

Maaperän liikkuvat piivarat: mitä haluamme tietää niistä ja miksi?

Petra Tallberg¹, Virpi Siipola² ja Maria Lehtimäki³

Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos, PL 27, 00014 Helsingin yliopisto, petra.tallberg@helsinki.fi
Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos, PL 27, 00014 Helsingin yliopisto, virpi.siipola@helsinki.fi
Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos, PL 27, 00014 Helsingin yliopisto, maria.lehtimaki@helsinki.fi

Tiivistelmä

Piin merkitys akvaattisten vesiekosysteemien toiminnalle ja luonnonvarojen perustana on tunnettu jo pitkään. Pii on elintärkeä makroravinne piileville (*Bacillariophyceae*), jotka muodostavat jopa 50 % valtameren kaikista perustuottajista, kasviplanktonlevistä. Piilevien hiilensidonta on myös yksi merkittävimmistä hiilidioksidin nieluista (kuten myös piimineraalien rapautuminen). Lisäksi piin saatavuus vaikuttaa huomattavasti kasviplanktonyhteisön rakenteeseen – jos piitä on tarpeeksi sopivassa muodossa, se edistää piilevien kilpailukykyä ja voi näin mahdollisesti rajoittaa esimerkiksi sinilevien esiintymistä. Erityisesti rannikon läheisyydessä sekä sisämerissä (esimerkiksi Itämeressä) perustuottajien piin saatavuus on heikentymässä, sillä ihmistoiminta on toistaiseksi lähinnä vähentänyt piinkuormitusta mereen, joskaan kaikki syyt tähän eivät vielä ole tiedossa. Viime vuosikymmeninä on vasta opittu, että piillä on varsin paljon merkitystä myös suurelle osalle maakasveista. Piin riittävä saatavuus parantaa fotosynteesiä, kestävyyttä tauteja ja tuholaisia kohti, lieventää metallien toksisuutta, ravinteiden epätasapainoa ja suolaisuuden haittoja, estää lakoonumista, sekä lisää lämpötilakestävyyttä, kuivuudensietoa ja säteilyn sietokykyä. Maakasvit osallistuvat myös huomattavissa määrin piin lyhytaikaiseen, biologisesti merkittävään kiertoon: on arvioitu, että maakasvien piin sidonta ($60\text{--}180 \text{ Tmol a}^{-1}$) on samaa suuruusluokkaa kun piilevien piinotto valtamerissä, 240 Tmol a^{-1} . Monet maaperässä tapahtuvat lyhytaikaiseen, piin kiertoon vaikuttavat prosessit, niiden keskinäinen merkitys, sekä osittain myös missä muodossa potentiaalisesti biologisesti käyttökelpoinen pii esiintyy, ovat edelleen puutteellisesti tunnettuja. Maakasvien ja akvaattisten organismien sitoma amorfinen, biogeeninen pii on esimerkiksi rakenteeltaan hyvin samanlaista, muttei identtistä. Mikro-organismit kuten sienet osallistuvat myös piin kiertoon esim. hajottamalla orgaanista ainesta, jolloin piitä vapautuu tämän seasta ja kiihdyttämällä rapautumista. Sienten merkitys amorfisen, biogeenisen piin hajotuksessa on kuitenkin toistaiseksi hyvin heikosti tunnettu. Koska biogeenisen piin uuttomenetelmät mahdollisesti yliarvioivat biogeenisen piin määrää ja uuttavat myös adsorboitunutta piitä, emme tiedä tarkasti, mitkä piivarannot ovat kasvien käytettävissä lyhyellä aikavälillä. Suomen oloissa on lisäksi vielä selvittämättä, hyötyisivätkö viljelyskasvit mahdollisesti piilannoituksesta, ja olisiko tämä taloudellisesti kannattavaa. Kannattavuuslaskelmissa olisi myös huomioitava, että lisääntynyt piikuorma vesistöihin voisi olla myönteinen, joskin vaikeasti arvioitava, tekijä perustuottajayhteisön ja vesistöjen virkistyskäytön kannalta.

