



Luonnonvara- ja
biotalouden
tutkimus 3/2019

Lämpökemiallisen käsittelyn vaikutus jätevesilietefosforin lannoitusarvoon

Jätevesien fosfori kiertoon lannoitteeksi (PRecover) -hankkeen
loppuraportti

Kari Ylivainio, Johannes Jermakka, Hanne Wikberg & Eila Turtola

Lämpökemiallisen käsittelyn vaikutus jätevesilietefosforin lannoitusarvoon

Jätevesien fosfori kiertoon lannoitteeksi (PRecover) -hankkeen
loppuraportti

Kari Ylivainio, Johannes Jermakka, Hanne Wikberg & Eila Turtola

Viittausohje:

Ylivainio, K., Jermakka, J., Wikberg, Hanne & Turtola, E. 2019. Lämpökemiallisen käsittelyn vaikutus jätevesilietefosforin lannoitusarvoon : Jätevesien fosfori kiertoon lannoitteeksi (PRecover) -hankkeen loppuraportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 3/2019. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 67 s.



ISBN 978-952-326-697-1 (Painettu)

ISBN 978-952-326-698-8 (Verkojulkaisu)

ISSN 2342-7647 (Painettu)

ISSN 2342-7639 (Verkojulkaisu)

URN <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-698-8>

Copyright: Luonnonvarakeskus (Luke)

Kirjoittajat: Kari Ylivainio, Johannes Jermakka, Hanne Wikberg & Eila Turtola

Julkaisija ja kustantaja: Luonnonvarakeskus (Luke), Helsinki 2019

Julkaisuvuosi: 2019

Kannen kuva: Kari Ylivainio

Painopaikka ja julkaisumyynti: PunaMusta Oy, <http://luke.juvenesprint.fi>

Tiivistelmä

Kari Ylivainio¹, Johannes Jermakka², Hanne Wikberg^{2,3}, Eila Turtola¹

¹Luonnonvarakeskus (Luke), Tietotie 4, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@luke.fi

²Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy, PL 1000, 02044 VTT, etunimi.sukunimi@vtt.fi

³nykyinen osoite: Fortum Power and Heat, Keilalahdentie 2-4, PL 100, 00048 FORTUM, hanne.wikberg@fortum.com

Ravinteiden kierrätyksen edistämiseksi viljelykasvien lannoitustarve tulee tyydyttää yhä enenevässä määrin orgaanisilla ravinnerikkailla sivuvirroilla, joista merkittävimmät ovat tuotantoeläinten lannat ja jätevedenpuhdistuksessa muodostuva jätevesiliete. Tuotantoeläinten lanta päätyy jo nykyisellään suurimmaksi osaksi takaisin maatalouden ravinnekiertoon, kun taas jätevesilietteiden ravinteista suurin osa ohjautuu maatalouden sijasta viherrakentamiseen. Jätevesilietteiden käyttöä lannoitteena rajoittavat epätietoisuus orgaanisten haitta-aineiden ja raskasmetallien mahdollisesta siirtymisestä ruokaketjuun sekä vaikutuksista maaperäeliöihin. Yksi mahdollisuus vähentää jätevesilietteiden orgaanisia haitta-ainepitoisuuksia on jätevesilietteiden lämpökemiallien käsittely. Jätevesilietteiden sisältämän fosforin käyttökelpoisuus kasveille voi kuitenkin muuttua lämpökemiallisten käsittelyjen myötä, mutta asiasta on vähän tutkimustietoa.

Maa- ja metsätalousministeriön rahoittamassa ”Jätevesien fosfori kiertoon lannoitteeksi (PRecover)” -hankkeessa selvitettiin lämpökemiallisten käsittelyjen, torrefioinnin ja märkähiillon (HTC), vaikutusta lietefosforin välittömään käyttökelpoisuuteen kasvatuskokeilla. Tutkimuksessa selvitettiin myös kotieläinlanta-fosforin (sian-, naudan- ja ketunlannan) käyttökelpoisuus ja orgaanisten fosforilähteiden aikaansaamaa satoa verrattiin väkilannoitefosforin vastaavaan. Hankkeessa tutkittiin myös muiden menetelmien soveltuvuutta ennustamaan orgaanisten fosforilähteiden lannoitusvaikutusta. Lisäksi määritettiin kasvinravinteiden ja haitallisten raskasmetallien pitoisuudet ohran jyvässä ja oljissa.

Lämpökemiallisilla käsittelyillä pystyttiin muokkaamaan jätevesilietteen fysikaalisia ominaisuuksia ja muodostamaan erottuva biohiilifraktio. Rautasaostetun lietteen torrefiointi- ja HTC-käsittelyt vähensivät raudan sitomaa fosforipitoisuutta 75 %:sta 20 %:iin, lisäten vastaavasti vahvaan happoon liuke-nevan fosforin osuutta 22 %:sta 78 %:iin (Hedleyn fraktiointi). Märkähiillytyksessä neste- ja kuivajakeen erottamiseksi tarvittava käsittelyaika oli 30 minuuttia 230 °C:ssa ja fosfori sitoutui suurimmaksi osaksi kiintoainekseen, muodostaen rauta- ja kalsiumyhdisteitä. Hiilijakeeseen sitoutunut fosfori voidaan erottaa nestejakeeseen vahvalla hapolla, mutta tässä tutkimuksessa valituilla lämpökemiallisilla menetelmillä ei pystytty luomaan tarpeeksi kestävä biohiilijaetta, joka olisi mahdollistanut em. uuton ilman hiilen liukenemistä.

Mädätetyn ja kompostoidun jätevesilietefosforin välitön käyttökelpoisuus ohralle oli noin 10 %. Kalk-kistabilointi paransi fosforin käyttökelpoisuuden 37 %:iin, kun taas torrefiointi ja märkähiilto alensivat fosforin välittömän käyttökelpoisuuden muutamaan prosenttiin. Kotieläinlannoissa paras fosforin välitön käyttökelpoisuus oli sian lietelannassa, jopa 160 % väkilannoitefosforiin verrattuna.

Fosforin käyttökelpoisuuden kasveille ennusti mädätetyssä ja kompostoidussa jätevesilietteessä sekä naudan- ja sianlannassa parhaiten rauta ja – alumiinipitoisuuden moolisuhde suhteessa fosforin vastaavaan. Lannoitevalmistelain mukaisista fosforin käyttökelpoisuuden määrittämiseen käytettävistä uuttoliuoksista käyttökelpoisuuden ennusti parhaiten 2 % muurahaishappo, kun taas 2 % sitruunahappo ja 1 M neutraali ammoniumsitraatti-EDTA yliarvioivat sen. DGT- menetelmä ennusti puolestaan parhaiten fosforin liukoisuuden muutoksen maassa ja sen yhteyden kasvatuskokeissa havait-

tuun fosforin käyttökelpoisuuteen. Muut viljavuusmittaukset (hapan ammoniumasetaatti, Mehlich-3 ja Olsen-P) sen sijaan yliarvioivat fosforin käyttökelpoisuuden.

Jätevesilietteet tai kotieläinlannat eivät kohottaneet ohran jyväsatojen kadmium-, lyijy-, nikkeli-, arseeni- tai kromipitoisuuksia. Myöskään jätevesilietteiden torrefiointi tai HTC-käsittely eivät kasvattaneet jyväsadon raskasmetallipitoisuuksia.

Jätevesilietefosforin potentiaalia fosforilannoitteena voidaan havainnollistaa laskemalla lannan ja jätevesilietteen fosforin riittävyys viljelykasvien tarpeisiin alueellisesti. Kun ensin huomioidaan lannan fosforisisältö eri ELY-keskusten alueilla, jäljelle jäävä lannoitustarve on tällä hetkellä suurin Uudellamaalla.. Uudellamaalla muodostuva jätevesilietefosfori myös kattaisi kasvien jäljelle jäävän fosforilannoitustarpeen, jos olisi käytössä lietteenkäsittelytekniikoita, jotka nostaisivat fosforin käyttökelpoisuuden lähes väkilannoitefosforin veroiseksi. Tässä tutkimuksessa kehitetyt lämpökemialliset käsittelyt eivät kuitenkaan parantaneet fosforin käyttökelpoisuutta kasveille, minkä tulisi olla tärkeä tavoite fosforikierron tehostamiseksi.

Asiasanat: torrefiointi, märkähiilto, HTC, fosfori, DGT, fosforin käyttökelpoisuus, jätevesiliete, lanta

Abstract

Kari Ylivainio¹, Johannes Jermakka², Hanne Wikberg^{2,3}, Eila Turtola¹

¹Natural Resources Institute (Luke), Tietotie 4, 31600 Jokioinen, first_name.last_name@luke.fi

²VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, PL 1000, 02044 VTT, first_name.last_name@vtt.fi

³current address: Fortum Power and Heat, Keilalahdentie 2-4, PL 100, 00048 FORTUM, hanne.wikberg@fortum.com

Improving nutrient recycling in agriculture requires better utilisation of organic, nutrient-rich side streams, the most significant being manures and sewage sludge (SS). In Finland, most manure is utilised in agriculture, whereas the majority of SS ends up being used for landscaping. Presently, utilisation of SS in agriculture is low, due to fears related to harmful substances, e.g. organic contaminants and heavy metals, and their potential to enter the food chain, as well as their possible effects on soil biota. Thermochemical treatments are one option for reducing the content of harmful, organic substances in SS. However, little information exists on nutrient bioavailability, especially that of phosphorus (P) in thermochemically-treated sludges.

The effect of torrefaction and wet pyrolysis (hydrothermal carbonisation, HTC) on the bioavailability of SS based P was studied by growth experiments in the project "Recovering phosphorus from sewage sludge to fertiliser (PRecover)", funded by the Ministry of Agriculture and Forestry. Bioavailability of P in manures (pig, cattle and fox manure) was also studied, with mineral P fertiliser as a reference. Furthermore, several other methods for estimating P bioavailability in organic P sources were evaluated. Moreover, uptake of essential plant nutrients, as well as harmful heavy metals, was analysed in harvested barley grains and straw.

Torrefaction and HTC methods modified the physical properties of SS and produced an easily separable biocarbon fraction. With both methods, the P fraction bound to iron decreased from 75 to 20% and the acid-soluble P fraction increased from 22 to 78% (Hedley fractionation). For HTC, a reaction duration of 30 min at 230 °C was adequate for inducing water separation, whilst P was bound into the solid fraction, forming iron and calcium compounds. Phosphorus can thereafter be leached using a strong acid, but the thermochemical methods used in this study did not produce sufficiently strong biochar to prevent carbon solubilisation into the leachate.

Bioavailability of P in anaerobically digested and composted SS for barley was about 10%, with lime stabilisation increasing it to 37%. However, torrefaction and HTC methods decreased it to several percent. Manure-based P had higher P bioavailability, up to 160% in pig manure.

In anaerobically digested and composted SS, and pig and cattle manure, P bioavailability was related to the ratio between the molar content of iron plus aluminium to that of P. Of the conventional P extraction methods tested, 2% formic acid was most reliable, whereas 2% citric acid and 1 M neutral ammonium citrate-EDTA resulted in overestimations of bioavailability. In soil amended with organic P sources, the DGT-method gave the most accurate estimation of P bioavailability, whereas other methods (acid ammonium acetate at pH 4.65, Mehlich-3 and Olsen) resulted in overestimates of P bioavailability.

Cadmium, lead, nickel, arsenic or chromium concentrations in barley grains were not increased by application of SS, thermochemically treated SS, or animal manures.

The potential of SS-based P in closing nutrient cycles can be demonstrated by calculating the sufficiency of manure- and SS-based P for crop requirement. Of the 15 ELY Centres in Finland (Centres for Economic Development, Transport and the Environment), Uusimaa (located in Southern Finland) currently has the highest demand for P fertiliser, when fertilised according to crop need. Manure- and SS-based P could cover this requirement for Uusimaa if the bioavailability for SS-based P is close to that of mineral P fertilisers. However, the thermochemical treatments studied in this project did not improve P bioavailability, an important goal for improving P circulation.

Key words: torrefaction, wet pyrolysis, HTC, phosphorus, DGT, phosphorus bioavailability, sewage sludge, manure

Sisällys

1. Johdanto	8
2. Aineisto ja menetelmät	11
2.1. Jätevesilietteiden lämpökemialliset käsittelyt	11
2.1.1. Torrefiointi	11
2.1.2. Märkähiilto	11
2.2. Jätevesilietefosforin käyttökelpoisuuden määrittäminen	12
2.2.1. Fosforilähteet	12
2.2.2. Kasvatuskokeet	13
2.2.3. Fosforin käyttökelpoisuuden ennustaminen	14
3. Tulokset ja tulosten tarkastelu	16
3.1. Lämpökemialliset käsittelyt	16
3.1.1. Torrefiointi	16
3.1.2. Märkähiilto ja hiilen uuttokokeet	17
3.1.3. Ajan ja lämpötilan vaikutus märkähiiltoon	20
3.1.4. Märkähiillon hiilitaseet	24
3.1.5. Märkähiillon vaikutus fosforin liukoisuuteen	24
3.2. Fosforilähteiden alkuainepitoisuudet	26
3.3. Fosforin liukoisuus orgaanisissa fosforilähteissä	28
3.4. Orgaanisten fosforilähteiden satovasteet	29
3.5. Fosforin käyttökelpoisuus kasvatuskokeiden perusteella	30
3.6. Menetelmät fosforin käyttökelpoisuuden ennustamiseen	33
3.6.1. Lannoitelainsäädännön mukaiset menetelmät	33
3.6.2. Hedleyn fraktiointi fosforilähteille	34
3.6.3. Viljavuusanalyysimenetelmät fosforin käyttökelpoisuuden ennustajana	35
3.6.4. Fosforin liukoisuus maassa Hedleyn fraktiointin mukaan	38
3.6.5. Fosforin saostuskemikaalien vaikutus fosforin käyttökelpoisuuteen	39
3.7. Ohrasadon alkuainepitoisuudet	40
3.7.1. Välttämättömät kasvinravinteet	40
3.7.2. Haitalliset raskasmetallit	41
3.8. Jätevesilietefosforin riittävyys lannoitteena	42
4. Johtopäätökset	44
5. Kirjallisuus	46

1. Johdanto

Fosfori (P) on välttämätön kasvinravinne ja sen saatavuutta kasveille lisätään käyttämällä epäorgaanisia ja orgaanisia lannoitteita. Orgaanisista fosforilannoitteista merkittävin on kotieläintuotannossa muodostuva lanta, vuositasolla sen fosforisisältö on Suomessa noin 19,3 milj. kg (Marttinen ym. 2017). Toiseksi eniten fosforia sisältää yhdyskuntien jätevesien puhdistuksessa muodostuva jätevesiliete, noin 4,5 milj. kg (Luostarinen ym. 2019, painossa), tästä vain noin 40 % levitettiin pelloille vuonna 2016 (Vilpanen & Toivikko, 2017). Lietteen kiinnostavuutta lannoitteena vähentää epätietoisuus orgaanisten haitta-aineiden ja raskasmetallien mahdollisesta siirtymisestä ruokaketjuun, ja Euroopassa jätevesilietteiden peltolevitys on osittain tästä syystä jopa kielletty. Tehokkain menetelmä orgaanisten haitta-aineiden poistamiseksi jätevesilietteistä ovat eriasteiset lämpökemialliset käsitte-lyt, ääripäänä poltto.

Jätevesilietettä muodostuu vuositasolla kuiva-aineena noin 150 miljoonaa kiloa, mutta se on heikoiden maataloudessa hyödynnetty fosforivirta. Suomen hallituksen vuonna 2010 asettamassa tavoitteessa maastamme tulisi kehittää ravinteiden kierrätyksen esimerkkialue vesistö päästöjen vähentämiseksi. Taloudelliset ja ympäristönäkökohdat huomioon ottaen optimaalista olisi hyödyntää ravinnerikkaita sivuvirtoja maataloudessa kasvien tarpeen mukaisesti, kun tiedossa on joidenkin ravinteiden, kuten fosforivarantojen rajallisuus (Cordell ym. 2009). Orgaanisten fosforilähteiden, kuten lantojen ja jätevesilietteiden kohdalla myös epätietoisuus kasveille käyttökelpoisesta fosforipitoisuudesta voi aiheuttaa joko sadon alenemista (alilannoitus) tai ylimääräistä vesistöihin kohdistuvaa ravinnehuuhtoumaa (ylilannoitus). Osittain viime mainitusta syystä viljelymaiden fosforipitoisuudet ovat kohonneet kotieläinvaltaisilla alueilla (Ylivainio ym. 2014) lisäten fosforin huuhtoutumisriskiä.

Suomessa muodostuva jätevesiliete on yleisesti rautasaostettua lietettä, jonka käyttökelpoisuudesta kasveille on esitetty varsin vaihtelevia tuloksia lähes käyttökelvottomasta (Bøen ym. 2017) väkilannoitefosforia paremmaksi lannoitteeksi (Kahiluoto ym. 2015). Lannoitevalmistelain mukainen fosforin käyttökelpoisuus määritetään puolestaan laboratoriossa uuttamalla lannoitevalmisteita liuoksilla, jotka harvoin pystyvät matkimaan kasvien fosforin ottoa. Esimerkiksi lihaluujauhofosforista on vesiliuokoisessa muodossa ainoastaan kolme prosenttia, mutta kasvatuskokeiden mukaan välitön käyttökelpoisuus on ollut 19 % ja pidempiaikainen käyttökelpoisuus 63 % kokonaisfosforista väkilannoitefosforiin verrattuna (Ylivainio ym. 2008).

Joidenkin tutkimustulosten mukaan erityisesti rauta- ja alumiinirikkaiden fosforimateriaalien fosforin biosaatavuus on parantunut merkittävästi lämpökäsittelyä muistuttavalla käsittelymuodolla (Doak ym. 1964). Jätevesilietteiden lämpökemialliseen käsittelyyn voidaan hyödyntää torrefiointia (matalan lämpötilan hidasta pyrolyysiä tai paahtoa). Torrefiointi tarkoittaa biomassan kuumentamista hitaasti (< 50 °C/min) hapettomissa olosuhteissa 200–300 °C lämpötilaan, jossa viipymäaika on 5–60 minuuttia. Prosessissa biomassasta poistuu haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Torrefiointia on tutkittu ja hyödynnetty erityisesti biomassapohjaisten polttoaineiden valmistamiseksi, koska prosessissa esim. puupohjaisesta biomassasta poistuu noin kolmannes, mutta vain 10 % polttoarvosta menetetään ja lopputuote on hyödynnettävissä hiilenpolttolaitoksissa (Schorr ym. 2012, Dhungana 2011, Dhungana ym. 2012).

Torrefiointi on eroteltavissa selkeisiin vaiheisiin. Ensimmäiseksi kostea biomassa lämmitetään 100 °C:seen, minkä jälkeen lämpötila pidetään vakiona kunnes kaikki vapaa kosteus on poistunut. Veden poistaminen on tekniikan energiaintensiivisin osuus ja kattaa suurimman osan prosessin energiankulutuksesta. Lämpötilan noustessa yli 100 °C:een osa kevyistä orgaanisista yhdisteistä haihtuu. Torrefiointilämpötilassa tapahtuva biomassan muokkautuminen kuluttaa hyvin vähän energiaa ja voi olla jopa eksotermistä, lämpötilasta ja lähtöaineesta riippuen (Schorr ym. 2012, Dhungana 2011, Dhungana ym. 2012, Prins 2005). Lignoselluloosabiomassan torrefiointia on tutkittu laajalti ja sen on ha-

vaittu käyvän läpi eriasteisia lasitransitio-, depolymerisaatio- ja rekondensoitumisreaktioita sekä devolatilisaatiota ja hiiltymistä (Schorr ym. 2012).

Torrefiointi muokkaa biomassan ominaisuuksia ja väri muuttuu ruskean ja mustan sävyiseksi. Suuri osa hydroksyyliyhdistä poistuu tai muokkautuu ja biomassan mikrohuokoinen rakenne hajoaa ja täyttyy tervamaisilla ja öljymäisillä hiilivedyillä. Nämä muutokset tekevät lopputuotteesta yleensä hydrofobisen, helposti varastoitavan ja pulveroitavan. Kirjallisuuden mukaan torrefiointin pääparametrit ovat raekoko, lämpötila, lämmitysnopeus ja viipymäaika. Yli 280 °C:n lämpötiloissa reaktio alkaa lähestyä pyrolysointia ja alle 200 °C:n lämpötilassa biomassassa ei puolestaan merkittävästi muokkautu. Viipymäaika ei ole merkittävä tekijä, jos raekoko on tarpeeksi pieni, jolloin merkittäviä kappaleen sisäisiä lämpötilaeroja ei pääse muodostumaan; puulähtöaineelle merkittäviä muutoksia ei ole havaittu 20 minuutin jälkeen (Schorr ym. 2012, Dhungana 2011, Dhungana ym. 2012).

Märkähiilto (hydrothermal carbonization, HTC) tai ns. märkäpyrolyysi on puolestaan prosessi, jossa kosteaa biomassaa (n. 20 % kuiva-ainetta) kuumennetaan suljetussa astiassa vedessä noin 180–250 °C:n lämpötilassa. Paine kohoaa prosessin aikana 10–40 baariin, jolloin veden ominaisuudet muuttuvat liuotinmaisiksi edistämällä biomassan hajoamista. Tyypillinen reaktioaika on muutamia tunteja. Käsittelyssä biomassassa muodostuu hydrofobisen biohiilifraktion (50–80 % lähtöaineen hiilestä), runsashiilisen nestefraktion (5–20 % lähtöaineen hiilestä) sekä pääasiassa hiilidioksidista koostuvan kaasufraktion (2–5 % lähtöaineen hiilestä) (Libra ym. 2011, Funke & Ziegler 2010, Ramke 2009). Teknologiaa on tutkittu pääasiassa jätevesilietteen vedenpoistoa ajatellen, mutta myös hiilipitoisten tuotteiden valmistamiseksi erityisesti lignoselluloosapohjaisista raaka-aineista.

Märkähiillon kemia on monimutkaista ja riippuu voimakkaasti lähtöaineen koostumuksesta sekä käsittelyparametreista, kuten lämpötilasta, käsittelyajasta, nesteen määrästä ja pH:sta. Käsittelyn aikana biomassassa tapahtuu lukuisia kemiallisia muutoksia. Monet orgaaniset yhdisteet hydrolysoituvat ja pilkkoutuvat. Biomassan happi- ja vetypitoisuudet laskevat dehydraatioreaktioiden kautta, lähinnä hydroksyyliyhdisteiden poistumisen vuoksi. Biomassan karboksyyli- ja karbonyyliyhdisteet hajoavat vapauttaen hiilidioksidia. Hajonnut biomassassa voi muodostaa polymerisoituvia ja aromatisoituvia rakenteita, ja polymerisointia voidaan edistää hallitulla lämmitys- ja jäähdytysohjelmalla (Funke & Ziegler 2010).

Märkähiilto on monin tavoin lupaava käsittelymenetelmä jätevesiliettele. Se on hyvin nopea käsittelyajan ollessa tunteja, se voidaan käynnistää ja sammuttaa ilman viivettä eikä se ole herkkä biologisten prosessien haittekeijöille, kuten lämpötilalle, myrkyille tai virtauksen vaihteluille (Robbiani 2013). Märkähiilto rikkoo jätevesilietteen orgaanisen matriisin ja muodostaa hydrofobisen kiintoaineen, mahdollistaen 60–70 % kuiva-ainepitoisuuden saavuttamisen fysikaalisilla vedenpoistomenetelmillä (käsittelemättömälle jätevesiliettele voidaan saavuttaa n. 30 %) (SunCoal 2013, CarbonSolutions 2014). Korkea lämpötila ja paine varmistavat lopputuotteen steriloitumisen ja myös tuhoavat osan orgaanisista haitta-aineista (Weiner ym. 2013). Biohiili on myös hydrofobinen ja stabiili raaka-aine, jota on helppo varastoida ja kuljettaa (Buttmann 2011, He ym. 2013).

Märkähiillolla tuotettu biohiili on lupaava tuote moneen käyttötarkoitukseen. Tutkituin käyttökohde on korvata ruskeaa hiiltä polttolaitoksissa, mikä mahdollistaisi uusiutuvan hiilen tuotannon ja käytön nykyisissä polttolaitoksissa (Funke & Ziegler 2010, Libra ym. 2011, Buttmann 2011, He ym. 2013). Biohiiltä voidaan käyttää myös halpana adsorbenttina mm. orgaanisille haitta-aineille (Chen & Chen 2009, Kasozi ym. 2010) sekä metalleille (Uchimiya ym. 2010). Biohiiltä on tutkittu myös maanparannusaineena, koska se voisi lisätä maan hiilipitoisuutta, veden- ja ravinteidenpidätyskykyä, ilmavuutta sekä eroosionkestävyysominaisuuksia, toimien samalla hiilinieluna (Glaser & Lehmann 2002, Lehman & Joseph 2009, Verheijen ym. 2010, Abel ym. 2013, Soenne ym. 2014).

Märkähiilto on potentiaalisesti tehokas työkalu lietteen ravinnevirtojen hyödyntämiseksi. Riippuen ajoparametreista, ravinteet, erityisesti fosfori, typpi ja kalium, voidaan ohjata erottuvaan rejektivirtaan talteenotettavaksi. Menetelmän avulla ravinteet on onnistuneesti erotettu mm. leväbiomassasta ja mäskistä (Heilmann ym. 2010, Heilmann ym. 2011). Muodostunut biohiili voidaan myös uuttaa ravinteiden talteenottamista ajatellen (Heilmann ym. 2014).

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli tutkia uusilla tavoilla käsiteltyjen jätevesilietteiden sisältämän fosforin saatavuutta ja selvittää kasvatuskokeilla erityisesti torrefioidun ja HTC-menetelmällä käsitellyn lietefosforin käyttökelpoisuus kasveille. Jätevesilietefosforin käyttökelpoisuudesta on esitetty hyvin paljon toisistaan poikkeavia arvioita, ja tämä oli yksi PRecover-tutkimuksen lähtökohta. Organisten ravinnelähteiden sisältämän fosforin liukoisuutta käytetään perustana niiden maatalouskäytölle, mutta viralliset määrittämenetelmät antavat vaihtelevia tuloksia tutkittavasta materiaalista riippuen. Tämän vuoksi tutkimuksessa tarkasteltiin myös monien sekä virallisesti käytössä olevien että potentiaalisten uusien menetelmien soveltuvuutta fosforin käyttökelpoisuuden ennustamiseen. Lisäksi määritettiin jätevesilietteiden raskasmetallien biosaatavuutta kasveille.

2. Aineisto ja menetelmät

2.1. Jätevesilietteiden lämpökemialliset käsittelyt

2.1.1. Torrefiointi

Viikinmäen jätevedenpuhdistamon tuottamaa lingottua mädätettyä lietettä (25 kg) kuivattiin 105 °C:ssa viikonlopun yli. Kuivattu näyte murskattiin tehosekoittimella ja fraktioitiin seulalla. Raekoko 1-4 mm valittiin torrefiointikokeisiin. Paahtokokeissa kuiva huoneenlämpöinen näyte asetettiin huoneenlämpöiseen typpi-ilmakehäiseen uuniin ja lämmitettiin tavoitelämpötilaan (200–300 °C, yksi näyte myös 450 °C), paahdettiin haluttu aika (5-60 min) ja jäädytettiin eksikaattorissa hapettomissa oloissa. Jauhetuille (vasaramylly, 1 mm seula) näytteille suoritettiin Hedleyn fraktiointi (Sharpley & Moyer 2000) uuttamalla näytteitä seuraavasti: 2*vesi, 0,5 M NaHCO₃, 0,1 M NaOH ja 1 M HCl. Uutot suoritettiin 1:60 uutusuhteella (w:v) 16 tunnin ajan, lukuun ottamatta ensimmäistä vesiuuttoa (4 h). Uuttojen jälkeen näytteet sentrifugoitiin (3000 g, 15 min) ja epäorgaaninen fosfori määritettiin suodatetusta (Nuclepore, 0,2 µm) ja kokonaisfosfori suodattamattomasta uutteesta autoklavoinnin jälkeen (rikkihappo/peroksodisulfaatti hajotus 120 °C:ssa) kolorimetrisesti (Murphy & Riley 1962). Orgaaninen fosfori laskettiin kokonaisfosforin ja epäorgaanisen fosforin erotuksena. Fraktiointitulosten perusteella valittiin sopiva käsittelylämpötila ja -aika kasvatuskokeisiin valmistettavan erän tuotantoa varten.

2.1.2. Märkähiilto

Lietteen märkähiilto (HTC) kosteaa lietettä kuumennetaan yleensä happamissa olosuhteissa vakio-tilavuusisessa reaktorissa, jolloin reaktoriin muodostuu täysin kyllästynyt korkeapaineinen vesihöyryilmakehä, joka katalysoi orgaanisen aineen hydrolyysiä ja sen jälkeistä uudelleen polymerisatiota. Helsingin Viikin jätevedenpuhdistamon lietettä hiillytettiin 200 °C:n lämpötilassa 20 tunnin käsittelyillä VTT:n yksikammioisella ”tykki”-reaktorilla alkuaineiden jakautumisen tutkimiseksi sekä fosforin käyttökelpoisuuden selvittämiseksi kasvatuskokeissa. Märkähiiltoa tutkittiin luontaisessa pH:ssa, sekä säättämällä lietteen pH:ta oksaalihapolla tai natriumhydroksidilla ennen käsittelyä. Erotellusta märkähiilletystä kiintoaineesta uutettiin vahvalla rikkihapolla, orgaanisella hapolla ja vahvalla emäksellä nestefraktiot eri pH-alueilla ja fosforin ja muiden alkuaineiden siirtymistä uutteeseen seurattiin. Lopputuotteista analysoitiin alkuainepitoisuudet ICP-MS:llä (P, Fe, Ca, K, Mg, Mn, Zn, Al, Sb, Ba, Be, Hg, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Mo, Ni, Se, Ti, Sn, V), kokonaistyyppi Kjeldahl-menetelmällä, fosforin liukoisuus Hedleyn fraktiointin perusteella kuten edellä, ja materiaalin kiderakennetta tutkittiin röntgendiffraktioanalyysin avulla (XRF/XRD).

Tutkimusta jatkettiin aika- ja lämpötilasarjalla, jonka tavoitteena oli kehittää märkähiiltometodi, jolla saataisiin lietteen fosfori biosaatavaan muotoon tai jolla ei heikennettäisi sen biosaatavuutta. Viikinmäen lietteen hiililyymisen edistymistä tutkittiin ensin ajan funktiona (30 min–5 h): ajot suoritettiin matalassa lämpötilassa (200 °C, ajo 1), korkeammassa lämpötilassa (230 °C, ajo 2) sekä matalassa lämpötilassa happolisäyksellä (200 °C, ajo 3). Ajot tehtiin VTT:n nelikammioisella ”Muru”-reaktorilla paineastioissa. Puolen tunnin käsittelyaika valittiin edelleen käytettäväksi tutkittaessa hiililyymisen edistymistä lämpötilan funktiona: ajot suoritettiin neljässä lämpötilassa (200, 210, 220 ja 230 °C) VTT:n yksikammioisella ”Amar”-reaktorilla ilman happolisäystä sekä rikkihappolisäyksellä.

Kunkin ajon jälkeen reaktori jäädytettiin ja reaktorista otettiin kaasunäyte paineenalennusventtiilin avulla. Reaktorin sisältö sentrifugoitiin ja kiintoaine- ja nestefraktiot erotettiin dekantoimalla. Nestefraktio suodatettiin 0,45 µm suodattimen läpi. Tutkittavista lietteistä mitattiin alkuainekoostumus ICP-MS:llä, kokonaishiili ja -typpi CN-analysointorilla (Leco) ja nestefaasista mitattiin lisäksi pH, säh-

könjohtavuus, liukoinen hiili ja kiintoainefaasista kiintoaine- ja tuhkapitoisuudet. Näytteiden suodatuvuutta mitattiin kahdella semikvantitatiivisella menetelmällä: imusuodatukseen kuluvalle ajalle sekä painesuodatuksen suodatusnopeudella (g/s) vakiopaineessa. Tulosten perusteella suodatuvuus jaettiin viiteen kategoriaan. Lähtöaineista ei erottunut nestefraktiota.

Tulosten perusteella luotiin ajo-ohjelma kasvatuskokeisiin valmistettaville fosforilähteille, jotka tuotettiin kolmesta eri lietteestä: Helsingin Viikin jätevedenpuhdistamon rautasaostetusta jätevesilietteestä, Ruotsin Helsingborgin jätevedenpuhdistamon rautasaostamattomasta biologiseen fosforin talteenottoon perustuvasta lietteestä, sekä Biovakka Vehmaan mädättämön lietteestä (sian lietelantaa ja teollisuuden sivuvirtoja).

