total organic carbon analyzer). Vesiliukoisen hiilen pitoisuutta määritettäessä oli mukana kuusi sokeaa näytettä ja mittauksessa Milli-Q–vesinäytteitä kolmen tai kuuden näytteen välein.

Maan pH mitattiin tässä työssä vain MTT:n koekentältä otetuista *in situ* –tutkimuksen maanäytteistä, koska inkubointikokeessa käytettyjen näytteiden pH:t oli aiemmin säädetty halutuille tasoille käsin titraamalla (taulukko 2). Peltomaanäytteiden pH:t mitattiin vedessä ja 0,01 M CaCl₂:ssa suhteella 1:2,5. Inkubointikokeessa käytetyistä pH-säädetyistä maanäytteistä sekä niistä, joiden pH:ta ei ollut säädetetty, mitattiin pH ja Eh 0,01 M CaCl₂:ssa maa-liuos–suhteella 1:2,5.

Taulukko 2. Inkubointikokeen pinta- ja pohjamaan orgaanisen hiilen (TOC) kokonaispitoisuus (%) ja liukoisen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuus (mg kg⁻¹) eri pH-tasoilla sekä tulosten keskihajonta (n=3, paitsi pintamaassa pH:ssa 4,5 ja 6,7 n=1). Pitoisuudet joissa on sama kirjain eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (p > 0,05).

	TOC (%)	pH	DOC (mg kg ⁻¹)
pintamaa	3,2 ± 0,26 ^a	4,5	38,7 _(n=1)
		5,2	34,8 ± 14,5 ^b
		6,7	183,5 _(n=1)
pohjamaa	0,5 ± 0,04 ^b	4,6	31,6 ± 9,7 ^b
		5,1	56,4 ± 11,1 ^b
		5,7	87,4 ± 13,6 ^a

Inkubointikokeessa käytetyn pohjamaanäytteen orgaanisen aineksen kokonais-pitoisuus (TOC) oli melko pieni (taulukko 2), mutta pintamaassa orgaanista ainesta oli selvästi enemmän (p = 0,000). Pintamaa kuului Viljavuuspalvelun oppaan (2008) mukaan orgaanisen aineksen pitoisuuden perusteella luokkaan multava ja pohjamaa luokkaan vähämultainen.

Eri pH-tasoille säädetyissä näytteissä liukoisen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuudet olivat pieniä (taulukko 2). Mittausteknisistä ongelmista johtuen pintamaasta jäi mittaamatta kaksi rinnakkaisnäytettä pH:ssa 6,7 ja vastaavasti kaksi näytettä jouduttiin hylkäämään pH:ssa 4,5. Tästä

syystä tilastollista vertailua pintamaan eri pH-tasojen välillä ei voitu tehdä. Säädettyt pH-tasot pinta- ja pohjamaanäytteissä eivät eronneet toisistaan ($p > 0,05$; liite 4) paitsi korkeassa pH:ssa (6,7 ja 5,7). Pohjamaassa kuitenkin liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuus pH:ssa 5,7 oli korkeampi kuin pH:ssa 5,1 ($p = 0,038$) ja pH:ssa 4,6 ($p = 0,002$), mikä johtui alhaisen pH:n humuksen uuttumista vähentävästä vaikutuksesta.

MTT:n koekentältä otettujen maanäytteiden orgaanisen aineksen totaalipitoisuudet (TOC) olivat hyvin suuret (taulukko 3). Pintamaassa pitoisuudet olivat tuntuvasti suuremmat kuin pohjamaassa eikä eroja kalkitsemattoman lohkon ja kuonakalkitun lohkon välillä ollut ($p > 0,05$; liite 5). Tulosten keskihajonnat olivat melko suuret. Pintamaan orgaanisen aineksen pitoisuuden perusteella sekä kalkitsematon että kuonakalkittu lohko kuuluivat luokkaan multamaa (Mm), mutta pohjamaa kalkitsemattomalla loholla oli multavaa ja kuonakalkitulla loholla runsasmultaista (Viljavuuspalvelu, 2008).

Taulukko 3. Maan pH, orgaanisen hiilen (TOC) kokonaispitoisuus (%) ja liukoisen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuus (mg kg^{-1}) kalkitsemattomassa ja kuonakalkitussa pinta- ja pohjamaassa, sekä tulosten keskihajonta ($n=3$). Pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ($p > 0,05$).

	näytesyvyys	pH _{H2O}	pH _{CaCl2(0,01 M)}	TOC (%)	DOC (mg kg^{-1})
kalkitsematon lohko (kuonaa 0 tn ha^{-1})	0-20 cm	5,5	4,8	20,9 ± 3,1 ^a	399,0 ± 143,3 ^a
	25-40 cm	5,0	4,4	5,3 ± 4,0 ^b	311,3 ± 28,5 ^a
kuonakalkittu lohko (kuonaa 9 tn ha^{-1})	0-20 cm	5,9	5,6	26,4 ± 13,1 ^a	548,1 ± 145,2 ^a
	25-40 cm	5,7	5,2	10,3 ± 4,8 ^{ab}	552,7 ± 219,0 ^a

Koekentältä otettujen maanäytteiden pH:t vaihtelivat välillä 4,4-5,9 (taulukko 3). Pintamaan pH_{H2O} ja pH_{CaCl2} olivat odotusten mukaisesti korkeampia kuin pohjamaan sekä kalkitsemattomassa että kuonakalkitussa maassa. Lisäksi havaittiin, että kalkitulla loholla sekä pinta- että pohjamaan pH oli korkeampi kuin kalkitsemattomalla. Kaikkien näytteiden liukoisen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuudet olivat hyvin suuret etenkin verrattuna inkubointikokeessa käytettyihin maanäytteisiin eikä eroa pinta- ja pohjamaiden välillä ollut ($p > 0,05$; liite 5). Myöskään kalkitsemattoman ja kuonakalkitun maan välillä ei havaittu eroja. Pitoisuuksien keskihajonnat olivat suuret.

3.2.3 Fe- ja Al-oksidit

Inkubointikokeessa käytetyistä käsittelemättömistä maanäytteistä ja *in situ* –tutkimuksen näytteistä määritettiin raudan ja alumiinin (hydr)oksidit Niskasen (1989) happamalla (pH 3,3) 0,5 M oksalaattiuutolla 1:20 (maa:uuttoliuos). Uutteet ravisteltiin pimeässä (Edmund Bühler Swip KL-Z, 120 min, 250 rpm), sentrifugoitiin (Omni Spin Sorvall Instrument Ou Point, 10 min, 2500 rpm) ja suodatettiin sininauha-suodatinpaperin (Whatman 589/3, 2 µm) läpi. Näytteet laimennettiin 0,1 M suolahappoliuoksella 10-kertaisesti. Alumiini- ja rautapitoisuus mitattiin induktiivisesti kytketyllä optisella plasmaemissiospektrometrilla (ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6300 MFC DUO).

Inkubointikokeessa käytettyjen käsittelemättömien maanäytteiden rauta- ja alumiinioksidien pitoisuudet olivat melko pienet, mutta alumiinioksideja oli rautaoksideja enemmän (taulukko 4). Pohjamaassa oli rautaoksideja kaksi kertaa enemmän kuin pintamaassa ($p = 0,001$), mutta alumiinioksidipitoisuuksissa ei ollut eroa maakerrosten välillä ($p = 0,178$).

Taulukko 4. Inkubointikokeen pinta- ja pohjamaan sekä MTT:n koekentän kuonakalkitun ja kalkitseemattoman lohkon pinta- ja pohjamaan Fe- ja Al-oksidi-pitoisuudet (mmol kg^{-1}) sekä tulosten keskihajonta ($n=3$). Pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan pinta- ja pohjamaan välillä ($p > 0,05$).

		Fe (mmol kg^{-1})	Al (mmol kg^{-1})
inkubointikokeen maa (0 mg kg^{-1} V)	pintamaa	14,0 ± 2,5 ^b	41,3 ± 3,8 ^a
	pohjamaa	30,1 ± 2,7 ^a	46,1 ± 3,5 ^a
kalkitseematon lohko (kuonaa 0 tn ha^{-1})	pintamaa	41,7 ± 7,0 ^a	93,8 ± 8,6 ^a
	pohjamaa	45,9 ± 11,7 ^a	56,8 ± 10,7 ^b
kuonakalkittu lohko (kuonaa 9 tn ha^{-1})	pintamaa	43,7 ± 6,1 ^a	89,5 ± 16,7 ^a
	pohjamaa	33,2 ± 15,6 ^a	77,9 ± 39,7 ^a

MTT:n koekentällä rauta- ja alumiinioksidien pitoisuudet olivat merkittävästi suurempia kuin inkubointikokeen maanäytteissä. Pinta- ja pohjamaassa alumiinioksideja oli jopa yli kaksi kertaa enemmän kuin rautaoksideja. Fe-oksidi-pitoisuuksissa ei ollut eroja pinta- ja pohjamaan välillä. Kalkitseemattomalla lohkolla Al-oksidi-pitoisuus oli pintamaassa huomattavasti pohjamaata suurempi ($p = 0,010$).

3.3 Koejärjestelyt

3.3.1 Inkubointikoe vanadiini(+IV):llä

Inkubointikokeessa käytettiin Viikin koetilalta otettua pinta- ja pohjamaata, jota inkubointiin vanadyylisulfaatin kanssa noin kolmen kuukauden ajan. Vanadyylisulfaatti lisättiin maanäytteisiin kiinteänä suolana ja näytteitä inkuboitiiin matalassa pH:ssa (hapolla käsitelty), maan omassa pH:ssa ja korkeassa pH:ssa (emäksellä käsitelty) tavoitteena pH-tasot 4,5; 5,0 ja 7,0. Vanadiinin lisäystasoja oli viisi: 0, 50, 100, 500 ja 1500 mg V kg⁻¹, joista suurin pitoisuus lisättiin vain pintamaahan (taulukko 5).

Taulukko 5. Pinta- ja pohjamaan vanadyylisulfaatin lisäystasot (mg V kg⁻¹) ja säädetyt pH-tasot, sekä keskihajonta (n=3) (Reijonen, 2011).

Pintamaa			Pohjamaa		
VOSO ₄ (mg V kg ⁻¹)	pH	keskimääräinen pH-taso	VOSO ₄ (mg V kg ⁻¹)	pH	keskimääräinen pH-taso
0	4,9 ± 0,1*		0	5.1 ± 0,1*	
50	4,8 ± 0,0		50	4.6 ± 0,0	
100	4,7 ± 0,0	4,5 ± 0,04	100	4.6 ± 0,1	4,6 ± 0,1
500	4,3 ± 0,0		500	4,0 ± 0,1	
1500	4,0 ± 0,1				
0	5,4 ± 0,0		0	5.8 ± 0,0	
50	5,2 ± 0,0		50	5.2 ± 0,1	
100	5,1 ± 0,0	5,2 ± 0,03	100	5.0 ± 0,3	5,1 ± 0,13
1500	3,7 ± 0,1**		500	4.4 ± 0,1	
0	6,4 ± 0,1*		0	6,5 ± 0,1*	
50	6,4 ± 0,1		50	6,1 ± 0,2	
100	6,3 ± 0,1	6,7 ± 0,1	100	5,5 ± 0,2	5,7 ± 0,2
500	6,7 ± 0,1		500	4,6 ± 0,3	
1500	7,8 ± 0,1				

* maan pH säädetty ennen vanadiinilisäystä

** hylätty

Pintamaan kohdalla puuttui koejäsen, jossa vanadyylisulfaatin lisäystaso oli 500 mg V kg⁻¹ pH:ssa 5,2 esikäsitteilyvaiheessa sattuneen virheen vuoksi (Reijonen, 2012). Kaikista koejäsenistä oli kolme rinnakkaisnäytettä. Maanäytteistä oli määritetty kuiva-ainepitoisuus (105°C, 16 h) ja kokeessa kosteus säädettiin 60 %:iin vedenpidätyskapasiteetista. Koejäseniä inkuboitiiin tasalämpöhuoneessa +22 °C:ssa ja niiden kosteus pidettiin vakiona kastelemalla mQ-vedellä kolmen viikon välein. Analyseissä käytetyt sokeat näytteet valmistettiin ilman maanäytteitä.

3.3.2 Kuonakalkituskoee kentällä

In situ –tutkimuksessa käytetyt pinta- ja pohjamaanäytteet (0-20 cm ja 25-40 cm) pakattiin heti näytteenoton jälkeen kaksinkertaisiin muovipusseihin siten, että kahden pussin väliin laitettiin märkä talouspaperi pitämään maan kosteina. Näytteet kuljetettiin kylmälaukussa yliopistolle ja säilytettiin kylmiössä +5°C:ssa. Tällä tavoin pyrittiin säilyttämään maan ominaisuudet pelto-olosuhteiden kaltaisina fraktiointianalyysiä varten. Maanäytteet syvyydeltä 20-25 cm pakattiin vain yksinkertaisiin muovipusseihin ja säilytettiin huoneen lämmössä, koska niille ei tehty fraktiointianalyysiä ja ne voitiin ilmakeivata. Laboratoriossa peltomaanäytteet seulottiin käsin muovisen siivilän läpi (\varnothing 4 mm) ja niiden pH:t mitattiin. Maanäytteet syvyydeltä 20-25 cm ilmakeivattiin reilun viikon ajan ja jauhettiin käsin huumareessa. Muut näytteet (0-20 cm ja 25-40 cm) säilytettiin kaksi päivää +5°C:ssa ennen kuiva-ainemääritystä (105°C:ssa yön yli). Fraktiointianalyysin jälkeen nämäkin näytteet ilmakeivattiin ja jauhettiin.

3.4 Vanadiinianalyysit

3.4.1 Semitotaalianalyysi

Inkuboinnin päätyttyä maanäytteet kuivattiin ilmakeiviksi ja niiden vanadiinin semitotaalipitoisuus määritettiin *aqua regia* –hajotuksella mikroaaltouunilla (CEM Mars Xpress). Teflonputkiin punnittiin 500 mg ilmakeivää maata ja siihen lisättiin 9 ml väkevää HCl:a (pro analysis) sekä 3 ml väkevää HNO₃:a (super purity). Liuosten annettiin reagoida 15 min ajan, jonka jälkeen korkit suljettiin tiukasti automaattisella sulkijalla (Mars Xpress) ja putket asetettiin roottoriin. Ohjelmaksi valittiin EPA 3052XP.EKOV-Xpress (1600 W, tavoitelämpötila 175°C, nousuaika 30 min, pito 20 min, jäähditys 30 min). Uutteet suodatettiin sininauhasuodatinpaperin (Whatman 589/3, 2 μ m) läpi ja laimennettiin mQ-vedellä 50 ml:aan (4,17-kertaisesti). Laimennoksista määritettiin vanadiini kolmella aallonpituudella (290,8 nm, 292,4 nm ja 309,3 nm) aksiaalisesti (alle 1 mg l⁻¹) ja radiaalisesti (yli 1 mg l⁻¹) induktiivisesti kytketyllä optisella plasmaemissiospektro-metrillä (ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 6300 MFC DUO). Määritysrajat (MDL, method detection limit) laskettiin kertomalla inkubointikokeen sokeiden näytteiden (n=6) keskihajonta kymmenellä. Aksiaalisen aallonpituuden määritysraja oli 0,002 mg l⁻¹ ja radiaalisen 0,001 mg l⁻¹.

