

**BIOHIILEN VAIKUTUS NITRAATIN PIDÄTTYMISEEN JA PIDÄTTYMISEN
VAIKUTUS NITRAATIN KÄYTTÖKELPOISUUTEEN**

Nelli Pitkänen
Maisterintutkielma
Helsingin yliopisto
Maataloustieteiden osasto
Maaperä- ja ympäristötiede
Elokuu 2022

TIIVISTELMÄ

HELSINGIN YLIOPISTO — HELSINGFORS UNIVERSITET — UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty		Osasto — Sektion — Department			
Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta		Maataloustieteiden osasto			
Tekijä — Författare — Author					
Nelli Katariina Pitkänen					
Työn nimi — Arbetets titel — Title					
Biohiilen vaikutus nitraatin pidättymiseen ja pidättymisen vaikutus nitraatin käyttökelpoisuuteen					
Oppiaine — Läroämne — Subject					
Maaperä- ja ympäristötiede					
Työn laji — Arbetets art — Level		Aika — Datum — Month and year		Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages	
Maisterintutkielma		Elokuu 2022		68 s.	
Tiivistelmä — Referent - Abstract					
<p>Runsas väkilannoitetypen käyttö kasvien typen tarpeen tyydyttämiseksi ja runsaampien satojen saamiseksi sekä karjatalouden keskittyminen tietyille alueille, ovat lisänneet maataloudesta aiheutuvaa typen vesistökuormitusta. Lisäännytynyt ympäristötietoisuus on kuitenkin nostanut kestävyden ja ilmastoviisaan ruoantuotannon osaksi maatalouden tavoitteita, mikä on lisännyt eloperäisten tai kierrätysaineista valmistettujen tai yhteiskunnan sivuvirroista valmistettujen maanparannusaineiden käyttöä. Maanparannusaineina käytettävien tuotteiden kenttä on laaja ja niiden vaikutukset moninaiset, mutta biohiilestä on etsitty ratkaisua liukoisen nitraatin (NO_3^-) ympäristökuorman vähentämiseksi. Tämän maisterintutkielman tavoitteena oli kartoittaa kahden kaupallisen biohiilen sekä synteettisen hiilipolymeerin vaikutusta nitraatin pidättymiseen, ja toisaalta pidättymisen vaikutusta nitraatin käyttökelpoisuuteen kasveille.</p> <p>Tutkimus koostui kahdesta osasta, josta ensimmäisessä osassa tutkittiin maanparannusaineiden kykyä pidättää maanparannusaineisiin esimuhitettua nitraattia peräkkäisten uuttojen avulla. Toinen osa koostui kasvatuskokeesta, jossa tarkasteltiin maanparannusaineisiin mahdollisesti pidättyneen nitraatin käyttökelpoisuutta ohralle kasvin kasvun ja klorofyllipitoisuuksien avulla.</p> <p>Uuttokokeen perusteella saksanpähkinänkuoresta valmistettu biohiili (Biohiili 1) osoitti kykyä pidättää nitraattia, koska kahden ensimmäisen uuton aikana biohiilestä ei vapautunut käytännössä lainkaan esimuhituksessa lisätystä nitraatista. Sen sijaan kuusesta valmistettu biohiili (Biohiili 2) ja hiilipolymeeri vapauttivat merkittävästi ja asteittain vähemmän nitraattia peräkkäisissä uutoissa. Kolmen peräkkäisen uuton jälkeen Biohiili 1:sta uuttui vain 1,8 % esimuhituksessa lisätystä tyydestä, kun taas Biohiili 2:sta uuttui 80 %. Hiilipolymeerillä uuttuneen nitraatin määrä oli yli 100 %, josta osa $\text{NO}_3\text{-N}$ oli peräisin itse tuotteesta.</p> <p>Kasvatuskokeen perusteella typpi ei todennäköisesti ollut ohrien kasvua rajoittava tekijä, ja vaikka Hiilipolymeeri sisälsi itsessään merkittävästi enemmän epäorgaanista tyyppiä, se ei johtanut korkeampaan biomassaan. Erot ohrien biomassan ja klorofyllin kehityksessä liittyvät todennäköisimmin muihin ympäristötekijöihin. Mahdollisia selityksiä ovat fysikaalis-kemialliset erot kasvualustassa, mukaan lukien kasvualustan pH (biohiilillä emäksinen ja Hiilipolymeerillä hapan), irtotiheys ja huokoisuus, mutta lisäksi kesällä 2021 koettu poikkeuksellisen kuuma sää vaikutti todennäköisesti myös ohran kasvuun.</p> <p>Biohiilet ovat potentiaalisia maanparannusaineita vähentämään maataloudesta aiheutuvaa typen ympäristökuormitusta, ilman että ne vaikuttavat kasveille käyttökelpoisen typen määrään merkittävästi. Biohiilen valmistuksessa käytetty raaka-aine sekä valmistusprosessi vaikuttavat kuitenkin merkittävästi lopulliseen tuotteeseen, minkä vuoksi tarvitaan lisää tutkimusta ominaisuuksista, jotka vaikuttavat nitraatin pidättymisen tehokkuuteen.</p>					
Avainsanat — Nyckelord — Keywords					
Maanparannusaineet, biohiili, nitraatti, pidättäminen, uuttuminen, nitraattityypin käyttökelpoisuus					
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited					
Maataloustieteiden maisteriohjelma, maataloustieteiden osasto					
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information					
Ohjaajat: Kenneth Peltokangas ja Mari Pihlatie					

ABSTRACT

HELSINGIN YLIOPISTO — HELSINGFORS UNIVERSITET — UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty		Osasto — Sektion — Department	
Faculty of Agriculture and Forestry		Department of Agricultural Sciences	
Tekijä — Författare — Author			
Nelli Katariina Pitkänen			
Työn nimi — Arbetets titel — Title			
Effect of biochar on nitrate sorption and the effect of sorption on nitrate availability			
Oppiaine — Läroämne — Subject			
Environmental Soil Science			
Työn laji — Arbetets art — Level		Aika — Datum — Month and year	
M.Sc. Thesis		August 2022	
		Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages	
		68 p	
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Extensive nitrogen fertilizer application in agricultural soils to meet the nitrogen needs of plants and to obtain higher yields, as well as the concentration of livestock farming in certain areas, causes increasing nitrogen leaching losses to waterways. However, increased environmental awareness has made sustainability and climate-wise food production part of agricultural goals, which has increased the use of soil amendments made from organic or recycled materials or by-products of the society. The field of products used as soil amendments is wide and their effects are varied. Biochar has been shown to be a potential amendment to reduce nitrate (NO_3^-) leaching from agricultural soils. The aims of this master's thesis were to evaluate the potential of two commercial biochars and synthetic carbon polymer on nitrate sorption and the availability of nitrate to plants.</p> <p>The study consisted of two parts, the first of which examined the ability of soil amendments to retain nitrate, incubated into soil amendments, by consecutive extractions. The second part consisted of a growth experiment, where the availability of nitrate – possibly retained into soil amendments, for barley was studied by plant growth and chlorophyll content.</p> <p>Based on the extraction experiment, the biochar made from walnut shell (Biochar 1) showed the ability to retain nitrate as it released practically none of the added NO_3^- during the first two extractions. In contrast, biochar made from spruce (Biochar 2) and Carbon polymer, released NO_3^- but progressively less during each consecutive extraction. After three extractions, the recovery of added NO_3^- was only 1.8% from Biochar 1 while the recovery from Biochar 2 and Carbon polymer was 80 % and over 100 %, respectively.</p> <p>Based on the growth experiment, nitrogen did not seem to be a growth-limiting factor during the experiment, and even though Carbon polymer contained significantly more inorganic nitrogen by itself, it did not translate to higher biomass or chlorophyll content. The differences in biomass parameters are most likely related to other factors. Possible explanations include physico-chemical differences in the growth medium including pH (basic with biochars and acid with Carbon polymer), bulk density and aeration. The exceptionally hot weather, experienced during summer 2021, likely influenced the results as well.</p> <p>Biochars are potential soil amendments to reduce the nitrogen load from agriculture without significantly affecting the availability of nitrate to plants. However, the raw material used and the production procedures have a significant impact on the final product, which is why more research is needed to understand the properties affecting the efficiency of nitrate sorption.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords			
Soil amendments, biochar, nitrate, sorption, extraction, nitrate availability			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Master's Programme in Agricultural Sciences, Department of Agricultural Sciences			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information			
Supervisors: Kenneth Peltokangas and Mari Pihlatie			

SISÄLLYS

1. Johdanto.....	6
2. Maanparannusaineet	7
2.1 Maanparannusaineiden vaikutukset maan ominaisuuksiin ja viljeltävyyteen.....	7
2.2 Biohiili.....	13
2.2.1 Biohiilen valmistus	14
2.2.2 Biohiilen ominaisuudet	16
2.2.3 Biohiilen vaikutus maassa	19
3. Typpilannoitus ja sen ympäristövaikutukset	21
3.1 Maaperän typpi ja kasvien typenotto	21
3.2 Typpilannoituksen käyttö maataloudessa ja sen seuraukset ympäristölle	22
4. Biohiilen vaikutus maan typpitalouteen	24
5. Tutkimuksen tavoitteet.....	26
6. Materiaalit ja menetelmät	27
6.1 Tutkimuksessa käytetyt maanparannusaineet	27
6.2 Maanparannusaineiden ominaisuudet	28
6.2.1 Maanparannusaineiden mineraalityppipitoisuudet	29
6.2.2 Maanparannusaineiden kokonaishiili- ja -typpipitoisuudet	29
6.2.3 Maanparannusaineiden alkuainepitoisuudet	29
6.2.4 Maanparannusaineiden vedenpidätyskapasiteetti	30
6.2.5 Maanparannusaineiden rackokojakauma ja irtotiheys	31
6.2.6 pH, EC, kalkitusvaikutus ja kuiva-ainepitoisuus	31
6.3 Uuttokoe	32
6.3.1 Maanparannusaineiden esimuhitus	33
6.3.2 Maanparannusaineiden uuttaminen ja näytteiden analysointi	33
6.4 Kasvatuskoe	33
6.4.1 Kasvatuskokeen perustaminen.....	33
6.4.2 Ohrien kasvun ja kehityksen seuranta	35
6.4.3 Kasvatuskokeen purku ja analyysit.....	35
6.5 Tulosten tilastollinen tarkastelu	35
7. Tulokset.....	36
7.1 Maanparannusaineiden taustatiedot	36

7.2 Maanparannusaineista uutetut ammoniumin ja nitraatin pitoisuudet.....	39
7.3 Ohrien pituuskasvu ja lehtien klorofyllin kehitys	40
7.4 Ohrien kasvi- ja juurimassa sekä kasvimassan kokonaishiili- ja -typpipitoisuudet	44
7.4 Kasvualustan kemialliset ominaisuudet	47
8. Tulosten tarkastelu	50
8.1 Biohiilet ja Hiilipolymeeri keskenään hyvin erilaisia maanparannusaineita	50
8.1 Biohiilet pidättivät nitraattityppeä	51
8.2 Typen puute ei vaikuttanut ohran kasvuun.....	53
8.3 Kasvuolosuhteet tuloksia selittävänä tekijänä.....	54
8.4 Kasvualustoiden mineraalityppipitoisuudet vastasivat hyvin uuttokokeessa saatuja tuloksia ...	55
9. Johtopäätökset.....	56
10. Kiitokset	57
11. Lähteet.....	58

1. JOHDANTO

Perinteisen maatalouden tärkein tavoite on tuottaa ruokaa jatkuvasti kasvavalle väestölle. Tämän tavoitteen saavuttaminen on johtanut tuotantotehokkuuden jatkuvaan lisääntymiseen ja intensiiviseen maankäyttöön. Tuotantotehokkuudella tarkoitetaan suurimman mahdollisen sadon tavoittelua minimoimalla viljelijän työpanokset sekä optimoimalla tuotantopanokset kuten lannoitteiden käyttö. Lannoituksen optimointi perustuu usein lannoitteiden typpipitoisuuteen, sillä typpi on yleisin kasvien kasvua rajoittava kasvutekijä. Toisin sanoen lannoittamisen tärkein tavoite on tarjota tuotantokasveille riittävästi typpeä hyvän kasvun takaamiseksi. Runsaan lannoittamisen kääntöpuolena on kuitenkin lisääntynyt riski sateiden aiheuttamille typpitappioille, nitraattitypen huuhtoutuessa pelloilta vesistöihin (Ylärinta ym. 1993, Granlund ym. 2000, Fowler ym. 2013).

Kaksituhattaluvulla lisääntynyt ympäristötietoisuus on nostanut kestävyiden ja ilmastoviisaan ruoantuotannon osaksi maatalouden tavoitteita. Näiden ympäristötavoitteiden käyttöönotto on lisännyt eloperäisten tai kierrätysaineista valmistettujen tai yhteiskunnan sivuvirroista valmistettujen maanparannusaineiden käyttöä, jotka nähdään vaihtoehtona fossiilisille tuotantopanoksille (Sohi ym. 2010, Marttinen ym. 2017). Maanparannusaineilla pyritäänkin parantamaan maan viljelyominaisuuksia ja vähentämään maatalouden ympäristövaikutuksia.

Maanparannusaineet voidaan jakaa karkeasti orgaanisiin ja epäorgaanisiin maanparannusaineisiin, mutta jopa samasta lähtöaineesta valmistetun maanparannusaineen vaikutukset maassa voivat olla hyvin erilaisia. Orgaaniset maanparannusaineet ovat eloperäisiä tai toisinaan synteettisiä materiaaleja, jotka sisältävät runsaasti hiiltä suhteessa niiden sisältämiin ravinteisiin. Niiden tarkoituksena on erityisesti lisätä maan orgaanisen hiilen määrää ja sitä kautta parantaa maan viljelyominaisuuksia (Jastrow ym. 2007). Käytössä olevia maanparannusaineita ovat muun muassa erilaiset kompostit, paperi- ja selluteollisuuden lietteet sekä biohiili. Epäorgaanisiin maanparannusaineisiin kuuluvat sen sijaan esimerkiksi teollisuudessa syntyvät kipsi- ja kalkkijauheet sekä metallikuonat, joita käytetään edistämään maan rakenteenmuodostumisprosesseja sekä parantamaan maan kemiallisia ominaisuuksia esimerkiksi kalkitusvaikutuksen kautta (Tampio ym. 2018). Maanparannusaineita käytettävien tuotteiden kenttä on siis melko laaja ja niiden vaikutukset moninaiset.

Tässä tutkielmassa maanparannusaineita ja niiden vaikutuksia peltomaan ominaisuuksiin käsitellään ensin yleisesti. Yleiskatsauksen jälkeen maanparannusaineita ja niiden vaikutusta kasveille käyttökelpoisen typen määrään ja saatavuuteen käsitellään yksinomaan biohiilen näkökulmasta, jonka kykyä parantaa lannoitetyypen käyttöastetta tutkittiin kokeellisesti.

2. MAANPARANNUSAINHEET

Maanparannusaineet ovat laaja ryhmä orgaanisia tai epäorgaanisia tuotteita, joita on valmistettu pääasiassa teollisuuden sivuvirroista, kuten jätevesilietteistä, biojätteistä ja niiden komposteista, alkutuotannossa syntyvistä sivutuotteista, kuten lannasta ja peltobiomassoista, sekä metsä- ja lannoiteteollisuuden sivuvirroista (Tampio ym. 2018). Lainsäädännöllisesti katsoen maanparannusaineiksi luetaan tällä hetkellä maanparannusturpeet, erilaiset kompostit ja lahotteet, lantaseokset, eloperäisestä aineksesta valmistetut kuivarakeet, jatkojalostetut puhdistamolietteet sekä kuitulietteet (Ruokavirasto 2022). Nimensä mukaisesti maanparannusaineiden pääasiallinen käyttötarkoitus on parantaa maaperän viljelyominaisuuksia sekä edistää kestävästä viljelyä (Zheng ym. 2010). Maanparannusaineiden vaikutukset perustuvat maan rakenteen sekä kemiallisten ominaisuuksien parantamiseen, mutta ne voivat myös sisältää kasvinravinteita (Zheljazkov 2005, Bipfubusa ym. 2008). Näiden sivuvirtojen hyödyntäminen maanparannusaineina edistää luonnonvarojen kestävästä ja tehokasta käyttöä tehostamalla orgaanisen aineksen ja ravinteiden kiertoa, mikä on kiertotalouden periaatteen mukaista (Puustinen ym. 2019).

2.1 Maanparannusaineiden vaikutukset maan ominaisuuksiin ja viljeltävyyteen

Maanparannusaineiden käytöllä on havaittu olevan maan rakennetta kuten huokosrakennetta, vedenpidätyskykyä tai irtotiheyttä parantavia ominaisuuksia, mitkä edistävät maan viljelyominaisuuksia (Pagliai ym. 2004, Tejada ja Gonzalez 2007). Tällöin kasvien vedensaanti paranee ja ravinteiden huuhtoutuminen maasta vähenee, koska maa pystyy sitomaan vettä ja ravinteita tehokkaammin (Chan ym. 2007, Liu ym. 2014, Ali ym. 2018, Siedt ym. 2021). Maan rakenteen paranemisen lisäksi useissa tutkimuksissa on havaittu maanparannusaineiden käytön lisäävän mururakenteen kestävyttä (esim. Herath ym. 2013, Soenne ym. 2014, Wang ym. 2017). Maan rakenteella eli struktuurilla tarkoitetaan yleisesti primäärihiukkasten keskinäistä järjestäytymistä erilaisiksi sidoksiksi ja ryhmittymiksi maassa sekä niiden väliin jäävää veden tai kaasujen täyttämää tilaa eli huokostoa (Weil ja Brady 2017). Mururakenteen kestävyydellä voidaan tarkastella maan kuntoa eli sen kestävyttä fysikaalista

rasitusta kuten kuorettumista tai eroosiota vastaan (Abiven ym. 2009). Hyvässä ja kestävässä maan rakenteessa veden saatavuus kasveille, liikkuminen ja imeytyminen paranevat sekä maan kaasutalous toimii, sillä maassa on paljon suuria huokosia, joissa kaasut ja vesi pääsevät liikkumaan (Lucas ym. 2014).

Maan rakenteen muodostumiseen ja maamurujen kestävyysvaikutteet vaikuttavat maanmuokkauksen, maaperän mikro-organismien ja ilmasto-ominaisuuksien kuten sademäärän ja lämpötilan lisäksi maaperän ominaisuudet: tekstuuri, savimineraalit, kationipitoisuus ja -koostumus, alumiini- ja rautaoksidit sekä maaperän orgaanisen aineksen määrä (Nicolás ym. 2013). Epäorgaaniset sidosaineet ovat tärkeitä stabilointiaineita maassa. Sidosaineiksi kutsutaan aineita tai yhdisteitä, jotka toimivat siltana kahden tai useamman maapartikkelin välillä. Saves toimii maamurujen kiinnitys- ja täyteaineena, minkä lisäksi myös raudan (Fe^{3+}), alumiinin (Al^{3+}) ja mangaanin (Mn^{2+}) heikosti kiteytyneet oksidit ja hydroksidit voivat saostua maamurujen pinnoille (Amezketta 1999). Moniarvoiset ravinnekationit kuten kalsium (Ca^{2+}) ja magnesium (Mg^{2+}) sen sijaan toimivat kationisiltoina negatiivisesti varautuneiden savipartikkeleiden välillä ja edistävät saveksen murustumista. Näiden lisäksi myös maan orgaaninen aines toimii saveksen tavoin maamurujen rakennekomponenttina ja maamurujen pinnoilla elävien mikrobien tuottamat lima-aineet lujittavat niitä.

Kosteuden ja lämpötilan muutokset maaperässä edistävät maamurujen ja maan rakenteen muodostumista. Kuivuminen kiinteyttää maamuruja ja toistuva kuivumisen aiheuttama halkeilu sekä kostumisen seurauksena tapahtuva maan yhteen painuminen saavat aikaan suurempien prismamaisten rakenteiden muodostumisen erityisesti savimailla (Bronick 2005). Kuivumisesta ja kostumisesta aiheutuva rakenteen muodostumista tapahtuu myös talvella maan jäätyessä, mutta routa ylläpitää savimaiden viljeltävyyttä myös kuohkeuttamalla maan rakennetta. Mekaanisen maanmuokkauksen tavoitteena on myös kuohkeuttaa pintamaata, mutta toistuva voimakas maanmuokkaus rikkoo maan luonnollisen rakenteen sekä altistaa maamurut niitä kuluttaville voimille (Kasper ym. 2009).

Maanparannusaineiden vaikutukset maan viljelyominaisuuksiin voivat olla välittömiä tai välillisiä (Larney ja Angers 2012). Välittömät vaikutukset perustuvat maanparannusaineiden kemiallisiin ominaisuuksiin siinä missä monet välilliset ominaisuudet perustuvat maanparannusaineiden fyysiseen läsnäoloon maassa ja siihen, miten ne vuorovaikuttavat maan fysikaaliseen ja biologiseen ympäristöön (Taulukko 1) (Larney ja Angers 2012). Kaikista positiivisista vaikutuksista huolimatta maanparannusaineilla on vain harvoin todettu olevan vaikutusta sadon määrään, joka riippuu perinteisessä maataloudessa lannoituksesta ja tarkemmin ottaen typen saatavuudesta (Celestina ym. 2019). Toisin

sanoen, vaikka maanparannusaineet nimensä mukaisesti parantaisivat maan ominaisuuksia, niin ne eivät kuitenkaan pysty mitattavasti parantamaan maan kasvukuntoa, jos ne eivät paranna myös typen saatavuutta.

Taulukko 1. Maanparannusaineiden vaikutukset sekä vaikutusmekanismit tiettyihin maan ominaisuuksiin

Maan ominaisuus, johon maanparannusaine vaikuttaa	Millainen maanparannusaineen vaikutus on	Vaikutusmekanismi	Viite
Kasvinravinteiden pidättyminen	Kasveille käyttökelpoisten ravinteiden saanti paranee ja ravinteiden huuhtoutuminen vähenee	Orgaanisten maanparannusaineiden funktionaaliset ryhmät, lisäävät kationien pidättymistä, harvoilla havaittu myös anionien pidättymistä	Parfitt ym. 1995, Zheng ym. 2013
Suolavahvuuden lisääntyminen	Maan mururakenteen kehittyminen, vähentää saveksen dispersiota ja ravinnekationien huuhtoutumista	Kationinvaihtokompleksin kyllästäminen moniarvoisilla kationeilla muodostaa siltoja maapartikkelien välille.	Soinne ym. 2014, Ravander ym. 2019
Maan orgaanisen aineksen määrän kasvu maamurujen rakennekomponentteina	Toimivat maamurujen rakennekomponenttina ja lujittajina lisäten kationinvaihtopintaa	Orgaaniset maanparannusaineet: organomineraaliset kompleksit, aineiden hydrofobisuus, sekä kationinvaihtoreaktiot	Kloss ym. 2012, Heikkinen ym. 2019, Siedt ym. 2021
Happamuuden vähentäminen	Maan pH-luvun nostaminen jopa yhden yksikön verran	Happamien kationien vaihtaminen kationinvaihtopinnoilta	Zebarth ym. 1999, Hargreaves ym. 2008
Mikrobiaktiivisuus ja mikrobien tuottamat lima-aineet	Orgaanisten maanparannusaineiden sisältämät orgaaniset yhdisteet toimivat mikrobien hiilen ja energian lähteenä, mikä edistää maan mikrobiaktiivisuutta	Lima-aineet lujittavat maamuruja ja edistävät niiden syntyä	Tisdall ja Oades 1982, Bipfubusa ym. 2008
Maan irtotiheys ja huokoisuus	Maan irtotiheyden pienentyminen, huokoisuuden kasvu ja maan vedenpidätyskapasiteetin paraneminen	Maanparannusaineiden itsessään pieni irtotiheys, ja niiden kyky edistää maan murustumista ja kestävyyttä.	Rivenshield ja Bassuk 2007, Hargreaves ym. 2008

Kasvinravinteiden pidättyminen

Maan orgaaninen aines (humus) sisältää savimineraalien tavoin runsaasti ominaispinta-alaa sekä funktionaalisia ryhmiä, jotka osallistuvat kationinvaihtoreaktioihin (Hartikainen 2016). Tämän takia orgaanisen aineksen lisääminen maahan lisää maan kationinvaihtokapasiteettia (Parfitt ym. 1995) erityisesti karkeilla mailla, joissa kationinvaihtoon osallistuvaa savesta on vähän. Orgaanisten maanparannusaineiden onkin todettu lisäävän maan kationinvaihtokapasiteettia, jonka ravinteet ovat kasveille käyttökelpoisessa muodossa, mutta suojassa huuhtoutumiselta (Kaiser ym. 2008, Kloss ym. 2012, Novotny ym. 2015). Biohiili on yksi harvoista maanparannusaineista, joilla on havaittu anionien pidättymistä (luku 4) (Zheng ym. 2013).

Suolavahvuuden lisääntyminen

Maanesteen kohonnut suolavahvuus ja maan kationinvaihtopintojen kyllästäminen moniarvoisilla kationeilla edistää maamurujen kestävyyttä, koska maahiukkasten sitoma vesikehä ohenee, kun moniarvoiset kationit muodostavat siltoja maapartikkelien välille (Alakukku 2016). Epäorgaanisten maanparannusaineiden, erityisesti kipsikäsittelyn ja kalkituksen vaikutukset kasvattavat maaveden suolapitoisuutta. Vaikka kalkituksen haettu vaikutus on aineen kemiallisissa ominaisuuksissa eli maan happamuuden vähentämisessä, voi kalkitus erityisesti hienojakoisilla mailla edistää maan murustumista ja näin ollen johtaa huomattavaan fysikaalisen muutokseen maan rakenteen kehittymisessä (Ravander ym. 2019). Maan suolavahvuuden kasvu ehkäisee eroosiota ja parantaa näin ollen kasveille käyttökelpoisten ravinteiden saantia (Soinne ym. 2014).

Maan orgaanisen aineksen määrän kasvu maamurujen rakennekomponentteina

Orgaaninen aines (humus) toimii maassa sekä maamurujen rakennekomponenttina että rakenteen lujittajana (Alakukku 2016). Orgaanisen aineksen kestävät rakenneosat voivat muodostaa kivennäisaineksen ja moniarvoisten kationien kanssa komplekseja, jotka suojaavat orgaanista ainesta hajotukselta sekä lujittavat maan rakennetta vähentäen näin ollen maan eroosioherkkyyttä (Tisdall ja Oades 1982, Le Bissonnais ja Arrouays 1997, Kleber 2007). Maamurujen kestävyys ei vaikuta ainoastaan orgaanisen syötteen määrä maahan, vaan myös sen laatu eli hajoamisnopeus sekä hajoamistuotteet (Abiven ym. 2007). Orgaanisilla maanparannusaineilla voidaan lisätä orgaanisen aineksen syötteen määrää maahan ja sitä kautta edistää maan rakenteen kehittymistä ja lujittumista (Siedt ym. 2021). Herkästi hajoavat orgaaniset maanparannusaineet aikaansaavat nopeamman ja voimakkaamman, mutta toisaalta lyhytkestoisemman, vaikutuksen maamurujen rakenteen kehityksessä ja kestävyudessa, kun taas hitaasti hajoavilla orgaanisilla maanparannusaineilla vaikutus on hitaampi mutta pitkäaikaisempi (Abiven ym. 2007).

