

Pro gradu -tutkielma

**Biohiilen vaikutus torjunta-aineiden ja ravinteiden huuhtoutu-
miseen peltomaassa – esimerkkeinä glyfosaatti ja fosfori**

Sanna Hallman



Jyväskylän yliopisto

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede ja -teknologia

26.03.2014

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Bio- ja ympäristötieteiden laitos
Ympäristötiede ja -teknologia

Sanna Hallman: Biohiilen vaikutus torjunta-aineiden ja ravinteiden huuhtoutumiseen peltomaassa – esimerkkeinä glyfosaatti ja fosfori
Pro gradu -tutkielma: 59 s.
Työn ohjaajat: Professori Jussi Kukkonen ja
Professori Kari Tiilikkala
Tarkastajat: Jussi Kukkonen ja Anssi Vähätalo
Maaliskuu 2014

Hakusanat: biohiili, glyfosaatti, fosfori, huuhtoutuminen, maaperä, rikkakasvien torjunta-aine

TIIVISTELMÄ

Tässä työssä tutkittiin kasvihuonekokein kolmessa eri lämpötilassa (300, 375 ja 475 °C) tuotetun koivubiohiilen (80 tn/ha) vaikutusta glyfosaatin, aminometyylifosfonihapon (AMPA) ja fosforin (PO₄-P) huuhtoutumiseen maaperästä. Lisäksi esiteltiin glyfosaatin ja fosforin keskinäistä vuorovaikutusta maaperässä sekä biohiilen tuotantoon liittyvien muutosten vaikutusta torjunta-aineiden ja ravinteiden huuhtoutumiseen.

Tutkimuksen mukaan maaperän biohiililisykset vähentävät glyfosaatin huuhtoutumista keskimäärin 71 % ja AMPA:n huuhtoutumista keskimäärin 36 %. Biohiililisykset eivät kuitenkaan vaikuttaneet tilastollisesti merkitsevästi fosforin huuhtoumaan.

Biohiilen tuotantolämpötilalla ei ollut merkitsevää vaikutusta glyfosaatin ja AMPA:n huuhtoumiin. Tutkimuksen puitteissa ei ollut mahdollista selvittää luotettavasti eri lämpötiloissa tuotettujen biohiilten välisiä eroja, sillä toistojen määrä oli pieni ja huuhtoumien hajonta suuri. Hypoteesin vastaisesti työssä saatiin kuitenkin viitteitä siitä, että matalassa lämpötilassa tuotettu biohiili saattaa vähentää huuhtoutumista eniten. Glyfosaatin huuhtoutuminen vähentyi laskennallisesti keskimäärin 81 % ja AMPA:n 46 %, kun hiillon loppulämpötila oli 300 °C. Loppulämpötilan 475 °C biohiili puolestaan vähensi huuhtoumia keskimäärin 58 % (glyfosaatti) ja 23 % (AMPA). Pyrolyysilämpötilan vaikutus biohiilen glyfosaatin pidätyskykyyn vaatii jatkotutkimusta.

Biohiilen käyttöön liittyy runsaasti mahdollisuuksia vähentää haitallisten aineiden kulkeutumista maaperässä. Biohiilen, glyfosaatin ja fosforin vuorovaikutus maaperässä on kuitenkin monimutkaista ja siihen vaikuttavat lukuisat tekijät, kuten maaperän laatu, kasvillisuus, biohiilen ominaisuudet ja aineiden yhteisvaikutukset. Biohiiltä voidaan mahdollisesti hyödyntää tehokkaasti huuhtoumien vähentämisessä käyttökohteen ominaispiirteet huomioiden esimerkiksi salaojissa ja kaltevien peltojen reunoilla.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Science
Department of Biological and Environmental Science
Environmental Science and Technology

Sanna Hallman: The effects of biochar on pesticide and nutrient leaching in agricultural soil – a case study on glyphosate and phosphorus
Master thesis: 59 p.
Supervisors: Professor Jussi Kukkonen and
Professor Kari Tiilikkala
Inspectors: Jussi Kukkonen ja Anssi Vähätalo
March 2014

Key words: biochar, glyphosate, phosphorus, leaching, soil, herbicide

ABSTRACT

This study investigated the influence of birch-derived biochar (80 ton/ha) on the leaching of glyphosate, aminomethylphosphonic acid (AMPA) and phosphorus ($\text{PO}_4\text{-P}$) in soil in greenhouse conditions. The biochar used in the experiment was produced through pyrolyses at three different temperatures (300, 375 and 475 °C). The additional objectives were to present the interaction of glyphosate and phosphorus in soil and the effects that different variables related to a biochar production have on pesticide and nutrient leaching.

The results showed that the application of biochar reduced the leaching of glyphosate by 71 % and AMPA by 36 % in soil. It was not possible to indicate which features of biochar reduced the leaching. The application of biochar did not affect significantly the leaching of phosphorus ($\text{PO}_4\text{-P}$).

The effects of pyrolysis temperatures on glyphosate and AMPA leaching were not statistically significant either. Due to the variation in the leachability and the little amount of replicates it was not possible to reliably indicate the differences between biochars. However, contrary to the hypothesis there were some indications that the biochar produced in low temperatures might be the most effective in reducing the leaching of glyphosate. The biochar obtained from a low temperature pyrolysis (300 °C) demonstrated computationally the most significant reducing of leaching. The leaching of glyphosate and AMPA reduced 81 % and 46 % compared to the control treatment, respectively. With the amendment of 475 °C biochar in the soil, total glyphosate and AMPA leachates decreased by 58 % and 23 %, respectively. More studies are needed to investigate the effects of pyrolysis temperatures on glyphosate leaching.

Adding biochar to soil is a promising way to reduce the leaching of harmful substances. Soil-biochar additions could be an effective way to reduce leaching especially in clearly defined targets, such as drainages and the edges of slope fields. However, the interaction of biochar, glyphosate and phosphorus in soil is complicated and many things, like the quality of soil, vegetation, the features of biochar and the combined effects of substances in soil affect the interaction.

Sisällysluettelo

1	JOHDANTO	1
2	TUTKIMUKSEN TAUSTA	2
2.1	Glyfosaatti ja fosfori peltomaassa.....	2
2.1.1	Käyttö, ominaisuudet ja esiintyminen ympäristössä.....	2
2.1.2	Sitoutuminen	4
2.1.3	Hajoaminen	6
2.1.4	Huuhtoutuminen	7
2.2	Biohiilen tuotanto maanparannusaineeksi	8
2.2.1	Biohiilen tuotanto.....	8
2.2.2	Biohiilen maanparannusominaisuudet	9
2.2.3	Tuotantoprosessin muuttujat ja niiden vaikutus hiileen.....	10
2.3	Biohiilen vaikutukset peltomaassa.....	13
2.3.1	Vaikutukset maaperän ominaisuuksiin	13
2.3.2	Vaikutukset fosforiin	14
2.3.3	Vaikutukset torjunta-aineisiin	16
2.4	Torjunta-aineiden ja ravinteiden biohiileen sitoutumiseen vaikuttavat tekijät	18
2.4.1	Torjunta-aineen ominaisuudet.....	18
2.4.2	Biohiilen ominaisuudet	19
2.4.3	Torjunta-aineiden ja ravinteiden sorptio biohiileen ajan kuluessa.....	22
2.4.4	Pyrolyysilämpötilan vaikutus sorptioon ja sorptiomekanismeihin	24
3	AINEISTO JA MENETELMÄT	26
3.1	Hidaspyro II -yhteishanke.....	26
3.1.1	Pyrolyysi ja biohiilen käsittely.....	27
3.1.2	Maaperän alkuperä, käsittelyt ja ominaisuudet.....	27
3.1.3	Muhitus	29
3.1.4	Koepottien valmistus ja koeasetelma.....	29
3.1.5	Koeolosuhteet	31
3.1.6	Retiisi-, ohra- ja raiheinäkoevaiheet	31
3.2	Glyfosaatin huuhtoutumiskoe	32
3.3	Ravinteiden huuhtoutumiskoe	38
3.3.1	Maa- ja vesinäytteenotto	38
3.3.2	Fosforin huuhtoutumiskoe	38
3.4	Tilastollinen analyysi	40
4	TULOKSET	41
5	TULOSTEN TARKASTELU.....	47
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	51
	KIITOKSET.....	52
	KIRJALLISUUS.....	52

1 JOHDANTO

Biohiileksi kutsutaan erilaisten biomassojen kuivatislauksesta eli pyrolyysistä syntyvää orgaanista kiinteää jätettä. Biohiili on pitkään tunnettu maanparannusaineena, mutta vasta viimeisen kymmenen vuoden aikana kiinnostus sen käyttöön on lisääntynyt voimakkaasti. Biohiilen odotetaan lisäävän mahdollisuuksia hillitä ilmastonmuutosta sekä tehostaa vesiensuojelua. Maanparannusaineena biohiilen arvioidaan estävän maaperän köyhtymistä, ylläpitävän peltojen kasvukykyä ja mahdollistavan aiempaa tehokkaamman ravinteiden kierrätyksen.

Biohiilen käyttöön liittyy myös runsaasti mahdollisuuksia vähentää haitallisten aineiden kulkeutumista maaperässä. Glyfosaatti on Suomessa yleisin ja monissa käyttökohteissa pitkään käytetty rikkakasvien torjunta-aine. Sitä on pidetty ympäristölle harmittomana, mutta kaikkia kulkeutumisreittejä ja mahdollisia haittavaikutuksia, esimerkiksi kulkeutumista pohjavesiin, ei ole kattavasti selvitetty. Aiemmissä tutkimuksissa glyfosaatin ja lannoitteena käytettävän fosforin on todettu kulkeutuvan ympäristössä osittain samankaltaisesti. Glyfosaatin, fosforin ja biohiilen vuorovaikutus maaperässä on kuitenkin monimutkaista ja siihen vaikuttavat lukuisat tekijät.

Torjunta-aineisiin ja ravinteisiin vaikuttavista biohiilen ominaisuuksista tiedetään melko paljon. Biohiilen pyrolyysilämpötilan noston vaikutukset lopputuotteeseen tunnetaan myös kohtalaisesti. Lämpötilan noston vaikutus biohiilen sorptiokykyyn tunnetaan sen sijaan huonosti, sillä lämpötilan tarkat vaikutusmekanismit biohiileen ja toisaalta hiilen ja torjunta-aineiden sekä hiilen ja ravinteiden väliset sorptiomekanismit eri olosuhteissa tunnetaan puutteellisesti. Moniin muihin torjunta-aineisiin verrattuna glyfosaatin ja biohiilen välisistä sorptiomekanismeista tiedetään hyvin vähän.

Tässä pro gradu -tutkimuksessa selvitetään kasvihuonekokein kasvualustaan lisätyn koivu-biohiilen vaikutusta glyfosaatin ja fosforin huuhtoutumiseen maaperässä. Kokeessa käytetään kolmessa eri lämpötilassa tuotettua ja siten mahdollisesti sorptio-ominaisuuksiltaan erilaista biohiiltä.

Työn tarkoituksena on osaltaan lisätä tietoa biohiilen pyrolyysilämpötilan vaikutuksesta hiilen sorptiokykyyn. Hypoteesina on, että biohiili tehostaa glyfosaatin ja fosforin sitoutu-

mista maaperässä ja siten vähentää huuhtoutumista ja että vaikutukset ovat voimakkaimmat, kun hiili on tuotettu korkeimmassa lämpötilassa.

Työssä etsitään vastauksia seuraaviin kysymyksiin:

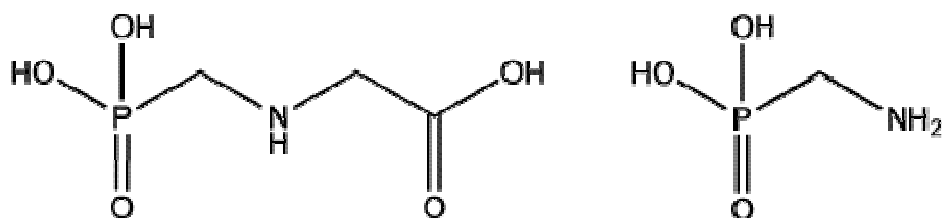
- Vaikuttaako kasvualustaan lisätty biohiili glyfosaatin ja fosforin huuhtoutumiseen, ja jos niin, onko erilämpötiloissa tuotettujen hiilten välillä eroja pidätyskyvyssä?
- Mitkä muuttujat selittävät biohiililisäysten vaikutuksia glyfosaattiin ja fosforiin?
- Millaisia eroja ja yhteneväisyyksiä biohiili aiheuttaa glyfosaatin ja fosforin käyttäytymiseen maaperässä?

2 TUTKIMUKSEN TAUSTA

2.1 Glyfosaatti ja fosfori peltomaassa

2.1.1 Käyttö, ominaisuudet ja esiintyminen ympäristössä

Rikkakasvien torjunta-aineita myytiin Suomessa vuonna 2012 noin 1200 tonnia tehoainetta. Eniten myyty tehoaine oli glyfosaatti (N-(fosfonimetyyli)glysiini) (kuva 1). Suomessa glyfosaattia sisältäviä valmisteita on käytetty yleisesti rikkakasvien torjuntaan vuodesta 1976 lähtien. Kasvinsuojeluinerekisterissä on 41 kappaletta erilaisia glyfosaatin kauppa- valmisteita. Glyfosaatti on ei-selektiivinen torjunta-aine, joka inaktivoi sikimaattiseen metaboliseen reittiin kuuluvan entsyymin estäen kasvien proteiinisynteesin (Helander ym. 2012). Glyfosaattia sisältäviä valmisteita käytetään muun muassa kotipuutarhoissa, maataloudessa, omenatarhoilla, metsätaloudessa heinätorjuntaan, ratapenkoilla ja -pihoilla, hautausmailla, varasto- ja teollisuusalueilla sekä sähköasemien kytkinkentillä (Tukes 2013).



Kuva 1. Glyfosaatin ($C_3H_8NO_5P$) ja hajoamistuotteen aminometyylifosfonihapon (AMPA) (CH_6NO_3P) rakennekaavat (Pesticides database 2013).

Glyfosaatti liukenee veteen helposti (12 g/l 25°:ssa). Vesi-oktanoli jakaantumiskerroin ($\log K_{OW}$) on alhainen -3,5 ja maa-vesijakautumiskerroin (K_d) puolestaan korkea 61 g/m³, mikä

viittaa maaperään pidättymisen olevan voimakasta ja kulkeutumisen vähäistä (Schuette 1999). Pesticides database (2013) ilmoittaa glyfosaatin puoliintumisajaksi aerobisissa olosuhteissa vedessä 35 päivää ja maassa 96 päivää.

Vaikka glyfosaatti usein määritellään heikosti kulkeutuvaksi, nopeasti hajoavaksi ja siten ympäristölle täysin haitattomaksi, glyfosaatin ja hajoamistuote AMPA:n jäämiä on löydetty pinta- ja pohjavesistä sekä sedimenteistä esimerkiksi Ranskassa (Landry ym. 2005) ja Argentiinassa (Peruzzo ym. 2008). Myös Pohjoismaissa on havaittu vähäisiä (pitoisuudet luokkaa 0,02 µg/l) glyfosaatin jäämiä vesistöistä (Haarstad&Ludvigsen 2007, Laitinen ym. 2009a). Satunnaisesti glyfosaattia on löytynyt myös pohjavedestä Euroopassa. Pitoisuuksien seuranta ei ole kuitenkaan ollut kattavaa (Vereecken 2005).

Suomessa glyfosaattia ja sen hajoamistuotetta AMPA:a analysoitiin maa- ja metsätalousministeriön rahoittamassa Maa- ja metsätalouden kuormituksen ja sen vesistövaikutusten seuranta -hankkeessa (MaaMet) vuosien 2009–2011 aikana vuosittain vain kahdelta koepaikalta otetuista vesinäytteistä. AMPA:a havaittiin 19 %:sta analysoituja näytteitä ja glyfosaattia 5 %:sta analysoituja näytteitä. Käyttömääriin suhteutettuna havaintojen määrät olivat vähäisiä, mikä johtui todennäköisesti muun muassa näytepaikkojen vähyydestä johtuvasta näytteiden epäedustavuudesta ja glyfosaatin vahvasta, huuhtoutumista estävästä, sitoutumisesta maahiukkasiin. Lisäksi näytteenottoajankohdat olivat mahdollisesti epäsuotuisat suhteessa näytteenottopisteiden yläpuolisten alueiden mahdollisiin glyfosaattiruiskutuksiin (Siimes 2012).

Glyfosaatin pintavalunnasta ja huuhtoutumisesta maaperässä sekä niiden vaikutuksesta pohja- ja pintavesien laatuun tiedetään vähän (Kjær ym. 2011). Glyfosaatti ei hajoa ruiskutetussa kasvissa, vaan vapautuu maahan kasvin juurten hajotessa. Mahdollisesti nimenomaan glyfosaatin kulkeutuminen kasvin juuriston kautta syvälle maahan lisää jäämien maaperään kertymisen riskiä (Laitinen ym. 2007). Maahan päädyttyään glyfosaatti voi sitoutua maapartikkeleihin, hajota mikrobien vaikutuksesta joko kokonaan tai osittain tai kulkeutua veden mukana (Laitinen ym 2009a).

Maailmassa käytetään vuosittain noin 15 miljoonaa tonnia erilaisia fosforilannoitteita. Lannan ja muiden orgaanisten jätteiden mukana pellolle päätyvän fosforin määrää on mahdoton arvioida. Lannoitteissa käytetty fosfori on valtaosin tuotettu uusiutumattomista fosforimineraaleista. On arvioitu, että maatalouden fosforin kysyntä ylittää louhittavissa ole-

van fosforin määrän 50–100 vuoden kuluessa ja että fosforivarannot loppuvat vuosisadan loppuun mennessä (Cordell ym. 2009).

Arvioiden mukaan maapallolla on jopa 5,7 miljardia hehtaaria viljelysmaata, jossa on puutetta fosforista (Hinsinger ym. 2001). Samaan aikaan esimerkiksi Suomesta Itämereen päätyi vuosina 2004 - 2010 keskimäärin noin 3600 tonnia fosforia vuodessa, josta maatalouden osuus oli noin 40 % (Itämeriportaali 2013).

Toisin kuin maailmalla keskimäärin, Suomessa peltojen fosforipitoisuus kasvoi runsaan lannoituksen seurauksena 1980-luvun lopulle asti. Vielä 2000-luvullakaan helppoliukoisien viljavuusanalyyseissä määritettävän fosforin pitoisuudet peltomaissa eivät ole keskimäärin pienentyneet. Lannoitusmäärät ovat olleet suurempia kuin sadon mukana maasta otetut fosforimäärät, jolloin maan fosforin kokonaispitoisuus on kasvanut ja ylläpitänyt huuhoutoumaa. Erityisesti Etelä-Suomen savisilla pelloilla ravinnehuuhtoumat johtuvat myös eroosiosta. Eroosion vähentäminen edellyttäisi viljelyn monipuolistamista, kasvipeitteisen alan kasvattamista, maan rakenteen parantamista ja vesitalouden kunnossapitoa (Uusitalo ym. 2007).

2.1.2 Sitoutuminen

Ruiskutuksen jälkeen glyfosaatti sitoutuu maaperään moniin muihin torjunta-aineisiin verrattuna helposti. Glyfosaatin kyky sitoutua erilaisiin maaperän mineraaleihin selittyy glyfosaattimolekyylin pienellä koolla ja sen kolmella funktionaalisella ryhmällä: karboksyyli-, amino- ja fosfonaattiryhmillä. Lisäksi glyfosaatti on moniarvoinen happo eli se muodostaa tyypillisissä maaperän pH-arvoissa 4–8 yhden- tai kahdenarvoisia anioneja, jotka sitoutuvat helposti kolmenarvoisiin kationeihin, kuten alumiiniin (Al^{3+}) ja rautaan (Fe^{3+}) (Borggaard & Gimsing 2008).

Glyfosaatin maaperään sitoutumiseen vaikuttavia tekijöitä on tutkittu 2000-luvulla paljon (Gimsing ym. 2004a ja 2004b, Albers ym. 2009, Mazzei & Piccolo 2012). Maaperään sitoutumista lisäävät rauta(Fe)- ja alumiini(Al) -oksidit ja -hydroksidit, jotka toimivat sitoutumispaikkoina negatiivisesti varautuneelle glyfosaattimolekyylille, sekä esimerkiksi pohjoisten ekosysteemien happamuus, joka kasvattaa maaperän positiivista varausta (Gimsing ym. 2004a, Vereecken ym. 2005, Laitinen ym. 2009a, Helander ym. 2012). Myös maaperän korkea savipitoisuus lisää glyfosaatin adsorptiota. On kuitenkin otettava huomioon, että

eri tekijöiden yhteisvaikutus voi vaikuttaa glyfosaatin käyttäytymiseen yllättävillä tavoilla (Albers ym. 2009).

Maaperän orgaanisen aineksen ei ole aiemmin uskottu vaikuttavan hydrofiilisen ($\log K_{ow} - 3,5$) glyfosaatin sitoutumiseen. Viime vuosina orgaanisen aineksen vaikutusta glyfosaatin sitoutumiseen on kuitenkin tutkittu ja yhteys sitoutumiseen on löydetty (Borggaard & Gimsing 2008, Albers ym. 2009). Tosin jo Piccolo ym. (1996) tekivät ensimmäisiä yksityiskohtaisia tutkimuksia glyfosaatin sitoutumisesta humusaineisiin ja havaitsivat, että humusaineet sitovat glyfosaattia tehokkaasti. Glyfosaatin sitoutumista orgaaniseen ainekseen voi olla vaikea erottaa sitoutumisesta maaperän Fe- ja Al- oksideihin, minkä vuoksi orgaanisen aineen vaikutuksen tutkiminen on haasteellista (Albers ym. 2009). Tutkimuksissa on silti havaittu, että humusaineet ja erityisesti niiden aromaattiset rakenteet lisäävät glyfosaatin sitoutumista. Desorptio humusaineista on kuitenkin voimakkaampaa kuin esimerkiksi Fe- ja Al-oksidoista (Albers ym. 2009).

Heikkinen ym. (2013) mukaan viljelysmaiden pintamaan hiilipitoisuudet (g/kg) ovat jatkuvasti pienentyneet Suomessa vuosien 1974–2009 aikana. Ainakin viljelykäytäntöjen muuttuminen ja yksivuotisten kasvien viljelyn yleistyminen ovat edesauttaneet hiilen määrän vähentymistä (Heikkinen ym. 2013). Ilmiön mahdollista vaikutusta glyfosaatin sitoutumiseen ja ympäristökohtaloon on vaikea tutkia.

Maaperän fosfaattipitoisuudella on havaittu olevan selkeä yhteys glyfosaatin sitoutumiseen, sillä glyfosaatin ja fosforin sitoutumispaikat ovat samantyyppisiä (de Jonge ym. 2001, Gimsing ym. 2004a). Maaperän epäorgaaniset partikkelit, kuten Fe- ja Al-oksidit, ovat keskeisiä sitoutumispaikkoja myös fosforille. Maaperän pH ei kuitenkaan vaikuta fosforin sitoutumiseen, toisin kuin glyfosaatin (Gimsing ym. 2004a).

Fosforin vaikutuksesta glyfosaatin sitoutumiseen on saatu ristiriitaisia tutkimustuloksia. Eräissä tutkimuksissa on havaittu fosforin ja glyfosaatin sitoutumisessa yhdisvaikutuksia erityisesti silloin, kun fosforia lisätään maahan, jossa on glyfosaattia (Gimsing ym. 2007). Albers ym. (2009) puolestaan totesivat, että maaperän kyky sitoa epäorgaanista fosforia lisää myös glyfosaatin adsorptiota. Toisaalta Laitinen ym. (2009b) mukaan fosfori voi vahvempana kilpailijana estää glyfosaatin sitoutumisen maahan tai syrjäyttää jo sitoutuneen glyfosaatin. Toisin sanoen maaperän fosforipitoisuuden ollessa alhainen glyfosaatin sitoutuminen voimistuu (Laitinen ym. 2009b).

Vaihtelevat tutkimustulokset fosforin ja glyfosaatin vaikutuksista toisiinsa voivat Gimsing ym. (2004a) mukaan selittyä sillä, että maaperän laatu vaikuttaa glyfosaatin ja fosforin väliseen tasapainoon oleellisesti. Maaperässä, jossa sitoutumispaikkoja on vain vähän, kuten oksideja sisältävässä maassa, glyfosaatin sitoutuminen riippuu fosforipitoisuudesta. Sen sijaan maaperässä, jossa sitoutumispaikkoja on runsaasti, kuten silikaattimineraaleja sisältävässä maassa, fosforipitoisuus ei vaikuta glyfosaatin sitoutumiseen.