2.2. Jätevesilietefosforin käyttökelpoisuuden määrittäminen

2.2.1. Fosforilähteet

Tutkittavat jätevesilietteet olivat peräisin Helsingin seudun ympäristöpalvelulta (HSY), Biovakalta Turusta (nykyisin Gasum Turku) sekä Helsingborgin jätevedenpuhdistamolta Ruotsista. Lisäksi tutkittiin jätevesilietteen (HSY, Helsingborg) ja Biovakka Vehmaan (nykyisin Gasum Vehmaa) mädätteen sisältämän fosforin liukoisuutta sekä biosaatavuutta ohralle suoraan mädätysjäännöksestä ja niiden torrefioiduista (HSY:n mädätysjäännös) ja HTC-käsitellyistä (HSY:n mädätysjäännös, Helsingborg, Biovakka Vehmaa) lopputuotteista. Vaihtoehtoisina jätevesilietteiden prosessointimenetelminä mukana olivat kalkkistabilointi ja kompostointi (HSY). Muina orgaanisina fosforilähteinä olivat naudan ja sian lietelanta, naudan turvelanta ja ketunlanta. Tutkittavien orgaanisten fosforilähteiden välitöntä käytökelpoisuutta ohralle tutkittiin kasvatuskokeilla kasvihuoneessa ja verranteena käytettiin väkilannoitefosforia (superfosfaatti). Fosforin käyttökelpoisuuden määrittämiseen käytettävien menetelmien (Taulukko 1) korrelaatiota kasvatuskokeen antamiin fosforin käyttökelpoisuuksiin verrattiin keskenään.

Taulukko 1. Orgaanisille fosforilähteille suoritettavat tutkimukset.

	Mädätetty/kalkki-stabiloitu/kompostoitu jätevesiliete	Torrefioitu/HTC-käsitelty jätevesiliete	Lannat
<u>Koostumus</u>			
kuningasvesihajoitus	X	X	X
Leco-CN	X	X	X
<u>Kasvatuskokeet</u>			
Fosforin biosaatavuus ohralle	X	X	X
<u>Uuttokokeet P-lähteille</u>			
2 % muurahaihappo	X	X	X
2 % sitruunahappo	X	X	X
1 M neutraali ammoniumsitraatti-EDTA	X	X	X
Hedleyn fraktiointi	X	X	X
<u>Inkubointikoe (maa + P-lähde)</u>			
Fosforin liukoisuus maassa kahden viikon inkuboinnin jälkeen	X	X	X

Tutkittavat orgaaniset fosforilähteet ilmakehään lämpötilassa laboratorion vetokaapissa. Kasvatuskokeita (astiakokeet) varten orgaaniset fosforilähteet seulottiin 6 mm seulalla, laboratorioanalyysijä (totaalianalyysi, fosforin liukoisuusanalyysit) varten näytteet jauhettiin vasaramyllyllä (1

mm). Inkubointikoetta varten näytteet seulottiin 2 mm seulalla huhmareessa hienontaen. Superfosfaatti jauhettiin ainoastaan laboratorioanalyysyä varten, kasvatus- ja inkubointikokeissa sitä käytettiin rakeisena.

Fosforin liukoisuutta tutkittiin sekä yksittäisillä että peräkkäisillä uutoilla. Lannoitevalmisteille käytävistä virallisista uuttoluoksista testattiin 2 % muurahaishappoa, 2 % sitruunahappoa ja 1 M neutraali ammoniumsitraatti-EDTA:ta (AOAC 2005, menetelmä 993.31). Modifioidulla Hedleyn fraktioinnilla (Sharples & Moyer 2000) arvioitiin liukoisuudeltaan erilaisten fosforijakeiden osuutta kokonaisfosforista. Fraktiointi suoritettiin kuten edellä (kohta 2.1.1.).

Fosforilähteiden ravinne- ja raskasmetallipitoisuudet määritettiin ICP-OES:lla (Thermo Jarrel Iris Advantage) kuningasvesiuuton jälkeen ja hiili- ja typpipitoisuus LECO:lla (CN-2000).

2.2.2. Kasvatuskokeet

Kasvatuskokeissa (astiakokeet) käytettiin fosforiköyhää (viljavuustutkimuksen P-luku $1,9 \text{ mg l}^{-1}$) hietamaata (Liite 1), joka oli peräisin Mikkelin Karilassa sijaitsevan pellon pintakerroksesta. Koemaa ilmakeivattiin, seulottiin 14 mm seulalla ja punnittiin koeastioihin (6,5 kg). Kasvatuskokeet suoritettiin verkkoseinäisessä kasvihuoneessa ulkolämpötilassa vuosina 2012, 2013 ja 2014. Ensimmäisenä koevuonna koemaita ei kalkittu, kun taas toisena ja kolmantena vuonna tavoitteena oli nostaa koemaan pH arvoon 6,5.

Vuonna 2013 koemaiden kalkitustarve ($5,6 \text{ g Ca(OH)}_2$ koeastiaa kohden) määritettiin $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2$ -menetelmällä, jossa maalioksen annettiin reagoida nousevan kalkkilisän kanssa kolmen vuorokauden ajan ennen lietoksen pH:n määrittämistä. Kalkitustarve laskettiin kalkkilisäyksen aikaansaaman pH:n muutoksen avulla. Vuonna 2014 Kalkitustarve määritettiin muhittamalla maata (100 g) nousevilla kalkkimäärillä $[\text{Ca(OH)}_2]$ kolmen viikon ajan ja määrittämällä tarvittava kalkkilisäys (20 g Ca(OH)_2 koeastiaa kohden). Vuonna 2013 kalkkilisäys suoritettiin astiakokeen perustamisen yhteydessä ja vuonna 2014 koemaat kalkittiin 14 vuorokautta ennen kokeen perustamista kosteudessa, joka vastasi noin 50 % vedenpidätyskyvystä.

Kasvatuskokeita perustettaessa ennen lannoitteiden lisäämistä koemaista seulottiin (4 mm) 0,5 l maata siementen peittämistä varten. Tämän jälkeen jokaiseen koeastiaan lisättiin sama peruslannoitus koko maatilavuuteen sekoittaen. Tyypestä (2000 mg astiaa kohden) neljännes annettiin ammoniumina (NH_4NO_3) ja loput nitraattina $[\text{Ca(NO}_3)_2$ ja $\text{NH}_4\text{NO}_3]$. Muista ravinteista kaliumia (KCl) lisättiin koeastiaa kohden 2000, magnesiumia (MgSO_4) 300, kalsiumia $[\text{Ca(NO}_3)_2]$ 1431, rautaa (FeSO_4) 20, sinkkiä (ZnSO_4) 20, mangaania (MnSO_4) 20, kuparia (CuSO_4) 10, booria (H_3BO_3) 2 ja molybdeenä (Na_2MoO_4) 2 mg. Rikkiä lisättiin muiden ravinneliuosten mukana 430 mg astiaa kohden. Korrenkasvun alkuvaiheessa jokaiseen koeastiaan annettiin lisätyyppiä 1000 mg. Ammonium- ja nitraattityypen osuudet olivat samat kuin kokeen perustamisen yhteydessä.

Jätevesilietteinä ja lantoina annetut fosforilisäykset pyrittiin mitoittamaan siten, että kunkin fosforilähteen aikaansaama jyväsato olisi väkilannoitteella saavutetun satovastekäyrän nousevalla osuudella, jolloin orgaanisten fosforilähteiden biosaataavuus suhteessa väkilannoitefosforiin pystyttäisiin määrittämään mahdollisimman tarkasti. Jätevesilietefosforin heikosta liukoisuudesta johtuen sen lisäysmäärät olivat siten suurempia kuin lannoissa. Fosforilannoitus suoritettiin kokonaisfosforin perusteella sekoittamalla lannoitteet pintamaata lukuun ottamatta koko maatilavuuteen. Jätevesilietteinä ja Biovacka Vehmaan mädätteenä lisättiin kokonaisfosforia 150, naudan ja sian lietelannoissa 40 ja ketunlannassa 100 mg kg^{-1} maata. Satovastekäyrän aikaansaamiseksi superfosfaattifosforia lisättiin 0, 10, 25, 50, 100 ja 150 mg kg^{-1} maata. Kolmena koevuotena käytetyt superfosfaattifosforilisät vaihtelivat ja käytetyt määrät ilmenevät mm. ohran satovastekäyrästä (Kuva 16). Jokaisesta koe-käsittelystä oli neljä rinnakkaista.

Lannoitteiden lisäämisen jälkeen koeastioihin kylvettiin 25 kappaletta ohran (lajike Elmeri) siemeniä ja peitettiin koemaalla (0,5 l). Koeastioiden paikat verkkoseinäisessä astiakoehallissa arvottiin. Yksilehtivaiheessa ohrakasvusto harvennettiin 20 taimeen astiaa kohden. Kastelu suoritettiin deionisoidulla vedellä.

Ohran tuleennuttua koko maanpäällinen biomassa korjattiin noin 2 cm korkeudelta maanpinnasta, kuivattiin 65 °C:ssa kahden vuorokauden ajan ja jyväsato erotettiin tähkäpuimurilla. Sadosta määritettiin tuhannen siemenen paino. Jyvä- ja olkinäytteiden typpi- ja kivennäisanalyysijä varten näytteet jauhettiin vasaramyllyllä. Typpi määritettiin Kjeldahl-menetelmällä ja märkäpolton (väkevä HNO₃) jälkeen kivennäisanalyysit suoritettiin ICP-OES:illä ja ICP-MS:lla. Orgaanisten fosforilähteiden aikaansaamaa jyväsatoa verrattiin superfosfaatin aikaansaamaan satovastekäyrään ja vastaavan sadon tuottamiseen tarvittava superfosfaattifosforin määrä suhteutettiin orgaanisen fosforilähteen kokonaisfosforimäärään.

Astiakokeen jälkeen jokaisesta koeastiasta otettiin edustava maanäyte kairalla koko maapatsaan pituudelta, yhteensä viisi osanäytettä. Maanäytteet ilmakeivattiin (35–40 °C), jauhettiin (2 mm) ja maanäytteille (vuosi 2012 ja 2013) suoritettiin viljavuusanalyysi (P, Ca, K, Mg, pH, johtoluku) ja Hedleyn fraktiointi (vuosi 2012). Hedleyn fraktiointia varten maanäytteet jauhettiin vasaramyllyllä (1 mm seula). Vuoden 2014 astiakoeaistia analysoitiin pH ja johtoluku.

2.2.3. Fosforin käyttökelpoisuuden ennustaminen

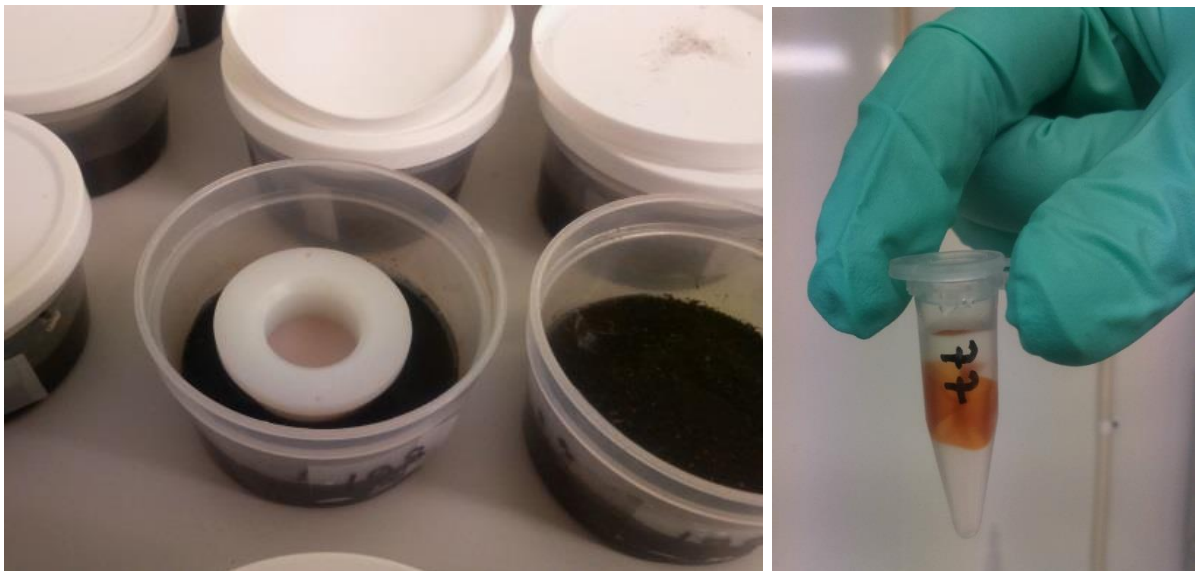
Fosforin biosaatavuutta orgaanisista fosforilähteistä pyrittiin ennustamaan ottamalla huomioon uuttoliuosten (2 % muurahaishappo, 2 % sitruunahappo ja 1 M neutraali ammoniumsitraatti-EDTA) materiaaleista uuttama fosforipitoisuus. Näin määritetty ”biosaatava” fosforiosuus otettiin selittäväksi tekijäksi satovastefunktion ja verrattiin sitä superfosfaatilla saavutettuun satovastekäyrään. Näillä keinoin arvioitiin kunkin menetelmän sopivuus biosaatavan fosforipitoisuuden osoittajana. Lisäksi arvioitiin Hedleyn fraktioiden fosforipitoisuuksia biosaatavan fosforipitoisuuden ennustajana sekä fosforilähteiden sisältämän raudan ja alumiinin yhteenlaskettua moolimäärää suhteessa fosforin vastaavaan.

Inkubointikokeessa tutkittiin jätevesilietteiden aikaansaamaa fosforin liukoisuuden muutosta maassa ajan kuluessa. Koemaana oli fosforiköyhä hieta- ja savimaa (Liite 1). Savimaa oli peräisin samalta peltoholkolta kuin SKOP-hankkeessa suoritettut peltokokeet (Ylivainio & Turtola 2009). Ilmakeivat maanäytteet seulottiin 2 mm:n seulalla ja fosforilähteet sekoitettiin koemaahan (700 g) kokonaisfosforin perusteella. Jätevesilietteinä kokonaisfosforia lisättiin 150, naudan ja sian lietelantana sekä ketunlantana 100 ja naudan turvelantana 50 mg kg⁻¹ maata. Fosforin liukoisuuden muutosta kuvaavan vastekäyrän aikaansaamiseksi lisättiin erillisiin koeastioihin superfosfaattina fosforilisäykset 25, 50, 100, 150 ja 300 mg kg⁻¹ maata. Inkubointikokeessa koemaat kostutettiin 70 %:iin maan vedenpidätyskyvystä ja kosteus ylläpidettiin punnitsemalla koeastiat vähintään kahden viikon välein ja korvaamalla haihtunut vesimäärä deionisoidulla vedellä. Koeastiat oli varustettu rei'itetyllä muovikannella haihdunnan vähentämiseksi. Koeastiat säilytettiin tasalämpöhuoneessa 19,6 ± 0,3 °C:ssa, ja lämpötilaa monitoroitiin lämpötilanapeilla (Thermochron iButton) neljän tunnin välein. Kahden viikon inkubointiajan jälkeen koemaat ilmakeivattiin ja seulottiin 2 mm:n seulalla.

Inkubointikokeen maanäytteiden fosforin liukoisuus analysoitiin viljavuusutolla (Vuorinen & Mäkitie 1955), sekä Mehlich-3 ja Olsenin uuttoliuoksilla. Fosforin liukoisuus määritettiin myös DGT-menetelmällä (Diffusive Gradient in Thin-films), jossa liukoisen fosforin analysointi maasta perustuu diffuusion. Menetelmässä seulottu (2 mm) koemaa (30 g) kostutettiin lietokseksi, pidettiin 24 tuntia tasalämpöhuoneessa, minkä jälkeen DGT-nappi hierottiin kevyesti maahan ja annettiin tasapainottua 24 tunnin ajan (Kuva 1). Tasapainotusajan jälkeen DGT-napista poistettiin rautahydroksidigeeli johon

fosfori oli tänä aikana diffundoitunut, ja fosfori liuotettiin geelistä 1 M HCl:lla (1 ml, Kuva 1). Geelin annettiin reagoida hapon kanssa eppendorf-putkessa (vähintään vuorokausi), minkä jälkeen geeli poistettiin ja hapon sisältämä fosforipitoisuus määritettiin Lachatilla. Edellä mainittujen viljavuusanalyysien lisäksi fosforin liukoisuus koemaissa määritettiin myös Hedleyn fraktioinnilla.

Viljavuusanalyysimenetelmien uuttamat fosforipitoisuudet orgaanisten fosforilisäyksen seurauksena verrattiin superfosfaattifosforin aikaansaamaan vastekäyrään ja laskettiin tarvittava superfosfaattifosforin määrä vastaavan liukoisen fosforipitoisuuden aikaansaamiseksi. Näin laskettu superfosfaattifosforin määrä suhteutettiin lisättyyn orgaanisen fosforilähteen kokonaisfosforipitoisuuteen jolloin saadaan orgaanisten fosforilähteiden vastaavuus superfosfaattifosforiin. Menetelmien soveltuvuutta biosaatavan fosforin ennustamiseen arvioitiin vertaamalla viljavuusmenetelmien antamaa biosaatavaa fosforipitoisuutta astiakokeissa saavutettuun jyväsatoon.



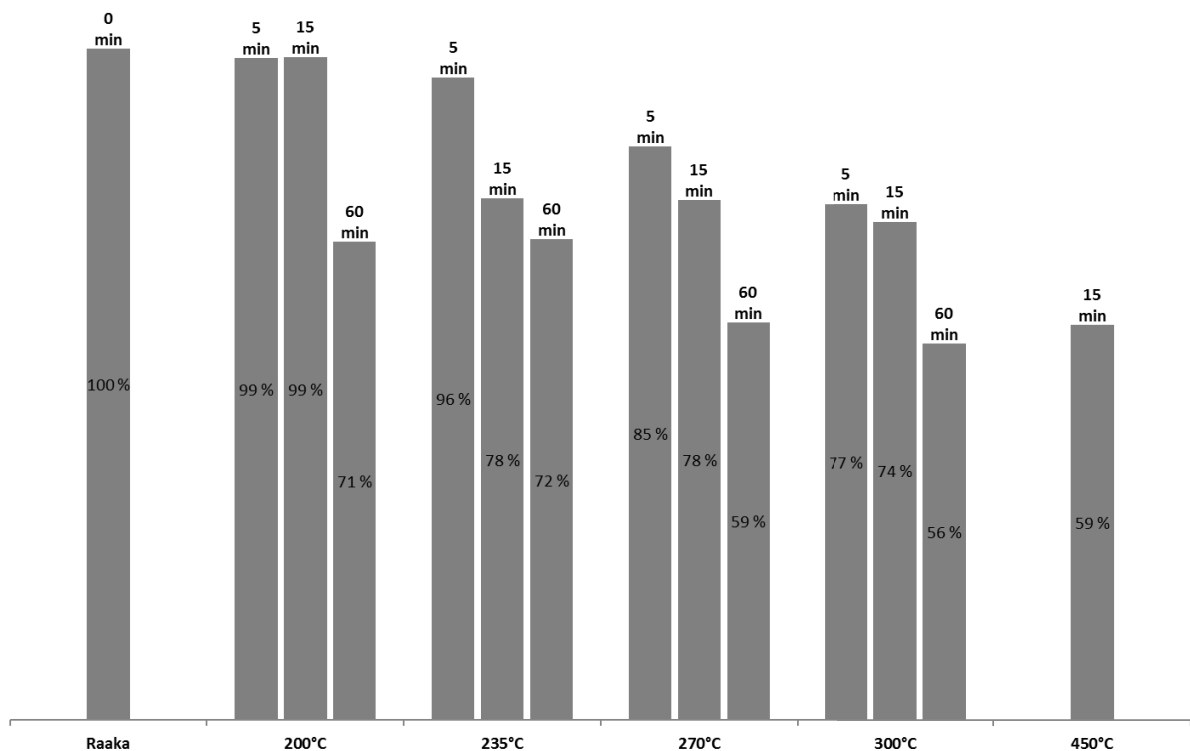
Kuva 1. DGT-nappien tasapainotus maalietoksen kanssa (vasemmalla) ja napista poistettu rautahydroksidigeeli tasapainotusajan jälkeen (oikealla).

3. Tulokset ja tulosten tarkastelu

3.1. Lämpökemialliset käsittelyt

3.1.1. Torrefiointi

Torrefioinnissa osa orgaanisesta materiaalista höyrysty ja poistuu kaasuna. Liete myös tummuu ja korkeammissa lämpötiloissa alkaa selkeästi punertua rautapitoisuuden ansiosta. Kuvassa 2 on esitetty lämpötilan ja ajoajan vaikutusta kiintoaineksen osuuteen lähtömassasta. Kuvassa 3 on kuiva-ainejäännökset 15 minuuttia eri lämpötiloissa paahdetuissa lietteissä.

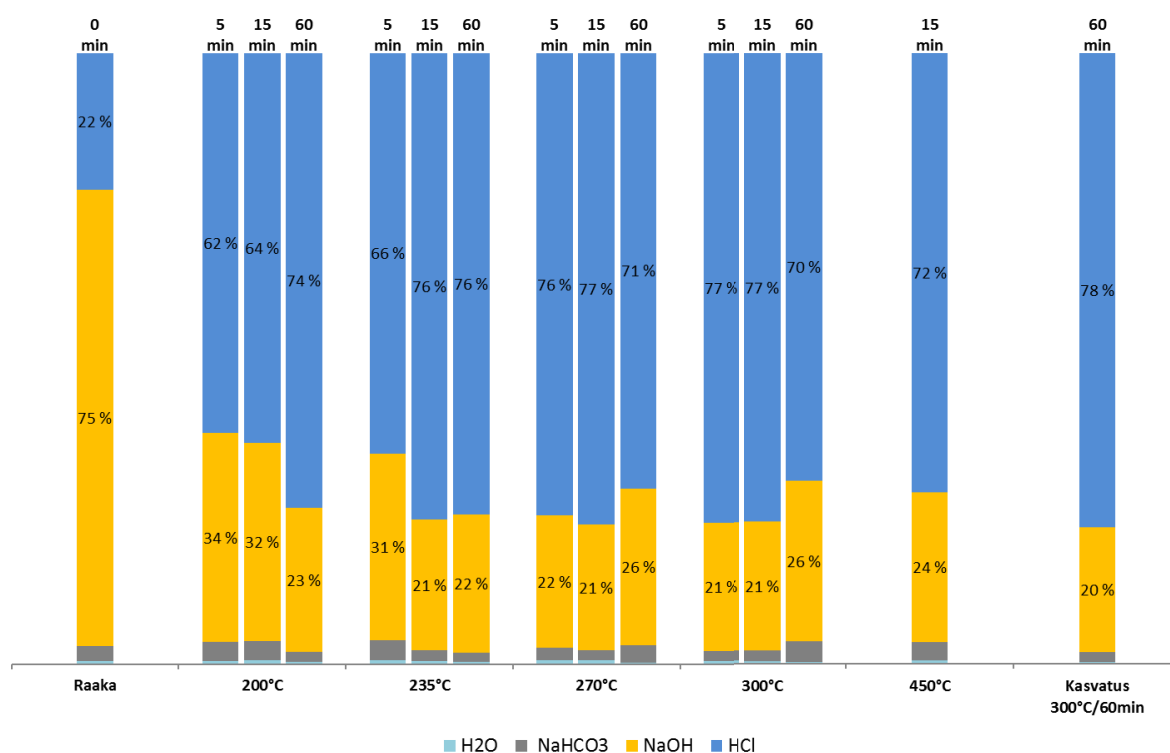


Kuva 2. Kiintoaineksen osuus suhteessa lähtömassan painoon torrefiointilämpötilan ja -ajan kasvaessa.



Kuva 3. Paahdetut lietteet lämpötiloissa 200, 235, 275, 300 ja 450 °C vasemmalta lukien. Paahto aika 15 min.

Lietteen kuiva-ainepitoisuus lähtötilanteessa oli 28,1 % ja kokonaisfosforipitoisuus 31,0 g kg⁻¹ kuiva-ainetta kohden. Sekä lämpötilalla että käsittelyajalla oli selkeä korrelaatio kiintoaineen vähenemiseen ja värin muuttumiseen ruskeasta tummemmaksi ja lopulta punertavaksi. Matalammassa lämpötilassa (200 °C) massa ei muuttunut merkittävästi edes 15 min käsittelyssä, mutta korkeammilla lämpötiloilla jo 5 min käsittely aiheutti merkittävän massahäviön. Hedleyn fraktioiden perusteella materiaalin kokonaisfosforista <1 % oli vesiliukoista ja <3 % uuttui 0,5 M NaHCO₃:iin (Kuva 4). Pääosa raakalietteen kokonaisfosforista uuttui 0,1 M NaOH:iin (75 %), jonka katsotaan uuttavan raudan sitomaa fosforia. Torrefiointikäsittely, riippuen käytetyistä parametreista, muokkasi fosforin liukoisuutta tehden siitä happoliukoisempaa (1 M HCl) ja samalla vähentäen 0,1 M NaOH:iin uuttuvan fosforipitoisuuden 20–34 %:iin fraktioiden summasta. Happoliukoisen fosforin osuus kasvoi 22 %:sta 62–75 %:iin. Käsittelyn kesto lisäsi ilmiötä matalammassa lämpötiloissa (200–235 °C), mutta ei korkeammassa lämpötilassa.



Kuva 4. Fosforin suhteelliset osuudet liukoisuuden perusteella Hedleyn fraktioiden mukaan torrefiointilämpötilan ja -ajoajan kasvaessa.

Fosforin biosaatavuuden määrittämistä varten tehtäviin kasvatuskokeisiin torrefiointilämpötilaksi valittiin 300 °C ja ajoajaksi 60 min (Kuva 4). Tällöin n. 780 g jätevesilietettä torrefioitiin, mikä tuotti 520 g paahdettua lietettä, sisältäen fosforia n. 25 g.

3.1.2. Märkähiilto ja hiilen uuttokokeet

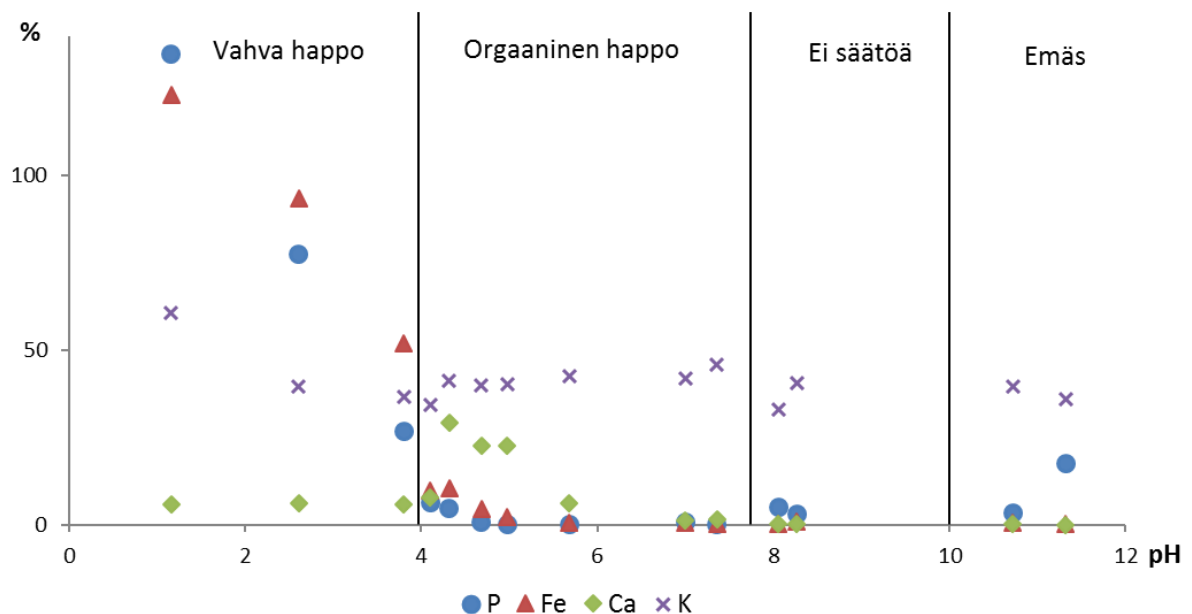
Viikinmäen jätevedenpuhdistamon lingottua mädätettyä lietettä tutkittiin ensin erilaisilla laimennustasoilla sekä pH-säädöillä VTT:n 2 l vetoisella ”Tykki”-painekeittoreaktorilla 20 tunnin ja 200 °C:een hiilto-ohjelmalla, tavoitteena selvittää fosforin jakautuminen sekä uuttopotentiaali. Raan lietteen alkuaines sisältö on esitetty Liitteessä 2. Reaktiossa muodostuneet biohiili ja nestefraktio erotettiin ja niistä analysoitiin fosforin, typen ja metallien pitoisuudet. Hiillettyä kiintoainetta uutettiin eri pH:ssa

ja fosforin siirtymistä nestefraktioon analysoitiin. Ajoluettelo on esitetty taulukossa 2. Hiillon kesto ja lämpötila valittiin aiempien ajojen ja kirjallisuuden perusteella.

Taulukko 2. Märkähiillon uuttolaboratoriokoesarja

Kokeen nro	Koejärjestely
HTC 1 ja HTC 2	Laitteiston testausta ja säätöä, ei analyysituloksia.
HTC 3	Laimennettu näyte pH 6:ssa. Molempien fraktioiden laajat analyysit.
HTC 4	Laimennettu näyte pH 6:ssa. Uuttosarja orgaanisella hapolla.
HTC 5	Laimentamaton näyte ilman pH:n säätöä. Uuttosarja hapolla ja emäksellä.
HTC 6	Laimennettu näyte pH 12:ssa.
HTC 7 ja HTC 8	Laimentamaton näyte ilman pH:n säätöä.

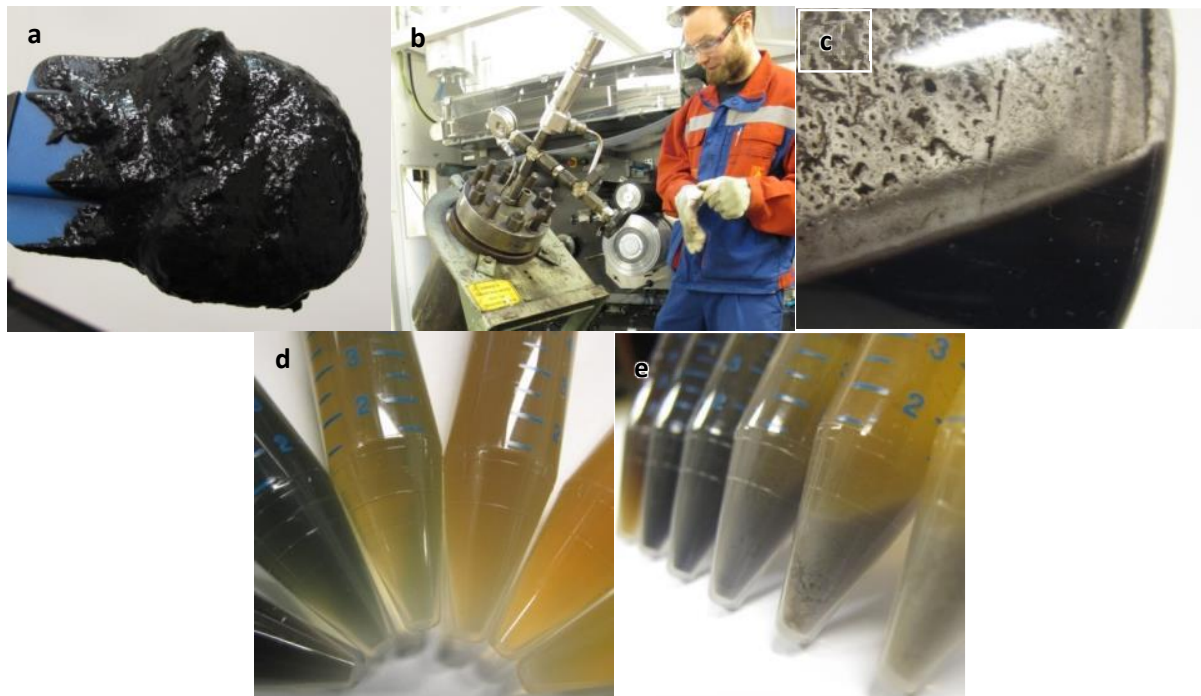
Jätevesilietteen pH oli n. 7,8. Kokeissa HTC 3 ja HTC 6 -lietteisiin (2 l) lisättiin happoa (15 ml 99 % oksaalihappoa) tai emästä (50 ml 4 M NaOH:a) ennen märkähiiltoa pH:n säätämiseksi arvoon 6 tai 12. Lietteen puskurikapasiteetti oli erittäin suuri, mikä ei ole yllättävää kalsiumin, raudan ja orgaanisen aineksen runsauden vuoksi. Märkähiilto neutraloi lietteen tehokkaasti ja HTC 3:n ja HTC 6:n happamuudet ajon jälkeen olivat pH 7,0 ja 8,3. HTC 4:ssa ja HTC 5:ssa reaktorin sisältöä uutettiin ajon jälkeen oksaalihapolla, vahvalla rikkihapolla (95 %) tai vahvalla NaOH:lla (10 M) vuorokauden ajan, minkä jälkeen neste erotettiin sentrifuugilla ja suodattamalla ja nesteen alkuainekoostumus analysoitiin. Valittujen alkuaineiden erottuminen nestefraktioon suhteessa lietteen kokonaispitoisuuteen on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Märkähiilletystä lietteestä erotetussa nestefraktiossa olevien alkuaineiden suhteellinen osuus eri pH:ssa.

