



Alvar August

Metsämaan ominaisuuksien tutkiminen typpilannoitetussa ja lannoittamattomassa metsämaassa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

8.1.2024

Tiivistelmä

Tekijä:	Alvar August
Otsikko:	Metsämaan ominaisuuksien tutkiminen lannoitetussa ja lannoittamattomassa metsämaassa
Sivumäärä:	22 sivua + 5 liitettä
Aika:	8.1.2024
Tutkinto:	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Laboratorioanalytiikka
Ammatillinen pääaine:	
Ohjaajat:	Dosentti, johtava tutkija Aino Smolander Kemisti (epäorgaaninen analytiikka) Sara Turunen Lehtori Mia Ruismäki

Typpilannoitus on laajasti käytössä oleva lannoitustapa, jolla pyritään edistämään erilaisten kasvien kasvua. Tämän opinnäytetyön aiheena oli tehdä laboratorioanalyysit SoilSolution-tutkimushankkeen maanäytteille. Työssä keskityttiin typpilannoitettujen näytteiden ja lannoittamattomien kontrollinäytteiden erojen tutkimiseen eli siihen, miten erilaiset lannoitukset muuttavat metsämaan ominaisuuksia. Tämän työn tarjosi Luonnonvarakeskus (LUKE) ja projektista vastuussa oleva tutkija Aino Smolander.

Työ tehtiin kymmenen vuotta sitten lannoitetuista metsistä otetuista maanäytteistä, jotka koostuivat koealueilta kerätystä metsämaan humuskerroksesta. Maanäytteille tehtiin seulonta, vedenpidätyskoe, termogravimetrinen analyysi ja pH:n määrittely fysikaalisten ominaisuuksien selvittämiseksi. Lisäksi näytteiden epäorgaanisen typen pitoisuudet, hiilidioksidin muodostumisnopeus ja typen mineralisaationopeus määritettiin.

Fysikaalisiin ominaisuuksiin keskittyvien kokeiden tulosten perusteella typpilannoituissa ja lannoittamattomissa maanäytteissä ei esiintynyt suuria eroja. Lisäksi näytteiden hiilidioksidin muodostumisnopeudessa ja typen mineralisaation nopeudessa ei havaittu suuria eroja. Saadut tulokset viittaavat siihen, että typpilannoituksen vaikutus metsämaan humuskerroksen ominaisuuksiin on suurelta osin kadonnut kymmenen vuoden jälkeen.

Avainsanat: metsämaa, humus, hiilen mineralisaatio, typpi, typen mineralisaatio, ammoniumtyppi, nitraattityppi

Abstract

Author: Alvar August
Title: Investigation of Forest Soil Properties in Nitrogen-Fertilized and Non-Fertilized Forest Soil
Number of Pages: 22 pages + 5 appendices
Date: 8 January 2024

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Professional Major:
Supervisors: Aino Smolander, Docent, Principal researcher
Chemist (inorganic analytics) Sara Turunen
Mia Ruismäki, Senior lecturer

Nitrogen fertilization is a widely used method of fertilization that aims to promote the growth of various plants. The goal of this thesis work was to perform laboratory analyses on the soil samples of the SoilSolution research project. The work focused on studying the differences between nitrogen-fertilized samples and non-fertilized control samples and how different fertilizations change the properties of forest soil. The Natural Resources Institute Finland (LUKE) and the researcher responsible for the project, Aino Smolander, commissioned this work.

The work was performed on forest soils that were fertilized ten years ago. These soil samples consisted of the humus layer of forest soil collected from the areas dedicated to this study. Screening, water retention test, thermogravimetric analysis and pH determination were performed on the soil samples to determine the physical properties. In addition, the samples' carbon dioxide production rate and nitrogen mineralization rate were determined.

Based on the results of the experiments that focused on the physical properties of the samples, there were no major differences between the nitrogen-fertilized and non-fertilized soil samples. In addition, no significant differences were observed in carbon dioxide production rate or nitrogen mineralization rate of the samples. The obtained results suggest that the effect of nitrogen fertilization on the properties of the forest soil humus layer has mostly disappeared after ten years.

Keywords: forest soil, humus, carbon mineralization, nitrogen, nitrogen mineralization, ammonium, nitrate