Orgaaninen aines sisältää myös runsaasti hydrofobisia eli vettä hylkiviä osia, jotka voivat edistää aggregaattien kestävyyttä. Veden pääsy maamurujen sisäosiin estyy ja murut ovat suojassa veden vaikutuksilta, kun orgaanisen aineksen hydrofobiset pinnat pakotetaan ulos maanesteeseen päin ja aineen hydrofiiliset pinnat sitoutuvat savimineraalien kanssa (Piccolo ja Mbagwu 1999, Heikkinen ym. 2019).

Happamuuden vähentäminen

Maan happamuuden säätäminen viljelykasville optimaaliselle tasolle (pH 6–7) edistää kasvien ravinteiden saantia ja maan biologista aktiivisuutta. Lisäksi maan happamuus säätelee välillisesti maan fysikaalisia ominaisuuksia. Maanparannusaineiden käyttö vähentää maan happamuutta, niin että pH:n nousu maassa voi olla jopa yhden yksikön (Hargreaves ym. 2008). Epäorgaanisista maanparannusaineista kalkkia käytetään erityisesti maan pH-luvun nostamiseksi, sillä kalkitusaineiden sisältämät ravinnekationit (Ca^{2+} , Mg^{2+}) vaihtavat happamia kationeja (Al^{3+} , H^{+}) vaihtopaikoilta ja sitoutuvat maan kationinvaihtopinnoille lujittaen maata luoden kationisiltoja (Alakukku 2016). Muilla maanparannusaineilla vaikutus maan happamuuteen riippuu maanparannusaineen alkuperäisestä happamuudesta sekä aineen kalkitusvaikutuksesta (Zebarth ym. 1999). Yksi tärkeä maan happamuuteen vaikuttava tekijä on pH:n puskurointikyky, eli maan kyky vastustaa happamoitumista. Orgaaninen aines toimii maassa pH:n puskurina, joten orgaanisten maanparannusaineiden käyttö voi parantaa maan pH:n puskurointikykyä (Siedt ym. 2021).

Mikrobiaktiivisuus ja mikrobien tuottamat lima-aineet

Maaperän mikro-organismeilla on tärkeä rooli maamurujen muodostumisessa ja säilymisessä. Sienien ja bakteerien erittämät lima-aineet (pääasiassa polysakkaridit) toimivat maassa vetysidoksin ja kationisilloin sidosaineina yksittäisten saveshiukkasten sekä maamurujen välillä lujittaen maamuruja ja edistävän niiden syntyä (Lynch, 1984, Miller ja Jastrow 2000, Sun ym. 2017). Lisäksi sienirihmat sitovat yksittäisiä hiukkasia ja maamuruja mekaanisesti yhteen (Tisdall ja Oades 1982). Orgaanisten maanparannusaineiden sisältämät orgaaniset yhdisteet toimivat mikrobien hiilen ja energian lähteenä, minkä takia niiden lisääminen maahan stimuloi maaperän mikrobiaktiivisuutta (Bifbusa ym. 2008).

Maan irtotiheys ja huokoisuus

Maanparannusaineiden käytön on havaittu pienentävän maan irtotiheyttä (esim. García-Orenes ym. 2005, Rivenshield ja Bassuk 2007, Emami ja Astarai 2012). Irtotiheydellä tarkoitetaan (kuivan) maan massaa tietyssä tilavuudessa ottaen huomioon maan huokostilavuus (Rivenshield ja Bassuk

2007). Orgaaninen aines on itsessään yleensä mineraaliainesta kevyempää, joten jos orgaanisen aineksen osuus kuivasta maasta kasvaa, niin silloin maan irtotiheys voi pienentyä, vaikka huokosten osuus ei lisääntyisikään. Toisin sanoen maanparannusaineiden lisäys maahan pienentää maan irtotiheyttä käytännössä aina, kun maan orgaanisen aineksen pitoisuus kasvaa riippumatta siitä lisääntykö maan vedenpidätyskapasiteetti eli huokosten tilavuus.

Maanparannusaineiden käytön on havaittu lisäävän maan vedenpidätyskapasiteettia eli huokostilan osuutta maan kiintoaineosuudesta ja vähentäen näin ollen maan tiiveyttä (Hargreaves ym. 2008). Vedenpidätyskapasiteetin kasvu on havaittu erityisesti karkeajakoisimmilla mailla, joiden kyky itsessään pidättää vettä on heikompi kuin hienojakoisilla savimailla (Barnes ym. 2014). Huokoisuuden kasvu voi osittain selittyä maanparannusaineiden pienemmän irtotiheyden tai huokoisen rakenteen vuoksi, mutta pääosin huokoisuuden kasvun selittää maanparannusaineiden kyky edistää maan muretumista ja rakenteen kestävyyttä (Kirchmann ym. 1999, Yang ym. 2013, Yang ym. 2018).

Maanparannusaineen lisäystaso vaikuttaa irtotiheyden pienenemisen voimakkuuteen sekä maan huokoisuuteen, ja yleisesti irtotiheyden pienentyminen ja huokoisuuden kasvu ovat sitä voimakkaampaa mitä suurempi maanparannusaineen lisäystaso on (Rivenshield ja Bassuk 2007). Muutosten voimakkuuteen vaikuttavat lisäksi käytetty maanparannusaine sekä ympäristötekijät kuten maalaji ja ilmasto-olosuhteet, minkä vuoksi tulokset maan irtotiheyden tai huokoisuuden muutoksissa voivat poiketa merkittävästi eri tulosten välillä (esim. Emami ja Astarai 2012, Tammeorg ym. 2014).

2.2 Biohiili

Biohiilen on todettu lisäävän maan orgaanisen hiilen määrää. Orgaanisen aineksen tavoin biohiilellä oletetaan olevan siis sama vaikutus maan ominaisuuksiin, vaikka biohiilen syntymekanismit eroavat merkittävästi maaperän orgaanisen aineksen muodostumisesta. Toisin sanoen maan orgaanien aines muodostuu maan mikrobiologisen hajotuksen tuotteena siinä missä pyrolyysillä valmistettu biohiili säilyy maassa pitkään mikrobiologisesta toiminnasta huolimatta. Sen takia on mahdollista, että biohiili voi omaa ominaisuuksia, joita orgaanisella aineksella ei ole, kuten kyvyn vähentää typen huuhtoutumista pelloilta. Biohiilen onkin havaittu vähentävän nitraatin huuhtoutumista maasta, mutta sen tarkkaa mekanismia ei vielä tunneta (Haider ym. 2017, Saarnio ja Kettunen 2020).

Kiinnostus biohiileen maanparannusaineena on kasvanut merkittävästi kaksituhattaluvulla ilmasto- huolen seurauksena (Griscom ym. 2017, Bai ym. 2019). Biohiilen kuiva-aineesta puolet on oltava

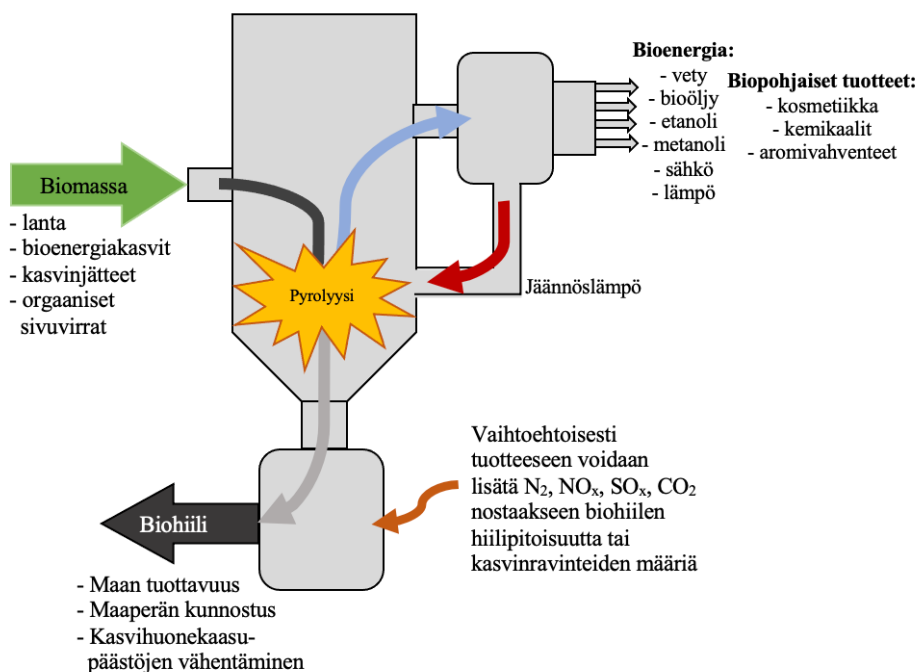
eurooppalaisen biohiilisertifikaatin mukaan hiiltä (European Biochar Certificate 2022). Suuren hiilipitoisuuden ja kestäväen kemiallisen luonteensa takia biohiilen uskotaan voivan sitoa ilmakehän hiiltä pysyvään orgaaniseen muotoon (Sohi ym. 2010, Lehmann ja Joseph 2015). Biohiilen kestävä kemiallinen sekä kyky pidättää ravinteita verrattuna muihin maaperän orgaanisen aineksen muotoihin tekevät biohiilestä erityisen aineen maaperän kunnon parantamiseen, ympäristön saastumisen vähentämiseen sekä ilmastonmuutoksen hillitsemiseen (Lehmann 2007). Biohiilen levitystasot pellolle vaihtelevat suuresti 5 000–50 000 kg ha⁻¹ lisäyksen välillä, mikä vaikuttaa muun muassa maassa tapahtuvien prosessien voimakkuuteen. Tässä työssä kasvatuskokeessa käytetyt maanparannusaineiden lisäyksen tasot vastasivat 20 000 ja 100 000 kg ka ha⁻¹ levitystasoa. Näistä 20 000 kg ka ha⁻¹ vastaa pellolle todennäköisesti levitettävää määrää, kun taas 100 000 kg ka ha⁻¹ on selvästi korkeampi kuin yleinen levitystaso pellolle. Levitystasolla 100 000 kg ka ha⁻¹ haluttiin varmistaa, että mahdolliset erot koejäsenten välillä olisivat mahdollisimman selkeät.

2.2.1 Biohiilen valmistus

Biohiili on pyrolyysin eli kuivatuslauksen avulla tuotettu orgaaninen maanparannusaine. Pyrolyysi perustuu orgaanisen aineen kuumentamiseen 300–1000°C lämpötilassa vähähappisissa tai hapettomissa olosuhteissa; epätäydellinen palaminen nostaa biohiilen hiilipitoisuutta (Sohi ym. 2010, Tampio ym. 2018, IBI 2015). Pyrolyysiprosessissa syntyy biohiiltä sekä bioenergiaa ja muita jalostettavia biopohjaisia tuotteita (Kuva 1). Biohiilen raaka-aineena käytettävä biomassa voi olla yksinomaan tarkoitettu pyrolyysin raaka-aineeksi (bioenergiakasvit), mutta raaka-aineena toimivat myös kasvin tuotannon tai elintarvike- ja energiankäsittelyn sivuvirrat kuten kasvinjätteet, biojäte ja puu, maataloudesta syntyvät biopohjaiset jätteet (lanta), jätevesiliete, yhdyskuntajätteet jne. Biohiiltä tuotetaan useimmiten energiantuotannon sivutuotteena, mutta sen hyödyt ovat monet: Biohiilen käytöllä voidaan pyrkiä hillitsemään ilmastonmuutosta ja vesistöjen saastumista, pyrkiä parantamaan maan kasvukuntoa ja turvata satovarmuutta sekä kehittää jätehuoltoa kiertotalouden suuntaan. Lisäksi biohiilen tuottamisesta saadaan energian lisäksi myös muita arvokkaita hyödykkeitä aina elintarvikkeiden mausteista, maatalouskemikaaleihin, lannoitteisiin, kosmetiikkaan, lääkkeisiin, liimoihin ja niin edelleen (Lehmann ja Joseph 2015, Novotny ym. 2015). Biohiilen käyttöä maanparannusaineena rajoittavat kuitenkin tuotteen vaihteleva laatu, sen mahdollisesti sisältämät raskasmetallit sekä biohiilen kallis hinta – jopa useita tuhansia euroja hehtaarilta (Siedt ym. 2021).

Jotta materiaalista voidaan käyttää nimitystä biohiili, on pyrolyysillä tuotetun hiilen täytettävä tietyt laatuvaatimukset. Laatuvaatimuksista vastaa International Biochar Initiative (IBI), jonka mukaan

(IBI 2015) biohiilenä markkinoitavasta tuotteesta on ilmoitettava fysikaaliset (esim. partikkelikoko ja kosteus) ja kemialliset (esim. pH, kalkitusvaikutus, alkuainepitoisuudet, H/C_{org}-suhde (maks. 0,7)) perusominaisuudet, joita tarvitaan biohiilimateriaalin käyttökelpoisuuden arvioimiseksi maaperässä. Koska biohiilen ensisijainen käyttötarkoitus on maatalousmailla, biohiili ei saa sisältää haitallisia määriä raskasmetalleja tai orgaanisia epäpuhtauksia (PAH-yhdisteiden sallittu pitoisuus 6–300 mg kg ka⁻¹) (IBI 2015).



Kuva 1. Biohiilen valmistusprosessista biomassasta tuotetaan pyrolyysin avulla biohiiltä, bioenergiaa ja muita jalostettavia biopohjaisia tuotteita (Mallia kuvasta Lehmann ja Joseph 2015).

Biohiilen ominaisuudet kuten huokoisuus, hydrofobisuus ja kemiallinen rakenne riippuvat käytetystä raaka-aineesta ja prosessiolosuhteista kuten pyrolyysilaitteen tyypistä, kuumennusnopeudesta, maksimilämpötilasta ja pitoajasta maksimilämpötilassa (Hyväluoma ym. 2018). Pyrolyysissä luonnolliset polymeeriset ainesosat (ligniini, selluloosa, rasvat ja tärkkelys) hajoavat termisesti kolmeen eri jakeeseen. Nämä jakeet ovat bioöljy (kondensoituvat höyryt), hiili (biohiili) sekä ei-kondensoituvat kaasut (Mohan ym. 2006), minkä saanto ja jakauma riippuvat käytetystä raaka-aineesta, lämmitysnopeudesta sekä lämpötilasta.

Pyrolyysiprosessi voidaan jakaa pyrolyysireaktion keston mukaan hitaaseen ja nopeaan pyrolyysiin, vaikkakaan kuumennusnopeudelle, maksimilämpötilalle tai pitoajalle maksimilämpötilassa ei ole tarkkaa määritelmää (Mohan ym. 2006). Hitaassa pyrolyysissä lämpötilan nosto tehdään hitaasti (tyypillisesti 1–30 °C/min) haluttuun lämpötilaan (keskimäärin 300°C) ja kuumennusaika voi olla useita päiviä (Lua ym. 2004). Hitaassa pyrolyysissä syntyvät pyrolyysikaasut ovat pitkään samassa tilassa

syntyvän biohiilen kanssa, minkä vuoksi biohiilen saanto kasvaa keskimäärin 40 %:iin ja kaasuja ja öljyä syntyy vähemmän (Tampio ym. 2018, Adelawon ym. 2021). Nopeassa pyrolyysissä prosessin haluttu lämpötila (yleensä n. 500°C) saavutetaan sekunneissa (Bridgwater ja Peacocke 2000). Koska pyrolyysikaasut ja syntyvä biohiili ovat kosketuksissa toisiinsa vain lyhyen ajan, on raaka-aineen oltava hienojakoista ja kuivaa, jotta biomassa palaa varmasti hiileksi. Nopeassa pyrolyysissä kaasuista kondensoituvien tuotteiden päätyminen biohiileen on vähäistä ja itse biohiilen saanto jää yleensä vain 10–30 %:iin biomassan painosta (Brewer ym. 2009, Brewer ym. 2012).

2.2.2 Biohiilen ominaisuudet

Hyvinkin vaihtelevat pyrolyysiprosessit sekä prosessiolosuhteet yhdistettynä laajaan valikoimaan erilaisia biohiilen tuotantoon tarkoitettuja biomassaraaka-aineita aikaansaavat suurta vaihtelua biohiilten fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin. Biohiilten heterogeeninen koostumus tarkoittaa, että niiden pinnoilla voi olla sekä hydrofiilisiä, hydrofobisia, happamia ja emäksisiä funktionaalisia ryhmiä, jotka kaikki vaikuttavat biohiilten kykyyn reagoida maaperän liuosaineiden kanssa (Atkinson ym. 2010). Yleisesti on havaittu, että yksittäisten mineraalien, tuhkan ja kationinvaihtokapasiteetin pitoisuutta biohiilessä säätelee pääasiassa raaka-aine, kun taas biohiilen pH on enemmän riippuvainen prosessin lämpötilasta (Zhao ym. 2013, Heikkinen ym. 2019).

Biohiilet sisältävät lähtöaineesta ja valmistustavasta riippuen tietyn määrän orgaanisia hiilen muotoja, eli fuusioituja aromaattisia rengasrakenteita, mikä selittää biohiilen rakenteen kestävyyttä (Cheng ym. 2008b, Lehmann ym. 2011). Biomassan hiiltyminen pyrolyysiprosessissa vähentää biohiilien mineralisaatiota maaperässä ja niiden onkin todettu säilyvän maassa pidempään kuin biomassan, josta ne on tuotettu (Lehmann ja Joseph 2015).

Biohiilet ovat yleisesti emäksisiä ja niiden pH on usein yli kahdeksan. Biohiilen alkalisuutta säätelevät karbonaatit, metallien oksidit sekä orgaaniset funktionaaliset ryhmät, joita muodostuu pyrolyysissä (Lehmann ja Joseph 2015). Yuan ym. (2011) tutkivat rypsin, maissin, soijapavun ja maapähkinän kasvinjäänteistä pyrolyysissä 300, 500 ja 700°C lämpötilassa syntyvien biohiilen alkalien muotoja. Biohiilen alkalisuus ja pH nousivat pyrolyysilämpötilan noustessa (Yuan ym. 2011). Tärkeimmät alkaliset komponentit korkeassa lämpötilassa valmistetuissa biohiilissä olivat karbonaatit, jotka toimivat myös pH:n puskurina happo-emäs-titrauksessa (Yuan ym. 2011). Vastaavasti matalammassa lämpötilassa tuotettujen biohiilten alkalisuuteen vaikuttivat karboksyyl- (-COO-) ja hydroksyyli-

mien (-O-) määrän kasvu biohiilissä (Yuan ym. 2011). Karbonaattien, jotka vastaavat alle 1 % biohiilen kokonaishiilipitoisuudesta, on kuitenkin havaittu olevan alttiita mikrobiologiselle hajotukselle sekä abiottiselle hapetukselle, ja puupohjaisen biohiilen sisältämien karbonaattien onkin havaittu hajoavan ensimmäisten kahden kuukauden aikana maaperään lisäyksen jälkeen (Hamer ym. 2004, Jones ym. 2011). Tästä syystä karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien voidaan katsoa olevan maaperässä merkittävimmät biohiilen alkalisuuteen vaikuttavat tekijät.

Biohiilten hydrofobisuus kasvaa lineaarisesti karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmien kasvaessa (Kinney ym. 2012). Toisin sanoen hitaassa pyrolyysissä tuotetun biohiilen hydrofobisuus vähenee pyrolyysilämpötilan noustessa (Kinney ym. 2012). Biohiilen hydrofiilisten ja hydrofobisten funktionaalisten ryhmien suhde ja maaperän pH vaikuttavat kokonaisreaktioihin maapartikkelien kanssa: Hydrofiilisten biohiilipintojen reaktio savihiukkasten kanssa voi johtaa orientaatioon, jolloin hydrofobinen pinta suuntautuu ulos päin (Heikkinen ym. 2019). Näin ollen syntynyt hydrofobinen pinnoite kivennäisaineksen pinnalla estää veden tunkeutumista maamuruihin ja niiden hajoamista (Piccolo ja Mbagwu 1999).

Biohiilten sähkönjohtavuus vaihtelee kirjallisuudessa 40–6450 $\mu\text{S cm}^{-1}$ välillä, ja biohiilen raaka-aineella ja pyrolyysilämpötilalla on havaittu olevan vaikutusta biohiilten sähkönjohtavuuteen: Sähkönjohtavuus kasvaa yleisesti pyrolyysilämpötilan noustessa, mikä johtuu biohiilten tuhkapitoisuuden kasvusta (Singh ym. 2010, Kloss ym. 2012, Rajkovich ym. 2012). Biohiilen raaka-aineiden välillä on kuitenkin havaittu olevan suurta vaihtelua biohiilten sähkönjohtavuuteen, mutta yleisesti korkeamman tuhkapitoisuuden biohiilillä, kuten lannalla, on korkeampi sähkönjohtavuus kuin esimerkiksi puupohjaisesta raaka-aineesta tuotetuilla biohiilillä (Singh ym. 2010, Rajkovich ym. 2012).

Tuhkapitoisuuden, emäksisyyden ja sähkönjohtavuuden kasvaessa pyrolyysilämpötilan noustessa biohiilen kationinvaihtokapasiteetilla, O/C- ja H/C-suhteilla (eli funktionaalisten ryhmien määrillä) on taipumus pienentyä (Ronsse ym. 2013). Pyrolyysilämpötilan nousu lisää ligniinin ja selluloosan hajoamista, mikä johtaa orgaanisten funktionaalisten ryhmien häviämiseen biohiilen pinnalla ja näin ollen kationinvaihtokapasiteetin pienentymiseen (Lehmann ja Joseph 2015, Pariyar ym. 2020). Biohiilten O/C-suhde indikoi biohiilen stabiiliuutta tai aktiivisuutta maaperässä: Biohiilen, jonka O/C-suhde on 0,2 katsotaan olevan hyvinkin stabiili maassa, kun taas 0,6:n O/C-suhde kuvaa aktiivista biohiiltä (Spokas 2010). Biohiilen happipitoisuus määrittää pinnan aktiivisuutta kemiallisille reaktioille, jossa pinnan polaariset ryhmät (C–O ja C=O) voivat sitoa vesi-atomien itseensä. Korkea biohiilten O/C-suhde voi edistää biohiilen hajoamispotentiaalia (Spokas 2010, Heikkinen ym. 2019). Biohiilten

H/C-suhde kuvaa vetysidosten keskimääräistä lukumäärää hiiliatomeja kohden, jonka avulla voidaan arvioida biohiilessä olevien kestävien polysyklisten aromaattisten hiilivetyjen keskimääräistä kokoa. Jos H/C-suhde on korkea, biohiilessä vallitsevat alifaattiset yhdisteet, jotka ovat helpommin mikrobiologisen hajotuksen ulottuvilla, kun taas alhainen H/C-suhde viittaa korkeaan aromaattisten ja vastahakoisten rakenteiden pitoisuuteen (Siedt ym. 2021). Toisin sanoen biohiilten H/C suhteen pienentyessä biohiilten kiinteän hiilen osuus, jossa H-pitoisuus on alhainen, kasvaa ja stabiilius mikrobiologista hajotusta vastaan paranee maaperässä (Hyväluoma ym. 2018).

Biohiilillä yleisimmin havaittu sekä ehkä tärkein fysikaalinen ominaisuus on niiden huokosrakenne, joka jäljittelee puun tai kasviperäisen raaka-aineen solurakennetta (Wildman ja Derbyshire, 1991, Yao ym. 2011). Pyrolyysiprosessin kesto vaikuttaa biohiilen huokoisuuteen, niin että hitaan pyrolyysin biohiilillä huokoisuus on yleisesti korkeampi kuin nopean pyrolyysin biohiilillä, mikä saattaa selittyä epätäydellisestä fysikaalis-kemiallisesta muutoksesta nopean pyrolyysin aikana (Hilber ym. 2012, Lehmann ja Joseph 2015). Biohiilen huokoisuuteen vaikuttaa lisäksi pyrolyysin korkein käsitelylämpötila, koska maksimilämpötila vaikuttaa prosessoinnin aikana tapahtuvien fysikaalisten muutosten laajuuteen, kuten haihtuvien aineiden vapautumiseen (Lehmann ja Joseph 2015). Kloss ym. (2012) mittasivat pyrolyysin maksimilämpötilan vaikutusta biohiilen huokoisuuteen vehnän oljella, haavalla ja kuusella. Korkeamman maksimilämpötilan havaittiin lisäävän biohiilen huokoisuutta (Kloss ym. 2012). Raaka-aineiden välillä voi kuitenkin olla suurta vaihtelua huokoisuudessa, vaikka pyrolyysilämpötila pidettäisiin samana (Kloss ym. 2012, Leng ym. 2020). Yleisesti ottaen biomassan korkea tuhkapitoisuus vähentää mikrohuokospinta-alan muodostumista tukkimalla huokosia, kun taas korkea orgaanisen hiilen pitoisuus edistää mikrohuokospinta-alan muodostumista (Leng ym. 2020). Lisäksi biomassan korkean ligniinipitoisuuden on havaittu lisäävän biohiilen pinta-alaa ja huokoisuutta, sillä stabiilina aineena ligniini säilyttää aineen huokosrakenteen (Břendová ym. 2017, Sun ym. 2020). Näin ollen lignoselluloosapohjaisella biohiilellä on yleensä suurempi pinta-ala kuin lannasta tai muista biojätteistä saadulla biohiilellä, jotka sisältävät enemmän epäorgaanisia mineraaleja (enemmän tuhkaa), mikä johtaa erityisesti mikrohuokosten tukkeutumiseen biohiilessä.

Biohiilen tiheyttä voidaan kuvata kiintotiheyden (eli kiintoaineksen massan suhdetta aineen tilavuuteen) ja irtotiheyden (eli biohiilen massan suhdetta sen koko tilavuuteen) avulla (Lehmann ja Joseph 2015). Nämä kaksi tiheyttä liittyvät toisiinsa yleensä käänteisesti: Kiintotiheyden kasvaminen korreloi usein irtotiheyden pienenemisen kanssa, koska tiivistyminen molekyyllitasolla johtaa huokoisuuden lisääntymiseen alle 700°C:en maksimilämpötilassa (Guo ja Lua 1998, Lehmann ja Joseph 2015).

Erittäin korkeassa pyrolyysilämpötilassa biohiilen kiintotiheys kasvaa, mutta huokoisuus ja sitä kautta irtotiheys pienenevät huokosrakenteen romahtamisen vuoksi.

2.2.3 Biohiilen vaikutus maassa

Ominaisuuksiltaan suuresti vaihtelevat biohiilet ja niiden lisääminen usein hyvinkin heterogeeniseen ja monikomponenttiseen maaperään voivat johtaa ainutlaatuisiin vuorovaikutuksiin, jotka vaikuttavat maaperän fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin ominaisuuksiin (Lehmann ja Joseph 2015). Vaikka biohiilen ominaisuuksista on tehty useita tutkimuksia, ovat biohiilten erilaisten pyrolyysiprosessien vaikutukset maahan yhä melko tuntemattomia (Chia ym. 2012). Biohiiltä käytetään, koska sen avulla uskotaan, että maaperän laatu, viljavuus sekä sadon määrä paranevat. Biohiilen käyttö voi myös lieventää ilmastonmuutosta sitomalla hiiltä maaperään (Sohi ym. 2010) sekä tarjota ainutlaatuisia ekosysteemipalveluja kuten, immobilisoida raskasmetalleja tai orgaanisia haitta-aineita, jolloin ne eivät aiheuta haittaa ympäristölle (Zhu ym. 2017).