Inkubointikokeen maanäytteiden tulokset laskettiin käyttäen aallonpituutta 292,4 nm ja peltomaanäytteiden tulokset käyttäen aallonpituutta 290,8 nm joko aksiaalisesti tai radiaalisesti mitatusta vanadiinipitoisuudesta riippuen. Mittausmenetelmä *in situ* –tutkimuksen näytteille oli sama kuin inkubointikokeen näytteille, joten määritysrajoina käytettiin myös samoja jo laskettuja

arvoja. Semitotaalianalyysissä oli mukana kaksi sokeaa näytettä ja yksi referenssinäyte ("Montana Soil II", 2711a HY 4187, NIST, 2002).

3.4.2 Fraktiointi peräkkäisillä uutoilla

Maanäytteiden kosteus säädettiin 60 %:iin vedenpidätyskapasiteetista muutama päivä ennen fraktiointia. Liukoisen ja potentiaalisesti liukoisen vanadiinin sekä orgaaniseen ainekseen sitoutuneen ja epäorgaanisen vanadiinin fraktiot määritettiin neljällä peräkkäin tehdyllä uutolla uutussuhteella 1:10 (maa:uuttoliuos). *Liukoinen ja elektrostaattisesti pidätynt vanadiini* uutettiin 0,25 M KCl:lla (ravistelu 250 rpm 120 min, sentrifuugaus HERMLE Z 513 K –laitteella 3400 rpm 5 min +20°C, suodatus Whatman 589/3 2 µm). *Spesifisesti pidätynt vanadiini* uutettiin 0,1 M fosfaattipuskurilla, joka valmistettiin 0,1 M KH₂PO₄:n ja 0,1 M K₂HPO₄:n seoksena. Näin fosfaattipuskurin pH voitiin säätää vastaamaan uutettavan maanäytteen happamuutta. Fosfaattipuskurilla tehdyn uuton jälkeen maa pestiin kahdesti 0,25 M KCl:lla (50 ml, ravistelu 250 rpm 3 min, sentrifuugaus 3400 rpm 5 min), jottei maahan edellisessä uutossa liuennutta vanadiinia siirtyisi seuraavaan uutettavaan fraktioon. Kolmantena fraktion maasta uutettiin *orgaaniseen ainekseen pidätynt vanadiini* 0,1 M NaOH:lla (ravistelu 250 rpm 30 min, sentrifuugaus ja suodatus kuten aiemmin), minkä jälkeen maa pestiin kuten edellä. Viimeisenä uutettiin *laimiaan happoon liukeneva mineraalinen vanadiini* 0,25 M H₂SO₄:lla (ravistelu 250 rpm 60 min, sentrifuugaus ja suodatus kuten aiemmin).

Kaliumkloridi- ja fosfaattipuskurifraktion uutteen kestävöitiin 1:17 väkevällä HNO₃:lla. Näytteitä laimennettiin tarvittaessa ja ne mitattiin ICP-OES:lla (Thermo Scientific iCAP 6300 MFC DUO) kahdella aallonpituudella (290,8 nm ja 292,4 nm) aksiaalisesti (alle 1 mg l⁻¹) ja radiaalisesti (yli 1 mg l⁻¹). Inkubointikokeen maanäytteiden tulokset laskettiin KCl- ja NaOH-fraktioilla käyttäen aallonpituutta 290,8 nm ja fosfaatti- ja H₂SO₄-fraktioilla käyttäen aallonpituutta 292,4 nm aksiaalisesti tai radiaalisesti. MTT:n koekentän maanäytteiden tulokset laskettiin kaikille fraktioille radiaalista aallonpituutta 292,4 nm käyttäen riippumatta mitatusta vanadiinipitoisuudesta, koska aksiaalisen aallonpituuden tulokset olivat epäluotettavia mittauksissa ilmenneiden teknisten ongelmien takia. Mittauksissa käytettiin *high solid nebulizer* –sumutinta, joka ei ole herkkä suolapitoisuuden nousulle.

Määritysrajat laskettiin edellä esitetyllä tavalla inkubointikokeen sokeiden näytteiden (n=8) keskihajonnasta. Määritysrajat olivat KCl-fraktiolla 0,013 mg l⁻¹ (aks.) ja 0,005 mg l⁻¹ (rad.), fosfaattipuskurifraktiolla 0,003 mg l⁻¹ (aks.) ja 0,005 mg l⁻¹ (rad.), NaOH-fraktiolla 0,006 mg l⁻¹ (aks.) ja 0,003 mg l⁻¹ (rad.) sekä H₂SO₄-fraktiolla 0,002 mg l⁻¹ (aks.) ja 0,004 mg l⁻¹ (rad.). Mittausmenetelmä oli inkubointikokeessa ja *in situ* -tutkimuksessa sama, joten *in situ* –näytteillä käytettiin samoja rajoja.

Fraktiointi-määrittämisessä mukana oli kaksi sokeaa näytettä ja kaksi referenssinäytettä ("Inka Reijosen gradu T4") jokaisella fraktiointikerralla.

3.5 Laadunvarmistus ja tilastollinen testaus

Määrittämisissä käytettiin tulosten luotettavuuden varmistamiseksi rinnakkaisia näytteitä (n=2), sokeita näytteitä ja referenssimäätä. Mittauksen tasalaatuisuus ICP-OES:lla (Thermo Scientific iCAP 6300 MFC DUO) pyrittiin varmistamaan QC- ja MQC-näytteiden (quality control), matriisinäytteiden, mQ-vesinäytteiden ja tarvittaessa standardisuoran reslope-toiminnon avulla. Mittaus suoritettiin kahtena rinnakkaisena. Kaikki käytetyt astiat pestiin 2 % HNO₃:lla astioiden pintoihin mahdollisesti jääneen vanadiinin irrottamiseksi.

Tulosten tilastollinen merkitsevyys testattiin eri näytesyvyyksien ja eri käsittelyjen välillä IBM SPSS Statistics –tilasto-ohjelman (versio 20) yksisuuntaisella varianssianalyysillä. Merkitsevyystasoksi valittiin $p < 0,05$.

4 Tulokset

4.1 Inkubointikoe

4.1.1 Vanadiinin semitotaalipitoisuus

Inkubointikokeen pintamaan vanadiinin taustapitoisuudeksi (lisäystaso 0 mg V kg⁻¹) saatiin *aqua regia* –hajotuksella 13,1-13,9 mg V kg⁻¹ ja pohjamaan 10,5-12,6 mg V kg⁻¹ (taulukko 6, s. 31). Pintamaassa taustapitoisuus oli tilastollisesti merkitsevästi suurempi kuin pohjamaassa ($p < 0,05$). Sen sijaan vanadyylisulfaatilla käsiteltyjen pinta- ja pohjamaanäytteiden semitotaalipitoisuuksissa ei ollut eroa millään lisäystasolla. Myöskään pH-tasojen välillä pitoisuuksissa ei ollut eroja. Lisätystä vanadyylisulfaatista uutui pintamaassa keskimäärin 83 % ja pohjamaassa 78 %, kun tuloksissa on otettu huomioon maan luontainen vanadiinipitoisuus. Merkille pantavaa oli, että mitattu semitotaalipitoisuus oli selvästi pienempi kuin lisätty määrä kaikilla vanadiinin lisäystasoilla. Keskihajonnat olivat myös hyvin suuria, mikä osoittaa analyysimenetelmän olevan epätarkka suurissa pitoisuuksissa. Pintamaan omassa pH:ssa (5,2) puuttui lisäystaso 500 mg V kg⁻¹.

Taulukko 6. Inkubointikokeen pinta- ja pohjamaan semitotaalipitoisuudet (mg V kg^{-1}) eri vanadyylisulfaatin lisäystasoilla ja pH-tasoilla ($n=3$) sekä keskimääräiset saannot eri lisäystasoilla. Eri lisäystasoilla saadut pitoisuudet, joissa on sama iso kirjain, ja eri pH-tasoilla saadut pitoisuudet, joissa on sama pieni kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ($p > 0,05$).

Lisäystaso mg V kg^{-1}	Pintamaa			Keskimääräinen saanto eri lisäystasoille
	pH 4,5	pH 5,2	pH 6,7	
0	$13,9 \pm 0,3^{\text{Cab}}$	$13,1 \pm 0,3^{\text{Ba}}$	$13,7 \pm 1,3^{\text{Ea}}$	
50	$42,8 \pm 4,9^{\text{Ca}}$	$38,9 \pm 4,2^{\text{Bab}}$	$39,1 \pm 2,3^{\text{Dab}}$	81 %
100	$82,7 \pm 5,7^{\text{Ca}}$	$85,2 \pm 10,1^{\text{Ba}}$	$72,2 \pm 2,9^{\text{Ca}}$	81 %
500	$429,5 \pm 41,4^{\text{Ba}}$		$391,1 \pm 19,9^{\text{Ba}}$	82 %
1500	$1398,8 \pm 139,6^{\text{Aa}}$	$1383,8 \pm 124,8^{\text{Aa}}$	$1194,3 \pm 18,6^{\text{Aa}}$	88 %

Lisäystaso mg V kg^{-1}	Pohjamaa			Keskimääräinen saanto eri lisäystasoille
	pH 4,6	pH 5,1	pH 5,7	
0	$12,6 \pm 1,9^{\text{Cab}}$	$10,7 \pm 0,5^{\text{Cb}}$	$10,5 \pm 0,6^{\text{Bb}}$	
50	$40,9 \pm 2,0^{\text{BCab}}$	$32,8 \pm 7,9^{\text{BCab}}$	$28,9 \pm 8,2^{\text{Bb}}$	68 %
100	$84,0 \pm 9,7^{\text{Ba}}$	$74,0 \pm 5,3^{\text{Ba}}$	$83,6 \pm 12,7^{\text{Ba}}$	81 %
500	$459,4 \pm 37,4^{\text{Aa}}$	$398,3 \pm 36,6^{\text{Aa}}$	$416,3 \pm 76,5^{\text{Aa}}$	85 %

4.1.2 Vanadiinin jakautuminen eri fraktioihin

Taustapitoisuudet eri fraktioissa

Inkubointikokeessa käytettyjen maanäytteiden vanadiinin keskimääräiset taustapitoisuudet peräkkäisellä uutolla olivat pintamaassa $3,1 \text{ mg V kg}^{-1}$ ja pohjamaassa $0,8 \text{ mg V kg}^{-1}$. Pitoisuudet olivat niin pienet, ettei niitä vähennetty lisätyllä vanadiinilla saaduista tuloksista. Sekä pinta- että pohjamaassa luontainen vanadiini jakautui eri fraktioiden kesken hyvin samalla tavalla (taulukko 7, s. 32). Pitoisuudet olivat selvästi suurempia NaOH- ja H_2SO_4 -uutoissa kuin KCl- ja fosfaattipuskuriuutoissa, joissa ne jäivät hyvin pieniksi. Maan pH:sta riippumatta pintamaassa NaOH- ja H_2SO_4 -liukoisten fraktioiden pitoisuudet olivat korkeammat kuin pohjamaassa ($p < 0,05$; liite 6). Natriumhydroksidi uutti vanadiinia matalassa pH:ssa (pintamaa pH 4,9 ja pohjamaa pH 5,1) hieman enemmän kuin korkeassa pH:ssa (pintamaa pH 6,4 ja pohjamaa pH 6,5) ($p < 0,05$). Fosfaattipuskuri sen sijaan uutti vanadiinia pintamaasta pH:ssa 6,4 enemmän kuin pH:ssa 4,9 ($p < 0,05$), mutta pohjamaassa vastaavaa eroa ei havaittu. Peräkkäisillä uutoilla saatu taustapitoisuus oli pintamaassa hieman yli 20 % (kuva 4, s. 36) ja pohjamaassa alle 10 % (kuva 5, s. 36) vanadiinin semitotaalipitoisuudesta.

Taulukko 7. Inkubointikokeen pinta- ja pohjamaan vanadiinin taustapitoisuudet (mg V kg^{-1}) eri pH-tasoilla peräkkäisillä KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H_2SO_4 -uutoilla sekä tulosten keskihajonta ($n=3$). Eri pH-tasoilla saadut pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ($p > 0,05$).

Lisäystaso 0 mg V kg^{-1}		0,25 M KCl	0,1 M fosfaatti- puskuri	0,1 M NaOH	0,25 M H_2SO_4	Σ
Pintamaa	pH 4,9	$0,07 \pm 0,06^a$	$0,05 \pm 0,01^b$	$1,62 \pm 0,01^a$	$1,39 \pm 0,13^a$	3,12
	pH 5,4	$0,06 \pm 0,06^a$	$0,05 \pm 0,01^b$	$1,60 \pm 0,03^a$	$1,31 \pm 0,07^a$	3,02
	pH 6,4	$0,06 \pm 0,06^a$	$0,07 \pm 0,01^a$	$1,38 \pm 0,04^b$	$1,58 \pm 0,25^a$	3,09
Pohjamaa	pH 5,1	$0,05 \pm 0,08^a$	$0,03 \pm 0,01^{bc}$	$0,42 \pm 0,01^c$	$0,41 \pm 0,08^b$	0,92
	pH 5,8	$0,06 \pm 0,09^a$	$0,06 \pm 0,02^{bc}$	$0,37 \pm 0,06^{cd}$	$0,40 \pm 0,11^b$	0,88
	pH 6,5	$0,05 \pm 0,10^a$	$0,04 \pm 0,01^c$	$0,29 \pm 0,04^d$	$0,34 \pm 0,05^b$	0,72

Lisätyn vanadiinin uuttuminen

Lisäystaso 50 mg V kg^{-1}

Vanadyylisulfaatin lisäys pyrki hieman laskemaan sekä pinta- että pohjamaan pH:ta matalalla ja keskimmaisella pH-tasolla. Lisäystasolla 50 mg V kg^{-1} vanadiinia uuttui eri fraktiot yhteenlaskettuna $33,6\text{--}40,0 \text{ mg V kg}^{-1}$ (taulukko 8, s. 33). Fraktioiden summana laskettu keskimääräinen saanto oli pintamaassa 79 % ja pohjamaassa 71 % lisätystä vanadyylisulfaatista, kun maan taustapitoisuus on huomioitu. Vastaavat saannot semitotaalipitoisuudesta laskettuna olivat pintamaassa 97 % (kuva 4, s. 36) ja pohjamaassa 103 % (kuva 5, s. 36). Pohjamaassa pH:ssa 5,2 ja 6,5 fraktioiden yhteenlasketut pitoisuudet ylittivät semitotaalipitoisuuden, minkä vuoksi residuaali jäi negatiiviseksi.

Pintamaassa NaOH-uuttoinen fraktio oli selvästi vallitseva, muissa fraktioissa pitoisuudet jäivät huomattavasti pienemmiksi. Maan pH:n noustessa KCl- ja fosfaattiuuttoiset fraktiot pyrkivät kasvamaan, mutta NaOH-uuttoinen pienemään. Pohjamaassa NaOH-uuttoisen fraktion osuus oli suurin, mutta myös fosfaattipuskuri uutti melko paljon vanadiinia. Pohjamaassa pH:n nousu edisti vanadiinin uuttumista fosfaattipuskurilla ($p = 0,025$), mutta pienensi NaOH-uuttoista fraktiota ($p = 0,007$). Rikkihappouuttoisen vanadiinin pitoisuudet eivät eronneet eri pH-tasoilla kummassakaan maanäytteessä.