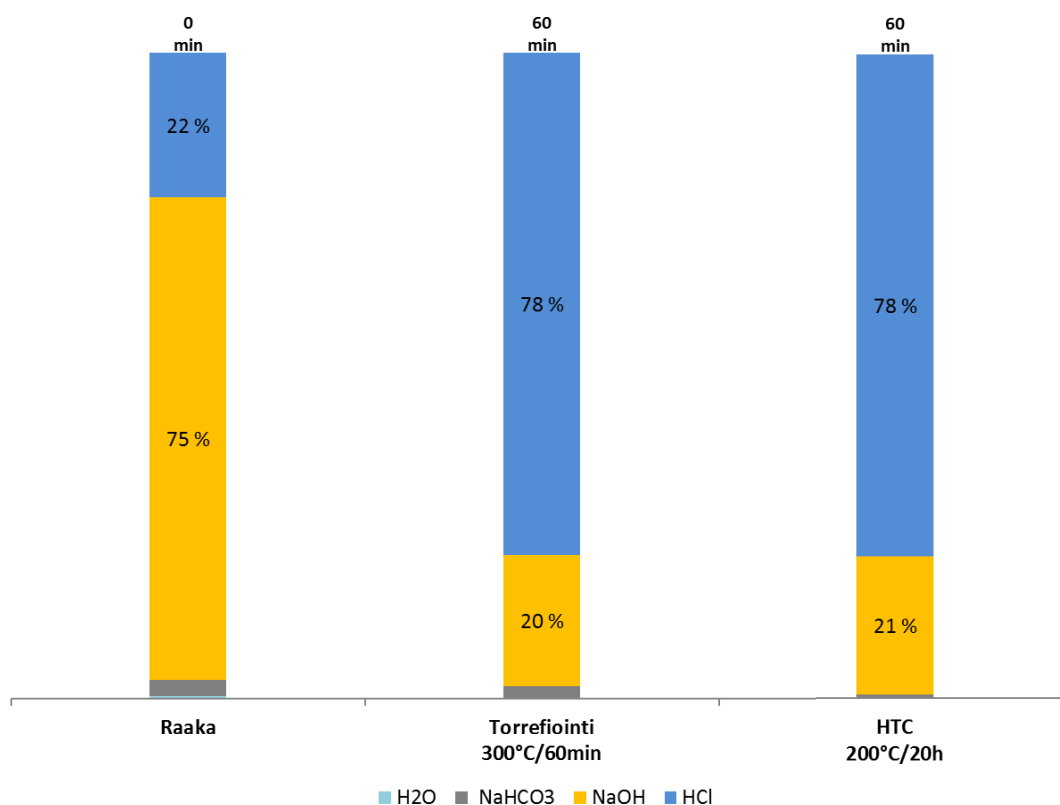
Lietteen koostumus muuttui merkittävästi käsittelyn aikana ja lähtöaineena mutamainen tai multamainen kiinteä liete erottui suodattuvaksi kiintoainefraktioksi sekä nestefraktioksi. Happamat uutot muodostivat selkeästi tumman nestefraktioiden neutraalimpien uuttojen ollessa kellertäviä. Uutteeseen saostui vaaleaa sakkaa erotuksen jälkeen, jolle tehty röntgendifraktioanalyysi (XRF/XRD) osoitti koostumukseksi pääasiassa kiteytymättömän rautafosfaatin (19 % Fe, 15 % P). Kuvassa 6 liete ennen

käsittelyä (6a), käytetty ”Tykki”-reaktori (Kuva 6b), erottuva biohiili käsittelyn jälkeen (Kuva 6c), pH-
uuttojen värierot (Kuva 6d) sekä saostuva rautafosfaatti (Kuva 6e).



Kuva 6. Raakaliete ennen HTC-käsittelyä (a), ”tykki”-reaktori (b), HTC-ajossa muodostunut biohiili (c), eriväriset uutteet pH-välillä 4-7 (d), ja saostunut rautafosfaatti samassa uutteessa 24h jälkeen harmaana sakkana (e).

Uuttojen tulokset eivät rohkaisseet säätämään lietteen pH:ta ennen märkähiiltoprosessia tai sen jälkeen suuren puskurikapasiteetin, ja hiillon aikaisen neutralointikyvyn takia. Tästä syystä ensimmäisiä kasvatuskokeita varten valmistettiin kahdella ajolla (HTC 7 ja HTC 8) n. 2,5 kg erä märkähiillettyä lietettä, joka sisälsi n. 15 g fosforia. Kasvatusnäytteen Hedleyn fraktiointitulos on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Hedleyn fraktiointitulosten vertailu Viikinmäen lietteelle ennen käsittelyä, valitulla torrefiointikäsittelyllä ja valitulla HTC-käsittelyllä.

Uutot osoittivat, että liete on erittäin voimakkaasti puskuroitu ja fosfori ei merkittävästi liukene vahvakaan orgaanisella hapolla biohiilestä. Vahvalla epäorgaanisella hapolla liukeneminen oli tehokkaampaa ja pH:n laskiessa alle 3:n saatiin suurin osa fosforista nestefaasiin. Myös emäksisellä puolella (pH > 11) fosforia saadaan liukenemaan nestefaasiin. Muista liukoisuustuloksista poiketen kalsium liukeni orgaaniseen happoon epäorgaanista paremmin. Kaliumin liukoisuus oli tasaisen korkea ja lähes riippumaton pH:sta. Hedleyn fraktiointi osoitti, että märkähiillon aiheuttamat muutokset fosforin liukoisuudessa olivat samankaltaisia kuin torrefiointin aiheuttamat.

Tulosten perusteella pH:n säätö tai uutto ei ole märkähiilletylle lietteelle käyttökelpoinen keino fosforin erottamiseksi nestefaasiin. Märkähiilto on tehokas keino vedenerotuksen parantamiseksi. Fosforin liukoisuusominaisuudet muuttuvat merkittävästi käsittelyn aikana siirtyen happoliukoisempaan suuntaan.

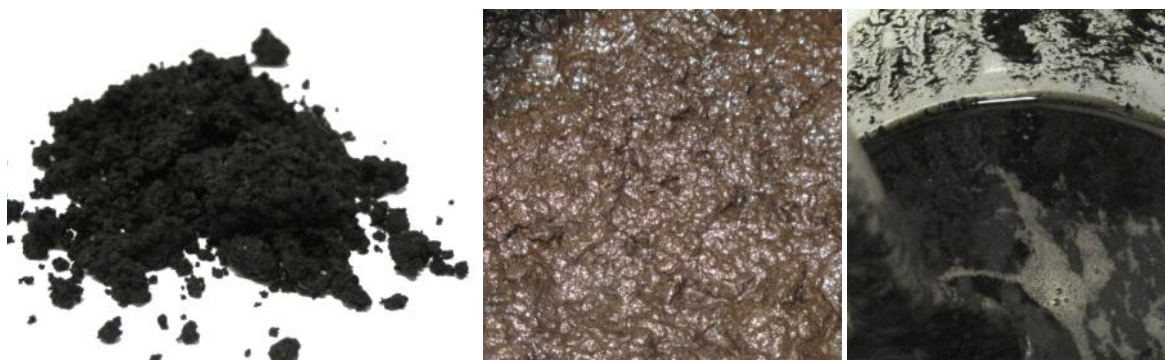
3.1.3. Ajan ja lämpötilan vaikutus märkähiiltoon

Märkähiillon vedenerotukseen tarvittavan käsittelyajan ja -lämpötilan löytämiseksi tehtiin laajempia kokeita eri aika- ja lämpötilasarjoilla. Ajoluettelo on esitetty taulukossa 3. Viikinmäen lietettä hiillytettiin ensin kolmena aikasarjana. Alla on kuvia raakalietteestä ja käsitellyistä lietteistä (Kuva 8) sekä käytetyistä reaktoreista ja reaktorin lastauksesta (Kuva 9).

Taulukko 3. Märkähiillon aika- ja lämpötilalaboratoriokoesarja

Kokeen nro	Koejärjestely – reaktori, lämpötila, aika, muut huomiot
Ajo 1	Muru 200°C 30-300 min
Ajo 2	Muru 230°C 30-300 min
Ajo 3	Muru 200°C 30-300 min, HCl happolisäys
Ajot 4 - 7	Amar 200-230°C 30 min
Ajot 8 - 11	Amar 200-230°C 30 min, H ₂ SO ₄ happolisäys
Ajot 12 - 14	Muru 230/180°C 30/20 min, kasvatusnäyte

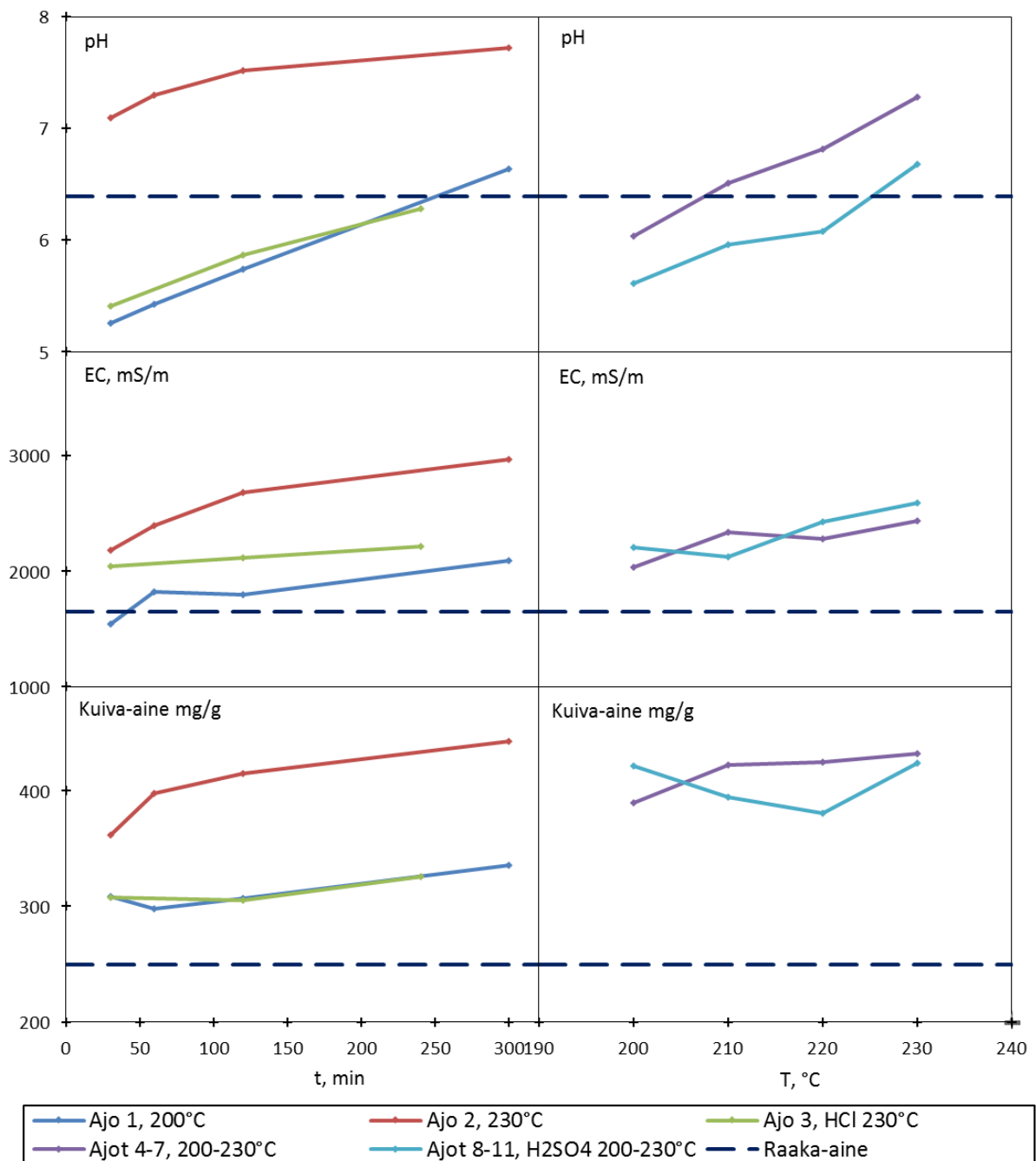
Märkähiilto etenee ajan myötä ja nesteen erottuvuudessa havaittiin selkeä askelmainen muutos, joka ilmeni 200 °C:n käsittelyssä kahden tunnin jälkeen, ja 230 °C käsittelyssä sekä 200 °C:een happokäsittelylle näytteelle jo ennen 30 minuuttia. Puolen tunnin käsittelyaikaa testattiin kahdella lämpötilasarjalla, joilla tutkittiin hiiltymisen edistymistä lämpötilan funktiona. Tulokset on esitetty taulukkona Liitteessä 3 ja Kuvissa 10 ja 11.



Kuva 8. Viikinmäen lingottu liete (vas.), 30 minuuttia märkähiillon jälkeen (kesk.) ja 300 min märkähiillon jälkeen (oik.) ilman happokäsittelyä.



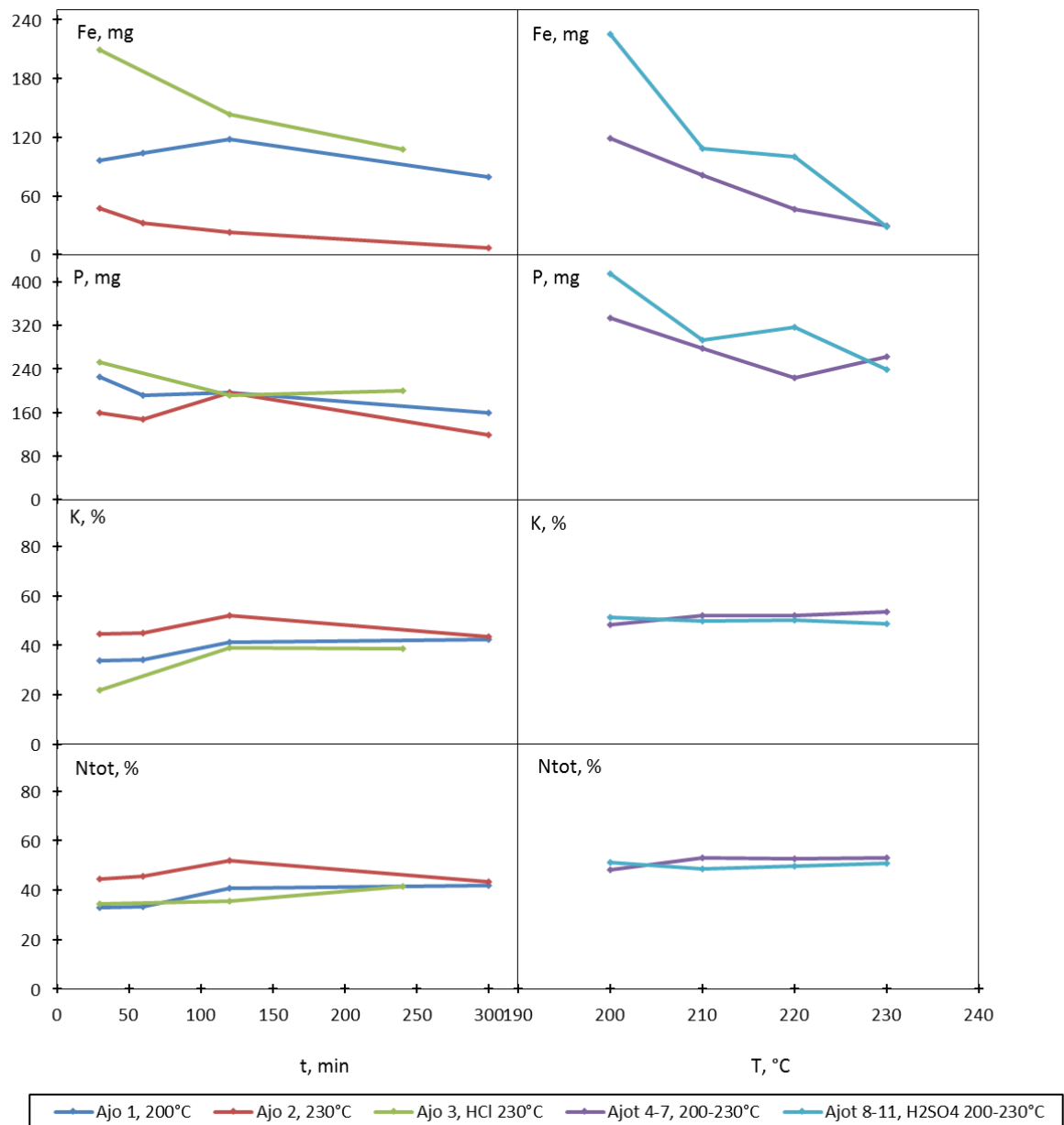
Kuva 9. Reaktorin lastaus (vas.), "Muru"-reaktori (kesk.) ja "Amar"-reaktori (oik.)



Kuva 10. Nestefraktion pH ja sähkönjohtavuus (Electric Conductivity, EC) sekä kiintoainefraktion kuiva-ainepitoisuus ajan (vasemmalla) ja lämpötilan (oikealla) funktiona kutakin ajoa tai ajo-olosuhdetta kohden.

Tuloksista nähdään, että hiillytys ja biomassan hajoaminen etenevät ajan funktiona sekä lämpötilan noustessa. Sen sijaan hapon lisääminen reaktoriin ei merkittävästi muokkaa hiillytystä, mutta vaikuttaa jonkin verran fosforin ja metallien liukoisuuteen. Hiillytymisen edistyessä seoksen pH vaikuttaa ensin laskevan orgaanisten happojen vapautumisen seurauksena, mutta nousevan hiillytymisen edistyessä lähtötilannetta korkeammalle – luultavasti orgaanisten happojen hajotessa ja sitoutuessa hiileen. Sähkönjohtavuus kohoaa hiillytymisen edetessä, viitaten epäorgaanisten ionien vapautumiseen biomassasta (Kuva 10). Reaktiotuotteen suodattavuus ja nesteenerotus paranevat radikaalisti hiillytymisen edetessä ja lisäksi sentrifugoimalla erotetun kiintoainelopputuotteen kuiva-ainepitoisuus kohoaa (Kuva 10) lähtöaineen 25 %:sta 34 tai 44 %:iin (200 °C ja 230 °C).

Yli 97 % lähtöaineen fosforista, kalsiumista, magnesiumista ja metalleista jää kaikissa ajo-olosuhteissa kiintoainekseen. Mitatuista alkuaineista poikkeuksia ovat kalium, josta 30–50 % siirtyy nestefaasiin, typpi (35–55 % nestefaasiin) sekä rikki (10–25 % nestefaasiin), käsittelyajalla tai -lämpötilalla ei havaittu merkittävää yhteyttä liukoisuuteen. Nestefaasin liukoisen fosforin ja raudan määrät (Kuva 11) pääsääntöisesti laskevat hiiltymisen edetessä, vaikkakaan trendi ei ole täysin selkeä (syyinä voi olla esim. muodostuvien orgaanisten happojen vaikutus). Täydellisemmät mittaustulokset löytyvät liitteestä 3.



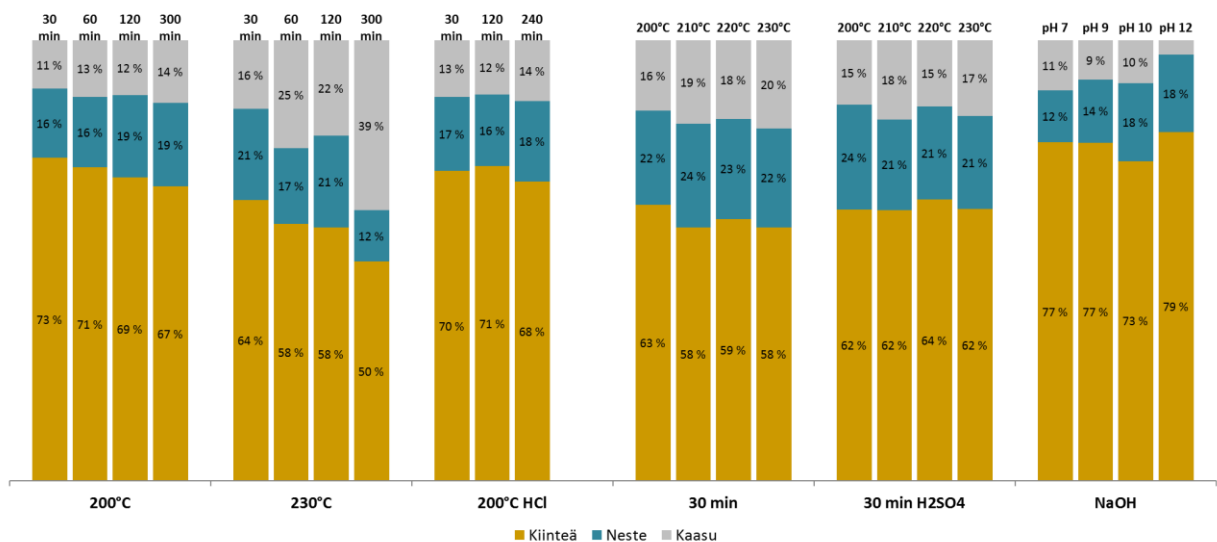
Kuva 11. Nestefraktioon siirtyvä rautamäärä ja fosforimäärä kilosta raakalietettä sekä nestefraktioon siirtyvän kaliumin ja kokonaistypen prosenttiosuus kutakin ajoa tai ajo-olosuhdetta kohden.

Tuloksista nähdään, että happolisäyksellä on pieniä vaikutuksia hiiltymiseen, se alentaa hieman pH:ta ja lisää matalissa lämpötiloissa metallien liukoisuutta. Lämpötilan vaikutus hiiltymisen edistymiseen on merkittävä, minkä voi havaita parhaiten pH:n merkittävästä noususta lämpötilan noustessa. Happolisäyksellä oli suurin merkitys suodattavuuteen, kaikissa lämpötiloissa happolisätyt suodattuivat merkittävästi helpommin kuin ilman happoa ajetut näytteet (Liite 3). Emäslisäyksellä ei havaittu mer-

kittäviä vaikutuksia hiillon edistymiseen ja kaikkien happo- ja emälsisäysten vaikutus reaktion loppuhappamuuteen oli vähäinen.

3.1.4. Märkähiillon hiilitaseet

Märkähiilossa hiili hajoaa osittain kaasumaiseksi hiilidioksidiksi sekä liukoiseksi pienimolekyläarisiksi hiiliyhdisteiksi neste faasiin (Kuva 12). Koesarjassa nesteeseen liuenneen ja kiintoaineen hiilipitoisuudet mitattiin ja kaasuun siirtynyt hiilipitoisuus laskettiin näiden pohjalta. Kokeista kerätyt kvalitatiiviset kaasunäytteet varmistivat, että hiilidioksidi oli ainoa merkittävä muodostunut kaasumainen hiiliyhdiste. Tuloksista voidaan päätellä, että hiiltymisen edistyessä suurempi osa hiilestä siirtyy neste- ja kaasufaaseihin. Käsittelyaika vaikuttaa tutkitulla välillä selkeästi, mutta lämpötilan nostolla ei ole yhtä merkittävää vaikutusta hiilen jakautumiseen.



Kuva 12. Hiilen jakautuminen kaasu-, neste- ja kiintoainefraktioiden välillä eri käsittelyolosuhteissa.

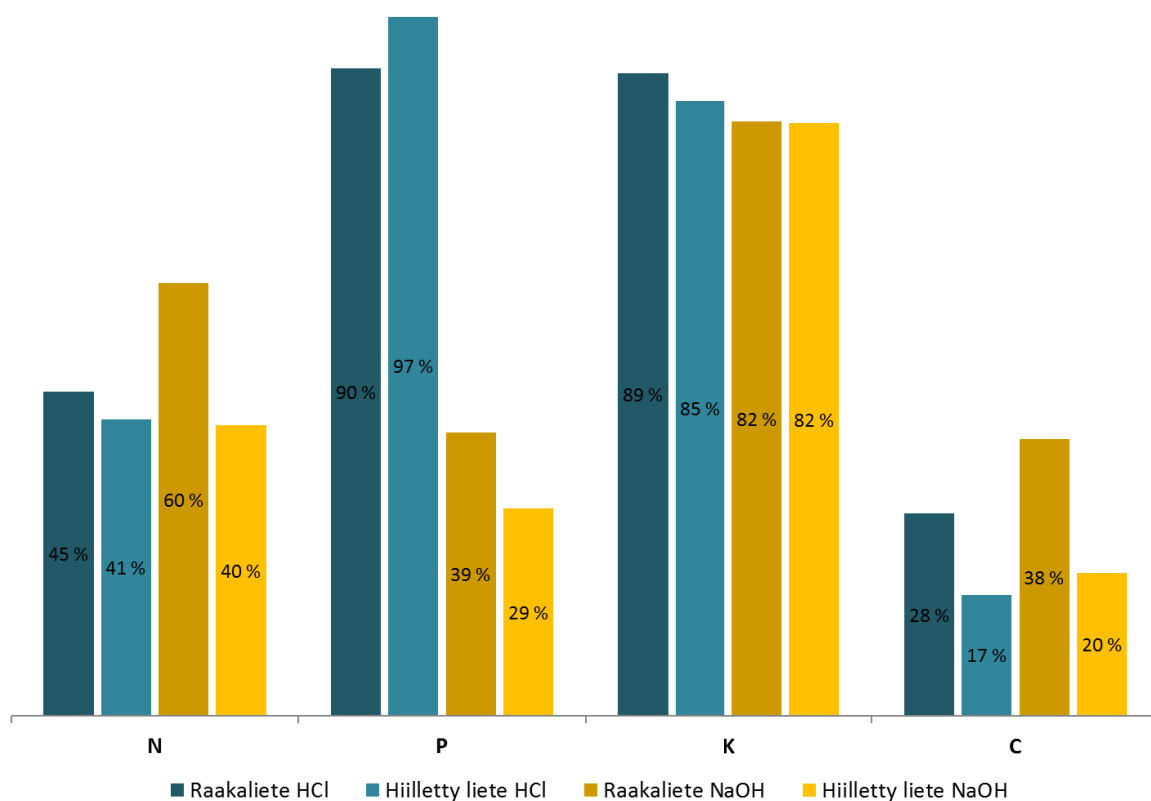
Lämpötila- ja aikatulosten sekä kirjallisuuden ja kaupallisten toimijoiden kokemusten perusteella arvioitiin, että lämpötila vaikuttaa oleellisesti lietteen vedenpoistoon ja sen hiililyttämiseen suodatettavaksi lopputuotteeksi, mutta korkeassa lämpötilassa käsittelyajan ei tarvitse olla pitkä. Biohiilen muodostuminen tapahtuu oletettavasti osittain jäähdytysvaiheen aikana ja siten hiiltymislämpötilan alapuolella. Kasvatuskokeita varten luotiin lämpötilaohjelma, jossa näyte lämmitettiin ensin 230 °C:een 30 minuutiksi, laskettiin sitten 180 °C:een, jossa sitä pidettiin 20 minuuttia ennen nopeaa jäähdytystä. Koska fosforin biosaatavuus Viikinmäen rautasaostetusta lietteestä oli em. kokeiden perusteella oletettavasti heikkoa, hankittiin astiakokeita varten lingottu lietenäyte Ruotsista Helsingborgin jätevedenpuhdistamolta, jossa on käytössä biologinen fosforin talteenotto. Kolmantena käytettiin Biovakka Vehmaan mädättämön lietenäytettä. Lietteet poikkesivat toisistaan merkittävästi: Helsingborgin liete sisälsi runsaasti hiiltä ja vähän rautaa, Viikinmäen liete erittäin runsaasti rautaa ja kalsiumia ja Biovakan liete vain vähän hiiltä ja paljon tuhkaa (Liite 3, Taulukko 4).

3.1.5. Märkähiillon vaikutus fosforin liukoisuuteen

Helsingborgin ja Viikin puhdistamoiden kuivatuille raakaliete- ja märkähiilleyille lietenäytteille suoritettiin uutot vahvalla hapolla ja emäksellä, tavoitteena arvioida lieteperäisen biohiilen uuttomahdollisuuksia fosforin talteenottamiseksi. Kuivattu (10 g) ja murskattu näyte sekoitettiin vahvaan happoon tai emäkseen (220 ml 4 M HCl/4 M NaOH) ja sekoitettiin 22 tunnin ajan. Kiintoaine suodatettiin ja

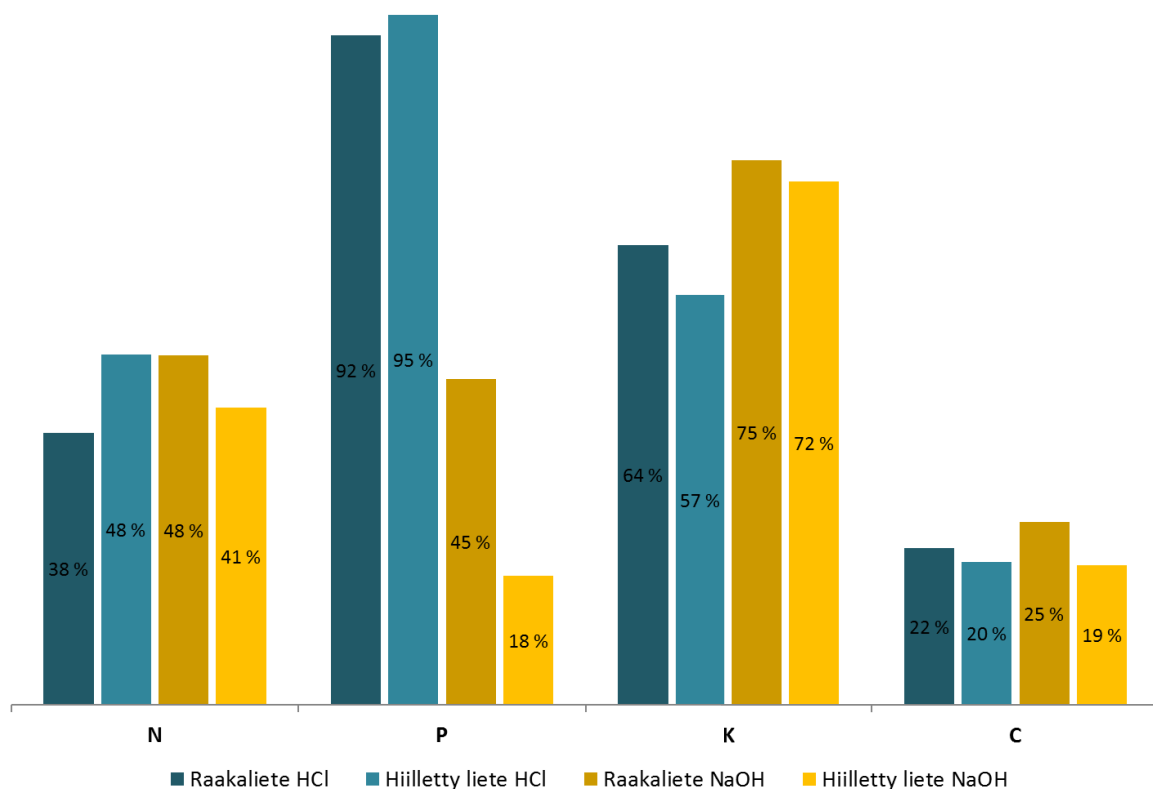
huuhdottiin vedellä (20 ml). Kiintoaine- ja nestefaasien koostumus analysoitiin kuten aiempien näytteen. Valittujen alkuaineiden nestefaasiin siirtyvät osuudet on esitetty kuvissa 13 ja 14.

Uutossa kiintoainefraktiosta rauta ja kalsium liukenivat merkittävästi vain happoon, mutta ei emäkseen. Fosfori liukeni merkittävästi myös emäkseen. Märkähiilto lisäsi happoliukoista fosforia, mutta vähensi emäsliuukoista merkittävästi. Tämä vahvistaa aiempaa hypoteesia fosforin tiukemmasta sitoutumisesta rauta- ja kalsiumyhdisteisiin hiillytetyksen edetessä. Typpi liukeni osittain kaikista fraktioista. Hiiltä liukeni raakalietteestä 22–38 % ja märkähiilletystä lietteestä 17–20 %, HTC-käsittelyn pienentäessä hiilen liukoisuutta merkittävästi.



Kuva 13. Uutossa nestefraktioon siirtyneiden alkuaineiden osuudet kokonaismäärästä (Helsingborgin kuivattu liete).

Uuttokokeiden perusteella havaittiin, että fosfori on erittäin liukoinen vahvaan happoon, mutta vain osittain liukoinen vahvaan emäkseen ja että HTC-käsittely pienensi emäsliuukoista fosforiosuutta. Uuttokäsittelyn suurimpana ongelmana on hiilen liukoisuus, joka on liian suuri järkevää uuttoprosessia ajatellen. Oletettavasti pidemmälle hiillytetty biohiili muodostaisi kestävämmän hiilifraktion, joka voisi olla merkittävästi vähemmän liukoinen mahdollistaen liuotuksen relevanttina fosforin talteenotteenä. Menetelmää kehittää ainakin AVA-CO₂, joka pyrkii kaupallistamaan fosforin biohiiliuuton markkinanimellä AVA Cleanphos (Membrane Technology 2015).



Kuva 14. Uutossa nestefraktioon siirtyneiden alkuaineiden osuudet kokonaismäärästä (Viikinmäen kuivattu liete).