Piin merkitys

Pii (Si, eng. Silicon, saks. Kiesel, ruots. kisel) on ravinne, joka vaikuttaa erityisesti valtameren ja järvien perustuottajayhteisöjen rakenteeseen. Vaikka pii on yleensä hyödyllinen eliöille hivenainetasolla, erityisesti akvaattisessa maailmassa löytyy useita eliöryhmiä joille pii on elintärkeä makroravinne, muun muassa piilevät (*Bacillariophyceae*), silikoflagellaatit (cf. *Dictyochales*), monet sienieläimet (*Porifera: Demospongiae*) ja useat kultalevät (*Chrysophyceae*). Näistä piilevät ovat ylivoimaisesti yleisin ja merkittävin ryhmä. Jopa 50% valtameren kaikista kasviplanktonlevistä ovat piileviä, ja koska suuri, mahdollisesti suurin, osa maailman perustuotannosta ja hiilen sidonnasta on valtamerien mikroskooppisten levien, tämän kasviplanktonin, ansiota, tällä voi olla suurtakin merkitystä [1]. Pii on nimittäin, juuri piilevien suuren piitarpeen vuoksi, ravinne, joka typen (N) ja fosforin (P) jälkeen todennäköisemmin rajoittaa perustuotannon tasoa vesiekosysteemissä. Koska kasviplanktoniyhteisö ja vesistön ulappa-alueen ravintoverkko yleensäkin on hyvin nopeasti muuntautuva, pii on kuitenkin vain harvoissa ja yleensä tilapäisissä tilanteissa tuotantoa rajoittava tekijä. Piin saatavuus vaikuttaa kuitenkin hyvin huomattavasti kasviplanktoniyhteisön rakenteeseen – jos piitä on tarpeeksi sopivassa muodossa, se edistää piilevien kilpailukykyä ja voi näin mahdollisesti rajoittaa esimerkiksi sinilevien esiintymistä [2, 3]. Piilevät ovat lisäksi useimmiten varsin suosittua ravintoa kasviplanktonilaiduntajille, ja muodostavat näin ollen ”hyvän” perustan vesistöjen ravintoverkoille, eli edistävät esimerkiksi usein ihmisen näkökulmasta suotuisten, tuottavien kalakantojen syntyä ja ylläpitoa [esim.4].

Piin merkitys akvaattisten vesiekosysteemien toiminnalle ja luonnonvarojen perustana on tunnettu jo pitkään. Vasta viime vuosikymmeninä on kuitenkin opittu, että piillä on varsin paljon merkitystä myös suurelle osalle maakasveista [5]. Vaikka piitä ei lasketa kasvien täysin olennaisten ravinteiden joukkoon, sen riittävä saatavuus mm. parantaa fotosynteesiä, kestävyyttä tauteja ja eläintuholaisia kohti, lieventää metallien toksisuutta, ravinteiden epätasapainoa ja suolaisuuden haittoja, estää lakoontumista, sekä lisää lämpötilakestävyyttä, kuivuudensietoa ja säteilyn sietokykyä [6]. Koska monet maakasvit myös – tästä johtuen – ottavat huomattavia määriä piitä maaperästä, maakasvien vaikutus piin kiertoon on paljon isompi, kun mitä aikaisemmin on kuviteltu [esim. 7].

Piillä on myös merkitystä ilmaston kannalta. Jos piitä on runsaasti ja piilevien osuus valtameren kasviplanktonista siten suuri, tämä tehostaa hiilidioksidin poistoa ilmakehästä, sillä piilevät ovat (suuren piisisältönsä johdosta) painavia ja elinstrategiansa vuoksi muutenkin taipuvaisia sedimentoitumaan pois tuottavasta kerroksesta, eli verrattain tehokkaita hiilenpoistajia moneen muun perustuottajaryhmään verrattuna [8]. Tämän lisäksi piimineraalien rapautuessa hiilidioksidia sitoutuu [1].