Nähtävissä oli trendi, että KCl:lla ja fosfaattipuskurilla uuttuneen vanadiinin pitoisuudet ja suhteelliset osuudet fraktioituneesta vanadiinista olivat kaikilla pH-tasoilla pintamaassa pienempiä kuin pohjamaassa. NaOH-uuttoisen fraktion osalta tilanne oli päinvastainen kuten myös H_2SO_4 -uuttoisen fraktion osalta lukuun ottamatta keskimmäistä pH-tasoa ($p < 0,05$).

Taulukko 8. VOSO₄-lisäyстasolla 50 mg V kg⁻¹ pinta- ja pohjamaasta peräkkäisillä KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H₂SO₄-uutoilla saadut vanadiinipitoisuudet (mg V kg⁻¹) eri pH-tasoilla sekä tulosten keskihajonta (n=3). Eri pH-tasoilla saadut pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (p > 0,05).

Lisäyстaso 50 mg V kg ⁻¹		0,25 M KCl	0,1 M fosfaatti- puskuri	0,1 M NaOH	0,25 M H ₂ SO ₄	Σ
Pintamaa	pH 4,8	1,00 ± 0,11 ^c	3,93 ± 0,09 ^e	32,35 ± 1,00 ^a	2,68 ± 0,69 ^a	40,0
	pH 5,2	1,10 ± 0,07 ^c	5,14 ± 0,50 ^d	29,19 ± 0,59 ^a	3,06 ± 0,63 ^a	38,5
	pH 6,4	1,68 ± 0,16 ^b	7,10 ± 0,43 ^c	26,62 ± 1,69 ^b	3,75 ± 0,61 ^a	39,2
Pohjamaa	pH 4,6	2,19 ± 0,28 ^a	9,23 ± 0,49 ^b	22,02 ± 2,21 ^c	2,31 ± 0,44 ^b	35,8
	pH 5,2	2,42 ± 0,42 ^a	10,93 ± 0,60 ^{ab}	20,29 ± 1,13 ^c	2,78 ± 1,13 ^{ab}	36,4
	pH 6,5	2,83 ± 0,29 ^a	12,07 ± 1,41 ^a	15,79 ± 1,14 ^d	2,88 ± 0,73 ^b	33,6

Lisäyстaso 100 mg V kg⁻¹

Kun vanadyylisulfaatin lisäyс nostettiin tasolle 100 mg V kg⁻¹, sekä pinta- että pohjamaan pH:t laskivat säännönmukaisesti kaikilla tasoilla (taulukko 9). Molemmissa maissa NaOH-uuttoisen fraktion osuus oli yhä kaikkein suurin ja fosfaattipuskuriuuttoisen fraktion osuus toiseksi suurin. Lisätyn vanadiinin saannot olivat pintamaassa 78-82 mg V kg⁻¹ ja pohjamaassa 68-74 mg V kg⁻¹, kun vanadiinin taustapitoisuus maassa on otettu huomioon. Keskimääräiset saannot semitotaalipitoisuudesta olivat 100 % (kuva 4, s. 36) ja 88 % (kuva 5, s. 36).

Taulukko 9. VOSO₄-lisäyстasolla 100 mg V kg⁻¹ pinta- ja pohjamaasta peräkkäisillä KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H₂SO₄-uutoilla saadut vanadiinipitoisuudet (mg V kg⁻¹) eri pH-tasoilla sekä tulosten keskihajonta (n=3). Eri pH-tasoilla saadut pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (p > 0,05).

Lisäyстaso 100 mg V kg ⁻¹		0,25 M KCl	0,1 M fosfaatti- puskuri	0,1 M NaOH	0,25 M H ₂ SO ₄	Σ
Pintamaa	pH 4,7	2,60 ± 0,17 ^c	10,20 ± 0,53 ^d	63,94 ± 2,77 ^a	5,19 ± 1,27 ^a	81,9
	pH 5,1	3,32 ± 0,36 ^{bc}	13,00 ± 0,39 ^{cd}	56,51 ± 1,43 ^b	5,55 ± 1,50 ^a	78,4
	pH 6,3	3,96 ± 0,08 ^b	18,05 ± 1,30 ^c	51,57 ± 1,34 ^b	6,61 ± 2,07 ^a	80,2
Pohjamaa	pH 4,6	5,72 ± 0,74 ^a	18,86 ± 3,49 ^b	43,82 ± 3,16 ^c	5,05 ± 2,81 ^a	73,5
	pH 5,0	6,14 ± 0,38 ^a	24,03 ± 2,41 ^{ab}	33,64 ± 1,37 ^d	4,43 ± 1,43 ^a	68,2
	pH 5,5	6,51 ± 0,68 ^a	26,27 ± 3,06 ^a	34,15 ± 1,56 ^d	4,78 ± 1,29 ^a	71,7

Pinta- ja pohjamaassa pH:n nosto pyrki edistämään vanadiinin uuttumista fosfaattipuskurilla ($p < 0,05$; liite 7), mutta KCl-fraktiossa sama vaikutus näkyi vain pintamaassa. Sen sijaan NaOH-fraktion kohdalla pH:n nosto pienensi uuttuneen vanadiinin määrää molemmissa maissa ($p < 0,05$). Erot pinta- ja pohjamaiden välillä KCl-, fosfaattipuskuri- ja NaOH-utolla olivat saman suuntaiset kuin lisäyستasolla 50 mg V kg^{-1} . Näytteiden H_2SO_4 -uuttoisessa fraktiossa ei ollut eroja pH-tasojen välillä ($p > 0,05$). Pohjamaan pH jäi erityisen alhaiseksi (5,5) alunperin korkealla pH-tasolla (6,5).

Lisäyستaso 500 mg V kg^{-1}

Vanadyylisulfaatin lisäyستasolla 500 mg V kg^{-1} nosti pintamaan pH:ta näytteissä, joiden pH oli säädetty korkeaksi (taulukko 10). Kun pH oli alunperin matala, vanadiinilisäyستas puolestaan happamoitti maata edelleen. Pintamaan osalta maan omaa pH-tasoa edustava näyte puuttui. Pohjamaassa pH aleni kaikissa näytteissä kaikilla vanadyylin lisäyستasoilla. Saanto oli pintamaanäytteissä 98-101 %, mutta pohjamaanäytteissä paljon pienempi (79-84 %), kun vanadiinin taustapitoisuus maassa on huomioitu tuloksissa. Merkille pantavaa oli, että pintamaassa saanto oli keskimäärin 121 % semitotaalipitoisuudesta ja pohjamaassa 96 % (kuvat 4 ja 5, s. 36). Pintamaassa molemmilla pH-tasoilla ja pohjamaassa pH:ssa 4,4 fraktioiden yhteenlasketut pitoisuudet ylittivät semitotaalipitoisuuden, minkä vuoksi residuaali jäi negatiiviseksi.

Taulukko 10. VOSO_4 -lisäyستasolla 500 mg V kg^{-1} pinta- ja pohjamaasta peräkkäisillä KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H_2SO_4 -uutoilla saadut vanadiinipitoisuudet (mg V kg^{-1}) eri pH-tasoilla sekä tulosten keskihajonta ($n=3$). Eri pH-tasoilla saadut pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ($p > 0,05$).

Lisäyستaso 500 mg V kg^{-1}		0,25 M KCl	0,1 M fosfaatti- puskuri	0,1 M NaOH	0,25 M H_2SO_4	Σ
Pintamaa	pH 4,3	$33,37 \pm 0,54^b$	$61,13 \pm 2,06^c$	$383,24 \pm 3,12^a$	$26,11 \pm 3,25^a$	503,9
	pH 6,7	$44,17 \pm 0,75^b$	$129,12 \pm 4,15^a$	$292,49 \pm 6,73^b$	$25,39 \pm 3,82^a$	491,17
Pohjamaa	pH 4,0	$66,95 \pm 14,45^a$	$99,63 \pm 9,76^b$	$234,71 \pm 29,82^c$	$13,38 \pm 4,39^b$	414,7
	pH 4,4	$78,36 \pm 9,92^a$	$94,96 \pm 4,43^b$	$227,82 \pm 11,79^c$	$16,27 \pm 4,36^b$	417,4
	pH 4,6	$77,72 \pm 5,70^a$	$91,85 \pm 12,14^b$	$210,14 \pm 24,32^c$	$15,97 \pm 1,62^b$	395,7

Kaikissa näytteissä NaOH:lla uuttuneen vanadiinin osuus oli edelleen suurin. Tällä vanadyylisulfaatin lisäyستasolla KCl:lla uuttuneen vanadiinin osuus alkoi kasvaa erittäin merkittävästi. Fosfaattipuskurilla

uuttuvan fraktion kohdalla oli nähtävissä selvä ero pinta- ja pohjamaan välillä. Kun pH nousi pintamaassa, sen suhteellinen osuus kasvoi ($p = 0,000$) samalla kun NaOH-uuttoisen osuus pieneni ($p = 0,001$). Pohjamaassa fosfaattiuuttoisen vanadiinin suhteellinen osuus sen sijaan pieneni edelliseen lisäystasoon verrattuna (100 mg V kg^{-1}), mutta muutos ei näkynyt NaOH-uuttoisessa vanadiinissa. Lisäystasolla 500 mg V kg^{-1} oli myös havaittavissa, että pintamaassa H_2SO_4 -uuttoisen vanadiinin pitoisuudet olivat selvästi korkeammat kuin pohjamaassa ($p < 0,05$).

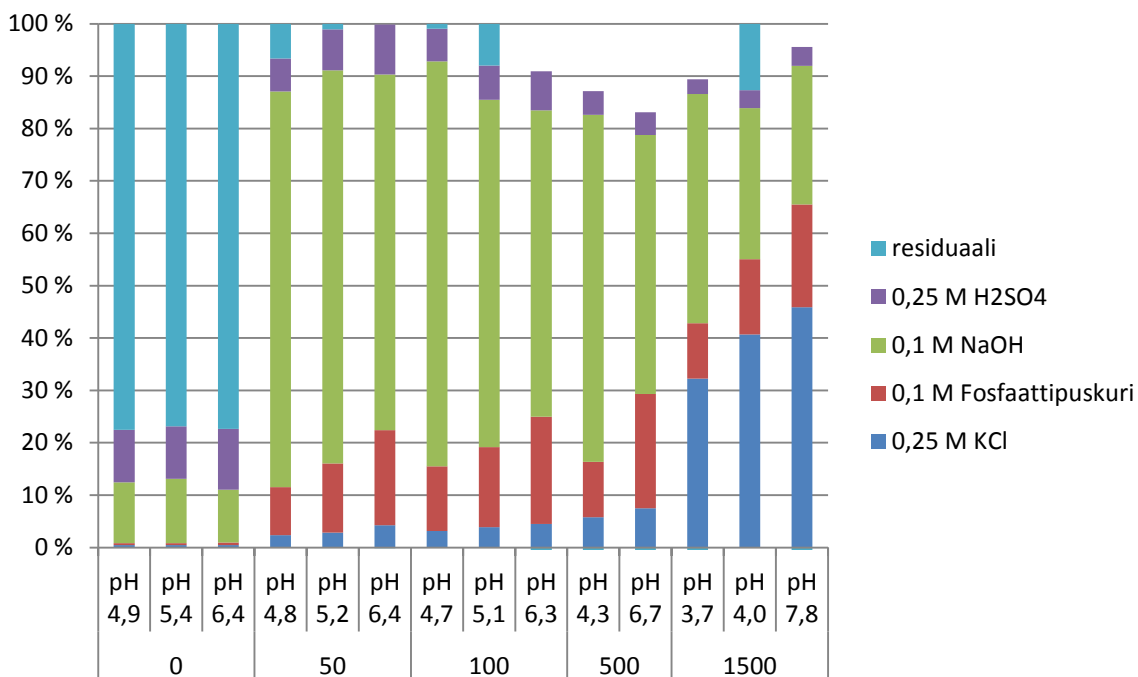
Lisäystaso $1500 \text{ mg V kg}^{-1}$

Vanadyylisulfaatin ylisuuret lisäykset ($1500 \text{ mg V kg}^{-1}$) tehtiin vain pintamaalle. Sen aiheuttamat muutokset olivat erittäin merkittävät. Näytteissä, joiden pH oli alunperin 4,5-5,2, ylisuuri lisäys laski pH:n tasolle 3,7-4,0. Sen sijaan näytteissä, joiden pH oli säädetty lähelle neutraalia, pH nousi huomattavan korkeaksi: esimerkiksi lähtötasolta 6,4 peräti pH-tasolle 7,8 (taulukko 11). Tämä aiheutti suurta epävarmuutta tuloksiin. Fraktioiden summana lasketut saannot vaihtelivat välillä $1204\text{-}1583 \text{ mg V kg}^{-1}$ ja olivat 80-106 % lisäystä pitoisuudesta, kun vanadiinin taustapitoisuus on huomioitu. Näytteissä, joiden pH:t olivat 3,7 ja 7,8 residuaalit jäivät negatiivisiksi (kuva 4, s. 36) ja kaikkien pH-tasojen keskimääräinen saanto semitotaalipitoisuudesta 101 %.

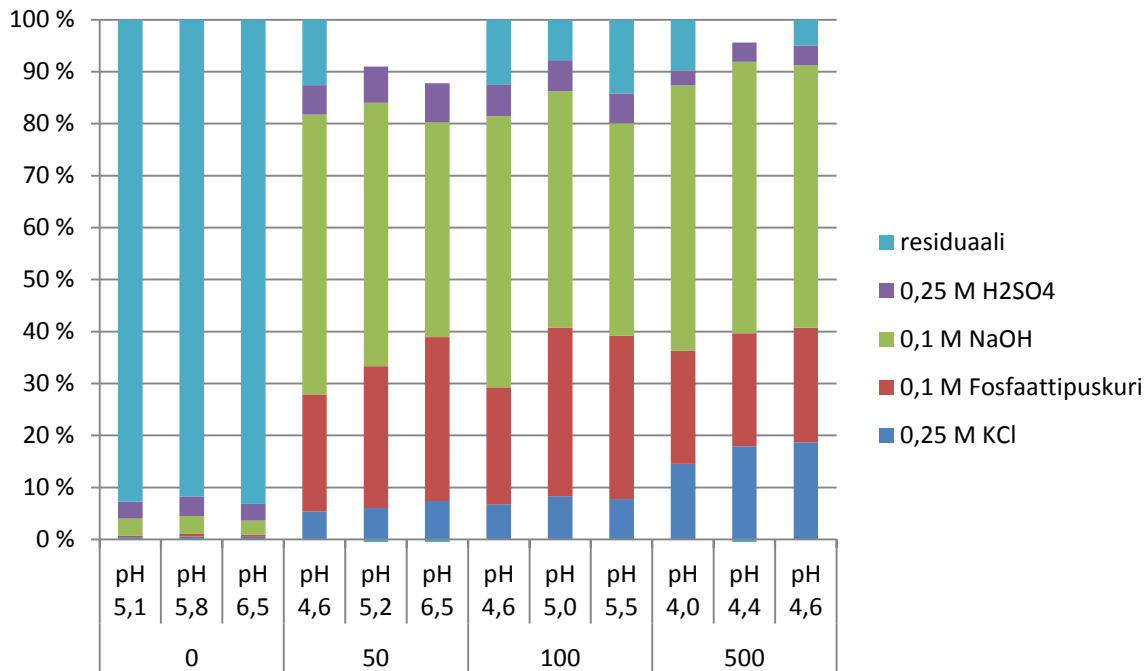
Taulukko 11. VOSO_4 -lisäystasolla $1500 \text{ mg V kg}^{-1}$ pinta- ja pohjamaasta peräkkäisillä KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H_2SO_4 -uutoilla saadut vanadiinipitoisuudet (mg V kg^{-1}) eri pH-tasoilla sekä tulosten keskihajonta ($n=3$). Eri pH-tasoilla saadut pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ($p > 0,05$).