2.1.3 Hajoaminen

Orgaanisten aineiden, myös glyfosaatin, voimakas sitoutuminen maaperään yleensä hidastaa aineen hajoamista ja mineralisaatiota (Gimsing ym 2004b). Schnurer ym. (2006) havaitsivat kuitenkin, että myös maaperään sitoutuneen glyfosaatin hajoaminen mikrobien vaikutuksesta on mahdollista.

Vaikka glyfosaatin hajoamista on tutkittu paljon, täsmällistä mekanismia ei tiedetä. Hajoamisreittejä on kaksi ja hajoamiseen osallistuu runsaasti erilaisia bakteereja, sieniä ja muita mikro-organismeja. Glyfosaatti hajoaa joko aminometyylifosfonihapoksi (AMPA) (kuva 1) tai sarkosiiniksi ($C_3H_7NO_2$) ja glysiiniksi ($C_2H_5NO_2$), jotka puolestaan voivat lopulta hajota hiilidioksidiksi ja ammoniumiksi (Borggard & Gimsing 2008).

Glyfosaatin hajoamisnopeus riippuu vahvasti olosuhteista, kuten maaperästä, ilmastosta, mikrobiaktiivisuudesta ja viljelymenetelmistä. Glyfosaatin hajoamis- ja vaikutuskokeet tehdään usein laboratoriossa tai tietyissä ilmasto-olosuhteissa Yhdysvalloissa tai Keski-Euroopassa. On mahdollista, että pohjoisissa ekosysteemeissä glyfosaatin hajoaminen on luultua huomattavasti hitaampaa (Helander ym. 2012). Esimerkiksi Laitinen ym. (2009a) havaitsivat suomalaisessa tutkimuksessa, että 19 % glyfosaatista ja 48 % AMPA:sta oli jäljellä pintamaassa vielä 20 kuukautta ruiskutuksen jälkeen.

Fosforin on todettu lisäävän, paitsi glyfosaatin adsorptiota, myös glyfosaatin desorptiota ja siten hajoamista maaperässä (Gimsing ym. 2004a). Erityisesti maaperässä, jossa glyfosaatin mineralisaatio on vähäistä, fosforilisäyksen on havaittu nopeuttavan mineralisaatiota, sillä fosfori toimii mahdollisesti rajoittavana tekijänä glyfosaattia hajottaville *Pseudomonas* spp. -bakteereille tai muutoin muuttaa maaperän metabolista aktiviteettiä ja mikrobiyhteisöjä glyfosaatin hajoamista edistävään suuntaan (Gimsing ym. 2004b).

Toisaalta Gimsing ym. (2004b) mukaan glyfosaatin mineralisaatio on nopeampaa luomuviljelyillä pelloilla kuin tavanomaisesti viljelyillä pelloilla, vaikka luomuviljelyssä maassa biosaatavan (NaHCO_3 liukoisen) fosfaatin määrä on keskimääräistä pienempi. On havaittu, että alhaisen biosaatavan fosfaattipitoisuuden seurauksena vahvoja hiilen ja fosforin välisiä sidoksia hajottavat entsyymit (C-P-lyyaasit) aktivoituvat, jolloin glyfosaatin hajoaminen kiihtyy. Mahdollista on myös, että erilaiset viljelykäytännöt vaikuttavat glyfosaattia hajottaviin mikrobipopulaatioihin, kuten *Pseudomonas* spp. -bakteereihin, joiden rooli glyfosaatin hajottamisessa on merkittävä (Gimsing ym. 2004b).

Glyfosaatin mineralisaationopeuden on havaittu muuttuvan ajan kuluessa, mikä johtuu mahdollisesti adsorptio- ja desorptioprosesseista, jotka muuntavat glyfosaatin biosaatuutta sitä hajottaville mikro-organismeille. Desorptiokinetiikka ja mikrobien mineralisaation aktiivisuus määrittävät siis glyfosaatin hajoamista maaperässä. On mahdollista, että hajoamisen myötä pienentyvä labiilin glyfosaatin varasto täydentyy sitoutuneen glyfosaatin desorption myötä. Maaperässä, jossa mineralisaatio on hidasta, adsorption ja desorption vaikutus mineralisaation nopeuteen on kuitenkin vähäinen (Gimsing ym. 2004b).

2.1.4 Huuhtoutuminen

Maaperään helposti sitoutuvan glyfosaatin taipumusta huuhtoutua on aiemmin pidetty vähäisenä. Useat 2000-luvulla tehdyt tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että glyfosaatin huuhtoutuminen voi tietyissä olosuhteissa olla merkittävää (Kjær ym. 2011). Esimerkiksi vähän oksideja sitoutumiskohteina sisältävissä hiekkamaissa huuhtoutuminen voi olla runsasta erityisesti, jos ruiskutus tehdään pian sateen jälkeen. Myös kasvillisuus ja viljelykäytännöt vaikuttavat huuhtoutumisriskiin (Borggaard & Gimsing 2008).

Epäselvää on, huuhtoutuvatko tiukasti partikkeleihin sitoutuvat torjunta-aineet, kuten glyfosaatti, partikkeleihin kiinnittyneinä vai lienneena (Borggaard & Gimsing 2008). Kjær ym. (2011) mukaan glyfosaatin huuhtoumasta vain 13 - 16 % tapahtuu partikkeleihin sitoutuneena. Partikkeleihin voimakkaastikin sitoutuvien torjunta-aineiden huuhtoutuminen lienneena maaperässä ja siten kulkeutuminen makrohuokosten (macropore) kautta vesistöihin on siis mahdollista (Kjær ym. 2011).

Mazzei & Piccolon (2012) mukaan glyfosaatin huuhtoutuminen vesistöihin liukosiin humusaineisiin sitoutuneena on mahdollista happamissa olosuhteissa. Glyfosaatin sitoutumi-

nen humusaineisiin tapahtuu todennäköisesti vetysidosten tai muiden heikkojen sidosten avulla, minkä vuoksi desorptio humusaineista on mahdollista (Albers ym. 2009).

2.2 Biohiilen tuotanto maanparannusaineeksi

2.2.1 Biohiilen tuotanto

Biohiiltä on käytetty maanparannukseen todennäköisesti jo pitkään. Esimerkiksi Amazonian alueen Terra Preta maiden sisältämän biohiilen uskotaan olevan peräisin jopa tuhansien vuosien takaa. Terra Preta -ilmiö on herättänyt viime vuosina kiinnostusta biohiilitutkijoiden keskuudessa, koska alueiden maaperän ravinteikkuus ja suuri orgaanisen hiilen määrä selittyy todennäköisesti nimenomaan maaperän sisältämällä biohiilellä, joka on ainakin osittain päätynt maahan vähintään satojen vuosien takaisen ihmistoiminnan seurauksena. Ei kuitenkaan tiedetä, kuinka kauan Terra Preta maiden kehittyminen nykyisenkaltaisiksi on kestänyt. Joka tapauksessa hiili parantaa maaperän hedelmällisyyttä ja vähentää muun muassa ravinteiden huuhtoutumista edelleen (Glaser ym. 2012).

Nykyään biohiiltä tuotetaan teollisesti kuivatislausta eli pyrolyysiä hyödyntäen. Pyrolyysillä tarkoitetaan termo-kemiallista prosessia, jolla voidaan muuntaa hapettomissa olosuhteissa ja kovassa, 200 - 1000 °C, kuumuudessa orgaanista ainetta bioöljyksi, biohiileksi ja kaasuksi (syngas). Prosessissa haihtuvat aineet kaasuuntuvat. Jäljelle jäänyt kiinteä aines koostuu biohiilestä ja tuhkasta (Laird ym. 2009).

Biohiiltä voidaan tuottaa eri tavoin: hitaalla ja nopealla pyrolyysillä, kaasutuksella ja flash-pyrolyysillä. Hidaspyrolyysi on perinteinen ja yksinkertaisin biohiilen tuotantoteknologia, joka perustuu pitkään kaasujen viipymäaikaan reaktorissa ja prosessin aikana hitaasti nostettavaan lämpötilaan. Hidaspyrolyysin huippulämpötila on yleensä noin 450–700 °C. Pyrolyysi voidaan toteuttaa joko jatkuvatoimisessa tai panosreaktorissa. Kesto vaihtelee muutamista tunneista 10 tuntiin. Hidaspyrolyysissä saadaan massaprosentteina keskimäärin 35 % biohiiltä, 30 % bioöljyä ja 35 % synteetikaasua (Babu 2008, Laird ym. 2009, Manya 2012).

Biohiilen tuotantoteknologiaa on tutkittu paljon. Suuressa osassa tutkimuksista tavoitteena on ensisijaisesti ollut pyrolyysituotteiden energiakäytön edistäminen (Sohi ym. 2009) fossiilisten polttoaineiden korvaamiseksi. Lisäksi pyrolyysissä saatavan hiilen tuottoa, esi-

merkiksi lämpötilan vaikutusta tuottoon, on tutkittu enemmän kuin pyrolyysiolosuhteiden vaikutusta hiilen ominaisuuksiin (Lehmann & Joseph 2009) (Kuva 2).

Biohiilen käyttöön liittyy paljon mahdollisuuksia, sillä etuja voidaan saada hyvin erityyppisistä käyttötarkoituksista: maanparannuksesta, jätteenkäsittelystä, ilmastonmuutoksen hillinnästä ja energiantuotannosta. Biohiilen käyttö maanparannusaineena on kuitenkin herättänyt laajemmin kiinnostusta vasta 2000-luvulla (Lehmann & Joseph 2009).



Kuva 2. Biohiilen tuotantolämpötilan vaikutusta esimerkiksi ravinteiden pidätyskykyyn voidaan tutkia analysoimalla näytteiden läpi uutetuista suodosvesistä ravinnepitoisuudet. Kaksi vasemman puoleista biohiiltä sisältävää maanäytettä eroavat väriltään oikean puoleisista näytteistä, joissa ei ole biohiiltä. (Kuva: Sanna Hallman)

2.2.2 Biohiilen maanparannusominaisuudet

Maanparannuskäytön kannalta keskeisiä biohiilen ominaisuuksia ovat pysyvyys ja ravinteiden pidätyskyky, jotka selittyvät biohiilen fysikaalis-kemiallisilla ominaispiirteillä, kuten huokoisuudella, suurella pinta-alalla, korkealla kationinvaihtokapasiteetillä (CEC) ja aromaattisuudella. Biohiililisyys vaikuttaa myös suoraan maaperän fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten huokosten- ja partikkelien kokojakaumaan, tiheyteen ja siten esimerkiksi maaperän aggregaattien syntymiseen. Epäsuoria kemiallisia ja biologisia vaikutuksia kehit-

tyy, koska hiililisäys muun muassa lisää kemiallisten reaktioiden sitoutumispaikkoja ja tuottaa maaperän mikrobeille sopivia elinympäristöjä (Lehmann & Joseph 2009).

Toisaalta on otettava huomioon, että sekä eri biohiilten välillä että tietyssä biohiilessä esiintyy huomattavaa rakenteellista ja fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien vaihtelua. Muun muassa kemiallisten koostumusten, alkuainesuhteiden ja funktionaalisten ryhmien erot ovat suuria (Lehmann & Joseph 2009). Biohiili voi esimerkiksi toimia hapon tai emäksen roolissa ja sen pinta voi olla hydrofiilinen tai hydrofobinen, mikä luonnollisesti vaikuttaa reaktiivisuuteen maaperässä (Atkinson ym. 2010).

2.2.3 Tuotantoprosessin muuttajat ja niiden vaikutus hiileen

Pyrolyysissä tapahtuu monimutkaisia kemiallisia ja fysikaalisia reaktioita, jotka riippuvat biomassan ominaisuuksista ja reaktorin olosuhteista. Toisin sanoen raaka-aineen kemialliset ominaisuudet ja pyrolyysitekniikka, erityisesti huippulämpötila, vaikuttavat saatavan biohiilen määrään ja laatuun (Laird ym. 2009, Rutherford ym. 2012).

Pyrolyysilämpötilan uskotaan olevan tärkein biohiilen kemiallisiin, fysikaalisiin, morfologisiin ja spektrin ominaisuuksiin vaikuttava tekijä, sillä prosessin aikaiset keskeiset fysikaaliset muutokset, kuten haihtuvien aineiden vapautuminen sekä reaktion välituotteiden muodostuminen ja haihtuminen, riippuvat lämpötilasta (Lehmann & Joseph 2009, Peng ym. 2011, Chen ym. 2012).

Useiden tutkimusten (Antal ym. 2003, Lehmann & Joseph 2009) mukaan biohiilen ominaispinta-ala ja huokoisuus kasvavat pyrolyysilämpötilan noston vaikutuksesta. Pyrolyysilämpötila vaikuttaa huokosten kokojakaamaan siten, että korkeissa lämpötiloissa pienten huokosten osuus kasvaa (Bornemann ym. 2007). Mikrohuokoisuuden lisääntyminen on puolestaan yhdistetty biohiilen pinta-alan kasvuun (Lehmann & Joseph 2009). Chen ym. (2008) mukaan ominaispinta-alan kasvu korkeissa lämpötiloissa johtuu osin myös hiilen pinnan alifaattisten alkyyli- ja esteriryhmien (C=O) sekä fenolisten (-OH) ja aromaattisten (-CO) ryhmien hajoamisesta.

Tosin tutkimustulokset pyrolyysilämpötilan vaikutuksesta biohiilen pinta-alaan ovat osittain ristiriitaisia, sillä on myös mahdollista, että lämpötilan noston seurauksena biohiilen monimutkaiset rakenteet lopulta hajoavat, jolloin pinta-ala pienentyy ja huokoisuus vähentyy (Lehmann & Joseph 2009). Hyvin kuumat pyrolyysilämpötilat, tutkimuksesta riippuen

yli 700–900 °C, saattavat saada aikaan muutoksia mikrohuokosissa. Mikrohuokokset mahdollisesti supistuvat (Antal 2003) tai laajenevat ja tuhoutuvat, minkä seurauksena hiilen pinta-ala pienentyy (Lehmann & Joseph 2009).

Matalassa lämpötilassa tuotetussa biohiilessä on enemmän polaarisia pintaryhmiä, haihtuvaa ainetta sekä korkeampi hapen ja hiilen suhde (O/C) kuin korkeassa lämpötilassa tuotetussa biohiilessä. Pyrolyysilämpötilaa nostettaessa happipitoisuuden ja happea sisältävien pintaryhmien määrä vähentyy ja siten hiilen hydrofobisuus yleensä voimistuu. (Chun ym. 2004, Wang ym. 2006, Peng ym. 2011, Zhang ym. 2011). Polaarisuutta voidaan arvioida (O+N)/C -atomisuhteen avulla, sillä suhdeluku pienenee, kun lämpötilaa nostetaan ja pinnan polaaristen funktionaalisten ryhmien määrä vähentyy (Chen ym. 2008, Zhang ym. 2011).

Hydrologisiin ominaisuuksiin lämpötilan nosto vaikuttaa kuitenkin mahdollisesti hieman eri tavoin, sillä Kinney ym. (2012) mukaan hydrologisilta ominaisuuksiltaan optimaalista, maksimaalisen kenttäkapasiteetin omaavaa ja hydrofiilistä biohiiltä saadaan 400–600 °C:ssa. Hyvin matalassa lämpötilassa tuotetun hiilen hydrofobisuutta selittävät mahdollisesti pinnan ei-polaariset alifaattiset rakenteet (Kinney ym. 2012).

Pyrolyysin alkuvaiheessa alifaattiset hiiliketjut muuttuvat rengasmaisiksi aromaattisiksi rakenteiksi, minkä jälkeen tapahtuu monimutkaisia muutoksia hapen ja hiilen pitoisuuksissa (Rutherford ym. 2012). Korkea huippulämpötila lisää biohiilen aromaattisia rakenteita (Peng ym. 2011) siten, että jo 350 °C:ssa valtaosa hiilestä on aromaattisessa muodossa (Zhang ym. 2011). Esimerkiksi nopealla pyrolyysillä tuotetusta biohiilestä keskimäärin noin 80–90 % on pysyvää aromaattista hiiltä (Lehmann & Joseph 2009, Sopena ym. 2012). Hiilipitoisuuden noustessa vedyn ja hapen osuudet vastaavasti pienentyvät. Hiilipitoisuutta voidaan siis päätellä H/C -atomien suhteesta, sillä vedyn määrä korreloi alkuperäisen kasvaineen kanssa, jolloin sen määrä laskee pyrolyysilämpötilaa nostettaessa, kun taas hiilen määrä on sitä korkeampi mitä korkeampi on lämpötila (Chun ym. 2004, Zhang ym. 2011).

Pyrolyysilämpötilan vaikutuksesta kationinvaihtokapasiteettiin (CEC) on saatu ristiriitaisia tutkimustuloksia. Peng ym. (2011) mukaan lämpötila ei vaikuta kationinvaihtokapasiteettiin, kun taas osassa tutkimuksia lämpötilan nosto on selvästi vaikuttanut kationinvaihtokykyyn, yleensä kasvattaen sitä (Yuan ym. 2011, Wang ym. 2013). Biohiilen kationinvaih-

tokapasiteetti on yleensä joka tapauksessa melko korkea ja maahan lisättyä se mahdollisesti nostaa myös maaperän kationinvaihtokapasiteettiä, jolloin maaperän ionien, kuten ravinnekationeiden, huuhtoutuminen syviin maakerrokseen vähenee ja ravinteet ovat paremmin kasvien saatavilla (Liang ym. 2006, Cheng ym. 2008, Sohi ym. 2009, Yuan ym. 2011). Cheng ym. (2006) mukaan tuoreen biohiilen kationinvaihtokapasiteetti on kuitenkin pieni verrattuna maaperän orgaanisen aineksen kationinvaihtokapasiteettiin.

Myös biohiilen pH-arvo on riippuvainen pyrolyysilämpötilasta. Yuan ym. (2011) ja Wang ym. (2013) mukaan korkea pyrolyysilämpötila nostaa erilaisista korsi- ja öljyistä sekä puusta tuotettujen biohiilten pH:ta.

Pyrolyysilämpötila vaikuttaa olennaisesti biohiilen sisältämiin ravinteisiin. Bruun ym. (2011) mukaan lämpötilan nosto 300 °C:sta 800 °C:een lisää biohiilen ravinnepitoisuutta. Myös Peng ym. (2011) ja Wang ym. (2013) havaitsivat muun muassa fosfori-, typpi- ja kaliumpitoisuuksien olevan suurempia korkeammassa pyrolyysilämpötiloissa tuotetussa hiilessä. Hossain ym. (2011) mukaan myös käsittelemättömästä jätevesilietteestä tuotetun biohiilen kokonaisfosforipitoisuuden todettiin kasvavan merkittävästi, kun pyrolyysilämpötila nostettiin 700 °C:een. Fosforin haihtuminen alkaa kuitenkin lämpötilan kohottua yli 700 °C (Lehmann & Joseph 2009). Pyrolyysilämpötilan ollessa 250 - 550 °C fosfori kertyy hiileen, ja se voidaan haluttaessa saada kokonaan talteen kiinteään aineeseen (Wang ym. 2012).

Huippulämpötilan ohella reaktorin tyyppi, lämpötilan noston nopeus, paine, reaktion kesto, kaasuvirtaukset sekä mahdollinen esi- ja jälkikäsitteily vaikuttavat biohiilen ominaisuuksiin (Joseph & Lehmann 2009). Biohiilen pinta-alaan ja huokosten ominaisuuksiin vaikuttavat erityisesti hiillytksen (carbonization) aikaiset kaasuvirtaukset sekä mahdollinen kosketus ilman kanssa (Antal ym. 2003). Myös paineen nosto vaikuttaa biohiilen rakenteen huokoisuuteen todennäköisesti vähentäen huokoisuutta ja pienentäen pinta-alaa (Manya ym. 2012).

Hiillytksen keston vaikutusta biohiilen ominaisuuksiin on tutkittu vähän, vaikka pyrolyysilämpötilan vaikutuksesta biohiileen tiedetäänkin melko paljon. Esimerkiksi O/C -suhteen muutokset pyrolysoitessa 250 °C:ssa ovat paljon hitaampia kuin korkeammassa pyrolyysilämpötiloissa, ja ne jatkuvat jopa 70 tunnin pyrolysoinnin jälkeen (Rutherford ym. 2012).

Biohiiltä tuotetaan hyvin monenlaisista biomassoista: puusta, yhdyskuntajätteistä, oljesta ja lannasta. Biomassa koostuu kuitenkin aina pääasiallisesti hemiselluloosasta, selluloosasta ja ligniinistä. Esimerkiksi lehtipuu sisältää keskimäärin noin 45 % selluloosaa ja 20 % ligniiniä (Rutherford 2012). Yhdyskuntajätteissä ligniinin osuus on pienempi, yleensä noin 10–15 % (Marttinen ym. 2000).

Biomassan komponentit pyrolysoituvat eri nopeuksilla ja mekanismeilla (Babu 2008). Maatalassa alle 300 °C:ssa pyrolysoitaessa biohiili koostuu pääosin selluloosan hajoamistuotteista, kun taas ligniini kestää kuumentamista selvästi paremmin (Rutherford ym. 2012). Komponenttien osuudet biomassassa vaikuttavat siis pyrolyysin aikana tapahtuviin reaktioihin ja siten biohiilen rakenteeseen (Lehmann & Joseph 2009).

Wang ym. (2013) havaitsivat, että puuperäisen biohiilen ominaispinta-ala on keskimäärin suurempi kuin maatalousjätteistä tuotetun biohiilen pinta-ala. Puubiohiili sisältää kuitenkin keskimäärin vähemmän tuhkaa ja ravinteita, kuten fosforia, ja sen pH ja kationinvaihtokapasiteetti ovat keskimäärin alhaisemmat kuin peltobiomassasta tuotetun biohiilen (Wang ym. 2013).

Biomassan alkuperä vaikuttaa luonnollisesti myös biohiilen ravinnekoostumukseen. Esimerkiksi lannasta ja puusta tuotetussa biohiilessä esiintyy kalsium- ja magnesiumfosfaattia (Ca/Mg-P), kun taas jätevesilietteestä ja puusta tuotetussa alumiinifosfaatti (Al-P) on valitseva fosfaatin muoto. Ca/Mg-P -yhdisteet ovat erityisesti happamassa maassa liukoisempia kuin Al-P yhdisteet ja niiden sisältämä fosfori on biosaatavammassa muodossa kuin Al-P -yhdisteissä (Wang ym. 2012). Jätevesilietteestä tehdyn biohiilen kokonaisfosforipitoisuus puolestaan riippuu jäteveden käsittelyprosessista (Hossain ym. 2011).

2.3 Biohiilen vaikutukset peltomaassa

2.3.1 Vaikutukset maaperän ominaisuuksiin

Biohiililisäysten vaikutuksia peltomaassa, erityisesti hiililisäysten käyttöä viljelymaan tuottavuuden parantamisessa, on tutkittu 2000-luvulla paljon (Xu, G. ym. 2012). Tulokset ovat biohiilen maanparannuskäytön kannalta pääosin lupaavia, vaikkakin osin ristiriitaisia ja puutteellisia (Manya 2012). Selvää on, että hiilen lisääminen vaikuttaa maaperän fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, kuten rakenteeseen, koostumukseen, huokosten kokojakaamaan ja tiheyteen (Lehmann & Joseph 2009). Vaikutukset satoon, ravinnekiertoihin,

torjunta-aineisiin ja muihin orgaanisiin aineisiin, vesitalouteen ja maaperän eliöstöön eivät kuitenkaan ole yksiselitteiset (Verheijen ym. 2010). On otettava myös huomioon, että biohiilen alkuperä ja laatu vaikuttavat olennaisesti hiilen maanparannusominaisuuksiin (kappale 2.2.3).

On osoittautunut, että parhaimmillaan biohiililisykset esimerkiksi vähentävät maaperän CO₂-päästöjä (Woolf ym. 2010), sitovat haitta-aineita, kuten PAH-yhdisteitä ja torjunta-aineita (Beesley ym. 2011), lisäävät ravinteiden saatavuutta (Cui ym. 2011, Hossain ym. 2010) nostavat maaperän pH:ta (Novak ym. 2009, Yuan ym. 2011) sekä parantavat maaperän rakennetta, vesitaloutta (Beck ym. 2011) ja hyödyllisten sienten ja bakteerien elinolosuhteita (Quilliam ym. 2012). Seurauksina kasvien kasvu parantuu (Hossain ym. 2010) ja ravinteiden huuhtoutuminen vähentyy (Beck ym. 2011). Biohiiltä voidaan käyttää myös saastuneen maaperän kunnostuksessa (Yang ym. 2010, Beesley ym. 2011).