Piin esiintyminen ja kierto

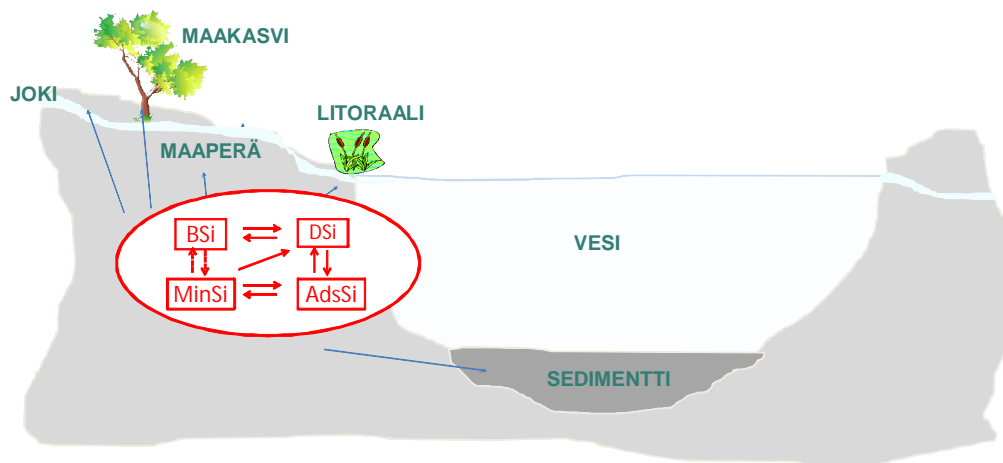
Pii on maakuoren toiseksi yleisin aine heti hapen jälkeen [9], mutta suurin osa tästä piistä on vahvasti sitoutuneena mineraaleihin, eikä se ole elollisen luonnon käytettävissä kuin geologisilla aikaskaaloilla [10]. Kaikki biologisesti käytettävissä oleva pii on kuitenkin peräisin näiden mineraalien rapautumisesta. Ennen kun rapautumisessa vapautunut pii on kasvien tai kasviplanktonin käytettävissä, se käy kuitenkin läpi monta prosessia ja saattaa muuttaa muotoaan lukuisia kertoja.

Yksinkertaistettuna piin elollisen luonnon kannalta olennaiset muodot ovat minerogeeninen pii (perusyksikkö piidioksidi, SiO_2), liukoinen pii (piihappo, $\text{Si}(\text{OH})_4$, silikaatti-anioni, SiOH_3^-), sekä biogeeniset, amorfiset piimuodot ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Koska piitä on paljon ja koska se pystyy kemiallisen rakenteensa vuoksi muodostamaan hyvin vahvat siteet hapen kanssa (sekä maapallon syntyhistoriasta johtuen), hyvin suuri osa maakuoresta koostuu silikaattimineraaleista, jossa pii on muodostanut pii-tetraedreja hapen kanssa (kvartsikiteitä). Nämä kvartsikiteet muodostavat silikaattimineraalien rungon, ja mineraalin tyyppi ja kovuus riippuu siitä, mitkä muut alkuaineet siinä esiintyy. Erilaisia silikaattimineraaleja on yli 300, ja ne kokonaisuudessaan muodostavat yli 90 % maakuoresta (mikä siis tarkoittaa, että 25-28 % maakuoresta on pelkkää piitä). Käytännössä maaperän keskimääräinen piipitoisuus on <1% (histosolit) - 45% (vanhat podsolit), joskin myös lähes kokonaan pii(dioksidi)sta koostuvaa maa-ainesta löytyy [11]. Minerogeeninen pii muuttuu liukoiseen muotoon kemiallisen rapautumisen seurauksena, eli mineraalien piikiteiden hajotessa. Tämä on hidas prosessi (n. $6 \cdot 10^{-14}$ mol $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) [10], mutta kaikki liukoinen pii on käytännössä alun perin tämän prosessin tuote. Rapautumisessa alkuperäinen silikaattimineraali reagoi muun aineen – esimerkiksi hapen tai veden –