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Työn teoriaa	2
2.1	Epäorgaaninen typpi metsämaassa	2
2.2	Typhen- ja hiilen mineralisaatio metsämaassa	3
2.3	Vedenpidätyskyvyn määrittäminen	4
2.4	Maanäytteiden pH-arvojen merkitys	4
2.5	Maanäytteen ominaiskosteuden ja orgaanisen aineen määrittäminen termogravimetrisellä analyysillä	4
2.6	Hiilidioksidin muodostumisnopeuden määrittäminen kaasukromatografian avulla	5
2.7	Typhen uuttaminen kaliumkloridiliuoksella	5
2.8	Epäorgaanisen typhen mittaaminen virtausinjektioanalyysillä	5
3	Työn toteutus	6
3.1	Laitteet ja reagenssit	6
3.2	Lannoitettujen ja lannoittamattomien näytteiden tiedot	7
3.3	Maanäytteiden esikäsittely	8
3.4	Maanäytteiden vedenpidätyskyky	8
3.5	pH-arvon määrittäminen maanäytteistä	10
3.6	Maanäytteiden fysikaalisten ominaisuuksien määrittäminen	10
3.7	Hiilidioksidinmuodostumisnopeus ja epäorgaaninen typpi	11
4	Tulokset	14
4.1	Seulomattomien ja seulottujen maanäytteiden painoerot	14
4.2	Vedenpidätyskokeen, TGA- ja pH-analyysien tulokset	15
4.3	Hiilidioksidinmuodostumisnopeudet	17
4.4	FIA-mittauksen tulokset	19
4.5	Johtopäätökset	21
5	Yhteenveto	21
	Lähteet	23

Liitteet:

Liite 1: Näytteiden koealojen ja metsätyyppien tiedot

Liite 2: Analyysilaitteiden ajoparametrit

Liite 3: Kaasukromatografian standardisuoria

Liite 4: Tulosten keskiarvoja ja keskihajontoja

Lyhenteet

- LUKE: Luonnonvarakeskus. Maa- ja metsätalousministeriön alainen tutkimus- ja asiantuntijaorganisaatio.
- FIA: Flow Injection Analysis – Virtausinjektioanalyysi. Laboratorioissa käytetty analyysimenetelmä
- WHC: Water Holding Capacity – Vedenpidätyskyky.
- TGA: Termo Gravimetric Analysis – Termogravimetrinen analyysi. Laboratorioissa käytetty analyysimenetelmä.
- NH₄-N: Ammoniumtyppi.
- NO₃-N: Nitraattityppi.

1 Johdanto

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää typpilannoitetun metsämaan fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Tämän tutkimusaiheen tarjosivat Luonnonvarakeskuksen kemisti Sara Turunen ja johtava tutkija Aino Smolander. Aihe on yksi osa LUKEn SoilSolution-tutkimushanketta (New nature-based solutions to improve forest soil productivity in the long-term), jossa selvitetään erilaisia keinoja parantaa metsämaan viljavuutta ja puuston kasvua. Luonnonvarakeskus on Suomen valtion tutkimuslaitos, joka tekee monenlaisia tutkimuksia luontoon liittyvistä aiheista.

Tässä projektissa tarkoituksena oli selvittää typpilannoituksen pitkäaikaisia vaikutuksia metsämaahan. Projektissa pyrittiin selvittämään metsämaan fysikaalisia ominaisuuksia, kuten veden pidätyskykyä, orgaanisen aineen määrää ja näytteiden kosteusprosenttia. Fysikaalisten ominaisuuksien lisäksi projektissa tutkittiin myös näytteiden happamuutta eli pH-arvoja sekä maaperämikrobien toimintaa, joka suoritettiin CO₂-mittauksilla ja typen mineralisaatio- ja nitrifikaatiokokeilla. Näytteiden kokonaistyppeä sekä muita ominaisuuksia mitattiin ja verrattiin lannoittamattomaan metsämaahan, minkä avulla pyrittiin selvittämään, oliko lannoituksessa lisätyn typen vaikutus vielä havaittavissa.

Projekti suoritettiin vuonna 2022 otetuista näytteistä LUKEn pitkäaikaisilta kenttäkokeilta. Työssä käytettiin valmista analyysisuunnitelmaa ja valmiita analyysimenetelmiä. Joihinkin metodeihin tehtiin erittäin pieniä muutoksia tarpeen tullen, mutta sillä tavalla, että ne eivät vaikuttaneet lopputuloksiin.

2 Työn teoriaa

2.1 Epäorgaaninen typpi metsämaassa

Epäorgaaninen typpi on erittäin tärkeää metsien kasvulle, ja typen saanti on usein suurin kasvien kasvua rajoittava tekijä kangasmetsissä. Tässä opinnäytetyössä tutkitaan pääasiallisesti kahta typpiyhdistettä, jotka ovat $\text{NH}_4\text{-N}$ ja $\text{NO}_3\text{-N}$. Näitä typpiyhdisteitä käytetään lannoituksessa, millä pyritään lisäämään kasvien saatavilla olevaa typpeä ja täten nopeuttamaan kasvien kasvua. [1.]

Typpilannoitteita käytettäessä vain osa lannoitteesta jää maaperään kasvien käytettäväksi. Puut ottavat usein vain pienen osan levitetystä lannoitteesta, ja suuri osa jäljelle jääneestä tpeestä sitoutuu aluskasvillisuuteen, humuskerrokseen, maamikrobeihin tai sitoutuu kemiallisesti maaprofiiliin. [1, s. 3.] Typpi, joka ei sitoudu kasveihin tai maaperään voi huuhtoutua pintavesiin ja aiheuttaa rehevöitymistä [1, s. 4].