Lisäystaso 1500 mg V		0,25 M KCl	0,1 M fosfaatti- puskuri	0,1 M NaOH	0,25 M H_2SO_4	Σ
	pH 3,7	$561,78 \pm 215,97^a$	$199,03 \pm 10,36^b$	$397,25 \pm 69,22^b$	$45,73 \pm 4,10^a$	1203,8
Pintamaa	pH 4,0	$570,84 \pm 147,74^a$	$188,01 \pm 3,17^b$	$775,52 \pm 3,44^a$	$48,35 \pm 8,77^a$	1582,7
	pH 7,8	$599,47 \pm 204,59^a$	$256,37 \pm 14,09^a$	$345,02 \pm 68,56^b$	$45,99 \pm 4,78^a$	1246,9

Ylisuurta vanadyylilisäystä käytettäessä KCl-uuttoisen fraktion suhteellinen osuus kasvoi ratkaisevasti pienempiin lisäystasoihin verrattuna ja oli pH:ssa 3,7 ja 7,8 jopa suurempi kuin NaOH-uuttoisen osuus. KCl-fraktiossa oli kuitenkin hyvin suurta hajontaa. Vanadiinin uuttuminen fosfaattipuskurilla näytti edistyvän korkeassa pH:ssa ja NaOH:lla pH:ssa 4,0 ($p < 0,05$; liite 8). Rikkihappouuttoisessa fraktiossa ei ollut eroja eri pH-tasojen välillä. Luotettavimman kuvan antoi pH 4,0.



Kuva 4. KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H₂SO₄-uuttoisen vanadiinin suhteelliset osuudet (%) pintamaassa eri VOSO₄-lisäystasoilla ja pH-tasoilla.



Kuva 5. KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H₂SO₄-uuttoisen vanadiinin suhteelliset osuudet (%) pohjamaassa eri VOSO₄-lisäystasoilla ja pH-tasoilla.

4.2 In situ –tutkimus

4.2.1 Semitotaalivanadiini peltomaan pinta- ja pohjakerroksessa

Kenttäkokeen vertailulohkon maan vanadiinin *aqua regia* –uutolla saadut semikokonaispitoisuudet olivat n. 40 mg kg⁻¹ kaikilla näytesyvyyksillä (taulukko 12). Lohkolla, jolla oli käytetty teräskuonaa 9 tn ha⁻¹, vanadiinipitoisuus muokkauskerroksessa (0-25 cm) oli yli kaksinkertaistunut (p = 0,026) ja heti sen alapuolella (20-25 cm) lähes nelinkertaistunut (p = 0,003). Pohjamaassa (25-40 cm) kuonakalkitun ja kalkitseemattoman lohkon maan vanadiinipitoisuudet eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (p > 0,05; liite 9). Hajonnat olivat suuret erityisesti kuonakalkitus pinta- ja pohjamaassa.

Taulukko 12. Vanadiinin semitotaalipitoisuudet (mg V kg⁻¹) kolmella eri kuonakäsittelyllä (0 ja 9 tn ha⁻¹) eri näytesyvyyksillä (0-20 cm, 20-25 cm ja 25-40 cm) sekä tulosten keskihajonta (n=3). Pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (p > 0,05).

näytesyvyys	kalkitseematon lohko (kuonaa 0 tn ha ⁻¹)	kuonakalkittu lohko (kuonaa 9 tn ha ⁻¹)
0-20 cm	40,3 ± 12,8 ^c	90,5 ± 21,6 ^b
20-25 cm	40,0 ± 12,7 ^c	151,1 ± 26,8 ^a
25-40 cm	40,7 ± 6,0 ^c	44,3 ± 15,9 ^{bc}

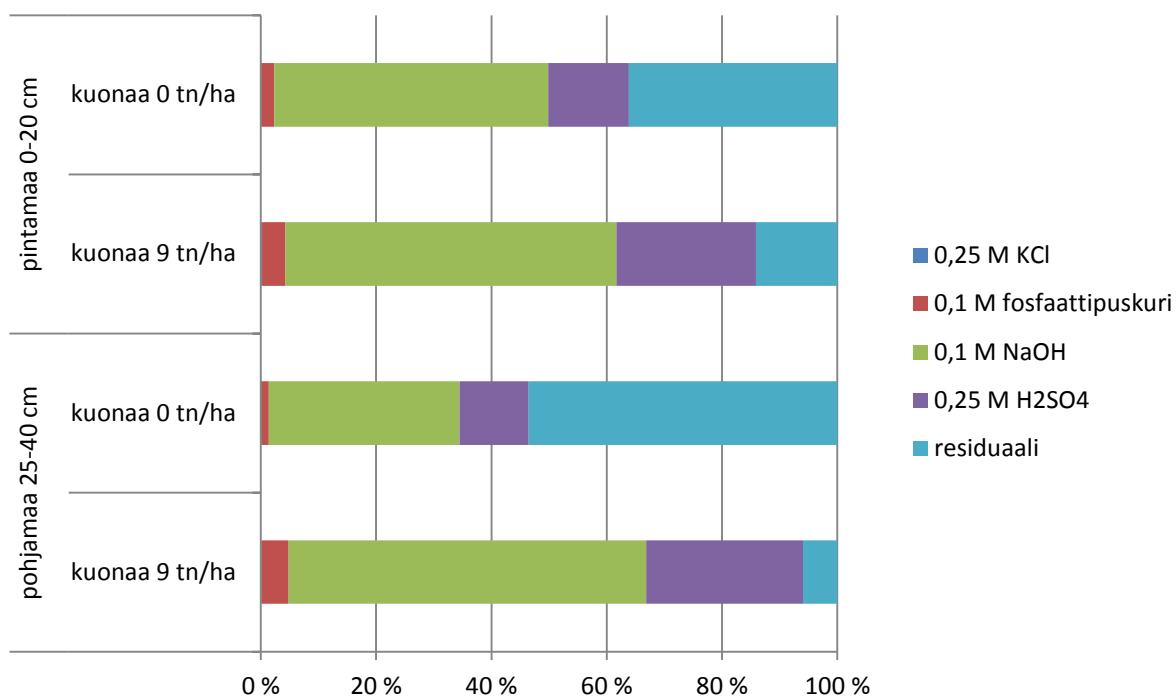
4.2.2 Vanadiinin jakautuminen eri fraktioihin peltomaanäytteissä

Vanadiinin fraktiojakauma peltomaassa määritettiin vain muokkauskerroksesta (0-20 cm) ja pohjamaasta syvyydeltä 25-40 cm. Fraktioiden summat vaihtelivat välillä 19-78 mg V kg⁻¹ (taulukko 13, s. 38) ja vastasivat pinta- ja pohjamaassa keskimäärin 82 % ja pohjamaassa 61 % vanadiinin kokonaispitoisuudesta (kuva 6, s. 38). Residuaalin osuus oli pienempi kuonakalkitus maassa. Kaikkien näytteiden kohdalla NaOH-liukoisen fraktion osuus oli muita fraktioita selvästi suurempi. Kaliumkloridilla uutuneen vanadiinin pitoisuudet jäivät alle määritysrajan (MDL 0,005 mg l⁻¹), eikä tuloksia voitu verrata tilastollisesti keskenään.

Pinta- ja pohjamaassa kuonakalkitun lohkon vanadiinipitoisuudet olivat kaikkien fraktioiden kohdalla suuremmat kuin kalkitseemattomalla lohkolla (p < 0,05; liite 10). Pohjamaassa vastaava ero näkyi vain fosfaattipuskuriuutolla. Kaikkien fraktioiden suhteelliset osuudet kokonaisvanadiinista olivat odotetusti suuremmat kuonakalkitus maassa (kuva 6, s. 38). Pinta- ja pohjamaan välillä ei ollut eroja uutuneissa määrissä.

Taulukko 13. Pinta- ja pohjamaan vanadiinipitoisuudet (mg V kg^{-1}) kalkitsemattomalla (0 tn ha^{-1}) ja kuonakalkitulla (9 tn ha^{-1}) lohkolla peräkkäisillä KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H_2SO_4 -uutoilla sekä tulosten keskihajonta ($n=3$). Pitoisuudet, joissa on sama kirjain, eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan ($p > 0,05$).

	kuonaa	0,25 M KCl	0,1 M fosfaattipuskuri	0,1 M NaOH	0,25 M H_2SO_4	Σ
Pintamaa	0 tn ha^{-1}	$0,00 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,10^b$	$19,16 \pm 0,42^b$	$5,64 \pm 0,81^b$	25,73
0-20 cm	9 tn ha^{-1}	$0,19 \pm 0,07$	$3,67 \pm 0,20^a$	$51,95 \pm 1,10^a$	$21,88 \pm 2,09^a$	77,69
Pohjamaa	0 tn ha^{-1}	$0,00 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,20^b$	$13,47 \pm 1,03^b$	$4,89 \pm 0,35^b$	18,93
25-40 cm	9 tn ha^{-1}	$0,04 \pm 0,02$	$2,09 \pm 0,26^a$	$27,46 \pm 4,32^{ab}$	$12,06 \pm 7,12^{ab}$	41,65



Kuva 6. KCl-, fosfaattipuskuri-, NaOH- ja H_2SO_4 -uuttoisen vanadiinin suhteelliset osuudet (%) kuonakalkitussa ja kalkitsemattomassa pinta- ja pohjamaassa.

5 Tulosten tarkastelu

5.1 Menetelmien soveltuvuus

Käytetyissä koejärjestelyissä tuli ilmi selviä rajoituksia eikä vanadaatille kehitetty menetelmä välttämättä sopinut vanadyylille. Ensinnäkin inkubointikokeessa vanadiinin eri lisäystasoilla säädetyt pH-tasot eivät pysyneet muuttumattomina, vaan lisätty vanadyylisulfaatti pyrki yleensä laskemaan pH:ta (taulukko 5, s. 27). Tämä voi johtua vanadyylin adsorptiosta Fe- ja Al-oksidiin pinnoille, jolloin protoneja vapautuu (kaava 1, s. 14). Pintamaassa, jossa pH oli alun perin korkea, pH pyrki kuitenkin edelleen nousemaan suurilla lisäystasoilla (500 ja 1500 mg kg⁻¹). Tämä voi puolestaan johtua vanadyylin hapettumisesta osittain vanadaatiksi, jolla on erilainen pidättymismekanismi. Sen sitoutuessa ligandinvaihdolla alumiinin ja raudan hydratoituneiden oksidiin pinnoille vapautuu korkeassa pH:ssa hydroksidi-ryhmiä (kaava 4, s. 14).

Fraktiointianalyysin osalta huomattiin, että se muuttui sitä epävarmemmaksi mitä suuremmat vanadyylisulfaatin lisäykset olivat. Suurimmalla lisäystasolla hajonta oli hyvin suurta erityisesti helppoliukoisien fraktioiden osalta (taulukko 11, s. 35). Inkubointikokeen pintamaassa vanadiinin saannot vanadyylisulfaatin lisäystasoilla 0-100 mg kg⁻¹ olivat *aqua regia* -uutolla suuremmat kuin peräkkäisellä uutomenetelmällä, koska kuningasvesi uutti maasta myös mineraalista vanadiinia. Suurilla lisäyksillä (500 ja 1500 mg kg⁻¹) tilanne puolestaan oli päinvastoin (kuva 4, s. 36). Tulos viittaa siihen, että *aqua regia* -uuton kapasiteetti loppui kun vanadiinin määrä maassa kasvoi. On myös mahdollista, että hyvin suurissa pitoisuuksissa ja erityisesti happamissa oloissa vanadaattia on voinut polymerisoitua suurimolekyylisiksi yhdisteiksi (Griffith & Lesniak, 1969), jotka liukenevat huonosti käytettyihin uuttoliuoksiin. Lisäksi pohjamaan saannot olivat aina pienempiä kuin pintamaassa, mikä voi myös johtua joidenkin fraktiointiliuosten uuttokapasiteetin loppumisesta. Fraktioiden nimitykset ovat siis vain suuntaa antavia.

Peräkkäisten uuttojen menetelmä näytti soveltuvan in situ -tutkimukseen vanadiinin osalta melko hyvin, koska vanadiinin lisäyset olivat maltilliset. Helppoliukoisien vanadiinin pitoisuudet jäivät alle määritysrajojen. Maan potentiaalisesti liukoisien (fosfaattiuuttoisen), orgaaniseen ainekseen sitoutuneen (NaOH-uuttoisen) ja mineraalisen (H₂SO₄-uuttoisen) vanadiinin pitoisuudet kuitenkin saatiin määritettyä. Näin ollen menetelmä toimi, kun vanadiinin pitoisuudet olivat pieniä.

Kontrollimaan (Montana Soil II) semitotaalipitoisuudet sekä inkubointi- että peltokokeessa käytetyillä näytteillä olivat huomattavasti pienemmät (55,2 ja 49,2 mg V kg⁻¹) kuin valmistajan ilmoittama pitoisuus 80,7 mg V kg⁻¹ (NIST, 2002). Tämä johtuu luultavimmin eroista määritysmenetelmien välillä. Kontrollimaan valmistaja oli määrittänyt vanadiinipitoisuuden XRF-röntgensädetekniikalla, jolla saadaan suurempia pitoisuuksia kuin *aqua regia* -uutolla. Kuningasvesi ei hajota maan

silikaattimineraaleja eikä kaikkia orgaanisen aineksen humusaineita (Baghdady & Sippola, 1983), jolloin inerttiä vanadiinia jää uuttumatta. Näin ollen inkubointi- ja peltokokeessa käytettyjen maanäytteiden todelliset vanadiinin totaalipitoisuudet olivat todennäköisesti mitattua suurempia. Tällä ei kuitenkaan ole merkitystä maan biologisesti käyttökelpoisen ja potentiaalisesti reaktiivisen vanadiinin käyttäytymistä tarkasteltaessa. Inkubointi- ja peltokokeessa käytettyjen kontrollinäytteiden vanadiinipitoisuudet olivat keskenään samaa suuruusluokkaa, joten tässä työssä kontrollimaille saatua tulosta voidaan pitää luotettavana.