kanssa, jolloin mineraalin rakenne muuttuu sekundaarimineraaliksi ja liukoista piitä (silikaattia) sekä mahdollisesti muita aineita (kationeja) vapautuu. Prosessiin liittyy usein myös fyysikaalista ja/tai biologista rapautumista, eli mineraalin fyysistä kulumista (esim. murtumista) sekä elollisesta luonnosta johtuvaa rapautumista edistävää toimintaa (esimerkiksi bakteerien tai juuristojen erittämiä aineita). Vesistöille relevantissa lyhytaikaisessa biogeokemiallisessa piin kierrossa rapautumisen merkitys on kuitenkin vähäinen prosessin hitauden vuoksi.

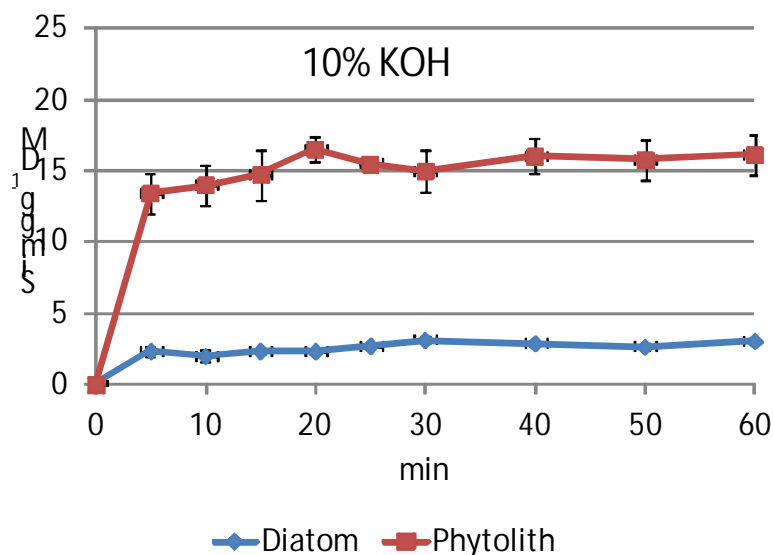
Kasvit pystyvät ottamaan piitä lähinnä liukoisessa muodossa eli piihappona ($\text{Si}(\text{OH})_4$) tai varautuneessa anionimuodossa (SiOH_3^-), silikaattina. Tämä on piin vesiliukoinen muoto ja rapautumisen lopputuote. Valtamerien keskimääräinen piipitoisuus on noin $70 \mu\text{mol l}^{-1}$ [12], ja makeiden vesien pitoisuudet vaihtelevat $150\text{--}180 \mu\text{mol l}^{-1}$ [13] välillä. Maaveden pitoisuudet vaihtelevat huomattavasti (0.4 to $2000 \mu\text{mol l}^{-1}$), mutta ovat useimmiten n. 100 and $500 \mu\text{mol l}^{-1}$ välillä [esim. 11].

Yksinkertaistettuna piin biologisesti merkittävää, lyhytaikaista kiertoa voidaan esittää kuten kuvassa 1: kasvit käyttävät minerogeenisen piin rapautumisesta adsorboituneen tai heikosti sitoutuneen piin kautta vapautuvaa liukoista piitä muodostaakseen biogeenista piitä, joka hajotessaan palautuu liukoiseen muotoon. Tämä liukoinen pii saattaa sitoutua hiukkasten pinnoille adsorboituneen muotoon tai uudestaan biogeeniseen muotoon.