Toisaalta hiililisyksen on todettu vaikuttaneen kasvien kasvuun myös negatiivisesti ainakin savimaassa ja kalkkipitoisessa maassa (Van Zwieten ym. 2010). Biohiilen emäksisyyden vuoksi hiililisykset sopivat parhaiten happaman maaperän parannukseen ja tuottoisuuden kasvattamiseen. Hiilen vaikutukset voivat kuitenkin olla haitallisia osalle kasvilajeista (Lehmann & Joseph 2009). Lisäksi mahdolliset negatiiviset vaikutukset maaperän mikrobistoon, ravinteiden immobilisaatio ja alkuperäisen orgaanisen aineksen hajoamisen nopeutuminen ovat olleet esillä (Jones ym. 2011).

Biohiilen ominaisuuksien vaikutusta maaperään ja kasvien kasvuun on tutkittu riittämättömästi (Manya 2012). Tietoa tarvitaan lisää esimerkiksi siitä, miten pysyvää biohiili on maaperässä, miten biohiili vaikuttaa maaperän mikrobiyhteisöihin sekä millaisia vuorovaihtuksia esiintyy maan, kasvien juurten ja biohiilen välillä (Lehmann ym. 2011).

2.3.2 Vaikutukset fosforiin

Biohiililisyksen on havaittu vähentäneen fosforin huuhtoutumista ja parantaneen fosforin biosaatavuutta sekä kasvihuone- että kenttäkokeissa, mikä todennäköisesti selittyy muun muassa sillä, että biohiili tehostaa fosforin sitoutumista maaperään. Pidättymismekanismi ja sitoutumiseen vaikuttavia tekijöitä ei kuitenkaan tunneta tarkasti. Xu ym. (2014) mukaan maaperän pH vaikuttaa keskeisesti fosforin sitoutumiseen biohiililisytyyn maahan. Sen sijaan Gimsing ym. (2004a) mukaan pH:lla ei ole vaikutusta fosforin sitoutumiseen (kappale 2.1.2). Happamassa maaperässä biohiililisyys lisää fosforin sitoutumista maahan,

kun taas emäksisessä maaperässä hiililisäys hieman heikentää fosforin sitoutumista. Xu ym. (2014) havaitsivat myös, että vaikka Fe- ja Al-oksidit ovat keskeisiä fosforin sitoutumispaikkoja, biohiililisäys tehostaa erityisesti fosforin sitoutumista kalsiumiin.

Fosforin huuhtoutumisen on useissa tutkimuksissa havaittu vähentyvän biohiililisäyksen seurauksena (Novak ym. 2009, Laird ym. 2010, Beck ym. 2011) Laird ym. (2010) mukaan fosforin huuhtoutuminen vähentyi kolonnikokeissa jopa 69 %, kun biohiiltä lisättiin maahan 20 g/kg. Yao ym. (2012) mukaan 13 erilaisen biohiilen vaikutus ravinteiden, erityisesti fosforin ja nitraatin, huuhtoutumiseen puolestaan vaihteli biohiilten ominaisuuksien erojen vuoksi. Osa biohiilistä ei adsorpoitunut sorptiokokeissa (batch equilibrium method) lainkaan fosforia, osa vähensi huuhtoutumista kolonnitesteissä jopa 40 %. Soenne ym. (2014) mukaan havupuuperäisen biohiilen lisäykset eivät parantaneet maaperän fosforin sitomiskykyä.

Biohiilen vaikutusta fosforin biosaatavuuteen on tutkittu yllättävän vähän. Erityisesti tutkimusta, jossa pyritään erottamaan biohiilen sisältämän fosforin vaikutukset maaperän fosforin biosaatavuutta tehostavista vaikutuksista, on tehty vain vähän. Fosforin biosaatavuuden parantuminen vaikuttaa yleensä satomäärään enemmän kuin biohiilen sisältämä fosfori (Lehmann & Joseph 2009, Nelson ym. 2010).

Biohiilen fosforipitoisuudet varsinkin biosaatavassa muodossa olevan fosforin osalta tunnetaan huonosti. Fosforipitoisuudet vaihtelevat runsaasti pääasiassa raaka-aineen fosforipitoisuudesta riippuen, joten esimerkiksi jätevesilietteestä ja eläinten lannasta valmistetun biohiilen biosaatavan fosforin pitoisuudet ovat huomattavasti korkeampia kuin puubiohiilen pitoisuudet (Lehmann & Joseph 2009).

Maaperän fosforin biosaatavuuden on useissa tutkimuksissa todettu kasvaneen biohiililisäyksen vaikutuksesta. Tyypillisesti ravinteiden biosaatavuus kasvaa erityisesti, jos hiililisäyksen ohella käytetään epäorgaanisen ravinteita (Novak ym. 2009). Esimerkiksi Cui ym. (2011) mukaan fosforilannoitetussa maassa biohiililisäys lisää fosforin biosaatavuutta ja samalla vähentää sen adsorptiota.

Biohiili voi muuttaa fosforin biosaatavuutta suoraan korkean anioninvaihtokapasiteettinsa ansiosta tai vaikuttamalla kationeihin, jotka reagoivat fosforin kanssa (Lehmann & Joseph 2009). Biohiililisäykset muuttavat, usein nostavat, maaperän pH:ta ja kationinvaihtokkyä, mikä puolestaan vaikuttaa fosforin biosaatavuuteen suotuisasti (Nelson ym. 2010). Epäsuo-

rat vaikutukset maaperän mikro-organismien olosuhteiden ja mikrobiyhteisöjen muuttumisen myötä ovat myös mahdollisia (Lehmann & Joseph 2009, Atkinson ym. 2010).

2.3.3 Vaikutukset torjunta-aineisiin

Ensimmäiset tutkimukset biohiilen ominaisuudesta sitoa torjunta-aineita julkaistiin jo 1960-luvulla (Yu ym. 2010). Erityisesti viimeisen kymmenen vuoden aikana biohiilen vaikutuksia torjunta-aineisiin on tutkittu melko paljon. Biohiilen vaikutusta torjunta-aineen sorptio-desorptiokäyttäytymiseen (Cao ym. 2009, Yu ym. 2010, Zheng ym. 2010, Uchimiya ym. 2012, Yu ym. 2011, Zhang ym. 2011) biohajoamiseen ja biosaatavuuteen (Yu ym. 2009, Sopena ym. 2012) sekä huuhtoutumiseen (Wang ym. 2010, Cabrera ym. 2011, Jones ym. 2011, Xu, T. ym. 2012, Hagner ym. 2013) on tutkittu erityisesti laboratorioolosuhteissa.

Biohiilen vaikutukset torjunta-aineiden käyttäytymiseen ja ympäristökohtaloon peltomaassa tunnetaan kuitenkin edelleen puutteellisesti (Sopena ym. 2012). Monissa tutkimuksissa eri raaka-aineista valmistettujen biohiililisäysten on havaittu kasvattaneen maaperän kykyä sitoa hydrofobisia orgaanisia aineita, kuten torjunta-aineita ja PAH-yhdisteitä sekä metalleja ja epäorgaanisia ioneja (Cao ym. 2009, Yu ym. 2006, Verheijen ym. 2010, Yu ym. 2010, Yu ym. 2011, Wang ym. 2010, Zhang ym. 2010, Uchimiya ym. 2012). Hiililisäykset vaikuttavat luonnollisesti myös aineiden hajoamistuotteiden ympäristökohtaloon (Sopena ym. 2012). Sopena ym. (2012) mukaan torjunta-aineena käytettävän isoproturonin hajoamistuotteen pitoisuudet maaperässä pienentyivät hiililisäyksen vaikutuksesta.

Hydrofobisen orgaanisen yhdisteen sitoutuessa maaperään yhdisteen biosaatavuus ja siten toksisuus ei-kohteena oleville eliöille usein heikentyvät, minkä ansiosta biohiiltä voidaan käyttää esimerkiksi saastuneessa maaperässä vähentämään haitta-aineiden kulkeutumista ravintoketjuun (Yang ym. 2010). Toisaalta torjunta-aineen biosaatavuus myös kohteena oleville kasveille usein pienentyy, jos aineen sitoutuminen biohiileen on voimakasta (Yu ym. 2011), mikä saattaa heikentää erityisesti maavaikutteisten torjunta-aineiden tehoa (Jones ym. 2011). Torjunta-aineannosta voidaan joutua nostamaan huomattavasti ja pahimmillaan aine menettää tehonsa kokonaan (Graber ym. 2012). Esimerkiksi Yu ym. (2009) mukaan *Eucalyptus* spp. puusta valmistettu biohiili vähentää klorpyrifossin ja karbofuraanin biosaatavuutta kevätsipulille (*Allium cepa*).

Torjunta-aineen adsorptio-desorptiokäyttäytyminen biohiililisätyssä maaperässä vaikuttaa usein torjunta-aineen biohajoamisnopeuteen (Sopena ym. 2012). Torjunta-aineen biohiileen sitoutumisen seurauksena aineen biosaatavuus mikro-organismeille mahdollisesti heikentyy, jolloin aineen biohajoaminen tavallisesti hidastuu (Jones ym. 2011, Yu ym. 2011). Esimerkiksi atratsiinin, asetokloorin ja isoproturonin sitoutuminen biohiileen vähentää aineiden desorptiota, biosaatavuutta mikro-organismeille ja siten hidastaa biohajoamista (Cornelissen ym. 2005, Spokas ym. 2009, Sopena ym. 2012). Yu ym. (2009) mukaan esimerkiksi klorpyrifossin puoliintumisaika kasvoi 12 päivästä 43 päivään, kun maaperään lisättiin 1 % *Eucalyptus* spp. -biohiiltä. Toisaalta Zhang ym. (2013) mukaan biohiili voi myös nopeuttaa torjunta-aineiden, atratsiinin ja karbaryylin, hydrolyysiä. Hydrolyysiä katalysoivat pH:n nousu, mineraalipintojen lisääntyminen ja liukoisten metallien vapautuminen (Zhang ym. 2013).

Yu ym. (2009) havaitsivat, että mikäli biohiilikoeruukuissa kasvoi kasveja, torjunta-aineen hävikki oli suurempi kuin kasvittomissa ruukuissa. Kasvit mahdollisesti ottavat sisäänsä tiettyjä torjunta-aineita ja toisaalta erittävät entsyymejä ja juurihappoja, jotka nopeuttavat aineiden mineralisaatiota (Sun ym. 2004, Yu ym. 2009, Yang ym. 2010). Toisaalta Hagner ym. (2013) mukaan kasvit lisäävät glyfosaatin huuhtoutumista maaperästä, johon on lisätty biohiiltä. Glyfosaattiruiskutuksessa kasvit kuolevat ja niiden juurikäytävät vapautuvat, jolloin partikkeleihin sitoutunut glyfosaatti pääsee todennäköisesti veden mukana käytäviä pitkin syvälle maahan (Hagner ym. 2013). Lisäksi on mahdollista, että kasvien sisälle ottama glyfosaatti kulkeutuu kasvien juuriin ja vapautuu, joko elävästä tai kuolleesta kasvista, maahan, mikä voimistaa glyfosaatin huuhtoutumista (Laitinen ym. 2007).

Torjunta-aineiden paikallinen akkumulaatio ja biosaatavuuden lisääntyminen pitkällä aikavälillä biohiililisäyksen jälkeen on kuitenkin mahdollista (Verheijen ym. 2010). Yu ym. (2009) ja Jones ym. (2011) mukaan torjunta-aineen mahdollinen akkumuloituminen ajan kuluessa pintamaahan ei kuitenkaan johda todennäköisesti ainakaan tiettyjen insektisidien bioakkumulaatioon kasvien kautta ravintoketjuun, sillä insektisidien biosaatavuus kasveille on heikkoa. Lisäksi torjunta-aineen sitoutuessa biohiileen kasvin juurten kautta tapahtuva sisäänotto usein vähentyy (Yu ym. 2009 ja Jones ym. 2011).

Tutkimusten mukaan agrokemikaalien, kuten torjunta-aineiden ja ravinteiden, huuhtoutuminen pinta- ja pohjavesiin vähentyy biohiileen sitoutumisen ansiosta (Laird ym. 2009, Lehmann & Joseph ym. 2009, Zhang ym. 2010). Erityisesti maavaikutteisten herbisidien ja

insektisidien huuhtoutumisessa on havaittu selviä muutoksia biohiililisiä vaikutuksesta (Spokas ym. 2009, Wang ym. 2010, Zheng ym. 2010, Jones ym. 2011). Toisaalta Cabrera ym. (2011) havaitsivat, että biohiilen tehostama MCPA:n ja fluometuronin sitoutuminen maaperään ei aina johda huuhtoutumisen vähentymiseen, sillä maaperän orgaaninen aines voi muuttaa biohiilen ja torjunta-aineen välistä vuorovaikutusta (kappale 2.4.3).

Biohiilen vaikutusta glyfosaatin käyttäytymiseen maaperässä on tutkittu vähän. Hagner ym. (2013) mukaan biohiili vähentää glyfosaatin huuhtoutumista maaperästä 24–27 %. Biohiilen vaikutusta glyfosaatin hajoamiseen maaperässä ei kuitenkaan tunneta (Hagner ym. 2013). Jones ym. (2011) mukaan erityisesti lehtien kautta vaikuttavien torjunta-aineiden kulkeutuminen, akkumulaatio ja siten haittavaikutukset usein pienentyvät biohiililisiä ansiosta, joten myös glyfosaatin kulkeutumista voidaan mahdollisesti vähentää biohiilen avulla.

Joka tapauksessa torjunta-aineiden biohiileen sorption nopeus, voimakkuus ja palautuvuus sekä hajoaminen vaikuttavat niiden tehokkuuteen, huuhtoutumisriskiin ja kokonaisuudessaan ympäristökohtaloon (Sopena ym. 2012, Uchimiya ym. 2012). Biohiileen adsorpoituneen kemikaalin biosaatavuuteen, hajoamiseen ja huuhtoutumiseen vaikuttavat puolestaan monet tekijät, kuten kemikaalin rakenne (kappale 2.4.1), sitoutumispaikka, biohiilen ominaisuudet (kappale 2.4.2), mikro-organismit sekä sidoksen tyyppi ja vahvuus (kappale 2.4.4).

2.4 Torjunta-aineiden ja ravinteiden biohiileen sitoutumiseen vaikuttavat tekijät

2.4.1 Torjunta-aineen ominaisuudet

Torjunta-aineiden biohiileen sitoutumiseen vaikuttavat aineen kemialliset ja rakenteelliset ominaisuudet, kuten molekyylipaino, hydrofobisuus sekä molekyylien konformaatiot ja steeriset esteet (Zhu ym. 2005, Zhang ym. 2013). Biohiilen on todettu sitovan sekä hydrofobisia torjunta-aineita, kuten simatsiinia (Zhang ym. 2011), että heikosti polaarisia torjunta-aineita, kuten terbutylatsiinia (Wang ym. 2010). Biohiili sitoo myös kulkeutumisominaisuuksiltaan hyvin erityyppisiä torjunta-aineita, kuten helposti kulkeutuvaa deisopropyliatratsiinia (K_{OC} 13–80) (Gustafsson 2004) ja heikosti kulkeutuvia organofosfori-insektisidejä (Uchimiya ym. 2012).

Myös additiiviset, inhiboivat ja muut yhteisvaikutukset aineiden välillä on otettava huomioon, sillä esimerkiksi hydrofobisten orgaanisten kemikaalien, kuten pyreenin, sorptiota saattavat ehkäistä muut hydrofobiset ja suurimolekyyliset orgaaniset yhdisteet (Wang ym. 2006).

Glyfosaatin sorptiota erilaisiin maaperän komponentteihin, esimerkiksi orgaaniseen ainekseen, on tutkittu melko paljon. Samoin pH:n ja muiden kontrolloivien tekijöiden vaikutus glyfosaatin sorptioon tunnetaan melko hyvin (kappale 2.1). Sen sijaan biohiilen vaikutusta glyfosaattiin on tutkittu niin vähän (Hagner ym. 2013), ettei tiedetä täsmällisesti sitä, mitkä glyfosaatin ominaisuuksista ovat olennaisia vuorovaikutuksessa biohiilen kanssa.

2.4.2 Biohiilen ominaisuudet

Maaperän ja sedimentin orgaanisen aineksen on jo pitkään tiedetty vaikuttavan hydrofobisten orgaanisten aineiden sorptioon. Laajamittaisesta tutkimuksesta huolimatta varmuutta siitä, mitkä maaperän orgaanisen aineksen ominaisuudet vaikuttavat esimerkiksi torjunta-aineiden sorptiokykyyn ja kulkeutumiseen maaperässä, ei kuitenkaan ole saatu (Pan ym. 2008).

Myös biohiilen sorptiokykyyn vaikuttavat ominaisuudet tunnetaan puutteellisesti. Tiedetään, että monet biohiilen ominaispiirteet, kuten suuri pinta-ala ja mikrohuokosten määrä, aromaattiset rakenteet, pinnan funktionaaliset ryhmät ja heterogeeniset pinnan ominaisuudet vaikuttavat sorptiokykyyn (Cornelissen ym. 2005). Esimerkiksi ravinteiden biosaatavuuden parantumiseen vaikuttavat muun muassa biohiilen pinnan funktionaaliset ryhmät, pinta-ala ja siten varausominaisuudet sekä aromaattisen hiilen osuus ja orgaanisen hiilen mineralisaation nopeus.

Tuotanto-olosuhteista pyrolyysilämpötila vaikuttaa eniten biohiilen ravinnesisältöön ja ravinteiden biosaatavuutta parantavaan ominaisuuteen. Pyrolyysilämpötilaa nostettaessa alifaattinen hiili muuttuu aromaattiseksi ja samalla orgaanisen hiilen mineralisaation nopeus hidastuu. Ravinteista esimerkiksi typpi, rikki ja fosfori ovat kiinnittyneenä orgaaniseen rakenteeseen, minkä vuoksi niiden biosaatavuus heikentyy hiilen mineralisaation vähentyessä. Tutkimusten mukaan biosaatavan fosforin osuus pienentyy pyrolyysilämpötilan noston vaikutuksesta, vaikka hiilen kokonaisfosforipitoisuus kasvaisikin (Lehmann & Joseph 2009).

Suurella pinta-alalla ja huokoisella rakenteella on selitetty monia biohiilen maanparannusominaisuuksia. Todennäköistä on, että huokoinen rakenne pidättää ainakin vettä ja ravinteita (Woolf ym. 2010, Xu, G. ym. 2012). Wang ym. (2010) mukaan montereynmännystä (*Pinus radiata*) tuotetun biohiilen huokoisuus, pinta-ala ja siten myös terbutylatsiinin adsorptiokyky kasvavat pyrolyysilämpötilaa nostettaessa. Myös Bornemann ym. (2007) havaitsivat selvän yhteyden puubiohiilen sorptiokyvyn, pinta-alan ja huokoisuuden välillä.

Biohiilen pinta-alan vaikutuksesta torjunta-aineiden sitomiskykyyn on esitetty osin hieman ristiriitaisia tutkimustuloksia ja arvioita. Joidenkin tutkimusten (Keech ym. 2005, Wang ym. 2010 ja Cabrera ym. 2011) mukaan suuri pinta-ala tehostaa hiilen sorptiokykyä, kun taas esimerkiksi Zhu ym. (2005) ja Martin ym. (2012) mukaan pinnan muut ominaisuudet todennäköisesti vaikuttavat sorptiokykyyn pinta-alaa enemmän.

Biohiilen ominaispinta-ala on keskimäärin huomattavasti suurempi kuin hiekan ja samaa suuruusluokkaa saven ominaispinta-alan kanssa, minkä ansiosta hiililisäys usein nostaa maaperän ominaispinta-alaa (Lehmann & Joseph 2009). Biohiilen ominaispinta-ala ($SA < 491 \text{ m}^2/\text{g}$) on kuitenkin huomattavasti pienempi kuin teollisesti valmistetun aktiivihiekin ($SA 1036 \text{ m}^2/\text{g}$) (Chun ym. 2004).

Puuperäisen biohiilen sorptio-ominaisuudet ovat puolestaan usein paremmat kuin esimerkiksi muusta kasvimateriaalista tai jätteistä tuotetun biohiilen ominaisuudet, mikä on mahdollisesti seurausta puuperäisen biohiilen alhaisesta tuhkapitoisuudesta (Bornemann ym. 2007). Biohiilten pinnoilla esiintyy voimakasta vaihtelua mineraaliaineksen määrässä ja koostumuksessa (Lehmann & Joseph 2009). Zhang ym. (2013) mukaan erityisesti runsaasti tuhkaa sisältävän lannasta tuotetun biohiilen torjunta-aineita adsorboiva vaikutus tehostuu huomattavasti, kun pinta puhdistetaan tuhkasta.

Keech ym. (2005) tutkivat boreaalisista puulajeista tuotettujen biohiilten kykyä adsoroida fenolisia yhdisteitä, joita syntyy muun muassa tiettyjen aromaattisten molekyylien hapettumassa (Laird ym. 2009). Eri puulajeista tuotettujen biohiilten huokoisuudessa ja huokosten koossa havaittiin eroja. Huokoisuuden määrän erot eivät kuitenkaan selittäneet eroja adsorptiokyvyssä, vaan lehtipuiden parempi adsorptiokyky johtui makrohuokosten suuremmasta pinta-alasta ja pienemmästä pihkan määrästä (Keech ym. 2005).

Pinta-alan ja huokoisuuden lisäksi myös muut biohiilen fysikaaliset ominaisuudet ja pinnan ominaisuudet sekä konsentraatio liuoksessa vaikuttavat sorptioon. Esimerkiksi atratsiinin

ja simatsiinin sorptiota biohiileen nopeuttavat hiilen pieni partikkelikoko sekä kiinteän aineen suhteellisen osuuden pienentyminen (Zheng ym. 2010).

Martin ym. (2012) tutkivat siipikarjanlannasta ja paperitehtaan jätevesilietteestä tuotettujen biohiilten vaikutusta atratsiin ja diuronin sorptio-desorptiokäyttäytymiseen. Eroja sorption voimakkuudessa havaittiin sekä hiilten että torjunta-aineiden välillä. Samalla teknologialla eri raaka-aineista tuotettujen biohiilten orgaanisen hiilen (OC) pitoisuuksissa ja ominaispinta-aloissa (SSA) ei kuitenkaan ollut merkittäviä eroja (Martin ym. 2012). Sen sijaan todennäköisesti erot biohiilen pinnan kemiallis-fysikaalisissa ominaisuuksissa johtivat eroihin eri raaka-aineista tuotettujen hiilten sorptiokyvyssä (Zhu ym. 2005, Martin ym. 2012).

Biohiilen pinnan ominaisuuksiin vaikuttavat heteroatomit: vety, typpi, happi, fosfori ja rikki, jotka ovat liittyneinä aromaattisiin renkaisiin muodostaen hiilen pinnalle funktionaalisia ryhmiä. Heteroatomien elektronegatiivisuudet poikkeavat hiiliatomien elektronegatiivisuudesta, minkä vuoksi biohiilen pinnan kemialliset ominaisuudet vaihtelevat. Funktionaaliset ryhmät vaikuttavat olennaisesti biohiilen sorptiokykyyn pintavarauksensa ja π -elektroniensa ansiosta (Lehmann & Joseph 2009).

Osa funktionaalisista ryhmistä toimii elektronin vastaanottajina ja osa luovuttajina. Karboksyyli-ryhmät ovat vahvoja Brønstedin happoja, kun taas pyroni- ja kromeeniryhmät ovat emäksisiä. Hapettuneiden pintojen amfoteeristen paikkojen varaus puolestaan riippuu liuoksen pH:sta. Funktionaalisten ryhmien varausominaisuudet ja siten sorptiokyky siis riippuvat ympäröivän liuoksen pH:sta (Lehmann & Joseph 2009).

Pinnan kemiallisia ominaisuuksia voidaan kuvata kationinvaihtokapasiteetin ja pH:n avulla. Korkea kationinvaihtokapasiteetti on liitetty biohiilen kykyyn adsoroida aineita. Eriyisesti ravinteet pidättyvät tehokkaammin, niiden huuhtoutuminen vähentyy ja biosaataavuus kasveille parantuu, jos hiilen kationinvaihtokapasiteetti on korkea. Kationinvaihtokapasiteettiä selittävät biohiilen pinnan hapettuneet funktionaaliset ryhmät ja negatiivinen varaus, joka on maaperän muuta orgaanista ainetta korkeampi (Liang ym. 2006, Cheng ym. 2008, Yuan ym. 2011, Manya 2012).