Typen kierrossa mikrobit, sekä sienet että bakteerit ovat avainasemassa. Ne muuttavat karikkeeseen sitoutunutta orgaanista typpeä epäorgaaniseksi ammoniumtypeksi typen mineralisaatiossa. [1.] Typpilannoitteiden lisääminen maaperään vaikuttaa typen kiertoon lisäämällä epäorgaanista typpeä maaperään. [2.] Maahan sitoutunut epäorgaaninen typpi taas on kasvien käytössä, jolloin niiden kasvu kiihtyy. Näin typpilannoitus myös lisää maahan sitoutuneen hiilen määrää kiihdyttämällä biomassan tuotantoa. [1; 2.]

Näin toistuva pitkäaikainen typpilannoitus lisää maaperään sitoutuneen epäorgaanisen typen ja hiilen määrää. Samalla on myös todettu, että typpilannoitus saattaa hidastaa hiilen mineralisaatiota eli hiilidioksidin vapautumista orgaanisesta aineesta hajotustoiminnassa häiritsemällä ligniiniä pilkkovien entsyymien toimintaa. [1.]

Suurin typpilannoitukseen liittyvä riski on kuitenkin se, että se voi huuhtoutua ja rehevöittää pintavesiä. Nitrifikaatio eli ammoniumtyypen muuttuminen nitraattitypeksi on suuri tekijä typen huuhtoutumisen kannalta, sillä nitraattityppi huuhtoutuu herkästi toisin kuin ammoniumtyppi, joka sitoutuu tiukasti maahiukkasiin. Nitrifikaation määrä on pientä happamassa maassa, kuten tämän työn näytteissä. [1, s. 4; 3, s. 4.]

2.2 Typen- ja hiilen mineralisaatio metsämaassa

Typen mineralisaatio maaperässä on prosessi, jossa orgaaninen typpi muuttuu epäorgaaniseksi typeksi hajotustoiminnan kautta. Tämä hajotustoiminta tapahtuu pääasiassa maamikrobien ansiosta, ja siihen vaikuttavat monet tekijät, kuten maaperän kosteus, pH, lämpötila ja hapen saatavuus. [2, s. 13]

Typen mineralisaation tutkimisessa inkubaatiokokeet ovat yleisiä, koska niiden avulla pystytään tutkimaan maamikrobien toimintaa erilaisissa olosuhteissa. Tämä antaa tietoa maaperän typen mineralisaatioprosessista, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi lannoitteiden tehokkuuden määrittämisessä.

Hiilen mineralisaatio on keskeinen prosessi maaperän orgaanisen materiaalin hajoamisessa, ja sillä on kriittinen vaikutus maaperän rakenteeseen sekä toimintaan. [5.]

Koska hiilen ja typen mineralisaatio on hyvin sidottuina toisiinsa, hiilen mineralisaation nopeuteen vaikuttavat tekijät ovat pitkälti samat, mitä typen mineralisaatiossa. Tämän takia hiilen mineralisaation nopeutta pystytään hyödyntämään typen mineralisaatioon vaikuttavien muuttujien tutkimisessa. [5.]

2.3 Vedenpidätyskyvyn määrittäminen

Vedenpidätysmäärittämisessä mitataan näytteen kykyä sitoa vettä. Määrittäykset suoritetaan lisäämällä näytteeseen vettä, josta osa sitoutuu näytteeseen. Näytteeseen sitoutumattoman veden ja näytteeseen lisätyn veden erotuksesta saadaan selville näytteeseen sitoutunut vesi. Lopuksi sitoutuneen veden ja näytteen ominaiskosteuden yhtälöstä saadaan selville näytteen maksimaalinen vedenpidätyskyky (WHC), mitä kutsutaan usein kenttäkapasiteetiksi.

Humusnäytteille vedenpidätyskyvyn tutkiminen on tärkeää, koska mikrobiologinen toiminta näytteessä riippuu suuresti maan vedenpidätyskyvystä. Yleisesti 60 % maksimaalisesta vedenpidätyskyvystä pidetään optimaalisena happea vaativille mikrobitoiminnoille. [6.] Näiden tietojen selvittäminen on erityisen tärkeää metsä- ja maataloudellisille tutkimuksille.

2.4 Maanäytteiden pH-arvojen merkitys

Humusnäytteiden pH-arvon mittausta suoritetaan, koska maaperän pH-arvolla on suuri vaikutus siinä kasvaviin kasveihin sekä maamikrobeihin. Kasvien ja mikrobien tyyppi ja aktiivisuus vaikuttaa maaperässä olevien ravinteiden määrään, mikä on tämän opinnäytetyön tutkimuskohde. Lisäksi pH-arvo voi vaikuttaa ravinteiden liukoisuuteen, mikä myös vaikuttaa niiden saatavuuteen kasveille. Maan pH-arvoon vaikuttaa monet tekijät, kuten ilmasto, maa-aineen emäksisyys ja alueen topografia. [7, s. 4.]