Kuva 1. Piin yksinkertaistettu, biologisesti merkittävä lyhytaikainen kierto. Kasvit käyttävät minerogeenisen piin **MinSi**:n rapautumisesta adsorboituneen tai heikosti sitoutuneen **AdsSi**:n kautta vapautuvaa liukoista piitä, **DSi**:ta muodostaakseen biogeenista piitä, **BSi**:ta, joka hajotessaan palautuu **DSi**-muotoon. Tämä **DSi** saattaa sitoutua hiukkasten pinnoille **AdsSi**:ksi tai uudestaan biogeeniseen muotoon **BSi**:ksi.

Piilevät (ja muut akvaattiset piitä käyttävät organismit) tarvitsevat piitä kuorirakenteisiinsa, jossa pii polymerisoidaan amorfiseen muotoon orgaanisten rakenteiden keskelle [14]. Maakasvit ottavat piitä juuriston kautta ja se polymerisoidaan (tiivistyy) veden haihtumisen yhteydessä [15,16]. Osa piistä voi olla solussa rakenteen tukena mutta suurimmasta osasta muodostetaan amorfisesta piistä ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) koostuvia fytoliiteiksi kutsuttuja piikappaleita. Eri kasvilajit muodostavat erilaisia fytoliittejä, ja tätä on pitkään hyödynnetty arkeologisissa ja paleontologisissa tutkimuksissa [17]. Viime vuosikymmeninä on kuitenkin myös havaittu, että maakasvien piin otto ja fytoliittien muodostus on merkittävä tekijä piin biogeokemiallisessa kierrossa. On arvioitu, että maakasvien piin sitominen ($60\text{--}180 \text{Tmol a}^{-1}$) on samaa suuruusluokkaa oleva prosessi kun piilevien piinotto valtamerissä, 240Tmol a^{-1} [18].



Kuva 2. Saman uuttoliukosen samassa ajassa uuttama liukoinen pii piilevänäytteestä (diatom) ja fytoliittinäytteestä (phytolith). 1 mol Si = 28,09 g Si.

Pii maaperätieteen ja limnologian välillä

Moni piin kiertoon liittyvä prosessi, eri prosessien keskinäinen merkitys, sekä osittain myös missä muodossa potentiaalisesti biologisesti käyttökelpoinen pii esiintyy, ovat puutteellisesti tunnettuja erityisesti maaperässä (Kuva 1). Maakasvien ja akvaattisten organismien sitoma amorfinen, biogeeninen pii on esimerkiksi rakenteeltaan hyvin samanlaista, muttei identtistä (Kuva 2). Mikroorganismit kuten sienet osallistuvat myös piin kiertoon esim. hajottamalla orgaanista ainesta, jolloin piitä vapautuu tämän seasta ja kiihdyttämällä rapautumista [19,20,21,22]. Sienten merkitys amorfisen, biogeenisen piin hajotuksessa on kuitenkin toistaiseksi hyvin heikosti tunnettu (Lehtimäki, julkaisematon). Koska biogeenisen piin uuttomenetelmät mahdollisesti yliarvioivat biogeenisen piin määrää ja uuttavat myös adsorboitunutta piitä (Siipola, julkaisematon), emme tiedä tarkasti, mitkä piivaroannot ovat kasvien käytettävissä lyhyellä aikavälillä. Suomen oloissa on lisäksi vielä selvittämättä, hyötyisivätkö viljelyskasvit mahdollisesti piilannoituksesta, ja olisiko tämä taloudellisesti kannattavaa. Kannattavuuslaskelmissa olisi myös huomioitava, että lisääntynyt piikuorma vesistöihin voisi olla myönteinen, joskin vaikeasti arvioitava, tekijä vesistöjen perustuottajayhteisöjen ja virkistyskäytön kannalta.