5.2 Orgaanisen aineksen ja pH:n vaikutus vanadiinin (+IV) reaktioihin eri vanadiinipitoisuuksissa

Inkubointikokeessa käytetyn maan luontainen vanadiini oli pääosin orgaaniseen ainekseen pidättyneenä sekä laimeaan happoon liukenevassa mineraalisessa muodossa. Pintamaassa pitoisuus oli suurempi kuin pohjamaassa, mikä johtui ilmaperäisestä kuormituksesta tai mahdollisesti pellolla käytetyistä, vanadiinia sisältäneistä lannoite- ja kalkitusvalmisteista. Pitoisuudet olivat kuitenkin pienet verrattuna keskimääräisiin suomalaisille viljelymaille tyypillisiin vanadiinipitoisuuksiin, joita Mäkelä-Kurtti ym. (2007a) ovat raportoineet.

Lisätyn vanadyyllin oletettiin sitoutuvan pääasiassa orgaaniseen ainekseen ja jossain määrin Fe- ja Al-oksidiin pinnoille. Tulosten tarkastelussa päähuomio kiinnitettiin maan luontaiseen vanadiiniin ja käytännössä mahdollisiin lisäyksiin (50-100 mg kg⁻¹). Ylisuuret lisäykset (500-1500 mg kg⁻¹) jätettiin vähemmälle huomiolle uuttomenetelmien epävarmuuden ja mahdollisten sekundäärireaktioiden, kuten vanadaatin polymerisaation takia. Ne kuvaavat lähinnä teollisuuden jätekasoihin vallitsevaa tilannetta.

Koejäsenten pH-säädöt vaikuttivat pidätymispaikkojen kemiaan. Esimerkiksi humuksen liukoisuus kasvoi pH:n noustessa (taulukko 2, s. 24). Näin ollen pintamaassa korkeassa pH:ssa orgaaniseen ainekseen pidättyneenä (NaOH-uuttoista) vanadyyliä uuttui todennäköisesti helppoliukoisia varoja edustaviin fraktioihin (taulukot 8 ja 9, s. 33). Oletusta tukee se, että vähän orgaanista ainesta sisältävässä pohjamaassa ei nähty yhtä selkeää trendiä, jossa NaOH-uuttoisen vanadiinin pitoisuus pieneni pH:n noustessa ja samalla KCl-uuttoisen vanadiinin pitoisuus nousi. Tämän johtuu todennäköisesti siitä, että orgaanisen aineksen pitoisuus pohjamaassa oli huomattavasti pienempi kuin pintamaassa (taulukko 2, s. 24). Spesifisesti oksidipinnoille pidättyneeksi oletetun (fosfaattipuskuriuuttoisen) vanadyyllin pitoisuus puolestaan näytti kasvavan pH:n noustessa sekä pinta- että pohjamaassa. Tulos viittaa siihen, että oksidipintojen varaus muuttuu negatiivisempaan suuntaan, jolloin VO²⁺:n pidättyminen tehostuu. Vanadyyllin adsorptio oksidipinnoille on mahdollista

myös alhaisessa pH:ssa elektrostaattista repulsiota vastaan ligandinvaihdon avulla (Wehrli ym. 1990). Lisäksi vanadyyllin hapettuminen vanadaatiksi ja sen pidättyminen oksidipinnoille ligandinvaihdon kautta tuottaa protoneja ja maan pH nousee. Tämä näkyi pintamaassa kaikilla vanadiinin lisäystasoilla fosfaattipuskuriuuttosen vanadiinin pitoisuuden kasvaessa samalla kun pH:n kasvoi (taulukot 8-11, s. 33-35).

Vanadyylilisäyksen noustessa orgaaniseen ainekseen pidättyneen (NaOH-uuttoisen) fraktion suhteellinen osuus pintamaassa näytti pienenevän 100 mg kg⁻¹ lisäyksen jälkeen (kuva 4, s. 36). Tämä johtui todennäköisesti pidätyskapasiteetin täyttymisestä, sillä helppoliukoisen (KCl-uuttoisen) vanadiinin osuus samanaikaisesti kasvoi. Sekä pinta- että pohjamaassa lisäystasoilla 50-500 mg V kg⁻¹ sitoutuminen tapahtui pääosin orgaaniseen ainekseen, mutta helppoliukoisen ja/tai spesifisesti oksidipinnoille pidättyneen vanadiinin *suhteellinen* osuus kasvoi suuremman lisäyksen myötä.

Pohjamaassa NaOH-uuttoisen vanadiinin suhteelliset osuudet eri VOSO₄-lisäystasoilla olivat pienemmät ja fosfaattiuuttoisen vanadiinin osuudet suuremmat kuin pintamaassa. Tämä on sopusoinnussa sen kanssa, että pohjamaan orgaanisen aineksen pitoisuus oli pienempi (taulukko 2, s. 24) ja Fe-oksidiin pitoisuus suurempi (taulukko 4, s. 26), jolloin vanadyyllin pidättyminen oksidipinnoille on todennäköisempää. Vanadiinia jäi pohjamaan myös helppoliukoiseen muotoon enemmän kuin pintamaan luultavasti siksi, että oksidipintojen pidätyskapasiteetti täyttyi nopeammin kuin pintamaassa, jossa suurempi osuus lisäystä vanadiinista pystyi pidättymään orgaaniseen ainekseen. Pohjamaassa oli suurempi rautaoksidipitoisuus, mutta alumiinioksidien pitoisuus pinta- ja pohjamaassa oli yhtä suuri. Näin ollen pinta- ja pohjamaa erosivat selvemmin orgaanisen aineksen kuin oksidien pitoisuuden suhteen.

Pohjamaassa helppoliukoisen vanadiinin suhteellinen osuus kasvoi oletetusti suuremman vanadyylisulfaatin lisäyksen myötä, mutta spesifisesti pidättyneessä ja orgaaniseen ainekseen sitoutuneessa vanadiinissa tämä ei näkynyt. Todennäköisesti pohjamaan hyvin vähäisen orgaanisen aineksen sekä oksidipintojen pidätyskapasiteetti oli jo käytetty eivätkä ne voineet enää pidättää enempää vanadiinia. Selkeimmin tämä oli nähtävissä vanadyylisulfaatin lisäystasolla 1500 mg V kg⁻¹, jossa pintamaan liukoisen vanadiinin osuus kasvoi jyrkästi pienempiin lisäyksiin verrattuna. Tällä lisäystasolla maan pH:lla ei ole ollut juuri vaikutusta eri vanadiinifraktioiden osuuksiin. Koska vanadiinipitoisuus ylitti maan pidätyskapasiteetin, merkittävä määrä vanadiinia jäi maahan helposti biosaatavaan muotoon ja alttiiksi huuhtoutumiselle. Lisäksi on syytä ottaa huomioon, että näytteiden pH laski merkittävästi VOSO₄-lisäyksen kasvaessa. Tällöin vanadiini pysyi paremmin VO²⁺-muodossa. Se pystyy sitoutumaan orgaaniseen ainekseen kuten kupari (Ephraim & Marinsky, 1986), mutta myös spesifisesti oksidipinnoille (kaava 1, s. 14). Tältä osin suurilla lisäystasoilla saadut tulokset tukevat käsitystä oletetuista reaktiomekanismeista, mutta ne eivät ole käytännön kannalta relevantteja.

5.3 Teräskuonalla kalkitsemisen vaikutus peltomaan vanadiinipitoisuuksiin

In situ –tutkimuksessa peltomaan luontaiset vanadiinin totaalipitoisuudet (40 mg kg^{-1}) olivat yhtä suuret kuin keskimäärin suomalaisten viljelymaiden muokkauskerroksessa Mäkelä-Kurton ym. (2007a) tutkimuksessa. Teräskuonakalkitus (9 tn ha^{-1}) nosti maan kokonaisvanadiinipitoisuutta muokkauskerroksessa ja heti sen alapuolella olevassa maakerroksessa (taulukko 12, s. 37), mikä viittaa siihen että vanadiinia on liuenut teräskuonasta. Kuonasta liukeneva vanadiini on todennäköisesti viidenarvoista vanadaattia kuonan korkeasta pH:sta (Mácsik & Jacobsson, 1996) johtuen, mutta vanadaatti voi pelkistyä maassa neljänarvoiseksi vanadyyliksi. Vanadaatti ei pidäty maan orgaaniseen ainekseen ja on siksi vanadyyliä alttiimpi liikkumaan maassa. Vanadaatti ($\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ ja $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$) tosin pidättyy herkästi oksidipinnoille fosfaatin tapaan ligandinvaihdon avulla (Peacock & Sherman, 2004).

Kuonan sisältämää vanadiinia ei ollut kulkeutunut pohjamaahan asti, koska kuonakalkitulla lohkolle pitoisuudet eivät eronneet kalkitsemattoman lohkon pohjamaan pitoisuuksista (taulukko 12, s. 37). Myös Martin ja Kaplan (1998) ovat havainneet vanadiinin kulkeutuvan hyvin heikosti maaprofiilissa alaspäin. Heidän tutkimuksessaan vain 1 % vanadyylisulfaattina lisäystä vanadiinista kulkeutui 15 cm:n pintamaakerroksen alapuolelle 2,5 vuoden aikana. Óvárin ym. (2001) tutkimuksessa öljyvoimalan lähistöllä sijaitsevien unkarilaisten maiden vanadiinin kokonaispitoisuuksista ($9\text{--}23 \mu\text{g g}^{-1}$) vain alle 2 % uuttui ammoniumasetaatilla, mikä viittaa suurimman osan vanadiinista pidättyneen tiukemmin maahan. Tämän perusteella voidaan päätellä, että suuri vanadiinipitoisuus *in situ* –tutkimuksessa heti muokkauskerroksen alla johtuneen enemmän mahdollisesti rakeena lisätyn kuonan joutumisesta syvemmälle maahan maanmuokkauksen yhteydessä kuin kuonasta liunneen vanadiinin kulkeutumisesta maaprofiilissa alaspäin.

Teräskuonakalkitus nosti spesifisesti ja orgaaniseen ainekseen pidättyneen (fosfaatti- ja NaOH-uuttoisen) vanadiinin sekä mineraalisen (H_2SO_4 -uuttoisen) vanadiinin pitoisuuksia ja suhteellisia osuuksia (taulukko 13 ja kuva 6, s. 38), mikä myös viittaa vanadiinin liukenevan teräskuonasta, mutta pidättyvän maahan melko hyvin. Peltomaan rauta- ja alumiinioksidien pitoisuudet (taulukko 4, s. 26) olivat melko tavalliset verrattuna Peltovuoren ym. (2002) tutkimuksen Toholammelta otettujen pintamaanäytteiden pitoisuuksiin ($41,8 \text{ mmol Fe}_{\text{ox}} \text{ kg}^{-1}$ ja $91,1 \text{ mmol Al}_{\text{ox}} \text{ kg}^{-1}$). Potentiaalisesti liukoisien (fosfaattiuuttoisen) vanadiinin osuudet olivat kuonakalkitussa pinta- ja pohjamaassa paljon pienemmät ja mineraalisen (H_2SO_4 -uuttoisen) vanadiinin osuudet puolestaan suuremmat kuin vanadyyli-spesieksellä inkubointikokeessa (kuvat 4-6, s. 36 ja 38). Näin ollen teräskuonasta peltomaahan liukenevaa vanadaattia näyttäisi jäävän liukoiseksi vain hyvin pieni osa, koska se voi siirtyä oksidipinnoilta ajan myötä mineraaliainekseen tai pelkistyä vanadyyliksi ja pidättyä

orgaaniseen ainekseen. Peltokokeessa kalkitsemattoman kontrollimaan suuri residuaali sekä pinta-että pohjamaassa viittaa maan luontaisen vanadiinin olevan peräisin suurilta osin maan mineraaliaineksesta, josta laimeaan happoon uuttuvaa vanadiinia oli vain pieni osa.

Vanadiinin jakautuminen eri fraktioihin peltomaassa vaikutti saman suuntaiselta kuin inkubointikokeessa. Myös pelto-oloissa sitä näytti pidättyvän suurimmalta osin orgaaniseen ainekseen (taulukko 13, s. 38). Kuonakalkitus lisäsi pintamaassa erityisesti orgaaniseen ainekseen sitoutuneen vanadiinin (NaOH-fraktio) pitoisuutta. Tämä selittyy kuonasta vanadaattina liunneen vanadiinin pelkistymisellä vanadyyliksi melko happamassa maassa (taulukko 3, s. 25). Erityisesti vanadyyli-spesieksellä on taipumusta muodostaa hyvin vahvoja komplekseja sekä liukoisten että kiinteiden humusaineiden kanssa. Näin ollen maan orgaanisen aineksen pitoisuudella ja vanadiinin spesieksellä on merkitystä vanadiinin kulkeutumisessa maassa tai joutumisessa kasvien ottamaksi.

Laboratorio-olosuhteissa *in situ* –maanäytteiden ominaisuuksia on vaikea säilyttää ja ne muuttuvat nopeasti. Peltokokeen tulokset kertovat siis vain suuntaa-antavasti siitä, mitä ympäristössä todella tapahtuu. Vanadiinin maaperäkäyttäytymisen havaittiin kuitenkin olevan saman suuntaista eri fraktiojakaumien osalta kuin inkubointikokeessa, joten tuloksia voidaan pitää melko luotettavina.

6 Johtopäätökset

Käytetyissä menetelmissä ilmeni rajoituksia suurien vanadyylipitoisuuksien määrittämisessä ja ne soveltuivat vain käytännön kannalta olennaisille pitoisuuksille. Koska vanadyyli ja vanadaatti käyttäytyvät maassa hyvin eri tavoin, olisi vanadyylille tarpeellista kehittää sopiva uuttomenetelmä. Tässä työssä ei myöskään ollut mahdollista selvittää maassa esiintyvien eri vanadiinispesieksien osuuksia, joten niiden hapetus-pelkistysreaktiot jäivät oletusten varaan.

Saatujen tulosten perusteella maahan lisätty vanadiini pidättyy alhaisessa pH:ssa suurimmalta osin maan orgaaniseen ainekseen. Erityisesti neljänarvoinen vanadyyli pidättyy tiukasti humuksen kiinteisiin ja liukosiin ryhmiin, jolloin vanadyylin liikkuminen maaprofiilissa alaspäin on vähäistä. Helppoliukoista ja potentiaalisesti liukoista vanadiinia oli vain pieni osa maan kokonaisvanadiinista sekä luontaisesti että teräskuonakalkituksen jälkeen, mutta inkubointikokeessa näiden fraktioiden suhteellisten osuuksien havaittiin kasvavan suurissa pitoisuuksissa. Tällöin jopa puolet maan vanadiinista saattoi jäädä helppoliukoiseen muotoon ja alttiiksi huuhtoutumiselle, kun maan pidätyskapasiteetti oli täyttynyt. Myös maan pH:n havaittiin vaikuttavan vanadyylin adsorptiokäyttäytymiseen, kun sen liukoisuus kasvaa pH:n nousun myötä. Korkeassa pH:ssa vanadyyli pyrkii hapettumaan vanadaatiksi, jonka seurauksena sekä vanadiinin liukoisuus että potentiaalinen

liukoisuus kasvaa. Vanadaattia voi pidätyä rauta- ja alumiinioksidien pinnoille fosfaatin tapaan, mutta sitä voi desorboitua pidätyspinnoilta kun maanesteen vanadiinipitoisuus vähenee tai kun maahan tulee kilpailevia epäorgaanisia anioneja kuten fosfaattia. Se reagoi nopeasti pitoisuuden muutoksiin ja on siten potentiaalisesti liukoista ja vanadiinin ympäristöriskin kannalta oleellista tarkastella.