2.5 Maanäytteen ominaiskosteuden ja orgaanisen aineen määrittäminen termogravimetrisellä analyysillä

Termogravimetrisessä analyysissä (TGA) näytteen massaa mitataan jatkuvasti samalla, kun sitä pidetään erilaisille analyyseille määritetyissä lämpötiloissa [8]. Pitkäkestoisen tarkan lämmityksen avulla saadaan selville näytteen fysikaalisia

ominaisuuksia, kuten näytteessä olevan veden määrä ja orgaanisen massan prosentuaalinen osuus näytteen kiinteästä massasta. [9.]

Tässä projektissa hyödynnettiin monivaiheista kvasistaattista termogravimetriä, jossa lämpötilaa nostetaan porrastetusti. Näytteen ominaiskosteus saatiin selville TGA-ajon ensimmäisen vaiheen aikana, kun näytteessä oleva vesi höyrystyy 105 °C:ssa. Näytteen orgaanisen ja epäorgaanisen aineen prosenttiosuus saatiin selville 550 °C:ssa, jossa kuivuneen näytteen orgaaninen aine palaa ja näyte tuhkaantuu.

2.6 Hiilidioksidin muodostumisnopeuden määrittäminen kaasukromatografian avulla

Tässä työssä hiilidioksidinmuodostumisnopeutta mitattiin, koska sen avulla pystytään tutkimaan maaperän mikrobien toimintaa ja etenkin helposti hajotettavan hiilen määrää maassa. Muodostumisnopeuden määrittäminen saadaan suoritettua asettamalla aikaväli, jonka sisällä maanäytettä inkuboidaan ilmatiiviissä tilassa. Tämän jälkeen ilmatiiviin tilan kaasufaasista voidaan ottaa kaasunäyte, joka voidaan injektoida ruiskulla suoraan kaasukromatografiin.

2.7 Typen uuttaminen kaliumkloridiliuoksella

Kaliumkloridiliuuttoa hyödynnettiin epäorgaanisen typen eristämiseen maanäytteestä. Tämä suoritetaan usein yksi tai kaksimolaarisella kaliumkloridiliuoksella [10; 11]. Kaliumkloridiliuutossa epäorgaanisen typen uutto tapahtuu, kun kalium ja kloridi vaihtavat paikkaa maanäytteessä olevan epäorgaanisen typen kanssa.

2.8 Epäorgaanisen typen mittaaminen virtausinjektioanalyysillä

Virtausinjektioanalyysi (FIA) perustuu näytteiden injektioimisen kantajavirtaan, jossa näyte ja kantajavirrassa olevat reagenssit pääsevät sekoittumaan [12].

Tämä mahdollistaa näytteiden tarkan ja toistettavan reaktion näytteiden analyysiä varten. Reaktion jälkeen näytteet voidaan tarpeen mukaan ohjata indikaattorivirtaan ennen, kuin ne ohjataan spektrofotometriselle detektorille.

Tässä työssä näytteiden $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuutta mitattiin seuraavan periaatteen mukaan. Näyte injektoidaan kantajaliuokseen, jossa näyte sekoittuu 0,5-molaarisen natriumhydroksidin (NaOH) kanssa. Sekoittunut näyte kulkee PTFE-kalvon suuntaisesti, näytteessä oleva $\text{NH}_4\text{-N}$ sekoittuu NaOH :n kanssa, mikä muodostaa ammoniumkaasua. Tämä ammoniumkaasu diffundoituu PTFE-kalvon läpi indikaattorivirtaan, joka koostuu 0,1-molaarisesta NaOH :sta ja ammoniumindikaattorista (Tecator 50000295). Indikaattorivirran väri muuttuu ammoniumkaasun ansiosta, indikaattorin värin intensiteetti mitataan spektrofotometrisellä detektorilla 590 nm aallonpituudella.

Myös näytteiden $\text{NO}_3\text{-N}$ -pitoisuutta mitattiin FIA:n avulla. $\text{NO}_3\text{-N}$:n mittaus perustuu taas nitraatin pelkistämiseen nitriitiksi kadmiumpelkistinkolonissa. Tämän jälkeen näyte reagoi sulfaniilamidivärireagenssiliuoksen kanssa. Tämän jälkeen värin intensiteetti voidaan taas mitata spektrofotometrisesti 520 nm:n aallonpituudella.

FIA-laitteistoa käytettiin, koska se on tarkka ja luotettava analyysimetodi tyyppiyhdisteiden tutkimiseen.