3.2. Fosforilähteiden alkuainepitoisuudet

Jätevesilietteissä ja lannoissa hiilen osuus ilmakeivässä näytteessä oli suurin tutkituista alkuaineista (Taulukko 4). Naudan ja sian lietelannassa sekä naudan kuivalannassa hiilen osuus ilmakeivän näytteen massasta oli noin 40 %. Jätevesilietteissä (HSY, Biovakka Turku) hiilen osuus oli noin 25 %. Jätevesilietteen kompostoinnissa käytettävällä turpeella ei ollut merkittävää vaikutusta hiilipitoisuuteen. Kompostointi laski kuitenkin typpipitoisuutta ja kalkkistabilointi sekä hiili- että typpipitoisuutta. Lämpökemiallisista käsittelyistä märkähiilto joko hieman laski tai nosti kuiva-aineen hiilipitoisuutta. Torrefiointi laski kuiva-aineen hiilipitoisuutta (Taulukko 4).

Mädätetyn jätevesilietteen fosforipitoisuus ilmakeivässä näytteessä (kuiva-ainepitoisuus noin 90 %) vaihteli 2,7–3,4 % välillä (Taulukko 4). Kompostoidussa jätevesilietteessä fosforipitoisuuden vaihtelu oli suurempi ja kahdessa eri aikaan noudetussa näytteessä fosforipitoisuudet olivat 1,8 ja 2,7 %. Lämpökemialliset käsittelyt konsentroivat fosforipitoisuutta lopputuotteessa orgaanisen aineksen hajoamisen seurauksena (Taulukko 4). Torrefiointi kasvatti lopputuotteen kaliumipitoisuutta enemmän kuin HTC-käsittely (Taulukko 4), mikä oli seurausta kaliumin uuttumisesta nestejakeeseen HTC-käsittelyssä (Kuva 11). Myös pienempi magnesiumipitoisuus saattaa johtua samasta syystä.

Jätevesilietteiden Fe-pitoisuus oli enimmillään jopa 12 % ilmakeivän lietteen massasta (Taulukko 4), kun se kotieläinlannoissa oli noin 0,1 %. Myös Al-pitoisuus oli jätevesilietepohjaisissa materiaaleissa (4,0–14,7 g kg⁻¹) huomattavasti korkeammalla tasolla kuin kotieläinlannoissa (0,2–0,5 g kg⁻¹). Jätevesilietteiden korkeat Fe- ja Al-pitoisuudet ovat peräisin jätevedenpuhdistamoilla fosforin saostamiseen käytetyistä kemikaaleista. Lämpökemiallisten käsittelyjen seurauksena haihtumattomat ravinteet konsentroituivat ja esimerkiksi rautapitoisuus kohosi yli 15 %:iin (Taulukko 4).

Taulukko 4. Inkubointi- ja astikokeissa käytettyjen fosforilähteiden alkuainepitoisuudet ilmakeivässä näytteessä. Ellei toisin mainittu HSY, Biovakka Turku, Biovakka Vehmaa ja Helsingborg edustavat mädätettyä, lingottua lietettä.

	g kg ⁻¹									mg kg ⁻¹								
	C	N	P	Ca	Mg	K	S	Fe	Al	Zn	Cu	Mn	Ni	Co	Cr	Pb	Cd	As
HSY (2012)	248	28,9	28,4	19,4	3,0	1,6	8,0	88	7,7	449	292	205	22	4,4	38	25	0,8	
HSY (2013)	268	34,8	34,0	29,0	2,5	1,3	11,7	114	4,0	516	295	241	8,7	3,4	39	14	0,6	1,6
HSY (2014)*	265	31,6	33,3	29,9	3,0	1,4	10,0	121	4,7	495	391	305	16	7,0	28	22	0,8	2,3
HSY, HTC-liete 2014*	275	23,3	43,4	38,5	3,8	1,3	11,4	159	6,1	631	504	395	21	7,3	35	20	0,8	2,1
HSY, kalkkistabiloitu liete	185	15,4	21,0	117	3,7	1,2	6,8	83	5,3	309	190	191	16	3,2	24	17	0,5	2,3
HSY, maanparannuskomposti, 2012	269	19,6	17,8	17,0	2,3	1,1	6,0	75	5,3	338	199	171	20	3,8	32	28	0,5	
HSY, maanparannuskomposti, 2013	282	25,3	26,8	19,1	2,3	1,3	7,7	91	5,2	428	237	178	3,2	2,8	23	18	0,6	2,5
HSY, HTC-liete, 2013 [§]	263	24,3	45,1	43,2	3,5	1,5	11,9	148	6,2	722	368	367	7,6	7,6	46	24	0,8	3,5
HSY, torrefioitu liete (2013) [§]	193	30,0	48,6	43,0	4,8	2,8	9,0	169	9,5	794	415	400	11,8	6,3	53	37	1,1	4,3
Biovakka Turku, 2012	261	26,9	28,3	19,6	3,8	2,7	8,2	93	14,7	446	172	249	31	5,2	42	21	0,8	
Biovakka Turku, 2013	275	30,0	34,2	24,9	3,1	1,9	8,8	111	9,2	498	184	318	9,9	4,6	43	13	0,7	3,3
Biovakka Vehmaa, 2014 [#]	147	19,8	19,9	12,3	5,1	6,0	14,6	21	8,1	250	42	235	5,2	1,9	15	2,7	0,1	0,2
Biovakka Vehmaa, HTC-liete (2014) [#]	129	14,3	21,5	13,8	5,4	4,3	13,5	24	9,2	278	48	266	5,5	2,3	15	6,7	0,2	0,7
Helsingborg	376	51,9	27,4	15,6	6,4	4,0	13,4	29	7,0	537	345	259	16	3,7	24	30	0,7	3,8
Helsingborg, HTC-liete	415	40,3	37,8	22,9	9,2	3,2	13,1	42	10,3	790	524	382	21	5,0	32	29	1,1	3,1
Naudan lietelanta	400	24,7	6,3	10,6	5,6	36,0	4,5	2,0	0,3	174	33	141	5,2	1,0	3,7	2,9	0,1	
Naudan turvelanta	440	18,7	3,0	3,8	3,0	23,3	2,6	1,0	0,5	68	12	115	3,2	0,5	1,5	0,7	0,2	0,7
Sian lietelanta	408	20,2	10,9	13,0	4,1	19,7	3,3	1,2	0,2	238	64	121	4,5	0,5	2,7	0,8	0,1	0,5
Ketunlanta	342	37,9	33,1	47,1	3,6	8,8	9,3	1,4	0,2	399	25	79	4,8	0,7	5,4	2,4	0,1	0,3
Superfosfaatti	-	-	88,5	171	4,9	2,8	108	1,9	1,5	87	240	147	5,0	1,6	7,8	4,4	1,2	0,5

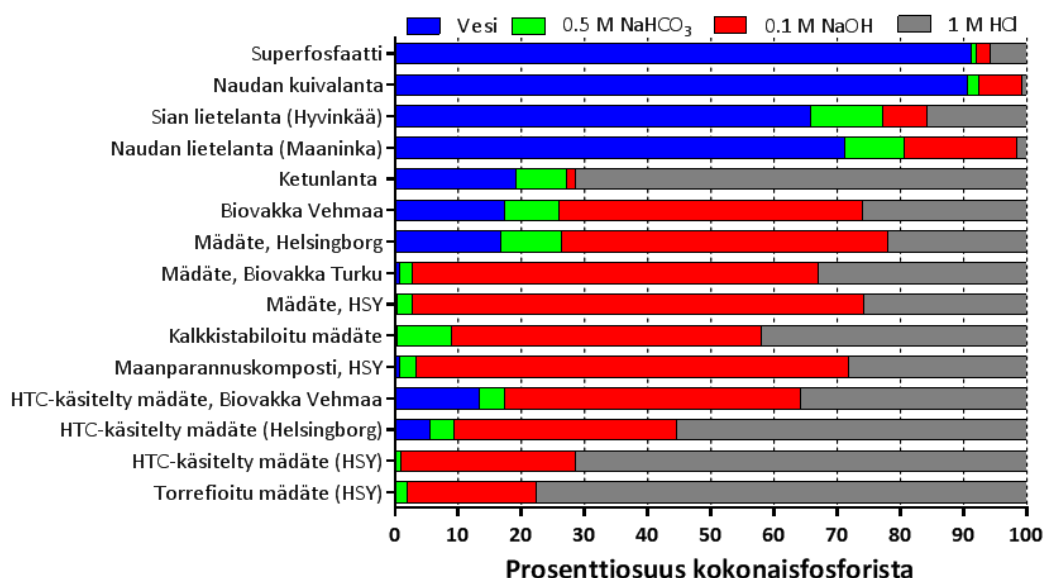
*,# Määtysjäännös ja lopputuote (HTC) samaa erää. [§] HTC- ja torrefiointikäsitellyssä lähtömateriaalina samaa HSY:ltä noudettua määtysjäännöstä

Jätevesilietteiden Cd-pitoisuudet olivat pienemmät kuin mitä on säädetty Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa lannoitevalmisteille (24/11). Asetuksessa määritetty raja-arvo on $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ kuiva-ainetta. Ilmakuivan jätevesilietteen kuiva-ainepitoisuus on noin 90 % ja tämä huomioimalla Cd-pitoisuus oli edelleen alle sille asetetun raja-arvon. Myös muiden raskasmetallien pitoisuudet (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn ja As) olivat niille asetettuja raja-arvoja pienempiä.

3.3. Fosforin liukoisuus orgaanisissa fosforilähteissä

Jätevedenpuhdistuksessa käytettävät fosforin saostuskemikaalit sitovat fosforin heikkoliukoiseen muotoon, minkä seurauksena vesiliukoisen fosforin osuus kokonaisfosforista HSY:n ja Biovakka Turun jätevesilietteissä oli alle prosentti (Kuva 15, Liite 4). Suurin osa fosforista, noin 70 %, oli sitoutuneena rautayhdisteisiin (0.1 M NaOH -uuttoinen fosfori). Näissä kahdessa jätevesilietteessä raudan osuus kuiva-aineesta oli 9–12 % (Taulukko 4). Sensijaan Helsingborgin biologisen puhdistamon jätevesiliete sisälsi huomattavasti enemmän vesiliukoista fosforia, 17 % fraktioiden summasta. Kyseisen lietteen rautapitoisuus oli myös huomattavasti alhaisempi, 3 % kuiva-aineesta (Taulukko 4).

Hedleyn fraktiointi on alun perin kehitetty maan fosforivarojen karakterisointiin. Siinä maasta uuttuvan happoliukoisen fosforin katsotaan kuvaavan lähinnä niukkaliukoista apatiittipohjaista fosforia (Hedley ym. 1982). Lietteisiin sovellettuna tulkinta ei kuitenkaan ole sama, vaan HCl-jae voi sisältää huomattavasti helppoliukoisempia fosforiyhdisteitä. Jo pelkkä kalkkistabilointi kasvatti happoon (1 M HCl) uuttuvan fosforin osuuden 20–30 %:sta 40 %:iin (Kuva 15) ja alensi 0,1 M NaOH -uuttoisen jakeen ("rautaan sitoutuneen") osuuden noin 50 %:iin. Lietteen kompostointi (maanparannuskomposti) ei muuttanut kyseisten fraktioiden osuutta lainkaan.



Kuva 15. Fosforin prosentuaalinen jakautuminen liukoisuudeltaan erilaisiin jakeisiin Hedleyn fraktiointin perusteella.

Jätevesilietteiden (HSY, Helsingborg) sekä sian liettelantaa ja teollisuuden sivuvirtoja (Biovakka Vehmaa) sisältävän lietteen lämpökemialliset käsittelyt vähensivät helppoliukoisimpien (vesi ja 0,5 M NaHCO₃) fosforijakeiden osuutta kokonaisfosforista. Myös 0,1 M NaOH-uuttoinen fosforiosuus aleni muilla (HSY, Helsingborg) paitsi Biovakka Vehmaan lietteen kohdalla. Jätevesilietteissä merkittävin fosforijae oli 0,1 M NaOH, mutta torrefioidussa ja HTC-käsitellyissä jätevesilietteissä vastaava oli happoliukoinen (1 M HCl) fosforijae (Kuva 15), osuuden ollessa 78 % kokonaisfosforista. HSY:n mädätteessä happoliukoista fosforia oli 26–29 %. HTC-käsitellyllä oli huomattavasti edellisiä vähäisempi

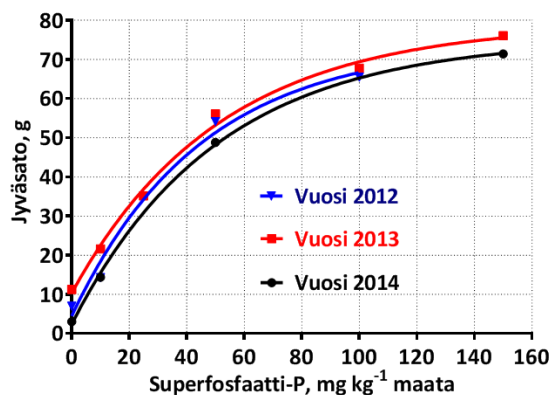
vaikutus Biovakka Vehmaan mädätteen happoliukoiseen fosforijakeeseen, kun osuus kasvoi 26 %:sta 36 %:iin. Vastaavasti Helsingborgin jätevedenpuhdistamon lietteen happoliukoinen fosforijakeen osuus kasvoi 22 %:sta 55 %:iin (Kuva 15). Happoliukoisen fosforiosuuden kasvaminen lämpökemiallisten käsittelyjen seurauksena saattaa johtua raudan kiderakenteen muuntumisesta ja sen aikaansaamasta fosforin liukoisuuden muutoksesta.

Lannoissa suurin osa fosforista oli vesiliukoisessa muodossa (Kuva 15). Ketunlanta sisälsi vähemmän vesiliukoista fosforia kuin naudan- ja sianlanta, mikä on seurausta turkiseläinten rehussa käytettävistä fosforin suhteen heikkoliukoisista aineksista, kuten lihaluujauhusta. Väkilannoitteen (superfosfaatti) fosforista 91 % oli vesiliukoisessa muodossa (Kuva 15, Liite 4).

3.4. Orgaanisten fosforilähteiden satovasteet

Koemaan alhaisen fosforiluvun vuoksi fosforilannoituksella saavutettiin merkittävät sadonlisät. Satovastekäyrästä tarkasteltuna lisäyksellä 110 mg P kg⁻¹ koemaata saavutettiin keskimäärin 90 % maksimisadosta. Superfosfaatin aikaansaamat satovasteet olivat eri koevuosina hyvin lähellä toisiaan (Kuva 16) huolimatta koemaan kalkitustason vaihteluista ja sen aikaansaamista maan pH:n vaihteluista koevuosien välillä (Liitteet 17–19).

Jätevesilietteistä Helsingborgin jätevesilietteen aikaansaama jyväsato oli selvästi suurempi HSY:n ja Biovakka Turun jätevesilietteisiin verrattuna (Liite 5). Syynä tähän on todennäköisesti Helsingborgin jätevesilietteen suurempi heikkoliukoisen fosforijakeen osuus muihin tutkittuihin jätevesilietteisiin verrattuna.



Kuva 16. Vasemmalla ohran satovastekäyrät väkilannoiteverranteissa kolmena kasvukautena. Oikealla ohrakasvustot superfosfaattiverranteissa vuonna 2013 vasemmalta oikealle nousevan superfosfaattifosforilisäyksen mukaisesti: 0, 10, 25, 50, 100 ja 150 mg P kg⁻¹ maata.

Kalkkistabilointi paransi mädätetyn jätevesilietteen lannoitusvaikutusta (Kuva 17). Huolimatta kalkkistabiloidun lietteen suuremmasta happoliukoisen fosforin osuudesta suhteessa mädätettyyn/kompostoituihin jätevesilietteeseen, kalsiumfosfaatti oli lievästi happamassa maassa kasveille paremmin käyttökelpoisessa muodossa kuin raudan sitoma fosfori. Tulos on vastakkainen Kahiluodon ym. (2015) tutkimuksen kanssa, jossa kalkkistabiloinnin todettiin heikentävän jätevesilietefosforin biosaataavuutta. HSY:n ja Biovakka Turun jätevesilietteiden aikaansaamat jyväsadot olivat huomattavasti pienemmät lantoihin verrattuna (Liite 5) huolimatta suuremmasta kokonaisfosforin lisästä (150 ja 40 mg P kg⁻¹ maata). Sian lietelannalla saavutettiin suurimmat jyväsadot lisättyä fosforimäärää kohden (Liite 5).

mesofiilisesti ja termofiilisesti mädätetyissä lietteissä (Taulukko 5). Suurin fosforin käyttökelpoisuus oli Helsingborgin jätevesilietteessä, 68 %. Syynä tähän on helppoliukoisten fosforijakeiden (vesi ja 0,5 M NaHCO₃ -uuttainen) suurempi osuus kokonaisfosforista muihin lietteisiin verrattuna (Kuva 15, Liite 4).

Taulukko 5. Orgaanisten fosforilähteiden käyttökelpoisuus ohralle suhteessa superfosfaattiin yhden kasvukauden kestäneissä astiakokeissa

	Vuosi 2012	Vuosi 2013	Vuosi 2014	<u>Keskiarvo</u>
HSY, mädätysjäännös	17,4	11,6	10,0	13
Biovakka Turku, mädätysjäännös	9,9	6,2		8
Helsingborg, mädätysjäännös			67,7	68
HSY, maanparannuskomposti	6,1	10,2		8
HSY, kalkkistabiloitu liete	43,4	30,7		37
Biovakka Vehmaa, 2014			34,5	35
HTC-liete (HSY)		1,1	1,2	1
HTC-liete, Biovakka Vehmaa			2,5	2
Helsingborg, HTC-liete			6,1	6
Torrefioitu liete (HSY)		3,2		3
Naudan lietelanta	137,1			137
Naudan kuivalanta	106,1			106
Sian lietelanta	189,2	137,4		163
Ketunlanta	71,1	(283,9)		71

Aikaisemmissa tutkimuksissa lietefosforin on todettu olevan väkilannoitefosforin veroista (Jokinen 1990) tai jopa parempaa (Kahiluoto ym. 2015). Jokisen (1990) tutkimuksissa koekasvina oli myös ohra, mutta koemaan fosforiluvut olivat huomattavasti suurempia (vaihteluväli 6,3–20,4 mg l⁻¹) kuin tämän tutkimuksen koemaassa (2 mg l⁻¹, viljavuusluokka ”huono”). Jokisen (1990) tutkimuksessa ainoastaan kahdella koemaalla kuudesta, alhaisimpien P-lukujen koemaissa, fosforilannoitus kasvatti ohrasatoa. Ehdoton edellytys fosforilannoitevalmisteiden käyttökelpoisuuden luotettavalle selvittämiseksi onkin fosforiköyhä kasvualusta.

Kahiluodon ym. (2015) tutkimuksessa koekasvina oli raiheinä ja kasvualustana oli samalta peltolohkelta noudettu fosforiköyhä hietamaa kuin tässäkin tutkimuksessa. Heidän tutkimuksessaan raiheinästä korjattiin kaksi satoa, neljä ja kahdeksan viikkoa kylvön jälkeen. He totesivat lietefosforin olevan käyttökelpoisempaa kuin NPK-lannoitteiden fosfori. Tutkimuksessa ”potentiaalisesti biosaatava” fosfori laskettiin kuitenkin raiheinäsadon ottaman fosforimäärän ja kasvatuskokeen päätyttyä koemalle tehdyn Hedleyn fraktioiden fosforipitoisuuksien (vesi, 0,5 M NaHCO₃ ja 0,1 M NaOH -uuttoiset fraktiot) summana. Heidänkin tutkimuksessaan jätevesilietteiden sisältämästä fosforista suurin osa oli sitoutunut 0,1 M NaOH -fraktioon ja helppoliukoisen fosforin (vesi + 0,5 M NaHCO₃) osuus oli pieni kuten tässäkin tutkimuksessa. Kysymys on siten tulosten tulkintaerosta, sillä Kahiluoto ym. (2015) lukivat myös NaOH -fraktion käyttökelpoiseksi.

Tässä tutkimuksessa astiakokeen (vuoden 2012 koe) jälkeen koemalle suoritettuna Hedleyn fraktioiden mädätetyn jätevesilietteen lisäys nosti 0,1 M NaOH -uuttoisen fosforijakeen merkittävästi suuremmaksi kuin kalkkistabiloitu liete (Liite 6), vaikka jyväsato oli kalkkistabiloidulla lietteellä huomattavasti suurempi. Kasvatuskokeen päätyttyä jätevesilietteiden fosforista oli 0,1 M NaOH:lla uut-

tuavassa jakeessa laskennallisesti jopa 80 % lisätystä fosforimäärästä, kun taas naudan- ja sianlanta-fosforista tässä jakeessa oli enimmillään 30 %. Pienempi osuus lisätystä fosforista kyseisessä jakeessa selittyy osittain suuremmalla ohran fosforinotolla ja pienemmällä fosforilisällä, mutta tulos osoittaa, ettei jätevesilietteiden 0,1 M NaOH -uuttoinen fosfori ole välittömästi kasveille käyttökelpoisessa muodossa, varsinkaan lyhytkestoisessa kasvatuskokeessa. Myös superfosfaattifosfori kasvatti 0,1 M NaOH -uuttoista fosforipitoisuutta koemaassa (Liite 6), mikä on seurausta koemaan alhaisesta fosforipitoisuudesta ja siten rautaoksidien suuresta fosforinsitomispotentiaalista (Ylivainio & Peltovuori 2012).

Koska jätevesilietteet saivat aikaan vain pienen satovasteen, lietefosfori oli todennäköisesti edelleen sitoutuneena lisättyjen saostuskemikaalien sisältämään rautaan. Sen sijaan muiden fosforilähteiden fosforista osa sitoutui koemaan sisältämien rautaoksidien pinnoille, ja oli satotulosten perusteella paremmin ohralle käyttökelpoisessa muodossa. Jätevesilietteen kalkkistabilointi paransi mädätysjäännöksen sisältämän fosforin käyttökelpoisuutta ja tulos on samansuuntainen Krogstad ym. (2005) tutkimustulosten kanssa. Kalkkistabilointi siirsi fosforia happouuttoiseen (1 M HCl) fosforijakeeseen ja 0,1 M NaOH uuttoinen jae pieneni (Kuva 15). Myös lihaluujauhon fosforista suurin osa (90 %) on happoliukoista, ja välitön käyttökelpoisuus ensimmäiselle raiheinäsadolle (Ylivainio ym. 2008) oli samaa luokkaa kalkkistabiloidun jätevesilietteen kanssa.

Torrefiointi ja HTC-käsittelyt alensivat merkittävästi lietefosforin käyttökelpoisuutta (Taulukko 5). Vaikka lämpökemiallisesti käsitellyissä lietteissä happouuttoisen fosforin osuus oli 78 % kokonaisfosforista, sen kemiallinen koostumus on todennäköisesti erilainen kalkkistabiloituun jätevesilietteeseen verrattuna. Lämpökemialliset käsittelyt todennäköisesti muunsivat fosforin selvästi heikkoliukoisemmiksi kalsiumyhdisteiksi (Thomsen ym. 2017), heikentäen siten fosforin käyttökelpoisuutta. Tämän perusteella on ilmeistä, etteivät kemialliset uutot itse lannoitevalmisteille aina anna luotettavaa kuvaa fosforin käyttökelpoisuudesta.

Naudan- ja sianlannan fosforin käyttökelpoisuus oli vähintään väkilannoitefosforin veroista. Naudanlannan tulos oli samansuuntainen aikaisempien tutkimusten kanssa (Ylivainio ym. 2008, Ylivainio ym. 2018). Lantafosforin korkea käyttökelpoisuus on suuren liukoisuuden lisäksi seurausta lannan orgaanisen aineksen kyvystä syrjäyttää fosforia sitoutumispaikoilta, mistä seuraa korkeampi liukaisen fosforin pitoisuus maanesteessä. Sian lietelannan fosfori oli käyttökelpoisempaa naudan lietelannan fosforiin verrattuna. Sian lietelannassa happouuttoisen fosforijakeen osuus kokonaisfosforista oli myös suurempi (16 %) kuin naudan lietelannassa (2 %), mikä saattaa siten ylläpitää maan liukoista fosforipitoisuutta kauemmin. Lisäksi sian lannan korkeampi fytiinihappopitoisuus (He & Honeycutt 2001) saattaa myös selittää korkeampaa fosforin käyttökelpoisuutta, varaamalla oksidien sitoutumispaikkoja ja siten heikentäen fosforin sitoutumista maahan. Kahden viikon inkubointikokeessa todettiin sian lietelannan lisäyksen jälkeen korkeammat vesi- ja 0,5 M NaHCO₃ -uuttoiset fosforipitoisuudet verrattuna naudan lietelantaan (Liitteet 15-16).

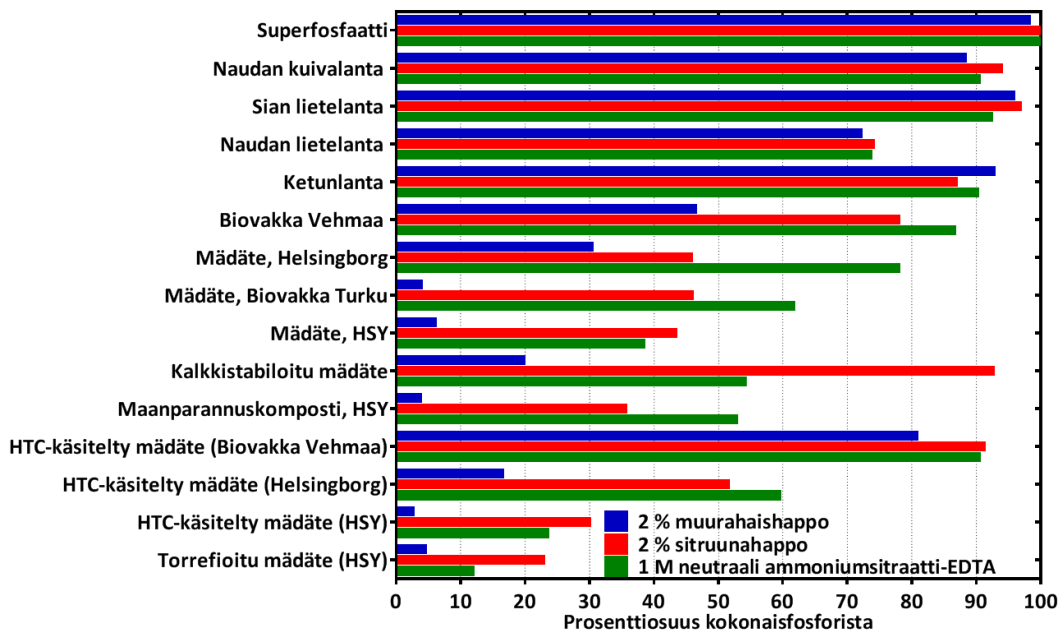
Ketunlantafosforin korkea käyttökelpoisuus vuoden 2013 kasvatuskokeessa johtuu osittain liian suuresta fosforilisästä (100 mg kg⁻¹) ohran tarpeeseen nähden, jolloin saavutettu jyväsato oli superfosfaatilla aikaansaadun satovastekäyrän (Kuva 16) yläosilla. Tulos osoittaa, kuinka ensiarvoisen tärkeää on arvioida fosforilisä siten, että odotettavissa oleva satovaste osuu verrokkilannoitteena annettavan, tässä tapauksessa superfosfaatin, satovastekäyrän nousevalle osalle.

3.6. Menetelmät fosforin käyttökelpoisuuden ennustamiseen

3.6.1. Lannoitelainsäädännön mukaiset menetelmät

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus lannoitteille (N:o 2003/2003) osoittaa lannoitevalmisteiden sisältämän fosforin liukoisuuden määrittämiseen käytettävät menetelmät. Esimerkiksi superfosfaattifosforin liukoisuus ilmoitetaan 1 M neutraalin ammoniumsitraattiin uuttuvana osuutena. Riipuen fosforilähteestä myös 2 % sitruunahappoa (tuomaskuonan tyypit) ja 2 % muurahaishappoa (pehmeät luonnonfosfaatit) käytetään uuttoliuksina fosforin liukoisuuden määrittämiseen. Tässä tutkimuksessa jätevesilietepohjaisista näytteistä eniten fosforia liuottivat 1 M neutraali ammoniumsitraatti-EDTA ja 2 % sitruunahappo, ja heikoiten 2 % muurahaishappo; vähiten (3 %) HTC-käsitellystä mädätteestä (HSY) ja eniten (30 %) Helsingborgin mädätteestä (Kuva 18).

Naudan-, sian- ja ketunlannasta uuttoliukset uuttivat lähes saman osuuden kokonaisfosforista. Vähiten uuttui naudan lietalannasta, noin 75 % kaikilla uuttoliuksilla. Muista lannoista uuttui 87 - 97 % kokonaisfosforista (Kuva 18).

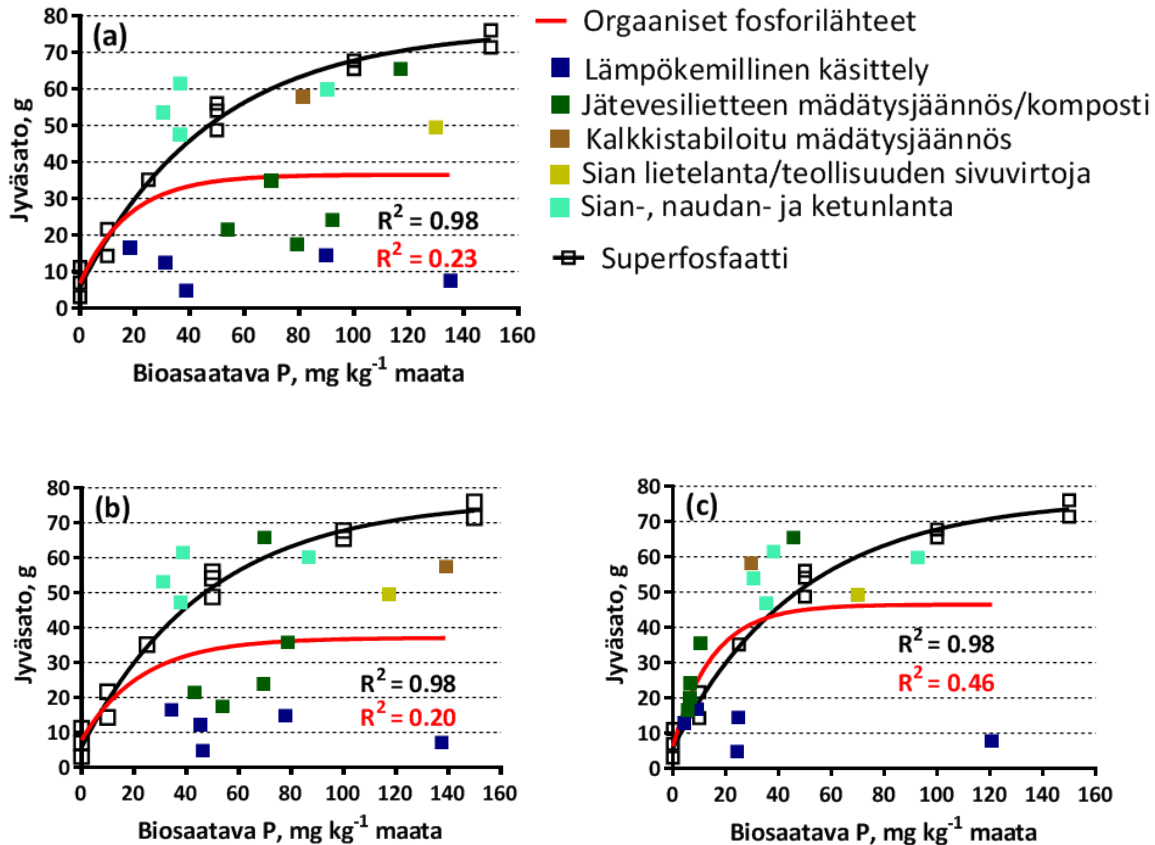


Kuva 18. 1 M neutraaliin ammoniumsitraatti-EDTA:n, 2 % sitruunahappoon ja 2 % muurahaishappoon uuttuva fosforipitoisuus suhteessa kokonaisfosforiin.

Lannoitefosforin käyttökelpoisuuden määrittämiseen käytettävät kemialliset uuttoliukset ennustivat heikosti jätevesilietteiden ja lantojen sisältämän fosforin käyttökelpoisuuden suhteessa superfosfaattiin. Tutkituista uuttoliuksista 1 M neutraali ammoniumsitraatti-EDTA ja 2 % sitruunahappo yliarvioivat jätevesilietefosforin käyttökelpoisuuden ja parhaiten sen ennusti 2 % muurahaishappo (Kuva 19). Kaikki tutkitut uuttoliukset ennustivat huonosti torrefioitun ja HTC-käsitellyn jätevesilietefosforin käyttökelpoisuuden. Kun lämpökemiallisesti käsitelty fosforilähteet jätettiin pois tarkastelusta, korrelaatio käyttökelpoisen fosforipitoisuuden ja ohrasadon välillä parani ja oli paras 2 % muurahaishapolle ($R^2 = 0,94$).