Happamassa maassa teräskuonasta liuenutta vanadiinia esiintyy yleisesti ottaen eliöille ja kasveille vähemmän haitallisena vanadyylinä, joka pidättyy hyvin tiukasti orgaaniseen ainekseen ja on siten biologisesti heikosti käytettävissä. Yleensä teräskuonan levitys nostaa maan pH:ta, koska kuona itsessään on hyvin emäksistä. Mikäli maan pH nousee kovin korkeaksi, vanadiinia esiintyy suuremmissa määrin liukoisena vanadaattina joka saattaa huuhtoutua tai joutua kasvien ottamaksi. Tässä työssä saatujen tulosten mukaan teräskuonakalkitus lisäsi erityisesti potentiaalisesti liukoisen ja orgaaniseen ainekseen pidättyneen vanadiinin pitoisuuksia ja suhteellisia osuuksia pinta- ja pohjamaassa. Kuonasta liunneen vanadaatin voidaan olettaa päätyvän ensisijaisesti oksidipinnoille tai pelkistyvän vanadyyliksi. Pidätyspaikkojen vähetessä vanadiinia joutuu helppoliukoiseen muotoon maanesteeseen. Sitä havaittiin kuitenkin olevan vain häviävän pieni osa maan kokonaisvanadiinista.

Viitteet

Abd-Allah, S.M., El Hussaini, O.M. & Mahdy, R.M. 2005. Towards a More Safe Environment: (4) Sorpability of Vanadium as a Nuclear Constructing Material by Some Clay Sediments in Egypt. *Journal of Applied Sciences Research*, 1: 168-175.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2009. Draft toxicological profile for vanadium. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.

Auger, Y., Bodineau, L., Leclercq, S. & Wartel, M. 1999. Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. *Continental Shelf Research*, 19: 2003–2018.

Baghdady, N. & Sippola, J. 1983. Total heavy metal recovery by aqua regia in soils of different origin. *Annales Agriculturae Fenniae*, 22: 175-185.

Beusen, J.-M. & Neven, B. 1987. Toxicity of Vanadium to Different Freshwater Organisms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39: 194-201.

Blackmore, D.P.T., Ellis, J. & Riley, P.J. 1996. Treatment of a vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide. *Water Research*, 30: 2512-2516.

Boechat, C. B., Eon, J.G., Rossi, A.M., Perez, C.A.D. & San Gil, R.A.D. 2000. Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2: 4225-4230.

Byerrum, R.U. 1991. II.34 Vanadium, s. 1289-1296. *Teoksessa: Metals and Their Compounds in the Environment, Occurrence, Analysis and Biological Relevance* (toim. E. Merian). VHC Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. 1438 s.

Carpentier, W., Sandra, K., De Smet, I., Brigé, A., De Smet, L. & Van Beeumen, J. 2003. Microbial Reduction and Precipitation of Vanadium by *Shewanella oneidensis*. *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 3636-3639.

Costigan, M., Cary, R. & Dobson, S. 2001. Vanadium Pentoxide and other Inorganic Vanadium Compounds. *Concise International Chemical Assessment Document 29*. World Health Organization.

Cusi, K., Cukier, S., DeFronzo, R.A., Torres, M., Puchulu, F.M. & Pereira Redondo, J.C. 2001. Vanadyl Sulfate Improves Hepatic and Muscle Insulin Sensitivity in Type 2 Diabetes. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 86: 1410-1417.

Dimond, E., Caravaca, J. & Benchimol, A. 1963. Vanadium: Excretion, toxicity, lipid effect in man. *American journal of clinical nutrition*, 12: 49–53.

Ephraim, J. & Marinsky, J.A. 1986. A Unified Physicochemical Description of the Protonation and Metal Ion Complexation Equilibria of Natural Organic Acids (Humic and Fulvic Acids). 3. Influence of Polyelectrolyte Properties and Functional Heterogeneity on the Copper Ion Binding Equilibria in an Armadale Horizons Bh Fulvic Acid Sample. *Environmental Science & Technology*, 20: 367-376.

Elonen, P. 1971. Particle-size analysis of foil. *Acta Agraria Fennica*, 122: 1-122.

Farah, H. & Brungs, M. 2003. Oxidation-reduction equilibria of vanadium in CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-SiO₂ melts. *Journal of Materials Science*, 38: 1885-1894.

Fox, P. N. & Doner, H. E. 2002. Trace Elements Retention and Release on Mineral and Soil in a Constructed Wetland. *Journal Environmental Quality*, 31: 331-338.

Griffith, W.P. & Lesniak, P.J.B. 1969. Raman Studies on Species in Aqueous Solutions. Part III. Vanadates, Molybdates, and Tungstates. *Journal of the Chemical Society, A*: 1066-1071.

Gustafsson, J.P. & Johnsson, L. 2004. Vanadin i svensk miljö - Förekomst och toxicitet. TRITA-LWR Report 3009. ISBN 91-7283-919-8. 34 s.

Hope, B.K. 1997. An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium. *Biogeochemistry*, 37: 1-13.

Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B. & Le Cloirec, P. 1996. Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. *Water Research*, 30: 465-475.

Kabata-Pendias, A & Mukherjee, A.B. 2007. Trace elements from Soil to Human. Springer Berlin Heidelberg, New York. 550 s.

Kauppinen, M. 2012. Orgaanisen aineksen ja maan happamuuden vaikutus vanadiinin (+V) pidentymisreaktioihin. Kandidaatin tutkielma. Helsingin yliopisto. 14 s.

Kiviluoto, M., Pyy, L. & Pakarinen, A. 1981. Serum and urinary vanadium of workers processing vanadium pentoxide. *International archives of occupational and environmental health*, 48: 251-256.

Llorens, J.F., Fernández-Turiel, J.L. & Querol, X. 2000. The fate of trace elements in a large coal-fired power plant. *Environmental Geology*, 40: 409-416.

Mackey, E.A., Becker, P.R., Demiralp, R., Greenberg R.R., Koster, B.J. & Wise, S.A. 1996. Bioaccumulation of Vanadium and Other Trace Metals in Livers of Alaskan Cetaceans and Pinnipeds. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 30: 503-512.

Mácsik, J. & Jacobsson, A. 1996. Leachability of V and Cr from LD-slag / Portland cement stabilized sulphide soil. *Waste Management*, 16: 699-709.

Martin, H. & Kaplan, D. 1998. Temporal changes in cadmium, thallium and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water, air and soil pollution*, 101: 399-410.

Minelli, L., Veschetti, E., Giammanco, S., Mancini, G. & Ottaviani, M. 2000. Vanadium in Italian waters: monitorin adn speciation of V(IV) and V(V). *Microchemical Journal*, 67: 83-90.

Miramand, P., Bustamante, P., Bentley, D. & Kouéta, N. 2006. Variation of heavy metal concentrations (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, V and Zn) during the life cycle of the common cuttlefish *Sepia officinalis*. *Science of the Total Environment*, 361: 132-143.

Morell, B.G., Lepp, N.W., & Phipps, D.A. 1986. Vanadium uptake by higher plants: some recent developments. *Environmental Geochemistry and Health*, 8: 14-18.

Myron, D.R., Zimmerman, T.J., Shuler, T.R., Klevay, L.M., Lee, D.E. & Nielsen, F.H. 1978. Intake of nickel and vanadium by humans. A survey of selected diets. *the American Journal of Clinical Nutrition*, 31: 527-531.

Mäkelä-Kurtto, R., Eurola, M. & Laitonen, A. 2007a. Monitoring programme of Finnish arable land: Aqua regia extractable trace elements in cultivated soils in 1998. *Agrifood Research Reports*, 104: 61 s.

Mäkelä-Kurtto, R., Laitonen, A., Eurola, M., Vuorinen, A., Pasanen, T., Rankanen, R., Suominen, K., Laakso, P., Tarvainen, T., Hatakka, T. & Salopelto, J. 2007b. Field balances of

trace elements at the farm level on crop and dairy farms in Finland in 2004. *Agrifood Research Reports* 111. 131 s.

Mäkikyrö, M. 2004. Converting raw materials into the products – road base material stabilized with slag-based binders. *Acta Universitatis Ouluensis Technica C* 196: 132 s.

Naeem, A., Westerhoff, P. & Mustafa, S. 2007. Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Research*, 41: 1596-1602.

Nelson, D.W. & Sommers, L.E. 1982. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, 1982: 539-579. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.

Niskanen, R. 1989. Extractable aluminium, iron and manganese in mineral soils. II Extractability by oxalate and pyrophosphate. *Journal of Agricultural Science in Finland. Maataloustieteellinen Aikakauskirja*, 61: 79-87.

NIST (National Institute of Standards and Technology). 2002. Standard Reference Materials. Material Details, SRM 2711a – Montana Soil II. Saatavilla internetissä: https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=2711A. Päivitetty 8.8.2012. Luettu 11.9.2012.

Nriagu, J.O. 1990. Global metal pollution: Poisoning the biosphere. *Environment*, 32: 7-11.

Óvári, M., Csukás, M. & Zárny, G. 2001. Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370: 768-775.

Panichev, N., Mandiwana, K., Moema, D. ym. 2006. Distribution of vanadium (V) species between soil and plants in the vicinity of vanadium mine. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 649-653.

Peacock, C.L. & Sherman, D.M. 2004. Vanadium (V) adsorption onto goethite (α -FeOOH) at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on an initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1723-1733.

Peltovuori, T., Uusitalo, R. & Kauppila, T. 2002. Phosphorus reserves and apparent phosphorus saturation in four weakly developed cultivated pedons. *Geoderma*, 110: 35-47.

PIMA-asetus 214/2007. 2007. Valtioneuvoston maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi. Ympäristöhallinnon ohjeita 2. Ympäristöministeriö.

Reijonen, I. 2012. Vanadiinin biosaatavuus ja ekotoksisuus maaperässä. Loppuraportti 2010-2011. Pro Terra 57. ISSN 1457-263X.

Shiller, A.M. & Mao, L. 1999. Dissolved vanadium on the Louisiana Shelf: effect of oxygen depletion. *Continental Shelf Research*, 19: 1007-1020.

Shiller, A.M. & Mao, L. 2000. Dissolved vanadium in rivers: effect of silicate weathering. *Chemical Geology*, 165: 13-22.

Schwarz, K. & Milne, D.B. 1971. Growth Effects of Vanadium in the Rat. *Science*, 174: 426-428.

Schwertmann, U. & Pfab, G. 1996. Structural vanadium and chromium in lateritic iron oxides: Genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 4279-4283.

Sternbeck, J. & Östlund, P. 1999. Nya metaller och metalloider i samhället. IVL Rapport B1332, IVL, Stockholm.

SYKE (Suomen ympäristökeskus). 2005. Tilastot: Päästöt ilmaan. Ympäristö 4/2005. Suomen ympäristökeskus, Ympäristöasioiden hallintayksikkö, Ilmapäästötiimi, Helsinki.

Szefer, P. 2002. Metals, metalloids and radionuclides in the Baltic Sea Ecosystem. Elsevier, Amsterdam.

Viljavuuspalvelu. 2008. Viljavuustutkimuksen tulkinta peltoviljelyssä. 7 s.

Wang, J.F. & Liu, Z. 1999. Effect of vanadium on the growth of soybean seedlings. *Plant and Soil*, 216: 47-51.

Wehrli, B., Ibric, S. & Stumm, W. 1990. Adsorption kinetics of vanadyl (IV) chromium (III) to aluminum oxide: Evidence of a two-step mechanism. *Colloids and Surfaces*, 51: 77-88.

Wehrli, B. & Stumm, W. 1988. Oxygenation of vanadyl (IV) – Effects of coordinated surface hydroxyl groups and OH⁻. *Langmuir*, 4: 753-758.

Wehrli, B., Sulzberger, B. & Stumm, W. 1989. Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces. *Chemical Geology*, 78: 167-179.

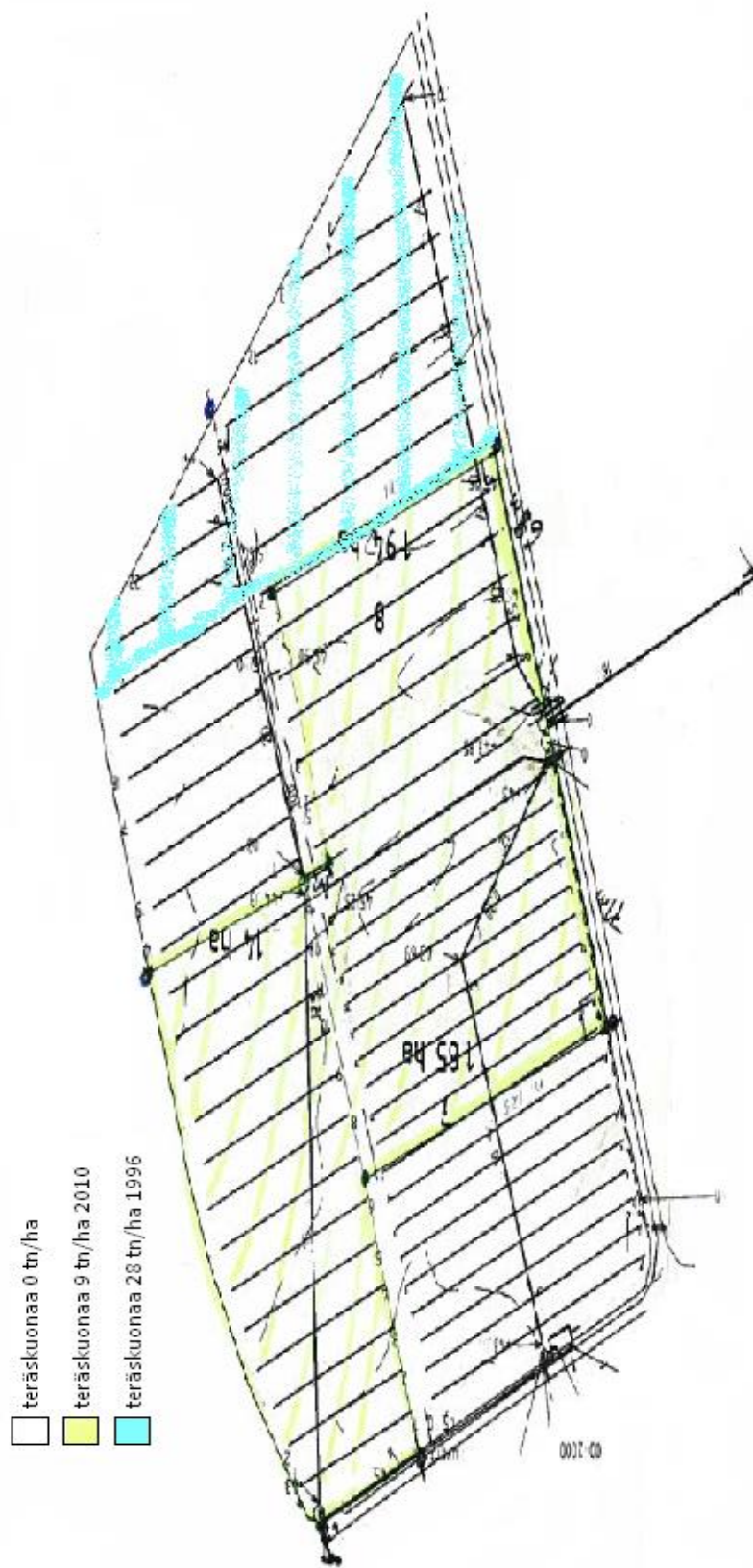
Welch, R.M. 1973. Vanadium Uptake by Plants. Absorption kinetics and the effects of pH, metabolic inhibitors, and other anions and cations. *Plant Physiology*, 51: 828-832.