Biohiilestä voi olla hyötyä maaperän tiivistymisongelmien lievittämisessä maataloudessa, koska biohiilen lisäys maahan voi vähentää maan irtotiheyttä keskimäärin 9 % (Razzaghi ym. 2020). Maan irtotiheyden pienentyminen voi selittyä biohiilen ($< 0,6 \text{ g cm}^{-3}$) pienemmällä irtotiheydellä verrattuna maahan (n. $1,25 \text{ g cm}^{-3}$) sekä biohiilen kyvyllä edistää maan rakenteen muodostumista ja lujittumista ja sitä kautta maan huokoisuutta (Blanco-Canqui 2017). Tutkimuksissa on saatu vaihtelevia tuloksia millä maalajilla irtotiheyden pienentyminen on voimakkainta, mikä johtuu todennäköisesti eroista biohiilten ominaisuuksissa ja koeolosuhteista, jotka voivat vaikuttavat maaperän irtotiheyteen eri tavoin (Omondi ym. 2016, Blanco-Canqui 2017, Tammeorg ym. 2014).

Huokoisena materiaalina biohiilen on havaittu vaikuttavan suotuisasti maan vedenpidätysominaisuuksiin (Lehmann ja Joseph 2015). Razzaghi ym. (2020) havaitsivat meta-analyysissään biohiilen käytön lisäävän kasveille käyttökelpoisen veden määrää jopa 45 %:lla karkeissa maissa, 21 % keski-karkeilla ja 13 % hienojakoisilla mailla. Suomalaisessa tutkimuksessa vedenpidätyskapasiteetin havaittiin kasvavan 11 % hienolla hietamaalla, kun biohiiltä lisättiin 9000 kg ha^{-1} pellolle (Karhu ym. 2011). Biohiilen vaikutus maan hydrologiaan riippuu käytetystä raaka-aineesta, biohiilen lisäysmäärästä, laadusta (mm. hydrofobisuus, reaktiivinen pinta-ala, huokoskoko- ja hiukkaskokojakauma) sekä lisäksi maan ominaisuuksista kuten maalajista ja ympäristöolosuhteista (Tammeorg ym. 2017).

Esimerkiksi biohiilen hydrofobisuuden on havaittu edistävän maamurujen stabiiliuuden lisäksi kasvien veden ottoa (Heikkinen ym. 2019). Biohiilen vaikutukset maan hydrologiaan voivat vaihdella suuresti, mutta Razzaghin ym. (2020) tutkimus antaa viitteitä, että biohiilen käytöstä voi olla enemmän hyötyä karkeajakoisessa maaperässä.

Biohiili toimii yleensä kalkitusaineen tavoin muuttaen maaperän kemiallisia ominaisuuksia, kuten pH:ta, kationinvaihtokykyä ja puskurointikykyä (Lehmann ja Joseph 2015). Biohiilen vaikutusta maan sähkönjohtavuuteen on tutkittu, mutta yksiselitteistä selitystä ei ole havaittu eri tutkimusten välillä, koska siihen vaikuttavat muun muassa biohiilen raaka-aine, valmistustapa sekä maaperän ominaisuudet (Soinne ym. 2013, Tammeorg ym. 2014, Pariyar ym. 2020). Emäksisen luonteensa vuoksi biohiiltä on käytetty vähentämään maaperän happamuutta, joten se voisi toimia kalkitusaineena (Yuan ja Xu 2011, Kloss ym. 2012). Pellon ominaisuudet vaikuttavat kuitenkin biohiilen kalkitusvaikutukseen: Kuten Soinne ym. (2020) havaitsivat tutkimuksessaan, koekentän suhteellisen korkea hiili- ja savespitoisuus osoittivat korkeaa puskurointikykyä pH-muutoksia vastaan, minkä vuoksi biohiilen lisäys ei muuttanut maan pH:ta. Biohiilten kalkitusvaikutus voidaan mitata biohiilen kalsiumkarbonaattiekvivalenssilla, ja sen on yleisesti havaittu kasvavan pyrolyysilämpötilan nousussa (Lehmann ja Joseph 2015). Lisäksi pyrolyysin aikana tapahtuva höyryaktivointi voi nostaa biohiilen pH:ta sekä kalsiumkarbonaattiekvivalenttia (Lehmann ja Joseph 2015). Biohiilen on todettu lisäävän maan kationinvaihtokapasiteettia jopa enemmän kuin muun orgaanisen aineksen syöte maahan (Liang ym. 2006). Pyrolyysissä syntyvät karbonaatit, karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmät luovat biohiileen negatiivista varausta, mikä edistää kationien sähköstaattista adsorptiota, ja biohiilten onkin osoitettu sitovan tehokkaasti ammoniumtyyppiä ($\text{NH}_4\text{-N}$) kationinvaihdon kautta (Liang ym. 2006, Karhu ym. 2021). Myös huokoinen rakenne ja suuri ominaispinta-ala lisäävät biohiilen kationinvaihtokapasiteettia, mutta juuri tästä johtuen biohiilten kationinvaihtokapasiteetin määrittäminen on kuitenkin haastavaa ja kirjallisuusarvot voivat vaihdella paljon (Munera-Echeverri ym. 2018). Huukoisen materiaalina tuoreen biohiilen suuri ominaispinta-ala mahdollistaa suuren reaktiopinta-alan, joka saattaa johtaa myös anionien pidättymiseen (luku 4) (Cheng ym. 2008b).

Satovaste biohiililisäykseen riippuu muutoksista maaperän kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin, sekä sääolosuhteista (Novotny ym. 2015). Biohiililisäyksen myötä on saatu positiivisia satovasteita sekä kasvihuone- että kenttäkokeissa (esim. Zheng ym. 2013, Haider ym. 2017). Jeffrey ym. (2011) meta-analyysin mukaan biohiilen käytöllä on voitu parantaa satovastetta jopa 10 %:lla trooppisissa ja subtrooppisissa ilmastoissa, mutta borealisessa ilmastossa tehtyä tutkimusta on vasta vä-

hän. Positiivisen satovasteen on arveltu johtuvan maan rakenteen ja vedenpidätyskapasiteetin paranemisesta; tehostunut ravinteiden saanti (esim. tuhkasta K, Ca, Mg) tai lisääntynyt ravinteiden käytön tehokkuus, kun typen ja fosforin saanto, ovat parantuneet vähentyneen huuhtoutumisen vuoksi (Haider ym. 2017). Useissa tutkimuksissa biohiilen käytöllä ei ole havaittu vaikutusta kasvien kasvuun, satotasoihin, tai typen hyväksikäyttöön (Soinne ym. 2020). Välillä biohiilen vaikutus on voinut olla jopa negatiivinen (Haider ym. 2017). Lehmann ym. (2003) ja Tammeorg ym. (2014) totesivat vähentyneen typen saatavuuden johtuvan typen immobilisoinnista. Lisäksi typen pidättyminen/sitoutuminen biohiilen monimutkaisiin huokosrakenteisiin vähentää kasveille käyttökelpoisen mineraalityypen määrää (Haider ym. 2017). Nitraattityypen pidätysmekanismia ei ole vielä selvitetty, mutta yksinomaan biohiilten anioninvaihtokapasiteetti ei voi selittää nitraatin pidättymistä biohiileen, koska biohiilen nettovaraus on negatiivinen (Hagemann 2017). Sen sijaan Kammann ym. (2015) ja Hagemann ym. (2017) arvelivat epätavanomaisen vesi-ioni vetysidoksen johtavan heikkoon sidokseen epäsymmetristen ja hydratoituneen $\text{NO}_3\text{-N}$ ionin sekä huokoisen biohiilen pinna välillä.

Maan hiilensidonnan näkökulmasta pyrolyysimenetelmästä riippumatta biohiilen on havaittu sitovan maaperään hiiltä enemmän kuin pyrolysoimaton biomassa (Bruun ym. 2011). Bruun ym. (2011) havaitsivat nopean pyrolyysin olevan käyttämällään vehnän oljella niin sanotusti epätäydellinen, minkä vuoksi biohiileen jäi pyrolysoimattoman oljen kaltaista liukoista orgaanista hiiltä (DOC) sekä 8,8 paino-% pyrolysoimatonta selluloosaa/hemiselluloosaa. Vaikka liukoinen orgaaninen hiili yleensä edustaa vain suhteellisen pientä osaa biohiilen orgaanisen hiilen pitoisuudesta, se edustaa erittäin liikkuvaa komponenttia, joka voi tarjota labiilin energian ja ravinteiden lähteen maaperän mikro-organismeille (Bruun ym. 2011). Vastaavasti Bruun ym. (2011) havaitsivat, selluloosan ja hemiselluloosan olevan tärkeimmät nopean pyrolyysin biohiilen lyhytaikaisen hiilen häviön lähteitä, koska nopealla pyrolyysillä tuotetulla biohiilellä oli korkeammat CO_2 -päästöt verrattuna hitaan pyrolyysin biohiileen, eikä kulutetun DOC:n määrä voinut selittää kumulatiivista CO_2 -häviötä.

3. TYPPILANNOITUS JA SEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

3.1 Maaperän typpi ja kasvien typenotto

Typpi on tärkein kasvinravinne, jota viljelykasvit tarvitsevat yli 10 kg ha⁻¹ kasvin kehitykseen siemenestä uuteen itämiskykyiseen siemeneen saakka (Yli-Halla ja Simojoki 2017). Typpeä on maaperässä sekä orgaanisena, että epäorgaanisena muotona. Orgaanisen typen osuus vastaa yli 90 %:a maaperän

kokonaistypestä, ja suurin osa tästä tyypestä on pintamaassa (Seppälä ja Kontturi 1987). Orgaanisiin molekyyliin sitoutunut typpi voi olla helposti hajoavaa, kuten urea tai muut eliöistä peräisin olevat typen yhdisteet, tai tiukasti sitoutuneena suurempiin heikosti hajoaviin orgaanisiin molekyyliin. Epäorgaanisen typen muodot muodostavat yleensä vain alle prosentin maan kokonaistypestä ja niiden esiintymistä maassa säätelevät monet mikrobiologiset prosessit, kuten mineralisaatio, immobilisaatio, nitrifikaatio ja denitrifikaatio (Fowler ym. 2013, Paasonen-Kivekäs ym. 2016). Mikrobien hajottaessa orgaanisia molekyyliä, typpeä vapautuu ammonifikaatiossa epäorgaaniseen ammoniumtypen muotoon, josta muodostuu nitrifikaation kautta nitraattityppeä. Mineraalityypellä viitataan typen epäorgaanisiin esiintymismuotoihin, joita ovat ammonium- (NH_4^+), nitriitti- (NO_2^-) ja nitraattityppi (NO_3^-). Usein mineraalitypestä puhuttaessa viitataan pääasiassa ammonium- ja nitraattityppeen, koska nitriitti hapettuu nopeasti nitraatiksi, eikä näin ollen kerry maaperään (Paul ja Clark 1996).

Kasvit ottavat typpeä maaperästä pääasiassa vaihtuvina epäorgaanisina ammonium- tai nitraatti-ioneina ja muodostavat niistä orgaanisia typpiyhdisteitä (Weil ja Brady 2017). Maan vaihtuvalla ammoniumtyypellä tarkoitetaan savimineraalien ja orgaanisen aineksen (humuksen) pinnoille kationinvaihdon avulla epäspesifisesti sähköisin voimin pidättynyttä ammoniumtyppeä, joka on kasveille käyttökelpoisessa muodossa mutta suojassa huuhtoutumiselta (Paasonen-Kivekäs ym. 2016). Maan kationinvaihtokapasiteetti määrittää ammoniumtypen pidättymislujutta. Silikaattimineraaleihin fiksatoitunut eli spesifisesti pidättynyt ammoniumtyppi ei ole sellaisenaan kasveille käyttökelpoista, mutta rapautumisen seurauksena ammoniumia voi vapautua takaisin maaveteen kasveille käyttökelpoiseen muotoon. Emäksisissä olosuhteissa tai maan kuivuessa ammoniumtyppeä voi haihtua ilmaan ammoniakkinä (Fowler ym. 2013, Weil ja Brady 2017). Negatiivisesti varautunut nitraattityppi voi heikkona emäksenä pidäytyä maahan ainoastaan epäspesifisen anioninpidättymisen kautta. Nitraattityppeä voi pidäytyä positiivisesti varautuneille hiukkaspinnoille, joita tavataan lähinnä heikosti kiteytyneiden oksidien pinnoilla tai savimineraalien murtopinnoilla pH:n ollessa riittävän matala, mutta käytännössä nämä pidätyspinnat ovat pääsääntöisesti spesifisesti pidättyvien anionien miehittämiä. Tästä syystä nitraattia ei pidäyty maahan juuri lainkaan vaan se on erittäin liukoista maavedessä ja siksi altis huuhtoutumaan maaprofiilissa veden vaikutuksesta.

3.2 Typpilannoituksen käyttö maataloudessa ja sen seuraukset ympäristölle

Kasvien typen tarpeen tyydyttämiseksi tavanomaisessa maanviljelyssä viljelykasveja lannoitetaan väkilannoitetyypellä, jonka sisältämä typpi on suoraan kasveille käyttökelpoisessa liukoisessa muo-

dossa nitraatti- ($\text{NO}_3\text{-N}$) ja/tai ammoniumtyyppinä ($\text{NH}_4\text{-N}$). Sekä tavanomaisessa että luomutuotannossa pellolle voidaan lisätä orgaanisessa muodossa olevaa typpeä lannan ja urean mukana. Orgaaninen typpi ei ole suoraan kasveille käyttökelpoista, vaikkakin kasvit voivat hyödyntää pieniä määriä urean sisältämää typpeä. Mikrobiologisten hajotusprosessien myötä, jossa orgaaninen typpi hajoaa ammonifikaation myötä epäorgaaniseen muotoon, voivat kasvit hyödyntää orgaanisen typen reserviä. Typen lannoitustasot vaihtelevat viljeltävän viljelykasvin mukaan, mutta tyypillisesti Suomessa viljoille annettavan lannoitetyypin määrä on 80–140 kg N ha⁻¹ (Granlund ym. 2000). Peltojen lannoitustarvetta suunniteltaessa, voidaan viiden vuoden välein tehtävällä viljavuusanalyysillä optimoida lannoitetasot lohko kohtaisesti. Lannoitustasojen optimoimisella on merkittävä vaikutus ravinnehuuhtoumiin, ja esimerkiksi vuosittaisen lannoitustason alentaminen 110 kg N ha⁻¹:sta 90 kg N ha⁻¹:iin tarkastelujaksolla 1990–2000, voitiin nitraattityypin huuhtoumassa havaita selvä lannoituksen vähenemistä noudattava aleneva trendi (Turtola ja Lemola 2004). Alueellinen vaihtelu nitraattityypin huuhtoumassa voi kuitenkin olla suurta, mikä heijastaa muun muassa sadannan ja maalajin erilaista jakautumista Suomessa (Turtola ja Lemola 2004).

Ihmisen toiminta on muuttanut typen luonnollista kiertoa merkittävästi: Reaktiivisten typen määrä on kasvanut ja sitä myötä tyyppistä johtuvat ympäristöongelmat lisääntyneet (Fowler ym. 2013). Syitä tähän ovat väkilannoitteiden kehittäminen ja niiden runsas käyttö sekä karjatalouden keskittyminen tietyille alueille, jolloin vesistökuormitus ja ilmakehän tyyppipäästöt ovat kasvaneet. Huuhtoutunut typpi voi olla liuenneena orgaanisina ja epäorgaanisina yhdisteinä sekä maapartikkeleihin kiinnittyneenä. Suomessa tehdyn pitkäaikaisseurannan mukaan typpeä huuhtoutuu maatalousmaalta noin 12–20 kg N ha⁻¹ vuosittain (ominaiskuormitusarvo) (Vuorenmaa ym. 2002). Typen huuhtouma on runsaimmillaan lumen sulamisen ja syyssateiden aiheuttamien valumiin yhteydessä, mutta lisäksi maalaji ja viljelytoimenpiteet (kuten lannoitus tai maanmuokkaus) vaikuttavat merkittävästi typen huuhtoumaan pintavalunnan ja salaojituksen kautta. Runsa sadanta juuri tehdyn lannoituksen tai maanmuokkauksen jälkeen lisää typen huuhtoumaa pelloilta (Turtola & Paajanen 1995, Turtola 1999, Salo & Turtola 2006). Lisäksi karkeajakoisilla mailla typen huuhtoutuminen on usein runsaampaa johtuen heikommista vedenpidätysominaisuuksista verrattuna savimaihin (Granlund ym. 2000, Salo & Turtola 2006).

Typpi (erityisesti nitraattityppi) voi liikkua liukoisessa muodossa maaperästä pintavesiin tai kulkeutua pohjavesiin, mikä aiheuttaa vesistöjen saastumista ja rehevöitymistä; tämä tarkoittaa myös lannoitteiden taloudellisen tehokkuuden heikkenemistä. Huuhtoutuessaan pinta- ja pohjavesiin typpi voi heikentää vesistöjen laatua, ja esimerkiksi talousveden korkea nitraattipitoisuus (>50 mg NO₃⁻ l⁻¹) voi

aiheuttaa lapsille terveysongelmia (Paasonen-Kivekäs ym. 2016). Pintavesien typpikuormitus aiheuttaa vesistöihin rehevöitymisriskin fosforikuormituksen ohella, mutta typen merkitys vesistöjen rehevöitymiseen ei ole yhtä selväpiirteinen, vaan se vaihtelee vesistökohtaisesti ja eri ajankohtien välillä (Paasonen-Kivekäs ym. 2016).

4. BIOHIILEN VAIKUTUS MAAN TYPPITALOUTEEN

Biohiilen on osoitettu sitovan tehokkaasti ammoniumtyppeä kationinvaihdon kautta (Liang ym. 2006). Lisäksi on saatu viitteitä biohiilen kyvystä pidättää anioneja kuten nitraattityppeä (Zheng ym. 2013). Jos biohiileen pidättynyt typpi on kasveille käyttökelpoista, ja sitä vapautuu hitaasti kasvien kasvuun, voisi biohiili toimia hitaasti vapautuvan mineraalitypen reservinä ja näin ollen varmistaa kasvien kaikkien kehitysvaiheiden riittävä typensaanti. Tämä voisi johtaa parempiin satotasoihin (Jeffery ym. 2011) sekä vähentää vesistöihin huuhtoutuvan typen määrää (Haider ym. 2017) tai vähentää ilmakehään dentrifikaation kautta haihtuvan N_2O -typen määrää (Karhu ym. 2011). Viimeaikaiset tutkimukset biohiilistä, enimmäkseen laboratorio-olosuhteissa, ovat kuitenkin raportoineet vaihtelevia tuloksia koskien typen eri muotojen pidättymistä tai huuhtoutumista/uuttumista (Haider ym. 2016). Typen sorptio biohiileen onkin havaittu vaihtelevan sekä biohiilen ja ravinnetyypin mukaan (Yao ym. 2012).

Edelleen on epäselvää, millä pidätysmekanismilla nitraattia voi pidättyä biohiileen, ja mitkä biohiilen omaisuudet vaikuttavat pidättymisvoimakkuuteen. Yao ym. (2012) tutkivat yksinkertaisella kokeella 13 eri biohiilten (raaka-aineinaan sokeriruoko, maapähkinän kuori, brasilialainen pippuripuu ja bambu; 300, 450 ja 600°C:n pyrolyysilämpötiloissa; sekä yksi maapähkinän kuoresta hydrotermisellä karbonoinnilla tuotettu biohiili) kykyä pidättää liuoksesta ravinteita 24 tunnin ajalta. Nitraatin osalta vain korkeassa (600°C) pyrolyysilämpötilassa tuotetut biohiilet osoittivat vähäistä 0,12 %–3,7 % nitraatin pidättymistä biohiiliin, ja osasta biohiilistä nitraattia jopa vapautui liuokseen (Yao ym. 2012). Yaon ym. (2012) tutkimukseen perustuen pyrolyysilämpötilan kohoaminen saattaa edistää biohiilen sorptiokykyä vesipitoiseen nitraattiin.

Useissa tutkimuksissa biohiilen lisääminen maahan on vähentänyt nitraattitypen huuhtoutumista maaperästä (esim. Yao ym. 2012, Zheng ym. 2013, Haider ym. 2017, Haider ym. 2016, Saarnio ym. 2018, Karhu ym. 2021). Yaon ym. (2012) tutkimuksessa hiekkamaapylväät, joihin oli lisätty 2 paino-% biohiiltä, vapauttivat noin 34 % vähemmän nitraattia kuin kontrollikäsittely ilman biohiiltä (Yao

ym. 2012). Lauhkean ilmaston pitkäaikaisessa neljän vuoden kenttäkokeessa Haider ym. (2017) saivat lupaavia tuloksia puupohjaisen noin 600°C:ssa tuotetun biohiilen kyvystä pidättää nitraattia pinta-amaan (0–15 cm), ja vähentävän näin pohjamaan (15–30 cm) nitraattipitoisuuksia. Karhun ym. (2021) tutkimus osoitti, että myös boreaalisisä kenttäolosuhteissa savimaalla biohiilen maanparannuskäytöllä voidaan saavuttaa merkittävä NO₃-typen huuhtoutumisen väheneminen realistisilla biohiilen levitysmäärillä (21 000 kg ha⁻¹).

Biohiilen käytöllä voidaan myös edistää kasvien NO₃-muotoisen typen ottoa (Kalu ym. 2021). Kalun ym. (2021) tutkimuksessa pelkkään lannoitekäsittelyyn verrattuna kasvit ottivat merkitsevästi enemmän ¹⁵N-merkkattua NO₃-typpiä, kun biohiiltä oli lisätty hienoon hiekkamaan. Biohiilikäsittelyn myötä NO₃-typpi näyttää olevan turvassa huuhtoutumiselta ja denitrifikaatiolta mutta kasveille käytökelpoisessa muodossa (Kalu ym. 2021).

Biohiilten merkittävä kyky pidättää anionimuotoista typpiä saattaa selittyä seuraavilla maassa lomitain tapahtuvilla mekanismeilla: 1) Biohiilen käyttö saattaa lisätä maaperän anioninvaihtokapasiteettia, mikä johtaa vähentyneeseen nitraattitypen huuhtoutumiseen (Liang ym. 2006, Cheng ym. 2008a), 2) maaperän mikrobiyhteisö saattaa muuttua biohiililisäyksen jälkeen, mikä vaikuttaa typen immobilisaatioon ja muuntumiseen (Lehmann ym. 2011, Lehmann ja Joseph 2015), ja 3) biohiilet voivat suuren pinta-alansa ja suuren huokoisuutensa ansiosta lisätä maaperän vedenpidätyskykyä, mikä voi vähentää maaperän veden perkolaatiota ja sen sisältämää typpiä (Karhu ym. 2011, Novak ym. 2012).

Biohiilet pidättävät ravinnekationeja kuten ammoniumtyppiä kationinvaihdon välityksellä pinnan negatiivisesti varautuneisiin funktionaalisiin ryhmiin (Liang ym. 2006). Tämä oli havaittavissa Yaon ym. (2012) tutkimuksessa, jossa ammoniumtypen pidättyminen oli ravinneanioneja selvästi suurempaa. Ammoniumtypen parantunut pidättyminen maahan biohiililisäyksen jälkeen johtuu yleensä kasvaneesta kationinvaihtokapasiteetista, mutta tuoreen biohiilen kationinvaihtokyky voi olla rajallinen, ja se riippuu biohiilen raaka-aineista sekä valmistusprosessista (Zheng ym. 2013). Koska biohiilen kationinvaihtokapasiteetti on rajallinen, lannoitetypen muodolla voidaan vaikuttaa huuhtoutuvan ammoniumtypen määrään: Zhengin ym. (2013) tutkimuksessa biohiilen lisäys ei vaikuttanut merkitsevästi NH₄⁺-N-lannoitetussa maassa huuhtoutuneen ammoniumtypen kumulatiiviseen määrään, sillä ammoniumtypen määrä ylitti tuoreen biohiilen kationinvaihtokapasiteetin, mutta ammoniumtypen huuhtoutuminen väheni merkitsevästi NO₃-N-lannoitetusta maasta biohiilikäsittelyllä, koska biohiililisäys pystyi tarjoamaan pidätyspaikat ammoniumtyypelle.

Borchard ym. (2019) havaitsivat meta-analyysissään, että lauhkean, puolikuivan, subtrooppisen ja trooppisen ilmaston maissa biohiilen lisäys maahan voi johtaa keskimäärin 38 % N_2O -päästöjen vähenemiseen, mutta seuraavina vuosina päästöjen väheneminen oli vähäistä. Suomen ilmasto-oloissa tehdyissä tutkimuksissa N_2O -päästöjen vähennykseen biohiilillä ei olla havaittu juurikaan vaikutusta. Karhun ym. (2011) tutkimuksessa biohiiltä lisättiin hienolle hietamaalle $9\,000\text{ kg ha}^{-1}$, mutta touko-kesäkuun aikana tehdyissä kaasukammiomittauksissa ei havaittu merkitseviä eroja N_2O -päästöissä biohiililisäyksen ja kontrollikäsittelyn välillä. Vastaavasti Kalu ym. (2021) eivät havainneet astiakoikeissa merkitseviä eroja N_2O -päästöissä biohiililisäyksen ja kontrollikäsittelyn välillä, mutta välittömästi lannoitteen levityksen jälkeen biohiilikäsittelyt vähensivät N_2O -päästöjä pelkkään lannoitekäsittelyyn verrattuna 57–81 %. Kalu ym. (2021) arvelivat nitraattitypen sitoutuvan biohiilen huokosrakanteisiin, mikä vähensi denitrifikaatiota. Lisäksi maan kohonnut pH-luku biohiililisäyksen myötä saattoi edistää täydellistä denitrifikaatiota $NO_3\text{-N}$:sta N_2 :ksi N_2O :n sijaan (Kalu ym. 2021). Saarnio ym. (2013) havaitsivat laboratorionkokeessaan biohiililisäyksen vähentävän N_2O -päästöjä kuivina kasvukauden ajanjaksoina (pintamaan kosteus 20–30 %), mutta märkinä ajanjaksoina (pintamaan kosteus 40–50 %) N_2O -päästöt kasvoivat kasvien vähentyneen typen oton kanssa. Saarnion ym. (2013) tutkimus antaa viitteitä siitä, että biohiili voisi hyödyttää maataloutta erityisesti kasvukauden kuivina aikoina, mutta se voi myös lisätä N_2O -päästöjä. Biohiili vaikutti N_2O :n päästöihin epäsuorasti maaperän kosteuden ja kasvien typenoton kautta (Saarnio ym. 2013).

5. TUTKIMUKSEN TAVOITTEET

Tämän maisterintutkielman tavoitteena oli tarkastella pääasiassa biohiilen vaikutusta nitraattitypen pidättymiseen ja uuttumiseen sekä kasveille käyttökelpoisen typen määriin. Tutkielman kannalta oleellinen asia oli yhdistää biohiilen vaikutukset nitraattitypen maaperäkäyttämiseen. Työn tarkoituksena on pyrkiä saamaan lisää tietoa mekanismista, jolla maanparannusaineet pystyvät pidättämään $NO_3\text{-N}$. Tutkimus toimii esikokeena mahdollisille jatkotutkimuksille ja sillä on selkeä kansallinen, että kansainvälistä merkitystä typen hyväksikäytön parantamiseksi sekä typen ympäristökuormituksen vähentämiseksi.

Maisterintutkielman tavoitteena oli selvittää, miten huokoiset maanparannusaineet vaikuttavat nitraatin pidättymiseen ja huuhtoutumiseen ja sitä myötä voidaanko maanparannusaineilla vähentää typen aiheuttamaa ympäristökuormitusta. Tutkimus pyrkii selvittämään 1) pystyvätkö maanparannusaineet

pidättämään nitraattia ja 2) vaikuttaako pidättyminen ravinteiden käyttökelpoisuuteen kasveille. Ensimmäiseen tutkimuskysymykseen pyritään vastaamaan laboratoriossa suoritettua uuttokokeen avulla ja jälkimmäiseen ohralla suoritettua kasvatuskokeen avulla. Tutkielma suoritettiin yhteistyössä maanparannusaineiden tuottajien kanssa ja tutkimuksen rahoituksesta vastasi Carbo Culture.