Kaikki kolme uuttoliuosta aliarvioivat naudan- ja sianlantafosforin käyttökelpoisuuden (Kuva 19). Käyttämällä uuttoliuksia fosforin biosaatavuuden määrittämiseen suurin mahdollinen biosaatavuus on 100 %, mikä tarkoittaa fosforin liukenemistä kokonaisuudessaan uuttoliukseen. Kuitenkin kasva-

tuskokeissa naudan- ja sianlantafosforin käyttökelpoisuus oli parempi kuin superfosfaatilla, johtuen lannan muiden komponenttien vaikutuksesta fosforin pidättymiseen maahiukkasten pinnalle. Uutto-liuoksia käyttämällä ei voida siten arvioida fosforilähteiden muita ominaisuuksia, kuten lantojen kohdalla mahdollista hiilen vaikutusta fosforin liukoisuuteen maassa ja käyttökelpoisuuteen kasveille.



Kuva 19. Orgaanisista fosforilähteistä 1 M neutraalilla ammoniumsitraatti-EDTA:lla (a), 2 % sitruunahapolla (b), ja 2 % muurahaishapolla (c) uutetun fosforiosuuden (biosaatava) korrelaatio ohran jyväsadon kanssa. Orgaanisten fosforilähteiden lisäysmäärät on laskettu vastaamaan superfosfaattifosforia.

3.6.2. Hedleyn fraktiointi fosforilähteille

Hedleyn fraktioinnin tulosten tulkinta erilaisille fosforilähteille ei ole kovin suoraviivaista, ja se voi poiketa huomattavasti maanäytteiden vastaavasta tulkinnasta. Kasvatuskokeiden mukaan jätevesilietteen mädätysjäännöksen (HSY ja Biovakka Turku) ja kompostoidun jätevesilietteen (Maanparanuskomposti) fosforin käyttökelpoisuudet olivat keskimäärin 11 ja 8 % (Taulukko 5). Vastaavasti Hedleyn fraktioinnin perusteella labiiliin (vesi + 0,5 M NaHCO₃ -uuttoinen P) fosforin osuus oli 3 % (Kuva 15, Liite 15). Helsingborgin jätevesilietteen käyttökelpoisuus oli kasvatuskokeessa puolestaan 68 % ja labiiliin fosforin osuus 26 %. Kalkkistabiloidun mädätteen kohdalla vastaavat osuudet olivat 37 ja 9 %, sekä ketunlannan kohdalla 71 (vuoden 2012 koe) ja 27 %. Tulokset viittaavat siihen, että myös osa heikkoliukoisemmista fosforijakeista, 0,1 M NaOH ja 1 M HCl -uuttoinen P, ovat kasveille käyttökelpoisessa muodossa jo ensimmäisenä kasvukautena.

Ketunlannan fosforista 71 % oli happoliukoisessa (1 M HCl), mutta 0,1 M NaOH:lla uutuvassa jakeessa ainoastaan 1 %. Tämä viittaa siihen että happouuttoinen fosforijae on merkittävä fosforilähde ketunlannassa. Jätevesilietteen kalkkistabilointi puolestaan alensi 0,1 M NaOH -uuttoista (49 vs. 75 %) ja kasvatti happouuttoista (42 vs. 22 %) ja labiilia (9 vs. 3 %) fosforiosuutta. Tulosten perusteella siis 0,1 M NaOH -uuttoinen fosforijae, jonka katsotaan edustavan raudan sitomaa fosforia, oli hei-

kommin ohralle käyttökelpoista kuin happouuttoinen fosforijae orgaanisissa fosforilähteissä. Myös lihaluujuuhofosfori on lähes kokonaisuudessaan happoliukoisessa muodossa, mutta muuntuu lievästi happamassa maassa kasveille käyttökelpoiseen muotoon (Ylivainio ym. 2008). Myös lähes kokonaan happoliukoisen, ASHDEC–menetelmällä käsitellyn jätevesilietteen tuhkan sisältämä fosfori on todettu olevan väkilannoitefosforin veroista (Ylivainio ym. 2017).

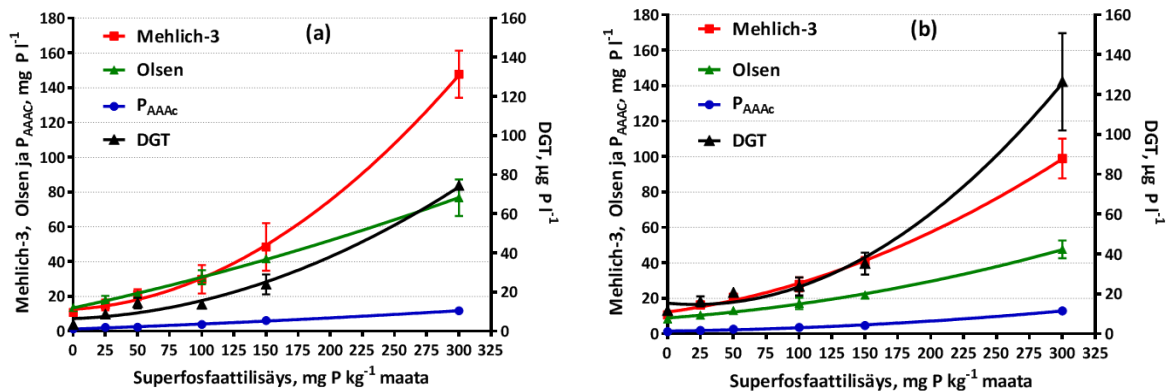
Torrefiointi ja märkähiilto alensivat jätevesilietefosforin käyttökelpoisuutta. Toisin kuin mädätetyn ja kalkkistabiloidun jätevesilietteen kohdalla, kasvatuskokeella määritetty fosforin käyttökelpoisuus ja labiili fosforipitoisuus korreloivat paremmin keskenään. Varsinkin HSY:n mädätteen torrefioidussa tai märkähiillettyssä jätevesilietessä käyttökelpoisen ja labiilin fosforin osuudet olivat lähes samalla tasolla. Sen sijaan Biovakka Vehmaan märkähiilletyn sian lietelannan ja teollisuuden sivuvirtoja sisältävän lietefosforin käyttökelpoisuus kasvatuskokeessa ja labiili fosforipitoisuudet poikkesivat toisistaan, ollen 2 ja 17 %. Lisäksi muihin edellä mainittuihin fosforilähteisiin verrattuna, labiili fosforipitoisuus oli suurempi kuin mitä kasvatuskokeella määritetty käyttökelpoisuus.

3.6.3. Viljavuusanalyysimenetelmät fosforin käyttökelpoisuuden ennustajana

Yksi tapa arvioida lannoitefosforin käyttökelpoisuutta on analysoida niiden aikansaamaa liukoisen fosforipitoisuuden muutosta maassa. Tässä tutkimuksessa materiaaleja inkuboitiin kahden viikon ajan fosforiköyhässä maassa, minkä jälkeen maat uutettiin kolmella yleisesti käytetyllä viljavuusmittoliuoksella: hapan ammonium asetaatti (P_{aaac}), Olsen ja Mehlich-3. Lisäksi käytettiin uudempaa DGT-menetelmää, jossa käyttökelpoisen fosforipitoisuuden määrittäminen perustuu fosforin diffuusioon. Tutkituista viljavuusanalyysistä P_{aaac} ja DGT kuvaavat ns. intensiteettitekijää eli maanesteessä ja heikosti maapartikkeleihin sitoutuneena olevaa fosforia, kun taas Olsen ja Mehlich-3 kuvaavat myös maan kapasiteettitekijää eli uuttavat lisäksi maapartikkeleihin tiukemmin sitoutunutta fosforia.

DGT-menetelmässä rautageeliä sisältävien DGT-nappien annetaan tasapainottua maan kanssa (Kuva 1), jolloin fosfori diffundoituu geelin läpi ja sitoutuu alla olevaan rautapitoiseen geeliin. Menetelmässä rautageeli jäljittelee kasvin juuren toimintaa poistaen liukoista fosforia maanesteestä. Maanesteen fosforipitoisuuden laskiessa maapartikkelien pinnalta vapautuu fosforia maanesteeseen ylläpitämään tasapainoa maanesteen ja maapartikkelien pinnalle adsorboituneen fosforin välillä. Menetelmä ei siten muuta maan kemiallisia ominaisuuksia, kuten pH:ta, tai liuota fosforia pidättäviä yhdisteitä.

Suomessa käytössä olevan viljavuusanalyysin (P_{aaac}) perusteella tutkimuksessa käytetty hietä- ja savimaa kuuluivat viljavuusluokkaan ”huono” (Liite 1). Hietamaan fosforiluku oli 1,3 ja savimaan 1,2 mg l⁻¹ kahden viikon inkuboinnin jälkeen. Viljavuusanalyysimenetelmien erilaisuudesta johtuen uuttuneet fosforipitoisuudet poikkesivat menetelmien välillä toisistaan (Kuva 20), mutta sekä Mehlich-3 että Olsenin liuos uuttivat lähes saman fosforipitoisuuden sekä hietä- että savimaan fosforilannoitamattomista kontrollikäsittelyistä (vastaavat pitoisuudet hietamalle olivat 10,8 ja 13,7 ja savimaalle 10,6 ja 8,4 mg l⁻¹). DGT-menetelmä sen sijaan uutti huomattavasti vähemmän fosforia hietamaasta kuin savimaasta (vastaavat DGT-arvot olivat 3,3 ja 11,6 µg l⁻¹, Liite 14).



Kuva 20. Superfosfaattifosforin aikaansaamat liukaisen fosforipitoisuuden muutokset hietä (a)- ja savimaassa (b) kahden viikon inkuboinnin jälkeen. Huomaa oikeanpuoleinen y-akseli DGT-menetelmällä mitatuille pitoisuuksille.

Suurin väkilannoitefosforilisäys kasvatti P_{aaac} :n uuttaman fosforipitoisuuden lähes samalle tasolle molemmilla tutkituilla maalajeilla, hietä- ja savimaassa, $11,7$ ja $13,0 \text{ mg l}^{-1}$, mutta muut menetelmät antoivat selvän eron maiden välille. Mehlich-3 uutti fosforia enemmän hietamaasta (148 mg l^{-1}) kuin savimaasta (99 mg l^{-1}), samoin kuin myös Olsenin uuttoliuos (77 ja 48 mg l^{-1}) (Kuva 20). DGT-menetelmä puolestaan uutti savimaasta (126 µg l^{-1}) enemmän fosforia kuin hietamaasta (74 µg l^{-1}).

Sian lietelanta nosti eniten maasta uuttuvaa fosforipitoisuutta kaikkien viljavuusuuttomenetelmien mukaan. Jätevesilietepohjaisista fosforilähteistä ainoastaan kalkkistabiloitu jätevesiliete kasvatti kaikilla tutkituilla viljavuusuuttomenetelmillä uuttuvaa fosforipitoisuutta (Liite 14). Verrattaessa keskenään eri fosforilähteiden aikaansamia viljavuusuuttoisia fosforipitoisuuksia, on huomioitava että kotieläinten lannoissa lisättiin fosforia vähemmän (50 tai 100 mg P kg^{-1}) kuin jätevesilietteisissä (150 mg P kg^{-1}). Naudan kuivalanta kasvatti liukaisen fosforin määrää vähemmän kuin muut kotieläinlannat, mutta syynä tähän on todennäköisesti pienempi P-lisä (50 mg P kg^{-1}). Perinteisistä viljavuusuuttomenetelmistä (P_{aaac} , Olsen, Mehlich-3) Olsen uutti hietamaasta enemmän fosforia kuin savimaasta ja P_{aaac} ja Mehlich-3 uuttamat pitoisuudet olivat lähes samaa tasoa hietä- ja savimaan kesken orgaanisen fosforilisäyksen jälkeen. Sen sijaan DGT-menetelmä uutti savimaasta enemmän fosforia kuin hietamaasta, ja ero oli suurempi helppoliukoisten fosforilähteiden kohdalla (Liite 14).

Inkubointikokeen DGT-tulokset kuvastavat siten savimaiden suurempaa fosforin puskurikapasiteettia eli kykyä ylläpitää maanesteen fosforipitoisuutta kauemmin kuin karkeammat kivennäismaat. Tästä syystä savimaiden kriittinen fosforiluku onkin alhaisempi karkeampiin kivennäismaihin verrattuna (Valkama ym. 2011). Inkubointikokeen tulosten perusteella DGT-menetelmällä määritetyt kriittiset fosforipitoisuudet ovat enemmän maalajista riippumattomia kuin perinteisillä kemiallisilla viljavuusuuttomenetelmillä määritetyt pitoisuudet. Kriittisten DGT-arvojen määrittämiseen tarvitaan kuitenkin satovastetietoja. Toistaiseksi Suomessa ei ole määritetty kriittistä DGT arvoa, eli maan fosforipitoisuutta jonka jälkeen fosforilannoituksella ei enää ole odotettavissa satovasteita. Ulkomaisissa tutkimuksissa kriittinen DGT-pitoisuus on ollut välillä $27\text{--}66 \text{ µg l}^{-1}$ (Mason ym. 2010, Nawara ym. 2017).

Orgaanisten fosforilähteiden aikaansaamaa liukaisen fosforipitoisuuden muutosta hietä- ja savimaassa verrattiin superfosfaatilla saavutettuihin liukaisuuden muutoksiin (Kuva 20). Jätevesilietteen mädätysjäännöksen ja siitä valmistetun maanparannuskompostin sisältämän fosforin vastaavuus superfosfaattiin oli korkeintaan 43% , mutta kalkkistabilointi nosti vastaavuuden jopa 89% :iin (Taulukko 6). Torrefioidun ja HTC-käsitellyn jätevesilietteen kohdalla vastaavuus oli $0\text{--}20 \%$ (Taulukko 6). Helppoliukoisemmat fosforilähteet (naudan-, sian- ja ketunlanta) kasvattivat fosforin liukaisuutta enemmän

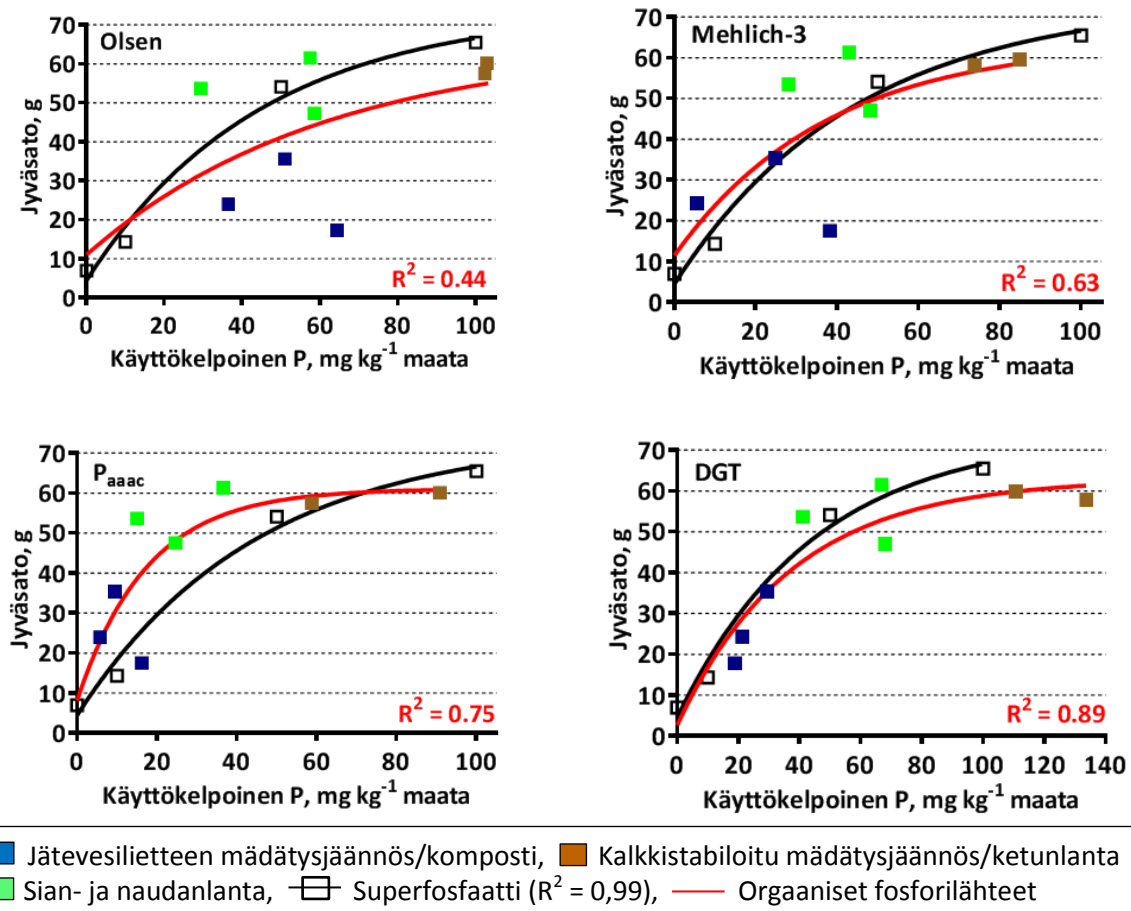
kuin jätevesilietefosfori (Taulukko 6) ja vastaavuus superfosfaattiin noudatti melko hyvin kasvatuskokeissa määritettyjä käyttökelpoisuuksia (Taulukko 5).

Astiakokeiden päätyttyä koemaille suoritetun viljavuusanalyysin perusteella jätevesilietepohjaisista fosforilähteistä kalkkistabiloitu mädäte oli kohottanut liukaisen fosforipitoisuuden suurimmaksi. Lantapohjaisista fosforilähteistä puolestaan ketunlanta oli kasvattanut viljavuusuuttoista fosforipitoisuutta eniten (Liitteet 17–18). Osasyynä tähän on myös suurempi fosforilisäys naudan- ja sianlantaan nähden. Kasvatuskokeen päätyttyä ketunlanta oli nostanut viljavuusuuttoisen fosforipitoisuuden samalle tasolle kuin vastaava superfosfaattifosforimäärä. Tulos osoittaa ketunlantan sisältämän happoliukaisen fosforin uuttuvan happamaan viljavuusuuttoliuokseen (pH 4,65). Ketunlantafosforin on myös todettu muuntuvan kasveille käyttökelpoiseen muotoon lievästi happamassa maassa (Ylivainio ym. 2008).

Taulukko 6. Orgaanisten fosforilähteiden vastaavuus (%) suhteessa superfosfaattifosforiin kahden viikon inkubointikokeessa käytettäessä erilaisia viljavuusuuttoliuoksia. Prosenttiosuus ilmaisee superfosfaattifosforin tarpeen suhteessa orgaaniseen kokonaisfosforilisään jotta saavutetaan vastaava viljavuusuuttoisen fosforipitoisuuden muutos, %.

	Hietamaa				Savimaa			
	P _{aaac}	M3	Olsen	DGT	P _{aaac}	M3	Olsen	DGT
HSY, mädätetty liete	6	17	34	20	14	11	32	19
Biovakka Turku, lietteen kuivajae	4	4	24	14	8	0	17	11
HSY, maanparannuskomposti	11	25	43	12	17	19	30	24
HSY, kalkkistabiloitu liete	39	49	68	89	69	58	82	73
Torrefioitu liete (HSY)	2	0	15	17	2	0	2	0
HTC-liete (HSY)	3	8	20	20	8	11	18	5
Naudan lietelanta	38	70	74	102	69	72	95	121
Naudan kuivalanta	62	121	146	170	55	59	82	217
Sian lietelanta	92	107	144	161	127	123	150	168
Ketunlanta	90	85	103	111	119	103	107	122

Inkubointikokeessa orgaanisten fosforilähteiden aikaansaama liukoinen fosforipitoisuus muunnettiin vastaavan viljavuusuuttoisen fosforipitoisuuden aikaansaamaksi superfosfaattifosforilisäksi. Kun tätä fosforimäärää käytettiin ennustettaessa kasvatuskokeissa saavutettuja jyväsatoja (Kuva 21), voidaan arvioida erilaisten viljavuusuuttojen ja -menetelmien ennustearvoa. Jos ennustearvo on hyvä, kyseistä menetelmää voitaisiin käyttää luotettavasti osana inkubaatiotestejä, mikä vähentäisi työläiden kasvatuskokeiden tekemistä.



Kuva 21. Inkubointikokeessa määritetty fosforin käyttökelpoisuus (Taulukko 6) ja sen korrelaatio vuonna 2012 astiakokeessa saavutetun jyväsadon kanssa. Verranteena superfosfaatti.

Optimaalisessa tilanteessa inkubointikokeessa määritetty fosforin liukoisuus maassa (P_{aaac} , Mehlich-3, Olsen, DGT) korreloisi mahdollisimman hyvin kasvatuskokeessa saadun ohrasadon kanssa. Tällöin kuvan 21 punaiset viivat osuisivat mahdollisimman hyvin superfosfaatilla saavutetun satovastekäyrän päälle ja yksittäisten orgaanisten fosforilähteiden pisteet osuisivat tälle samalle käyrälle. Kuva 21 osoittaa, että Olsenin uutoliuos ennusti heikoiten orgaanisten fosforilähteiden käyttökelpoisuuden maassa ja yliarvioi varsinkin jätevesilietefosforin käyttökelpoisuuden. Vastaava satovastekäyrä Mehlich-3-uuton ennustamalle fosforin käyttökelpoisuudelle seurasi hyvin superfosfaatilla saavutettua satovastekäyrää, mutta eri fosforilähteiden kesken oli suurta hajontaa ($R^2 = 0,63$). Suomessa käytössä oleva hapan ammoniumasettiutti (P_{aaac}) kuvasi hyvin jätevesilietefosforin käyttökelpoisuuden, mutta aliarvioi naudan- ja sianlannan käyttökelpoisuuden (Kuva 21). Parhaiten maahan lisättyjen fosforilähteiden käyttökelpoisuuden arvioi DGT-menetelmä (Kuva 21), tosin sekin yliarvioi hieman ketunlannan ja kalkkistabiloidun jätevesilietteen sisältämän fosforin välittömän käyttökelpoisuuden.

3.6.4. Fosforin liukoisuus maassa Hedleyn fraktioinnin mukaan

Hedleyn fraktioinnissa kahden ensimmäisen uutoliuoksen (vesi ja 0,5 M NaHCO_3) katsotaan kuvaavan ns. labiilia eli kasveille välittömästi käyttökelpoista fosforipitoisuutta. Jätevesilietteilistä ainoastaan kalkkistabiloitu jätevesiliete kasvatti savimaan vesiliukoista epäorgaanista fosforipitoisuutta merkittävästi. Sen sijaan naudan ja sian lietalanta sekä ketunlanta kasvattivat vesiliukoista, epäorgaanista fosforipitoisuutta merkittävästi molemmissa maissa (Liitteet 15 & 16). Naudan ja sian lietalanta kasvattivat merkittävästi myös vesiliukoista, orgaanista fosforipitoisuutta hietamaassa (Liite 15). Suurin osa fosforilähteistä kasvatti 0,5 M NaHCO_3 -uuttamaa fosforipitoisuutta hietamaassa, mut-

ta poikkeuksia tästä olivat naudan liete- ja kuivalanta, HTC-menetelmällä käsitelty jätevesiliete sekä pienimmät superfosfaattilisäykset (Liite 15).

Jätevesilietepohjaiset fosforilähteet kasvattivat hietamaasta uuttuneen 0,1 M NaOH fosforipitoisuuden samalle tasolle kuin vastaava fosforimäärä superfosfaattia. Kuitenkin superfosfaatti kasvatti 0,5 M NaHCO₃-uuttamaa fosforimäärää enemmän (Liite 15). Syynä tähän voi olla se, että kahden viikon inkubointikokeen aikana jätevesilietteiden sisältämä fosfori on edelleen sitoutuneena saostuskemikaaleihinsa (rauta) eikä suinkaan maan rautaoksidiin, joiden sisältämä fosforipitoisuus on tasapainossa helppoliukoisempien fosforijakeiden, kuten vesi- ja 0,5 M NaHCO₃ -uuttoisen fosforin kanssa. Saostuskemikaalien sitoman fosforin mahdollisesti vapautuessa maanesteeseen, sitoutuu fosfori vastaavasti maan rauta- ja alumiinioksidien pinnoille ja ylläpitää fosforin liukoisuutta maassa klassisten tasapainoreaktioiden kautta.

Samalla fosforilisäystasolla (100 mg kg⁻¹) superfosfaatti ja sian lietelanta nostivat 0,5 M NaHCO₃ ja 0,1 M NaOH -uuttoiset fosforipitoisuudet samalle tasolle, mutta sian lietelantafosfori kasvatti vesiliukoista fosforipitoisuutta enemmän (Liitteet 15-16). Sian lietelannan sisältämä orgaaninen aines todennäköisesti kilpailee fosforin kanssa samoista sitoutumispaikoista, minkä seurauksena suurempi osuus fosforista jää helppoliukoisempaan muotoon (Haynes ja Mokolobate 2001). Osa happoliukoisesta sian lietelantafosforista saattaa myös hitaasti muuntua liukoisempaan muotoon ja siten ylläpitää liukoista fosforipitoisuutta kauemmin.

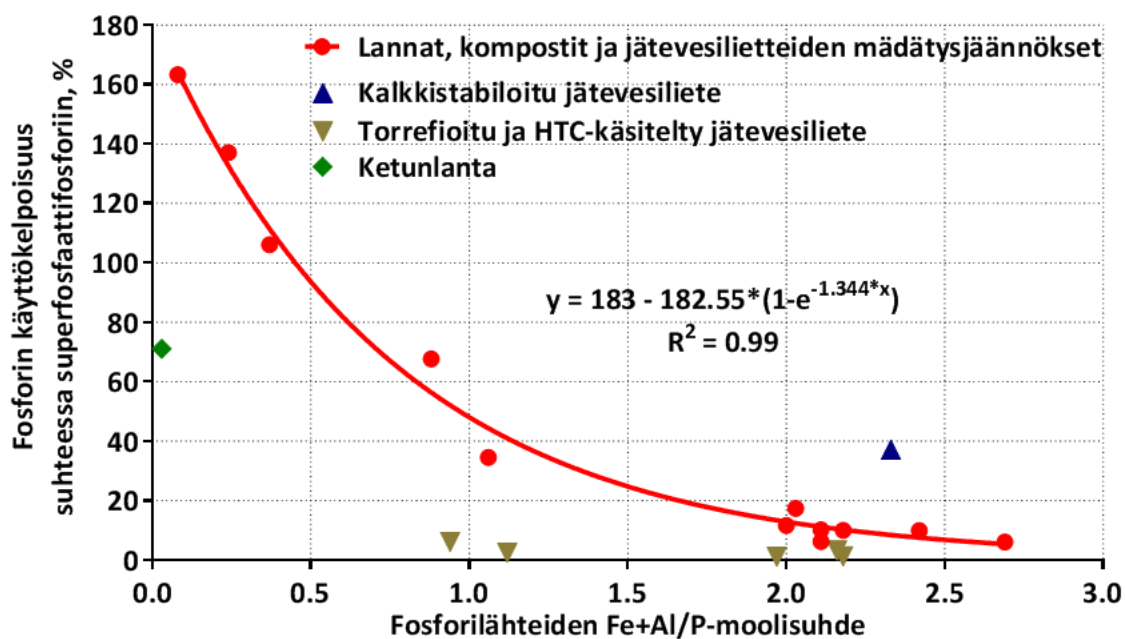
Hietamaassa epäorgaanisen fosforin osuus oli suurempi kuin orgaanisen, mutta savimaassa tilanne oli vastakkainen (Liitteet 15–16). Orgaaniseen fosforipitoisuuteen fosforilähteillä oli vain vähäinen vaikutus.

3.6.5. Fosforin saostuskemikaalien vaikutus fosforin käyttökelpoisuuteen

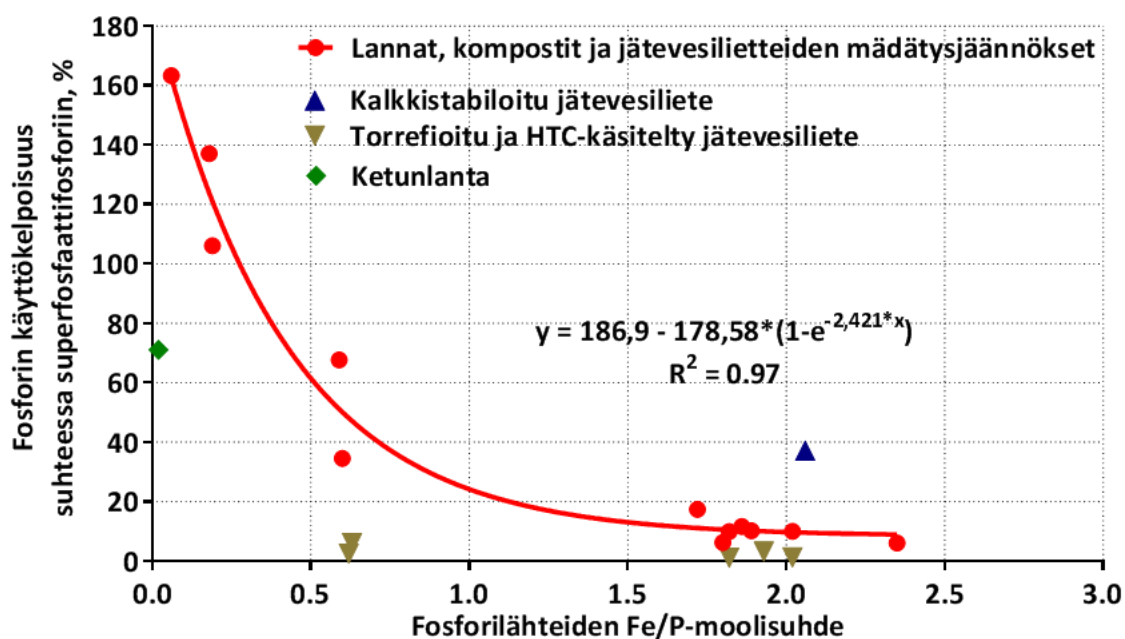
Orgaanisten fosforilähteiden käyttökelpoisuuteen vaikuttaa niiden rauta- ja alumiinipitoisuudet. Fosforin välitön käyttökelpoisuus heikkeni raudan ja alumiinin yhteenlasketun moolimäärän kasvaessa suhteessa fosforin moolimäärään (Kuva 22). Jätevesilieteteissä moolisuhde oli noin kaksi, kun vastaavat suhteet naudan- ja sianlannassa olivat vain 0,1-0,2.

Jätevesilietteet sisälsivät jopa 13,7-kertaisen moolimäärän rautaa suhteessa alumiiniin (HSY:n mädätysjäännös 2013). Suomalaisista tutkituista jätevesilieteteistä alhaisin Fe/Al-moolisuhde oli Biovakka Turun jätevedenpuhdistamolla (3,1) johtuen korkeasta alumiinipitoisuudesta, kun taas se oli vieläkin pienempi Helsingborgin jätevesilieteteessä (2,0). Orgaanisista fosforilähteistä alhaisin raudan ja alumiinin moolisuhde oli naudan kuivalannassa (1,0). Naudan ja sian lietelannassa suhteet olivat 3,2 ja 2,4 ja superfosfaatissa 0,5.

Alumiinin pienemmästä pitoisuudesta johtuen sen merkitys fosforin käyttökelpoisuuden ennustamisessa oli vähäisempi kuin raudan, ja raudan moolisuhde fosforiin ennustikin 97 % fosforin käyttökelpoisuudesta mädätetyssä ja kompostoidussa jätevesilieteteessä sekä naudan- ja sianlannoissa (Kuva 23). Sen sijaan ketunlannan, kalkkistabiloidun jätevesilietteen sekä torrefioidun ja HTC-käsiteltyjen lietteiden kohdalla vastaavaa korrelaatiota ei ollut (Kuvat 22–23). Fosforin sitoutuminen ja kemiallinen koostumus näissä fosforilähteissä todennäköisesti poikkesivat muista fosforilähteistä vaikuttaen välittömään fosforin käyttökelpoisuuteen. Ketunlannassa ja kalkkistabiloidussa jätevesilieteteessä fosfori on todennäköisesti kalsiumfosfaatteina ja ketunlantafosforin onkin todettu olevan väkilannoitefosforin veroista pidemmällä ajanjaksolla lievästi happamassa maassa (Ylivainio ym. 2008).



Kuva 22. Fosforilähteiden raudan (Fe) ja alumiinin (Al) yhteenlaskettu moolimäärä suhteessa fosforin vastaan ja sen yhteys astiakoikeessa määritetyn fosforin välittömän käyttökelpoisuuden kanssa.



Kuva 23. Fosforilähteiden sisältämän raudan ja fosforin moolisuhteen yhteys ohralle määritetyn fosforin välittömän käyttökelpoisuuden kanssa.

3.7. Ohrasadon alkuainepitoisuudet

3.7.1. Välttämättömät kasvinravinteet

Ohrasadon fosforipitoisuudet olivat korkeimmalla tasolla käsittelyissä, joissa kasvu oli heikkoa (Liite 7), koska fosfori konsentroitui pienessä jyväsadossa. Kuitenkin fosforin kokonaisuus oli moninkertai-

nen paremmin kasvaneissa käsittelyissä. Jyvien fosforipitoisuus oli yhtä käsittelyä lukuunottamatta (50 mg superfosfaatti-P kg⁻¹ maata) jokaisena kasvukautena vähintään jyvien kriittisen pitoisuuden alarajalla, 2,0 – 2,7 g kg⁻¹ (Hoppo ym. 1999). Tulokset osoittavat, että jyvien fosforipitoisuus on huono indikaattori fosforin puutokselle, koska pitoisuus on todennäköisesti enemmän geneettisesti säädeltyä (Wang ym. 2016).