Lisäksi biohiililisyys voi muuttaa maaperän pH-arvoa, usein emäksiseen suuntaan. Tällöin biohiilen funktionaalisten ryhmien protonaatio ja deprotonaatio muuttavat biohiilen pinnan varausta ja siten hiilen sorptiokykyä (Qiu ym. 2009).

Maaperän pH-arvon muuttuessa biohiililisyksen seurauksena myös liukoisten torjunta-aineiden olomuoto (spesiaatio) saattaa muuttua (Sopena ym. 2012). Maaperän pH:n vaikutus sorptioon riippuu siis osaltaan torjunta-aineesta ja sen dissosiaatiovakioista (pKa) (Sheng ym. 2005). Martin ym. (2012) mukaan biohiilten erilaiset pH-arvot eivät aiheuttaneet eroja diuronin ja atratsiinin (pKa 1,7) sorptiossa, sillä niiden ei uskota reagoivan ympäristön pH-arvoon (Sheng ym. 2005). Kuitenkin Zheng ym. (2010) havaitsivat alhaisen pH:n lisäävän atratsiinin ja simatsiinin sorptiota jätteestä tuotettuun biohiileen. Hyvin happamassa (pH<5) liuoksessa atratsiini ja simatsiini esiintyvät kationeina, jolloin sähkökemiallinen vuorovaikutus ja sitoutuminen biohiilen negatiiviseen pintaan voimistuvat (Zheng ym. 2010).

Yuan ym. (2011) mukaan biohiilen emäksisyyden muodoissa on eroja, mikä vaikuttaa biohiilen pH-arvon ohella sen maaparannusvaikutuksiin esimerkiksi happamilla mailla. Matalissa lämpötiloissa pyrolysoitaessa orgaaniset anionit ovat keskeinen alkaliniteetin aiheuttaja, kun taas korkeissa lämpötiloissa, yli 500 °C, karbonaattien osuus alkaliniteetista kasvaa (Yuan ym. 2011). Tietyn pH-arvon taustalla on siis erilaisia kemiallisia rakenteita, mikä mahdollisesti vaikeuttaa tulkintaa biohiilen pH:n vaikutuksesta torjunta-aineiden adsorptioon.

2.4.3 Torjunta-aineiden ja ravinteiden sorptio biohiileen ajan kuluessa

Tuore ja erityisesti melko korkeassa lämpötilassa tuotettu biohiili on hydrofobista ja sen pinnalla on vain vähän polaarisia funktionaalisia ryhmiä. Biohiili on kuitenkin voimakkaassa geokemiallisessa vuorovaikutuksessa maaperän kanssa, jolloin sen ominaisuudet muuttuvat. Ajan kuluessa veden ja hapen vaikutuksesta biohiilen pinta hapettuu ja osittain hapettunutta orgaanista ainesta adsorpoituu hiilen pintaan, jolloin hiilen pinnalle muodostuu happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, kuten karboksyyli- ja fenoliryhmiä (Cheng ym. 2006). Maan kationinvaihtokapasiteetti kasvaa. Biohiili muuttuu hydrofiiliseksi materiaaliksi ja sen kyky adsoroida hydrofobisia orgaanisia yhdisteitä mahdollisesti heikentyy (Cheng ym. 2006, Liang ym. 2006, Cheng ym. 2008, Martin ym. 2012).

Vaikka pysyvyys on biohiilen keskeinen ominaisuus, hapettuminen on siis mahdollista (Cheng ym. 2006, Manya 2012). Vuosikymmenten kuluessa tapahtuvan hapettumisen nopeutta ja voimakkuutta ei kuitenkaan voida ennustaa, sillä esimerkiksi maaperän lämpötila, pH ja savipitoisuus vaikuttavat olennaisesti prosessiin (Cheng ym. 2008).

Myös maaperän liukoiset orgaaniset hiilyhdisteet, kuten humushapot, vaikuttavat biohiilen kykyyn sitoa torjunta-aineita (Pignatello ym. 2006, Zhang ym. 2010). Esimerkiksi Yu ym. (2011) mukaan asetamid -insektisidin sorptio biohiileen voimistuu ja hajoaminen biohiilen vaikutuksesta hidastuu eniten maaperässä, jossa orgaanista ainetta on alun perin vähän. Myös Zhang ym. (2010) havaitsivat, että biohiilen kyky sitoa PAH-yhdiste fenantreenia on sitä suurempi mitä alhaisempi maaperän orgaanisen hiilen (OC) pitoisuus on ennen hiililisäystä.

On mahdollista, että ajan kuluessa maaperän liukoinen orgaaninen aines (DOC) täyttää hiilen pinnan reaktiiviset kohdat ja toimii kilpailevana sitoutujana tai laskee hiilen pinnan pH:ta, jolloin esimerkiksi torjunta-aineiden adsorptio hiileen heikentyy (Yu ym. 2011). Vaikutusten ennustamista vaikeuttaa se, että liukoinen orgaaninen aines koostuu hyvin erikokoisista molekyyleistä, jolloin sorption estyminen riippuu myös torjunta-ainemolekyylien koosta (Pignatello ym. 2006, Cao ym. 2009, Qiu ym. 2009, Zhang ym. 2010).

Biohiilen torjunta-aineiden adsorptiokyvyn muuttumista maaperässä pitkällä aikavälillä on tutkittu melko vähän (Zhang ym. 2010, Cabrera ym.2011, Yu ym. 2011, Jones ym. 2011, Martin ym. 2012). Eräissä tutkimuksissa biohiilen kyvyn adsoroida torjunta-aineita, esimerkiksi diuronia, on havaittu heikentyvän ajan kuluessa (Martin ym. 2012). Esimerkiksi Zhang ym. (2010) mukaan biohiilen kyky sitoa PAH-yhdiste fenantreenia heikentyy sorptiokokeessa (batch equilibrium) laboratoriossa jo kuukauden inkubaation jälkeen. Toisaalta esimerkiksi Lehmann & Joseph (2009) mukaan on mahdollista, että runsaasti mineraaliainesta sisältävän biohiilen adsorptiokyky parantuu ajan kuluessa, kun tuhka huuhtoutuu pois hiilen pinnan mikrohuokosista. Jones ym. (2011) mukaan biohiilen kyky sitoa simansiinia puolestaan säilyy samanlaisena ajan kuluessa.

Selvää on, että torjunta-aineiden käyttömäärät on mitoitettava hiililisäyksen jälkeisinä vuosina siten, että otetaan huomioon biohiilen ajan kuluessa mahdollisesti muuttuva adsorptiokyky (Martin ym. 2012). Biohiilen sorptiokyvyn heikennettyä riittävästi esimerkiksi torjunta-aineen biosaatavuus ja tehokkuus saattavat palautua lähelle entisiä tasojaan.

Lyhyellä aikavälillä biohiilen kyky kasvattaa maaperän hedelmällisyyttä perustuu nimenomaan hiilen epäorgaanisen jakeen sisältämien ravinteiden suoriin vaikutuksiin (Manya 2012). Sen sijaan pitkällä aikavälillä maaperän kationinvaihtokyvyn kasvu ja hiilen pinnan

hapettuminen lisäävät epäsuorasti ravinteiden saatavuutta (Cheng ym. 2006, Manya 2012). Biohiilen O/C -suhde vaikuttaakin mahdollisesti merkittävästi hiilen maanparannusominaisuuksiin ja ravinteiden kierrätyskykyyn maaperässä (Rutherford ym. 2012). On myös otettava huomioon, että hiililisäyksen vaikutus satoon riippuu ravinneominaisuuksien ohella monista muista tekijöistä, kuten maalajista, hiililisäyksen määrästä ja viljelystä kasvista (Manya 2012).

2.4.4 Pyrolyysilämpötilan vaikutus sorptioon ja sorptiomekanismeihin

Monissa tutkimuksissa on havaittu pyrolyysilämpötilan noston lisänsen torjunta-aineiden adsorptiota biohiileen (Yu ym. 2010, Zhang ym. 2010, Zhang ym. 2011). Taustalla on useimmiten biohiilen tiettyjen fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien (kappaleet 2.2.3 ja 2.4.2) muuttuminen pyrolyysilämpötilan vaikutuksesta. Esimerkiksi Chun ym. (2004) havaitsivat lämpötilan vaikuttavan vehnän oljista tuotetun biohiilen pinnan ominaisuuksiin ja siten hiilen sorptiokykyyn. Tosin vaikka tutkimuksissa usein havaitaan suurehko ero matalassa (<350 ° C:ssa) ja korkeassa (>700° C:ssa) lämpötilassa tuotettujen biohiilten sorptiokyvyissä, suuria eroja hiilten fysikaalis-kemiallisissa ominaisuuksissa ei kuitenkaan aina löydy (Zhang ym. 2010).

Yu ym. (2010) mukaan pyrolyysilämpötilan nosto 450 °C:sta 850 °C:een lisää merkittävästi *Eucalyptus* spp. puuhakkeesta tuotetun biohiilen huokoisuutta ja pinta-alaa, mikä puolestaan lisää pyrimetaniilin sorptiota hiileen. Lämpötilan 850 °C biohiilessä on paljon tarpeeksi pieniä huokosia, joista pyrimetaniili ei desorptoidu (Yu ym. 2010). Toisaalta Zhun ym. (2004) ja Martin ym. (2012) mukaan erot eri lämpötiloissa ja eri raaka-aineista tuotettujen biohiilten sorptiokyvyssä eivät aiheudu eroista pinta-aloissa tai huokosten kokoja-kaumissa, vaan eroista pinnan ominaisuuksissa (kappale 2.2.3).

Matalassa lämpötilassa tuotetun hiilen pinnalla on yleensä runsaasti polaarisia funktionaalisia ryhmiä, jotka heikentävät hydrofobisten orgaanisten yhdisteiden sorptiota hiileen. Polaariset ryhmät vetävät puoleensa vesimolekyylejä (Wang ym. 2006), jolloin esimerkiksi hydrofobisen simatsiinin sorptio hiileen heikentyy. Myös Chun ym. (2004) mukaan ei-polaaristen hydrofobisten orgaanisten yhdisteiden adsorptio vesiliuoksesta biohiileen vähenee vesimolekyylien syrjäyttävän sitoutumisen vuoksi, jos hiilen pinnalla on funktionaalisia ryhmiä. Zhang ym. (2011) mukaan nimenomaan pyrolyysin biohiilen pinnalle tuotama hydrofobisuus parantaa hiilen sorptio-ominaisuuksia.

Biohiilen kykyä sitoa tehokkaasti orgaanisia hydrofobisia aineita ja vähentää aineiden desorptiota maaperästä tai sedimentistä on selitetty hyvin erilaisten mekanismien, kuten partikkelien sisäisen diffuusion, mikrohuokosiin kiinnittymisen ja aromaattisiin rakenteisiin jakautumisen, avulla (Yu ym. 2006, Sopena ym. 2012). Sitoutuminen voi tapahtua esimerkiksi kovalenttisen sitoutumisen, van der Waalsin voimien, ionisidoksen tai anionin-/kationinvaihdon myötä (Lehmann & Joseph 2009) sekä aromaattisilla yhdisteillä myös hydrofobisen vuorovaikutuksen (Wang ym. 2006), huokosia täyttävän mekanismin (pore-filling) (Chen ym. 2008) ja π - π elektronin luovuttaja-vastaanottaja (EDA) vuorovaikutuksen (Zhu ym. 2005) myötä.

Maaperän orgaaninen aine voidaan jakaa sorptiomekanismin perusteella kahteen tyyppiin. ”Pehmeä” amorfinen ei-hiiltynyt hiili absorptioi aineita jakautumismekanismilla (partitioning) lineaarisesti ilman kilpailua sitoutumispaikoista, kun taas ”kova” aromaattinen hiiltynyt hiili, kuten puuhiili (charcoal), adsorptioi epälineaaraisesti perustuen pääasiassa sitoutumiseen nanohuokosiin tai aromaattisiin pinta-rakenteisiin (Cornelissen ym. 2005, Chun ym. 2004, Chen ym. 2008, Zhang ym. 2011). Biohiilessä esiintyy vaihtelevia määriä sekä hiiltynyttä että ei-hiiltynyttä ainesta (Chun ym. 2004, Chen ym. 2008).

Toisin sanoen pyrolyysilämpötilasta riippuva hiiltymisaste vaikuttaa biohiilen sorptiomekanismeihin siten, että hiiltyneen aromaattisen hiilen osuus pääasiassa adsorptioi aineita epälineaaraisesti ja hiiltymättömän amorfisen hiilen osalta tapahtuu pääasiassa aineiden lineaarisesta jakautumisesta. Biohiilen hiiltymättömän ja hiiltyneen aineen osuudet siis vaikuttavat olennaisesti siihen, miten ja millä mekanismilla hiili sitoo orgaanisia aineita (Chun ym. 2004, Wang ym. 2006, Zhu ym. 2005, Chen ym. 2008, Cao ym. 2009, Zhang 2011). Verrattaessa eri lämpötiloissa tuotettuja ja eri sorptiokyvyn omaavia biohiiliä niiden aromaattisen hiilen osuudet saattavat NMR-spektrien mukaan kuitenkin olla samansuuruiset (Zhang ym. 2010).

Matalassa lämpötilassa, noin 200–600 °C:ssa, tuotetun hiilen orgaanisten aineiden sorptio tapahtuu sekä jakautumismekanismin (partitioning) että adsorption vaikutuksesta (Chun ym. 2004, Zhang ym. 2011). Esimerkiksi atratsiinin ja simatsiinin sorptio 450 °C:ssa pyrolysoituun biohiileen tapahtuu Zheng ym. (2010) mukaan edellä mainittujen adsorptio ja jakautumismekanismien vuorotellen (Chun ym. 2004).

Mahdollista on myös, että matalissa lämpötiloissa tuotetussa biohiilessä orgaanisten aineiden sorptio tapahtuu vain jakautumismekanismiin (partitioning) vaikutuksesta (Chen ym. 2008, Cao ym. 2009, Zhang ym. 2011). Esimerkiksi Cao ym. (2009) havaitsivat atratsiinin sitoutuvan paremmin 200 °C:ssa pyrolysoituun lantaperäiseen biohiileen kuin 350 °C:ssa pyrolysoituun hiileen. Ilmiö selittyi sillä, että atratsiinilla jakautumismekanismiin (partitioning) voimakkuus korreloi positiivisesti biohiilen hiilipitoisuuden kanssa. Cao ym. (2009) tutkimuksessa hiilipitoisuus oli suurempi 200 °C:ssa kuin 350 °C:ssa pyrolysoidussa hiilessä (31 ja 26 %). Lisäksi biohiilen alifaattinen fraktio on suurimmillaan 200 °C:ssa, mikä suosii jakautumismekanismeja (partitioning) (Chen ym. 2008).

Sen sijaan korkeassa lämpötilassa, keskimäärin yli 600 °C:ssa, tuotettu biohiili pääasiassa adsorpoi orgaanisia aineita. Simatsiinin biohiileen sorptiota tutkiessaan Zhang ym. (2011) havaitsivat Freudlich -mallin mukaisten simatsiinin adsorptioisotermien muuttuvan lineaarisesta epälineaariseksi pyrolyysilämpötilaa nostettaessa. Simatsiinin adsorptio ($\log K_{oc}$) biohiileen korreloi positiivisesti biohiilen aromaattisen hiilen osuuden kanssa, joka on suurimmillaan korkeissa pyrolyysilämpötiloissa (Zhang ym. 2011).

Aromaattisten aineiden adsorptio biohiileen tapahtuu pääasiassa π - π elektronin luovuttaja - vastaanottajavuorovaikutuksen (EDA) (Zhu ym. 2005), huokosia täyttävän mekanismin (Chen ym. 2008) ja hydrofobisen vuorovaikutuksen seurauksena (Wang ym. 2006). Esimerkiksi simatsiinin (π -elektronin luovuttajan) ja biohiilen aromaattisen hiilen (π -elektronin vastaanottaja) välinen sidos on sitä vahvempi mitä suurempi aromaattisen hiilen osuus biohiilessä on. Lisäksi korkeassa lämpötilassa tuotetun biohiilen suuri ominaispinta-ala ja huokoisuus suosivat huokosia täyttävää adsorptiomekanismeja (Zhang ym. 2011).

3 AINEISTO JA MENETELMÄT

3.1 Hidaspyro II -yhteishanke

Pro gradu -tutkimuksen aineisto kerättiin Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksen MTT, Teknologian tutkimuskeskuksen VTT ja Helsingin yliopiston Hidaspyro II -yhteishankkeen koejärjestelyn yhteydessä. Hidaspyro II:n kasvihuonekoe perustettiin MTT Jokioisiin elokuussa 2012 ja siinä tutkittiin kolmessa eri lämpötilassa pyrolysoidun biohiilen vaikutuksia retiisiin, ohran ja raiheinän kehitykseen ja biomassaan sekä maan tuottavuuteen.

Hidaspyro II -hankkeen koejärjestely kuvataan pääpiirteittäin kappaleessa 3.1, sillä tässä työssä käytettyjen koepottien aiemmat käsittelyt ja työvaiheet voivat vaikuttaa työssä saattuihin tuloksiin. Pro gradun kokeellinen osuus kuvataan kappaleissa 3.2 ja 3.3.

3.1.1 Pyrolyysi ja biohiilen käsittely

Biohiili valmistettiin VTT:n laboratoriossa koivusta käyttäen pilot-luokan hidaspyrolyysikoelaitteistoa. Kooreaktori oli suunniteltu hallituksi epäsuorasti uunissa lämmitettäväksi panosretortiksi. Hiillon loppulämpötilaa muuttamalla saatiin hiiltoasteeltaan kolme erilaista biohiiltä: matalan lämmön (300 °C), keskilämmön (375 °C) ja korkean lämmön (475 °C) hiiltä. Taulukossa 1 esitetään työssä käytettyjen biohiilten ominaisuuksia (saannot, kosteuspitoisuudet, tuhkapitoisuudet, haihtuvien aineiden osuudet, kiinteän hiilen osuudet, alkuainepitoisuuksia, lämpöarvot ja ominaispinta-alat).

Taulukko 1. Eri lämpötiloissa tuotettujen biohiilten ominaisuuksia. HIILI 1 tarkoittaa biohiiltä, jonka pyrolyysin loppulämpötila on 300 °C, HIILI 2 loppulämpötilan 375 °C biohiiltä ja HIILI 3 loppulämpötilan 475 °C biohiiltä (Fagnäs ym. 2013).

	HIILI 1	HIILI 2	HIILI 3
Saanto p-%	44,6	32,2	25,7
Kosteuspitoisuus p-%	0,2	0,5	0
Tuhkapitoisuus p-% (ka)	0,5	0,7	1
Haihtuvat aineet p-% (ka)	48	30	17,2
Kiinteä hiili p-% (ka)	51,5	69,3	81,8
C-pitoisuus p-% (ka)	71,6	80,3	88,5
H-pitoisuus p-% (ka)	4,9	3,9	3,1
N-pitoisuus p-% (ka)	0,2	0,3	0,3
O-pitoisuus p-% (ka)	23	15	7
S-pitoisuus p-% (ka)	0,01	0,01	0,01
Lämpöarvo HHV (MJ/kg)	27,2	30,1	33,1
Ominaispinta-ala m ² /g	2,2	6,4	43,5

3.1.2 Maaperän alkuperä, käsittelyt ja ominaisuudet

Kasvualustana käytettiin peltomaata, joka oli säkitetty syksyllä 2011 kasvukauden päätyttyä Jokioisten Rehtijärveltä (N 6751452 E 308033) MTT:n kivennäismaalohkon kyntökerroksesta (0 - 25 cm).

Maat säilytettiin muovisäkeissä viileässä varastossa (+10 °C). Säkeistä otettiin kahdeksan maanäytettä viljavuusanalyysiä (Taulukko 2) ja mekaanista maalajimäärittystä (Taulukko 3) varten. Koemaasta määritettiin myöhemmin myös kuiva-ainepitoisuus ja ominaispaino.

Maan huokoskoko määritettiin (Taulukko 4) Sandbox-menetelmällä (Eijkelkamp - Agresearch equipment 2013) MTT:n Piikkiön yksikössä.

Elokuussa 2012 kokeeseen tarvittavat 12 säkkiä maata seulottiin 2 mm karkeuteen. Samalla hienonnettiin mahdolliset maakokkareet sekä poistettiin roskat ja suuret lierot. Maata kostutettiin lisäämällä 500 ml vettä jokaiseen säkkiin. Maa siirrettiin muoviasiastioihin. Maa ja biohiili punnittiin erikseen jokaista koepottia varten, minkä jälkeen ne yhdistettiin ja sekoitettiin huolellisesti. Maata punnittiin 1320 g ja hiiltä 20 g tai 80 g.

Koemaat lannoitettiin Yara Combi 1 (14-11-25) -lannoitteella, josta valmistettiin 1,8-prosenttinen liuos (90 g/5 litraa vettä) Tavoitteena oli saada lannoitustaso 250 ml N / litra maata. Koepottien täytön yhteydessä 20.8.2012 suoritettiin ensimmäinen lannoitus, jolloin lannoitusliuosta lisättiin 25 ml/potti. Täytön jälkeen potit siirrettiin kasvihuoneeseen ja peitettiin muovilla.

Viljavuusanalyysissä (Taulukko 2) tutkittiin maaperän fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista vedenpidätyskyky, kokonaistyyppi (N %) ja kokonaishiili (C %) Leco CN-2000 -analyysointilaitteella, pH ja johtoluku maa-vesisuspensiosta (1:2,5) (Agricultural Research Centre 1986) sekä viljavuusravinteista kaliumin (K), kalsiumin (Ca), magnesiumin (Mg) ja fosforin (P) pitoisuudet happamalla ammoniumasetattiinliuoksella (HAc, viljavuusliuos) (Agricultural Research Centre 1986). Ca-, K- ja Mg -pitoisuudet määritettiin ICP-OES -analyysointilaitteella (Thermo Jarrel Ash IRIS Advantage) ja P-pitoisuus autoanalyysointilaitteella (Skalar SAN+++ system).

Taulukoissa 2–4 esitetään maanäytteistä otettujen keskeisten kemiallis-fysikaalisten mittausten tuloksia: viljavuusluvut, maalajiosuudet, kuiva-aineen, tuhkan ja orgaanisen aineen määrät. Sandbox-menetelmällä määritettiin koemaan huokostilavuudeksi 47 % (V/V), 10 cm vesitilaksi 43 % (V/V) ja 10 cm ilmatilaksi 3 % (V/V), 50 cm vesitilaksi 37 % (V/V) ja 50 cm ilmatilaksi 10 % (V/V) sekä kuivapainoksi 1388 kg/m³.

Taulukko 2. Kivennäismaan viljavuusanalyysin tulokset esitettyinä keskiarvoina (k) ja keskihajontoina (s) (n=8).

	Vedenpidätyskyky (g)	N % ilma-kuiva Leco	C % ilma-kuiva Leco	pH H ₂ O 1:2.5	Johtoluku 10 ⁻⁴ S/cm	Ca (mg/l) HAc	K (mg/l) HAc	Mg (mg/l) HAc	P (mg/l) HAc
k	11,12	0,06	2,14	6,0	0,68	1003,50	123,65	46,14	31,19
s	1,46	0,02	1,70	0,2	0,24	91,30	19,94	1,11	0,49

Taulukko 3. Kivennäismaanäytteiden maalajit prosentteina: esitettyinä keskiarvoina (ka) ja keskihajontoina (s) (n=8). Sa=savi, HHs=hieno hiesu, KHs=karkea hiesu, HHt=hieno hiehta, KHt=karkea hiehta, HHk=hieno hiekka, KHk=karkea hiekka, HSr=hieno sora ja KSr=karkea sora.

	Sa %	HHs %	KHs %	HHt %	KHt %	HHk %	KHk %	HSr %	KSr %
ka	7,3	2,2	3,1	8,5	55,3	22,2	1,5	0,0	0,0
s	0,4	0,3	0,1	0,2	1,3	0,9	0,7	0,0	0,0

Taulukko 4. Maan huokoskoon laskennassa käytetyt näytteiden kuiva-ainepitoisuudet (%), tuhkapitoisuudet (%) ja orgaanisen aineen osuudet (%) esitettyinä keskiarvoina (ka) ja keskihajontoina (s) (n=4).