Uuttokokeesta odotetut hypoteesit ovat, että 1) NO_3^- ionit pidättyvät maanparannusaineiden huokosiin ja 2) pidättyminen rajoittaa anionien uuttumista. Kasvatuskokeen osalta hypoteesi on, että 3) maanparannusaineet pidättävät ravinteita, fysikaalis-kemiallisten vuorovaikutusten avulla, mikä ei rajoita ravinteiden saatavuutta kasveille.

6. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tutkimus koostui kahdesta osakokeesta – uuttokokeesta ja kasvatuskokeesta. Uuttokokeessa tarkasteltiin maanparannusaineiden kykyä pidättää nitraattia ja kasvatuskokeessa maanparannusaineiden vaikutusta ohran typen ottoon. Kokeet toteutettiin Helsingin yliopiston Viikin kampuksen kasvihuoneessa sekä maaperä- ja ympäristötieteen laboratoriossa 1.5.–31.8.2021 välisenä aikana.

6.1 Tutkimuksessa käytetyt maanparannusaineet

Tutkimuksessa käytettiin kaupallisia maanparannusaineita: 1) CarboCulturen saksanpähkinän kuoresta valmistettu biohiili (Biohiili 1); 2) CarboFexin kuusesta (*Picea abies*) valmistettu biohiili (Biohiili 2); sekä 3) Bio-Raiser Oy:n valmistama synteettinen hiilipolymeeri (Hiilipolymeeri), joka kuuluu lähinnä Eviran tyyppinimen 3A34 alle, eli tuote on valmistettu ureaformaldehydihartsista teknisesti käsittelemällä (Kuva 2). Biohiili 1 oli tuotettu korkeassa 800–900°C:een lämpötilassa niin sanotun nopean pyrolyysin (engl. flash pyrolysis) avulla (Carbo Culture 2021). Biohiili 2 oli tuotettu polttamalla biomassaa matalammassa lämpötilassa (600°C) alle 10 min kestävässä jatkuvatoimisessa uunissa (Carbofex 2021). Synteettisen hiilipolymeerin valmistusprosessissa lähtöaine polymerisoidaan 40–60°C lämpötilassa. Valmistajilta saadut tuotteiden keskimääräisiä ominaisuuksia vastaavat tiedot on ilmoitettu taulukossa 2.



Kuva 2. Tutkimuksessa käytetyt maanparannusaineet (Biohiili 1, Biohiili 2 ja Hiilipolymeeri). Biohiili 1 ja 2 kuvat on otettu kuivaseulonnan jälkeen.

Taulukko 2. Maanparannusaineiden tuotetiedot: kalsiumkloridi-suspensiosta määritetty happamuus (pH), sähkönjohtavuus (EC), tuotteiden ominaispinta-ala, irtotiheys sekä totaali hiili- (C%) ja typpipitoisuus (N%).

	pH (CaCl ₂)	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Ominais- pinta-ala (m ² /g)	Irtotiheys (kg/m ³)	Totaali	
					C%	N%
Biohiili 1	8.6	1020	313	218	92,2	0,46
Biohiili 2	11.0	570	418	114	94,1	0,42
Hiilipolymeeri	4–6*	114	-	60–75	20–30	20–30

* pH H₂O

Ennen varsinaisten kokeiden aloittamista maanparannusaineista määritettiin taustatietoja (7.2) IBI:n suositusten mukaisesti (IBI Biochar Standards 2.1 2015). Analyysit tehtiin, koska eräkohtaiset erot voivat olla suuria maanparannusaineilla ja sen takia haluttiin varmistaa, että ja valmistajilta saadut tuotetiedot eivät eroa tutkimukseen saatujen näytteiden ominaisuuksista merkittävästi.

6.2 Maanparannusaineiden ominaisuudet

Maanparannusaineiden koostumus ja typpipitoisuus määritettiin mineraalityppipitoisuuden (NH₄-N ja NO₃-N), sekä kokonaishiili- (C%) ja typpipitoisuuden (N%) avulla. Maanparannusaineista määritettiin vedenpidätysominaisuudet, koska ne vaikuttavat keskeisesti maaveden liikkumiseen ja ravin-

teiden pidättymiseen. Lisäksi määritettiin vielä irtotiheys ja raekokojakauma, koska ne voivat vaikuttaa kasvualustan tiiveyteen ja sitä kautta kasvien kasvuun kasvatuskokeessa. Tuotteiden kemiallisen luonteen selvittämiseksi määritettiin myös maanparannusaineiden happamuus (pH), sähkönjohtavuus (EC) ja kalkitusvaikutus (CaCO_3ek).

6.2.1 Maanparannusaineiden mineraalityypipitoisuudet

Mineraalityypipitoisuudet määritettiin neljästä analyttisestä rinnakkaisesta näytteestä (5–13 g) 2 M KCl uutolla (Bartels 1996). Uuttoliuoksen lisäämisen jälkeen suspensiosta ravisteltiin tasoravistelijassa 2 h (180 rpm), minkä jälkeen näytteet sentrifugoitiin (10 min 2500 rpm) ja suodatettiin sininauha-suodatinpaperin läpi Plastex-pulloihin. Suodokset pakastettiin (-20°C) ennen niiden mineraalityypipitoisuuksien mittaamista diskreettianalyysaattorilla (Gallery Plus Beermaster Discrete Analyzer, Thermo ScientificTM, USA). Maanparannusaineiden mineraalityypipitoisuudet esitettiin mg kg^{-1} kuiva ainetta kohden.

6.2.2 Maanparannusaineiden kokonaishiili- ja -tyypipitoisuudet

Kokonaishiilen (C%) ja kokonaistypen (C%) pitoisuudet määritettiin neljästä analyttisestä rinnakkaisesta (0,1 g) LECO hiili-typpianalyysaattorilla (LECO[®], CN828, Comerstone[®], Saksa). Ennen määrittystä jauhetut maanparannusaineet kuivattiin uunissa (40°C) yön yli, minkä jälkeen kuivat näytteet (30–100 mg) poltettiin korkeassa lämpötilassa (950°C , 3 min) ja niistä vapautuva hiilidioksidi (CO_2) sekä typen oksidit (NO_x) mitattiin. Hiili- ja tyypipitoisuudet ilmoitettiin prosenttiosuuksina näytteen kuivapainosta.

6.2.3 Maanparannusaineiden alkuainepitoisuudet

Maanparannusaineista määritettiin tutkimuskysymyksen kannalta oleelliset alkuaineet kuningasvesiuutolla (Aqua regia; $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3+1, Bartels 1996): alumiini (Al), rauta (Fe), fosfori (P), rikki (S), kalsium (Ca), kalium (K), magnesium (Mg) ja mangaani (Mn). Kutakin maanparannusainetta (jauhetta) punnittiin analyysiväällä (AND HM-202; A&D HM series, Japani) 0,25 g neljänä rinnakkaisena teflonputkiin. Tämän jälkeen putkiin pipetoitiin 6 ml 37 % suolahappoa (HCl), 2 ml 70 % typpihappoa (HNO_3) sekä 1 ml 30 % vetyperoksidia (H_2O_2). Tämän jälkeen näytteet hajotettiin mikroaaltouunissa (MarsXpress, Mars 5, version 194A06, CEM, USA) 1600 W, 175°C :ssa 15 min. Mik-

roaaltouunikäsittelyn jälkeen jäähtyneet uutteen suodatettiin sininauhasuodatinpaperin (Cytiva Whatman™, 589/3, Ø150 mm, ashless/Blue ribbon, Saksa) läpi 50 ml mittapulloihin. Mittapullot täytettiin merkkiviivaan MQ-vedellä, minkä jälkeen uutteen säilytettiin Plastex-pulloissa, viileässä +4 °C:ssa ennen mittaamista.

Uutteen Al-, Fe-, P-, S-, Ca-, K-, Mg-, ja Mn-pitoisuudet mitattiin ICP-OES-laitteella (ICP-OES Spectrometer, iCAP 6000 Series, Thermo Scientific, Englanti). Vertailusarja valmistettiin kantaliuoksista (Merck Multi-Element Standard Solution IV, PrimAg-Plus Phosphorus Element Reference Concentrate, AccuStandard™ Plasma Emission Standard (ICP) Sulfur) jonka matriisi vastasi uutteen (HCl:HNO₃ 3+1). Vertailusarjan alkuaineiden pitoisuudet olivat 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 ja 10 mg l⁻¹. Tulokset ilmoitettiin grammoina kuiva-ainekiloa kohden (g kg⁻¹).

6.2.4 Maanparannusaineiden vedenpidätyskapasiteetti

Maanparannusaineiden vedenpidätyskapasiteetti (WHC) määritettiin gravimetrisesti täyttämällä suodatinpaperi maanparannusaineella ja kyllästämällä se MQ-vedellä 3,5 h ajan. Tämän jälkeen ylimääräisen veden annettiin valua pois yön yli (Pirha ja Smolander 1999). Maanparannusaineiden pidättämän veden massa määritettiin kahdesta analyttisestä rinnakkaisesta punnitsemalla (Precisa, XR 405A-FR, Sveitsi) noin 3 g maanparannusainetta (M_{ww}) taarattuihin alumiiniupokkaisiin, minkä jälkeen näytteet kuivattiin uunissa 105°C:ssa yön yli. Kuivatut, eksikaattorissa jäähdetyt, näytteet punnittiin uudelleen (M_{dw}) WHC:n määrittämiseksi (Kaava 1).

$$WHC = \frac{M_{ww} - M_{dw}}{M_{dw}} 100 \%, \quad (1)$$

jossa

WHC = vedenpidätyskapasiteetti (g H₂O g ka⁻¹)

M_{ww} = tuorepaino (g)

M_{dw} = kuivapaino (g)

6.2.5 Maanparannusaineiden raekokojakauma ja irtotiheys

Maanparannusaineiden raekokojakauma määritettiin progressiivisesti kuivaseulonnalla käyttäen Ø 7,5; 4,0; 2,0; 1,0; 0,63; ja <0,63 mm kokoisia seuloja. Kuivaseulontaa varten maanparannusainetta punnittiin kahtena analyttisenä rinnakkaisena 1,5–4,9 g. Suuremmat >7,5–4,0 mm kokoiset rakeet seulottiin käsin ja pienemmät seularavistelijalla (Retsch, Saksa). Seulontaravistelijaan asetettiin alimmaiseksi keräysastia, jonka päälle metalliseulat asetettiin. Maanparannusaineita seulottiin 40–60 rpm nopeudella noin 10 min. Seuloihin ja keräysastiaan kertyneet rakeet punnittiin, minkä perusteella määritettiin maanparannusaineiden raekokojakauma sekä seulonnassa tapahtunut häviö. Häviön voitiin olettaa olevan hienojakoisinta alle 0,63 mm kokoista rietta. Tulokset ilmoitettiin prosenttiosuuk-
sina näytteen painosta.

Irtotiheys määritettiin jauhamattomasta maanparannusaineesta 20 ml:n tilavuusmitan avulla punnitsemalla neljänä rinnakkaisena näytteenä. Maanparannusaineiden irtotiheys (ρ_b) laskettiin seuraavasti (Kaava 2).

$$\rho_b = \frac{m}{V}, \quad (2)$$

jossa

ρ_b = irtotiheys (kg/m³)

m = massa (kg)

V = tilavuus (m³).

6.2.6 pH, EC, kalkitusvaikutus ja kuiva-ainepitoisuus

Maanparannusaineiden sähkönjohtavuus (EC) ja happamuus (pH) määritettiin potentiometrisesti maanparannusaine-vesi suspensiosta, joka valmistettiin mittaamalla dekantterilasiin 2 ml jauhettua maanparannusainetta ja 20 ml:aa MQ-vettä (1:10 v:v). Suspensiot sekoitettiin, minkä jälkeen niiden annettiin seisoa yön yli huoneenlämmössä. Näytteiden sähkönjohtavuus mitattiin (MeterLab, CDM210, Radiometer Copenhagen, Tanska) ennen näytteiden sekoittamista, minkä jälkeen sekoite-
tuista näytteistä mitattiin pH-luku (Schott CG842, SCHOTT Geräte GmbH, Saksa). Määrittäminen tehtiin neljänä rinnakkaisena näytteenä. Materiaalien hydrofobisuudesta johtuen, osa (Biohiili 1 ja hiilipoly-
meeri) sähkönjohtavuusmittauksista jouduttiin toistamaan valmistamalla suspensiot sentrifugiput-
kiin, jonka jälkeen niitä ravisteltiin tasoravistelijassa (VKS-A, Version 1.20, Edmund Bühler, Saksa)

120 rpm 90 min. Näytteet sentrifugoitiin (Herme Z513K, HERMLE Labortechnik GmbH, Saksa) 2500 rpm 10 min vielä ennen sähkönjohtavuuden mittaamista.

Maanparannusaineiden happamuus määritettiin myös 1:20 (w:v) 0,01 M CaCl₂-lietoksesta (Rajkovich ym. 2012). Määrittystä varten näytteitä ravisteltiin tasoravistelijassa 120 rpm 1 h, minkä jälkeen näytteiden annettiin seistä yön yli huoneenlämmössä. Ennen pH(CaCl₂) mittausta näytteitä ravisteltiin tasoravistelijassa 120 rpm 15 min.

Maanparannusaineiden kalkitusvaikutus (AOAC 955.01) määritettiin maanparannusaineen kalsiumkarbonaattiekvivalentista (CaCO₃ekv.) (Kaava 3) IBI:n suositusten mukaisesti (IBI Biochar Standards 2.1 2015) titraattorilla (GWB Mettler Toledo T70, Mettler Toledo, Sveitsi) (Singh ym. 2017). Maanparannusaineiden gravimetrinen kosteus määritettiin kuivattamalla 5 g maanparannusainetta 105 °C lämpötilassa 16 tunnin ajan (Tammeorg ym. 2014).

$$\% \text{CaCO}_3 \text{ ekvivalenttia} = \frac{c(a-b)10^{-3} \times 100,09 \times 100}{2m}, \quad (3)$$

jossa

c = NaOH molaarisuus (0,5 M)

a = sokeaan kokeeseen kulunut standardi 0,5 M NaOH (ml)

b = näytteeseen kulunut standardi 0,5 M NaOH (ml)

10⁻³ = yksikönmuunnos ml:sta litroiksi (l)

100,09 = CaCO₃ moolimassa

m = ilmakuivattu maanparannusaineen massa (g)

2 = 1 mooli CaCO₃ kuluttaa 2 moolia vetyä (H⁺).

6.3 Uttokoe

Uttokokeen tarkoituksena oli tutkia nitraatin mahdollista fysikaalista pidättymistä maanparannusaineiden huokosrakenteisiin. Peräkkäisillä uutoilla pyrittiin tarkastelemaan maanparannusaineiden vaikutusta pidättyneen typen huuhtoutumisen dynamiikkaan.

6.3.1 Maanparannusaineiden esimuhitus

Biohiiltä punnittiin 5 g kuivapainosta (dw) ja hiilipolymeeriä 1,25 g (dw) sentrifugiputkiin neljänä rinnakkaisena näytteenä. Hiilipolymeeriä punnittiin vähemmän, jotta se mahtui sentrifugiputkeen. Maanparannusaineita esimuhitettiin lisäämällä putkiin 10 ml KNO₃-liuosta, joka sisälsi typpeä 20 µg g⁻¹ biohiiltä ja 80 µg g⁻¹ hiilipolymeeriä kohden huokosrakenteen kyllästämiseksi. Lisäksi putkiin pipetoitiin noin 10 ml MQ-vettä pasteur-pipetillä, jotta liuos pääsi reagoimaan maanparannusaineen kanssa paremmin. Esimuhituksen aikana näytteet säilytettiin +4°C:ssa 21.5.2021–5.8.2021 (93 päivää).

6.3.2 Maanparannusaineiden uuttaminen ja näytteiden analysointi

Esimuhitetuille maanparannusaineille tehtiin kolme peräkkäistä uuttoa lisäämällä putkiin 50 ml 2 M kaliumkloridiliuosta (KCl). Sentrifugiputkia ravisteltiin tasoravistelijassa (Edmund Bühler, VKS-A, Version 1.20, Saksa) 2 h 100–180 rpm. Näytteet sentrifugoitiin (Herme Z513K, HERMLE Labor-technik GmbH, Saksa) 10 min 2500 rpm. Sentrifugoinnin jälkeen osa maanparannusaineista jäi supernatantin pinnalle, minkä vuoksi supernatantti pipetoitiin finnpipetin avulla ja suodatettiin sininauhasuodatinpaperin (Cytiva Whatman™, 589/3, Ø150 mm, ashless/Blue ribbon, Saksa) läpi Plastex-pulloihin. Pipetointi saattoi aiheuttaa pienen virhelähteen, koska maanparannusainetta saattoi poistua pipetoinnissa tai osa uuttoliuoksesta jäädä sentrifugiputkeen muuttaen seuraavan uuton uuttosuhdetta. Näytteet pakastettiin analysointiin saakka. Näytteiden mineraalityypipitoisuudet (NH₄- ja NO₃-N) analysoitiin diskreettianalyssaattorilla kuten edellä on kuvattu (6.2.1).

6.4 Kasvatuskoe

Kasvatuskokeessa (16.6.–21.7.2021) pyrittiin tutkimaan maanparannusaineisiin mahdollisesti pidättyneen typen käyttökelpoisuutta ohralle, ja sitä kautta maanparannusaineiden vaikutusta ohrien kasvun sekä klorofyllin kehitykseen.

6.4.1 Kasvatuskokeen perustaminen

Ennen kasvatuskokeen perustamista, kutakin maanparannusainetta punnittiin neljänä rinnakkaisena (AND HM-202; A&D HM series, Japani) 2 % ja 10 % kasvualustan tilavuudesta (Taulukko 3) 0,5 l

Amecrip-pusseihin, mikä vastasi maanparannusaineiden levitystasoja 20 ja 100 Mg ha⁻¹ (Heikkinen ym. 2019). Tämän jälkeen pusseihin lisättiin vielä 5 ml KNO₃-liuosta (20 ja 35 µg g⁻¹ maata) niin että typen lannoitustasot vastasivat 80 ja 140 kg ha⁻¹. Lisäksi tehtiin kaksi sokeaa näytettä, jotka sisälsivät vain KNO₃-liuosta. Tämän jälkeen näytteitä esi-inkuboitiin 14 päivää +4 °C:ssa.

Taulukko 3. Kasvatuskokeeseen punnitut lisäysetasot 2 % ja 10 % (v/v) vastaavat maanparannusaineiden massat (g).

	2 % v/v (g)	10 % v/v (g)
Biohiili 1	3,4	17
Biohiili 2	3,4	17
Hiilipolymeeri	0,9	4,5

Kasvatuskoe perustettiin 3.6.2021. Kokeessa käytettiin muovisia ruukkuja, joiden tilavuus oli 640 cm³. Esimuhitetut näytteet sekoitettiin kvartsihiekkään suhteessa 2 % ja 10 % (v/v). Kasvatuskokeessa käytettiin kvartsihiekkää, koska tutkimuskysymyksen kannalta haluttiin tutkia orgaanisten maanparannusaineiden kykyä pidättää typpeä fysikaalis-kemiallisten vuorovaikutusten avulla, jolloin maan tai kasvualustaturpeen käyttäminen kasvualustana olisi voinut vaikuttaa typen sorptioreaktioihin tai sisältää itsessään merkittävässä määrin liukoista typpeä.

Kasvualustaseoksen sisältämät ruukut siirrettiin kasvihuoneeseen ja niiden järjestys satunnaistettiin. Sen jälkeen kuhunkin ruukkuun kylvettiin 5 kpl valmiiksi idätettyjä (kaksi päivää) ohran siementä 3 cm syvyyteen. Ruukkuja kasteltiin runsaalla kasteluvedellä (kraanavesi, noin 100 ml kerrallaan), niin että aluslautasista voitiin ottaa ruiskun avulla 15 ml vesinäytteet. Vesinäytteet kerättiin aluslautasilta kerran viikossa kolmen viikon ajalta (1, 5, ja 12 vrk kokeen aloituksesta), jotta kasvualustojen kemialliset ominaisuudet (pH ja EC) voitiin määrittää. Tarkoitus oli myös määrittää ruukuista mahdollisesti huuhtoutuneen mineraalitypen määrä, mutta tuloksien vertaamisen toisiinsa ei olisi antanut todellista kuvaa huuhtoutuneen typen määrästä, sillä ruukkuihin lisätyn veden määrä ei ollut vakio. Tästä syystä näitä tuloksia ei olla esitetty tässä työssä. Koska päältä kastelu tiivisti kasvualustan, ohran juuret eivät saaneet riittävästi happea ja näin ollen suurin osa ohran siemenistä homehtuivat. Homehtuneet ohrat kerättiin pois ja kasvualusta kuohkeutettiin. Kuhunkin ruukkuun kylvettiin 1 cm syvyyteen uudet 5 ohran siementä 16.6.2021. Ruukkuja kasteltiin jatkossa aluslautasille.

6.4.2 Ohrien kasvun ja kehityksen seuranta

Ohran taimien kasvu- ja kehitysvaiheita seurattiin vähintään kolmesti viikossa. Määrittystä varten kustakin ruukusta valittiin kolme satunnaista ohran versoja, joiden korkeus mitattiin tyvestä. Lisäksi kolmesta satunnaisesta ohrasta mitattiin satunnaisen lehden klorofyllipitoisuus (Chlorophyll meter, SPAD-502Plus, Konica Minolta, Japani) kolmen rinnakkaisen mittauksen keskiarvona.

Ohria lannoitettiin kolmesti ennen ensimmäisen solmun ilmestymistä Yaran Vita Solatrel lehtilannoitteella (sisälsi P, K, Mg, Mn, Ca ja Zn), koska kasvua rajoittavan tekijän haluttiin olevan typen saatavuus. Lannoitustaso vastasi pellolle levitettävää suositusta (Yara 2021).

6.4.3 Kasvatuskokeen purku ja analyysit

Koe purettiin ennen sadonmuodostusvaihetta 21.7.2021 (kesto 36 päivää), jolloin kustakin ruukusta otettiin kasvualustanäyte mineraalityppimäärittystä varten sekä kasvinäytteet. Kasvit leikattiin juurten tyvestä ja juuret pestiin kasvualustasta. Kerätyt kasvinäytteet punnittiin (AND HM-202; A&D HM series, Japani) ja kuivattiin 40 °C:ssa (Memmert, Saksa) 35 h. Kuivatut näytteet punnittiin uudestaan kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseksi.

Kasvualustoista mineraalityypipitoisuus 1:2,5 uuttosuhteella 2 M:sta KCl:sta kuten edellä on kuvattu (6.2.1). Kasvinäytteet jauhettiin pienmyllyllä (Mixer Mill 400, Retsch, Saksa) (30 s⁻¹, 2 min), jotta kasvinäytteistä voitiin määrittää kokonaistyyppi- ja kokonaishiilipitoisuudet (LECO[®], CN828, Comerstone[®], Saksa).

6.5 Tulosten tilastollinen tarkastelu

Uuttokokeessa ammoniumin ja nitraatin pitoisuuksia tarkasteltiin yksisuuntaisella varianssianalyysillä (ANOVA). Yksittäisten koekäsittelyiden väliset tilastollisesti merkitsevät erot paikannettiin Tukeyn HSD-testillä. Kasvatuskokeen ohrien lopulliset pituudet ja klorofyllipitoisuudet, kasvualustan happamuus (pH) ja sähkönjohtavuus (EC), ohrien kasvi- ja juurimassa sekä ohrien kokonaishiili- (C%) ja tyypipitoisuudet (N%) testattiin kaksisuuntaisen split-plot-varianssianalyysin (ANOVA) avulla. Analyysissä testattiin maanparannusaineen, lisäyksen ja typen lannoitustason päävaikutuksia sekä näiden yhteisvaikutuksia.

Aineiston normaalijakautuneisuutta testattiin Shapiro-Wilk-testillä ja Q-Q- sekä hajontakäyriä tarkastelemalla. Varianssien yhtäsuuruutta testattiin Levenen testillä. Koska kasvualustan kemialliset ominaisuudet (NH_4 - ja $\text{NO}_3\text{-N}$ pitoisuudet) tai kasvualustan sähkönjohtavuus 80 kg N ha^{-1} lannoitus- tasolla eivät noudattaneet normaalijakaumaa, mahdolliset tilastolliset erot koejäsenten välillä paikannettiin ei-parametrisellä Kruskal-Wallis testillä. Tilastollisesti merkitsevät erot ilmoitettiin 5 % merkitsevyystasolla ($p < 0,05$). Tilastollinen tarkastelu tehtiin SPSS-tilasto-ohjelmalla (versio 27, IBM Corp., Armonk, NY, USA).

7. TULOKSET

7.1 Maanparannusaineiden taustatiedot

Biohiili 1:n kuiva-ainepitoisuus (96 %) oli selvästi korkeampi, kuin Biohiili 2:n (40 %) tai Hiilipolymeerin (37 %). Hiilipolymeerin kemialliset ominaisuudet poikkesivat merkittävästi biohiilten ominaisuuksista (Taulukko 4). Hiilipolymeeri oli selvästi hapanta (pH 3) eikä sillä havaittu lainkaan kalkitusvaikutusta, kun taas biohiilet olivat emäksisiä (pH 7,8–9,6) ja niillä havaittiin hieman kalkitusvaikutusta. Biohiilet sisälsivät lähes saman verran hiiltä (73 C%) ja typpeä (noin 0,3 N%). Hiilipolymeeri sisälsi biohiiliin verrattuna selvästi vähemmän hiiltä (27 C%) ja selvästi enemmän typpeä (29 N%). Biohiilet poikkesivat keskenään merkittävästi aineiden sähkönjohtavuudessa, niin että Biohiili 1:lla sähkönjohtavuus oli merkittävästi korkeampi kuin Biohiili 2:n.

Maanparannusaineista määritetyt mineraalityypipitoisuudet ($\text{NO}_3\text{-N}$ ja $\text{NH}_4\text{-N}$) on esitetty taulukossa 5. Biohiilten mineraalityypipitoisuudet eivät juurikaan poikenneet toisistaan. Valtaosa Hiilipolymeerin tyypestä oli ammoniumtyppeä ($670 \text{ mg kg ka}^{-1}$), ja lisäksi se sisälsi biohiiliin verrattuna selvästi enemmän nitraattityppeä (23 mg kg ka^{-1}).