Wever, R. & Hemrika, W. 2001. Vanadium haloperoxidases. *Handbook of Metalloproteins*. Toim. Messerschmidt, A., Huber, R., Poulos, T. & Wieghardt, K. John Wiley & Sons, Chichester. 2. painos. s. 1417-1428.

Woolfolk, C.A. & Whiteley, H.R. 1962. Reduction of inorganic compounds with molecular hydrogen by *Micrococcus Lactilyticus*. I. Stoichiometry with Compounds of Arsenic, Selenium, Tellurium, Transition and Other Elements. *Journal of Bacteriology*, 84: 647-658.

Xiao, X.-Y., Yang, M., Guo, Z.-H., Luo, Y.-P. & Bi, J.-P. 2012. Permissible Value for Vanadium in Allitic Udic Ferrisols Based on Physiological Responses of Green Chinese Cabbage and Soil Microbes. *Biological Trace Element Research*, 145: 225-232.

LIITE 1



Näytepisteet vertailulohkoilla (kuonaa 0 tn/ha)
 64° 40' 40" N, 25° 5' 48" E
 64° 40' 43" N, 25° 5' 38" E
 64° 40' 43" N, 25° 5' 39" E

Näytepisteet teräskuonakalkituksella 9 tn/ha
 64° 40' 44" N, 25° 5' 45" E
 64° 40' 41" N, 25° 5' 40" E
 64° 40' 41" N, 25° 5' 41" E

Näytepisteet teräskuonakalkituksella 28 tn/ha
 64° 40' 39" N, 25° 5' 48" E
 64° 40' 36" N, 25° 5' 42" E
 64° 40' 37" N, 25° 5' 44" E

LIITE 2

Lohkokortit

<https://www.bitcomp.fi/WebWisu/farmCreatePrint.p>26.05.2008 **Lohkokortti 2008** 1/1

MTT Maaninka 476003147

Peruslohko	Tunnus	Kasvulohko	Tunnus	Pinta-ala	Viljelty ala
Rahkasuo	7080004233		00042-A	4.00	4.00

Kasvi	Esikasvi	Satotavoite	Käyttö tukijärjestelmässä
1. Kaura	Vilja,oljet korjattu	4000	

Lannoite laskennantaso	Lohkon etäisyys vesistöön	Peruslohkon keskim. kaltevuus	Viljelysopimus
Tarkennettu	alle 100 m	alle 10 %	

Tuotto€ / lohko	Kulut€ / lohko	Viljavuustiedot	
0.00	541.92	Karkea hieta	Erittäin runsasmultainen

Ravinnelaskelma	N	P	K						
Lannoitteista kertyvä	60	14	88	pH	5.5	<input type="checkbox"/>	Mo	0.0	<input checked="" type="radio"/>
Ympäristötuen maksimit	80	8		P	11.7	<input type="checkbox"/>	Cu	0.0	<input checked="" type="radio"/>
Karjanlannan kokonaistyyppi				K	21.0	<input checked="" type="radio"/>	Zn	0.0	<input checked="" type="radio"/>
Peruslohkon fosforin tasejakso	Aloitus	Päätös		Ca	1501.0	<input type="checkbox"/>	S	0.0	<input checked="" type="radio"/>
	2007	2011		Mg	161.0	<input type="checkbox"/>	Na	0.0	<input checked="" type="radio"/>
Peruslohkon fosforitase kasvukauden jälkeen	1			B	0.0	<input checked="" type="checkbox"/>	Mn	0.0	<input checked="" type="radio"/>

Tapahtumat kasvukaudella

Määrä / ha	Määrä / lohko	Kulut / ha €	Päiväys
------------	---------------	--------------	---------

Muokkaustoimenpiteet:	<i>Joustopiikkiä gyraus</i>		
-----------------------	-----------------------------	--	--

Kylvötapahtumat:	<i>27.5</i>		
------------------	-------------	--	--

Aslak	156.0kg	624.0kg	51.48	23.04.2008
			205.92	€/lohko

Lannoitus- ja maanparannustapahtumat:

Kalисуола (0-0-50)	86.0kg	344.0kg	0.00	26.05.2008
Pellon Y 6 (17-4-13)	350.0kg	1400.0kg	84.00	<i>26.5</i> Kevät - 2008
			336.00	€/lohko

Kasvinsuojelutapahtumat:	<i>Etäpelto merkkö, talonrauno keltasta</i>			
			0.00	€/lohko

Sadonkorjuutapahtumat:				
			0.00	€/lohko

Havainnot kasvukauden aikana:

Muistiinpanot

26.5 äestys, kolis. kylvö 27.5

- kymy kuonasta, onko ostettu valmista tuotteena, mistä ja mikä valmistaja?

19.05.2008

Lohkokortti 2008

5/11

MTT Maaninka

476003147

Peruslohko	Tunnus	Kasvulohko	Tunnus	Pinta-ala	Viljelty ala
Rahkasuo	7080004233		00042-B	2.00	2.00
Kasvi	Esikasvi	Satotavoite	Käyttö tukijärjestelmässä		
3. Säilörehu	Vilja,oljet korjattu	4500			
Lannoite laskennantaso	Lohkon etäisyys vesistöön	Peruslohkon keskim. kaltevuus	Viljelysopimus		
Tarkennettu	alle 100 m	alle 10 %			

Tuotto€ / lohko	Kulut€ / lohko	Viljavuustiedot	
0.00	514	Karkea hieta	Erittäin runsasmultainen

Ravinnelaskelma	N	P	K				
Lannoitteista kertyvä	195	31	162	pH	5.5 <input type="checkbox"/>	Mo	0.0 ●
Ympäristötuen maksimit	200	16		P	11.7 <input type="checkbox"/>	Cu	0.0 ●
Karjanlannan kokonaistyyppi				K	21.0 ●	Zn	0.0 ●
Peruslohkon fosforin tasausjakso	Aloitus	Päätös		Ca	1501.0 <input type="checkbox"/>	S	0.0 ●
	2007	2011		Mg	161.0 <input type="checkbox"/>	Na	0.0 ●
Peruslohkon fosforitase kasvukauden jälkeen	2			B	0.0 ✕	Mn	0.0 ●

Tapahtumat kasvukaudella

Määrä / ha	Määrä / lohko	Kulut / ha €	Päiväys
------------	---------------	--------------	---------

Muokkaustoimenpiteet:

Kylvötapahtumat:

0.00 € / lohko

Lannoitus- ja maanparannustapahtumat:

Pellon Y 4 (20-2-12)	550.0kg	1100.0kg	132.00	30.5	Kevät - 2008
Kalisuola (0-0-50)	62.0kg	124.0kg	0.00		Kesä - 2008
Pellon Y 6 (17-4-13)	500.0kg - Ei	1000.0kg	125.00		Kesä - 2008
			514.00		€ / lohko

Kasvinsuojelutapahtumat:

0.00 € / lohko

Sadonkorjuutapahtumat: 1. sato Kuviohain 04 28

0.00 € / lohko

Havainnot kasvukauden aikana:

Muistiinpanot

Koe 114, 288

LIITE 3

Taulukko 14. Pipettimenetelmällä (Elonen, 1971) määritetty inkubointikokeen pinta- ja pohjamaan lajitekoostumus (%) ilmakeivässä maassa ja kivennäismaassa, maalaji ja keskihajonta (n=3).

	lajite	raekoko (mm)	% ilmakeivästä maasta	% kivennäismaasta	maalaji
pintamaa	Sr	> 2	0,9	1	multava karkea hieta
	KHk	0,6 - 2	3,1	4	
	HHk	0,2 - 0,6	24,9	29	
	KHt	0,06 - 0,2	45,2	53	
	HHT	0,02 - 0,06	6,2	7	
	KHs	0,006 - 0,02	2,3	3	
	HHs	0,002 - 0,006	0,6	1	
	S	< 0,002	2,1	2	
		yhteensä	85,3	100	
pohjamaa	Sr	> 2	0,0	0	vähämultainen hiekkä
	KHk	0,6 - 2	0,1	0	
	HHk	0,2 - 0,6	33,3	51	
	KHt	0,06 - 0,2	29,3	45	
	HHT	0,02 - 0,06	1,7	3	
	KHs	0,006 - 0,02	0,3	0	
	HHs	0,002 - 0,006	0,1	0	
	S	< 0,002	0,6	1	
		yhteensä	65,4	100	

LIITE 4

Taulukko 15. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) inkubointikokeen pinta- ja pohjamaiden DOC-pitoisuuksille eri pH-tasoilla.

pintamaa pH 4,5 ja pintamaa pH 5,2	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,863	1	,863	2,489	,190
Within Groups	1,386	4	,347		
Total	2,249	5			

(I) maa	(J) maa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
pohjamaa pH 4,6	pohjamaa pH 5,1	-,59233	,22462	,086	-1,2815	,0969
	pohjamaa pH 5,7	-1,33067*	,22462	,002	-2,0199	-,6415
pohjamaa pH 5,1	pohjamaa pH 4,6	,59233	,22462	,086	-,0969	1,2815
	pohjamaa pH 5,7	-,73833*	,22462	,038	-1,4275	-,0491
pohjamaa pH 5,7	pohjamaa pH 4,6	1,33067*	,22462	,002	,6415	2,0199
	pohjamaa pH 5,1	,73833*	,22462	,038	,0491	1,4275

pintamaa pH 4,5 ja pohjamaa pH 4,6	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,642	1	,642	2,068	,224
Within Groups	1,241	4	,310		
Total	1,882	5			

pintamaa pH 5,2 ja pohjamaa pH 5,1	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	,357	1	,357	3,632	,129
Within Groups	,393	4	,098		
Total	,751	5			

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

LIITE 5

Taulukko 16. Tilastanalyysi (oneway ANOVA) *in situ* –tutkimuksen **TOC- ja DOC-pitoisuuksille pinta- ja pohjamaiden** välillä kalkitseemattomalla (kuonaa 0 tn ha⁻¹) ja kuonakalkitulla (kuonaa 9 tn ha⁻¹) lohkollla.

Kalkitseematon lohko (0-20 cm ja 25-40 cm)		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
TOC	Between Groups	364,566	1	364,566	28,387	,006
	Within Groups	51,370	4	12,843		
	Total	415,936	5			
DOC	Between Groups	4,685	1	4,685	1,105	,352
	Within Groups	16,955	4	4,239		
	Total	21,640	5			

Kuonakalkittu lohko (0-20 cm ja 25-40 cm)		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
TOC	Between Groups	386,786	1	386,786	3,968	,117
	Within Groups	389,882	4	97,471		
	Total	776,668	5			
DOC	Between Groups	,019	1	,019	,001	,972
	Within Groups	53,812	4	13,453		
	Total	53,832	5			

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Taulukko 17. Tilastanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) *in situ* –tutkimuksen **pinta- ja pohjamaiden TOC- ja DOC-pitoisuuksille** kalkitseemattoman (kuonaa 0 tn ha⁻¹) ja kuonakalkitun (kuonaa 9 tn ha⁻¹) lohkon välillä.

Pintamaa 0-20 cm	(I) maa	(J) maa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
TOC	kuonaa 0 tn ha ⁻¹	kuonaa 9 tn ha ⁻¹	-5,48539	6,90378	,720	-26,6681	15,6973
DOC	kuonaa 0 tn ha ⁻¹	kuonaa 9 tn ha ⁻¹	-2,92000	3,35217	,676	-13,2054	7,3654

Pohjamaa 0-20 cm	(I) maa	(J) maa	Mean Difference (I- J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
TOC	kuonaa 0 tn ha ⁻¹	kuonaa 9 tn ha ⁻¹	-5,01732	3,19562	,327	-14,8223	4,7877
DOC	kuonaa 0 tn ha ⁻¹	kuonaa 9 tn ha ⁻¹	-4,80067	2,62261	,239	-12,8476	3,2462

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

LIITE 6

Taulukko 18. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) **inkubointikokeen pintamaan fosfaattipuskuri- ja NaOH-uttojen** vanadiinipitoisuuksille vanadiinin **lisäy**stasolla **0 mg V kg⁻¹**.

pintamaa, 0 mg V kg ⁻¹	(I) maa	(J) maa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
fosfaatti- puskuri	pH 4,9	pH 5,4	-,00167	,00574	,955	-,0193	,0159
		pH 6,4	-,02200	,00574	,020	-,0396	-,0044
	pH 5,4	pH 4,9	,00167	,00574	,955	-,0159	,0193
		pH 6,4	-,02033	,00574	,028	-,0379	-,0027
	pH 6,4	pH 4,9	,02200	,00574	,020	,0044	,0396
		pH 5,4	,02033	,00574	,028	,0027	,0379
NaOH	pH 4,9	pH 5,4	,01600	,02588	,816	-,0634	,0954
		pH 6,4	,24267	,02588	,000	,1633	,3221
	pH 5,4	pH 4,9	-,01600	,02588	,816	-,0954	,0634
		pH 6,4	,22667	,02588	,000	,1473	,3061
	pH 6,4	pH 4,9	-,24267	,02588	,000	-,3221	-,1633
		pH 5,4	-,22667	,02588	,000	-,3061	-,1473

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Taulukko 19. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) **inkubointikokeen pohjamaan fosfaattipuskuri- ja NaOH-uttojen** vanadiinipitoisuuksille vanadiinin **lisäy**stasolla **0 mg V kg⁻¹**.

pohjamaa, 0 mg V kg ⁻¹	(I) maa	(J) maa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
fosfaatti- puskuri	pH 5,1	pH 5,8	-,02033	,00871	,126	-,0471	,0064
		pH 6,5	-,00933	,00871	,564	-,0361	,0174
	pH 5,8	pH 5,1	,02033	,00871	,126	-,0064	,0471
		pH 6,5	,01100	,00871	,463	-,0157	,0377
	pH 6,5	pH 5,1	,00933	,00871	,564	-,0174	,0361
		pH 5,8	-,01100	,00871	,463	-,0377	,0157
NaOH	pH 5,1	pH 5,8	,05067	,03583	,392	-,0593	,1606
		pH 6,5	,13200	,03583	,024	,0221	,2419
	pH 5,8	pH 5,1	-,05067	,03583	,392	-,1606	,0593
		pH 6,5	,08133	,03583	,137	-,0286	,1913
	pH 6,5	pH 5,1	-,13200	,03583	,024	-,2419	-,0221
		pH 5,8	-,08133	,03583	,137	-,1913	,0286