	Kuiva-aine %	Tuhka %	Orgaaninen aine %
ka	85,12	94,39	5,61
s	0,28	2,20	2,20

3.1.3 Muhitus

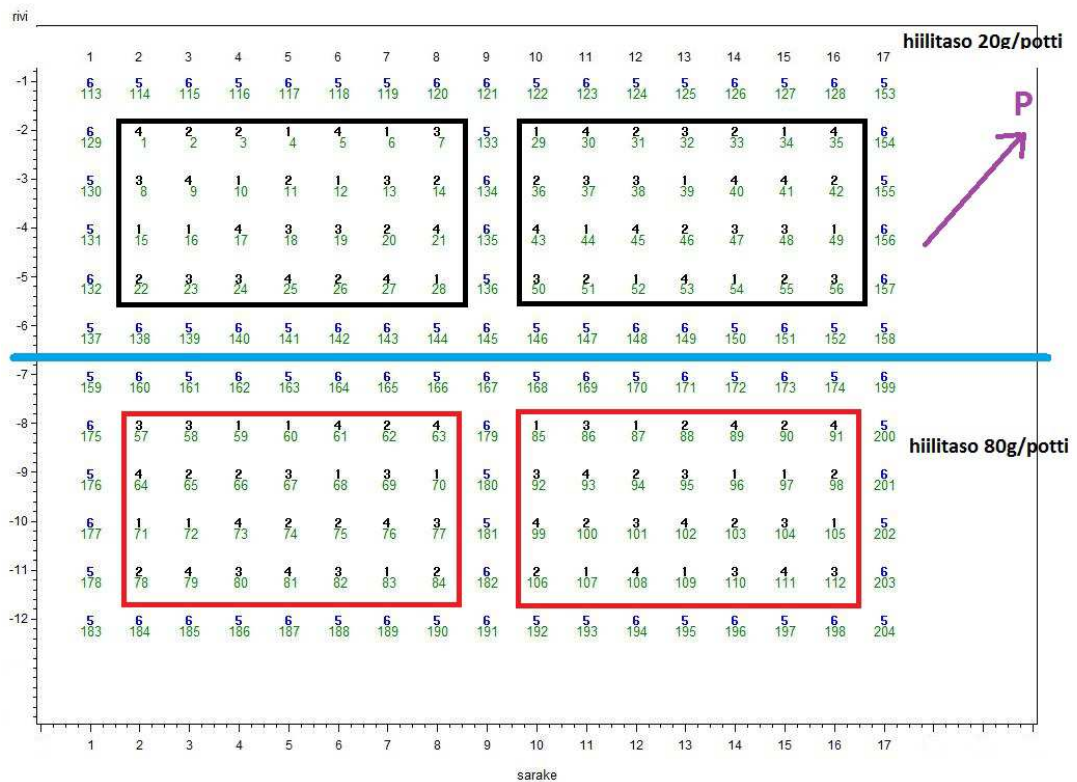
Kasvualustoja muhitettiin kasvihuoneessa kuukauden ajan kosteuden tasaamiseksi ja itävyyden varmistamiseksi. Tavoitteena oli tasata kaikkien hiiltä ja kivennäismaata sisältävien koepottien kosteus arvoon WC=30, jotta veden puute ei rajoittaisi kasvien kasvua. Johtoluku tasattiin arvoon Ms=0,5 typen puutteen ehkäisemiseksi. Kasvualustojen kosteutta, johtokykyä ja lämpötilaa seurattiin Grodan-mittareilla. Tarpeen vaatiessa kastelun määrää ja lannoiteluoksen (Yara Combi 1 (14-11-25)) annostelua muutettiin. Itävyydestit tehtiin lehtisalaatilla ja maahengitys mitattiin.

3.1.4 Koepottien valmistus ja koeasetelma

Muhitusvaiheen jälkeen kasvualustat sekoitettiin ja siirrettiin muovisiin 1,5 litran suuruisiin halkaisijaltaan 12,5 cm koeruukkuihin. Koeruukkujen pohjalle asetettiin harsot, joiden avulla estettiin maan huuhtoutuminen ruukusta ulos.

Kokeen seitsemän biohiilikäsittelyä olivat kontrolli (ei lainkaan biohiiltä), kaksi käsittelyä matalan lämpötilan hiilellä HIILI 300 °C (20tn/ha ja 80 tn/ha), kaksi käsittelyä keskilämpötilan hiilellä HIILI 375 °C (20tn/ha ja 80 tn/ha) ja kaksi käsittelyä korkean lämpötilan hiilellä HIILI 475 °C (20tn/ha ja 80 tn/ha). Yhteensä käsittelyjä oli siis seitsemän, joista jokaisesta oli 7 toistoa.

Kokeeseen valittiin kasvihuonekokeisiin hyvin soveltuva Row-column -koeasetelma, joka huomioi vaihtelua kahteen suuntaan ja pienentää koevirheen varianssia yleensä 10–60 %. Yksilöllisesti numeroidut koeruukut siirrettiin kasvihuoneeseen kahdelle pöydälle siten, että saman hiilitason ruukut laitettiin samalle pöydälle. Kummallakin pöydällä koeruukut jaettiin lisäksi kahteen ryhmään, joita hyödynnettiin eri tavoin kokeen eri vaiheissa. Jokaisessa neljästä ryhmästä oli 28 pottia: seitsemän toistoa kutakin käsittelyä sekä seitsemän kontrollia. Koepotit asetettiin satunnaiseen järjestykseen. (Kuva 3).



Kuva 3. Hidaspyro II -hankkeen koeasetelma kasvihuoneessa. Koepotit on numeroitu yksilöllisesti (vihreät luvut). Lisäksi varsinaiset koepotit numeroitu seuraavin koodein: 1=ei hiiltä, 2= 300 °C:ssa tuotettu VTT:n biohiili, 3= 375 °C:ssa tuotettu VTT:n biohiili, 3= 475 °C:ssa tuotettu VTT:n biohiili sekä suojapurkit koodein: 5=ei hiiltä ja 6=Biolanin tuottama biohiili.

Pöydän reunoja kiertämään ja ryhmien väliin sijoitettiin rivi suojapurkkeja suojaamaan varsinaisen kokeen potteja mahdolliselta reunavaikutukselta. Joka toisessa suojapurkissa ei ollut maaperään sekoitettuna lainkaan hiiltä, joka toisessa oli varsinaisen kokeen hiilimäärää vastaava määrä Biolanin tuottamaa biohiiltä (pöydässä 1 20 g/ruukku ja pöydässä 2 80 g/ruukku), joka oli seulottu alle 2 mm karkeuteen.

3.1.5 Koeolosuhteet

Koemaiden lannoitustaso 250 ml N / litra maata pyrittiin säilyttämään lannoittamalla Yara Combi 1 (14-11-25) lannoitteella seuraavasti:

1. lannoitus (20.8.2012) 25 ml/ruukku
2. lannoitus (12.9.2012) 50 ml/ruukku
3. lannoitus (20.9.) 50 ml/ruukku, myös koepotit ja suoja-potit
4. lannoitus (5.11.) 50 ml/ruukku
5. lannoitus (5.1.2013) 50 ml/ruukku

Kasvihuoneen lämpötila säädettiin päiviksi (klo 6 - 22) 20 °C:een ja öiksi 14 °C:een suurimman osan kokeesta ajaksi. Kastelu hoidettiin pääasiassa kastelumaton ja tihkukastelu-järjestelmän avulla siten, että matto pidettiin jatkuvasti kosteana ja tihkuletkut ohjelmoitiin annostelevaan päivittäin 2 x 10 ml vettä jokaiseen ruukkuun. Valot pidettiin päällä päiväl-lä klo 6–22. Valaistukseen käytettiin natriumkorkeapainelamppuja (Lucalox TM PSL 400 W), joita oli 15 kpl pinta-alaltaan 36 m² kasvihuoneessa.

Kasvualustojen kosteuspitoisuutta, johtokykyä ja lämpötilaa seurattiin Grodan-mittareilla. Tavoitetaso maankosteuspitoisuudelle oli WC=30 ja johtokyvyille Ms=0,5.

3.1.6 Retiisi-, ohra- ja raiheinäkoevaiheet

Retiisi-, ohra- ja raiheinäkokeiden tavoitteena oli tutkia, poikkeavatko eri lämpötiloissa tuotettujen biohiilten vaikutukset toisistaan ja toisaalta, millaisia eroja havaitaan eri hiili-määrät sisältävien ja hiilettömien purkkien välillä. Tarkasteltavina muuttujina olivat vaiku-tukset itämiseen, kuivuusstressin sietoon, biomassaan, maankosteuden säilymiseen, maan johtokykyyn ja lämpötilaan.

Syyskuun lopussa kylvettiin retiisit, 10 siementä jokaiseen koeruukkuun. Lokakuussa re-tiisikokeen aikana tehtiin kuivuusstressikoe, jonka jälkeen mitattiin yhteyttämistä ja ilma-rakojen toimintaa. Lokakuun lopussa retiisit poistettiin juurineen, mitattiin tuorepainot sekä otettiin maanäytteet sukkulamatojen ja mikrobihengityksen määrittämistä varten. Maat muokattiin ja annettiin lannoitusliuosta 50 ml jokaiseen koeruukkuun.

Marraskuun alussa siirryttiin ohrakoevaiheeseen, jonka aikana tehtiin mittauksia ja näytteenottoja retiisikoevaihetta vastaavasti. Joulukuussa ohrakoe päätettiin ja kasvustot leikattiin. Juuret jätettiin maahan hajoamaan. Joulukuun lopussa kasvualustat jätettiin talvettu-
maan 10 °C:een.

Tammikuun puolivälissä aloitettiin uusi kasvukausi muokkaamalla kasvualustat ja lisäämällä 50 ml lannoiteliuosta jokaiseen koeruukkuun, minkä jälkeen lisälannoitusta ei enää annettu. Raiheinä kylvettiin. Helmi-maaliskuun aikana mitattiin raiheinien biomassaa niittämällä kasvusto kuuteen kertaan. Koevaiheen lopuksi maaliskuun lopussa otettiin mikrobihengitys- ja sukkulamatonäytteet. Raiheinäkokeessa selvitettiin biohiilen pitkäaikaisvaikutuksia, ravinnetilanteen muuttumista lisälannoituksen loppumisen jälkeen sekä biohiilen kykyä luovuttaa vettä kasveille päältä kastelun loppumisen jälkeen.

3.2 Glyfosaatin huuhtoutumiskoe

Tämän työn kokeellinen osuus aloitettiin 16.4.13 ruiskuttamalla koepotit numerot 29–56 ja 85–112 glyfosaatilla. Ruiskutettavat koepotit sekä näitä potteja ympäröivät suojaruukut siirrettiin ulos alkuperäisen järjestyksen (kuva 3) mukaisesti kahdelle vierekkäiselle matalle puutasolle. Tihkukasteluletkujen multaan jättämät reiät tukittiin 1,5 ml Eppendorfputkilla, koska reikien toimiminen ylimääräisinä veden virtauskanavina haluttiin estää.

Keskimääräinen glyfosaattiannos ruukku kohden saatiin vaihtamalla suojaruukuista joka kolmannen tai neljännen paikalle tyhjä ruukku, jonka päälle asetettiin ruukun halkaisijan kokoinen suodatinpaperi (100 Rundfilter, Ø 12,5 cm). Yhteensä suodatinpaperillisia ruukkuja oli 16. Ennen käsittelyä suodatinpaperit numeroitiin. Vastaavasti numeroidut minigrip-pussit taarattiin, minkä jälkeen suodatinpaperit punnittiin pusseissa (vaaka Sartorius Type 1474). Suodatinpapereita käsiteltiin pinseteillä ja ne siirrettiin minigrip-pusseista suoraan ruukkuihin.

Ruiskutettava glyfosaatti laimennettiin GLP-käytännön mukaisesti Glyfonova Bio (tehoainetta 360 g/l) -valmisteesta siten, että litraan tislattua vettä sekoitettiin 15 ml valmistetta. Laimennos tehtiin noudattaen glyfosaatin tyyppillistä annostusta, jossa hehtaarille ruiskutetaan 3 litraa glyfosaattia tehoaineena sekoitettuna 200 litraan nestettä. Muoviastian punnittiin (vaaka: Mettler PC8000) valmiiksi 1000 g vettä. Glyfosaattivalmistetta pipetoitiin 15 ml toiseen muoviastiaan. Glyfosaatti ja osa vedestä sekoitettiin ja kaadettiin torjunta-

aineruiskun painesäiliöön. Lopun veden avulla huuhdottiin mahdolliset glyfosaattijäämät muoviasiasta painesäiliöön, joka suljettiin.

Ruiskutus toteutettiin akkreditoidulla MTT:n kenttä- ja astiakokeissa käytetyllä menetelmällä. Ruiskuna käytettiin kaksi metriä leveää kolmen suuttimen KSU -koeruuturuiskua. Ilmanpaineeksi asetettiin 2,1 baaria. Ruiskutus tehtiin 50 cm korkeudelta ruukkujen pintoihin nähden siten, että ruiskuttajat kävelivät ruiskua ruukkujen yli kantaen viiden metrin matkan ajassa 5,21 s. Ruiskutettava ala oli yhteensä 10 m². Ruiskutuksen aikana sää oli pilvinen (7/8) ja tuuli noin 4 m/s. Lämpötila oli 4,5 °C, ilmanpaine 1020 hPA ja ilmankosteus 90 %.

Ruiskutuksen jälkeen suojaruukkujen päällä olleet suodatinpaperit punnittiin ja pakastettiin minigrip-pusseissa. Imeytyneen glyfosaatin määrä saatiin ennen ja jälkeen käsittelyn punnittujen suodatinpapereiden erotuksesta. Suodatinpapereihin imeytyneen nesteen perusteella laskettiin keskimääräiseksi ruiskutusannokseksi pinta-alaltaan 0,01227185 m² ruukku kohden 0,11 g, mikä vastaa 86 kg/ha (8,6 g/m²) glyfosaattiliuosta.

Koepotit siirrettiin takaisin kasvihuoneeseen omille paikoilleen. Tihkukasteluletkuja ei asetettu paikoilleen, eikä grodan-mittauksia tehty, sillä ruukkujen liiallista kostumista, ylimääräisten virtauskanavien syntymistä ja glyfosaatin voimakasta huuhtoutumista haluttiin välttää. Sen sijaan ruukkujen kosteuspitoisuutta arvioitiin silmämääräisesti pyrkien säilyttämään kosteus ennallaan ruiskutuksen jälkeiseen tilaan verrattuna. Kasvatusvalot otettiin pois päältä 22.4. Samalla päivälämpötila alennettiin 17 °C:een ja yölämpötila pidettiin 15 °C:ssa.

Neljän viikon kuluttua (15.5.13) glyfosaatilla ruiskutetuille koepoteille (Kuva 4B) tehtiin käsin huuhtelu, jonka yhteydessä otettiin talteen suodosvesinäytteet. Huuhtelu ja näytteenotto tehtiin Marleena Hagnerin väitöskirjaan liittyvän vuonna 2010 tehdyn kokeen mukaisesti (Hagner 2013). Glyfosaattikäsiteltyjen ruukkujen lisäksi huuhteluun otettiin kontrollimaiksi mukaan kaksi biohiiletöntä maata sisältävää ruukku (numerot 71 ja 72) ja korkeimmassa lämpötilassa tuotettua biohiiltä sisältävä koeruukku numero 73.

Ruukut punnittiin ennen huuhtelua (vaaka Mettler PM6000). Huuhtelun ajaksi jokaisen ruukun päälle laitettiin toinen ruukku, josta oli leikattu pohjapuoli pois. Lisäksi ruukun pinnalle asetettiin ruukun halkaisijan kokoon leikattu 15 mm paksuinen kostea akryylisuodatinvanupala (F-suodin, EU 3), joka oli pesty kuumalla vedellä. Halkaistujen ruukku-

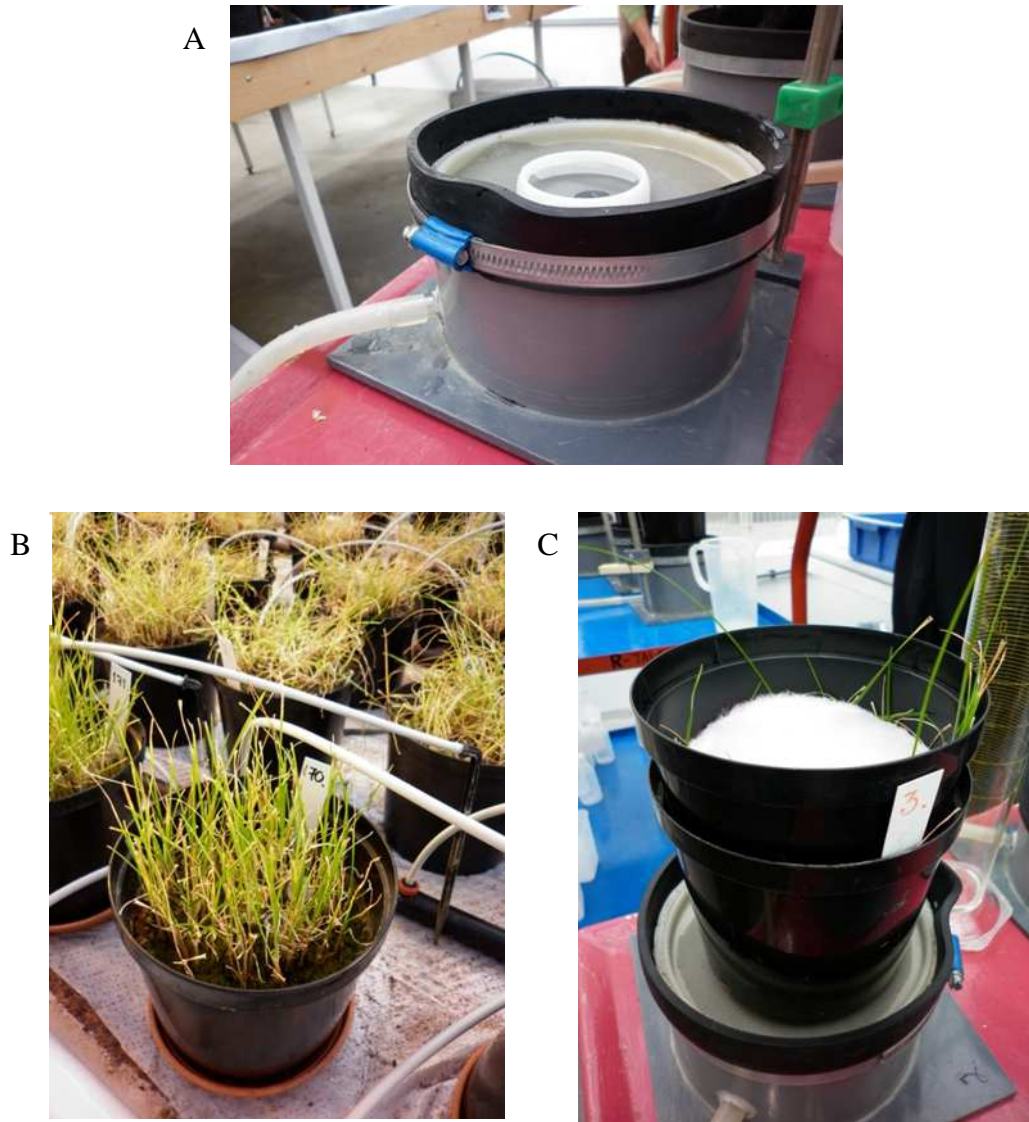
jen ja vaahtomuovien tarkoituksena oli estää huuhteluveden valuminen pois koeruukuista sekä tasoittaa huuhteluveden kulkeutumista maan läpi (Kuva 4C).

Huuhtelu tehtiin sadesimuloinnissa käytettyjen uuttolustojen (Kuva 4A) avulla. Suodosvesi johdettiin ruukkujen alustoilta muoviletkuilla yksilöllisesti numeroituihin minigrip-pusseihin. Uuttolustojen päälle oli asetettu hyönteisverkot estämään suurten partikkeleiden joutuminen keräysletkuun. Uuttolustoja oli käytettävissä 13 kappaletta, joten uutto tehtiin vaiheittain useassa erässä. Uuttolustat ja letkut huuhdeltiin vesijohtovedellä aina ennen uuden ruukun huuhtelun aloittamista. Huuhteluvetenä käytettiin kannellisessa saavissa yön yli seissyttä vesijohtovettä, jonka lämpötila oli 18,1–20,6 °C.

Koeruukuille annettiin alkukostutus 100 ml /ruukku juuri ennen varsinaista huuhtelua. Tarkoituksena oli kastella hieman kuivat ruukut likimain vedenpidätyskykyrajaan saakka, jolloin suodosveden saanti helpottuisi. Varsinainen huuhtelu tehtiin annostelemalla vähintään 500 ml vettä jokaiseen ruukkuun kippling-pipeteillä sekä mittalaseilla ja -kannuilla. Huuhtelun aloitus- ja päättymisajat kirjattiin ruukkukohtaisesti. Myös huuhtelun mahdolliset ongelmat kirjattiin: Ruukusta numero 100 pääsi valumaan suodosvettä hieman lattialle. Ruukku 85 jouduttiin jättämään pois huuhtelusta, sillä siitä oli otettu vahingossa maaperänäyte toista koetta varten. Kesken ruukun 96 huuhtelua uuttosuppilo tukkeutui, jolloin suodosvettä pääsi valumaan hieman pöydälle.

Suodosvettä tarvittiin talteen vähintään 500 ml, minkä vuoksi kaikkiin ruukkuihin jouduttiin lisäämään yli 500 ml huuhteluvettä (500 ml–850 ml). Lisäykset suoritettiin vähitellen ja välillä saatu vesimäärä punniten siten, että saatiin haluttu määrä suodosvettä. Veden annostelu tehtiin vähitellen niin, että huuhtoutumisaika pyrittiin pitämään jokaisen ruukun osalta vähintään yhden tunnin mittaisena (min. 31 min, max. 2 h 18 min, ka 1 h 26 min).

Jokaisen ruukun huuhtelun jälkeen suodosveden määrä ja ruukun paino punnittiin (vaaka Mettler PM6000). Muutamista ruukuista saatiin suodosvettä yli 500 ml, jolloin ylijäämä vesi punnittiin ja heitettiin pois. Punnituksen jälkeen jokaisen ruukun suodosvesinäytteet ravisteltiin käsin ja kaadettiin kahteen 300 ml pakastuspulloon. Näytteitä vietiin isompi erä kerralla muutaman tunnin välein viileään tilaan, sillä huuhtelu lämpimässä kasvihuoneessa kesti koko päivän. Illalla suodosvesinäytteet ja ruukut maaperineen vietiin pakastimeen.



Kuva 4. A: Koemaiden suodosvesinäytteiden keräyksessä käytetty uuttoalusta. B: Koe-ruukkuja kasvihuoneen pöydällä neljä viikkoa glyfosaattiruiskutuksen jälkeen, juuri ennen vesinäytteiden keräystä. C: Uuttoalustan päälle asetettu koeruukku, jonka päällä akrylisuodatinvanupala ja toisesta ruukusta leikattu yläreuna, tarkoituksena tasoittaa huuhteluveden kulkeutumista ja estää huuhteluveden valuminen pois koeruukusta.

Laboratorioanalyysit

Pro gradu työtä varten vesinäytteet kerättiin korkeamman biohiilitason (80 tn/ha) ruukuis-
ta. Vesinäytteistä analysoitiin glyfosaatin ja glyfosaatin pähajoamistuotteen AMPA:n pi-
toisuudet sekä kiintoainepitoisuudet 26.2.2014 MTT:n toimesta (Spann ym. 1994, Sancho
ym. 1996, Hanke ym. 2008, Ibanez ym. 2005 ja Ibanez ym. 2006)

Pakastetut vesinäytteet sulatettiin kokonaan ja sekoitettiin huolella. Esikäsitely aloitettiin mittaamalla jokaisesta näytteestä 200 ml alanäyte polypropeenillä (PP) mittalasilla. Näyte jaettiin sentrifuugiputkiin (50 ml, PP), joihin lisättiin takaisinsaantostandardina glufosi-naatti-ammoniumia. Näytettä sentrifugoitiin (Heraeus Multifuge 4KR) 15 minuutin ajan kierrosnopeudella 3500 x g mahdollisen kiintoaineksen erottamiseksi. Supernatantti konsentroidiin tunnettuun tilavuuteen (10 ml) pyöröhaihduttajalla 60 °C:ssa.