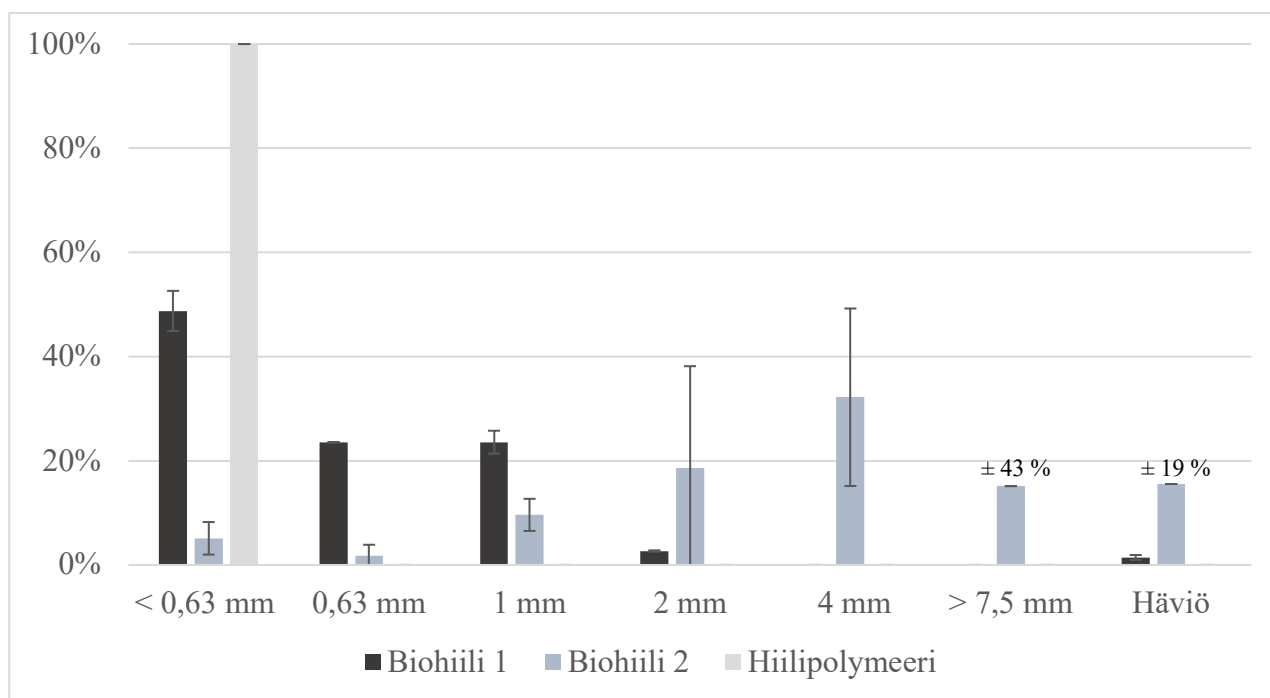
Taulukko 4. Maanparannusaineiden kemialliset ominaisuudet: vesi- ja kalsiumkloridi-suspensiosta määritetty happamuus (pH), kalkitusvaikutus (% CaCO₃-ekv.), sähkönjohtavuus (EC) sekä totaali hiili- (C%) ja typpipitoisuus (N%). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=4) keskihajontaa.

	pH		Kalkitusvaikutus (% CaCO ₃ -ekv.)	EC (μS/cm)	Totaali (%)	
	H ₂ O	CaCl ₂			C	N
	(1:20)	(1:20)				
Biohiili 1	9,6 ± 0,071	8,2 ± 0,021	4,7 ± 1,3	870 ± 32	73 ± 2,3	0,43 ± 0,040
Biohiili 2	8,5 ± 0,10	7,8 ± 0,031	7,2 ± 9,5	88 ± 3,1	73 ± 0,80	0,23 ± 0,020
Hiili- polymeeri	3,0 ± 0,050	3,0 ± 0,025	-5,1 ± 2,3	420 ± 12	27 ± 0,060	29 ± 0,10

Taulukko 5. Koejäsenten mineraalityypipitoisuudet (NO₃-N ja NH₄-N, mg kg ka⁻¹). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=4) keskihajontaa.

	NO ₃ -N	NH ₄ -N
Biohiili 1	0,13 ± 0,20	1,5 ± 1,7
Biohiili 2	0,87 ± 0,53	1,6 ± 1,2
Hiilipolymeeri	23 ± 0,54	670 ± 19

Hiilipolymeeri oli raekooltaan hienojakoisinta (100 % < 0,63 mm) (Kuva 2), vaikkakin se muodosti maamurumaisia, melko helposti hajoavia paakkuja. Biohiili 1 oli hienojakoisempaa kuin Biohiili 2, mutta Biohiili 2:n raekokojakauma oli selvästi vaihtelevampaa. Maanparannusaineilla oli korkeat vedenpidätyskapasiteetit (WHC), ja korkein havaittiin Biohiili 2:lla ja matalin biohiili 1:lla (Taulukko 6). Irtotiheys oli Hiilipolymeerillä selvästi matalampi biohiiliin verrattuna (Taulukko 6). Koejäsenten alkuainepitoisuuksissa havaittiin suurta vaihtelua (Taulukko 7), mutta keskimäärin biohiilet sisälsivät eniten kalsiumia (Ca) ja kaliumia (K) ja hiilipolymeeri sisälsi eniten fosforia (P) ja alumiinia (Al).



Kuva 3. Koejäsenten (Biohiili 1 ja 2 sekä Hiilipolymeeri) kuivaseulonnan raekokojakauma ($d < 0,63$; $0,63$; 1 ; 2 ; 4 ja $7,5$ mm) sekä seulonnassa tapahtunut häviö. Virhepalkit/vaihteluvälit kuvaavat rinnakkaisten näytteiden ($n=2$) keskihajontaa.

Taulukko 6. Maanparannusaineiden vedenpidätyskapasiteetti (WHC, $\text{g H}_2\text{O g ka}^{-1}$), irtotiheys (kg m^{-3}) ja ominaispinta-ala ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden ($n=4$) keskihajontaa. *Ominaispinta-alan tulokset saatu Kenneth Peltokankaalta.

	WHC ($\text{g H}_2\text{O g ka}^{-1}$)	Irtotiheys (kg m^{-3})	Ominaispinta-ala* ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Biohiili 1	$0,92 \pm 0,085$	$260 \pm 5,5$	500
Biohiili 2	$1,8 \pm 0,10$	270 ± 14	590
Hiilipolymeeri	$1,4 \pm 0,14$	$70 \pm 3,7$	560

Taulukko 7. Koejäsenten alkuainepitoisuudet (Al, Fe, P, S, Ca, K, Mg ja Mn mg kg ka⁻¹). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=4) keskihajontaa.

	Al	Fe	P	S	Ca	K	Mg	Mn
Biohiili 1	75 ± 5,8	220 ± 36	910 ± 76	120 ± 27	11*10 ³ ± 430	22*10 ³ ± 810	1000 ± 94	52 ± 5,9
Biohiili 2	100 ± 18	170 ± 24	240 ± 150	81 ± 18	5300 ± 1800	2100 ± 95	320 ± 250	209 ± 81
Hiili-poly- meeri	1200 ± 27	52 ± 52	20*10 ³ ± 360	980 ± 60	305 ± 44	170 ± 97	24 ± 6,0	0

7.2 Maanparannusaineista uutetut ammoniumin ja nitraatin pitoisuudet

Biohiili 1:sta ei uuttunut lainkaan nitraattia ensimmäisessä uutossa, kun taas Biohiili 2:lla (8,9 mg kg ka⁻¹ ja hiilipolymeerillä (79 mg kg ka⁻¹) ensimmäisessä uutossa sitä uuttui eniten (Taulukko 8). Biohiili 1:lla nitraattia alkoi uuttumaan hieman 2. ja 3. uuttokerralla, mutta uuttuneen typen yhteen laskettu osuus muhitukseen lisäystä NO₃-typestä (100 µg N putki⁻¹) vastasi vain noin 2 %:a. Eniten nitraattia uuttui hiilipolymeeristä (p<0,05), määrä oli jopa 45 % enemmän kuin esimuhitukseen oli lisätty typpeä KNO₃-liuoksena. Biohiili 2:sta uuttui noin 80 % esimuhitukseen lisäystä NO₃-typestä ja uuttuneen typen määrä väheni uuttokertojen edetessä.

Taulukko 8. Kolmen peräkkäisen uuton nitraattityppipitoisuudet ($\text{NO}_3\text{-N}$ mg kg ka^{-1}) eri koejäsenillä sekä uuttuneen typen osuus muhitukseen lisätystä tpeestä ($100 \mu \text{N}$ putki $^{-1}$). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden ($n=4$) keskihajontaa. TUKEY; HSD $p<0,05$ kuvaa koejäsenten välistä tilastollisia eroja.

	1. uutto	2. uutto	3. uutto	Uuttuneen NO_3-typen osuus (%)
Biohiili 1	0 ± 0 a	$0,0027 \pm 0,77 \text{ E-}3$ a	$0,41 \pm 0,15$ a	$1,8 \pm 0,27$
Biohiili 2	$8,9 \pm 0,98$ b	$3,9 \pm 0,27$ b	$2,7 \pm 0,22$ b	$80 \pm 6,3$
Hiilipolymeeri	$79 \pm 4,0$ c	$19 \pm 1,3$ c	$6,1 \pm 0,99$ c	$145 \pm 7,4$

Biohiilistä ei uuttunut ammonium-typeä ensimmäisellä uutolla eikä biohiilten välillä havaittu merkitseviä eroja uuttuvan ammoniumin välillä eri uuttokerroilla (Taulukko 9). Hiilipolymeeristä uuttui eniten ($p<0,05$), yhteensä $890 \text{ mg kg ka}^{-1}$ NH_4 -typeä, ja eniten sitä uuttui ensimmäisellä uuttokerrolla. Uuttuneen ammoniumtypen määrä väheni seuraavilla uutoilla, mutta oli yhä selvästi ($p<0,05$) korkeampi kuin biohiilten.

Taulukko 9. Kolmen peräkkäisen uuton ammoniumpitoisuudet (NH_4^+ mg kg ka^{-1}) eri koejäsenillä. Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden ($n=4$) keskihajontaa. TUKEY; HSD $p<0,05$ kuvaa koejäsenten välistä tilastollisia eroja.

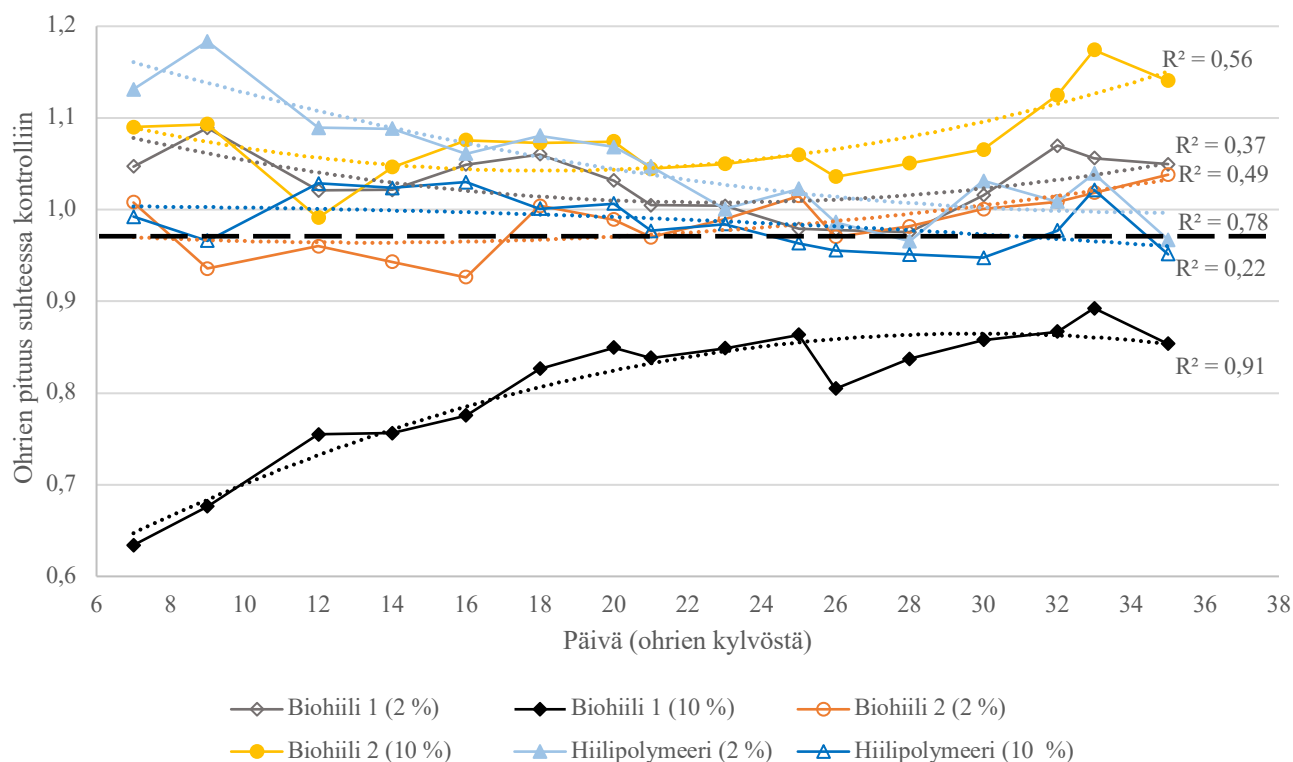
	1. uutto	2. uutto	3. uutto
Biohiili 1	0 ± 0 a	0 ± 0 a	$5,9 \pm 3,6$ a
Biohiili 2	0 ± 0 a	$0,18 \pm 0,33$ a	$0,074 \pm 0,10$ a
Hiilipolymeeri	680 ± 37 b	160 ± 12 b	$46 \pm 8,1$ b

7.3 Ohrien pituuskasvu ja lehtien klorofyllin kehitys

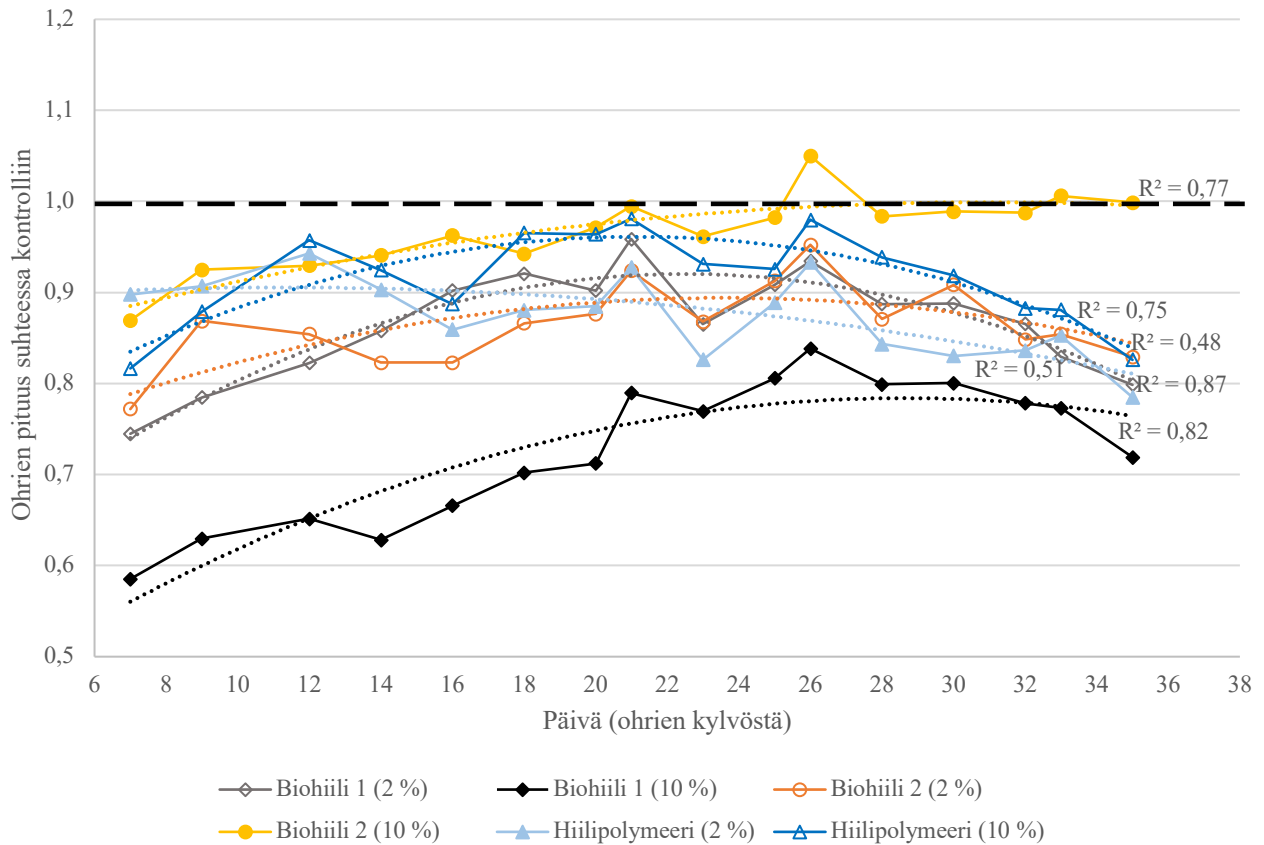
Typen lannoitustasolla ei ollut tilastollisesti merkitsevää vaikutusta ohrien lopulliseen pituuskasvuun ($p<0,05$). Maanparannusaineiden lisäystasolla ja koejäsenten yhteisvaikutuksella sen sijaan oli tilastollisesti merkitseviä eroja ohrien lopulliseen pituuskasvuun ($p<0,05$). Kun koekäsittelyiden ohrien pituuskasvu suhteutettiin kontrollikäsittelyyn, voitiin havaita, että Biohiili 2:n 10 %:n lisäystasolla ja lannoitustasolla 80 kg N ha^{-1} lopullinen ohrien suhteellinen pituus (1,1) oli korkein (Kuvat 4 ja 5).

Matalin lopullinen ohrien suhteellinen pituus (0,7) havaittiin Biohiili 1:lla: 10 % lisäystasolla ja 140 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla.

Kasvatuskokeessa saatu korkein ohrien lopullinen pituus oli 18 cm, ja se havaittiin sekä kontrollikäsitteilyllä että Biohiili 2:lla 10 %:n lisäystasolla, kun lannoitustasona oli 140 kg N ha⁻¹. Muiden lannoitustason 140 kg N ha⁻¹ koejäsenet ohrien lopulliset pituudet olivat 5 % merkitsevyystasolla merkitsevästi matalampia kontrolliin ja Biohiili 2 (10 %) verrattuna. Lannoitustasolla 80 kg N ha⁻¹ vain Biohiili 2 (10 %) (17 cm) ja Biohiili 1 (10 %) (13 cm) välillä oli merkitsevä ($p < 0,05$) ero lopullisessa pituuskasvussa. Kaiken kaikkiaan Biohiili 1:lla 10 % lisäystasolla kummallakin lannoitustasolla havaittiin matalimmat ohrien lopulliset pituudet (13 cm) ja ohrien pituuskasvun kehitys oli hitaampaa koko kasvatuskokeen ajan verrattuna muihin koejäseniin.

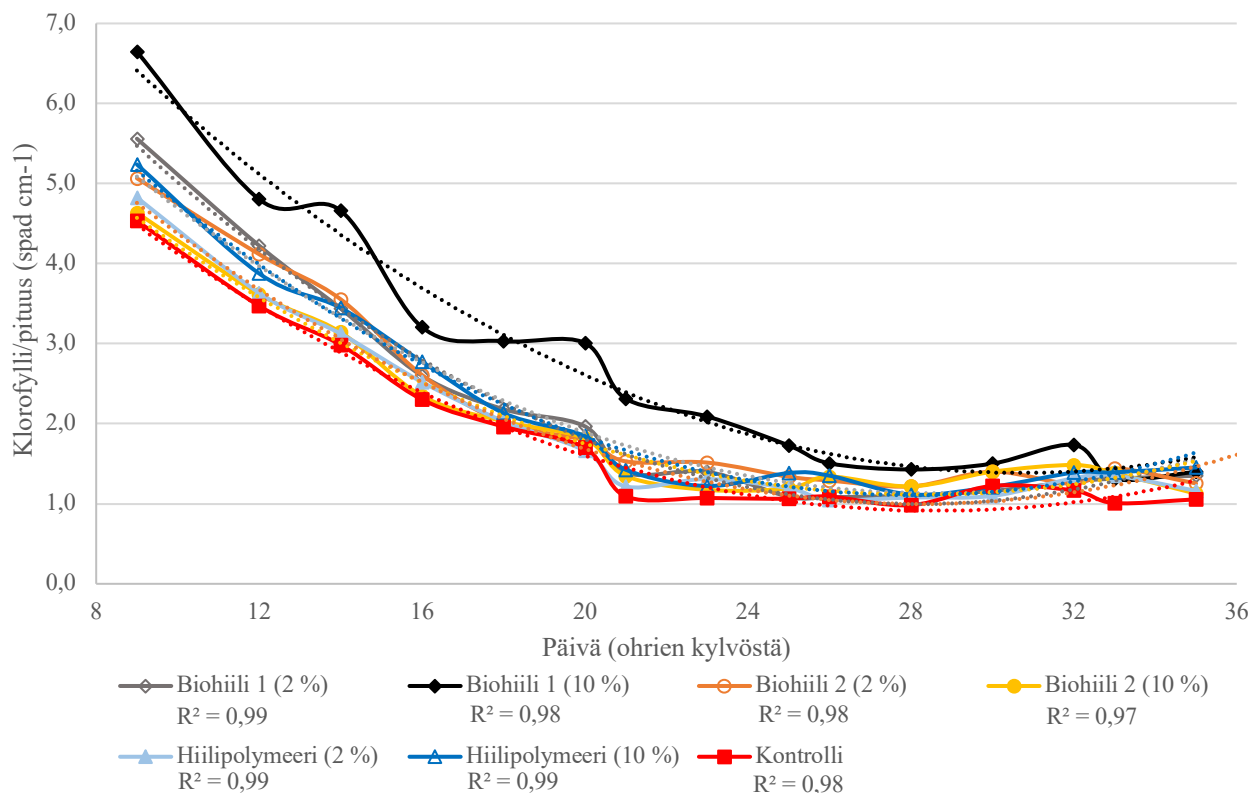


Kuva 4. Ohrien pituuden kehitys suhteessa kontrollikäsitteilyyn ($y=1,0$), 80 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla. Pisteiviiva kuvaa havaintopisteisiin sovitettua polynomifunktiota ja sen selitysastetta (R^2).

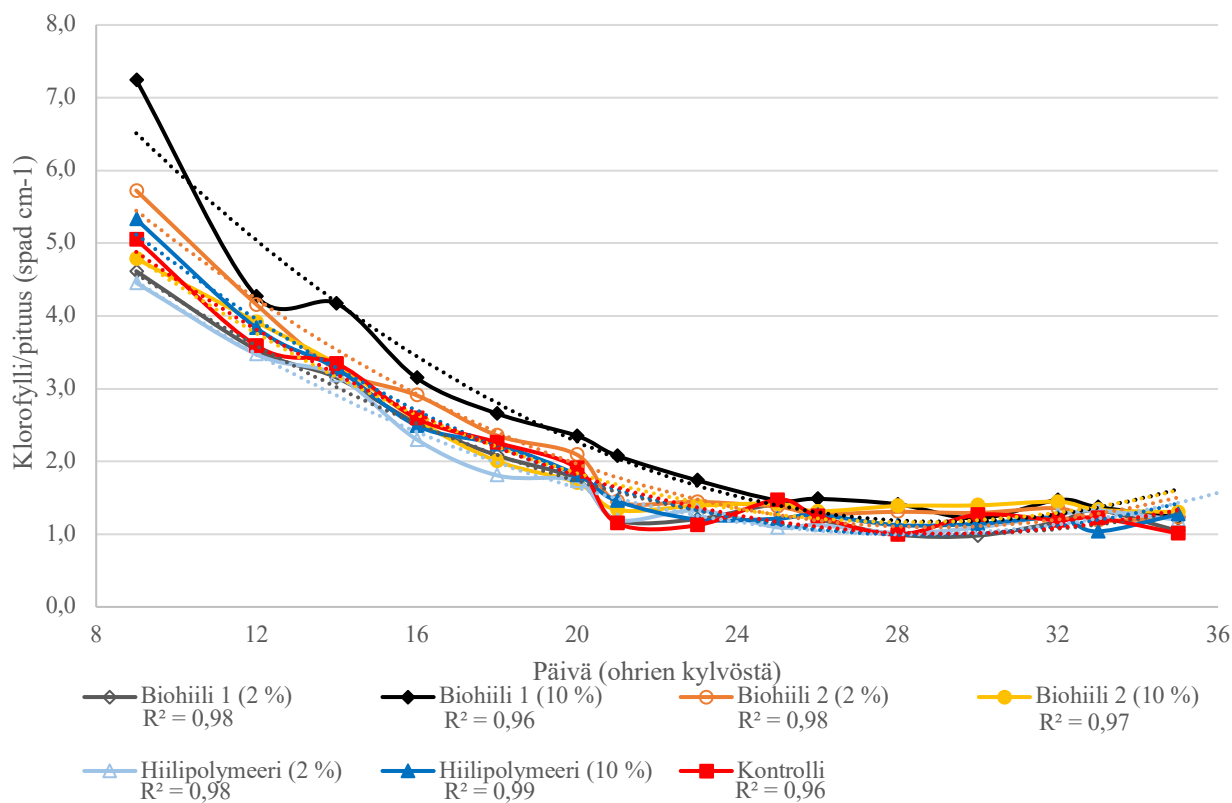


Kuva 5. Ohrien pituuden kehitys suhteessa kontrollikäsitelyyn ($y=1,0$), 140 kg N ha^{-1} lannoitustasolla. Pisteviiva kuvaa havaintopisteisiin sovitettua polynomifunktiota ja sen selitysstetta (R^2).

Ohrien lehtien klorofyllin määrä oli kokeen alussa 40–45 spad:n välillä ja se väheni aluksi lineaarisesti noin 21 päivään saakka, kunnes klorofyllitaso tasaantui 15–25 spad tasolle. Ohrien klorofyllin kehitys suhteutettiin ohrien pituuskasvuun, ja sen mukaan kokeen lopussa kaikki koekäsittelyt sisälsivät enemmän klorofylliä kuin kontrollikäsitellyt (Kuvat 6 ja 7). Biohiili 1:llä (10 %) lehtien klorofyllipitoisuus suhteutettuna pituuskasvuun oli kokeen alusta noin 25 päivään saakka korkein kummallakin lannoitustasolla, mutta kokeen lopussa koeyksiköiden klorofyllitasot eivät poikenneet toisistaan. ($p < 0,05$).



Kuva 6. Ohrien lehtien klorofyllipitoisuus suhteessa ohrien pituuskasvuun (spad cm⁻¹) lannoitustason ollessa 80 kg N ha⁻¹. Pisteviiva kuvaa havaintopisteisiin sovitettua polynomifunktiota ja sen selityssastetta (R²).