3 Työn toteutus

3.1 Laitteet ja reagenssit

Työssä käytetyt kemikaalit:

- ammoniumindikaattori (FOSS, Tecator 50000295)
- fosforihappo (Emsure, $\geq 85\%$)
- kaliumkloridi (Emsure, $\geq 99,5\%$)

- natriumhydroksidi (J.T Baker, ≥ 97 %)
- pH 5,00 standardi (Oy FF-Chemicals Ab)
- pH 7,00 standardi (Reagecon)
- pH 4,00 standardi (Reagecon)
- sulfaniiliamidi (Thermo Scientific, ≥ 98 %)

Työssä käytettiin seuraavia laitteita ja välineitä:

- FIA-laitteisto (QuikChem FIA+, 8000 Series)
- FIA:n kadmiumkolonni (Hach)
- jauhatusmylly
- jääkaappi (14 °C)
- kaasukromatografi (Agilent 8890 GC System)
- kaasukromatografian kolonni (HayeSep Q)
- pH-mittari (Denver Instrument, Model 20).
- ravistelija
- TGA laitteisto (LECO, TGA701)
- Whatman, 589/3 kvantitatiivinen suodatinpaperi
- Whatman, 589/1 kvantitatiivinen suodatinpaperi

3.2 Lannoitettujen ja lannoittamattomien näytteiden tiedot

Tässä työssä maanäytteet oli kerätty pääasiassa kolmelta metsäkoealalta. Maanäytteet koostuivat metsäkoealoille tehtyjen 30 x 30 m:n kokoisten metsämaaruutujen humuskerroksesta. Näytteiden keräys suoritettiin keräämällä 20 maakairallista humusnäytettä jokaisesta ruudusta. Koealojen paikkakunnat, puulajit ja metsätyypit löytyvät liitteestä 1.

Projektin aikana tuli ilmi, että koealueen 819 lannoittamattomat ruudut oli otettu muuhun käyttöön ja näytteitä ei siten pystytty keräämään. Tämän alueen kohdalla typpilannoitettuja näytteitä on verrattu hakkuutähteellä lannoitettujen ruutujen näytteisiin. Nämä hakkuutähdenäytteet ovat merkittynä tulostaulukoissa nimellä "Hakkuutähde".

3.3 Maanäytteiden esikäsittely

Kukin maanäyte koostui 20 osanäytteestä, jotka oli otettu humuskerroksesta LUKEn lannoituskokeiden noin 30 m x 30 m:n suuruisilta koealoilta. Maanäytteet olivat peräisin typpilannoitetuilta koealoilta ja lannoittamattomilta vertailualoilta. Humusnäytteiden esikäsittely aloitettiin punnitsemalla näytteet muovipusseineen.

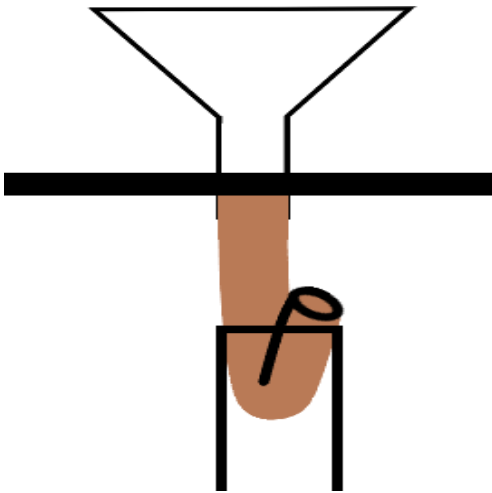
Näytteiden punnitsemisen jälkeen näytteet seulottiin 6,8 mm:n seulan läpi. Seulonnan tarkoituksena oli homogenisoida maanäyte, samalla näytteistä poistettiin mahdollisimman iso osa näytteissä olevista juurista, oksista ja lehdistä. Seulonnan jälkeen näytteet punnittiin uudestaan alkuperäisissä muovipusseissaan. Tässä vaiheessa näytteiden punnitus suoritettiin gramman tarkkuudella.

Seulonnan jälkeen näytteistä kuivatettiin pieni määrä tulevia analyysejä varten. Kuivatus suoritettiin 60 °C:ssa useimmiten 24–48 tunnin ajan. Tämän jälkeen kuivatut sivunäytteet jauhettiin 2 mm:n seulan läpi pH-määrittäjä varten.

3.4 Maanäytteiden vedenpidätyskyky

Näytteiden vedenpidätyskyky tutkittiin seulotuista näytteistä. Koetta varten kasattiin suodatustelineistö, jossa käytettiin suppiloita, kumiletkuja, isoja petrimaljoja ja mittalaseja. Suppilot asetettiin niille sopiviin telineisiin, minkä jälkeen suppilot varustettiin Black ribbon suodatinpapereilla, jotka kostutettiin tyypin 1 -vedellä. Suppiloihin lisättiin kumiletkut (kuva 1), joiden avulla veden valuminen pystytään pysäyttämään. Tämän jälkeen jokaisen suppilon alle laitettiin

mittalasi. Suppiloihin liitetyt kumiletkut taitettiin mittalasin sisälle niin, että vesi ei pääse kulkemaan niiden läpi.



Kuva 1. Suppiloon liitetty kumiletku on taitettu mittalasin sisälle.