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Taulukko 20. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA) **inkubointikokeen pintamaan pH 4,9 ja pohjamaan pH 5,1 peräkkäisten uttojen** vanadiinipitoisuuksille vanadiinin **lisäy**stasolla **0 mg V kg⁻¹**.

pintamaa pH 4,9 ja pohjamaa pH 5,1		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
KCl	Between Groups	,000	1	,000	,034	,863
	Within Groups	,020	4	,005		
	Total	,020	5			
fosfaattipuskuri	Between Groups	,000	1	,000	5,112	,087
	Within Groups	,000	4	,000		
	Total	,000	5			
NaOH	Between Groups	2,170	1	2,170	14792,800	,000
	Within Groups	,001	4	,000		
	Total	2,170	5			
H ₂ SO ₄	Between Groups	1,441	1	1,441	117,600	,000
	Within Groups	,049	4	,012		
	Total	1,490	5			

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Taulukko 21. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA) inkubointikokeen pintamaan pH 5,4 ja pohjamaan pH 5,8 peräkkäisten uuttojen vanadiinipitoisuuksille vanadiinin lisäystrasolla 0 mg V kg⁻¹.

pintamaa pH 5,4 ja pohjamaa pH 5,8		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
KCl	Between Groups	,000	1	,000	,003	,960
	Within Groups	,023	4	,006		
	Total	,023	5			
fosfaattipuskuri	Between Groups	,000	1	,000	,284	,622
	Within Groups	,001	4	,000		
	Total	,001	5			
NaOH	Between Groups	2,296	1	2,296	913,239	,000
	Within Groups	,010	4	,003		
	Total	2,307	5			
H ₂ SO ₄	Between Groups	1,238	1	1,238	143,629	,000
	Within Groups	,034	4	,009		
	Total	1,272	5			

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Taulukko 22. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA) inkubointikokeen pintamaan pH 6,4 ja pohjamaan pH 6,5 peräkkäisten uuttojen vanadiinipitoisuuksille vanadiinin lisäystrasolla 0 mg V kg⁻¹.

pintamaa pH 6,4 ja pohjamaa pH 6,5		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
KCl	Between Groups	,000	1	,000	,036	,858
	Within Groups	,026	4	,007		
	Total	,027	5			
Fosfaattipuskuri	Between Groups	,001	1	,001	23,859	,008
	Within Groups	,000	4	,000		
	Total	,001	5			
NaOH	Between Groups	1,789	1	1,789	1031,940	,000
	Within Groups	,007	4	,002		
	Total	1,796	5			
H ₂ SO ₄	Between Groups	2,325	1	2,325	72,695	,001
	Within Groups	,128	4	,032		
	Total	2,453	5			

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

LIITE 7

Taulukko 23. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) inkubointikokeen pinta- ja pohjamaan peräkkäisten uuttojen vanadiinipitoisuuksille vanadiinin lisäytsastolla 100 mg V kg⁻¹.

Dependent Variable	(I) maa	(J) maa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
KCl	pintamaa pH 4,7	pintamaa pH 5,1	-,70800	,38300	,474	-1,9945	,5785
		pintamaa pH 6,3	-1,35667*	,38300	,037	-2,6431	-,0702
		pohjamaa pH 4,6	-3,10367*	,38300	,000	-4,3901	-1,8172
		pohjamaa pH 5,0	-3,53600*	,38300	,000	-4,8225	-2,2495
	pintamaa pH 5,1	pohjamaa pH 5,5	-3,88867*	,38300	,000	-5,1751	-2,6022
		pintamaa pH 6,3	-,64867	,38300	,560	-1,9351	,6378
		pohjamaa pH 4,6	-2,39567*	,38300	,000	-3,6821	-1,1092
		pohjamaa pH 5,0	-2,82800*	,38300	,000	-4,1145	-1,5415
	pintamaa pH 6,3	pohjamaa pH 5,5	-3,18067*	,38300	,000	-4,4671	-1,8942
		pohjamaa pH 4,6	-1,74700*	,38300	,007	-3,0335	-,4605
	pohjamaa pH 4,6	pohjamaa pH 5,0	-2,17933*	,38300	,001	-3,4658	-,8929
		pohjamaa pH 5,5	-2,53200*	,38300	,000	-3,8185	-1,2455
pohjamaa pH 5,0	pohjamaa pH 5,5	-,43233	,38300	,860	-1,7188	,8541	
	pohjamaa pH 5,5	-,78500	,38300	,372	-2,0715	,5015	
Fosfaatti-puskuri	pintamaa pH 4,7	pintamaa pH 5,1	-2,80233	1,80289	,640	-8,8581	3,2534
		pintamaa pH 6,3	-7,88033*	1,80289	,009	-13,9361	-1,8246
		pohjamaa pH 4,6	-8,63533*	1,80289	,005	-14,6911	-2,5796
		pohjamaa pH 5,0	-13,83800*	1,80289	,000	-19,8938	-7,7822
	pintamaa pH 5,1	pohjamaa pH 5,5	-16,05567*	1,80289	,000	-22,1114	-9,9999
		pintamaa pH 6,3	-5,07800	1,80289	,122	-11,1338	,9778
		pohjamaa pH 4,6	-5,83300	1,80289	,061	-11,8888	,2228
		pohjamaa pH 5,0	-11,03567*	1,80289	,001	-17,0914	-4,9799
	pintamaa pH 6,3	pohjamaa pH 5,5	-13,25333*	1,80289	,000	-19,3091	-7,1976
		pohjamaa pH 4,6	-,75500	1,80289	,998	-6,8108	5,3008
	pohjamaa pH 4,6	pohjamaa pH 5,0	-5,95767	1,80289	,055	-12,0134	,0981
		pohjamaa pH 5,5	-8,17533*	1,80289	,007	-14,2311	-2,1196
pohjamaa pH 5,0	pohjamaa pH 5,5	-5,20267	1,80289	,109	-11,2584	,8531	
	pohjamaa pH 5,5	-7,42033*	1,80289	,014	-13,4761	-1,3646	
NaOH	pintamaa pH 4,7	pohjamaa pH 5,5	-2,21767	1,80289	,815	-8,2734	3,8381
		pintamaa pH 5,1	7,45467*	1,69456	,009	1,7628	13,1466
		pintamaa pH 6,3	12,61300*	1,69456	,000	6,9211	18,3049
		pohjamaa pH 4,6	21,32333*	1,69456	,000	15,6314	27,0152
	pintamaa pH 5,1	pohjamaa pH 5,0	31,55167*	1,69456	,000	25,8598	37,2436
		pohjamaa pH 5,5	31,12267*	1,69456	,000	25,4308	36,8146
		pintamaa pH 6,3	5,15833	1,69456	,084	-,5336	10,8502
		pohjamaa pH 4,6	13,86867*	1,69456	,000	8,1768	19,5606
	pintamaa pH 6,3	pohjamaa pH 5,0	24,09700*	1,69456	,000	18,4051	29,7889
		pohjamaa pH 5,5	23,66800*	1,69456	,000	17,9761	29,3599
	pohjamaa pH 4,6	pohjamaa pH 5,0	8,71033*	1,69456	,003	3,0184	14,4022
		pohjamaa pH 5,5	18,93867*	1,69456	,000	13,2468	24,6306
pohjamaa pH 5,0	pohjamaa pH 5,5	18,50967*	1,69456	,000	12,8178	24,2016	
	pohjamaa pH 5,5	10,22833*	1,69456	,001	4,5364	15,9202	
H2SO4	pintamaa pH 4,7	pohjamaa pH 5,5	9,79933*	1,69456	,001	4,1074	15,4912
		pintamaa pH 5,1	-,42900	1,69456	1,000	-6,1209	5,2629
		pintamaa pH 6,3	-,29033	1,48151	1,000	-5,2666	4,6859
		pohjamaa pH 4,6	-1,61233	1,48151	,877	-6,5886	3,3639
	pintamaa pH 5,1	pohjamaa pH 5,0	1,11467	1,48151	,971	-3,8616	6,0909
		pohjamaa pH 5,5	1,73967	1,48151	,841	-3,2366	6,7159
		pohjamaa pH 5,5	1,45633	1,48151	,915	-3,5199	6,4326
		pintamaa pH 6,3	-1,32200	1,48151	,941	-6,2983	3,6543
	pintamaa pH 6,3	pohjamaa pH 4,6	1,40500	1,48151	,926	-3,5713	6,3813
		pohjamaa pH 5,0	2,03000	1,48151	,743	-2,9463	7,0063
	pohjamaa pH 4,6	pohjamaa pH 5,5	1,74667	1,48151	,838	-3,2296	6,7229
		pohjamaa pH 5,5	2,72700	1,48151	,478	-2,2493	7,7033
pohjamaa pH 5,0	pohjamaa pH 5,0	3,35200	1,48151	,280	-1,6243	8,3283	
	pohjamaa pH 5,5	3,06867	1,48151	,361	-1,9076	8,0449	
pohjamaa pH 5,0	pohjamaa pH 5,0	,62500	1,48151	,998	-4,3513	5,6013	
	pohjamaa pH 5,5	,34167	1,48151	1,000	-4,6346	5,3179	
pohjamaa pH 5,0	pohjamaa pH 5,5	-,28333	1,48151	1,000	-5,2596	4,6929	

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

LIITE 8

Taulukko 24. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) inkubointikokeen pintamaan peräkkäisten uuttojen vanadiinipitoisuuksille vanadiinin lisäyстasolla 1500 mg V kg⁻¹.

Pintamaa	(I) maa	(J) maa	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
KCl	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 4,0	9,05333	156,57989	,998	-471,3768	489,4834
	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 7,8	-28,62433	156,57989	,982	-509,0544	451,8058
	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 3,7	-9,05333	156,57989	,998	-489,4834	471,3768
	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 7,8	-37,67767	156,57989	,969	-518,1078	442,7524
fosfaatti-puskuri	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 3,7	28,62433	156,57989	,982	-451,8058	509,0544
	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 4,0	37,67767	156,57989	,969	-442,7524	518,1078
	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 4,0	-11,01700	8,38075	,438	-36,7315	14,6975
	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 7,8	-69,38300	8,38075	,000	-95,0975	-43,6685
NaOH	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 3,7	11,01700	8,38075	,438	-14,6975	36,7315
	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 7,8	-58,36600	8,38075	,001	-84,0805	-32,6515
	pintamaa pH 7,8	pintamaa pH 3,7	69,38300	8,38075	,000	43,6685	95,0975
	pintamaa pH 7,8	pintamaa pH 4,0	58,36600	8,38075	,001	32,6515	84,0805
H ₂ SO ₄	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 4,0	378,25700	45,95431	,000	237,2566	519,2574
	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 7,8	430,72267	45,95431	,000	289,7222	571,7231
	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 3,7	-378,25700	45,95431	,000	-519,2574	-237,2566
	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 7,8	52,46567	45,95431	,526	-88,5348	193,4661
H ₂ SO ₄	pintamaa pH 7,8	pintamaa pH 3,7	-430,72267	45,95431	,000	-571,7231	-289,7222
	pintamaa pH 7,8	pintamaa pH 4,0	-52,46567	45,95431	,526	-193,4661	88,5348
	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 4,0	2,54167	5,08862	,874	-13,0716	18,1550
	pintamaa pH 3,7	pintamaa pH 7,8	2,08933	5,08862	,913	-13,5240	17,7026
H ₂ SO ₄	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 3,7	-2,54167	5,08862	,874	-18,1550	13,0716
	pintamaa pH 4,0	pintamaa pH 7,8	-,45233	5,08862	,996	-16,0656	15,1610
H ₂ SO ₄	pintamaa pH 7,8	pintamaa pH 3,7	-2,08933	5,08862	,913	-17,7026	13,5240
	pintamaa pH 7,8	pintamaa pH 4,0	,45233	5,08862	,996	-15,1610	16,0656

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

LIITE 9

Taulukko 25. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) *in situ* –tutkimuksen semitotaalivana-
diinin pitoisuuksille eri syvyyksillä (0-20 cm, 20-25 cm ja 25-40 cm) kalkitse mattomalla (kuonaa 0 tn
ha⁻¹) ja kuonakalkitulla (kuonaa 9 tn ha⁻¹) lohkoilla.

Kalkitse mattom lohko (kuonaa 0 tn ha ⁻¹)		Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
0-20 cm	20-25 cm	,32333	8,96294	,999	-27,1774	27,8241
	25-40 cm	-,44333	8,96294	,999	-27,9441	27,0574
20-25 cm	0-20 cm	-,32333	8,96294	,999	-27,8241	27,1774
	25-40 cm	-,76667	8,96294	,996	-28,2674	26,7341
25-40 cm	0-20 cm	,44333	8,96294	,999	-27,0574	27,9441
	20-25 cm	,76667	8,96294	,996	-26,7341	28,2674

Kuonalkittu lohko (kuonaa 9 tn ha ⁻¹)		Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
0-20 cm	20-25 cm	-60,68667*	17,87098	,034	-115,5197	-5,8536
	25-40 cm	46,18000	17,87098	,092	-8,6531	101,0131
20-25 cm	0-20 cm	60,68667*	17,87098	,034	5,8536	115,5197
	25-40 cm	106,86667*	17,87098	,002	52,0336	161,6997
25-40 cm	0-20 cm	-46,18000	17,87098	,092	-101,0131	8,6531
	20-25 cm	-106,86667*	17,87098	,002	-161,6997	-52,0336

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

LIITE 10

Taulukko 26. Tilastoanalyysi (oneway ANOVA, Tukeyn testi) *in situ* –tutkimuksen peräkkäisten **uuttojen** pitoisuuksille eri näytesyvyyksillä (0-20 cm ja 25-40 cm) kalkitsemattomalla (kuonaa 0 tn ha⁻¹) ja kuonakalkitulla (kuonaa 9 tn ha⁻¹) lohkoilla.

Dependent Variable	(I) syvyys	(J) syvyys	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
fosfaatti-puskuri	pintamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,8	pintamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,1	-2,73870*	,57718	,005	-4,6774	-,8000
		pohjamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,2	,36902	,57718	,985	-1,5697	2,3077
	pohjamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,2	pintamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,1	1,57598	,57718	,139	-,3627	3,5147
		pohjamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,3	-1,53175	,57718	,157	-3,4705	,4070
NaOH	pintamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,8	pintamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,1	-32,78818*	7,16268	,006	-56,8471	-8,7293
		pohjamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,2	5,69090	7,16268	,963	-18,3680	29,7498
	pohjamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,2	pintamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,1	24,49297*	7,16268	,045	,4341	48,5518
		pohjamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,3	-13,98611	7,16268	,419	-38,0450	10,0728
H ₂ SO ₄	pintamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,8	pintamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,1	-16,24305*	3,80098	,011	-29,0102	-3,4758
		pohjamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,2	,74481	3,80098	1,000	-12,0224	13,5120
	pohjamaa (kuonaa 0 tn ha ⁻¹) pH 5,2	pintamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,1	9,81832	3,80098	,175	-2,9489	22,5855
		pohjamaa (kuonaa 9 tn ha ⁻¹) pH 5,3	-7,16954	3,80098	,454	-19,9367	5,5977

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