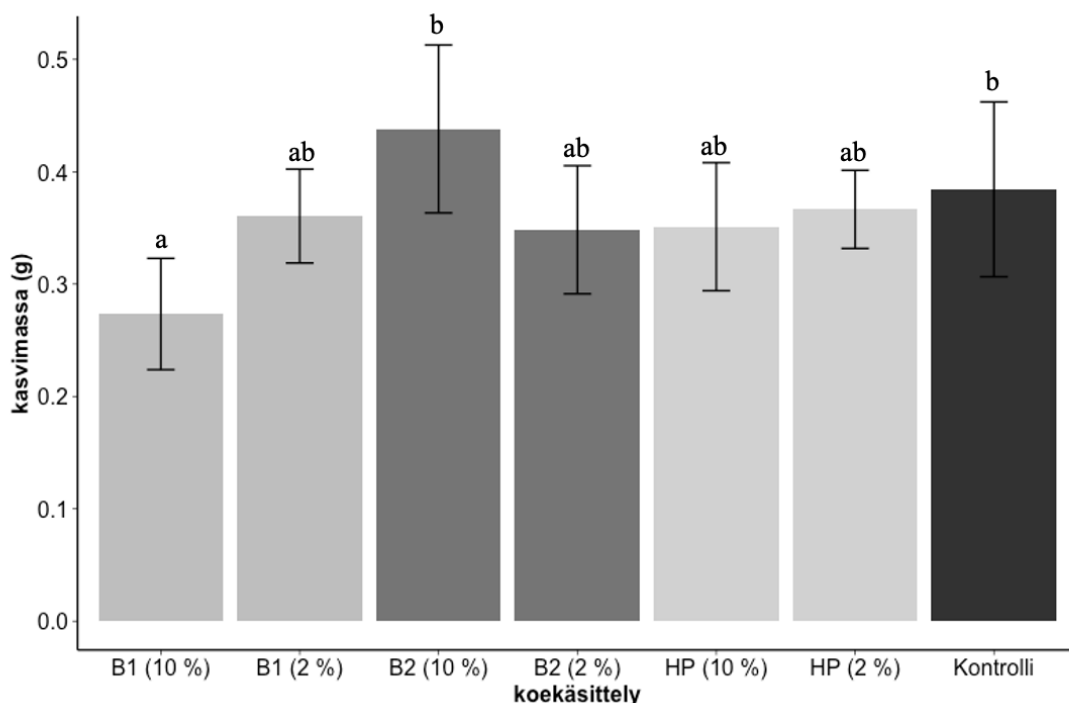


Kuva 7. Ohrien lehtien klorofyllipitoisuus suhteessa ohrien pituuskasvuun (spad cm⁻¹) lannoitustason ollessa 140 kg N ha⁻¹. Pisteviiva kuvaa havaintopisteisiin sovitettua polynomifunktiota ja sen selityssastetta (R²).

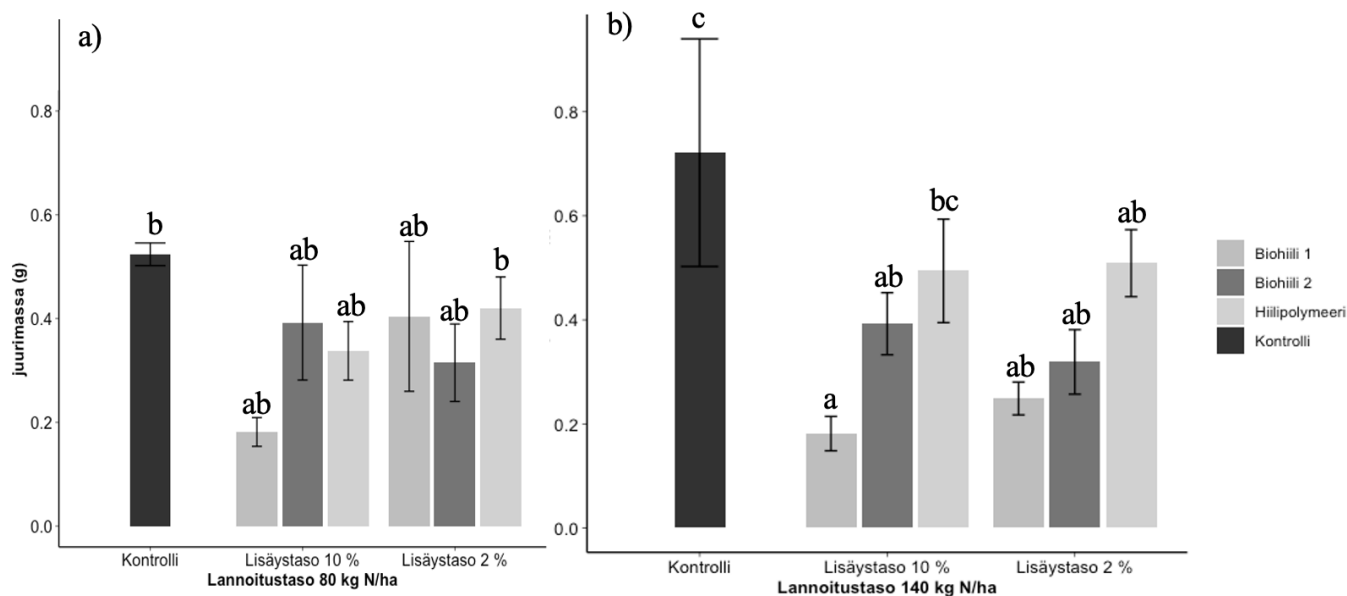
7.4 Ohrien kasvi- ja juurimassa sekä kasvimassan kokonaishiili- ja -typpipitoisuudet

Kuivatut kasvinäytteet punnittiin, jolloin suurin kasvimassa (0,44 g) havaittiin Biohiili 2:lla 10 %:n lisäyctasolla, vaikka ero ei ollut tilastollisesti merkitsevää muihin koejäseniin verrattuna (Kuva 8). Suurin juurimassa (0,72 g) havaittiin kontrollikäsitteilyllä 140 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla (Kuva 9). Luonnollisesti biomassa ja pituuskasvu korreloivat melko hyvin ($r = 0,75$). Eli kuten kasvien pituuskasvu, myös kasvien kasvimassa (0,27 g) ja juurimassa (0,18 g) olivat pienimmät Biohiili 1:lla 10 % lisäyctasolla. Lannoitustason ei havaittu vaikuttavan ohrien kasvimassaan 5 %:n merkitsevyyctasolla, minkä vuoksi eri lannoitustasojen koejäsitteilyt yhdistettiin ja vain lisäyctason vaikutusta kasvimassaan tarkasteltiin (Kuva 8).

Maanparannusaineiden sekä lisäyctason yhteisvaikutus vaikuttivat tilastollisesti merkitsevästi ohrien kasvimassaan ($p < 0,05$). Ohrien juurimassa oli suurin (0,72 g) kontrollikäsitteilyllä 140 kg N ha⁻¹. Lannoitustasolla 80 kg N ha⁻¹ juurien massat olivat yleisesti matalampia ja niistä korkein ohrien juurimassa havaittiin kontrollikäsitteilyllä (0,52 g) ja Hiilipolymeerillä (2 %) (0,42 g). Kummallakin lannoitustasolla Biohiili 1:llä (10 %) oli selvästi matalin juurimassa (ka. 0,18 g) ($p < 0,05$).



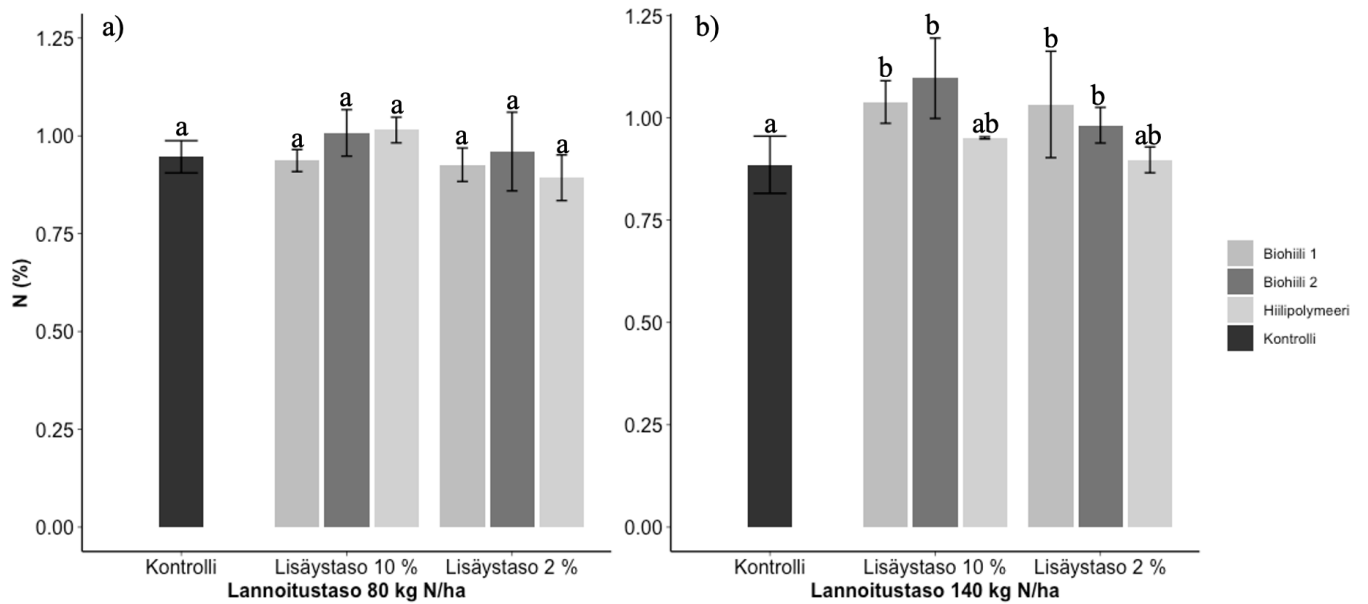
Kuva 8. Kuivatujen ohrien maanpäällisten kasvinosien massa (g) eri koejäsitteilyillä (lyhenteet: B1; Biohiili 1, B2; Biohiili 2, HP; Hiilipolymeeri). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden ($n=3$) keskijäntöä. Kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja eri lisäyctasojen välillä (ANOVA, Tukey, $p < 0,05$). Koska lannoitustaso ei vaikuttanut ohrien kasvimassaan ($p < 0,05$), käsitteilyt yhdistettiin ja tarkasteltiin vain lisäyctason vaikutusta ohran kasvimassaan.



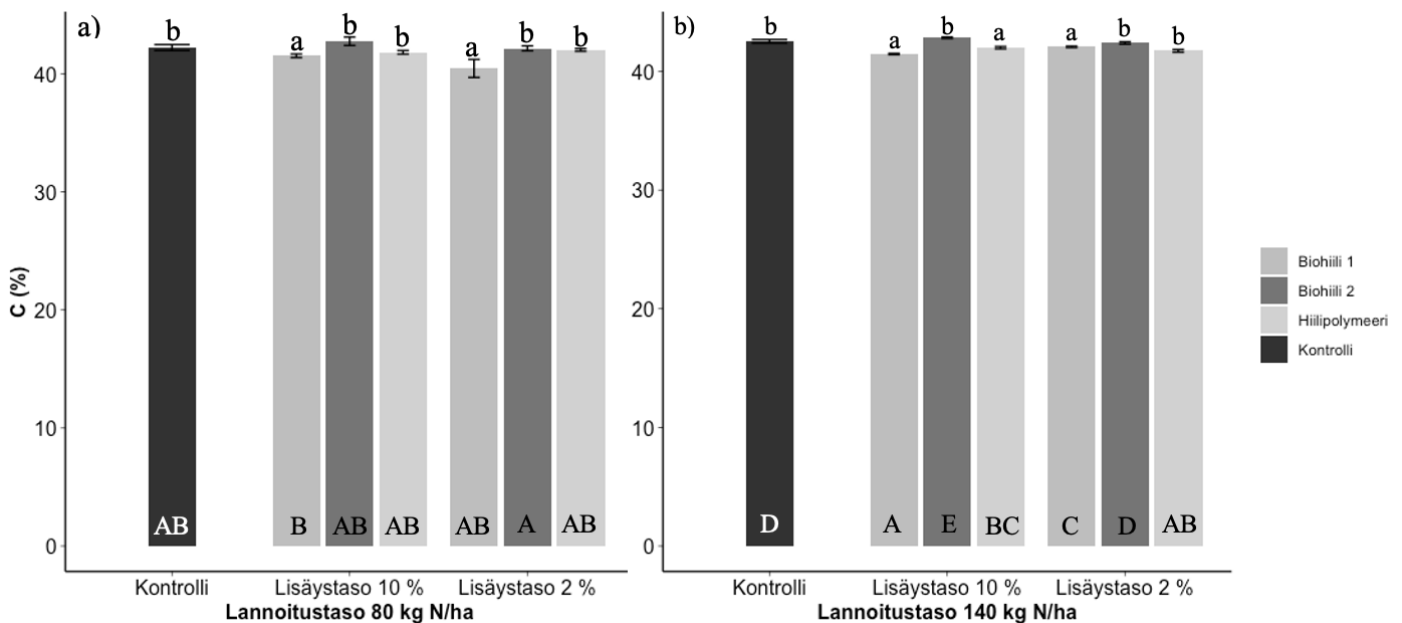
Kuva 9. Kuivattujen ohrien juurimassa (g) eri koekäsittelyillä. Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteen (n=3) keskihajontaa. Kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja eri koekäsittelyiden välillä lannoitustasolla a) 80 kg N ha⁻¹ ja b) 140 kg N ha⁻¹ (ANOVA, Tukey, p < 0,05).

Ohrien kasvimaan kokonaistyyppipitoisuus (N%) 80 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla oli keskimäärin 0,95 % eikä koekäsittelyiden välillä havaittu merkitseviä (p < 0,05) eroja (Kuva 10 a)). N %-pitoisuudet olivat 140 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla keskimäärin hieman korkeammat kuin 80 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla ja korkein (1,1 %) N %-pitoisuus oli Biohiili 2:lla (10 % lisäystasolla) (kuva 10 b)).

Kasvimaan kokonaishiilipitoisuus (C %) oli keskimäärin 42 % (Kuva 11 a ja b). Vaikka tilastollisesti kokonaishiilipitoisuuksissa oli eroja pienen hajonnan vuoksi, olivat erot käytännössä eri koekäsittelyiden välillä merkityksettömiä.



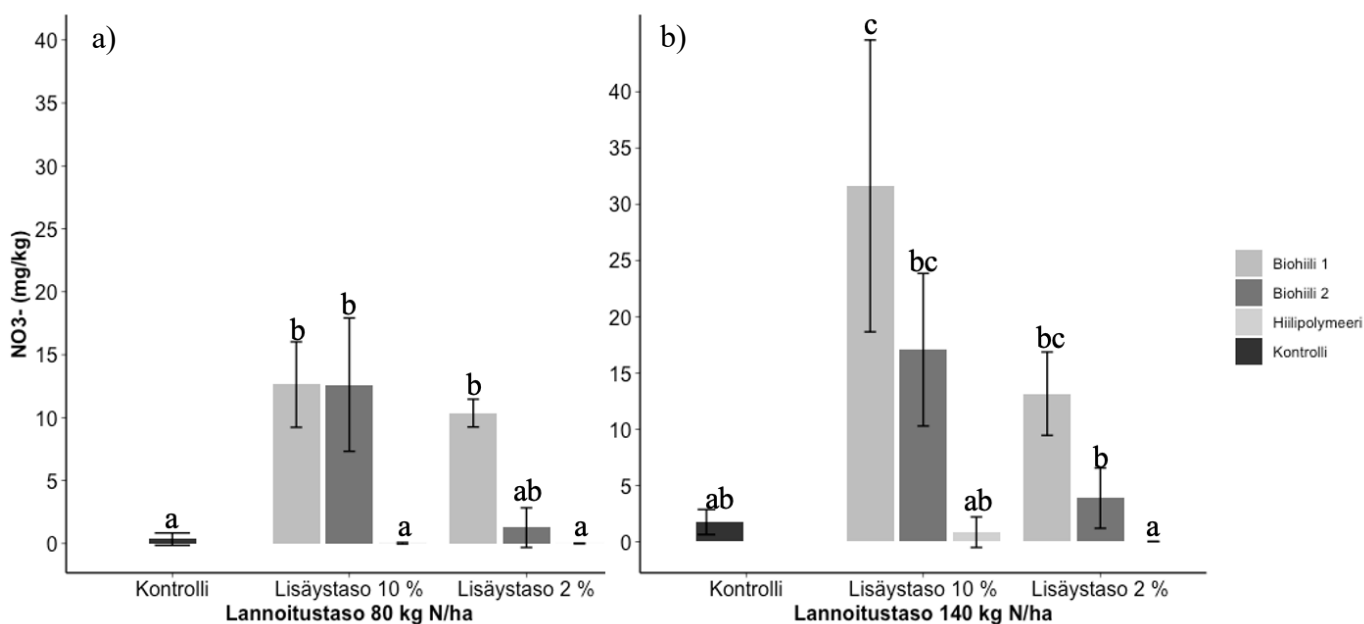
Kuva 10. Kasvatuskokeen päätyttyä määritetyt ohrien kasvimassan kokonaistyyppipitoisuus (N%) lannoitustasoilla 80 kg N ha⁻¹ (a) ja 140 kg N ha⁻¹ (b). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=3) keskihajontaa. Kuvassa a) ryhmien välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja (ANOVA, Tukey, p < 0,05). Kuvassa b) kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja eri maanparannusainesten välillä (ANOVA, Tukey, p < 0,05).



Kuva 11. Kasvatuskokeen päätyttyä määritetyt ohrien totaali C% lannoitustasoilla 80 kg N ha⁻¹ (a) ja 140 kg N ha⁻¹ (b). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=3) keskihajontaa. Kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja (ANOVA, Tukey, p < 0,05). Pienet kirjaimet kuvaavat koejäsenen välisiä tilastollisia eroja, kun taas koejäsenen ja lannoitustason yhteisvaikutus on merkitty isoilla kirjaimilla.

7.4 Kasvualustan kemialliset ominaisuudet

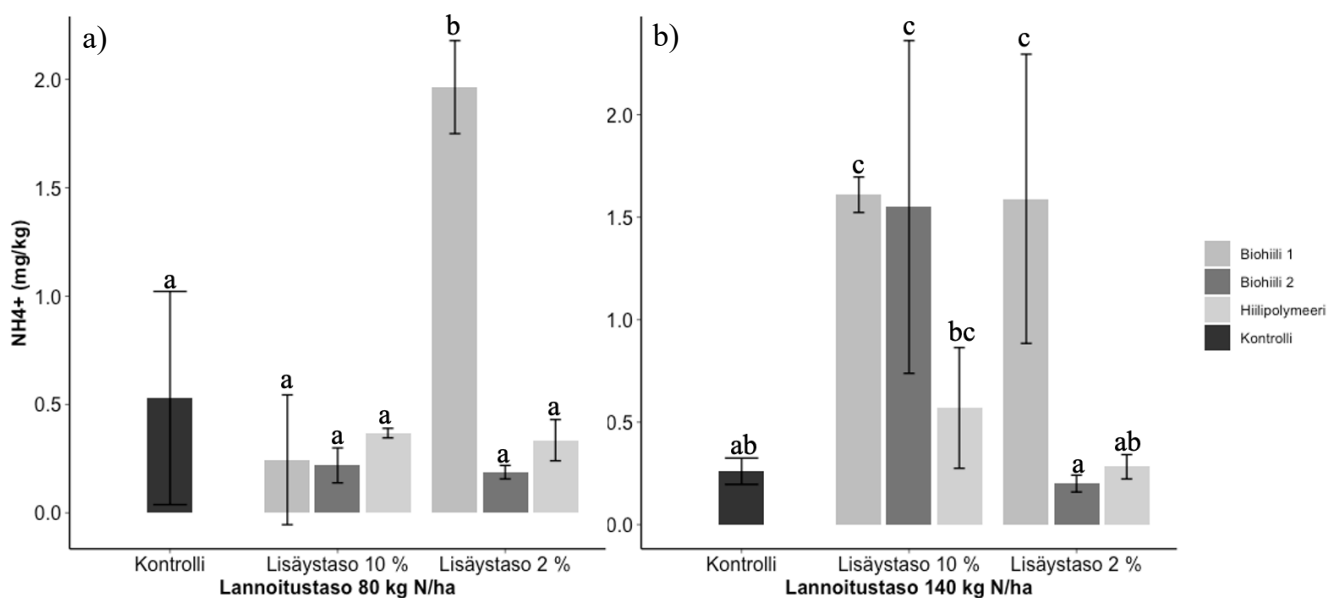
Kasvatuskokeen päätyttyä kasvualustoista määritettiin nitraattityppipitoisuudet, jonka mukaan Biohiili 1 (10 %, 140 kg N ha⁻¹) sisälsi eniten, keskimäärin 32 mg kg⁻¹, NO₃-tyyppiä (Kuva 12). Tämä vastasi laskennallisesti lähes tulkoon kaikkea sitä nitraattityyppiä (35 mg kg⁻¹), joka lisättiin maanparannusaineeseen esimuhituksessa. Kasvualustan NO₃-N tai NH₄-N pitoisuuksien jäännösvirheet eivät noudattaneet normaalijakaumaa, minkä vuoksi tilastollisia eroja testattiin Kruskal-Wallis testillä (p < 0,05). Vaikka tulosten hajonta oli suurta, voitiin tuloksista havaita trendi, jonka mukaan biohiilet pidättivät kasvualustaansa nitraattityyppiä erityisesti 10 % lisäysoilla (p < 0,05). Lisäksi Biohiili 1 pidätti 2 % (80 ja 140 kg N ha⁻¹) lisäysoilla NO₃-N lähes tulkoon saman verran kuin Biohiili 2 10 % lisäysoilla. Biohiili 2:lla NO₃-N pidättyminen oli vähäistä 2 %:n lisäysoilla kummallakin lannoitustasolla. Hiilipolymeeri tai kontrollikäsitellyt eivät juurikaan pidättäneet NO₃-N kasvualustaansa.



Kuva 12. Kasvualustan nitraattityppipitoisuus (mg NO₃-N kg⁻¹ ka⁻¹) lannoitustasoilla 80 kg N ha⁻¹ (a) ja 140 kg N ha⁻¹ (b). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=6) keskihajontaa. Kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja (Kruskal-Wallis, p < 0,05).

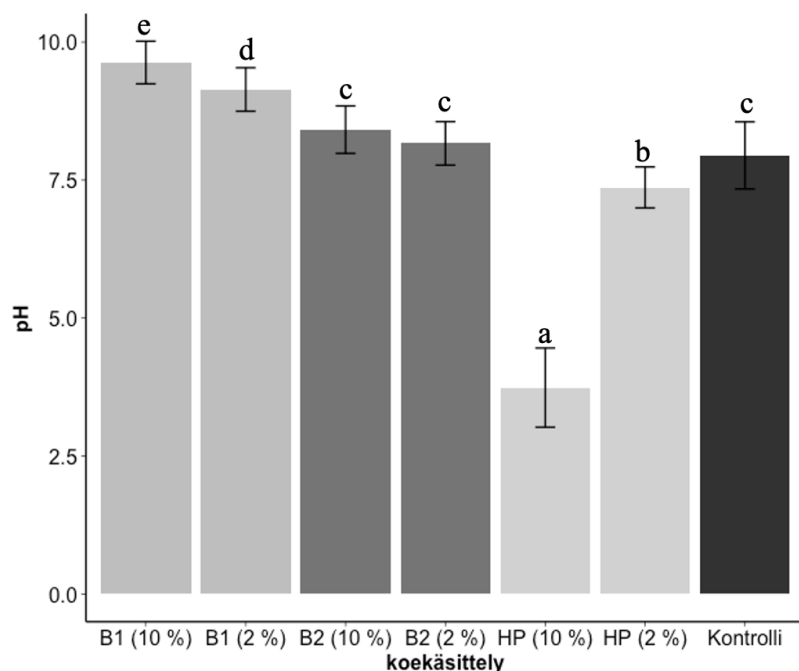
Biohiilet sisälsivät kokeen päätyttyä keskimäärin merkittävästi vähemmän NH₄- kuin NO₃-tyyppiä. Hiilipolymeerikäsitellyissä kasvualusta sisälsi kuitenkin enemmän (lukuun ottamatta 10 % lisäysoilla ja 140 kg N ha⁻¹ lannoitustason koejäsenä) NH₄-tyyppiä verrattuna NO₃-tyyppiin. Eniten kasvualustan NH₄-tyyppiä (2,0 mg kg⁻¹) sisälsi Biohiili 1 (2 %:n lisäysoilla ja 80 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla) (Kuva 13). Biohiili 1 sisälsi keskimäärin eniten NH₄-N muihin koejäseniin verrattuna, mutta

10 % lisäyстasolla ja 80 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla kasvualustan NH₄-N pitoisuus oli vähäistä (0,24 mg kg⁻¹). Aineiston rinnakkaisten näytteiden keskihajonta oli suurta, eikä se noudattanut normaalijakaumaa, minkä vuoksi selkeitä trendejä ei havaittu.



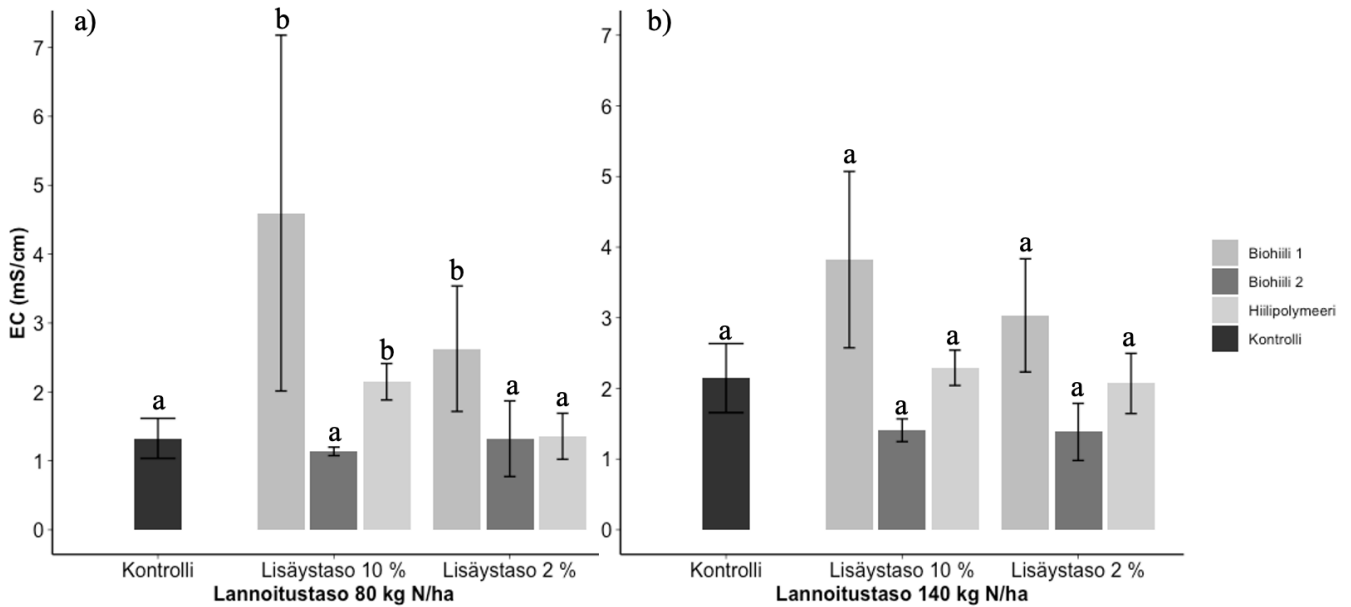
Kuva 13. Kasvualustan ammoniumtyppipitoisuus (mg NH₄-N kg⁻¹ ka⁻¹) lannoitustasoilla 80 kg N ha⁻¹ (a) ja 140 kg N ha⁻¹ (b). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=6) keskihajontaa. Kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja (Kruskal-Wallis, p < 0,05).

Lisäystasykasta riippumatta Biohiili 1:lla kasvualustan emäksisyys (ka. pH 9,4) kasvoi eniten kontrol-likäsittelyyn (pH 7,9) verrattuna ja 10 % hiilipolymeerilisäyksellä kasvualusta oli hyvin hapan (pH 3,7) (Kuva 14). Lannoitustaso ei vaikuttanut tilastollisesti merkitsevästi kasvualustan pH-lukuun, minkä vuoksi sitä ei otettu huomioon tilastollisessa tarkastelussa.



Kuva 14. Kasvialustan happamuus/emäksisyys (pH(H₂O)) eri koekäsittelyiden välillä (lyhenteet: B1; Biohiili 1, B2; Biohiili 2, HP; Hiilipolymeeri). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=3) keskijajontaa. Kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja eri lisäystasyksten välillä (ANOVA, Tukey, $p < 0,05$). Koska lannoitustaso ei vaikuttanut ohrien kasvimassaan ($p < 0,05$), käsittelyt yhdistettiin ja tarkasteltiin vain lisäystasyksen vaikutusta kasvialustan pH-lukuun.