Seuraavaksi seulotuista näytteistä mitattiin 20 ml:n kokoiset näytteet käyttäen 20 ml:n mittaa. Mittaaminen suoritettiin täyttämällä mitta, minkä jälkeen mitta kopautettiin pöytää vasten 4 kertaa ilmatilan vähentämiseksi. Tämän jälkeen mitta tasattiin tarpeen mukaan, minkä jälkeen mitattu näyte siirrettiin suppiloon.

Suppiloihin siirrettyihin näytteisiin lisättiin 50 ml tyypin 1 -vettä. Tämän jälkeen suppilot peitettiin isoilla petrimaljoilla veden haihtumisen estämiseksi ja niiden annettiin seistä noin kaksi tuntia. Seuraavaksi suppiloihin liitetyt kumiletkut avattiin mittalasin sisälle. Kumiletkujen ja mittalasin liitoskohta peitettiin alumiinifoliolla, minkä jälkeen veden annettiin valua, kunnes vettä ei enää tippunut. Tämä vaihe usein suoritettiin yön yli. Lopuksi mittalasiin tippuneen veden määrä tarkistettiin ja kirjattiin ylös. Vedenpidätyskyky määritetään mittalasista saadun vesimäärän, suppiloon lisätyn veden ja näytteen ominaiskosteuden avulla (kuva 2).

TGA:n aloituspaino – kuivapaino = ominaisvesi
ominaisvesi + pidähtynyt vesi = vedenmaksimikapasiteetti
vedenmaksimikapasiteetti · 0,6 = 60% veden maksimikapasiteetista

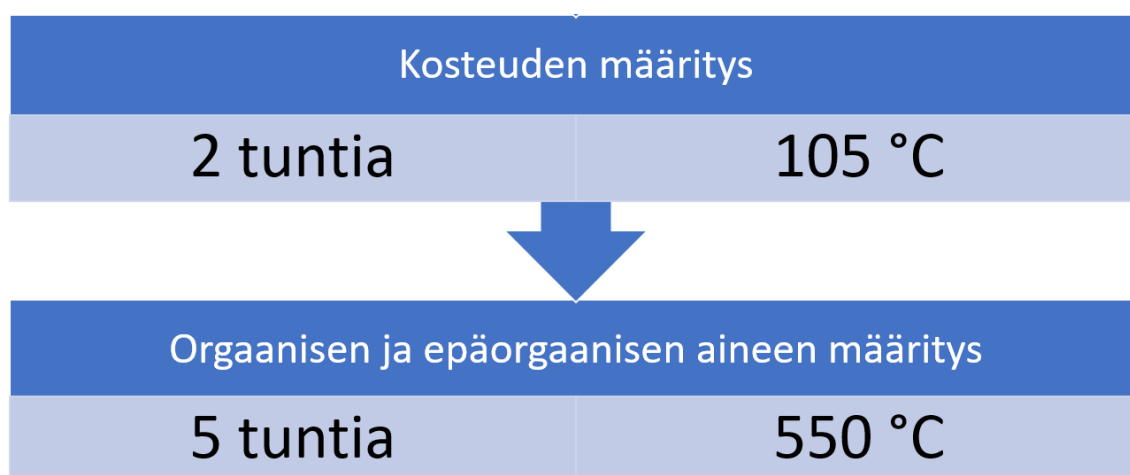
Kuva 2. Vedenpidätyksen maksimikapasiteetin laskukaava.

3.5 pH-arvon määrittäminen maanäytteistä

Maanäytteiden pH-arvon määrittämisessä näyte pitää sekoittaa veteen, jotta näytteen pH-arvo pystytään mittaamaan pH-elektrodilla. Tässä opinnäytetyössä pH määritettiin kuivatuista näytteistä, jotka sekoitettiin tyypin 1 -veteen. Tämä suoritettiin käyttämällä 10 ml maanäytettä ja 50 ml vettä. Näytettä sekoitettiin ja sen annettiin seisoa 2 tuntia, minkä jälkeen näyte sekoitettiin uudelleen. Tunnin päästä näytteen pH mitattiin.

3.6 Maanäytteiden fysikaalisten ominaisuuksien määrittäminen

TGA-analyysi suoritettiin sekä kosteista juuri seulotuista että kuivatuista näytteistä. Näytettä mitattiin noin 5 ml, minkä jälkeen näytteet siirrettiin niille varattuihin upokkaisiin, minkä jälkeen TGA-ajo käynnistettiin. TGA-ajo suoritettiin porrastetusti kuvan (3) mukaisesti.



Kuva 3. Termogravimetrinen ajo suoritettiin kvasistaattisella ajolla 105 °C:n ja 550 °C:n lämpötiloissa.