Myös jyvien typpipitoisuus oli suurin heikosti kasvaneissa käsittelyissä (Liite 7). Koska kaikille käsitellyille annettiin (fosforia lukuun ottamatta) sama määrä muita ravinteita, fosforin puutoksen seurauksena heikosti kasvanut ohra ei pystynyt hyväksikäyttämään ottamaansa typpeä sadonmuodostukseen. Heikosta ravinteiden hyväksikäytöstä näissä tapauksissa on osoituksena myös olkien korkeat typpipitoisuudet (Liite 7). Myös muiden ravinteiden kokonaisotto oli pienempää heikosti kasvaneissa käsittelyissä, mistä oli seurauksena koemaiden kohonneet johtoluvut kasvatuskokeiden päätyttyä (Liitteet 17–19).

Jyvien ja olkien Ca-, K-, Mg-, S-, Fe-, Mn-, Zn- ja Cu-pitoisuudet olivat myös korkeammalla tasolla fosforinpuutoksen seurauksena (Liitteet 8-10). Osittain tähän vaikuttaa myös ravinteiden konsentroituminen pienestä sadosta johtuen. Lisäksi fosforinpuutoksen seurauksena kasvit happamoittavat ritsofääriä erittämällä orgaanisia happoja fosforin saatavuuden parantamiseksi (Marchner ym. 1986, Hoffland ym. 1989, Raghothama & Karthikeyan 2005), minkä seurauksena myös muiden ravinteiden otto voi lisääntyä. Fosforinpuutoksen happamoittavasta vaikutuksesta on osoituksena koemaan alhaisimmat pH:t heikosten kasvaneissa käsittelyissä kasvatuskokeiden päätyttyä (Liitteet 17–19).

3.7.2. Haitalliset raskasmetallit

Komission asetus (<http://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/1881/2016-04-01>) määrittää elintarvikkeiden Cd- ja Pb-pitoisuuksille maksimit, jotka ovat viljoille 100 ja 200 µg kg⁻¹ tuorepainoa kohden. Tässä tutkimuksessa ohranjyvien Cd-pitoisuus kuiva-aineessa oli tätä korkeampi Biovakka Vehmaan lietekäsittelyssä sekä kahdella suurimmalla superfosfaattillisällä vuoden 2014 astiakokeessa (Liite 13). Sen sijaan laskettaessa Cd-pitoisuus 15 % jyväkosteuteen se oli korkeintaan 100 µg kg⁻¹ käytetyllä analysitarkkuudella. Ohran lyijypitoisuudet olivat kaikkina koevuosina ja kaikilla fosforilähteillä selvästi alle komission asettaman maksimipitoisuuden (Liitteet 11–13).

Vuosittain tarkasteltuna jätevesilietteet eivät kohottaneet ohran Cd-pitoisuutta (Liitteet 11–13). Yhtenä koevuotena (2014) Cd-pitoisuus oli HSY:n mädätettä käytettäessä jopa alhaisempi kuin superfosfaattia saaneessa koekäsittelyssä (Liite 13). Myös olkien Cd-pitoisuudet olivat alhaisemmalla tasolla kuin ilman fosforilannoitusta olevassa kontrollissa ja samalla tasolla kuin superfosfatti-käsittelyissä. Ohran Pb-pitoisuuksiin eri fosforilähteillä ei pääsääntöisesti ollut vaikutusta. Ainoastaan HTC-käsittely jätevesiliete nosti olkien Pb-pitoisuutta vuonna 2013 (Liite 12).

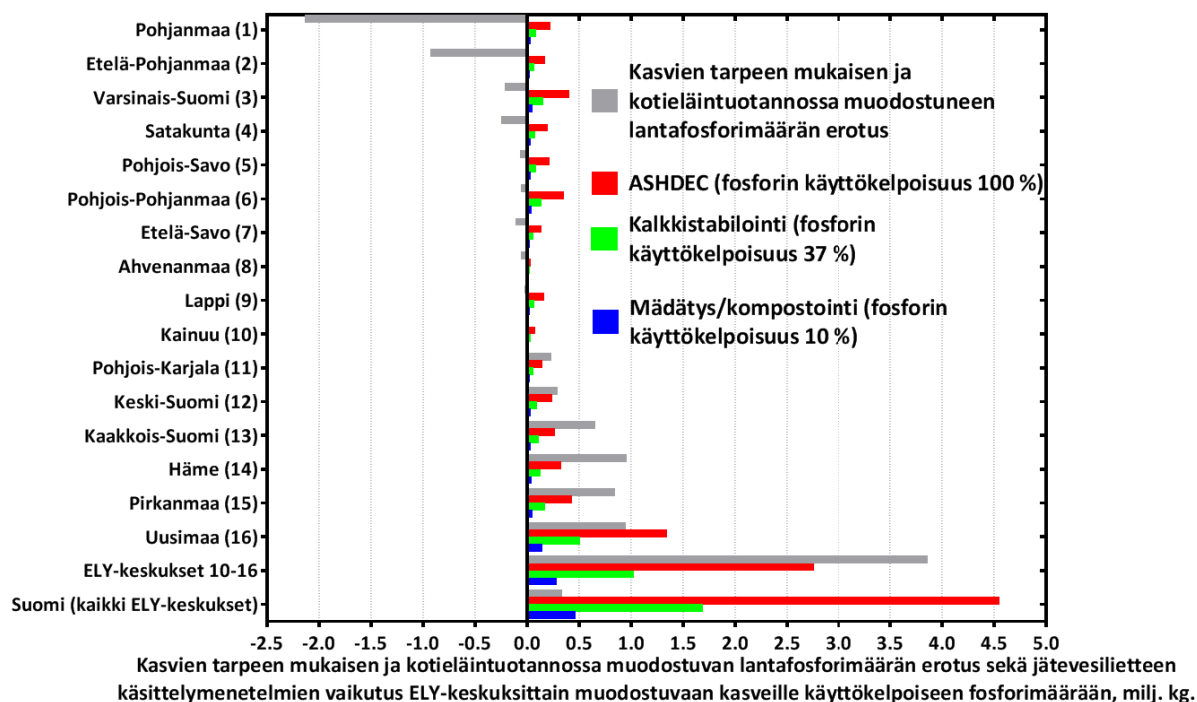
Fosforinpuutoksella oli selvä vaikutus erityisesti Co- ja Ni-pitoisuuksiin ohrassa (Liitteet 11–13). Suurimmat Co-pitoisuudet olivat kontrollikäsittelyssä (ei P-lisää), ja vuosina 2012 ja 2013 pitoisuudet olivat jopa kymmenkertaiset pienimpiin pitoisuuksiin verrattuna. Viimeisenä koevuotena Co-pitoisuudet kontrollikäsittelyssä olivat kuitenkin samalla tasolla fosforilisäyksen saaneisiin käsittelyihin verrattuna (Liite 13). Syynä tähän saattaa olla suurempi kalkitus ja siten korkeampi maan pH koevuosien kesken (Liitteet 17–19), mikä saattaa vähentää kasvien kobolttin ottoa (Adriano 2001).

Lämpökemiallisista käsittelyistä HTC-käsittely kasvatti Cd-pitoisuutta oljissa ja Ni-pitoisuutta jyvässä korkeammalle tasolle kuin torrefioitu jätevesiliete (Liite 12). Hieman korkeammassa maan pH:ssa HTC-käsittelyllä jätevesilietellä ei ollut vaikutusta ohran raskasmetallipitoisuuksiin (Liite 13), mikä saattaa olla seurausta näiden raskasmetallien heikommasta liukoisuudesta korkeammassa maan pH:ssa (Adriano 2001). Ohran Cr-pitoisuudet olivat useimmiten alle määrittämissä rajoissa (Liitteet 11–13). Ainoastaan kontrollikäsittely sekä jätevesilietteiden torrefiointi ja HTC-käsittely nostivat ohran Cr-

pitoisuuden määrittämisrajan yläpuolelle. Ohran arseenipitoisuudet olivat erittäin alhaisella tasolla ja jätevesilietteilä ei ollut vaikutusta pitoisuuksiin (Liitteet 11-13). Naudan-, sian- ja ketunlanta - käsittelyissä raskasmetallipitoisuudet olivat samalla alhaisella tasolla kuin superfosfaattikäsittelyissäkin.

3.8. Jätevesilietefosforin riittävyys lannoitteena

Kotieläintuotannossa muodostuva lantafosfori muodostaa merkittävimmän fosforin sivuvirran, noin 17,6 miljoonaa kiloa vuosittain. Vastaavasti kasvien tarpeen mukainen fosforilannoitustarve on noin 18,0 miljoonaa kiloa (Luostarinen ym. 2019, painossa). Kasvien tarpeen mukaista fosforilannoitustarvetta tarkasteltaessa lantafosfori ei riittäisi tyydyttämään tarvetta Kainuun, Pohjois-Karjalan, Keski-Suomen, Kaakkois-Suomen, Hämeen, Pirkanmaan ja Uudenmaan ELY-keskusten alueella (Kuva 24). Näiden ELY-keskusten laskennallinen fosforilannoitustarve, kun alueilla muodostuva lantafosfori on jo huomioitu, on yhteensä noin 3,9 miljoonaa kiloa ja samoilla alueilla muodostuvan jätevesilietefosforin määrä vastaavasti 2,7 miljoonaa kiloa (Luostarinen ym. 2019, painossa). Kyseisistä ELY-keskuksista Kainuussa, Pohjois-Karjalassa, Keski-Suomessa ja Uudellamaalla muodostuva jätevesilietefosfori pystyisi tyydyttämään alueellisen kasvien fosforilannoitustarpeen, jos jätevesiliete käsiteltäisiin lannoitusarvoltaan väkilannoitefosforin veroiseksi (Kuva 24). Pohjois-Karjalassa fosforilannoitusvaje lanta- ja lietefosforin hyväksikäytön jälkeen on noin 80 000 kg. Ainoastaan Kaakkois-Suomen, Pirkanmaan ja Hämeen ELY-keskusten alueen fosforitarvetta ei pystyttäisi turvaamaan näiden alueiden kotieläintuotannossa muodostuvalla lantafosforilla ja jätevesilietefosforilla (Kuva 24).



Kuva 24. Kotieläinlantafosforin riittävyys ELY-keskuksittain alueen fosforitarpeeseen nähden, sekä alueilla muodostuvan jätevesilietefosforin potentiaalinen riittävyys kattamaan jäljelle jäävän lannoitustarpeen (Luostarinen ym. 2019, painossa).

Jätevesilietteen keskimääräisellä 30 g kg^{-1} kuiva-aineen fosforipitoisuudella Suomessa vuosittain muodostuvan jätevesilietteen fosforimäärä on noin 4,5 miljoonaa kiloa (Luostarinen ym. 2019, painossa). Riippuen jätevesilietteen käsittelymenetelmästä, fosforin käyttökelpoisuus voi vaihdella tässä tutkimuksessa todetusta 10 %:sta aina jopa 100 %:iin (Ylivainio ym. 2017). Suomessa muodostuvan

jätevesilietteen mädätys/kompostointi pystyisi tyydyttämään Uudenmaan fosforilannoitustarpeesta 49 %. Vastaavasti kalkkistabiloituna jätevesilietefosfori pystyisi kattamaan sekä Uudenmaan että Kaakkois-Suomen fosforitarpeen (1,57 milj. kg). Pidemmälle kehittyneillä käsittelymenetelmillä, kuten ASHDEC-menetelmällä, pystyttäisiin korvaamaan kaikkien niiden ELY-keskusten fosforilannoitustarve Suomessa muodostuvalla jätevesilietefosforilla jota ei pystytä tyydyttämään alueella muodostuvalla lantafosforilla (Kuva 24).

Kasvien tarpeen mukaisessa fosforilannoituksessa lannoitusta annetaan ainoastaan niille peltolohkoille joiden viljavuusfosfori on tasolla, jolla voidaan odottaa saatavan sadonlisää fosforilannoituksella. Savimailla kriittinen viljavuusuton fosforipitoisuus on 6, karkeammilla kivennäismailla 10 ja eloperäisillä mailla 15 mg l^{-1} (Valkama ym. 2011). Kriittistä fosforilukua korkeammilla pitoisuuksilla fosforilannoitusta ei annettaisi lainkaan kunnes niiden fosforiluku laskee kriittisen pitoisuuden alle. Tämä johtaisi tulevaisuudessa fosforilannoitustarpeen kasvuun peltojen fosforilukujen laskiessa. Kuitenkin fosforilukujen aleneminen on varsin hidasta, vaikka fosforilannoituksesta luovuttaisiin, ja 20 vuoden kuluttua fosforilannoitustarve olisi laskelmien mukaan 19,1 miljoonaa kiloa (Luostarinen ym. 2019, painossa). Tällöinkin lanta- ja jätevesilietefosfori tyydyttäisi kasvien tarpeen mukaisen fosforilannoitustarpeen, jos niiden fosforisisällön oletetaan pysyvän nykyisellä tasolla.

4. Johtopäätökset

Tutkimuksessa selvitettiin lämpökemiallisten menetelmien soveltuvuutta jätevesilietteiden käsittelymenetelmiksi ja vaikutusta fosforin käyttökelpoisuuteen lannoitteena. Fosforin välitön käyttökelpoisuus määritettiin kasvukauden mittaisilla kasvatuskokeilla. Koekasvina tutkimuksissa oli ohra ja jätevesilietteiden aikaansaamaa jyväsatoa verrattiin väkilannoitteella (superfosfaatti) saavutettuun satovasteeseen. Muista fosforilähteistä mukana olivat naudan, sian- ja ketunlanta. Tutkimuksessa selvitettiin myös erilaisten laboratoriomenetelmien soveltuvuutta ennustamaan fosforin välitöntä käyttökelpoisuutta sekä orgaanisten fosforilähteiden vaikutusta ohran ravinne- ja raskasmetallipitoisuuksiin.

Kirjallisuuslähteiden perusteella tutkimukseen valikoitiin kaksi lietteen lämpökemiallista käsittelymenetelmää, torrefiointi ja märkähiilto (HTC). Molempien tekniikoiden toimiva parametriväli lietteelle etsittiin mittaussarjoilla käyttäen Viikinmäen jätevedenpuhdistamon lingottua mädätettyä lietettä ja fosforiuttoa. Laboratoriokokeet osoittivat, että tämän tutkimuksen puitteissa toteutetut yksinkertaiset lämpökemialliset käsittelyt eivät parantaneet vaan päinvastoin heikensivät lietefosforin liukoisuutta. Torrefiointi pienensi kiintoaineen määrää vasta reaktiolämpötilan tai –ajan ollessa korkeampi, mutta siirsi fosforin liukoisuutta happoliukoisempaan fraktioon merkittävästi jo miedoissa olosuhteissa. Märkähiilto muokkasi lietteen koostumusta merkittävästi, muodostaen käsittelyn edetessä helposti erottuvan kiintoainefraktion. Fosforin liukoisuuden suhteen sekä märkähiilto että torrefiointi muokkasivat fosforin liukoisuutta happoliukoisesta fraktiosta suuntaan. Kasvatuskokeita varten valmistettiin lämpökäsittelyt näytteet kolmesta materiaalista: Helsingin Viikin jätevedenpuhdistamon rautasaostettu jätevesiliete, Helsinborgin jätevedenpuhdistamon rautasaostamaton biologiseen fosforin talteenottoon perustuva liete ja Biovakka Vehmaan mädättämön sian lietelannasta ja teollisuuden sivuvirroista koostuva liete.

Jätevesilietteiden sisältämä fosfori oli suurimmaksi osaksi sitoutuneena saostuskemikaaleina käytettävään rautaan ja oli siten heikosti ohralle käyttökelpoisessa muodossa. Jätevesilietefosforin välitön käyttökelpoisuus ohralle oli kasvatuskokeiden mukaan 10 % ja sekä torrefiointi että märkähiilto alensivat fosforin käyttökelpoisuuden muutama prosenttiin. Jätevesilietteen kalkkistabilointi paransi fosforin käyttökelpoisuutta, vaikka happoliukoisesta fosforin osuus oli suurempi kuin mädätetyssä tai kompostoidussa jätevesilietteessä. Myös ketunlannassa fosfori oli suurimmaksi osaksi happoliukoisessa muodossa ja fosforin välitön käyttökelpoisuus oli 71 %. Sen sijaan torrefioinnilla ja märkähiillolla oli vastakkainen vaikutus fosforin käyttökelpoisuuteen, vaikka käsittelyt kasvattivat lietteen happouuttoa fosforipitoisuutta. Hedleyn fraktiointiin perustuvan happouuttoisen fraktion käyttökelpoisuus vaihteli orgaanisten fosforilähteiden välillä ja ilman jakeen tarkempaa kemiallisen koostumuksen analysointia tulosten tulkinta on vaikeaa.

Naudan- ja sianlantafosforin käyttökelpoisuus oli kasvatuskokeissa vähintään väkilannoitefosforin veroista. Syynä tähän on todennäköisesti lannan orgaanisen aines, jonka vaikutuksesta suurempi osa lantafosforista pysyy kasveille käyttökelpoisessa muodossa.

Tavanomaisista lannoitevalmisteille tarkoitetuista uuttomenetelmistä 2 % muurahaihappo soveltui parhaiten käyttökelpoisuuden indikaattoriksi. Muista menetelmistä 2 % sitruunahappo ja 1 M neutraali ammoniumsitraatti-EDTA yliarvioivat jätevesilietefosforin käyttökelpoisuuden. Toisaalta uuttoluokset aliarvioivat naudan- ja sianlantafosforin käyttökelpoisuuden; uuttotesteillä käyttökelpoisuus oli 100 %, mutta kasvatuskokeissa väkilannoitteeseen verrattuna fosforin käyttökelpoisuus oli sianlannassa jopa 160 %.

DGT-menetelmä ennusti parhaiten maahan lisätyn fosforin käyttökelpoisuuden suhteessa superfosfaattiin. Kun perinteiset viljavuusanalyysit (hapan ammonium asetataatti (P_{aac}), Mehlich-3, Olsen)

joko ali- tai yliarvioivat fosforilähteiden käyttökelpoisuuden ohralle kahden viikon inkubointikokeen jälkeen, DGT-menetelmä ennusti fosforin välittömän käyttökelpoisuuden hyvin riippumatta fosforilähteen liukoisuudesta. Fosforin diffuusioon perustuva DGT-menetelmä muistuttaa tilannetta kasvin juurten lähellä, jossa fosfori liikkuu juurten pinnan pienempää pitoisuutta kohti. Kalkkistabiloidun jätevesilietteen ja ketunlantafosforin kohdalla DGT-menetelmä hieman yliarvioi fosforin välittömän käyttökelpoisuuden, mutta pidemmällä ajanjaksolla fosfori todennäköisesti muuntuu käyttökelpoisempaan muotoon, kuten ketunlannan kohdalla on osoitettukin.

Mädätetyn ja kompostoidun jätevesilietteen sekä naudon- ja sianlannan kohdalla raudan ja alumiinin yhteenlaskettu moolipitoisuus suhteessa fosforin moolipitoisuuteen estimoivat hyvin fosforin välittömän käyttökelpoisuuden ohralle ensimmäisenä kasvukautena. Sen sijaan termokemiallisesti käsiteltyjen fosforilähteiden sekä kalkkistabiloidun jätevesilietteen ja ketunlannan kohdalla vastaavaa korrelaatiota ei ollut. Oikean menetelmän valitseminen fosforin käyttökelpoisuuden estimoimiseksi vaatii siten fosforilähteen taustojen, kuten valmistusmenetelmien tuntemusta.

Jätevesilietteiden fosforisisältö on noin 4,5 miljoonaa kiloa, mikä on 46 % vuosittain (vuosi 2016) myydyistä väkilannoitefosforin määrästä. ELY-keskuksittain tarkasteltuna seitsemän keskuksen alueella muodostuva kotieläinlanta ei riitä yksin tyydyttämään kasvien fosforilannoitustarvetta. Näistä alueista suurin fosforin tarve on Uudellamaalla, noin miljoona kiloa vuodessa. Kehittyneillä jätevesilietteen käsittelymenetelmillä, kuten ASHDEC-menetelmällä, Uudellamaalla muodostuva jätevesilietefosfori yhdessä alueella muodostuvan kotieläinlantafosforin kanssa kattaisi kasvien fosforintarpeen. Ainoastaan Kaakkois-Suomessa, Hämeessä ja Pirkanmaalla muodostuva kotieläinlannan ja jätevesilietteen fosforisisältö ei riittäisi tyydyttämään kasvien tarpeen mukaista fosforilannoitustarvetta.

Tällä hetkellä pelkästään kotieläintuotannossa muodostuva lantafosfori riittäisi tyydyttämään kasvien tarpeen mukaisen fosforitarpeen Suomessa, jos lanta tai siitä prosessoidut lannoitevalmisteet pystytetään kuljettamaan kotieläinlannoitustarvealueilta kasvinviljelyyn keskittyneille alueille. Suomessa muodostuvan jätevesilietteen fosforisisältö puolestaan riittäisi tyydyttämään niiden ELY-keskusten fosforivajeen, jota kotieläintuotannossa muodostuva lantafosfori ei kata, jos jätevesilietteen fosfori saataisiin nykyistä paremmin käyttökelpoiseen muotoon.

Kiertotalouden mukaisen ravinteiden kierrätyksen edistäminen ja maapallon hupenevien fosforivarojen riittävyyden turvaaminen edellyttää kasvien tarpeen mukaista lannoitusta sekä fosforirikaiden sivuvirtojen käytön optimointia kasvintuotannossa. Kasvien tarpeen mukainen fosforilannoitus johtaa korkean fosforiluvun omaavien peltojen vähenemiseen, mikä vähitellen lisää fosforilannoitustarvetta. Kuitenkin fosforilukujen hitaasta alenemisesta johtuen lanta- ja jätevesilietefosfori riittää turvaamaan kasvien tarpeen mukaisen fosforilannoitustarpeen lähivuosisikymmenien ajan.

5. Kirjallisuus

- Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M., Wessolek, G. 2013. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma* 202–203: 183–191.
- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals.
- AOAC 2005. Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists International, 18th ed. Gathersburg, MD U.S.A Official methods.
- Bøen, A., Haraldsen, T.K. & Krogstad, T. 2017. Large differences in soil phosphorus solubility after the application of compost and biosolids at high rates. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B – Soil and Plant Science* 63: 473–482.
- Buttmann, M. 2011. Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse. s.l. : *Chemie Ingenieur Technik* 83: 1890–1896.
- CarbonSolutions 2014. HTC-applications. Available at <http://www.cs-carbonsolutions.de/>. Accessed 7.11.2014.
- Chen, B. L. & Chen, Z. M. 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* 76: 127–133.
- Cordell, D., Drangert, J.-O. & White, S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* 19: 292–305.
- Dhungana, A. 2011. Torrefaction of biomass. Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia.
- Dhungana, A., Dutta, A. & Basu, P. 2012. Torrefaction of non-lignocellulose biomass waste. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 90: 186–195.
- Doak, B., Gallagher, P., Evans, L. & Muller F. 1964. Low-Temperature calcination of “C”-grade phosphate from Christmas island. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 8: 15–29.
- Funke, A. & Ziegler, F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4, 160–177.
- Glaser, B. & Lehmann, J. 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biology and Fertility of Soils* 35, 219–230.
- He, C., Giannis, A. & Wang, J.-Y. 2013. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behaviour. *Applied Energy* 111: 257–266.
- Haynes, R.J. & Mokolobate, M.S. 2001. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 59: 47–63.
- He, Z. & Honeycutt, C.W. 2001. Enzymatic characterization of organic phosphorus in animal manure. *Journal of Environmental Quality* 30: 1685–1692.
- Hedley, M.J., Stewart, J.W.B. & Chauhan, B.S. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Science Society of America Journal* 46: 970–976.
- Heilmann, S., Davis, H., Jader, L., Lefebvre, P., Sadowsky, M., Schendel, F., von Keitz, M. & Valentas, K. 2010. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy* 34, 875–882.
- Heilmann, S., Jader, L., Sadowsky, M., Schendel, F., von Keitz, M. & Valentas, K. 2011. Hydrothermal carbonization of distiller’s grains. *Biomass and Bioenergy* 35, 2526–2533.
- Heilmann, S., Molde, J., Timler, J., Wood, B., Mikula, A., Vozhdayev, G., Colosky, E., Spokas, K. & Valentas, K. 2014. Phosphorus Reclamation through Hydrothermal Carbonization of Animal Manures. *Environmental Science and Technology* 48, 10323–10329.
- Hoffland, E., Findenegg, G.R. & Nelemans, J.A. 1989. Solubilization of rock phosphate by rape II. Local root exudation of organic acids as a response to P-starvation. *Plant and Soil* 113: 161–165.
- Hoppo, S.D., Elliott, D.E. & Reuter, D.J. 1999. Plant tests for diagnosis phosphorus deficiency in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Australian Journal of Experimental Agriculture* 39: 857–872.

- Jokinen, R. 1990. Effects of phosphorus precipitation chemicals on characteristics and agricultural value of municipal sewage sludges. 2. Effect of sewage sludges on yield, element contents and uptake by spring barley (*Hordeum vulgare*, L.). *Acta Agriculturae Scandinavica* 40: 131–140.
- Kahiluoto, H., Kuisma, M., Ketoja, E., Salo, T. & Heikkinen, J. 2015. Phosphorus in manure and sewage sludge more recyclable than in soluble inorganic fertilizer. *Environmental Science & Technology* 49: 2115–2122.
- Kasozi, G.N., Zimmerman, A.R., Nkedi-Kizza, P. & Gao, B., 2010. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environmental Science & Technology* 44: 6189–6195.
- Krogstad, T., Sogn, T.A., Asdal, Å. & Sæbø, A. 2005. Influence of chemically and biologically stabilized sewage sludge on plant-available phosphorus in soil. *Ecological Engineering* 25: 51–60.
- Lehman, J. & Joseph, S. 2009. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan Publishers Ltd. ISBN 978-1-84407-658-1.
- Libra, J., Ro, K., Kammann, C., Funke, A., Berge, N., Neubauer, Y., Titirici, M., Fühner, C., Bens, O., Jern, J. & Emmerich, K. 2011. *Biofuels* 2: 89–124.
- Luostarinen, S., Grönroos, J., Lemola, R., Lehtonen, E., Lehtoranta, S., Tampio, E., Turtola, E., Uusitalo, R. 2019. Ravinlaskuri – Alueellisen ravinnekierron suunnittelutyökalu. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus X/2019.
- Marchner, H., Römheld, V. & Cakmak, I. 1987. Root-induced changes of nutrient availability in the rhizosphere. *Journal of Plant Nutrition* 10: 1175–1184.
- Marttinen, S., Venelampi, O., Iho, A., Koikkalainen, K., Lehtonen, E., Luostarinen, S., Rasa, K., Sarvi, M., Tampio, E., Turtola, E., Ylivainio, K., Grönroos, J., Kauppila, J., Koskiahho, J., Valve, H., Laine-Ylijoki, J., Lantto, R., Oasmaa, A. & zu Castell-Rüdenhausen, M. 2017. Kohti ravinteiden kierrätyksen läpimurtoa. Nykytila ja suositukset ohjaukeinojen kehittämiseksi Suomessa. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 45/2017. Luonnonvarakeskus, Helsinki. 45 s.
- Mason, S., McNeill, A., McLaughlin, M.J. & Zhang, H. 2010. Prediction of wheat response to an application of phosphorus under field conditions using diffusive gradients in thin-films (DGT) and extraction methods. *Plant and Soil* 337: 243–258.
- Membrane Technology, 2015. AVA-CO2 develops phosphorus recovery process. *Membrane Technology* 2015, 1: 6.
- Murphy, J. & Riley, J.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31–36.
- Nawara, S., Van Deal, T., Merckx, R., Amery, F., Elsen, A., Odeurs, W., Vandendriessche, H., McGrath, S., Roisin, C., Jouany, C., Pellerin, S., Denoroy, P., Eichler-Löbermann, B., Börjesson, G., Goos, P., Akkermans, W. & Smolders, E. 2017. A comparison of soil tests for available phosphorus in long-term field experiments in Europe. *European Journal of Soil Science* 68: 873–885.
- Prins, M. 2005. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. ISBN 90-386-2886-2.
- Ramke, H-G., Blöhse, D., Lehmann, H-J. & Fetting, J. 2009. Hydrothermal carbonization of organic waste. in: COSSU, R.; DIAZ, L. F.; STEGMANN, R. (EDTS.), 2009: Sardinia 2009: Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy, 05–09 October 2009, Proceedings, CISA Publisher.
- Raghothama, K.G. & Karthikeyan, A.S. 2005. Phosphate acquisition. *Plant and Soil* 274: 37–49.
- Robbiani, Z. 2013. Hydrothermal carbonization of biowaste/fecal sludge. Master thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Schorr, C., Muinonen, M. & Nurminen, F. 2012. Torrefaction of Biomass. Mikkeli, Finland: Miktech Oy.
- Sharpley, A.N. & Moyer, B. 2000. Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *Journal of Environmental Quality* 29: 1462–1469.

- Soinne, H., Hyväluoma, J., Ketoja, E. & Turtola, E. 2016. Relative importance of organic carbon, land use and moisture conditions for the aggregate stability of post-glacial clay soils. *Soil & Tillage Research* 158: 1–9.
- SunCoal 2013. Boost Efficiency in Dewatering Industrial Organic Sludge. Available at http://www.suncoal.de/uploads/20130313_Sludge_Article_Final.pdf. Accessed 7.11.2014.
- Thomsen, T.P., Sárossy, Z., Ahrenfeldt, J., Henriksen, U.B., Frandsen, F.J. & Müller-Stöver, D.S. 2017. Changes imposed by pyrolysis, thermal gasification and incineration on composition and phosphorus fertilizer quality of municipal sewage sludge. *Journal of Environmental Management* 198: 308–318.
- Uchimyia M., Lima I.M., Klasson K.T. & Wartelle L.H. 2010. Contaminant immobilization and release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter. *Chemosphere* 80: 935–940.
- Valkama, E., Uusitalo, R. & Turtola, E. 2011. Yield response models to phosphorus application: a research synthesis of Finnish field trials to optimize fertilizer P use of cereals. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 91: 1–15.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A., van der Velde, M. & Diafas, I. 2010. Biochar Application to Soils - A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Vilpanen, M. & Toivikko, S. 2017. Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 46.
- Vuorinen, J. & Mäkitie, O. 1955. The method of soil testing in use in Finland. *Agrogeological Publications* 63: 1–44.
- Wang, F, Rose, T, Jeong, K, Kretzschmar, T & Wissuwa, M. 2016. The knowns and unknowns of phosphorus loading into grains, and implications for phosphorus efficiency in cropping systems. *Journal of Experimental Botany* 67: 1221–1229.
- Weiner, B., Baskyr, I., Poerschmann, J. & Kopinke, F.-D. 2013. Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. *Chemosphere* 92, 674–680.
- Ylivainio, K., Jauhiainen, L., Uusitalo, R. & Turtola, E. 2018. Waterlogging severely retards P use efficiency of spring barley (*Hordeum vulgare*). *Journal of Agronomy and Crop Science* 204: 74–85.
- Ylivainio, K., Lehti, A., Sarvi, M. & Turtola, E. 2017. Report on P availability according to Hedley fractionation and DGT-method. BONUS deliverable 3.4, 20 s. https://portal.mtt.fi/portal/page/portal/mtt_en/projects/promise/Publications/Report%20on%20P%20availability%20according%20to%20Hedley%20fractionation%20and%20DGT-method.pdf
- Ylivainio, K. & Peltovuori, T. 2012. Phosphorus acquisition by barley (*Hordeum vulgare*) at suboptimal soil temperature. *Agricultural and Food Science* 21: 453–461.
- Ylivainio, K., Sarvi, M., Lemola, R., Uusitalo, R. & Turtola, E. 2014. Regional P stocks in soil and in animal manure as compared to requirement of plants in Finland. *MTT Report* 124. <http://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/481761/mttraportti124.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ylivainio, K. & Turtola, E. 2009. Kotieläintalouden ylijäämäfosfori kasvintuotannossa s. 65–160. Teoksessa: Suomen kotieläintalouden fosforikierto – sääöpotentiaali maatilolla ja aluetasolla. *Maa- ja elintarviketalous* 138. <http://www.mtt.fi/met/pdf/met138.pdf>
- Ylivainio, K., Uusitalo, R. & Turtola, E. 2008. Meat bone meal and fox manure as P sources for ryegrass (*Lolium multiflorum*) grown on a limed soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 81: 267–278.

Liitteet

Liite 1. Inkubointi- ja astiakoemaiden viljavuusuttoiset ravinteet, pH, hiilipitoisuus, hiukkaskokojakauma ja kuningasvesiuuttoiset alkuainepitoisuudet.

	Hietamaa	Savimaa
Viljavuusutto (hapan ammoniumasetaatti, pH 4,65)		
Fosfori, mg l ⁻¹	1,9	1,5
Kalium, mg l ⁻¹	74	213
Kalsium, mg l ⁻¹	911	1777
Magnesium, mg l ⁻¹	115	728
pH	5,8	5,5
C, %	3,0	5,1
Hiukkaskokojakauma, %		
< 0,002 mm (saves)	4	60
0,002 – 0,02 mm (hiesu)	4	23
0,02 – 0,2 mm (hieta)	58	15
0,2 – 2 mm (hiekkä)	34	2
Alkuainepitoisuudet, mg kg ⁻¹ ilmakeivää maata		
Fe	16470	
Al	13580	
Mg	2681	
Ca	2610	
K	1062	
P	666	
S	346	
Mn	188	
Zn	40	
Cr	30	
Cu	9,1	
Pb	8,7	
Ni	6,9	
Co	4,7	
Cd	0,1	

Liite 2. Viikinmäen jätevedenpuhdistamon lietteen alkuainekoostumus.