Kasvialustojen sähkönjohtavuus oli 5 % merkitsevyystasolla Biohiili 1:lla molemmilla lisäystasyksillä sekä Hiilipolymeerillä 10 %:n lisäystasyksellä korkeampi kuin muilla koejäsenillä (Kuva 15 a)). Lannoitustasolla 140 kg N ha⁻¹ ei havaittu eroja ($p < 0,05$) kasvialustojen sähkönjohtavuudessa. Korkein kasvialustan sähkönjohtavuus (5,4 mS cm⁻¹) havaittiin Biohiili 1:llä 10 % lisäystasyksellä ja 80 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla. Lannoitustaso ($p = 0,29$) ei vaikuttanut merkitsevästi kasvialustojen sähkönjohtavuuteen.



Kuva 15. Kasvualustan sähkönjohtavuus (EC) lannoitustasoilla 80 kg N ha⁻¹ (a) ja 140 kg N ha⁻¹ (b). Vaihteluväli kuvaa rinnakkaisten näytteiden (n=3) keskihajontaa. Kirjaimet kuvaavat tilastollisesti merkitseviä eroja (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$ (a), ANOVA, Tukey, $p < 0,05$ (b)).

8. TULOSTEN TARKASTELU

8.1 Biohiilet ja Hiilipolymeeri keskenään hyvin erilaisia maanparannusaineita

Biohiilillä oli keskenään melko samankaltaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet vaikka raekojakaumassa (Kuva 3), vedenpidätyskapasiteetissa (Taulukko 6) sekä alkuainepitoisuuksissa (Taulukko 7) oli selkeitä eroja aineiden välillä. Kolmantena koejäsenenä käytetty Hiilipolymeeri sen sijaan poikkesi ominaisuuksiltaan merkittävästi biohiilistä, etenkin sen happamuuden ja mineraalipitoisuuden suhteen. Tämän vuoksi Hiilipolymeeri toimi etenkin kasvatuskokeessa vertailukohtana hyvinkin erityyillisestä maanparannusaineesta; Miten runsaasti mineraalityppeä sisältävä Hiilipolymeeri verrattuna biohiiliin vaikutti ohrien kasvuun tai onko biohiilillä havaittu nitraattitypen pidättyminen yksinomaan biohiilille tyypillisiä vai voidaanko niitä tavata muunlaisillakin maanparannusaineilla?

Maanparannusaineiden heterogeenisyys heijastui aineiden kemiallisissa ominaisuuksissa. Maanparannusaineiden kemiallisissa ominaisuuksissa (pH, EC sekä C% ja N% (Taulukko 4)) oli melko isoja

eroja valmistajien ilmoittamiin arvoihin verrattuna (Taulukko 2), mikä saattaa selittyä osittain aineiden heterogeenisyydellä valmistuserien välillä, mutta myös analysointivaiheessa mahdolliset erot jäännöskosteudessa voivat selittää erot happamuudessa ja sähkönjohtavuudessa. Biohiilistä oli havaittavissa, etteivät biohiilten kalkitusvaikutus (% CaCO₃-ekv.) sekä pH-luku korreloineet keskenään (Taulukko 4). Myös Singh ym. (2017) havaitsivat biohiilen pH-luvun olevan huono indikaattori kalkituspotentiaalin arvioimiseksi. Sen sijaan biohiilten tuhkan kemiallinen koostumus määrittää biohiilen kalkituspotentiaalia ja yleisesti biohiilten kalkitusvaikutus nousee pyrolyysilämpötilan noustessa (Singh ym. 2017). Vaikka tässä kokeessa matalammassa pyrolyysilämpötilassa valmistetulla Biohiili 2:lla oli korkeampi kalkitusvaikutus, oli tulosten hajonta Biohiili 1:tä selvästi suurempaa eikä näin ollen kaikissa Biohiili 2:n näytteissä edes havaittu kalkitusvaikutusta. Alkuainepitoisuuksien (Taulukko 7) suuri keskihajonta saattaa selittyä sillä, että näytteiden hajoaminen oli mikrossa epätasaista tai että maanparannusaineet ovat hyvinkin heterogeenistä materiaalia homogeenoinnista huolimatta. Tätä huomiota tukee Zhaon ym. (2013) tutkimus, jossa biohiilen raaka-aineen heterogeenisyys vaikutti pyrolyysilämpötilaa voimakkaammin biohiilen alkuainepitoisuuteen sekä kokonaishiilipitoisuuteen.

8.1 Biohiilet pidättivät nitraattityppeä

Kolmen peräkkäisen uuttokerran jälkeen Biohiili 1 pystyi pidättämään 98 % muhitukseen lisätystä NO₃-typestä, ja lisäksi nitraattityppeä alkoi uuttumaan hieman vasta toisella uuttokerralla. Biohiili 2:lla ei havaittu samanlaista kykyä pidättää NO₃-N vaan sitä uuttui eniten ensimmäisen uuttokerran jälkeen. Biohiili 2 pystyi kuitenkin pidättämään 20 % muhitukseen lisätystä KNO₃-liuoksen tyypestä, joten tulokset tukevat hyvin asetettuja hypoteeseja. On kuitenkin mahdollista, että Biohiili 2:lla ei ollut samanlaista kykyä pidättää nitraattia kuin Biohiili 1:lla, jos uuttoja olisi jatkettu pidemmälle. Biohiilistä uuttuneen nitraattityypen määrä poikkesi merkittävästi Yaon ym. (2012) tutkimuksessa saaduista tuloksista, jossa vain neljä biohiiltä kolmestatoista pidätti hieman (0,12–3,7 %) NO₃-N itseensä. Toisaalta Aghoghovwian ym. (2022) tuoreessa tutkimuksessa biohiilet pystyivät pidättämään 77–88 % uuttoliuokseen lisätystä NO₃-N ja vain 0,02–0,27 % pidättyneestä NO₃-N saatiin uutettua 2 M KCl:lla pois biohiilistä. Erot pidättyneen NO₃-N määrissä eri tutkimusten välillä selittyvät todennäköisesti eroista koeasetelmassa: Yaon ym. (2012) tutkimuksessa biohiilet uutettiin 24 h päästä nitraattilisäyksen jälkeen, kun taas tässä tutkimuksessa biohiiliä esimuhitettiin 93 päivää. Myös Aghoghovwian ym. (2022) havaitsivat NO₃-N talteenoton olevan dynaamista ja biohiilen tyyppin sekä analyyttisen metodologian vaikuttavan pidättyvän NO₃-N määrään. Todennäköisesti pitkän esimuhituksen aikana KNO₃-N liuos pystyy tunkeutumaan biohiilten yleisesti huokoiseen rakenteeseen,

joista sen uuttuminen takaisin on hidasta. Lisäksi Haider ym. (2016) totesivat, että 2 M KCl-liuos ei ole välttämättä riittävän tehokas uuttamaan nitraattityppeä pois biohiilten huokoisesta rakenteesta. Haider ym. (2016) arvelivat hydratoituneiden NO_3^- ionien olevan fyysisesti loukussa ”oikean” kokoisten biohiilen huokosen sisässä, tai että $\text{NO}_3\text{-N}$ pystyy sitoutumaan biohiilen positiivisiin funktionaalisiin ryhmiin, mutta myös biohiilen hydrofobisuus voi itsessään selittää $\text{NO}_3\text{-N}$ heikkoa uuttumista. Tutkimuksessaan Haider ym. (2016) havaitsivat ravistelun kestolla eli tasapainotusajalla sekä uuttolämpötilalla (80 °C vs. huoneenlämpö) olevan keskeinen rooli biohiilistä uuttuvan $\text{NO}_3\text{-N}$ määrään. Tämä viittaisi ainakin osittain hydratoituneiden NO_3^- ionien fysikaaliseen pidäytymiseen biohiilten huokosiin. Toisaalta Aghoghovwian ym. (2022) arvelivat tutkimuksessaan, että biohiilet voivat pelkistää $\text{NO}_3\text{-N}$ toiseen pelkistyneeseen typen muotoon, mahdollisesti nitriittitypeksi tai jopa pelkistyneisiin kaasumaisiin typen muotoihin. Näin ollen lisää tutkimusta tarvitaan mekanismien purkamiseksi ja niiden suhteellisen vaikutuksen määrittämiseksi havaittuun ilmiöön todellisissa kenttäolosuhteissa.

Yang ym. (2017) havaitsivat tutkimuksessaan positiivisen korrelaation ($r = 0.573$) biohiilten ominaispinta-alan ja pidättyneen $\text{NO}_3\text{-N}$ välillä, mutta heikon korrelaation vuoksi ominaispinta-ala ei yksinään voinut selittää $\text{NO}_3\text{-N}$ pidäytymistä. Tässä tutkimuksessa biohiilten ominaispinta-ala ei korreloinut positiivisesti pidättyneen $\text{NO}_3\text{-N}$ määrän kanssa, sillä vaikka Biohiili 2:lla oli suurempi ominaispinta-ala, sen pidättämän typen määrä oli merkitsevästi pienempi Biohiili 1:een verrattuna. Yang ym. (2017) arvelivat $\text{NO}_3\text{-N}$ pidätyskapasiteettiin vaikuttavan biohiilen ominaispinta-alan lisäksi käytetty raaka-aine ja sen biopolymeerinen koostumus, pyrolyysilämpötila sekä biohiilen hydrofobisuus. Yangin ym. (2017) tutkimuksessa ligniinistä valmistetut biohiilet osoittivat suhteellisen korkeaa $\text{NO}_3\text{-N}$ pidäytymistä, kun taas selluloosapohjaisissa biohiilissä pidäytyminen oli vähäistä. Tämän tutkimuksen tulokset olivat linjassa Yangin ym. (2017) tutkimuksen kanssa, vaikka biohiilten biopolymeeristä rakennetta ei määritetty, saksanpähkinän kuoresta valmistetun biohiilen (Biohiili 1) raaka-aine sisältää yleisesti kuusesta valmistettuun biohiileen (Biohiili 2) verrattuna enemmän ligniiniä (Bertaud ja Holmbom 2004, Jahanban-Esfahlan ym. 2019). Pyrolyysilämpötilan noston on havaittu useissa tutkimuksissa lisäävän pidättyneen $\text{NO}_3\text{-N}$ määrää (Yao ym. 2012, Kammann ym. 2015, Yang ym. 2017), kuten myös tässä tutkimuksessa korkeammassa pyrolyysilämpötilassa tuotettu Biohiili 1 pidätti enemmän $\text{NO}_3\text{-N}$. Koska biohiilten hydrofobisuuden on havaittu kasvavan pyrolyysilämpötilan noustessa (Yang ym. 2017), on mahdollista, että esimuhituksen aikana KNO_3 -liuoksen tyyppi diffundoitui biohiilten huokosiin, mutta hydrofobisempina aineena korkeamman pyrolyysilämpötilan vuoksi Biohiili 1:stä 2 M KCl-uutto ei pystynyt uuttamaan $\text{NO}_3\text{-N}$ hydrofobisen pinnan läpi, vaan $\text{NO}_3\text{-N}$ oli suojassa huuhtoutumiselta. Lisäksi koska biohiilet olivat selvästi alkalisia, ja alkalisiin

pintoihin anionimuotoisten ravinteiden pidättyminen on heikkoa, viittaavat nämä havainnot $\text{NO}_3\text{-N}$ pidätymisen olevan fysikaalista biohiilten huokosrakenteisiin (Karhu ym. 2021). Uuttokoe osoitti, että biohiilet pidättävät nitraattityppeä, mutta pidätysmekanismin ymmärtäminen vaatisi aiheesta lisää jatkotutkimusta.

Agronomisesta näkökulmasta tutkimus ei anna vastausta kysymykseen, voitaisiinko tyvellä ympättyä biohiiltä käyttää maatalousmaalla pitkävaikutteisen typen lähteenä kasveille, koska biohiiliin esimuhitetun $\text{NO}_3\text{-N}$ määrä oli liian vähäinen. Tällöin tarvittavan biohiilen levitysmäärä pellolle olisi yli viisinkertaisesti yli realistisen (noin 20 000 kg) biohiilen levitysmäärän, jos sen levityksellä haluttaisiin korvata väkilannoitetyypen (80 kg N ha^{-1}) käyttöä. Jatkossa biohiilten kykyä pidättää pellolle levitettävän typen määrää olisikin hyvä tutkia.

Uuttokokeessa biohiilten jo valmiiksi sisältämän $\text{NO}_3\text{-}$ ja $\text{NH}_4\text{-}$ typen määrä vastasi karkeasti 10 % putkiin lisätyn typen määrästä, mutta hiilipolymeeri sisälsi jo valmiiksi 10-kertaisen määrän epäorgaanista typpeä verrattuna $\text{KNO}_3\text{-}$ liuoksen mukana lisättyyn typpeseen. Huolimatta siitä, että Hiilipolymeeriin $\text{KNO}_3\text{-}$ liuoksen mukana lisätyn typen määrä oli suurempi kuin biohiiliin, Hiilipolymeerillä ei ollut biohiilten kaltaista kykyä pidättää typpeä, vaan se jopa vapautti nitraatti- ja ammoniumtyppeä uuttoliuokseen. Koska ensimmäisellä uutolla uuttuneen typen osuus oli suurin, ei hiilipolymeeri välttämättä toimi maassa pitkäaikaisena typen lähteenä, mutta se voi toimia typpilannoitteena. On epävarmaa, miksi uuttuneen $\text{NH}_4\text{-N}$ määrä oli suurempi kuin Hiilipolymeeri sisälsi sitä itsessään, mutta aineen heterogeenisyys tai analysointivaiheessa mahdollisesti tapahtuneet virhelähteet saattavat selittää erot.

8.2 Typen puute ei vaikuttanut ohran kasvuun

Kasvukauden alussa merkittävin osa viljojen sisältämästä typestä kertyy vihreisiin kasvinosiin, kun taas kasvukauden lopulla ne kerryttävät typpeä siemeniin (Spiertz ja De Vos 1983). Tämän vuoksi kasvatuskoe pidettiin melko lyhyenä ja kasvua seurattiin pääasiassa pituuskasvun ja klorofyllipitoisuuden kautta. Yllättävää oli, että kontrollikäsitteley 140 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla saavutti Biohiili 2:n (10 %, 140 kg N ha⁻¹) kanssa korkeimman ohrien pituuskasvun. Koska typen pidättyminen kontrollikäsitteilyn kvartsihiekkään oli olematonta (Kuvat 12 ja 13) ei typen puutos näyttänyt johtavan ohrien pituuskasvun heikentymiseen. Pituuskasvun perusteella Biohiili 1 (10 %) kasvualustalla kasvatetut kasvit kärsivät kitukasvuisuudesta, joka on yksi typen puutteen oireista. Lehdistä mitatut klorofyllipitoisuudet eivät kuitenkaan tue tätä johtopäätöstä, vaan itseasiassa 24 päivään saakka lehtien

klorofyllipitoisuus oli pituuskasvuun suhteutettuna merkittävästi suurempi Biohiili 1 (10 %) käsitellyllä, kuin muilla käsittelyillä. Lisäksi erot klorofyllipitoisuudessa käsittelyiden ja kontrollin välillä jäivät melko pieniksi kokeen lopussa. Nämä huomiot viittaavat siihen, että kitukasvuisuus ei johtunut ainakaan yksistään typen puutteesta. Tätä huomiota tukee tulokset ohrien kasvimassan kokonaistyyppipitoisuuksista: Vaikka Biohiili 1:llä biomassassa oli pienin, sen sisältämä kokonaistyyppipitoisuus 140 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla oli kuitenkin merkittävästi korkeampi yhdessä Biohiili 2:n kanssa muihin koejäseniin verrattuna. Lisäksi kun ohran typen otto (%) kaikesta maahan lisätystä tpeestä laskettiin ohrien versojen N-% pitoisuuksien avulla, Biohiili 2 (10 % lisäyktasolla) oli kummallakin lannoitustasolla ottanut eniten (80 kg N ha⁻¹: 9,1 % ja 140 kg N ha⁻¹: 5,2 %) kasvualustaan lisätystä tpeestä. Muut koejäsenet ottivat lannoituksen mukana lisätystä tpeestä keskimäärin 8,2 % 80 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla ja 4,7 % 140 kg N ha⁻¹ lannoitustasolla.

Tutkimuksissa on saatu hyvinkin vaihtelevia tuloksia maanparannusaineiden vaikutuksista satotasoihin, ja esimerkiksi Chan ym. (2008) saivat retiisillä toteutetussa astiakokeessa positiivisen satovasteen sekä parantuneen typen hyväksikäytön jo 10 Mg ha⁻¹ biohiilen levitystasolla. Toisaalta Tammeorgin ym. (2014) tai Nelissen ym. (2015) eivät havainneet kenttäkokeissaan biohiilen lisäävän vehnän/ohran typen ottoa tai satotasoa, koska muutokset maan fysikaalisissa tai kemiallisissa ominaisuuksissa eivät eronneet merkittävästi kontrollikäsitteystä. Tässä tutkimuksessa vaihtelevat tulokset ohrien pituudessa viittaavat siihen, että maanparannusaineilla ei aina saada positiivista vastetta kontrollikäsitteelyyn verrattuna, vaan ohrien kasvuun vaikuttavat myös monet muut ympäristötekijät kuten maan fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Lisäksi tässä kokeessa saadut tulokset eivät ole täysin verrattavissa kokeisiin, jotka on toteutettu oikealla maalla tai tehty kenttäolosuhteissa, mutta tämän kokeen tulokset antoivat paremman käsityksen siitä, onko biohiilillä mekanismeja, joilla se voi vähentää nitraattitypen huuhtoutumista.

8.3 Kasvuolosuhteet tuloksia selittävänä tekijänä

Koeolosuhteet huomioon ottaen on todennäköistä, että osittain ohrien kasvuun ja lehtien klorofyllipitoisuuteen vaikutti koeajanjakson poikkeuksellisen lämpimät olosuhteet. Kasvatuskokeen ajanjakson keskilämpötila kasvihuoneessa oli 26°C, minkä vuoksi ohrat saattoivat kärsiä välillisesti kuivuudesta. Toisaalta myös kasvualustojen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet saattoivat osaltaan selittää eroja ohrien kasvussa. Jatkotutkimusta ajatellen kasvatuskoe olisi hyvä järjestää kontrol-

loiduissa koeolosuhteissa, jotta itse biohiilten vaikutusta kasvien typen saantiin voidaan tutkia tarkemmin, sillä kasvihuoneessa tai kenttäkokeissa muut ympäristötekijät voivat vaikuttaa tuloksiin merkittävästi.

Biohiili 1 oli raekooltaan hienojakoisinta, koska Hiilipolymeeri muodosti suurempia huokoisia mura. Näin ollen kuivaseulonnessa saatu Hiilipolymeerin hienojakoinen raekokojakauma ei todellisuudessa vastannut Hiilipolymeerin raekokoa kasvualustassa. Todennäköisesti Biohiili 1:n hienon raekoon vuoksi kasvualustan irtotiheys oli suurin, ja koska kvartsihiekkä ei muodostanut maahan sekundäärirakenteita, johti nämä tekijät kasvualustan tiivistymiseen. Vaikka kvartsihiekkalla tehtyä tutkimusta biohiilten vaikutuksesta maan irtotiheyteen on vähän, tätä johtopäätöstä tukee Heikkisen ym. (2019) laboratorio-olosuhteissa tehty tutkimus, jossa biohiilten lisäys (2 % kuivapainosta) savi- maahan nosti maan irtotiheyttä. Heikkinen ym. (2019) arvelivat biohiilten täyttävän aggregaattien väliset huokokset sen sijaan, että se lisäsi aggregaattien muodostumista. Lisäksi laboratorionkokeissa ruukkujen päältäkastelu voi tiivistää kasvualustaa (Rogovskan ym. 2011). Tiiviissä kasvualustassa ohran juuret saattoivat kärsiä hapen puutteesta, mikä voi selittää Biohiili 1:n heikon ohrien kasvun erityisesti 10 % lisäytiläällä.

Vaikka hiilipolymeeri sisälsi koejäsenistä eniten mineraalityyppiä, se ei saavuttanut biohiili- tai kontrollikäsitteilyä parempia ohrien kasvuja. Hiilipolymeerikäsitteilyllä ohrien kasvua heikensi todennäköisesti kasvualustan runsas happamuus, sillä ohrat ovat herkkiä happamuudelle (Puurunen ja Hiivola 1980). Vastaavasti biohiilten (erityisesti Biohiili 1:n) osalta kasvualustan emäksisyys saattoi osaltaan heikentää ohrien kasvua. Näistä syistä kvartsihiekkä ei ollut otollisin kasvualusta kasvatuskokeeseen, koska kvartsihiekkä ei maan tavoin puskuroinut pH:n muutoksia, vaan maanparannusaineiden happamuus/emäksisyys heijastui suoraan kasvualustassa.

8.4 Kasvualustoiden mineraalityypipitoisuudet vastasivat hyvin uuttokokeessa saatuja tuloksia

Kasvatuskokeen päätyttyä kasvualustoista mitatut nitraattityypipitoisuudet osoittivat, että biohiilet pystyivät pidättämään kasvualustansa tyyppiä toisin kuin Hiilipolymeeri- tai kontrollikäsitteily (Kuva 12). Tuloksia tarkastellessa tulee huomioida, että osa kasvualustaan lisäystä nitraattityyppiä kului ohrien kasvuun, mutta myös merkittävä osa nitraattityyppiä saattoi huuhtoutua kasveluveden mukana, kun ruukkuja kasteltiin päältäpäin kokeen ensimmäisinä päivinä. Koska kasteluveden tarkkaa tilavuutta ei määritetty, ja kasteluveden määrä saattoi poiketa merkittävästi eri ruukkujen välillä, huuhtoutuneen nitraattityypin määrää ei voitu tarkasti määrittää. Tulevissa kokeissa olisi kuitenkin hyvä

määrittää kasteluveden määrä tarkasti, jotta kasteluveden vaikutus nitraattitypen huuhtoutumiseen voidaan määrittää.

Kun otettiin huomioon kasvualustaan lisätyn nitraattitypen määrä ja biohiilten itsessään sisältämän $\text{NO}_3\text{-N}$ pitoisuus, kokeen päätyttyä Biohiili 1 (10 % lisäystryasolla ja 140 kg N ha^{-1} lannoitustasolla) pidätti kasvualustansa $\text{NO}_3\text{-N}$ yhä 19 %. Muihin koejäseniin verrattuna Biohiili 1:llä pidättyneen nitraattitypen määrä kasvualustassa oli korkein, keskimäärin 11 %, kokeen päätyttyä. Biohiili 2:lla kasvualustaan pidättyneen nitraattitypen määrä oli vähäisempi – keskimäärin 1 % kokeen alussa olevasta nitraattitypen määrästä. Nämä tulokset tukevat uuttokokeessa saatuja tuloksia, jossa Biohiili 1:n kyky pidättää nitraattityppeä huokosiinsa oli selvästi Biohiili 2:ta tehokkaampaa. Uuttokokeen tulokset tukevat myös Hiilipolymeerin osalta kasvatuskokeen kasvualustasta mitattuja nitraattitypen pitoisuuksia: Hiilipolymeeri ei pidättänyt kasvualustansa mineraalityppeä, minkä vuoksi Hiilipolymeeri toimii maassa lähinnä typen lannoitteena.

9. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän maisterintutkielman tavoitteena oli tutkia maanparannusaineista kahden erilaisen biohiilen sekä täysin erityylisten synteettisen hiilipolymeerin vaikutusta typen pidättymiseen ja uuttumiseen, sekä kasveille käyttökelpoisen typen määriin. Tutkielman kannalta oleellinen asia oli yhdistää erityisesti biohiilen vaikutukset nitraattitypen maaperäkäyttäytymiseen ja pyrkiä saamaan lisää tietoa mekanismeista, jolla biohiilet pystyvät pidättämään nitraattia.

Tulosten perusteella biohiilten käytöllä voidaan vähentää nitraattitypestä aiheutuvaa ympäristökuormaa, koska biohiilet osoittivat kykyä pidättää nitraattityppeä huokoiseen rakenteeseensa. Hiilipolymeerillä ei sen sijaan havaittu biohiilten kaltaista kykyä pidättää nitraattityppeä, mutta se toimii lannoitteen tavoin typen lähteenä ja siten sillä voidaan korvata väkilannoitetypen käyttöä. Uuttokoe osoitti, että biohiilten kyky pidättää nitraattityppeä voi vaihdella suuresti. Toisaalta biohiilten ominaisuuksien vertailu viittasi nitraattitypen pidättymisen olevan ainakin osittain fysikaalista pidättymistä biohiilten huokosiin. Tämän tutkimuksen tulokset ovat linjassa muissa tutkimuksissa saatuihin tuloksiin, vaikka eri biohiilten välillä on havaittu suurta vaihtelua kyvystä pidättää nitraattityppeä. Lisää tutkimusta tarvitaan, jotta voidaan ymmärtää mitkä tekijät biohiilen ominaisuuksissa vaikuttavat nitraattitypen pidättymiseen.

Kasvatuskokeen tulokset osoittivat, että biohiilten pidättämä nitraattityppi on kasveille käyttökelpoisessa muodossa eikä sen pidättyminen rajoita kasvien typen saantia. Selkeämpiä eroja maanparannusaineiden vaikutuksesta ohrien typen ottoon olisi kuitenkin saatettu havaita, jos kasvihuoneen haastavat olosuhteet sekä kvartsihiekan käyttö kasvualustassa eivät olisi vaikuttaneet ohran kasvuun.

Sen lisäksi että biohiilen käytöllä voidaan mahdollisesti edistää maan viljelyominaisuuksia sekä sitoa ilmakehän hiiltä pysyvään orgaaniseen muotoon, biohiilillä on myös potentiaalia vähentää nitraattitypen huuhtoutumista vesistöihin kuitenkin vähentämättä kasveille käyttökelpoisen typen määrää maassa.

10. KIITOKSET

Haluan kiittää tutkimuksen yhteistyökumppania Carbo Culturea tutkimuksen rahoittamisesta sekä kärsivällisyydestänne. Erityiskiitos ohjaajalleni Kenneth Peltokankaalle kaikesta ohjauksesta ja kannustuksesta koko tutkielman teon aikana. Lisäksi haluan kiittää Sanna Kanervaa ja toista ohjaajaani professori Mari Pihlatietä tutkielmaa edistävästä kommentoinnista. Kiitos myös Miia Collander ko-keellista osaa koskevasta käytännön ohjauksesta.