Analyysin ensimmäisessä vaiheessa näytteen sisältämä vesi haihtuu, jolloin näytteen aloituspainon ja -kuivapainon avulla saadaan laskettua näytteen ominaisveden määrä käyttämällä kaavaa 1,

$$\frac{x-y}{x} \cdot 100 \quad (1)$$

jossa x on näytteen aloituspaino ja y on näytteen kuivapaino. Näytteen orgaanisen ja epäorgaanisen aineen prosenttiosuudet saadaan selville analyysin toisen vaiheen jälkeen, kun kuivatun näytteen orgaaninen materiaali poltetaan 550 °C asteessa. Kaavaa 1 käytettiin myös näytteen orgaanisen ja epäorgaanisen aineen pitoisuuksien laskemiseen.

3.7 Hiilidioksidinmuodostumisnopeus ja epäorgaaninen typpi

3.7.1 Maanäytteen inkubointi

Maanäytteiden inkubointi suoritettiin pääasiassa typen ja hiilen mineralisaation tutkimista varten, koska inkubaatiokokeet on todettu toimivaksi menetelmäksi niiden tutkimiseen [5]. Inkuboinnin aikana näytteessä olevat maamikrobit pääsevät hajottamaan orgaanista ainetta, jolloin ne mineralisoivat orgaanista hiiltä ja typpeä epäorgaaniseksi hiileksi ja typeksi [1]. Inkubaatiokokeessa näytteen inkubointilämpötilalla ja kosteudella on suuri merkitys maamikrobien aktiivisuuteen. [6.]

Inkuboinnin lämpötilaksi oli valittu 14 °C, koska tämä lämpötila on eteläisen Suomen metsien humuskerroksen keskimääräinen lämpötila kesällä. Inkuboinnin ajaksi asetettiin neljä viikkoa, jotta typpeä mineralisoivilla maamikrobeilla on tarpeeksi aikaa luoda havaittavissa oleva ero maan epäorgaanisen typen

määrään. Samalla kaasukromatografisille hiilidioksidintuottokokeille saatiin tarpeeksi aikaa.

Inkubaatiokoetta varten jokaisesta näytteestä otettiin neljä rinnakkaisnäytettä. Näytteiden otto suoritettiin mittaamalla vedenpidätyskokeessa mitatun 20 ml näytteen painon verran näytettä (0,1 gramman tarkkuudella), joka siirrettiin 120 ml:n lasiseen infuusiopulloon. Tässä vaiheessa varmistettiin, että kaikki infuusiopullot olivat samankokoisia, jotta myöhemmin CO₂-määritykset pystyttiin suorittamaan samaan ilmatilavuuteen.

Mitattujen näytteiden kosteus säädettiin 60 %:iin maksimaalisesta vedenpidätyskyvystä lisäämällä laskettu määrä tyyppin 1 -vettä. Tämä määrä oli laskettu TGA:lta saatujen kuivapainotulosten ja vedenpidätystulosten avulla. Tämän jälkeen jokaisesta näytteestä kaksi rinnakkaisnäytepulloa siirrettiin pakkaseen. Toiset kaksi rinnakkaispulloa peitettiin alumiinifoliolla ja siirrettiin neljäksi viikoksi 14 °C:seen inkuboitumaan.

Inkuboinnissa olevien näytteiden kosteustilan ylläpito suoritettiin lisäämällä tyyppin 1 -vettä viikoittain. Veden lisäys suoritettiin niin, että pullon paino saatiin palautettua vedenpidätyskyvyn säätämisen aikaiseen painoon.

3.7.2 Hiilidioksidimittaukset

Hiilidioksidipitoisuuden mittaussajoa varten inkuboinnissa olevat näytteet ilmastettiin. Näytepullojen ilmastaminen suoritettiin paineilman avulla ja ilmastusaika oli 30 sekuntia. Ilmastuksen jälkeen infuusiopullot suljettiin kaasutiiviillä septumeilla. Tämän jälkeen näytteet siirrettiin takaisin inkuboitumaan noin 20 tunniksi (kuva 4). CO₂-määritykset suoritettiin seuraavana päivänä, kun ilmastuksesta oli kulunut yli 20 h, mutta alle 24 h. Ilmastuksen aloitus- ja lopetusaika kirjattiin ylös, jotta ilmastuksesta kulunut aika pystyttiin varmistamaan ja CO₂:n muodostumisnopeus pystyttiin laskemaan aikayksikköä kohti.

Näytteiden ilmastaminen (30 s)

Näytteet suljetaan kaasutiiviillä septumeilla

Näytteitä inkuboidaan noin 20 h

Näytteet ajetaan kaasukromatografilla, ennen kuin ilmastamisesta on kulunut 24 h

Kuva 4. CO₂:n muodostumisnopeuden mittausten toteutus

Mittaus itsessään tehtiin Agilentin 8890-sarjan kaasukromatografilla käyttäen HayeSep Q-kolonnia. Analyysin ajoparametrit löytyvät liitteestä 2.

3.7.3 Epäorgaanisen typen analysointi

Kun näytteet olivat inkuboituneet 4 viikkoa, ne siirrettiin pois inkuboitumasta pakkaseen. Myöhemmin uuttoja varten ne ja pakkasessa olleet rinnakkaiset näytteet otettiin jääkaappiin sulamaan.