Kirjallisuus

- [1] Tréguer, P. & Pondaven, P. 2000. Silica control of carbon dioxide. *Nature* 406: 358–359.
- [2] Reynolds, C. 1980. The ecology of freshwater phytoplankton. Cambridge U. Press, Cambridge. 384 s.
- [3] Brzezinski, M, Villareal, T, & Lipschultz, F. 1998. Silica production and the contribution of diatoms to new and primary production in the central North Pacific. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 167: 89–104.
- [4] Officer, C. & Ryther, J. 1980. The possible importance of silicon in marine eutrophication. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 3:83–91.
- [5] Epstein, E. 1999. Silicon. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular biology* 50:641–664.
- [6] Ma, J.F. & Yamaji, N. 2006. Silicon uptake and accumulation in higher plants. *Trends Plant Sci.* 11: 392–397.
- [7] Cornelis, J. 2010. Impact of tree species on silicon cycling in temperate soil-tree systems. Ph. D. thesis, Université Catholique de Louvain, Earth and Life Institute, Environmental Sciences, Soil Science. 204 s.
- [8] Dugdale, R., Wilkinson, F. & Minas, H. 1995. The role of a silicate pump in driving new production. *Deep Sea Res.* 42: 697–719.
- [9] Tan, K.H. 1994. Environmental soil science. Marcel Dekker, Inc. New York.
- [10] Lerman, A. 1988. Weathering rates and major transport processes: An introduction. Teoksessa: Lerman, A. & Meybeck, M. (toim.): Physical and chemical weathering in geochemical cycles. Kluwer Academic Publishers. s. 1–10.

- [11] **Sommer, U., Gliwicz, Z.M., Lampert, W. & Duncan, A.** 1986. The PEG-model of seasonal succession of planktonic events in fresh waters. *Arch. Hydrobiol.* 106: 433–471.
- [12] **Treguer, P., Nelson, D., Van Bennekon, A., DeMaster, D., Leynaert, A. & Queguiner, B.** 1995. The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science* 268(5209): 375-379.
- [13] **Aston, S.** 1983. Natural water and atmospheric chemistry of silicon. Teoksessa: Aston, S. (toim.): Silicon geochemistry and biogeochemistry. Academic Press, Inc., London. s. 77-100.
- [14] **Hecky, R., Mopper, K., Kilham, P. & Degens, E.** 1973. The amino acid and sugar composition of diatom cell walls. *Mar. Biol.* 19: 323-331.
- [15] **Raven, J. A.** 1983. The transport and function of silicon in plants. *Biol. Rev.* 58: 179–207.
- [16] **Sangster, A. G. & Hodson, M. J.** 1986. Silica in higher plants. Teoksessa: Ciba Foundation Symposium 121. J. Wiley & Sons, Chichester, s. 90–111.
- [17] **Piperno, D.R.** 1988. Phytolith Analysis: An Archaeological and Geological Perspective. Academic Press, San Diego.
- [18] **Conley, D.J.** 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 16.
- [19] **van Breemen, N., Finlay, R., Lundström, U., Jongmans, A. G., Giesler, R. & Olsson, M.** 2000. Mycorrhizal weathering: A true case of mineral plant nutrition? *Biogeochemistry* 49, 53–67.
- [20] **van Hees, P. A. W., Jones, D. L., Jentschke, G. & Godbold, D. L.** 2004. Mobilization of aluminum, iron and silicon by *Picea abies* and ectomycorrhizas in a forest soil. *Eur. J. Soil Sci.* 55: 101–111.
- [21] **Hoffland, E., Giesler, R., Jongmans, T. & van Breemen, N.** 2002. Increasing feldspar tunneling by fungi across a North Sweden Podzol chronosequence. *Ecosystems* 5: 11–22.
- [22] **Smits, M. M., Hoffland, E., Jongmans, A. G. & van Breemen, N.** 2005. Contribution of mineral tunneling to total feldspar weathering. *Geoderma* 125: 59–69.