Näytteiden ja kalibraatiostandardien valmistaminen mittaukseen valmistamalla standardeista kalibraatiolaimennukset näyteuutteella, jossa ei esiinny tutkittavia yhdisteitä. Kalibraatiostandardeista ja näytteistä valmistettiin FMOC -johdannaiset 9-fluorenyylimetyylikloroformiaatin (FMOC-Cl) avulla pH 9:ssä. Standardeihin ja näytteisiin lisättiin sisäiset standardit, ¹³C₂,¹⁵N -glyfosaatti ja ¹³C,¹⁵N -AMPA, juuri ennen FMOC-Cl lisäystä. Standardeja ja näytteitä inkuboitiin 30 minuutin ajan huoneenlämmössä. FMOC -ylimäärä pestiin pois dikloorimetaanilla. Faasien erottumista parannettiin sentrifugoimalla näytteitä 10 minuutin ajan kierrosnopeudella 3000 x g. Ylempi vesifaasi suodatettiin (0.2 GHP suodatin) näytepulloon.

Glyfosaatti ja AMPA tunnistettiin ja kvantitoitiin vesinäytteistä korkean erotuskyvyn nestekromatografia-massaspektrometritekniikalla (UHPLC-MS-MS) (Waters: Acquity UPLC-XEVO TQ MS) sisäisen standardin menetelmää ja MRM-detektointitekniikkaa (Multiple reaction monitoring) hyödyntäen. Taulukossa 5 esitetään ajo-olosuhteet.

Kalibraatiosuora mitattiin näyteajon alussa ja lopussa laimeammasta väkevämpään (0,5 ng/ml – 1000 ng/ml). Nollanäyte mitattiin ennen ja jälkeen kalibraatiosuoran mittausta. Kontrollistandardi 50 ng/ml mitattiin ennen ja jälkeen näyteajoja sekä 8-10 injektion jälkeen. Näytteet mitattiin sarjassa kolmesti. Osa näytteistä jouduttiin laimentamaan glyfosaattianalyyseja varten, sillä korkein kalibraatiostandardi (1000 ng/ml) ylittyi. Glyfosaa-tin pitoisuus analysoitiin muutamista kontrollikäsitellyn (EI HIILTÄ) näytteistä (koepotti-numerot 87, 96, 107 ja 109) laimentamalla näytteet näyteuutteella 1/1. Myös HIILI 3 -käsitellyn koepotin numero 91 (Kuva 3) näyte laimennettiin 1/1. Laimennetut näytteet derivoitiin ja mitattiin uudestaan. Saatuja laimennuskertoimia käytettiin muiden liian korkeiden glyfosaattipitoisuuksien laskemiseen.

Laboratorioanalyyseissä määritettyjen glyfosaatti- ja AMPA -pitoisuuksien (ug/l) ja suodosvesitilavuuksien avulla laskettiin näytekohtaiset kokonaishuuhtoumat (ug/näyte).

Taulukko 5. Korkean erotuskyvyn nestekromatografia-massaspektrometrin (UHPLC-MS-MS) (Waters: Acquity UPLC-XEVO TQ MS) ajo-olosuhteet ja virityasetukset glyfosaatin ja AMPA:n tunnistuksessa ja kvantitoinnissa.

UPLC-olosuhteet

Esikolonne:	Waters VanGuard esikolonne BEH C18 (1.7 µm)
Analyttinen kolonne:	UPLC BEH C18 (1.7 µm) 2,1 x 100 mm
Kolonneuunin lämpötila:	40 °C
Näytetarjottimen lämpötila	10 °C
Ajoliuos A:	5 mM ammoniumasetaatti vedessä, jossa 2,5 % metanolia, pH 9
Ajoliuos B:	5 mM ammoniumasetaatti metanolissa, pH 8
UPLC-virtaus:	0,3 ml/min
Gradientti-ajo:	12 minuuttia, ajoliuosten suhde alussa 95 % A, 5 % B
Injektio-tilavuus:	5 µl

MS-MS- virityasetukset

Ionisointitekniikka:	sähkösumu, positiivinen (ESI+)
Kapillaarijännite:	3,0 kV
Kartiojännite (cone):	19 V
Haihdutuskaasu:	typpi, virtaus 1000 l/h
Haihdutuslämpötila:	600 °C
Cone flow:	30 l/h
Törmäytyskaasu:	Argon, 0,15 ml/min

Kiintoainepitoisuuksien määrittäminen aloitettiin punnitsemalla (Mettler AE 160) merkityt näytteet tyhjinä. Näytteet sentrifugoitiin (Heraeus Multifuge 4KR), minkä jälkeen supernatantti siirrettiin haihdutuskolviin. Kiintoaineksen sisältävä putki kuivattiin lämpökaapissa (Memmert 0402) alle 40 °C:ssa, jäähdytettiin ja punnittiin uudestaan. Kiintoaineksen määrä (mg) saatiin vähentämällä punnituslukuja tyhjien putkien painot.

Pienin kiintoaineksen määrä, joka voitiin luotettavasti punnita, oli 2,3 mg/200 ml, minkä vuoksi muutamien näytteiden kiintoainepitoisuutta ei voitu määrittää ja ne jätettiin tilastollisista analyyseistä pois. HIILI 1 -käsittelyn koepottinumeroiden 90 ja 98, HIILI 2 -käsittelyn numeron 86 sekä HIILI 3 -käsittelyn koenumeroiden 93 ja 99 näytteet jouduttiin jättämään kiintoainetarkastelusta pois (Kuva 3).

3.3 Ravinteiden huuhtoutumiskoe

3.3.1 Maa- ja vesinäytteenotto

Vesiliukoisen fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$), vesiliukoisen nitraattitypen ($\text{NO}_3\text{-N}$) ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) pitoisuuksien määrittämistä varten otettiin maa- ja vesinäytteet koepotteista 1–28 ja 57–84 (Kuva 3).

Maanäytteet otettiin 18. ja 19.7.2013 hienontamalla koepottien numerot 1–28 ja 57–84 maat vasaralla sekä seulomalla maat 2 mm karkeuteen. Maata punnittiin (Mettler PC4400) jokaisesta koepotista pahvisiin maanäyterasioihin 200 grammaa. Maa oli valmiiksi kuivaa, sillä koepotteja oli säilytetty $+2\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kuivana avonaisissa poteissa 15.5.2013 lähtien. Maanäytteet siirrettiin säilytykseen viileään tilaan noin $10\text{ }^\circ\text{C}$:een.

Vesinäytteitä varten maata punnittiin (Mettler PC4400) jokaisesta koepotista 200 grammaa. Koepotit 1–28 käsiteltiin 19.7.2013 ja koepotit 57–84 23.7.2013. Maat siirrettiin muovisiin korkillisiin vesinäytepulloihin, joihin lisättiin 400 ml vuorokauden seissyttä $21\text{ }^\circ\text{C}$ vesijohtovettä. Kontrollina käytettiin vesijohtovettä, josta otettiin yhteensä 8 kpl 500 ml:n näytettä. Näytteitä uutettiin ruiskussa 2 tuntia. Lopuksi näytteet suodatettiin muovipulloihin suodatinpaperia (Tervakoski, tesorb TK425, 80 g/m^2) ja muovisuppiloita käyttäen. Suodatus tehtiin lisäämällä näytteitä suppiloihin noin 50 ml kerrallaan 4 tunnin ajan. Tavoitteena oli saada uuttoliuosta vähintään 250 ml jokaisesta näytteestä. Näytteet 1–28 jätettiin valumaan yön yli 12 tunniksi, minkä jälkeen ne siirrettiin kylmään tilaan ($7\text{--}8\text{ }^\circ\text{C}$:een) neljäksi vuorokaudeksi. Näytteet 57–84 siirrettiin 4 tunnin uuton jälkeen kylmään tilaan ($7\text{--}8\text{ }^\circ\text{C}$:een) 12 tunniksi, minkä jälkeen ne vietiin pakastimeen. Kaikki vesinäytteet pakastettiin 24.7.2013.

3.3.2 Fosforin huuhtoutumiskoe

Vesinäytteenotto uusittiin 2.10.2013, sillä 19. ja 23.7 otetuissa näytteissä fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$), ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) pitoisuudet olivat huomattavan korkeita, eikä niissä havaittu biohiilen aiheuttamaa vaihtelua. Käytetty uutomenetelmä ei soveltunut biohiilen ravinteiden pidätyskyvyn mittaamiseen, vaan paremmin maaperän sisältämän fosfaattifosforin pitoisuuksien mittaamiseen

Tyhjät muoviset 300 ml näytteenottopullot ja akryylisuodatinvanupalat (F-suodin, EU 3) punnittiin (vaaka Sartorius AG LP 62008). Suodatinpaperit (Tervakoski, tesorb TK425, 80

g/m²) asetettiin suppiloihin ja kasteltiin varovasti vesijohtovedellä. Näytteiksi valittiin 19. ja 23.7 otetuista 200 g maaperänäytteistä korkeamman hiilitason (80g/potti) näytteet: numerot 57–84 (Kuva 3), jotta biohiilen mahdollinen vaikutus ravinteiden pidättymiseen tulisi selvästi esille. Maat punnittiin (vaaka Sartorius AG LP 62008) ja kaadettiin muovisuppiloihin. Päälle asetettiin suodatinvanupalat tasaamaan huuhteluveden valumista maan läpi (Kuva 5).

Uuttovetenä käytettiin 19 °C vesijohtovettä. Uuton aloitus- ja lopetusajat sekä veden lisäysten ajankohdat kirjattiin näytekohtaisesti. Tavoitteina oli saada vähintään 250 ml näytettä jokaisesta uuttosuppilosta sekä uuttaa maiden läpi sama vesimäärä.

Taustapitoisuuksien määrittämiseksi otettiin kaksi kappaletta kontrollinäytteitä valuttamalla vesijohtovesi suppiloista, joihin oli asetettu suodatinpaperi ja siivilä ilman maata.

Lopuksi suodatinvanupaloista puristettiin vedet suppiloihin, minkä jälkeen vanupalat punnittiin ja laskettiin niihin jääneen veden paino. Märkien maiden ja suodattimen yhteispainot mitattiin ja näytepullot punnittiin. Tulosten avulla laskettiin maahan pidättyneen veden ja vesinäytteiden painot.



Kuva 5. Biohiilen kykyä pidättää fosforia selvitettiin uuttamalla maanäytteitä suppiloissa. Uuttovesi annosteltiin kippling-pipetillä. Maanäytteiden päälle asetettuja suodatinmattopaloja (F-suodin EU 3) käytettiin tasaamaan veden valumista maan läpi. (Kuva: Sanna Hallman)

Laboratorioanalyysit

Fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) ja heinäkuussa otetuista näytteistä myös vesiliukoisen nitraattityypen ($\text{NO}_3\text{-N}$) pitoisuudet määritettiin vesinäytteistä ravinneanalyysaattorilla (Lachat QuickChem 8000 Flow Injection Analysis) spektrofotometrisesti. Fosfaattifosforin analysoinnissa käytettiin QuickChem Method 10-115-01-1-Q -menetelmäohjetta, joka perustuu standardiin SFS 3025. Orgaaninen kokonaishiili (TOC) määritettiin TOC-analyysaattorilla (Total Organic Carbon Analyzer TOC-V CSH). MTT:n laboratoriossa Jokioisissa analysoitiin 2.10 otetut näytteet ja Helsingin yliopiston Lahden yksikössä 19. ja 23.7 otetut näytteet.

Laboratorioanalyyseissä määritettyjen TOC (mg/l) ja $\text{PO}_4\text{-P}$ (ug/l) -pitoisuuksien ja uutossa läpivaluneiden vesitilavuuksien avulla laskettiin näytekohtaiset kokonaishuuhtoumat (mg TOC ja ug $\text{PO}_4\text{-P}$).

3.4 Tilastollinen analyysi

Tilastollinen analyysi suoritettiin SPSS 20 -ohjelmistolla (IBM). Varianssianalyysin (ANOVA; univariate analysis of variance) oletusten voimassa olo tarkistettiin testaamalla muuttujien normaalijakautuneisuus ja varianssien yhtäsuuruus ryhmäkohtaisesti. Riippumattoman muuttujan tasoja (neljää biohiilikäsittelyä) verrattiin keskenään varianssianalyysillä ja monivertailulla (Tukey HSD) tai Kruskal-Wallis H-testillä (parametrittomalla varianssianalyysillä). Biohiilettömien positiivisten kontrollinäytteiden ja biohiilellisten näytteiden eroja verrattiin myös parametrittomalla Mann-Whitney U -testillä.

Biohiilen ominaispinta-alan sekä glyfosaatin, AMPA:n, fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) huuhtoumien välisiä korrelaatioita mitattiin Spearmanin korrelaatioanalyysillä. Kiintoaineksen ja glyfosaatin/AMPA:n huuhtoumien välistä korrelaatiota puolestaan tutkittiin Pearsonin korrelaatioanalyysillä ja $\text{PO}_4\text{-P}$ ja TOC -huuhtoumien välistä korrelaatiota Spearmanin korrelaatioanalyysin avulla.

Tilastollisen merkitsevyyden raja oli biohiilikäsittelyjen välisiä eroja ja erilaisia korrelaatioita testattaessa 0,05 ($\alpha = 0,05$).

4 TULOKSET

Glyfosaatin, aminometyylifosfonihapon (AMPA), fosfaattifosforin (PO₄-P) ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) huuhtoutumiskokeiden tulokset biohiilikäsittelykohtaisina keskiarvoina ja keskihajontoina esitetään taulukossa 6. Viiksilaatikkokuvaajat biohiilikäsittelyttään eriteltyinä esitetään kuvissa 6 - 9.

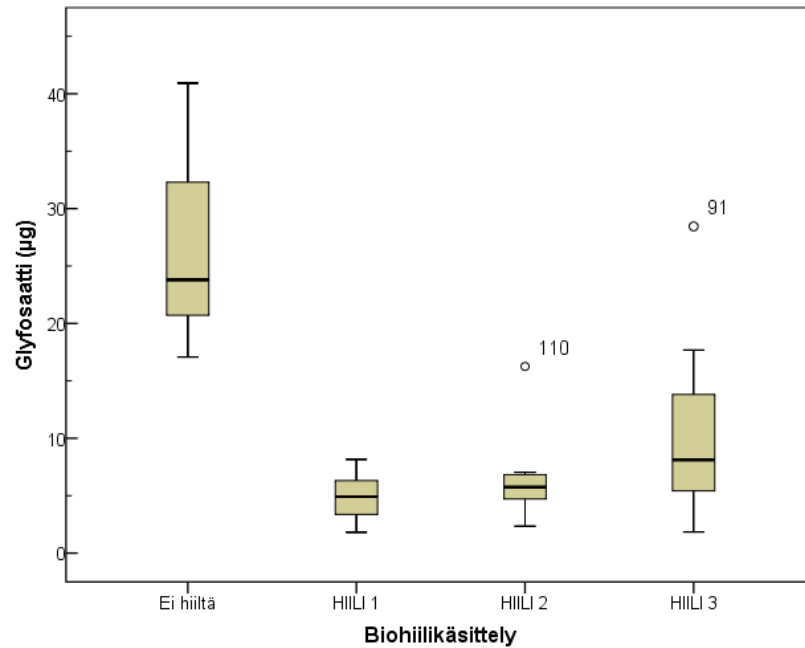
Taulukko 6. Glyfosaatin (GLYF), aminometyylifosfonihapon (AMPA) ja kiintoaineen sekä fosforin (PO₄-P) ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) näytekohtaisten kokonaishuuhtoumien (µg tai mg) keskiarvot (*ka*) ja keskihajonnat (*s*) (n=6 tai 7) biohiilikäsittelykohtaisesti. HIILI 1: biohiili tuotettu 300 °C:ssa, HIILI 2: 375 °C:ssa ja HIILI 3: 475 °C:ssa. Biohiiltä lisätty koemaihin 80 tn/ha vastaava määrä.

Käsittely	GLYF (µg)		AMPA (µg)		Kiintoaine (mg)		PO ₄ -P (µg)		TOC (mg)	
	ka	s	ka	s	ka	s	ka	s	ka	s
HIILI 1	4,89	2,29	0,17	0,03	27,3	7,5	469,35	43,83	19,10	3,23
HIILI 2	6,78	4,48	0,20	0,06	26,3	6,9	484,54	48,22	22,58	6,93
HIILI 3	10,98	9,24	0,25	0,10	18,3	10,1	473,43	110,57	19,80	3,05
Ei hiiltä	26,44	8,78	0,32	0,14	12,1	5,7	508,31	74,53	18,29	4,87

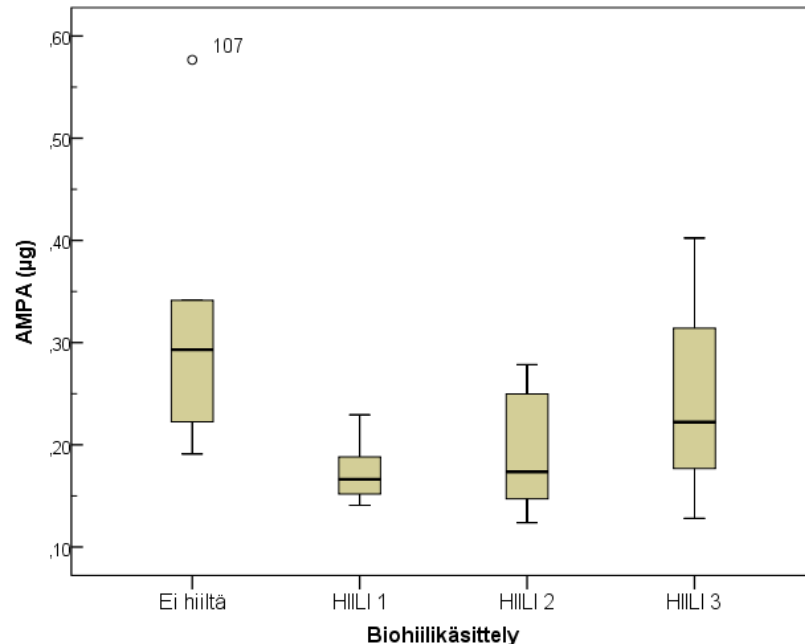
Varianssien yhtäsuuruus perusjoukoissa testattiin Levenen-testillä, jonka mukaan mukaan AMPA-, PO₄-P- ja TOC -huuhtoumien osalta nollahypoteesia ei hylätä, eivätkä varianssit poikkea toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (AMPA: $p = 0,088$; PO₄-P: $p = 0,284$; TOC: $p = 0,380$). Sen sijaan glyfosaatin huuhtoumien varianssit poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ($p = 0,048$). Logaritimuunnoksen (luonnollinen logaritmi, *LN*) avulla varianssien tilastollinen yhtäsuuruus perusjoukossa kuitenkin toteutuu ($p = 0,307$).

Normaalisuustestillä (Shapiro-Wilk $N < 50$) todettiin, että AMPA ja TOC -pitoisuudet ovat normaalisti jakautuneet kaikissa ryhmissä (p -arvot $> 0,05$). Sen sijaan glyfosaattipitoisuuksien normaalijakautuneisuus ryhmässä HIILI 2 ($p = 0,035$) toteutuu vasta logaritmuunnoksen (*LN*) avulla ($p = 0,721$). PO₄-P -pitoisuudet eivät myöskään ole normaalisti jakautuneet kaikissa ryhmissä (HIILI 2, PO₄-P: $p = 0,006$ ja HIILI 3, PO₄-P: $p = 0,005$). Normaalijakautuneisuus ei toteudu logaritmuunnostenkaan avulla (HIILI 2, PO₄-P: $p = 0,013$ ja HIILI 3, PO₄-P: $p = 0,018$).

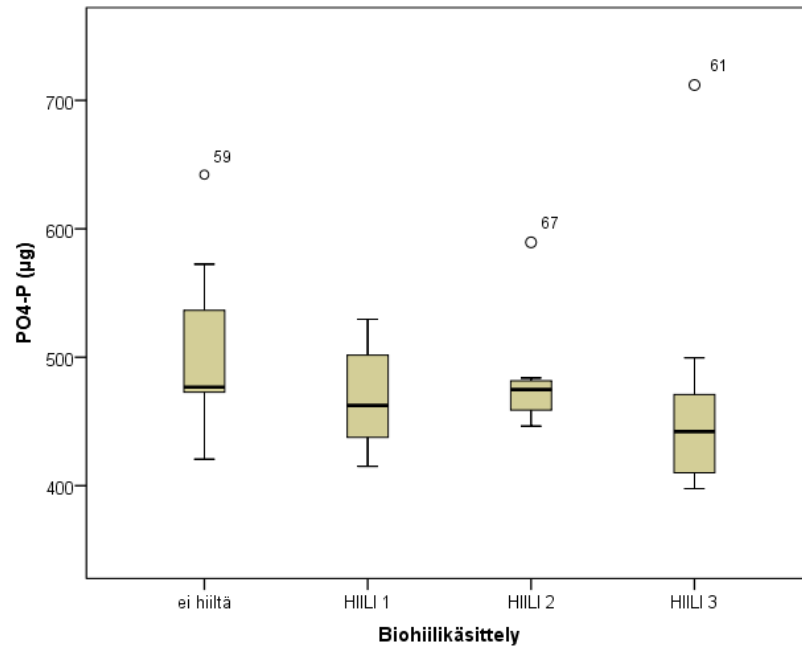
Fosforin huuhtoutumiskokeessa näytteiden taustapitoisuudet olivat matalat (TOC alle 2,5 mg/l ja PO₄-P alle 84 µg/l). Glyfosaattikokeessa näytteiden taustapitoisuudet, jotka mitattiin kolmen glyfosaatilla käsittelemättömän koeruukun (kuva 3; numerot 71, 72 ja 73) kokonaishuuhtoumasta, eivät ole tiedossa.



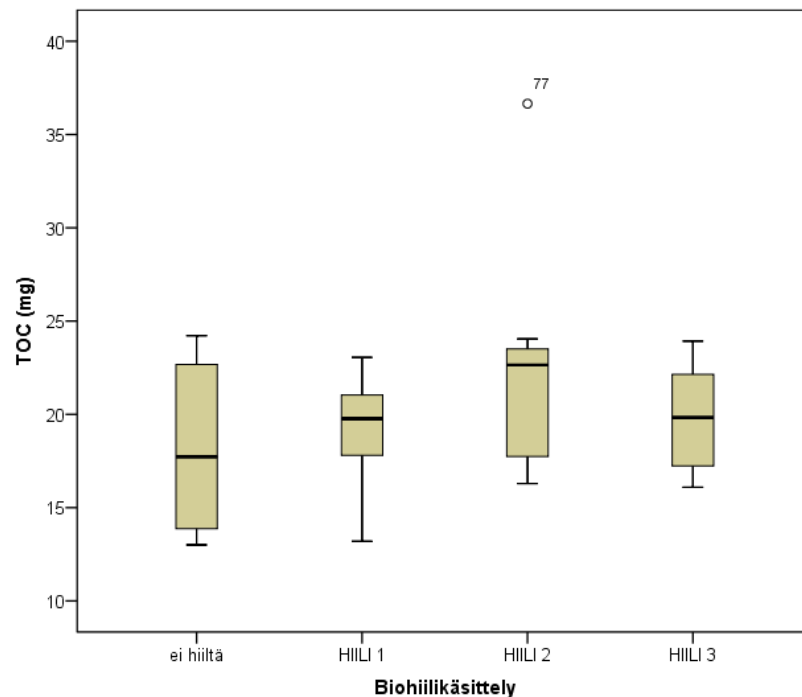
Kuva 6. Viiksilaatikkokuvaajat biohiilikäsittelyttään eriteltynä glyfosaatin kokonaishuuhtoumille ($\mu\text{g}/\text{näyte}$). HIILI 1: biohiili tuotettu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, HIILI 2: $375\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja HIILI 3: $475\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Biohiiltä lisätty koemaihin 80 tn/ha vastaava määrä. Kuvaajassa symboleilla ja koepottinnumeroilla 110 ja 91 esitetyt mittaustulokset ovat muusta mittausarvojen jakaumasta poikkeavia, yllättävän suuria, tuloksia.



Kuva 7. Viiksilaatikkokuvaajat biohiilikäsittelyttään eriteltynä aminometyylifosfonihapon (AMPA) kokonaishuuhtoumille ($\mu\text{g}/\text{näyte}$). HIILI 1: biohiili tuotettu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, HIILI 2: $375\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja HIILI 3: $475\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Biohiiltä lisätty koemaihin 80 tn/ha vastaava määrä. Kuvaajassa symbolilla ja koepottinnumerolla 107 esitetty mittaustulos on muusta mittausarvojen jakaumasta poikkeava, yllättävän suuri, tulos.