Ominaisuus		Arvo
k.a.	%	26,3
P _{tot}	g/kg k.a.	20,9
Fe	g/kg k.a.	78,2
Ca	g/kg k.a.	20,1
K	g/kg k.a.	0,9
Mg	g/kg k.a.	1,9
Mn	g/kg k.a.	0,2
Zn	g/kg k.a.	0,4
Al	g/kg k.a.	4,0
Sb	mg/kg k.a.	1,3
Ba	mg/kg k.a.	134,1
Be	mg/kg k.a.	n.d.
Hg	mg/kg k.a.	0,1
Cd	mg/kg k.a.	0,4
Co	mg/kg k.a.	5,8
Cr	mg/kg k.a.	27,8
Cu	mg/kg k.a.	199,0
Pb	mg/kg k.a.	11,2
Mo	mg/kg k.a.	4,3
Ni	mg/kg k.a.	14,1
Se	mg/kg k.a.	1,3
Tl	mg/kg k.a.	n.d.
Sn	mg/kg k.a.	9,1
V	mg/kg k.a.	28,6

Liite 3. Ajoparametrien vaikutus HTC-käsitellyn jätevesilietteen kuivajakeen ja nesteen ominaisuuksiin (normalisoitu lähtöaineen painoon).

Parametrit	yksikkö	Viikinmäki Raw 1-11	ajo 1: 200 °C				ajo 2: 230 °C				ajo 3: HCl 200°C				ajo 4-7: 30 min				ajo 8-11: 30 min H ₂ SO ₄				Helsingborg mädäte	Viikinmäki mädäte	Biovakka mädäte	Helsingborg HTC	Viikinmäki HTC	Biovakka HTC
Ajoparametri																												
lämpötila	°C		200	200	200	200	230	230	230	230	200	200	200	230	220	210	200	210	220	200	230					230	230	230
aika	min		30	60	120	300	30	60	120	300	30	120	240	30	30	30	30	30	30	30	30					240	240	240
Kiintoaine																												
DM	%	25	31	30	31	34	36	23	31	25	31	30	33	43	42	42	39	39	38	42	42	23	31	25	33	40	31	
Ash	%	6	9	9	9	11	12	5	13	16	10	10	11	15	14	14	12	13	12	12	14	5	13	16	11	21	23	
C	g/kg	105,0	77,0	74,7	72,4	70,2	66,9	113,8	83,6	41,2	73,9	75,0	71,3	60,4	62,5	60,4	65,7	64,6	67,1	64,6	64,8	113,8	83,6	41,2	68,3	65,0	28,5	
N(tot)	g/kg	16,0	9,7	9,4	8,5	8,2	7,8	17,2	11,0	10,2	9,5	9,2	8,3	6,3	6,4	6,4	7,0	6,9	7,1	6,7	6,9	17,2	11,0	10,2	7,8	6,7	6,7	
Fe	g/kg	6,4	6,4	6,6	6,5	6,1	7,0	7,4	35,9	5,3	13,3	6,8	9,1	5,5	6,0	5,8	5,6	5,8	5,8	5,9	6,4	7,4	35,9	5,3	6,0	34,6	4,8	
P	g/kg	6,0	5,8	6,1	6,0	5,8	6,2	6,8	9,7	4,8	12,4	6,3	8,2	4,9	5,3	5,1	5,0	5,1	5,2	5,3	5,9	6,8	9,7	4,8	5,5	9,4	4,3	
Ca	g/kg	4,0	3,8	3,8	3,9	3,6	4,0	4,4	8,9	3,4	7,7	3,9	5,4	3,1	3,5	3,3	3,2	3,3	3,4	3,3	3,6	4,4	8,9	3,4	3,5	8,9	2,9	
S	g/kg	3,6	2,5	2,4	2,3	2,1	2,4	3,9	3,0	3,8	5,0	2,4	3,2	1,9	2,1	2,0	2,0	2,3	2,3	2,3	2,4	3,9	3,0	3,8	2,2	2,6	3,0	
Al	g/kg	1,7	1,7	1,7	1,7	1,5	1,7	1,9	1,4	2,2	3,4	1,7	2,4	1,4	1,5	1,5	1,4	1,5	1,5	1,6	1,6	1,9	1,4	2,2	1,6	1,3	1,9	
Mg	g/kg	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,7	0,9	1,3	2,9	1,5	2,1	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,5	1,7	0,9	1,3	1,4	0,8	1,1	
K	g/kg	0,9	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	1,1	0,4	1,6	1,2	0,5	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	1,1	0,4	1,6	0,5	0,3	0,9	
Zn	mg/kg	125,8	122,9	129,1	218,6	120,1	130,6	128,2	134,6	60,7	260,1	127,3	181,4	105,9	116,2	110,8	108,3	112,9	116,0	111,8	119,7	128,2	134,6	60,7	113,8	131,4	52,5	
Cu	mg/kg	81,7	80,3	80,6	80,3	74,9	82,4	89,5	110,0	11,7	160,7	82,5	114,2	66,7	73,9	70,0	68,1	71,6	72,8	74,5	79,6	89,5	110,0	11,7	74,9	104,8	10,0	
Mn	mg/kg	61,9	61,8	62,9	63,5	59,7	66,1	69,2	92,0	63,6	125,5	65,5	87,2	52,0	57,3	55,1	52,6	55,2	55,6	57,6	62,3	69,2	92,0	63,6	59,6	88,1	59,1	
Cr	mg/kg	5,6	5,3	5,8	6,0	5,4	5,4	6,2	8,7	3,3	11,0	5,5	8,6	4,7	4,8	4,8	4,6	5,1	5,5	5,7	6,1	6,2	8,7	3,3	5,2	7,9	2,8	
Ni	mg/kg	3,8	3,6	3,8	7,6	17,4	3,8	3,8	4,7	1,1	7,9	3,8	6,1	3,3	3,4	3,3	3,1	3,5	3,9	3,9	4,1	3,8	4,7	1,1	3,5	4,3	1,0	
Co	mg/kg	1,0	0,8	0,8	0,8	0,9	0,8	1,0	1,9	0,6	1,6	0,8	1,1	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,8	1,0	1,9	0,6	0,8	1,7	0,5	
Nestejae																												
pH		6,4	5,3	5,4	5,7	6,6	7,1				5,4	5,9	6,3	7,3	6,8	6,5	6,0	6,0	6,1	5,6	6,7					6,9	8,0	7,8
EC	mS/cm	1650	1540	1820	1800	2090	2180				2050	2120	2210	2430	2280	2340	2040	2120	2430	2200	2600					2290	2870	2450
Suodattavuus			--	-	-	+	++				+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	++					+++	-	+
DOC	g/kg	16,5	16,9	19,6	19,9	21,7					17,7	17,1	19,2	23,6	23,8	24,7	22,6	21,6	22,2	25,0	22,2					21,2	12,3	5,3
N(tot)	g/kg	4,7	4,7	5,8	5,9	6,2					5,0	5,0	5,9	7,1	7,2	7,2	6,5	6,4	7,1	7,1	7,0					6,4	4,1	2,6
Fe	mg/kg	96,5	104,1	118,3	79,6	47,6					208,9	143,1	107,3	29,3	46,9	81,0	118,5	108,4	100,2	225,1	28,4					63,2	139,4	10,7
P	mg/kg	225,2	190,8	197,1	159,3	158,8					252,5	190,8	199,3	263,4	222,8	277,9	333,9	292,6	317,3	415,6	238,5					173,7	0,0	69,7
Ca	mg/kg	96,5	86,7	101,4	79,6	79,4					143,6	108,4	102,2	93,7	93,8	98,4	102,3	135,5	139,2	190,5	102,2					73,7	74,1	34,9
S	mg/kg	579,0	563,8	625,2	557,5	566,2					561,5	490,0	531,5	585,4	645,1	636,8	651,7	1061,9	1113,5	1240,9	1084,8					652,8	248,4	187,8
Al	mg/kg	4,0	4,3	5,6	5,0	5,3					8,7	8,7	10,2	11,7	5,9	11,6	10,8	10,8	5,6	11,5	11,4					5,3	4,4	2,7
Mg	mg/kg	116,6	95,4	62,0	19,9	15,9					134,9	86,7	71,5	17,6	17,6	46,3	107,7	108,4	105,8	173,1	34,1					15,8	21,8	5,4
K	mg/kg	305,6	307,9	371,7	383,3	402,2					326,5	338,2	393,5	444,9	445,7	434,2	393,2	400,9	423,1	438,6	431,7					426,4	78,4	354,1
Zn	ug/kg	209,1	294,9	169,0	149,3	79,4					217,6	190,8	148,2	122,9	346,0	318,4	296,2	249,2	178,2	253,9	170,4					184,3	230,9	139,5
Cu	ug/kg	44,2	95,4	95,7	114,5	158,8					60,9	138,8	81,8	146,4	181,8	127,4	0,0	178,8	83,5	63,5	0,0					210,6	135,1	37,6
Mn	ug/kg	341,8	381,7	157,7	0,0	0,0					831,4	290,5	92,0	35,1	123,1	0,0	97,0	325,1	233,8	756,1	17,0					52,6	104,6	8,0
Cr	ug/kg	136,7	60,7	112,6	129,4	0,0					0,0	0,0	112,4	93,7	35,2	0,0	0,0	151,7	167,0	277,0	45,4					42,1	0,0	0,0
Ni	ug/kg	100,5	65,1	309,8	288,7	31,8					104,5	8,7	102,2	122,9	105,6	11,6	323,2	97,5	122,5	161,6	17,0					57,9	122,0	8,0
Co	ug/kg	100,5	56,4	123,9	109,5	105,8					69,6	112,7	127,8	52,7	76,2	69,5	75,4	75,9	72,4	92,3	79,5					68,4	87,1	0,0

Liite 4. Inkubointi- ja astiakokeissa käytettyjenilmakuivattujen fosforilähteiden fosforipitoisuudet Hedleyn fraktioinnin mukaan, mg kg⁻¹.

	Vesi		0,5 M NaHCO ₃		0,1 M NaOH		1 M HCl	Σ Pi	ΣPo	Σ
	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po				
HSY, mädätetty liete (2012)	36	126	664	163	23920	1101	7500	32120	1390	33510
HSY, mädätetty liete (2014)	26	146	570	139	21480	1105	9591	31668	1390	33058
HSY, kalkkistabiloitu liete	7	89	1762	304	11771	249	10246	23786	642	24429
HSY, maanparannuskomposti (2012)	31	54	469	134	14985	1693	5102	20588	1881	22469
HSY, HTC-liete (2013)	4	66	205	73	9112	750	35848	45168	856	46024
HSY, HTC-liete (2014)	10	27	351	30	14131	418	27981	42473	476	42948
HSY, lämpökäsitelty liete (300°C, 60 min)	49	39	603	170	8349	710	34615	43617	919	44536
Biovakka Turku, mädätysjäännös	70	214	589	159	21679	316	10199	32538	689	33227
Biovakka Vehmaa, mädätysjäännös (2014)	2786	493	1564	93	8754	340	4953	18057	926	18983
Biovakka Vehmaa, HTC-liete	2488	325	827	26	9650	207	7559	20525	558	21083
Helsingborg, mädätetty liete	3865	396	2122	282	11801	1282	5575	23362	1960	25322
Helsingborg, HTC-liete	1891	89	1222	136	12040	398	19565	34719	623	35342
Naudan lietelanta	4566	324	566	79	378	846	116	5626	1249	6875
Naudan turvelanta	2845	235	36	24	19	215	27	2926	474	3401
Sian lietelanta	8494	288	1407	106	301	634	2108	12311	1028	13339
Ketunlanta	7156	188	2832	297	236	276	27433	37658	760	38418
Superfosfaatti	83558	-	499	-	1995	-	5299	91380	-	91380

Liite 5. Ohran sato (g astia⁻¹), satoindeksit (SI) ja tuhannen siemenen paino (tsp, g), astiakokeissa vuosina 2012-2014. Eri kirjaimilla merkityt käsitteetyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	Vuosi 2012				Vuosi 2013				Vuosi 2014			
	jyväsato	olkisato	SI	tsp	jyväsato	olkisato	SI	tsp	jyväsato	olkisato	SI	tsp
Kontrolli	7,0 ^a	11,7 ^a	37,3 ^a	20,5 ^a	11,3 ^a	10,4 ^{ab}	51,7 ^a	22,9 ^a	3,1 ^a	11,5 ^a	21,1 ^a	24,6 ^a
HSY, mädätetty liete	35,3 ^{cd}	25,0 ^{bc}	58,4 ^{cde}	30,1 ^c	30,2 ^{bcd}	19,6 ^{cd}	60,6 ^{bc}	31,1 ^{bc}	21,1 ^c	20,0 ^c	51,2 ^c	33,0 ^{bc}
HSY, maanparannuskomposti	17,4 ^{ab}	18,7 ^{ab}	48,1 ^b	25,1 ^{ab}	28,0 ^{bcd}	18,8 ^c	59,7 ^{bc}	29,0 ^b				
HSY, kalkkistabiloitu liete	57,8 ^{ef}	31,3 ^{cd}	64,7 ^{de}	38,0 ^{def}	51,1 ^{ef}	31,6 ^{ef}	61,3 ^{bc}	38,0 ^{de}				
Biovakka, lietteen kuivajae	24,1 ^{bc}	21,7 ^b	52,1 ^{bc}	28,7 ^{bc}	21,7 ^{abc}	17,6 ^{bcd}	55,3 ^{ab}	25,7 ^{ab}				
Biovakka Vehmaa									49,2 ^d	31,0 ^{de}	61,3 ^{de}	38,5 ^e
HTC-liete (Biovakka, Vehmaa)									7,6 ^{ab}	11,7 ^a	39,0 ^b	30,1 ^b
Helsingborg, mädätetty liete?									65,5 ^e	36,0 ^{ef}	64,5 ^e	39,7 ^e
Helsingborg, HTC-liete									14,5 ^{bc}	17,5 ^{bc}	45,5 ^{bc}	30,7 ^b
Lämpökäsitelty liete					16,5 ^{ab}	12,1 ^{bc}	57,5 ^{abc}	25,5 ^{ab}				
HTC-liete (HSY)					12,5 ^a	8,9 ^a	57,6 ^{abc}	27,2 ^{ab}	4,9 ^a	15,1 ^{abc}	24,2 ^a	26,2 ^a
Naudan lietelanta	53,7 ^{ef}	34,3 ^d	60,9 ^{de}	37,6 ^{de}								
Naudan kuivalanta	47,1 ^{de}	34,9 ^d	57,4 ^{cd}	37,4 ^d								
Sian lietelanta	61,3 ^{ef}	32,8 ^d	65,0 ^{de}	40,2 ^{def}	55,6 ^{fg}	35,6 ^{fg}	61,0 ^{bc}	43,7 ^{ef}				
Ketunlanta	59,9 ^{ef}	33,1 ^d	64,4 ^{de}	42,3 ^{ef}	78,9 ^h	44,6 ^h	63,9 ^c	46,0 ^f				
Superfosfaatti, 10 mg P kg ⁻¹	14,3 ^{ab}	13,1 ^a	51,5 ^{bc}	25,9 ^{bc}	21,6 ^{abc}	17,0 ^{abcd}	55,7 ^{ab}	31,0 ^{bc}	14,4 ^{bc}	13,1 ^{ab}	52,4 ^{cd}	31,0 ^b
Superfosfaatti, 25 mg P kg ⁻¹					35,2 ^{cd}	23,6 ^{de}	60,0 ^{bc}	36,5 ^{cd}				
Superfosfaatti, 50 mg P kg ⁻¹	54,1 ^{ef}	30,4 ^{cd}	64,0 ^{de}	39,1 ^{def}	56,1 ^{fg}	35,1 ^f	61,5 ^{bc}	41,1 ^{def}	48,8 ^d	29,1 ^d	62,6 ^e	35,2 ^{cd}
Superfosfaatti, 100 mg P kg ⁻¹	65,5 ^f	33,4 ^d	66,1 ^e	42,8 ^f	67,6 ^{gh}	43,8 ^{gh}	60,6 ^b	41,7 ^{def}				
Superfosfaatti, 150 mg P kg ⁻¹					76,0 ^h	49,4 ^h	60,6 ^b	42,9 ^{ef}	71,4 ^e	39,2 ^f	64,6 ^e	38,2 ^{de}

Liite 6. Fosforin liukoisuus Hedleyn fraktioinnin mukaan astiakoemaissa kasvatuskokeiden päätyttyä syksyllä 2012, sekä jyvien ja olkien sisältämä fosforimäärä, mg kg⁻¹ maata. Fosforilähteen jälkeen sulkeissa oleva luku kertoo koeastioihin lisätyn kokonaisfosforimäärän, mg kg⁻¹ maata. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	Vesi		0,5 M NaHCO ₃		0,1 M NaOH		1 M HCl	ΣPi	ΣPo	Σ	jyvät + oljet
	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po	Pi				
Ennen kasvatuskoetta	1,6	7,6	31	34	140	84	115	287	126	413	
Kontrolli (-)	0,1 ^a	5,5 ^a	27 ^a	35 ^a	125 ^a	88 ^b	118 ^{abc}	270 ^a	129 ^{ab}	399 ^a	5
HSY, mädätetty liete (150)	0,3 ^{abc}	8,5 ^{cde}	49 ^e	39 ^{bc}	245 ^e	87 ^{ab}	125 ^{bc}	420 ^d	134 ^{ab}	554 ^d	17
HSY, kalkkistabiloitu liete (150)	0,6 ^{bcd}	9,5 ^e	36 ^{bc}	36 ^{ab}	202 ^d	75 ^a	123 ^{bc}	361 ^{bc}	120 ^a	482 ^{bc}	28
HSY, kompostoitu liete (150)	0,1 ^a	7,0 ^{abc}	46 ^{de}	38 ^{abc}	215 ^{de}	82 ^{ab}	123 ^{bc}	384 ^{cd}	127 ^{ab}	511 ^{cd}	12
Biovakka Turku, mädätysjäännös (150)	0,4 ^{abc}	7,3 ^{abcd}	53 ^e	39 ^{bc}	245 ^e	83 ^{ab}	125 ^{bc}	423 ^d	129 ^{ab}	553 ^d	16
Naudan lietelanta (40)	0,3 ^{abc}	9,2 ^{de}	26 ^a	39 ^{bc}	130 ^{ab}	86 ^{ab}	114 ^b	270 ^a	134 ^{ab}	404 ^a	23
Naudan turvelanta (40)	0,4 ^{abc}	8,0 ^{bcde}	30 ^{ab}	37 ^{abc}	133 ^{ab}	84 ^{ab}	114 ^b	277 ^a	129 ^{ab}	407 ^a	20
Sian lietelanta (40)	0,2 ^{ab}	8,1 ^{cde}	30 ^{ab}	40 ^c	137 ^{ab}	86 ^{ab}	114 ^b	282 ^a	134 ^{ab}	415 ^a	23
Ketunlanta (100)	0,9 ^d	8,0 ^{bcde}	45 ^{de}	40 ^c	163 ^{bc}	92 ^b	127 ^c	336 ^{bc}	140 ^b	476 ^{bc}	26
Superfosfaatti (10)	0,4 ^{abc}	6,0 ^{ab}	32 ^{abc}	38 ^{abc}	140 ^{ab}	83 ^{ab}	109 ^a	282 ^a	127 ^{ab}	409 ^a	6
Superfosfaatti (50)	0,7 ^{cd}	7,5 ^{abcde}	39 ^{cd}	38 ^{abc}	161 ^b	84 ^{ab}	118 ^{abc}	318 ^{ab}	130 ^{ab}	448 ^{ab}	18
Superfosfaatti (100)	1,0 ^d	8,7 ^{cde}	51 ^e	37 ^{abc}	197 ^{cd}	80 ^{ab}	122 ^{bc}	371 ^c	126 ^{ab}	497 ^{bcd}	25

Liite 7. Jyvä- ja olkisatojen fosfori- ja typpipitoisuudet vuosien 2012-2014 astiakokeissa, mg g⁻¹. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	Vuosi 2012				Vuosi 2013				Vuosi 2014			
	P		N		P		N		P		N	
	jyvät	oljet	jyvät	oljet	jyvät	oljet	jyvät	oljet	jyvät	oljet	jyvät	oljet
Kontrolli	2,8 ^{de}	1,1 ^a	40,3 ^f	29,9 ^f	2,5 ^{abcd}	0,6 ^{abcd}	30,3 ^{de}	24,8 ^j	3,4 ^e	0,7 ^a	29,5 ^d	24,7 ^d
HSY, mädätetty liete	3,3 ^f	1,0 ^a	32,5 ^d	18,7 ^{bcd}	3,2 ^d	0,6 ^{abcd}	27,4 ^{bcd}	14,6 ^{defg}	2,9 ^{cde}	0,6 ^a	28,9 ^{cd}	23,6 ^d
HSY, maanparannuskomposti	3,3 ^f	1,2 ^a	35,7 ^e	22,5 ^{de}	3,0 ^{cd}	0,6 ^{abcd}	27,4 ^{bcd}	16,1 ^{efgh}				
HSY, kalkkistabiloitu liete	2,7 ^{cd}	1,0 ^a	27,1 ^c	15,0 ^{ab}	3,1 ^{cd}	0,6 ^{abcd}	26,5 ^{abcde}	12,3 ^{bcef}				
Biovakka Turku, lietteen kuivajae	3,1 ^{ef}	1,2 ^a	33,5 ^{de}	21,6 ^{cde}	3,2 ^d	0,7 ^d	28,4 ^{cde}	20,5 ^{hij}				
Biovakka Vehmaa									2,6 ^{bcd}	0,6 ^a	26,6 ^{ab}	17,2 ^c
HTC-liete (Biovakka Vehmaa)									3,1 ^{de}	0,7 ^a	29,4 ^d	25,7 ^d
Helsingborg, mädätetty liete									2,0 ^{ab}	0,8 ^a	25,0 ^a	13,9 ^b
Helsingborg, HTC-liete									3,0 ^{cde}	0,6 ^a	29,2 ^{cd}	25,7 ^d
Lämpökäsitelty liete (HSY)					2,9 ^{bcd}	0,6 ^{bcd}	29,3 ^{cde}	19,5 ^{ghi}				
HTC-liete (HSY)					2,5 ^{abcd}	0,7 ^{cd}	31,0 ^e	23,3 ^{ij}	3,4 ^e	0,7 ^a	29,1 ^{cd}	25,2 ^d
Naudan lietalanta	2,3 ^{bc}	0,7 ^a	26,8 ^{bc}	16,9 ^{abcd}	2,2 ^{ab}	0,4 ^{abcd}	25,4 ^{abcd}	11,7 ^{abcde}				
Naudan kuivalanta	2,0 ^{ab}	1,0 ^a	26,0 ^{abc}	21,8 ^{cde}								
Sian lietalanta	2,0 ^{ab}	0,8 ^a	23,7 ^{ab}	15,7 ^{ab}	2,2 ^{ab}	0,4 ^{abc}	25,3 ^{abcd}	10,3 ^{abcd}				
Ketunlanta	2,2 ^b	1,1 ^a	23,9 ^{ab}	17,0 ^{abcd}	2,3 ^{abc}	0,3 ^a	22,9 ^{ab}	7,3 ^{ab}				
Superfosfaatti, 10 mg P kg ⁻¹	2,3 ^b	0,7 ^a	32,6 ^{de}	27,2 ^{ef}	2,2 ^{ab}	0,4 ^{abcd}	28,7 ^{cde}	17,6 ^{gh}	2,3 ^{abc}	0,6 ^a	27,5 ^{bc}	24,5 ^d
Superfosfaatti, 25 mg P kg ⁻¹					2,0 ^a	0,3 ^{abc}	25,2 ^{abcd}	13,1 ^{cdef}				
Superfosfaatti, 50 mg P kg ⁻¹	1,8 ^a	0,6 ^a	22,9 ^a	16,0 ^{abc}	1,8 ^a	0,4 ^{abc}	24,8 ^{abc}	10,1 ^{abcd}	1,9 ^a	0,6 ^a	25,7 ^{ab}	17,6 ^c
Superfosfaatti, 100 mg P kg ⁻¹	2,1 ^{ab}	0,8 ^a	23,1 ^a	12,8 ^a	2,0 ^a	0,3 ^{ab}	24,2 ^{abc}	8,0 ^{abc}				
Superfosfaatti, 150 mg P kg ⁻¹					2,2 ^a	0,3 ^a	21,5 ^a	6,8 ^a	2,4 ^{abcd}	0,5 ^a	25,8 ^{ab}	9,5 ^a

Liite 8. Ohran jyvä- ja olkisatojen kalsium- (Ca), kalium- (K), magnesium- (Mg), rikki- (S), rauta- (Fe), mangaani- (Mn), sinkki- (Zn) ja kupari (Cu) –pitoisuudet (mg kg⁻¹) vuonna 2012. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	Ca		K		Mg		S		Fe		Mn		Zn		Cu	
	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki
Kontrolli	0,9 ^{bc}	25,3 ^c	13,4 ^e	47,7 ^{bcd}	1,4 ^b	5,4 ^c	2,0 ^d	5,0 ^{cde}	56 ^c	50 ^b	32 ^e	542 ^d	80 ^c	173 ^{cd}	7,9 ^{ef}	8,6 ^{cde}
HSY, mädätetty liete	0,4 ^a	10,8 ^a	10,1 ^d	49,2 ^{bcd}	1,3 ^{ab}	3,1 ^{ab}	1,8 ^c	5,5 ^{de}	50 ^c	32 ^a	22 ^{bcd}	271 ^{abc}	71 ^c	118 ^{bc}	7,8 ^{ef}	8,1 ^{bcd}
HSY, maanparannuskomposti	0,4 ^{abc}	13,4 ^{ab}	12,8 ^e	54,6 ^{de}	1,3 ^{ab}	3,3 ^{abc}	1,9 ^{cd}	5,8 ^e	51 ^c	41 ^{ab}	25 ^{cde}	419 ^{cd}	82 ^c	255 ^e	8,6 ^f	10,7 ^e
HSY, kalkkistabiloitu liete	0,3 ^a	10,4 ^a	8,0 ^c	43,8 ^{abc}	1,3 ^{ab}	3,6 ^{abc}	1,5 ^{bc}	5,6 ^e	38 ^{ab}	28 ^a	12 ^a	89 ^a	47 ^{ab}	50 ^a	6,6 ^{de}	7,3 ^{abcd}
Biovakka Turku, lietteen kuivajae	0,4 ^{ab}	11,8 ^a	11,0 ^d	51,1 ^{cde}	1,3 ^{ab}	3,2 ^{ab}	1,8 ^c	6,0 ^e	51 ^c	37 ^{ab}	23 ^{bcd}	344 ^{bc}	78 ^c	177 ^d	8,1 ^f	10,0 ^{de}
Naudan lietalanta	0,2 ^a	6,9 ^a	8,0 ^{bc}	59,2 ^e	1,2 ^{ab}	2,9 ^{ab}	1,4 ^{ab}	4,7 ^{bcd}	37 ^{ab}	33 ^a	16 ^{ab}	146 ^a	55 ^b	81 ^{ab}	5,9 ^{cd}	6,9 ^{abc}
Naudan kuivalanta	0,3 ^a	7,4 ^a	7,7 ^{abc}	60,4 ^e	1,1 ^a	2,6 ^a	1,3 ^{ab}	4,1 ^{abcd}	37 ^{ab}	40 ^{ab}	20 ^{abc}	196 ^{ab}	54 ^b	90 ^{ab}	4,4 ^{ab}	6,6 ^{abc}
Sian lietalanta	0,3 ^a	9,6 ^a	6,9 ^{abc}	47,2 ^{bcd}	1,2 ^{ab}	3,2 ^{ab}	1,3 ^a	3,6 ^{abc}	35 ^{ab}	33 ^a	15 ^{ab}	170 ^{ab}	51 ^b	68 ^{ab}	5,1 ^{abc}	6,6 ^{abc}
Ketunlanta	0,3 ^a	11,5 ^a	6,4 ^{ab}	43,1 ^{abc}	1,2 ^{ab}	3,0 ^{ab}	1,3 ^a	3,0 ^a	40 ^b	38 ^{ab}	17 ^{abc}	171 ^{ab}	52 ^{ab}	59 ^a	3,8 ^a	5,8 ^{ab}
Superfosfaatti, 10 mg P kg ⁻¹	0,9 ^c	24,2 ^{bc}	10,9 ^d	41,3 ^{ab}	1,4 ^b	4,9 ^{bc}	1,8 ^c	4,9 ^{cde}	38 ^{ab}	39 ^{ab}	29 ^{de}	451 ^{cd}	56 ^b	98 ^{ab}	5,8 ^{bcd}	7,0 ^{abc}
Superfosfaatti, 50 mg P kg ⁻¹	0,3 ^a	9,1 ^a	7,0 ^{ac}	40,3 ^{ab}	1,1 ^a	2,6 ^a	1,3 ^a	3,1 ^a	31 ^a	29 ^a	16 ^{abc}	145 ^a	41 ^a	47 ^a	3,9 ^a	5,0 ^a
Superfosfaatti, 100 mg P kg ⁻¹	0,3 ^a	12,3 ^a	6,2 ^a	37,7 ^a	1,2 ^{ab}	3,1 ^{ab}	1,3 ^a	3,3 ^{ab}	41 ^b	41 ^{ab}	17 ^{abc}	169 ^{ab}	47 ^{ab}	47 ^a	3,8 ^a	5,0 ^a

Liite 9. Ohran jyvä- ja olkisatojen kalsium- (Ca), kalium- (K), magnesium- (Mg), rikki- (S) (g kg^{-1}) ja rauta- (Fe), mangaani- (Mn), sinkki- (Zn) ja kupari (Cu) –pitoisuudet (mg kg^{-1}) vuonna 2013. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, $p < 0,05$).

	Ca		K		Mg		S		Fe		Mn		Zn		Cu	
	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki
Kontrolli	0,8 ^c	17,9 ^c	12,2 ^g	52,4 ^{cde}	1,2 ^a	2,2 ^{ab}	1,9 ^{def}	5,1 ^{bc}	99 ^c	46 ^{ab}	28 ^e	226 ^e	68 ^e	89 ^{ef}	7,2 ^{cd}	6,2 ^f
HSY, mädätetty liete	0,5 ^{ab}	10,7 ^{abc}	10,9 ^{fg}	48,7 ^{bcde}	1,5 ^c	2,0 ^{ab}	2,0 ^f	4,9 ^{bc}	53 ^{ab}	26 ^a	23 ^{bcde}	128 ^{bcd}	70 ^e	69 ^{de}	8,2 ^d	5,0 ^{def}
HSY, maanparannuskomposti	0,5 ^{ab}	10,7 ^{abc}	10,7 ^{fg}	50,8 ^{cde}	1,4 ^{abc}	1,9 ^{ab}	1,9 ^{ef}	4,9 ^c	51 ^{ab}	30 ^a	24 ^{bcde}	148 ^{abcde}	70 ^e	83 ^{def}	8,0 ^d	5,4 ^{ef}
HSY, kalkkistabiloitu liete	0,5 ^{abc}	10,2 ^{abc}	8,9 ^{de}	44,1 ^{abc}	1,5 ^{bc}	2,1 ^{ab}	1,8 ^{bcdef}	3,7 ^{ab}	39 ^{ab}	33 ^a	19 ^{ab}	59 ^a	50 ^{bcd}	32 ^{abc}	6,6 ^{cd}	3,6 ^{bcd}
Biovakka Turku, lietteen kuivajae	0,5 ^{abc}	12,0 ^{abc}	11,9 ^g	52,8 ^{cde}	1,4 ^{abc}	1,9 ^{ab}	2,0 ^f	5,5 ^{bc}	57 ^{ab}	47 ^{ab}	27 ^{de}	180 ^{cde}	69 ^e	82 ^{def}	7,9 ^d	6,2 ^f
Lämpökäsitelty liete (HSY)	0,5 ^b	9,2 ^{ab}	11,8 ^g	57,8 ^{de}	1,3 ^{abc}	1,7 ^a	1,9 ^{ef}	5,5 ^{bc}	56 ^{ab}	36 ^{ab}	23 ^{bcde}	118 ^{abcd}	66 ^e	76 ^{de}	7,5 ^d	5,4 ^{ef}
HTC-liete (HSY)	0,6 ^{bc}	17,5 ^{bc}	11,1 ^{fg}	53,4 ^{cde}	1,3 ^{abc}	2,7 ^b	2,0 ^f	5,7 ^c	76 ^{bc}	67 ^b	25 ^{cde}	215 ^{de}	63 ^{de}	108 ^f	6,6 ^{cd}	6,3 ^f
Naudan lietelanta	0,3 ^a	6,7 ^a	7,8 ^{bcd}	58,9 ^e	1,3 ^{abc}	2,0 ^{ab}	1,6 ^{abcd}	3,7 ^{ab}	43 ^{ab}	27 ^a	21 ^{abcd}	96 ^{abc}	57 ^{de}	66 ^{de}	5,7 ^{bc}	3,2 ^{abc}
Sian lietelanta	0,4 ^{ab}	8,8 ^a	7,4 ^{abcd}	50,4 ^{cde}	1,3 ^{abc}	2,1 ^{ab}	1,6 ^{abc}	3,8 ^{ab}	41 ^{ab}	24 ^a	21 ^{abc}	99 ^{abc}	57 ^{cde}	53 ^{bcd}	6,5 ^{cd}	3,2 ^{abc}
Ketunlanta	0,4 ^{ab}	10,3 ^{abc}	6,3 ^{ab}	35,8 ^a	1,3 ^{abc}	2,4 ^{ab}	1,4 ^a	2,5 ^a	32 ^a	18 ^a	17 ^a	57 ^a	42 ^{ab}	27 ^{ab}	4,3 ^{ab}	2,2 ^{ab}
Superfosfaatti, 10 mg P kg^{-1}	0,5 ^{abc}	14,1 ^{abc}	9,8 ^{ef}	54,4 ^{cde}	1,2 ^a	1,8 ^{ab}	1,8 ^{cdef}	5,8 ^c	52 ^{ab}	50 ^{ab}	22 ^{abcde}	163 ^{bcde}	59 ^{de}	63 ^{cde}	6,5 ^{cd}	4,6 ^{cde}
Superfosfaatti, 25 mg P kg^{-1}	0,4 ^{ab}	9,9 ^{abc}	8,1 ^{cd}	47,2 ^{abcde}	1,2 ^a	1,9 ^{ab}	1,6 ^{abcde}	4,9 ^{bc}	37 ^{ab}	28 ^a	20 ^{abc}	110 ^{abc}	44 ^{abc}	30 ^{ab}	5,7 ^{bc}	3,0 ^{ab}
Superfosfaatti, 50 mg P kg^{-1}	0,4 ^{ab}	9,0 ^{ab}	6,6 ^{abc}	46,0 ^{abcd}	1,2 ^a	1,7 ^a	1,5 ^{ab}	3,0 ^a	34 ^a	20 ^a	20 ^{abc}	87 ^{abc}	43 ^{ab}	28 ^{ab}	4,5 ^{ab}	2,3 ^{ab}
Superfosfaatti, 100 mg P kg^{-1}	0,4 ^{ab}	10,9 ^{abc}	6,7 ^{abc}	37,7 ^{ab}	1,2 ^a	1,9 ^{ab}	1,4 ^a	2,3 ^a	39 ^{ab}	20 ^a	20 ^{abc}	87 ^{abc}	36 ^a	15 ^a	2,7 ^a	1,9 ^a
Superfosfaatti, 150 mg P kg^{-1}	0,4 ^{ab}	10,2 ^{abc}	6,1 ^a	36,9 ^{ab}	1,2 ^{ab}	1,9 ^{ab}	1,4 ^a	2,4 ^a	37 ^{ab}	18 ^a	19 ^{ab}	76 ^{ab}	38 ^{ab}	22 ^a	3,2 ^a	2,0 ^a

Liite 10. Ohran jyvä- ja olkisatojen kalsium- (Ca), kalium- (K), magnesium- (Mg), rikki- (S) (g kg^{-1}) ja rauta- (Fe), mangaani- (Mn), sinkki- (Zn) ja kupari (Cu) –pitoisuudet (mg kg^{-1}) vuonna 2014. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, $p < 0,05$).