11. LÄHTEET

- Abiven, S., Menasseri, S., Angers, D. A. & Leterme, P. 2007. Dynamics of aggregate stability and biological binding agents during decomposition of organic materials. *European Journal of Soil Science*, 58(1), 239–247.
- Abiven, S., Menasseri, S. & Chenu, C. 2009. The effects of organic inputs over time on soil aggregate stability – A literature analysis. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(1), 1–12.
- Adelawon, B. O., Latinwo, G. K., Eboibi, B. E., Agbede, O. O. & Agarry, S. E. 2021. Comparison of the slow, fast, and flash pyrolysis of recycled maize-cob biomass waste, box-benhen process optimization and characterization studies for the thermal fast pyrolysis production of bio-energy. *Chemical Engineering Communications*, 1–31.
- Aghoghovwia, M. P., Hardie, A. G. & Rozanov, A. B. 2022. Characterisation, adsorption and desorption of ammonium and nitrate of biochar derived from different feedstocks. *Environmental Technology*, 43(5), 774–787.
- Alakukku, L. 2016. Maan rakenne. Teoksessa: Paasonen-Kivekäs, M., Peltomaa, R., Vakkilainen, P. & Äijö, H. (toim.). Maan vesi- ja ravinnetalous. 2. täydennetty painos. Helsinki: Salaojayhdistys Ry. s. 53–72.
- Ali, S., Jan, A., Sohail, A., Khan, A., Khan, M. I., Zhang, J. & Daur, I. 2018. Soil amendments strategies to improve water-use efficiency and productivity of maize under different irrigation conditions. *Agricultural Water Management*, 210, 88–95.
- Amezketta, E. 1999. Soil aggregate stability: a review. *Journal of sustainable agriculture*, 14(2-3), 83–151.
- AOAC, Association of Analytical Communities, 955.01. 2005. Neutralizing value for liming materials. *International Official Methods of Analysis*. 12 s.
- Atkinson, C. J., Fitzgerald, J. D. & Hipps, N. A. 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and soil*, 337(1), 1–18.
- Bai, X., Huang, Y., Ren, W., Coyne, M., Jacinthe, P. A., Tao, B., Hui, D., Yang, J. & Matocha, C. 2019. Responses of soil carbon sequestration to climate-smart agriculture practices: A meta-analysis. *Global change biology*, 25(8), 2591–2606.
- Barnes, R. T., Gallagher, M. E., Masiello, C. A., Liu, Z. & Dugan, B. 2014. Biochar-induced changes in soil hydraulic conductivity and dissolved nutrient fluxes constrained by laboratory experiments. *Plos One*, 9(9), 1–9.
- Bartels, J. M. 1996. *Methods of Soil Analysis. Chemical Methods*. Soil Science Society of America (5). 1390 s.
- Bertaud, F. & Holmbom, B. 2004. Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood. *Wood Science and Technology*, 38(4), 245–256.

- Bipfubusa, M., Angers, D. A., N'Dayegamiye, A. & Antoun, H. 2008. Soil aggregation and biochemical properties following the application of fresh and composted organic amendments. *Soil Science Society of America Journal*, 72(1), 160–166.
- Blanco-Canqui, H. 2017. Biochar and soil physical properties. *Soil Science Society of America Journal*, 81 (4), 687–711.
- Borchard, N., Schirrmann, M., Cayuela, M. L., Kammann, C., Wrage-Mönnig, N., Estavillo, J. M., Fierres-Mendizábal, T., Sigua, G., Spokas, K., Ippolito, J.A. & Novak, J. 2019. Biochar, soil and land-use interactions that reduce nitrate leaching and N₂O emissions: a meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 651(2), 2354–2364.
- Břendová, K., Száková, J., Lhotka, M., Kruliková, T., Punčochář, M. & Tlustoš, P. 2017. Biochar physicochemical parameters as a result of feedstock material and pyrolysis temperature: predictable for the fate of biochar in soil? *Environ. Geochem. Health* 39(6), 1381–1395.
- Brewer, C. E., Hu, Y. Y., Schmidt-Rohr, K., Loynachan, T. E., Laird, D. A. & Brown, R. C. 2012. Extent of pyrolysis impacts on fast pyrolysis biochar properties. *Journal of environmental quality*, 41(4), 1115–1122.
- Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A. & Brown, R. C. 2009. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy, An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, 28(3), 386–396.
- Bridgwater, A. V. & Peacocke, G. V. C. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(1), 1–73.
- Bronick, C. J. & Lal, R. 2005. Soil structure and management: a review. *Geoderma*, 124(1-2), 3–22.
- Bruun, E. W., Ambus, P., Egsgaard, H. & Hauggaard-Nielsen, H. 2011. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil Biology and Biochemistry*, 46, 73–79.
- Carbo Culture. 2021. Carbo Culture Q1/2020 Sample Test, Eurofins. Materiaali saatu: Carbo Culture Oy.
- Carbofex. 2021. Analysis of Biochar, Eurofins. Materiaali saatu: Carbofex.
- Celestina, C., Hunt, J. R., Sale, P. W. & Franks, A. E. 2019. Attribution of crop yield responses to application of organic amendments: A critical review. *Soil and Tillage Research*, 186, 135–145.
- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. & Joseph, S. 2007. Agronomic values of green-waste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45, 629–634.
- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. & Joseph, S. 2008. Using poultry litter biochars as soil amendments. *Soil Research*, 46(5), 437–444.
- Cheng, C.H., Lehmann, J., & Engelhard, M.H. 2008a. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6):1598–1610.

- Cheng, C.H., Lehmann, J., Thies, J.E. & Burton, S.D. 2008b. Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. *Journal of Geophysical Research*, 133.
- Chia, C. H., Munroe, P., Joseph, S. D., Lin, Y., Lehmann, J., Muller, D. A., Xin, H. L. & Neves, E. 2012. Analytical electron microscopy of black carbon and microaggregated mineral matter in Amazonian Dark Earth. *Journal of Microscopy*, 245, 129–139.
- Emami, H. & Astarai, A. R. 2012. Effect of organic and inorganic amendments on parameters of water retention curve, bulk density and aggregate diameter of a saline-sodic soil. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 14(7), 1625–1636.
- European Biochar Certificate (EBC). 2022. European Biochar Certificate - Guidelines for a sustainable production of biochar. Pains 10.1. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Sveitsi.
- Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M. A., Cape, J. N., Reis, S., Sheppard, L. J., Jenkins, A., Grizetti, B., Galloway, J. N., Vitousek, P., Leach, A., Bouwman, A. F., Butterbach-Bahl, K., Dentener, F., Stevenson, D., Amann, M. & Voss, M. 2013. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621), 1–13.
- García-Orenes, F., Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Navarro-Pedreño, J., Gómez, I. & Mataix-Beneyto, J. 2005. Factors controlling the aggregate stability and bulk density in two different degraded soils amended with biosolids. *Soil and Tillage Research*, 82(1), 65–76.
- Granlund, K., Rekolainen, S., Grönroos, J., Nikander, A. & Laine, Y. 2000. Estimation of the impact of fertilisation rate on nitrate leaching in Finland using a mathematical simulation model. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 80(1-2), 1–13.
- Griscom, B. W., Adams, J., Ellis, P. W., Houghton, R. A., Lomax, G., Miteva, D. A., ... & Fargione, J. 2017. Natural climate solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(44), 11645–11650.
- Guo, J. & Lua, A. C. 1998. Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46, 113–125.
- Hagemann, N., Kammann, C. I., Schmidt, H. P., Kappler, A. & Behrens, S. 2017. Nitrate capture and slow release in biochar amended compost and soil. *PloS one*, 12(2) 1–7.
- Haider, G., Steffens, D., Moser, G., Müller, C. & Kammann, C. I. 2017. Biochar reduced nitrate leaching and improved soil moisture content without yield improvements in a four-year field study. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 237, 80–94.
- Haider, G., Steffens, D., Müller, C. & Kammann, C. I. 2016. Standard extraction methods may underestimate nitrate stocks captured by field-aged biochar. *Journal of Environmental Quality*, 45(4), 1196–1204.
- Hamer, U., Marschner, B., Brodowski, S. & Amelung, W. 2004. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation. *Organic geochemistry*, 35(7), 823–830.
- Hargreaves, J.C., Adl, M.S. & Warman, P.R. 2008. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 123, 1–14.

- Hartikainen, H. 2016. Maan rakenne. Teoksessa: Paasonen-Kivekäs, M., Peltomaa, R., Vakkilainen, P. & Äijö, H. (toim.). Maan vesi- ja ravinnetalous. 2. täydennetty painos. Helsinki: Salaojayhdistys Ry. 130–155.
- Heikkinen, J., Keskinen, R., Soenne, H., Hyväluoma, J., Nikama, J., Wikberg, H., Källi, A., Siipola, V., Melkior, T., Dupont, C., Campargue, M., Larsson, S.H., Hannula, M. & Rasa, K. 2019. Possibilities to improve soil aggregate stability using biochars derived from various biomasses through slow pyrolysis, hydrothermal carbonization, or torrefaction. *Geoderma*, 344, 40–49.
- Herath, H. M. S. K., Camps-Arbestain, M. & Hedley, M. 2013. Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils: an Alfisol and an Andisol. *Geoderma*, 209, 188–197.
- Hilber, I., Blum, F., Leifeld, H., Schmidt, H. & Bucheli, T. D. 2012. Quantitative determination of PAHs in biochar: a prerequisite to ensure its quality and safe application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3042–3050.
- Hyväluoma, J., Hannula, M., Arstila, K., Wang, H., Kulju, S. & Rasa, K. 2018. Effects of pyrolysis temperature on the hydrologically relevant porosity of willow biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, 446–453.
- International Biochar Initiative (IBI). 2015. Standardized Production Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. Painos 2.1.
- Jahanban-Esfahlan, A., Ostadrahimi, A., Tabibiazar, M. & Amarowicz, R. 2019. A comprehensive review on the chemical constituents and functional uses of walnut (*Juglans* spp.) husk. *International journal of molecular sciences*, 20(16), 3920.
- Jastrow, J. D., Amonette, J. E. & Bailey, V. L. 2007. Mechanisms controlling soil carbon turnover and their potential application for enhancing carbon sequestration. *Climatic Change*, 80(1), 5–23.
- Jeffery, S., Verheijen, F.G., van der Velde, M. & Bastos, A.C. 2011. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144 (1), 175–187.
- Jones, D. L., Murphy, D. V., Khalid, M., Ahmad, W., Edwards-Jones, G. & DeLuca, T. H. 2011. Short-term biochar-induced increase in soil CO₂ release is both biotically and abiotically mediated. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(8), 1723–1731.
- Kaiser, M., Ellerbrock, R. H. & Gerke, H. H. 2008. Cation exchange capacity and composition of soluble soil organic matter fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 72(5), 1278–1285.
- Kalu, S., Oyekoya, G. N., Ambus, P., Tammearg, P., Simojoki, A., Pihlatie, M. & Karhu, K. 2021. Effects of two wood-based biochars on the fate of added fertilizer nitrogen—a ¹⁵N tracing study. *Biology and Fertility of Soils*, 57(4), 457–470.
- Kammann, C. I., Schmidt, H. P., Messerschmidt, N., Linsel, S., Steffens, D., Müller, C., Koyro, H-W., Conte, P. & Joseph, S. 2015. Plant growth improvement mediated by nitrate capture in co-composted biochar. *Scientific reports*, 5(1), 1–13.

- Karhu, K., Kalu, S., Seppänen, A., Kitzler, B., & Virtanen, E. 2021. Potential of biochar soil amendments to reduce N leaching in boreal field conditions estimated using the resin bag method. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 316, 107452, 1–10.
- Karhu, K., Mattila, T., Bergström, I. & Regina, K. 2011. Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 140(1-2), 309–313.
- Kasper, M., Buchan, G. D., Mentler, A. & Blum, W. E. H. 2009. Influence of soil tillage systems on aggregate stability and the distribution of C and N in different aggregate fractions. *Soil and Tillage Research*, 105(2), 192–199.
- Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K. & Barnes, R. T. 2012. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34–43.
- Kirchmann, H. & Gerzabek, M. H. 1999. Relationship between soil organic matter and micropores in a long-term experiment at Ultuna, Sweden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162(5), 493–498.
- Kleber, M., Sollins, P. & Sutton, R. 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85(1), 9–24.
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R. Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M. H. & Soja, G. 2012. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 990-1000.
- Larney, F. J. & Angers, D. A. 2012. The role of organic amendments in soil reclamation: A review. *Canadian Journal of Soil Science*, 92(1), 19–38.
- Le Bissonnais, Y. & Arrouays, D. 1997. Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility: II. Application to humic loamy soils with various organic carbon contents. *European Journal of Soil Science*, 48(1), 39–48.
- Lehmann J. 2007. A handful of carbon. *Nature*, 447, 143–4.
- Lehmann, J. & Joseph, S. (Toim.). 2015. *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. 2. painos. Routledge, New York.
- Lehmann, J., Pereira da Silva, J., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W. & Glaser, B. 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil* 249 (2), 343–357.
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C. & Crowley, D. 2011. Biochar effects on soil biota—a review. *Soil biology and biochemistry*, 43(9), 1812–1836.
- Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H. & Huang, H. 2020. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of the total Environment*, 763, 1–18.

- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J. & Neves, E.G. 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1719–1730.
- Liu, Z., Chen, X., Jing, Y., Li, Q., Zhang, J. & Huang, Q. 2014. Effects of biochar amendment on rapeseed and sweet potato yields and water stable aggregate in upland red soil. *Catena*, 123, 45–51.
- Lua AC., Yang T. & Guo J. 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 279–287.
- Lucas, S. T., D'Angelo, E. M. & Williams, M. A. 2014. Improving soil structure by promoting fungal abundance with organic soil amendments. *Applied Soil Ecology*, 75, 13–23.
- Lynch, J. M. 1984. Interactions between biological processes, cultivation and soil structure. *Biological Processes and Soil Fertility*, 307–318.
- Marttinen, S., Venelampi, O., Iho, A., Koikkalainen, K., Lehtonen, E., Luostarinen, S., Rasa, K., Sarvi, M., Tampio, E., Turtola, E., Ylivainio, K., Grönroos, J., Kauppila, J., Koskiahho, J., Valve, H., Laine-Ylijoki, J., Lantto, R., Oasmaa, A. & zu Castell-Rüdenhausen, M. 2017. Kohti ravinteiden kierrätyksen läpimurtoa: Nykytila ja suositukset ohjauskeinojen kehittämiseksi Suomessa. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus*, 45, 1–26.
- Miller, R. M. & Jastrow, J. D. 2000. Arbuscular mycorrhizas: physiology and function: Mycorrhizal fungi influence soil structure. *toim. Kapulnik, Y. & Douds, D.D. Kluwer Academic Publishers, Hollandi. s. 3–18.*
- Mohan, D., Pittman, C.U. Jr. & Steele, P.H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20, 848–889.
- Munera-Echeverri, J. L., Martinsen, V., Strand, L. T., Zivanovic, V., Cornelissen, G. & Mulder, J. 2018. Cation exchange capacity of biochar: An urgent method modification. *Science of the total environment*, 642, 190–197.
- Nelissen, G. Ruyschaert, Manka'Abusi, D., D'Hose, T., De Beuf, K., Al-Barri, B., Cornelis, W. & Boeckx, P. 2015. Impact of a woody biochar on properties of a sandy loam soil and spring barley during a two-year field experiment. *European Journal of Agronomy*, 62, 65–78.
- Nicolás, C., Kennedy, J. N., Hernández, T., García, C. & Six, J. 2013. Soil aggregation in a semiarid soil amended with composted and non-composted sewage sludge—A field experiment. *Geoderma*, 219, 24–31.
- Novak, J. M., Busscher, W. J., Watts, D. W., Amonette, J. E., Ippolito, J. A., Lima, I. M., Gaskin, J., Das, K. C., Steiner, C., Ahmedna, M., Rehrh, D. & Schomberg, H. 2012. Biochars impact on soil-moisture storage in an ultisol and two aridisols. *Soil Science*, 177(5), 310–320.
- Novotny, E. H., Maia, C. M. B. D. F., Carvalho, M. T. D. M. & Madari, B. E. 2015. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use—a critical review. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39, 321–344.
- Omondi, M. O., Xia, X., Nahayo, A., Liu, X., Korai, P. K. & Pan, G. 2016. Quantification of biochar effects on soil hydrological properties using meta-analysis of literature data. *Geoderma*, 274, 28–34.

- Paasonen-Kivekäs, M., Peltomaa, R., Vakkilainen, P. & Äijö, H. 2016. Maa, vesi ja ravinnetalous: ojitus, kastelu ja ympäristö. 2. painos. Salaojayhdistys ry, Helsinki. 489 s.
- Pagliai, M., Vignozzi, N. & Pellegrini, S. 2004. Soil structure and the effect of management practices. *Soil and Tillage Research*, 79(2), 131–143.
- Parfitt, R. L., Giltrap, D. J. & Whitton, J. S. 1995. Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils. *Communications in soil science and plant analysis*, 26(9-10), 1343–1355.
- Pariyar, P., Kumari, K., Jain, M. K. & Jadhao, P. S. 2020. Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. *Science of the Total Environment*, 713, 1–16.
- Paul, E.A. & Clark, F.E. 1996. *Soil Microbiology and Biochemistry*. 2. Painos. San Diego CA: Academic Press, Lontoo. 340 s.
- Piccolo, A. & Mbagwu, J. S. 1999. Role of hydrophobic components of soil organic matter in soil aggregate stability. *Soil Science Society of America Journal*, 63(6), 1801–1810.
- Priha, O. & Smolander, A. 1999. Nitrogen transformations in soil under *Pinus sylvestris*, *Picea abies* and *Betula pendula* at two forest sites. *Soil Biology and Biochemistry*, 31(7), 965–977.
- Puurunen, T. & Hiivola, S. L. 1980. Ohralajikkeiden happamuudenkestävyys. Etelä-Pohjanmaan koeasetelman tiedote N:o 2, Maatalouden tutkimuskeskus, 1–26.
- Puustinen, M., Tattari, S., Väisänen, S., Virkajärvi, P., Rätty, M., Järvenranta, K., Koskiahho, J., Röman, E., Sammalkorpi, I., Uusitalo, R., Lemola, R., Uusi-Kämppe, J., Lepistö, A., Hjerpe, T., Riihimäki, J. & Ruuhijärvi, J. 2019. Ravinteiden kierrätys alkutuotannossa ja sen vaikutukset vesien tilaan, Kierrovesi-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskus, 22, 1–142.
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R., ja Lehmann, J. 2012. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*, 48(3), 271–284.
- Ravander, J., Mattila, T. J. & Rajala, J. 2019. Murokestävyys maan kasvukunnon mittarina. Helsingin yliopisto, Ruralia-Instituutti, 191, 1–43.
- Rayment, G.E. & Lyons, D.J. 2011. *Soil chemical methods – Australasia: Alkaline earth carbonates: 19A1 Carbonates – rapid titration*. CSIRO publishing, Australia. s. 493–505.
- Razzaghi, F., Obour, P. B. & Arthur, E. 2020. Does biochar improve soil water retention? A systematic review and meta-analysis. *Geoderma*, 361, 1–10.
- Rivenshield, A. & Bassuk, N. L. 2007. Using organic amendments to decrease bulk density and increase macroporosity in compacted soils. *Arboriculture and Urban Forestry*, 33(2), 140.
- Rogovska, N., Laird, D., Cruse, R., Fleming, P., Parkin, T. & Meek, D. 2011. Impact of biochar on manure carbon stabilization and greenhouse gas emissions. *Soil Science Society of America Journal*, 75(3), 871–879.

- Ronsse, F., Van Hecke, S., Dickinson, D. & Prins, W. 2013. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *Gcb Bioenergy*, 5(2), 104–115.
- Ruokavirasto 2022. Tyypinimi, Lannoitteet ja lannoitevalmisteet. <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/rehu--ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/lannoitelaan-toiminta/lainsaadanto/tyyppinimi/> ja <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/rehu--ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/laatuvaatimukset/>. Ruokavirasto. Viitattu 18.9.2021.
- Saarnio, S., Heimonen, K. & Kettunen, R. 2013. Biochar addition indirectly affects N₂O emissions via soil moisture and plant N uptake. *Soil Biology and Biochemistry*, 58, 99-106.
- Saarnio, S. & Kettunen, R. 2020. Biochar addition affected nutrient leaching and litter decomposition rates in boreal sandy soils. *Agricultural and Food Science*, 29(4), 287–296.
- Saarnio, S., Rätty, M., Hyrkäs, M. & Virkajärvi, P. 2018. Biochar addition changed the nutrient content and runoff water quality from the top layer of a grass field during simulated snowmelt. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 265, 156-165.
- Salo, T. & Turtola, E. 2006. Nitrogen balance as an indicator of nitrogen leaching in Finland. *Agriculture, ecosystems & environment*, 113(1–4), 98-107.
- Seppälä, R. & Kontturi, M. 1987. Mallasohran reagointi tyypilannoitukseen. *Maatalous tutkimuskeskus* 8(87). 1–66.
- Siedt, M., Schäffer, A., Smith, K. E., Nabel, M., Roß-Nickoll, M. & van Dongen, J. T. 2021. Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Science of The Total Environment*, 751, 1–19.
- Singh, B., Singh, B. P. & Cowie, A. L. 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*, 48(7), 516–525.
- Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E. & Bol, R. 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in agronomy*, 105, 47–82.
- Soinne, H., Hovi, J., Tammeorg, P. & Turtola, E. 2013. Effect of biochar on phosphorus sorption and clay soil aggregate stability. *Geoderma*, 219, 162–167.
- Soinne, H., Hovi, J., Tammeorg, P. & Turtola, E. 2014. Effect of biochar on phosphorus sorption and clay soil aggregate stability. *Geoderma*, 219, 162–167.
- Soinne, H., Keskinen, R., Heikkinen, J., Hyväluoma, J., Uusitalo, R., Peltoniemi, K., Velmala, S., Penanen, T., Frite, H., Kaseva, J., Hannula, M. & Rasa, K. 2020. Are there environmental or agricultural benefits in using forest residue biochar in boreal agricultural clay soil? *Science of the Total Environment*, 731, 1–12.
- Spiertz, J. & De Vos, N. 1983. Agronomical and physiological aspects of the role of nitrogen in yield formation of cereals. *Plant and Soil* 75, 379–391.

- Spokas, K. A. 2010. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios. *Carbon management*, 1(2), 289–303.
- Sun, D., Li, K., Bi, Q., Zhu, J., Zhang, Q., Jin, C., Lu, L. & Lin, X. 2017. Effects of organic amendment on soil aggregation and microbial community composition during drying-rewetting alternation. *Science of the Total Environment*, 574, 735–743.
- Sun, Y., Yu, I.K.M., Tsang, D.C.W., Fan, J., Clark, J.H., Luo, G., Zhang, S., Khan, E. & Graham, N.J.D. 2020. Tailored design of graphitic biochar for high-efficiency and chemical-free microwave-assisted removal of refractory organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 398, 1-10.
- Tammeorg, P., Bastos, A. C., Jeffery, S., Rees, F., Kern, J., Graber, E. R., Ventura, M., Kibblewhite, M., Amaro, A., Budai, A., Cordovil, C. M. d. S., Domene, X., Gardi, C., Gascó, G., Horák, J., Kammann, C., Kondrlova, E., Laird, D., Loureiro, S., Martins, M.A.S., Panacchi, P., Prasad, M., Prodana, M., Puga, A. P., Ruysschaert, G., Sas-Paszt, L., Silva, F. C., Teixeira, W. G., Tonon, G., Delle Vedove, G., avalloni, C., Glaser, B & Verheijen, F. G. 2017. Biochars in soils: towards the required level of scientific understanding. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 25(2), 192-207.
- Tammeorg, P., Simojoki, A., Mäkelä, P., Stoddard, F. L., Alakukku, L. & Helenius, J. 2014. Biochar application to a fertile sandy clay loam in boreal conditions: effects on soil properties and yield formation of wheat, turnip rape and faba bean. *Plant and soil*, 374(1), 89–107.
- Tampio, E., Vainio, M., Virkkunen, E., Rahtola, M. ja Heinonen, S. 2018. Opas kierrätyslannoitevalmisteiden tuottajille. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus*, 37, 1–73.
- Tejada, M. & Gonzalez, J. L. 2007. Influence of organic amendments on soil structure and soil loss under simulated rain. *Soil and Tillage Research*, 93(1), 197–205.
- Tisdall, J. M. & Oades, J. M. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of soil science*, 33(2), 141-163.
- Turtola, E. 1999. Phosphorus in surface runoff and drainage water affected by cultivation practices. *Helsingin yliopisto*, 108 s.
- Turtola, E. & Lemola, R. 2004. Maatalouden ympäristötuen seuranta MYTVAS 2 Osahankkeiden 2–7 väliraportit 2000-2003. *Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus*. 176 s.
- Turtola, E. & Paajanen, A. 1995. Influence of improved subsurface drainage on phosphorus losses and nitrogen leaching from a heavy clay soil. *Agricultural water management*, 28(4), 295–310.
- Vuorenmaa, J., Rekolainen, S., Lepistö, A., Kenttämies K. & Kauppila, P. 2002. Losses of nitrogen and phosphorus from agricultural and forested areas in Finland during the 1980s and 1990s. *Environmental Monitoring and Assessment* 76, 213–248.
- Wang, D., Fonte, S. J., Parikh, S. J., Six, J. & Scow, K. M. 2017. Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates. *Geoderma*, 303, 110–117.
- Weil, R.R. & Brady, N.C. 2017. *The nature and properties of soils*. 15. painos. Harlow, UK: Pearson Education Ltd. 1104 s.

- Wildman, J. & Derbyshire, F. 1991. Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. *Fuel*, 70, 655–661.
- Yang, Y., Wu, J., Mao, Y., Han, Q. & He, F. 2013. Using computed tomography scanning to study soil pores under different soil structure improvement measures. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* 29, 99–108.
- Yang, J., Li, H., Zhang, D., Wu, M. & Pan, B. 2017. Limited role of biochars in nitrogen fixation through nitrate adsorption. *Science of the Total Environment*, 592, 758–765.
- Yang, Y., Wu, J., Zhao, S., Han, Q., Pan, X., He, F. & Chen, C. 2018. Assessment of the responses of soil pore properties to combined soil structure amendments using X-ray computed tomography. *Scientific reports*, 8(1), 1–10.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P. & Yang, L. 2011. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, 102(10), 6273–6278.
- Yao, Y., B. Gao, M. Zhang, M. Inyang, & A.R. Zimmerman. 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere* 89(11), 1467–1471.
- Yara. 2021. YaraVita Solatrel. Saatavilla: <https://www.yara.fi/lannoitus/lannoitteet/yaravita/yaravita-solatrel/> Viitattu 15.8.2021.
- Yli-halla, M. & Simojoki A. 2017. Maaperä muutoksessa. Teoksessa: Maailma muuttuu, muuttuuko maatalous. toim. Seppänen, M. ja Kymäläinen, H-R. Maataloustieteiden laitos, Helsingin yliopisto. s. 55–75.
- Ylärinta, T., Uusi-Kämpä, J. & Jaakkola, A. 1993. Leaching of nitrogen in barley, grass ley and fallow lysimeters. *Agricultural and Food Science*, 2(4), 281–291.
- Yuan, J. H. & Xu, R. K. 2011. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol. *Soil Use and Management*, 27, 110–115.
- Yuan, J. H., Xu, R. K. & Zhang, H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource technology*, 102(3), 3488–3497.
- Zebarth, B. J., Neilsen, G. H., Hogue, E. & Neilsen, D. 1999. Influence of organic waste amendments on selected soil physical and chemical properties. *Canadian Journal of Soil Science*, 79(3), 501–504.
- Zhao, L., Cao, X., Mašek, O. & Zimmerman, A. 2013. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of hazardous materials*. 256-257, 1–9.
- Zheljazkov, V. D. 2005. Assessment of wool waste and hair waste as soil amendment and nutrient source. *Journal of Environmental Quality*, 34(6), 2310–2317.
- Zheng, W., Sharma, B. K. & Rajagopalan, N. 2010. Using biochar as a soil amendment for sustainable agriculture. *Waste utilization–Biochar*, 1–36.

- Zheng, H., Z. Wang, X. Deng, S. Herbert, and B. Xing. 2013. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil. *Geoderma*, 206, 32–39.
- Zhu, X.M., Chen, B.L., Zhu, L.Z. & Xing, B.S. 2017. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: a review. *Environmental Pollution*, 227, 98–115.