Kuva 8. Viiksilaatikkokuvaajat biohiilikäsittelyittäin eriteltynä fosfaattifosforin (PO₄-P) kokonaishuuhtoumille (µg/näyte). HIILI 1: biohiili tuotettu 300 °C:ssa, HIILI 2: 375 °C:ssa ja HIILI 3: 475 °C:ssa. Biohiiltä lisätty koemaihin 80 tn/ha vastaava määrä. Kuvaajassa symboleilla ja koepottinumeroilla 59, 67 ja 61 esitetyt mittaustulokset ovat muusta mittausarvojen jakaumasta poikkeavia, yllättävän suuria, tuloksia.



Kuva 9. Viiksilaatikkokuvaajat biohiilikäsittelyittäin eriteltynä orgaanisen kokonaishiilen (TOC) kokonaishuuhtoumille (mg/näyte). HIILI 1: biohiili tuotettu 300 °C:ssa, HIILI 2: 375 °C:ssa ja HIILI 3: 475 °C:ssa. Biohiiltä lisätty koemaihin 80 tn/ha vastaava määrä. Kuvaajassa symbolilla ja koepottinumerolla 77 esitetty mittaustulos on muusta mittausarvojen jakaumasta poikkeava, yllättävän suuri, tulos.

Varianssianalyysin mukaan biohiilikäsittelyllä on tilastollisesti merkitsevä vaikutus glyfosaatin (*LN*-muunnetut mittausravot) kokonaishuuhtoumaan ($F = 9,063$, $df_1 = 3$, $df_2 = 23$ ja $p = 0,000$). Monivertailujen mukaan (Tukey HSD) huuhtoumämäärien erot eri biohiilikäsittelyjen välillä ovat tilastollisesti merkitseviä ainoastaan verrattaessa biohiiletöntä käsittelyä biohiilellisiin käsittelyihin ($p = 0,000$, $p = 0,002$ ja $p = 0,017$). Muusta mittausravojen jakaumasta poikkeavien mittaustulosten (biohiilelliset koepotit 91 ja 110) poistaminen ei vaikuta tilastolliseen merkitsevyyteen.

Biohiilikäsittely vaikuttaa tilastollisesti merkitsevästi myös AMPA:n kokonaishuuhtoumaan (ANOVA; $F = 3,308$, $df_1 = 3$, $df_2 = 23$ ja $p = 0,038$). Monivertailujen (Tukey HSD) mukaan erot eri biohiilikäsittelyjen välillä ovat tilastollisesti merkitseviä ainoastaan verrattaessa biohiiletöntä käsittelyä HIILI 1 -käsittelyyn ($p = 0,037$). Poikkeavan mittaustuloksen (biohiiletön koepotti 107) poistaminen vaikuttaa testin tilastolliseen merkitsevyyteen. Varianssit poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ($p = 0,023$). Logaritminmuunnoksen (*LN*) avulla varianssien tilastollinen yhtäsuuruus perusjoukossa kuitenkin toteutuu ($p = 0,096$). Varianssianalyysin mukaan ilman poikkeavaa mittaustulosta biohiilikäsittelyllä ei ole tilastollisesti merkitsevää vaikutusta AMPA:n (*LN*-muunnetut mittausravot) kokonaishuuhtoumaan (ANOVA; $F = 2,293$, $df_1 = 3$, $df_2 = 22$ ja $p = 0,106$).

Biohiilen pyrolyysin loppulämpötilalla ei sen sijaan ole tilastollisesti merkitsevää vaikutusta glyfosaatin (ANOVA; $F = 1,232$, $df_1 = 2$, $df_2 = 18$ ja $p = 0,315$) eikä AMPA:n (ANOVA; $F = 1,997$, $df_1 = 2$, $df_2 = 18$ ja $p = 0,165$) huuhtoumiin. Muusta mittausravojen jakaumasta poikkeavien mittaustulosten (kuvat 6 ja 7) poistaminen ei vaikuta tilastolliseen merkitsevyyteen.

Parametrittoman varianssianalyysin mukaan biohiilikäsittelyllä ei ole tilastollisesti merkitsevää vaikutusta PO_4 -P -kokonaishuuhtoumaan (Kruskall-Wallis H; $\chi^2 = 0,3448$, $df = 3$, $p = 0,328$) eikä TOC -kokonaishuuhtoumaan (ANOVA; $F = 1,065$, $df_1 = 3$, $df_2 = 24$, $p = 0,383$). Lisäksi biohiilettömien kontrollinäytteiden ja VTT:n biohiiltä sisältävien koenäytteiden vasteita verrattiin kahden riippumattoman otoksen testeillä (Mann-Whitney U; PO_4 -P: $Z = -1,3$, $n = 28$ ja $p = 0,194$; TOC: $Z = -0,663$, $n = 28$ ja $p = 0,507$), jonka mukaan ryhmien väliset erot eivät myöskään ole tilastollisesti merkitseviä. Muusta mittausravojen jakaumasta poikkeavien mittaustulosten (kuvat 8 ja 9) poistaminen ei vaikuta tilastolliseen merkitsevyyteen.

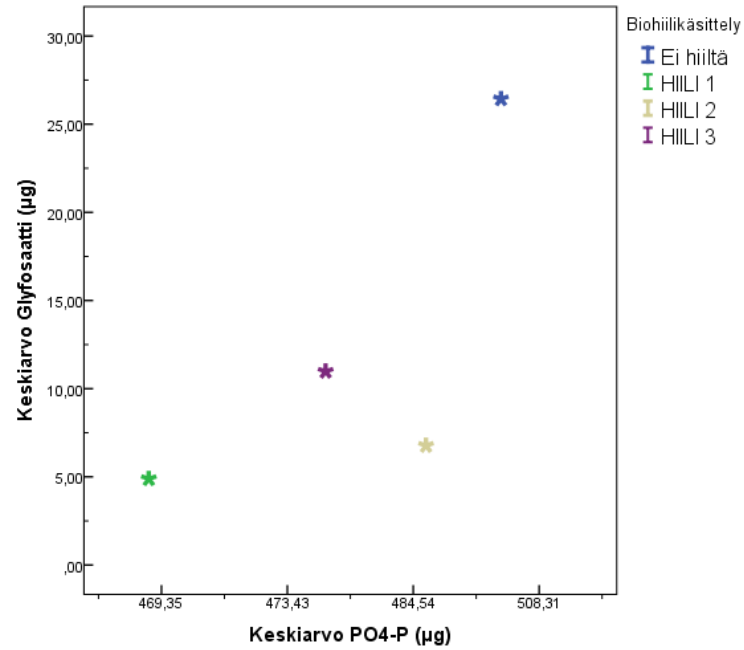
Biohiilen ominaispinta-alan ja glyfosaatin huuhtouman sekä biohiilen ominaispinta-alan ja AMPA:n huuhtouman välisiä korrelaatioita mitattiin Spearmanin korrelaatioanalyysillä, jonka mukaan korrelaatiot (*LN*-muunnettu glyfosaatti $\rho = -0,308$ ja AMPA $\rho = -0,130$) eivät ole tilastollisesti merkitseviä (*LN*-muunnettu glyfosaatti: $p = 0,118$ ja AMPA: $p = 0,520$). Biohiilen ominaispinta-alan ja $\text{PO}_4\text{-P}$ -huuhtouman sekä biohiilen ominaispinta-alan ja TOC -huuhtouman väliset korrelaatiot (Spearman; $\text{PO}_4\text{-P}$: $\rho = -0,301$ ja TOC: $\rho = 0,134$) eivät myöskään ole tilastollisesti merkitseviä ($\text{PO}_4\text{-P}$: $p = 0,12$ ja TOC: $p = 0,495$).

Pearsonin korrelaatioanalyysin mukaan kiintoaineksen ja glyfosaatin/AMPA:n huuhtoumien väliset korrelaatiot (glyfosaatti: $r = 0,028$ ja AMPA: $r = -0,076$) eivät ole tilastollisesti merkitsevät (glyfosaatti: $p = 0,900$ ja AMPA: $p = -0,737$). Myöskään TOC- ja $\text{PO}_4\text{-P}$ -huuhtoumien välinen korrelaatio (Spearman; $\rho = 0,214$) ei ole tilastollisesti merkitsevä ($p = 0,274$). Kuvassa 10 esitetään fosforin huuhtoutumiskokeen vesinäytepullot. Sen sijaan glyfosaatin ja AMPA:n välinen regressio ($R^2 = 0,512$) on tilastollisesti merkitsevä ($F = 26,276$, $df_1 = 1$, $df_2 = 25$, $p = 0,000$).

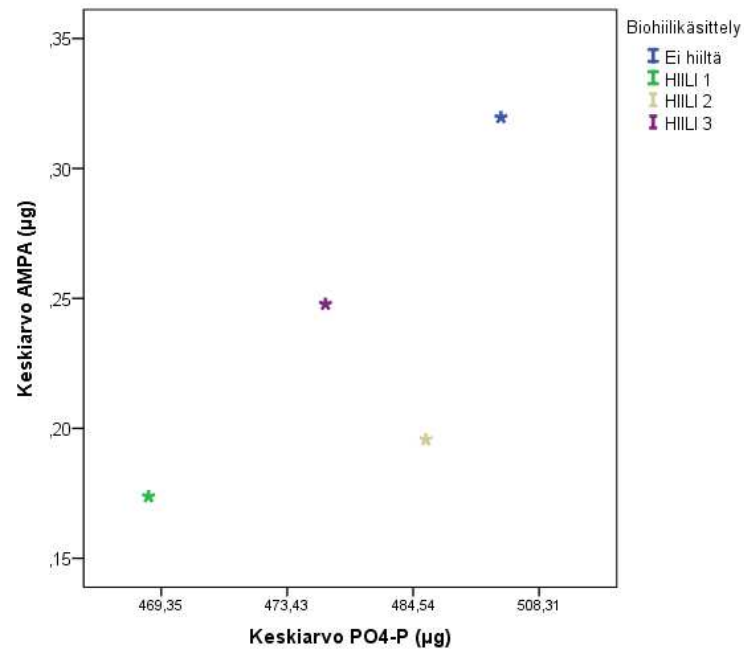
Glyfosaatin/AMPA:n ja $\text{PO}_4\text{-P}$ -pitoisuuksien välistä näytekohtaista korrelaatiota ei voitu määrittää, sillä pitoisuuksia ei analysoitu samoista näytteistä. Biohiilikäsittelykohtaiset keskiarvot fosfaattifosforin ja glyfosaatin/AMPA:n pitoisuuksille esitetään kuitenkin kuvissa 11 ja 12.



Kuva 10. Fosforin huuhtoutumiskokeessa kerätyissä vesinäytteissä havaittiin lieviä värieroja. Erityisesti korkeimmassa lämpötilassa tuotettua biohiiltä sisältävien maanäytteiden uuttovedet (pullot vasemmalla) olivat, mahdollisesti korkeasta orgaanisen kokonaishiilen (TOC) pitoisuudesta johtuen, väriltään tummempia kuin pelkkää kivennäismaata sisältävien näytteiden uuttovedet (pullot oikealla). (Kuva: Sanna Hallman)



Kuva 11. Fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) (μg) ja glyfosaatin (μg) huuhtoumien keskiarvot biohiilikäsittelyittäin eroteltuna. HIILI 1: biohiili tuotettu $300\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, HIILI 2: $375\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja HIILI 3: $475\text{ }^\circ\text{C}$:ssa.



Kuva 12. Fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) (μg) ja aminometyylifosfonihapon (AMPA) (μg) huuhtoumien keskiarvot biohiilikäsittelyittäin eroteltuna. HIILI 1: biohiili tuotettu $300\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, HIILI 2: $375\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja HIILI 3: $475\text{ }^\circ\text{C}$:ssa.

5 TULOSTEN TARKASTELU

Glyfosaatin ja AMPA:n huuhtoumamäärien erot biohiilettömien ja biohiilellisten käsittelyjen välillä olivat tilastollisesti merkitseviä. Biohiililisäys vähensi glyfosaatin kokonaishuuhtoumaa (μg) keskimäärin 71 % ja AMPA:n huuhtoumaa (μg) keskimäärin 36 %.

Biohiilen tuotantolämpötilalla ei kuitenkaan ollut tilastollisesti merkitsevää vaikutusta huuhtoumiin, vaikka laskennallisesti keskimäärin eniten glyfosaatin ja AMPA:n huuhtoumia vähensi matalassa pyrolyysin loppulämpötilassa (300 °C) tuotettu biohiili (glyfosaatti 81 % ja AMPA 46 %). Keskilämpötilan (375 °C) biohiilen vaikutuksesta huuhtoumat vähentyivät keskimäärin 74 % (glyfosaatti) ja 39 % (AMPA) ja korkean lämpötilan (475 °C) biohiilen vaikutuksesta 58 % (glyfosaatti) ja 23 % (AMPA) (Taulukko 6).

Viitteet glyfosaatin ja AMPA:n huuhtoumien mahdollisesta vähentymisestä matalassa lämpötilassa tuotetun biohiilen vaikutuksesta ovat hypoteesin vastaisia. On mahdollista, että jokin matalan lämpötilan biohiilen ominaisuus paransi hiilen glyfosaatin pidätyskykyä. Toisaalta toistojen määrä on alhainen ja pitoisuuksien hajonnat ovat melko suuret (Taulukko 6), minkä vuoksi loppulämpötilan vaikutusta huuhtoumiin ei voida luotettavasti todentaa. Lisäksi pyrolyysin loppulämpötilan erot (300–475 °C) olivat moniin tutkimuksiin (kappaleet 2.2.3 ja 2.4.4) verrattuna pienet. On myös otettava huomioon, että AMPA:n osalta muusta mittausarvojen jakaumasta poikkeavan mittaustuloksen poistaminen vaikuttaa tulosten tilastolliseen merkitsevyyteen. Tutkimuksen perusteella ei voida kuitenkaan luotettavasti osoittaa sitä, onko jakaumasta poikkeava yllättävän suuri mittaustulos saatu esimerkiksi näytteenotossa tehdyn satunnaisen virheen vuoksi vai onko kyse vinon jakauman suuriin arvoihin kuuluvasta havainnosta. Jatkotutkimusta pyrolyysin loppulämpötilan vaikutuksesta biohiilen glyfosaatin pidätyskykyyn tarvitaan.

Biohiililisäyksillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää vaikutusta fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) ja orgaanisen kokonaishiilen (TOC) huuhtoumiin. Laskennallisesti fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) huuhtouma kuitenkin vähentyi biohiililisäyksen vaikutuksesta keskimäärin 6,4 %, josta eri lämpötilojen käsittelyt erosivat ± 2 prosenttiyksikköä (Taulukko 6).

Fosforin huuhtoutumiskokeessa kerättyjen vesinäytteiden lievät värierot (Kuva 10) saattavat johtua joko biohiilestä uuttuvasta orgaanisesta materiaalista tai siitä, että lisätty biohiili vaikuttaa maaperän ominaisuuksiin siten, että maaperästä veteen uuttuvan hiilen, kiintoaineksen tai muun materiaalin määrä muuttuu. Erityisesti korkeassa lämpötilassa tuotettu-

jen biohiilten vesinäytteiden tummempi väri verrattuna hiilettömien näytteiden väriin indikoi mahdollisesti näytteiden TOC -pitoisuuksien eroja. Suuret TOC -pitoisuudet erityisesti korkeassa lämpötilassa tuotettujen biohiilellisten näytteiden uuttovesissä saattavat siis selittyä biohiilen aromaattisen hiilen liukenemisella veteen.

Viitteet siitä, että PO₄-P -huuhtouma ei vähene biohiilen vaikutuksesta, ovat hypoteesin vastaiset. Tulos poikkeaisi useista muista tässä työssä esitellyistä (kappale 2.3.2) tutkimustuloksista, joiden mukaan maaperään lisätty biohiili lisää fosforin sitoutumista usein erityisesti, mikäli hiilen pinta-ala on suuri (Yao ym. 2012) ja maaperän pH hapan (Xu ym. 2014). Toisaalta viitteellinen tulos on samansuuntainen Sointeen ym. (2014) tutkimustuloksen kanssa. Soinne ym. (2014) mukaan havupuuperäisen biohiilen lisäykset eivät parantaneet laboratoriossa lyhyellä aikavälillä maaperän fosforin sitomiskykyä. Sen sijaan biohiililisäykset saattavat, maaperän pH:ta nostaessaan ja fosforin sitoutumista mahdollisesti heikentäessään, jopa parantaa maaperään lisätyn fosforin biosaatavuutta ja siten vähentää fosforilannoituksen tarvetta. Jatkotutkimusta biohiilen fosforin pidätyskyvystä tarvitaan (Soinne ym. 2014).

Biohiilen tuotantotapa ja raaka-aine vaikuttavat merkittävästi biohiilen ominaisuuksiin, jotka puolestaan määrittävät biohiilen maanparannusominaisuuksia, kuten kykyä pidättää ravinteita ja torjunta-aineita. Maanparannuskäyttöön eri olosuhteissa parhaiten soveltuvan biohiilen tuottaminen edellyttääkin, että pyrolyysiolosuhteiden ja raaka-aineena käytettävän biomassan vaikutus hiilen ominaisuuksiin tunnettaisiin nykyistä paremmin. Tutkimuksessa olisi olennaista raportoida käytetyn biomassan alkuperä ja koostumus muun muassa alkuaineanalyyseihin sekä ligniini- ja mineraalipitoisuusmittausten avulla. Esimerkiksi raaka-aineen fosforipitoisuuden, raportointi antaisi lisätietoa siitä, millainen raaka-aine johtaa tiettyntyyppisiin lopputuotteen (biohiilen) ominaisuuksiin ja vaikutuksiin. Myös tuotantoprosessi ja -olosuhteet tulisi kuvata tarkasti. Erityisesti pyrolyysilämpötilan vaikutus biohiilen ominaisuuksiin maaperässä tunnetaan puutteellisesti (Manya 2012).

Tässä työssä biohiilen ominaisuudet kuvattiin Hidaspyro II -hankkeen tulosten mukaisesti (Taulukko 1). Biohiilen kationinvaihtokapasiteetti (CEC), joka on tavallisesti korkea ja jolla on tutkimuksissa (Sohi 2009, Yuan ym. 2011, Wang ym. 2013) havaittu mahdollinen yhteys biohiilen maanparannusominaisuuksiin, ei ole kuitenkaan tiedossa. Huomattavimmat erot biohiilten välillä havaittiin niiden pinta-aloissa, jotka vaihtelivat matalan lämpötilan hiilen 2,2 m²/g:sta korkean lämpötilan hiilen 43,5 m²/g:aan (Taulukko 1). Biohiilen

ominaispinta-alan ei kuitenkaan todettu korreloivan glyfosaatin ja $\text{PO}_4\text{-P}$:n huuhtoumämäärien kanssa. $\text{PO}_4\text{-P}$ -huuhtouman ja TOC -pitoisuuden ja glyfosaattihuuhoutuman ja kiintoaineksen pitoisuuden välisiä korrelaatioita ei myöskään esiintynyt.

Lisäksi on otettava huomioon, että tutkimuksessa käytetty biohiilen määrä (80 tn/ha) on erittäin suuri verrattuna tavanomaisiin käyttömääriin maanparannuksessa. Toisaalta hiilen käyttömäärät voivat olla jopa yli 80 tn/ha, jos tavoitteena on estää pistemäisen huuhtouman aiheuttama ympäristöriski. Biohiilen pienialaisia käyttökohteita voivat olla esimerkiksi salaojat (Tiilikkala 2014).

Tässä työssä muhitus-, retiisi-, ohra- ja raiheinäkoevaiheiden aikainen lannoitus ja vaihtelevat kastelumäärät ovat mahdollisesti vaikuttaneet koemaiden fosforipitoisuuksiin. Kasvualustojen fosforipitoisuuksien määrittäminen juuri ennen uuttoja toisi lisätietoa siitä, mikä osuus uuttuneista fosforimääristä selittyy maaperän lähtökohtaisten fosforipitoisuuksien eroilla. Biohiilen todellinen vaikutus saataisiin tällöin paremmin esille. Tässä työssä näytteenotto fosforipitoisuuksien analysointia varten tehtiin käytännön syistä kuivuneista kasvualustoista. Maaperän mikrobiaktiivisuus on todennäköisesti muuttunut kasvualustojen varastoinnin aikana, mikä puolestaan on mahdollisesti vaikuttanut fosforin käyttäytymiseen. Silmämääräisesti havaitut pienehköt erot koeruukkujen kosteustasoissa ennen glyfosaattiruiskutusta saattoivat aiheuttaa eroja myös glyfosaatin hajoamiseen ja huuhtoutumiseen maaperässä.

Biohiilen glyfosaattihuuhoutumaa vähentävästä vaikutuksesta ei voida tämän työn perusteella luotettavasti päätellä sitä, onko biohiilen vaikutus glyfosaattiin samoissa olosuhteissa samanlainen kuin vaikutus fosforiin. Keskimääräisten glyfosaatti- ja $\text{PO}_4\text{-P}$ -huuhoutumien perusteella (Kuvat 11 ja 12) biohiililisäys kuitenkin vähentää sekä glyfosaatin että $\text{PO}_4\text{-P}$:n huuhtoutumista. Myös useiden aiempien tutkimusten pohjalta (de Jonge ym. 2001, Gimsing ym. 2004a, Gimsing ym. 2007, Albers ym. 2009, Laitinen 2009b) voidaan olettaa, että biohiilen vaikutuksessa glyfosaattiin ja fosforiin on samankaltaisia piirteitä. Luonnollisesti glyfosaatin ja fosforin määrittäminen samoista näytteistä samalla koeasetelmalla olisi suurempi ja parempi keino tutkia sitä, käyttäytyvätkö aineet samalla tavalla biohiilen vaikutuksesta. Glyfosaattia ja fosforia ei kuitenkaan ollut käytännön syistä mahdollista määrittää samoista näytteistä.

Tässä työssä käytettyä, pitkäkestoiseen (8 kk) kasvihuonekokeeseen pohjautuvaa menetelmää, on käytetty melko vähän biohiilen vaikutusten arviointiin. Torjunta-aineiden ja ravinteiden huuhtoutumista, hajoamista ja sitoutumista biohiilen vaikutuksesta tutkitaan usein laboratoriokokein. Esimerkiksi Jones ym. (2011) tutkivat biohiilen vaikutusta C-14 -leimatun simatsiinin hajoamiseen polypropeiniiniputkissa siten, että muodostuva CO₂-14 sidottiin NaOH -ansoilla tietyin aikavälein. Huuhtoutumista, ja siten aineen potentiaalista herkkyyttä kulkeutua esimerkiksi pohjavesiin, voidaan selvittää kolonnitestein, jolloin kolonnin pohjalta otettavista suodosvesistä otetaan talteen C-14 -leimattu torjunta-aine. Hiilen sorptiokykyä voidaan puolestaan selvittää tasapainoadsorptiokokein (equilibrium adsorption experiment) (Xu, T. ym. 2012). Jones ym. (2011) käyttivät adsorptiokokeissa polypropyleeniastioita, joissa näytteet ravistellaan, sentrifugoidaan ja supernatantin C-14 -leimattu torjunta-ainepitoisuus määritetään. Mikrobitoiminnan aiheuttaman vaikutuksen poissulkemiseksi sorptiokokeissa voidaan steriloida osa näytteistä (Jones ym. 2011).

Edellä kuvatuin laboratoriokokein saadaan täsmällistä tietoa biohiilen vaikutuksista torjunta-aineiden käyttäytymiseen, sillä mahdollisten muiden torjunta-aineeseen vaikuttavien tekijöiden vaikutus voidaan sulkea pois. Toisaalta pitkäkestoisten kasvihuone- ja kenttäkokeiden avulla saadaan tapauskohtaista tietoa siitä, millä tavoin biohiili vaikuttaa torjunta-aineisiin ja ravinteisiin erilaisissa ympäristöolosuhteissa, pitkällä aikavälillä ja erilaisten ympäristötekijöiden, kuten sitoutumiseen vaikuttavien muiden maaperän aineiden, läsnä ollessa.