	Ca		K		Mg		S		Fe		Mn		Zn		Cu	
	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki
Kontrolli	0,6 ^f	12,6 ^{abc}	13,1 ^e	47,3 ^a	1,5 ^{bc}	2,5 ^{abc}	1,9 ^e	4,6 ^{bcd}	66 ^b	94 ^a	33 ^d	230 ^{abc}	81 ^e	91 ^e	7,8 ^e	7,0 ^{de}
HSY, mädätetty liete	0,5 ^{abcd}	11,2 ^{ab}	9,5 ^d	45,7 ^a	1,3 ^a	2,4 ^{abc}	1,7 ^{bcd}	5,9 ^{def}	57 ^{ab}	73 ^a	29 ^{cd}	253 ^c	75 ^{de}	78 ^{de}	6,6 ^{cd}	6,3 ^{cd}
Helsingborg, mädätetty liete	0,4 ^a	12,1 ^{abc}	6,5 ^a	44,9 ^a	1,2 ^a	2,5 ^{abc}	1,4 ^a	3,0 ^a	52 ^a	43 ^a	22 ^a	173 ^{ab}	51 ^{ab}	36 ^{ab}	4,8 ^{ab}	3,8 ^a
Biovakka Vehmaa	0,5 ^{abc}	14,8 ^c	7,9 ^{bc}	48,9 ^a	1,4 ^{abc}	2,9 ^c	1,6 ^b	4,2 ^{abc}	60 ^{ab}	59 ^a	26 ^{abc}	243 ^{bc}	65 ^{cd}	51 ^{bc}	5,6 ^{bc}	4,1 ^b
HTC-liete (Biovakka Vehmaa)	0,6 ^{ef}	14,6 ^c	9,2 ^{cd}	44,6 ^a	1,3 ^{ab}	2,4 ^{abc}	1,8 ^{de}	6,4 ^{ef}	60 ^{ab}	110 ^a	38 ^e	343 ^d	65 ^{cd}	84 ^{de}	7,7 ^{de}	7,3 ^{de}
Helsingborg, HTC-liete	0,6 ^{def}	11,2 ^{ab}	10,3 ^d	49,1 ^a	1,4 ^{ab}	2,3 ^{abc}	1,8 ^{cde}	6,9 ^f	59 ^{ab}	141 ^a	31 ^d	248 ^c	80 ^e	79 ^{de}	7,5 ^{de}	6,7 ^{cde}
HTC-liete (HSY)	0,6 ^{def}	12,5 ^{abc}	11,8 ^e	48,2 ^a	1,6 ^c	2,7 ^{bc}	1,9 ^e	6,2 ^{ef}	59 ^{ab}	186 ^a	33 ^d	235 ^{bc}	79 ^e	96 ^e	8,1 ^e	8,0 ^e
Superfosfaatti, 10 mg P kg^{-1}	0,5 ^{bcde}	11,2 ^{ab}	9,4 ^d	47,1 ^a	1,3 ^a	2,2 ^a	1,7 ^{bc}	5,2 ^{cde}	49 ^a	72 ^a	29 ^{bcd}	248 ^c	60 ^{bc}	66 ^{cd}	5,9 ^{bc}	5,6 ^c
Superfosfaatti, 50 mg P kg^{-1}	0,5 ^{ab}	10,2 ^a	7,1 ^{ab}	44,3 ^a	1,2 ^a	2,0 ^a	1,4 ^a	3,6 ^{ab}	50 ^a	34 ^a	24 ^{ab}	185 ^{abc}	45 ^a	25 ^a	4,2 ^a	3,4 ^{ab}
Superfosfaatti, 150 mg P kg^{-1}	0,5 ^{abcd}	13,6 ^{bc}	6,1 ^a	48,3 ^a	1,3 ^a	2,5 ^{abc}	1,6 ^b	3,1 ^{ab}	58 ^{ab}	33 ^a	25 ^{abc}	160 ^a	42 ^a	15 ^a	3,8 ^a	2,6 ^a

Liite 11. Ohran jyvä- ja olkisatojen kadmium- (Cd), lyijy- (Pb), koboltti- (Co), nikkeli- (Ni), kromi- (Cr) ja arseeni (As) -pitoisuudet vuonna 2012, $\mu\text{g kg}^{-1}$ kuiva-ainetta. Eri kirjaimilla merkityt käsitellyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, $p < 0,05$).

	Cd		Pb		Co		Ni		Cr*		As	
	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki
Kontrolli	43 ^{abc}	398 ^d	95 ^a	165 ^a	55 ^{ab}	251 ^c	182 ^{ab}	178 ^a	850	580	4,6 ^a	31 ^a
HSY, mädätetty liete (150)	31 ^{abc}	220 ^{ab}	62 ^a	333 ^a	8 ^a	26 ^a	53 ^a	100 ^a	500	500	4,1 ^a	47 ^{abc}
HSY, maanparannuskomposti (150)	51 ^c	343 ^{cd}	108 ^a	177 ^a	20 ^a	56 ^{abc}	73 ^{ab}	100 ^a	500	500	4,2 ^a	32 ^a
HSY, kalkkistabiloitu liete (150)	29 ^{abc}	200 ^{ab}	25 ^a	143 ^a	3 ^a	44 ^{abc}	35 ^a	80 ^a	500	500	4,8 ^a	37 ^{abc}
Biovakka Turku, lietteen kuivajae (150)	37 ^{abc}	285 ^{bc}	41 ^a	158 ^a	10 ^a	32 ^a	63 ^a	101 ^a	500	500	4,5 ^a	33 ^a
Naudan lietelanta (40)	27 ^{ab}	188 ^a	39 ^a	140 ^a	3 ^a	20 ^a	39 ^a	160 ^a	500	500	3,7 ^a	35 ^{ab}
Naudan kuivalanta (40)	24 ^a	198 ^{ab}	20 ^a	175 ^a	5 ^a	60 ^{abc}	315 ^b	113 ^a	500	500	6,0 ^{ab}	32 ^a
Sian lietelanta (40)	35 ^{abc}	205 ^{ab}	34 ^a	250 ^a	5 ^a	37 ^{ab}	87 ^{ab}	133 ^a	500	500	4,5 ^a	52 ^{bc}
Ketunlanta (100)	38 ^{abc}	228 ^{ab}	30 ^a	185 ^a	3 ^a	27 ^a	145 ^{ab}	110 ^a	500	500	4,7 ^a	44 ^{abc}
Superfosfaatti (10)	50 ^{bc}	228 ^{ab}	32 ^a	335 ^a	87 ^b	240 ^{bc}	172 ^{ab}	145 ^a	500	500	10,6 ^b	53 ^c
Superfosfaatti (50)	33 ^{abc}	178 ^a	24 ^a	178 ^a	4 ^a	40 ^{ab}	108 ^{ab}	140 ^a	500	500	3,7 ^a	37 ^{abc}
Superfosfaatti (100)	47 ^{abc}	205 ^{ab}	18 ^a	185 ^a	4 ^a	36 ^{ab}	68 ^{ab}	123 ^a	500	500	3,6 ^a	45 ^{abc}

*Määrittäysraja 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Pitoisuuden ollessa alle määrittäysrajan on pitoisuudeksi merkitty määrittäysraja. Tilastoanalyysia ei ole suoritettu.

Liite 12. Ohran jyvä- ja olkisatojen kadmium- (Cd), lyijy- (Pb), koboltti- (Co), nikkeli- (Ni), kromi- (Cr) ja arseeni (As) -pitoisuudet vuonna 2013, $\mu\text{g kg}^{-1}$ kuiva-ainetta. Eri kirjaimilla merkityt käsittelety poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, $p < 0,05$).

	Cd		Pb		Co		Ni		Cr*		As [#]	
	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki
Kontrolli	69 ^a	313 ^{bc}	91 ^a	143 ^a	46 ^b	93 ^b	305 ^a	230 ^a	5270	530	12	37 ^a
HSY, mädätetty liete	55 ^a	220 ^{ab}	88 ^a	160 ^{ab}	9 ^{ab}	24 ^{ab}	117 ^a	260 ^{ab}	500	500	11	32 ^a
HSY, maanparannuskomposti	52 ^a	225 ^{ab}	74 ^a	153 ^{ab}	12 ^{ab}	30 ^{ab}	260 ^a	208 ^a	500	500	10	46 ^a
HSY, kalkkistabiloitu liete	49 ^a	215 ^{ab}	60 ^a	155 ^{ab}	3 ^{ab}	24 ^{ab}	69 ^a	253 ^a	500	500	10	38 ^a
Biovakka Turku, lietteen kuivajae	58 ^a	253 ^{abc}	44 ^a	115 ^a	18 ^{ab}	43 ^{ab}	119 ^a	185 ^a	500	500	10	32 ^a
Torrefioitu liete (HSY)	47 ^a	235 ^{ab}	118 ^a	170 ^{ab}	8 ^{ab}	22 ^a	146 ^a	298 ^{ab}	1430	500	10	33 ^a
HTC-liete (HSY)	56 ^a	373 ^c	153 ^a	370 ^b	28 ^{ab}	83 ^{ab}	610 ^b	773 ^b	3350	500	17	42 ^a
Naudan lietelanta	51 ^a	258 ^{abc}	37 ^a	160 ^{ab}	6 ^{ab}	21 ^a	64 ^a	218 ^a	500	500	10	43 ^a
Sian lietelanta	50 ^a	243 ^{abc}	34 ^a	228 ^{ab}	7 ^{ab}	29 ^{ab}	71 ^a	375 ^{ab}	500	500	23	33 ^a
Ketunlanta	45 ^a	175 ^a	54 ^a	155 ^{ab}	3 ^a	17 ^a	62 ^a	425 ^{ab}	500	500	10	37 ^a
Superfosfaatti, 10 mg P kg ⁻¹	59 ^a	293 ^{abc}	37 ^a	168 ^{ab}	23 ^{ab}	52 ^{ab}	98 ^a	215 ^a	500	600	10	38 ^a
Superfosfaatti, 25 mg P kg ⁻¹	45 ^a	245 ^{abc}	40 ^a	200 ^{ab}	8 ^{ab}	28 ^{ab}	108 ^a	155 ^a	500	500	10	36 ^a
Superfosfaatti, 50 mg P kg ⁻¹	49 ^a	238 ^{ab}	37 ^a	143 ^a	4 ^{ab}	19 ^a	69 ^a	128 ^a	500	500	10	31 ^a
Superfosfaatti, 100 mg P kg ⁻¹	62 ^a	245 ^{abc}	32 ^a	133 ^a	7 ^{ab}	23 ^a	69 ^a	245 ^a	500	500	10	40 ^a
Superfosfaatti, 150 mg P kg ⁻¹	52 ^a	193 ^{ab}	28 ^a	233 ^{ab}	5 ^{ab}	19 ^a	75 ^a	353 ^{ab}	500	500	10	53 ^a

*Määritysraja 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Pitoisuuden ollessa alle määritysrajan on pitoisuudeksi merkitty määritysraja. Tilastoanalyysia ei ole suoritettu.

[#]Määritysraja 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Pitoisuuden ollessa alle määritysrajan on pitoisuudeksi merkitty määritysraja. Tilastoanalyysia ei ole suoritettu.

Liite 13. Ohran jyvä- ja olkisatojen kadmium- (Cd), lyijy- (Pb), koboltti- (Co), nikkeli- (Ni), kromi- (Cr) ja arseeni (As) -pitoisuudet vuonna 2014, $\mu\text{g kg}^{-1}$ kuiva-ainetta. Eri kirjaimilla merkityt käsitellyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, $p < 0,05$).

	Cd		Pb		Co		Ni		Cr*		As	
	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki	jyvä	olki
Kontrolli	93 ^{bcd}	390 ^b	53 ^a	183 ^a	11,6 ^{ab}	37 ^a	337 ^a	348 ^a	500	500	5,3 ^a	41 ^a
HSY, mädätetty liete	76 ^{ab}	270 ^a	44 ^a	158 ^a	8,9 ^a	40 ^a	147 ^a	268 ^a	500	500	3,8 ^a	55 ^{ab}
Helsingborg, mädätetty liete	91 ^{bcd}	305 ^{ab}	34 ^a	173 ^a	11,9 ^{ab}	40 ^a	195 ^a	325 ^a	500	500	6,6 ^a	58 ^{ab}
Biovakka Vehmaa	120 ^e	358 ^{ab}	48 ^a	143 ^a	14,5 ^{ab}	41 ^a	59 ^a	295 ^a	500	580	4,6 ^a	40 ^a
Biovakka Vehmaa, HTC	60 ^a	327 ^{ab}	44 ^a	160 ^a	17,3 ^{ab}	45 ^a	71 ^a	353 ^a	500	670	5,1 ^a	46 ^{ab}
Helsingborg, HTC-liete	84 ^{abc}	325 ^{ab}	58 ^a	153 ^a	9,1 ^a	41 ^a	83 ^a	320 ^a	500	700	5,0 ^a	52 ^{ab}
HTC-liete (HSY)	93 ^{bcd}	333 ^{ab}	52 ^a	170 ^a	10,4 ^a	50 ^a	222 ^a	450 ^a	500	890	5,1 ^a	51 ^{ab}
Superfosfaatti, 10 mg P kg^{-1}	90 ^{bcd}	355 ^{ab}	136 ^a	145 ^a	14,7 ^{ab}	39 ^a	94 ^a	370 ^a	500	520	9,4 ^a	34 ^a
Superfosfaatti, 50 mg P kg^{-1}	111 ^{cde}	330 ^{ab}	92 ^a	105 ^a	17,8 ^{ab}	36 ^a	106 ^a	170 ^a	500	500	5,2 ^a	36 ^a
Superfosfaatti, 150 mg P kg^{-1}	114 ^{de}	293 ^{ab}	63 ^a	170 ^a	22,0 ^b	51 ^a	150 ^a	205 ^a	500	500	9,6 ^a	78 ^b

*Määritysraja 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Pitoisuuden ollessa alle määritysrajan on pitoisuudeksi merkitty määritysraja. Tilastoanalyysia ei ole suoritettu.

Liite 14. Erilaisten fosforilähteiden aikaansaamat muutokset fosforin liukoisuudessa hieta- ja savimaassa perinteisillä viljavuusuuttoliuksilla [hapan ammoniumasetaatti (P_{aaac}), Mehlich-3 (M3) ja Olsen], mg P l^{-1} maata, sekä DGT-menetelmällä, $\mu\text{g l}^{-1}$, kahden viikon inkuboinnin jälkeen. Suluissa P-lisä, mg kg^{-1} maata. Eri kirjaimilla merkityt käsitelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, $p < 0,05$).

	Hietamaa				Savimaa			
	P_{aaac}	M3	Olsen	DGT	P_{aaac}	M3	Olsen	DGT
Kontrolli (-)	1,3 ^a	10,8 ^a	13,7 ^a	3,3 ^a	1,2 ^a	10,6 ^a	8,4 ^a	11,6 ^a
HSY, mädätetty liete (150)	1,5 ^a	14,6 ^{ab}	18,2 ^{bcd}	9,0 ^{ab}	1,8 ^{ab}	14,2 ^{ab}	12,1 ^{abc}	14,4 ^a
Biovakka Turku, lietteen kuivajae (150)	1,4 ^a	12,9 ^a	16,1 ^{abc}	11,4 ^{ab}	1,7 ^{ab}	12,3 ^{ab}	10,5 ^{ab}	12,2 ^a
HSY, maanparannuskomposti (150)	1,7 ^{ab}	16,3 ^{abc}	20,2 ^{cd}	11,0 ^{ab}	1,8 ^{ab}	15,6 ^{abc}	11,9 ^{abc}	15,3 ^a
HSY, kalkkistabiloitu liete (150)	2,9 ^d	23,2 ^{cde}	26,1 ^e	20,3 ^{cd}	3,5 ^{cd}	25,9 ^{de}	19,4 ^{de}	27,4 ^b
Lämpökäsitelty liete (150)	1,3 ^a	12,3 ^a	14,2 ^{ab}	8,7 ^{ab}	1,6 ^{ab}	11,4 ^a	9,2 ^a	8,8 ^a
HTC-liete (150)	1,4 ^a	13,4 ^{ab}	15,3 ^{ab}	9,0 ^{ab}	1,7 ^{ab}	14,0 ^{ab}	10,6 ^{ab}	12,0 ^a
Naudan lietelanta (100)	2,3 ^c	22,4 ^{cd}	21,6 ^d	13,5 ^{bc}	2,7 ^c	22,9 ^{cde}	16,4 ^{cd}	30,4 ^b
Naudan kuivalanta (50)	2,1 ^{bc}	20,2 ^{bcd}	21,5 ^d	12,0 ^{abc}	2,4 ^{abc}	20,3 ^{bcd}	15,1 ^{bcd}	27,4 ^b
Sian lietelanta (100)	3,9 ^e	32,8 ^f	33,2 ^f	25,1 ^d	4,3 ^d	34,4 ^f	22,7 ^e	43,7 ^c
Ketunlanta (100)	3,9 ^e	26,1 ^{def}	26,3 ^e	16,9 ^{bcd}	4,0 ^d	29,5 ^{ef}	17,5 ^d	30,4 ^b
Superfosfaatti (100)	3,8 ^e	29,8 ^{ef}	31,1 ^f	13,7 ^{bc}	3,6 ^{cd}	27,9 ^{def}	17,2 ^d	30,4 ^b

Liite 15. Fosforin liukoisuus hietamaassa Hedleyn fraktioinnin perusteella kahden viikon inkuboinnin jälkeen, mg P kg⁻¹ maata. Sulkeissa oleva luku fosforilähteiden jälkeen osoittaa koemaihin lisätyn kokonaisfosforimäärän, mg P kg⁻¹ maata. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	Vesi		0,5 M NaHCO ₃		0,1 M NaOH		1 M HCl	ΣPi	ΣPo	Σ
	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po	Pi			
Kontrolli (-)	0,9 ^{ab}	8,3 ^a	30 ^a	34 ^{bc}	139 ^a	81 ^{ab}	119 ^{ab}	289	123	412
HSY, mädätetty liete (150)	1,4 ^{ab}	8,7 ^a	44 ^{bcd}	34 ^{bcd}	199 ^{def}	85 ^{ab}	117 ^{ab}	361	128	489
HSY, kalkkistabiloitu liete (150)	2,2 ^{ab}	9,8 ^{ab}	53 ^{de}	32 ^{ab}	216 ^{defg}	76 ^a	120 ^{ab}	392	118	510
HSY, kompostoitu liete (150)	1,4 ^{ab}	8,5 ^a	51 ^{cde}	34 ^{bc}	227 ^{efg}	81 ^{ab}	116 ^{ab}	396	124	520
Biovakka Turku, mädätysjäännös (150)	2,0 ^{ab}	9,9 ^{ab}	56 ^e	35 ^{cde}	242 ^g	80 ^a	121 ^{ab}	421	124	545
Pyrolysoitu mädäte (HSY) (150)	1,3 ^{ab}	9,2 ^a	45 ^{bcd}	35 ^{cde}	241 ^g	92 ^b	128 ^{ab}	415	136	551
HTC-liete (HSY) (150)	0,9 ^a	7,9 ^a	39 ^{ab}	35 ^{cde}	248 ^g	82 ^{ab}	123 ^{ab}	411	125	536
Naudan lietelanta (100)	3,6 ^c	13,2 ^b	41 ^{abc}	35 ^{cde}	166 ^{abc}	85 ^{ab}	113 ^a	324	134	458
Naudan kuivalanta (50)	2,0 ^{ab}	10,4 ^{ab}	41 ^{abc}	34 ^{bc}	159 ^a	79 ^a	114 ^a	317	123	440
Sian lietelanta (100)	4,7 ^{cd}	13,1 ^b	57 ^e	34 ^{bc}	194 ^{bcd}	80 ^a	118 ^{ab}	374	128	502
Ketunlanta (100)	4,1 ^{cd}	10,1 ^{ab}	55 ^{de}	36 ^{de}	196 ^{cde}	85 ^{ab}	129 ^{abc}	384	131	515
Superfosfaatti (25)	1,0 ^{ab}	7,0 ^a	36 ^{ab}	30 ^a	152 ^a	83 ^{ab}	113 ^a	302	120	423
Superfosfaatti (50)	1,1 ^{ab}	7,0 ^a	40 ^{ab}	30 ^a	162 ^{ab}	84 ^{ab}	116 ^{ab}	319	121	440
Superfosfaatti (100)	2,2 ^b	8,0 ^a	57 ^e	33 ^{bc}	194 ^{bcd}	76 ^a	132 ^{bc}	385	118	503
Superfosfaatti (150)	2,2 ^{ab}	8,3 ^a	72 ^f	32 ^{ab}	230 ^{fg}	82 ^{ab}	120 ^{ab}	425	122	547
Superfosfaatti (300)	5,3 ^d	7,3 ^a	139 ^g	37 ^e	363 ^h	74 ^a	147 ^c	655	118	773

Liite 16. Fosforin liukoisuus savimaassa Hedleyn fraktioiden perusteella kahden viikon inkuboinnin jälkeen, mg P kg⁻¹ maata. Sulkeissa oleva luku fosforilähteiden jälkeen osoittaa koemaihin lisätyn kokonaisfosforimäärään, mg P kg⁻¹ maata. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	Vesi		0,5 M NaHCO ₃		0,1 M NaOH		1 M HCl	ΣPi	ΣPo	Σ
	Pi	Po	Pi	Po	Pi	Po	Pi			
Kontrolli (-)	1,6 ^a	15,2 ^{ab}	19 ^a	91 ^a	140 ^a	318 ^{abcd}	140 ^a	301	425	726
HSY, mädätetty liete (150)	2,2 ^{ab}	14,7 ^{ab}	39 ^{bcd}	96 ^{ab}	231 ^{def}	293 ^{ab}	143 ^{ab}	416	403	820
HSY, kalkkistabiloitu liete (150)	3,5 ^{cd}	15,2 ^{ab}	47 ^d	92 ^a	242 ^{ef}	289 ^a	157 ^{ab}	450	396	846
HSY, kompostoitu liete (150)	1,8 ^a	15,1 ^{ab}	40 ^{bcd}	92 ^a	252 ^{ef}	289 ^a	147 ^{ab}	440	394	834
Biovakka Turku, mädätysjäännös (150)	1,6 ^a	13,9 ^{ab}	36 ^{bc}	93 ^a	222 ^{de}	310 ^{abcd}	148 ^{ab}	408	416	825
Pyrolysoitu mädäte (HSY) (150)	1,9 ^{ab}	13,7 ^{ab}	32 ^b	96 ^{ab}	242 ^{ef}	304 ^{abcd}	153 ^{ab}	429	413	842
HTC-liete (HSY) (150)	1,8 ^a	14,4 ^{ab}	33 ^{bc}	96 ^{ab}	268 ^f	302 ^{abc}	153 ^{ab}	456	412	867
Naudan lietelanta (100)	3,1 ^{bcd}	19,4 ^{bc}	34 ^{bc}	97 ^{ab}	169 ^{abc}	337 ^d	146 ^{ab}	352	453	806
Naudan kuivalanta (50)	2,5 ^{abc}	16,8 ^{bc}	31 ^b	98 ^{ab}	165 ^{ab}	337 ^d	143 ^{ab}	342	452	793
Sian lietelanta (100)	4,2 ^d	16,8 ^{bc}	42 ^{cd}	100 ^b	211 ^{cde}	334 ^{cd}	153 ^{ab}	410	451	861
Ketunlanta (100)	3,7 ^{cd}	16,6 ^{abc}	36 ^{bc}	97 ^{ab}	193 ^{bcd}	325 ^{bcd}	153 ^{ab}	386	439	825
Superfosfaatti (100)	2,5 ^{abc}	11,8 ^a	36 ^{bc}	94 ^{ab}	191 ^{bcd}	307 ^{abcd}	161 ^b	390	413	804

Liite 17. Astiakoemaista uuttuneet ravinnemäärät, mg l⁻¹, viljavuusanalyysin (hapan ammoniumasetaatti, pH 4,65) perusteella, sekä maan pH ja johtoluku, 10*mS cm⁻¹, kasvukauden jälkeen 2012. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	P	K	Mg	Ca	pH	johtoluku
Kontrolli	1,4 ^a	164 ^{de}	132 ^{abcd}	1114 ^{ab}	5,2 ^a	10,5 ^d
HSY, mädätetty liete	1,8 ^{ab}	101 ^{abcd}	147 ^{def}	1246 ^{bcde}	5,6 ^{bc}	6,6 ^{abc}
HSY, maanparannuskomposti	1,5 ^a	132 ^{bcd}	144 ^{de}	1296 ^{cde}	5,3 ^a	10,7 ^d
HSY, kalkkistabiloitu liete	2,0 ^{ab}	59 ^a	141 ^{de}	2112 ^f	6,3 ^e	4,2 ^{ab}
Biovakka Turku, lietteen kuivajae	1,5 ^a	89 ^{abc}	155 ^{efg}	1326 ^{de}	5,4 ^{ab}	9,4 ^{cd}
Naudan lietelanta	3,1 ^c	124 ^{bcd}	166 ^{fg}	1280 ^{cde}	6,0 ^d	3,5 ^a
Naudan kuivalanta	1,6 ^a	219 ^e	174 ^g	1201 ^{bcd}	5,6 ^{bc}	5,8 ^{ab}
Sian lietelanta	1,6 ^a	68 ^{ab}	138 ^{cde}	1166 ^{abc}	5,8 ^{cd}	3,7 ^a
Ketunlanta	3,1 ^c	57 ^a	136 ^{bcde}	1334 ^{de}	5,7 ^{cd}	4,6 ^{ab}
Superfosfaatti, 10 mg P kg ⁻¹	1,5 ^a	144 ^{cd}	116 ^{ab}	1051 ^a	5,4 ^{ab}	7,1 ^{bc}
Superfosfaatti, 50 mg P kg ⁻¹	2,1 ^{ab}	55 ^a	118 ^{abc}	1275 ^{cde}	5,7 ^{cd}	4,4 ^{ab}
Superfosfaatti, 100 mg P kg ⁻¹	2,7 ^{bc}	55 ^a	116 ^a	1358 ^e	5,7 ^{cd}	3,8 ^a

Liite 18. Astiakoemaista uuttuneet ravinnemäärät, mg l⁻¹, viljavuusanalyysin (hapan ammoniumasetaatti, pH 4,65) perusteella, sekä maan pH ja johtoluku, 10*mS cm⁻¹, kasvukauden jälkeen 2013. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, p<0,05).

	P	K	Mg	Ca	pH	johtoluku
Kontrolli	1,5 ^a	183 ^e	73 ^{abcd}	1220 ^{ab}	5,1 ^a	12,9 ^{de}
HSY, mädätetty liete	2,0 ^{ab}	115 ^{bcd}	65 ^{abc}	1184 ^{ab}	5,4 ^{abcd}	8,2 ^{bcd}
HSY, maanparannuskomposti	2,1 ^{abc}	122 ^{cd}	75 ^{bcd}	1249 ^{ab}	5,3 ^{abc}	10,9 ^{cde}
HSY, kalkkistabiloitu liete	2,7 ^{bc}	71 ^{ab}	64 ^{abc}	1837 ^c	6,1 ^f	5,7 ^{abc}
Biovakka Turku, lietteen kuivajae	1,9 ^{ab}	132 ^d	77 ^{bcd}	1277 ^{ab}	5,2 ^b	11,2 ^{cde}
Lämpökäsitelty liete	1,6 ^a	182 ^e	84 ^{cd}	1388 ^{ab}	5,2 ^{ab}	15,3 ^e
HTC-liete	1,9 ^{ab}	194 ^e	78 ^{bcd}	1311 ^{ab}	5,2 ^{ab}	13,8 ^{de}
Naudan lietelanta	1,9 ^{ab}	286 ^f	94 ^d	1201 ^{ab}	5,6 ^{de}	8,9 ^{bcd}
Sian lietelanta	2,1 ^{abc}	82 ^{abc}	80 ^{bcd}	1317 ^{ab}	5,6 ^e	6,7 ^{abc}
Ketunlanta	3,7 ^{de}	49 ^a	51 ^a	1281 ^{ab}	5,9 ^f	2,3 ^a
Superfosfaatti, 10 mg P kg ⁻¹	1,6 ^a	151 ^{de}	69 ^{abc}	1145 ^a	5,3 ^{abc}	10,0 ^{cde}
Superfosfaatti, 25 mg P kg ⁻¹	1,6 ^a	84 ^{abc}	76 ^{bcd}	1249 ^{ab}	5,4 ^{bcde}	9,0 ^{bcd}
Superfosfaatti, 50 mg P kg ⁻¹	2,0 ^{abc}	76 ^{abc}	74 ^{bcd}	1427 ^b	5,5 ^{cde}	8,5 ^{bcd}
Superfosfaatti, 100 mg P kg ⁻¹	2,9 ^{cd}	52 ^a	60 ^{ab}	1363 ^{ab}	5,6 ^{de}	5,1 ^{ab}
Superfosfaatti, 150 mg P kg ⁻¹	4,2 ^e	60 ^a	77 ^{bcd}	1761 ^c	5,5 ^{de}	9,1 ^{bcd}

Liite 19. Astiakoemaiden pH ja johtoluku, $10 \cdot \text{mS cm}^{-1}$, kasvukauden jälkeen 2014. Eri kirjaimilla merkityt käsittelyt poikkeavat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi (Tukeyn testi, $p < 0,05$).

	pH	johtoluku
Kontrolli	5,9 ^a	13,2 ^d
HSY, mädätetty liete	6,2 ^c	8,0 ^b
Helsingborg, mädätetty liete	6,4 ^d	1,7 ^a
Biovakka Vehmaa	6,4 ^d	1,8 ^a
HTC-liete (Biovakka Vehmaa)	6,1 ^{bc}	9,9 ^{bc}
Helsingborg, HTC-liete	6,1 ^{bc}	8,7 ^b
HTC-liete (HSY)	6,1 ^b	11,3 ^{cd}
Superfosfaatti, 10 mg P kg ⁻¹	6,1 ^{bc}	10,9 ^c
Superfosfaatti, 50 mg P kg ⁻¹	6,4 ^d	3,2 ^a
Superfosfaatti, 150 mg P kg ⁻¹	6,4 ^d	2,4 ^a



luke.fi

Luonnonvarakeskus
Latokartanonkaari 9
00790 Helsinki
puh. 029 532 6000