Biohiiltä käytettäessä ihanteellista olisi päästä tilanteeseen, jossa torjunta-aineen tehokkuus säilyy ja huuhtoutuminen maaperästä vähentyy. Edellytyksenä on, että käytössä olevien ja alueella käytettyjen torjunta-aineiden ominaisuudet ja maaperän ominaisuudet sekä viljeltyt kasvilajit huomioidaan tapauskohtaisesti (Uchimiya ym. 2012). Positiivista on esimerkiksi, jos torjunta-aineen huuhtoutuminen vähentyy biohiilen adsorptio-ominaisuuden ansiosta. Samanaikaisesti on kuitenkin mahdollista, että torjunta-aineen biosaatavuus rikkakasveille heikentyy, jolloin aineen annosta joudutaan mahdollisesti kasvattamaan.

Vaikka glyfosaatin ympäristökohtaloa ja siihen vaikuttavia tekijöitä on tutkittu paljon, aineen hajoamisreitit ja sisäänottomekanismit tulisi tuntea nykyistä paremmin, jotta biohiilen vaikutusta niihin voidaan arvioida tarkasti. Lisäksi on otettava huomioon, että suorakylvömenetelmän yleistymisestä johtuen glyfosaatin ruiskutuskertoja voidaan usein joutua li-

säämään, mikä puolestaan voi johtaa aineen kertymiseen peltomaahan (Helander ym. 2012).

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Maaperän biohiililisäysten (80 tn/ha) todettiin vähentävän glyfosaatin ja glyfosaatin hajoamistuote AMPA:n huuhtoutumista. Tutkimuksessa ei kuitenkaan pystytty luotettavasti osoittamaan sitä, onko eri lämpötiloissa tuotettujen hiilten välillä eroja glyfosaatin ja AMPA:n pidätyskyvyssä. Biohiililisäysten ei myöskään todettu vaikuttavan tilastollisesti merkittävästi fosfaattifosforin ($\text{PO}_4\text{-P}$) huuhtoumaan. Tutkimuksen puitteissa ei ollut mahdollista osoittaa sitä, mitkä biohiilen ominaisuudet johtivat glyfosaatin ja AMPA:n huuhtoutumien pienentymiseen. Mahdollisesti ainakin biohiilen suuri ominaispinta-ala (Taulukko 1), joka kasvoi pyrolyysilämpötilaa nostettaessa, johti pidätyskyvyn parantumiseen.

Biohiilen adsorptiokykyyn vaikuttavat tekijät tunnetaan puutteellisesti (Xu, G. ym. 2012). Esimerkiksi se, menettääkö biohiili ajan kuluessa sorptiokykyään, ja jos menettää niin miten nopeasti, ei ole tiedossa (Martin ym. 2012). Lisäksi sama biohiili käyttäytyy ja reagoi eri tavoin erilaisissa maannoksissa ja olosuhteissa (Yu ym. 2011). Muun muassa kasvillisuus vaikuttaa sekä biohiilen adsorptiokykyyn että torjunta-aineen ja ravinteiden kulkeutumiseen maaperässä. Tässä tutkimuksessa pyrittiin osaltaan selvittämään sitä, millainen on kuukausia kasvualustassa olleen biohiilen glyfosaatin ja fosfaattifosforin pidätyskyky. Lisätietoa adsorptiokyvyn muuttumisesta pitkällä aikavälillä kasvihuoneolosuhteissa saataisiin esimerkiksi tekemällä useita maa- ja suodosvesinäytteenottoja kasvualustoista sekä vertaamalla kasvillisten ja kasvittomien kasvualustojen eroja ravinteiden ja torjunta-aineiden adsorptiokyvyissä.

Biohiilen käyttöön liittyy runsaasti mahdollisuuksia vähentää haitallisten aineiden kulkeutumista maaperässä. Biohiilen, fosforin ja glyfosaatin vuorovaikutus maaperässä on kuitenkin monimutkaista ja siihen vaikuttavat lukuisat tekijät. Fosfori ja glyfosaatti sitoutuvat maaperässä osittain samoihin paikkoihin, kuten Al- ja Fe-oksidiin sekä orgaaniseen ainekseen. Toisaalta viitteitä syrjäyttävästä kilpailusta, esimerkiksi fosforirikkaissa maissa glyfosaatin sitoutumisen heikentymisestä, on myös löydetty. Lisäksi eräiden tutkimusten mukaan maaperän pH vaikuttaa glyfosaatin sitoutumiseen, toisin kuin fosforin sitoutumiseen (Gimsing ym. 2004a). Ristiriitaisia tutkimustuloksia on kuitenkin saatu, sillä Xu ym. (2014) mukaan pH vaikuttaa myös fosforin sitoutumiseen. Selvää on, että erityisesti torjun-

ta-aineiden ympäristökohtalon kokonaisvaltainen tarkastelu ja pitkän aikavälin riskiarviointi on tarpeellista, mikäli biohiilen maanparannuskäyttöä lisätään (Helander ym. 2012).

Pohjimmiltaan maaperän laatu, ja siten myös biohiililisykset, vaikuttavat keskeisesti fosforin ja glyfosaatin väliseen vuorovaikutukseen sekä käyttäytymiseen. Biohiilen ominaisuudet on tunnettava tarkasti, jotta voidaan kehittää erilaisiin maanparannustarkoituksiin parhaiten sopivaa biohiiltä. Maanparannuskäytön lisäksi biohiilen käyttöä suodatinkerroksina, esimerkiksi salaojissa tai kaltevien peltojen reunoilla, tutkitaan. Biohiilen kykyä pitää haitallisia aineita voidaan mahdollisesti hyödyntää erityisen tehokkaasti, käyttökohteen ominaispiirteet huomioiden, pistemäisten huuhtoumien vähentämisessä.

KIITOKSET

Suurimmat kiitokset ohjaajilleni Jussi Kukkoselle ja Kari Tiilikkalalle yhteistyöstä ja mielenkiintoisesta tutkimusaiheesta. Kiitokset Leena Fagernäsille (VTT), Kari Tiilikkalalle (MTT), Heikki Setälälle (HY) ja Tekesille mahdollisuudesta toteuttaa pro gradu Hidaspyro II -hankkeen koejärjestelyn yhteydessä. Kiitokset apurahasta Maa- ja vesiteknikan tukiryille. Haluan kiittää myös Riitta Kempaista avusta ja opastuksesta. Kiitokset Mukesh Basnet, Ari Eskola, Marleena Hagner ja Kimmo Rasa suuresta avusta, yhteistyöstä ja mukavista hetkistä MTT:llä. Kiitokset analyysipalveluista MTT:n Sari Rämölle ja Helena Merkkiniemelle sekä HY:n Marianne Lehtoselle ja Santeri Savolaiselle. Erityiskiitokset Anssi Lensulle ja Lauri Jauhiaiselle korvaamattomasta avusta tilastoanalyysissä. Lisäksi haluan kiittää perhettä ja ystäviä tuesta koko opintojeni aikana.

KIRJALLISUUS

- Agricultural Research Centre 1986: Methods of soil and plant analysis. - Agricultural Research Centre. Department of Soil Science. Jokioinen, Finland.
- Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E. ja Jacobsen, O.S. 2009: The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil – Comparing different soils and humic substances. - *Environmental Pollution* 157:2865–2870.
- Antal Jr., M.J. ja Grønli, M. 2003: The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. – *Industrial and engineering chemistry research* 42:1619 - 1640.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. ja Hips, N.A. 2010: Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. - *Plant soil* 337:1–18.

- Babu, B. V. 2008: Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. – *Biofuels, bioproducts & biorefining* 2:393–414.
- Beck, D.A., Johnson, G. R. ja Spolek, G.A. 2011: Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. – *Environmental pollution* 159: 2111–2118.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L. ja Harris, E. 2011: A review of biochars' potential role in remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. – *Environmental pollution* 159:3269–3282.
- Borggaard, O.K. ja Gimsing, A.L. 2008: Review Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. - *Pest Management Science* 64:441–456.
- Bornemann, L.C., Kookana, R.S. ja Welp, G. 2007: Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. –*Chemosphere* 67:1033–1042.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K.A., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J. ja Koskinen, W.C. 2011: Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. – *Journal of agricultural and food chemistry* 59:12550–12560.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B. ja Harris, W. 2009: Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. – *Environmental science and technology* 43: 3285–3291.
- Chen, B., Zhou, D. ja Zhu, L. 2008: Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. - *Environmental science and technology* 42: 5137–5143.
- Chen, Z., Chen, B., Zhou, D. ja Chen, W. 2012: Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures.–*Environmental science and technology* 46:12476–12483.
- Cheng, C.H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D. ja Engelhard, M.H. 2006: Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. - *Organic Geochemistry* 37:1477–1488.
- Cheng, C., Lehmann, J. ja Engelhard, M.H. 2008: Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. - *Geochimica et cosmochimica acta* 72: 1598–1610.
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C.T. ja Xing, B. 2004: Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. – *Environmental science and technology* 38: 4649 – 4655.
- Cordell, D., Drangert, J. ja White, S. 2009: The story of phosphorus: global food security and food for thought. - *Global environmental change* 19:292 - 305.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A. ja Van Noort P.C.M. 2005: Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. – *Environmental science and technology* 18:6881–6895.
- Cui, H.J., Wang, M.K., Fu, M.L. ja Ci, E. 2011: Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate absorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar. - *Journal of soils and sediments* 11:1135–1141.

- de Jonge, H., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T. ja Moldrup, P. 2001: Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. – *Soil science* 4:230–238
- Lehmann, J. ja Joseph, S. (toim.) *Biochar for environmental management: science and technology*. – Earthscan. London. 251-270
- Eijkelkamp - Agrisearch equipment. 2013: Operating instructions. Sandbox. Saatavilla: <http://www.eijkelkamp.com/files/media/Gebruiksaanwijzingen/EN/m1-0801esandbox.pdf>
- Fagernäs, L., Ranta, J. ja Kuoppala, E. 2013: Production of quality controlled biochar with different degree of carbonization, for growing tests and ecotoxicological studies. - NJR seminar 459, 2nd Nordic Biochar Seminar - Towards a carbon negative agriculture. - Helsinki, Finland, 14-15 February 2013. - NJF Report, Vol. 9, No 2.
- Gimsing, A.L. Borggaard, O.K. ja Bang, M. 2004a: Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils.- *European Journal of Soil Science* 55: 183–191.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Jacobsen, O.S., Aamand, J. ja Sørensen, J. 2004b: Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralisation in Danish surface soils. - *Applied Soil Ecology* 27: 233–242.
- Gimsing, A.L., Szilas, C. ja Borggaard O.K. 2007: Sorption of glyphosate and phosphate by variable-charge tropical soils from Tanzania. - *Geoderma* 138:127–132
- Glaser, B., Lehmann, J. ja Zech, W. 2012: Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. – *Biology and fertility of soils* 35:219–230.
- Graber, E. R., Tsechansky, L., Gerstl, Z. ja Lew, B. 2012: High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. – *Plant soil* 353:95–206.
- Gustafsson, J. 2004: Torjunta-aineiden esiintyminen pohjavedessä, väliraportti, Suomen ympäristökeskuksen moniste 299, Suomen ympäristökeskus.
- Haarstad, K. ja Ludvigsen, G. H. 2008: Ten Years of Pesticide Monitoring in Norwegian Ground Water. – *Ground water monitoring and remediation* 27:75 – 89.
- Hagner, M. 2013: Potential of the slow pyrolysis products birch tar oil, wood vinegar and biochar in sustainable plant protection - pesticidal effects, soil improvement and environmental risks. - Academic dissertation in environmental ecology. - Department of environmental sciences. Faculty of biological and environmental sciences. - University of Helsinki. – Lahti 2013.
- Hagner, M., Penttinen, O.P., Tiilikkala, K. ja Setälä, H. 2013: The effects of biochar, wood vinegar and plants on glyphosate leaching and degradation. - *European journal of soil biology* 58:1–7.
- Hanke, I., Singer, H. ja Hollender, J. 2008: Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glyphosate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: performance tuning of derivatization, enrichment and detection. - *Analytical and bioanalytical chemistry* 391: 2265–2276.
- Heikkinen, J., Ketoja, E., Nuutinen, V. ja Regina, K. 2013: Declining trend of carbon in Finnish cropland soils in 1974–2009. - *Global change biology* 19:1456–1469.

- Helander, M., Saloniemi, I. ja Saikkonen, K. 2012: Glyphosate in northern ecosystems. – Trends in plant science 17:56–574.
- Hinsinger, P. 2001: Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. - Plant and soil 237: 173–195.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K.Y. & Nelson, P. F. 2010: Agronomic properties of wastewater biochar and availability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). – Chemosphere 78:1167–1171.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A. & Nelson, P. F. 2011: Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. – Journal of Environmental management 92:223–228.
- Ibanez, M., Pozo, O. J., Sancho, J. V., López, F. J. ja Hernández, F. 2005: Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography copupled to electrospray tandem mass spectrometry. - Journal of chromatography A1081:145–155
- Ibanez, M., Pozo, O. J., Sancho, J. V., López, F. J. ja Hernández, F. 2006: Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography copupled to electrospray tandem mass spectrometry. - Journal of chromatography A1134:51–55
- Itämeriportaali 2013. Viitattu 20.11.2013. Saatavilla: <http://www.itameriportaali.fi/fi/tietoa/uhat/rehevoityminen/>
- Jones, D.L., Edwards-Jones G. ja Murphy D.V. 2011: Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. –Soil Biology & Biochemistry 43: 804–813
- Keech O., Carcaillet, C. ja Nilsson, M.C. 2005: Adsorption of allelopathic compounds by wood-derived charcoal: the role of wood porosity. - Plant and Soil 272: 291–300
- Kinney, T.J., Masiello, C.A., Dugan, B., Hockaday, W.C., Dean M.R., Zygourakis, K. ja Barnes, R.T. 2012: Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. – Biomass and bioenergy 41: 34–43.
- Kjær, J., Ernsten, V., Jacobsen, O.H., Hans, N., de Jonge, L.W. ja Olsen, P. 2011: Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. - Chemosphere 84:471–479.
- Laird, D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E. ja Lehmann, J. 2009: Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. - Biofuels, bioproducts & biorefining 3:547–562.
- Laird, D.A., Fleming, P., Wang, B., Horton, R. ja Karlen, D. 2010: Biochar impact on nutrient leaching from Midwestern agricultural soil. – Geoderma 158:436–442.
- Laitinen, P., Rämö, S. ja Siimes, K. 2007: Glyphosate translocation from plants to soil – does this constitute a significant proportion of residues in soil?. – Plant Soil 300:51–60.
- Laitinen, P., Rämö, S., Nikunen, U., Jauhiainen, L., Siimes, K. ja Turtola, E. 2009a: Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. - Plant Soil 323:267–283.
- Laitinen, P., Siimes, K., Rämö, S., Jauhiainen, L., Eronen, L., Oinonen, S. ja Hartikainen, H. 2009b: Effects of soil phosphorus status on environmental risk assessment of

- glyphosate and glufosinate-ammonium. – *Journal of environmental quality* 37:830–838.
- Landry, D., Dousset, S., Fournier, J.C. ja Andreux, F. 2005: Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romane´e, 21-France). - *Environmental Pollution* 138:191–200.
- Lehmann, J. & Joseph, S. (toim.) 2009: Biochar for environmental management: science and technology. Earthsan. London, UK.
- Lehmann, J., Rillig M. C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. ja Crowley, D. 2011: Biochar effects on soil biota - A review. - *Soil Biology & Biochemistry* 43:1812–1836
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grosmann, J., O’Neil, P., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizao, F.J., Petersen, J. ja Neves, E.G. 2006: Black carbon increases cation exchange capacity in soils. – *Soil science society of America journal* 70:1719–1730.
- Manyà, J.J. 2012: Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. – *Environmental science and technology* 46:7939-7954.
- Martin, S.M., Kookana, R.S., Van Zwieten, L. ja Krull, E. 2012: Marked changes in herbicide sorption–desorption upon ageing of biochars in soil.- *Journal of Hazardous Materials* 231– 232: 70–78.
- Marttinen, S., Jokela, J., Rintala, J. ja Kettunen, R. 2000: Jätteiden hajoaminen kaatopaikalla sekä kaatopaikkavesien muodostuminen, ominaisuudet ja käsittely. – Kaato 2001 -hanke. Kirjallisuuskatsaus. Saatavilla: <http://www.jly.fi/katsaus2.pdf>
- Mazzei, P. & Piccolo, A. 2012: Quantitative evaluation of noncovalent interactions between glyphosate and dissolved humic substances by NMR spectroscopy. - *Environmental science technology* 46:5939–5946.
- Nelson, N.O., Agudelo, S.C., Yuan, W. ja Gan, J. 2010: Nitrogen and phosphorus availability in biochar-amended soils. – *Soil science* 176: 218–226.
- Novak, J.M., Busscher, W.J., Laird, D.L., Ahmedna, M., Watts, D.W. ja Niandou M.A.S. 2009: Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. – *Soil science* 174: 105–112.
- Pan, B., Ning, P. ja Xing, B. 2008: Part IV - sorption of hydrophobic organic contaminants. *Environmental science and pollution research* 15:554–564.
- Peng, X., Ye, L.L., Wang, C.H., Zhou, H. ja Sun, B. 2011: Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. - *Soil & Tillage Research* 112: 159–166.
- Peruzzo, P.J., Porta, A.A ja Ronco, A.E. 2008: Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. - *Environmental Pollution* 156:61–66.
- Pesticides database (PAN) 2013: Glyphosate. 12.11.13, Saatavilla: http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33138
- Piccolo, A., Celano, G. ja Conte, P. 1996: Adsorption of glyphosate by humic substances. – *Journal of agriculture and food chemistry*. – 44:2442–2446.

- Pignatello, J., Kwon, S. ja Lu, Y. 2006: Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): attenuation of surface activity by humic and fulvic acids. – *Environmental science and technology* 40: 7757–7763.
- Qui, Y., Xiaoy, X., Cheng, H., Zhou, Z. ja Sheng, G.D. 2009: Influence of environmental factors on pesticide adsorption by black carbon: ph and model dissolved organic matter. - *Environmental science and technology* 43: 4973–4978.
- Rutherford, D.W., Wershaw, R.L., Rostad, C.E. ja Kelly, C.N. 2012: Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. – *Biomass and bioenergy* 46: 693 - 701.
- Sancho, J.V., Hidalgo, C., Hernandez, F., Lopez, F., Hogendoorn, E. A. ja Dijkman, E. 1996: Rapid determination of glyphosate residues and its main metabolite AMPA in soil samples by liquid chromatography. - *International journal of environmental analytical chemistry* 62: 53–63.
- Schnurer, Y., Persson, P., Nilson, M., Nordgren, A. ja Giesler, R. 2006: Effects of surface sorption on microbial degradation of glyphosate. - *Environmental science and technology* 40:4145-4150.
- SFC 3025: Veden fosfaatin määrittäminen. Finnish standard concerning determination of phosphate in water. Helsinki 1986.
- Sheng, G., Yang, Y., Huang, M. ja Yang, K. 2005: Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. - *Environmental pollution* 134: 457–463
- Siimes, K. 2012: Pintavesien torjunta-aineseurannan tuloksia 2009–2011. Maa- ja metsätalouden kuormituksen ja sen vesistövaikutusten seuranta (MaaMet) -hanke. Saatavilla: http://www.syke.fi/fi-FI/Tutkimus_kehittaminen/Tutkimus_ja_kehittamishankkeet/Hankkeet/Maa_ja_metsatalouden_kuormituksen_ja_sen_vesistovaikutusten_seuranta
- Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E. ja Bol, R. 2009: Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. - CSIRO Land and Water Science Report 05/09. Saatavilla: <http://www.csiro.au/files/files/poei.pdf>
- Soinne, H., Hovi, J., Tammeorg, P. ja Turtola, E. 2014: Effect of biochar on phosphorus sorption and clay soil aggregate stability. – *Geoderma* 219–220:162–167.
- Sopeña, F., Semple, K., Sohi, S. ja Bending, G. 2012: Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. – *Chemosphere* 88:77– 83.
- Spann, K., ja Hargreaves, P.A., 1994: The determination of glyphosate in soils with moderate to high clay content. – *Pesticide science* 40:41–48.
- Spokas, K.A., Koskinen, W.C., Baker, J.M. ja Reicosky, D.C. 2009: Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. - *Chemosphere* 77: 574–581.
- Sun, H., Xu, J., Yang, S., Liu, G. ja Da, S. 2004: Plant uptake of aldicarb from contaminated soil and its enhanced degradation in the rhizosphere. - *Chemosphere* 54: 569–574.
- Tiilikkala, K. 2014. Sähköpostikeskustelu 14.3.2014.
- Tukes 2013: Kasvinsuojeluinerekisteri. Saatavilla: <https://kasvinsuojeluaineet.tukes.fi/>

- Uchimiya, M., Wartelle, L. H. ja Boddu, W. M. 2012: Sorption of Triazine and Organophosphorus Pesticides on Soil and Biochar. – *Journal of agricultural and food chemistry* 60:2989–2997.
- Uusitalo, R., Ekholm, P., Pitkänen, H., Lehtonen, H., Granlund, K., Bäck, S., Puustinen, M., Räike, A., Lehtoranta, J., Rekolainen, S., Walls, M. ja Kauppila, P. 2007: Maatalous Itämeren rehevöittäjänä. – Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus. Maa- ja elintarviketalous 96.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S. ja Cowie, A. 2010: Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. – *Plant soil* 327: 235–246.
- Vereecken, H. 2005: Mobility and leaching of glyphosate: a review. – *Pest management science* 61:1139–1151.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., van der Velde, M. ja Diafas, I. 2010: Biochar Application to Soils - A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. – JRC Scientific and technical reports. European commission. Luxemburg. Saatavilla: http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/esdb_archive/eusoils_docs/other/eur24099.pdf
- Wang, X., Sato, T. ja Xing, B. 2006: Competitive Sorption of Pyrene on Wood Chars. – *Environmental science and technology* 40:3267–3272
- Wang, H., Lin, K., Hou, Z., Richardson, B. ja Gan, J. 2010: Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars
- Wang, T., Camps-Arbestain, M., Hedley, M. ja Bishop, P. 2012: Predicting phosphorus bioavailability from high-ash biochars. – *Plant soil* 357:173–187.
- Wang, Y., Hu, Y., Zhao, X., Wang, S. ja Xing, G. 2013: Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. – *Energy and fuels* 27:5890–5899.
- Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J. ja Joseph, S. 2010: Sustainable biochar to mitigate global climate change. – *Nature Communications* 5:56.
- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D. ja Chen, Y. 2012: Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. – *Science of the total environment* 414:727–731.
- Xu, G., Ly, C., Sun, J., Shao, H. ja Wel, L. 2012: Recent advances in biochar applications in agricultural soils: benefits and environmental implications. – *Clean - soil, air, water* 40:1093–1098.
- Xu, G., Sun, J., Shao, H. ja Chang, S. 2014: Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. – *Ecological engineering* 62:54–60.
- Yang, X.B., Ying, G.G., Peng, P.A., Wang, L., Zhao, J.L., Zhang, L.J., Yuan, P. ja He, H.P. 2010: Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. – *Journal of agricultural and food chemistry* 58:7915–7921.
- Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M. ja Zimmerman, A.R. 2012: Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium and phosphate in a sandy soil. – *Chemosphere* 89:1467–1471.

- Yu, X.Y., Ying, G.G. ja Kookana, R.S. 2006: Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. – *Journal of agricultural and food chemistry* 54: 8545– 8550.
- Yu, X.Y., Ying, G.G. ja Kookana, R.S. 2009: Reduced plant uptake of pesticides. – *Chemosphere* 76:665– 671.
- Yu, X.Y., Mu, C.L., Gu, C., Liu, C. ja Liu, X.J. 2011: Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. –*Chemosphere* 85: 1284–1289.
- Yu, X.Y., Pan, L., Ying, G.G. ja Kookana, R.S. 2010: Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars.- *Journal of environmental sciences* 22:615–620.
- Yuan, J.H., Xu, R.K. ja Zhang, H. 2011: The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. - *Bioresource technology* 102: 3488–3497.
- Zhang, H., Lin, K., Wang, H. ja Gan, J. 2010: Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene. - *Environmental Pollution* 158: 2821 – 2825.
- Zhang, G., Zhang, Q., Sun, K., Liu, X., Zheng, W. ja Zhao, Y. 2011: Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. - *Environmental pollution* 159: 2594 – 2601
- Zhang, P., Sun, H., Yu, L. ja Sun, T. 2013: Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. –*Journal of hazardous materials* 244– 245:217–224
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D.N. ja Rajagopalan, N. 2010: Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. - *Journal of hazardous materials* 181: 121–126
- Zhu, D., Kwon, S.J. ja Pignatello, J. 2005: Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions. - *Environmental science and technology* 39: 3990–3998.