Seuraavana päivänä huoneenlämpöisiin näytteisiin lisättiin 40 ml yksimolaarista kaliumkloridia. Tämän jälkeen näytteet siirrettiin kahdeksi tunniksi ravistelijaan, jonka nopeudeksi oli säädetty 200 rpm. Ravistelun aikana esitaitellut suodatinpaperit asetettiin paikalleen ja huuhdeltiin kaksi kertaa tyypin 1 -vedellä. Tämän jälkeen happopestyt muoviset näytepullot asetettiin suppiloiden alle.

Ravistelun jälkeen mahdollisimman suuri määrä näytteiden nestemäistä faasia kaadettiin suppiloihin. Näytteiden annettiin suodattua mahdollisimman kauan ja lopuksi uutepullot kerättiin ja näytteistä tehtiin rinnakkaiset analyysit QuikChem 8000-sarjan FIA+ -laitteistolla. Näytteiden NH₄-N pitoisuus mitattiin 590 nm

aallonpituudella ja NO₃-N pitoisuus mitattiin 520 nm aallonpituudella. Näytteiden FIA- laitteen ajoparametrit olivat liitteen 2 mukaiset.

4 Tulokset

4.1 Seulomattomien ja seulottujen maanäytteiden painoerot

Näytteiden painossa oli oletetusti suurta heittelyä paikkakuntien ja yksittäisten näytteiden välillä. Esikäsittelyn tärkein tulos on kuitenkin seulomattoman ja seulotun näytteen prosentuaalinen painoero, minkä avulla pystytään arvioimaan näytteessä olleiden pikkukivien ja kasviperäisen materiaalin määrää.

Saatujen tulosten mukaan (taulukko 1) lannoitetut näytteet menettivät keskimäärin 21,7 % painostaan, kun taas lannoittamattomat näytteet menettivät 25,6 % painostaan. Lisäksi lannoittamattomien näytteiden menetysprosentin keskihajonta oli 6,7 %. Lannoitetuilla näytteillä menetysprosentin keskihajonta oli 4,3 %. Näiden tulosten perusteella lannoittamattomien ja lannoitettujen näytteiden humuskerrosten koostumuksessa ei esiintynyt suurta eroa. Näytteiden tulosten keskiarvot ja keskihajonnat löytyvät liitteestä 4.

Taulukko 1. Näytteiden alkuperäinen paino ja esikäsitteilyn jälkeinen paino

Esikäsitteily			
Koe	Koeala	Paino ennen seulontaa (g)	Paino seulottu (g)
817-13 Tyypilannoitettu	Hartola	680	569
817-6 Tyypilannoitettu	Hartola	386	316
817-14 Lannoittamaton	Hartola	438	361
817-4 Lannoittamaton	Hartola	380	300
819-13 Tyypilannoitettu	Jämsä	925	689
819-5 Tyypilannoitettu	Jämsä	851	629
819-1 Hakkuutähde	Jämsä	1184	1013
819-11 Hakkuutähde	Jämsä	700	453
815-13 Tyypilannoitettu	Loppi/Peksa	491	383
815-8 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	590	369
815-3 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	531	384

4.2 Vedenpidätyskokeen, TGA- ja pH-analyysien tulokset

Vedenpidätyskokeen ja TGA:n antamat tulokset kertovat paljon humusnäytteiden koostumuksesta. Tulosten mukaan enemmän orgaanista ainetta sisältävät humusnäytteet sitoivat itseensä enemmän vettä (taulukko 2), mikä vastaa aiempia aiheeseen keskittyviä tutkimuksia. [13.]

Taulukko 2. Lannoitettujen ja lannoittamattomien näytteiden termogravimetrisen analyysin ja vedenpidätyskokeen tulokset sekä pH-arvot

Vedenpidätys, TGA ja pH						
Koe	Koeala	20 ml kokeen näytteen paino (g)	Pi-dät-tynyt vesi x/50 (ml)	Näytteen ominais-vesi %	Näytteen orgaanisen aineen %	pH
817-13 Typpilannoitettu	Hartola	3,825	9,0	50,7	79,4	4,1
817-6 Typpilannoitettu	Hartola	3,29	8,0	45,5	67,6	4,3
817-14 Lannoittamaton	Hartola	3,882	10,0	44,3	61,4	4,4
817-4 Lannoittamaton	Hartola	3,205	10,0	37,7	72,8	4,2
819-13 Typpilannoitettu	Jämsä	5,624	14,0	65,4	77,1	4,3
819-5 Typpilannoitettu	Jämsä	4,936	13,0	62,5	75,8	4,2
819-1 Hakkuutähde	Jämsä	6,402	13,0	70,2	82,9	4,1
819-11 Hakkuutähde	Jämsä	5,508	13,0	64,7	70,4	4,2
815-13 Typpilannoitettu	Loppi/Peksa	3,669	8,0	51,4	71,8	4,2
815-8 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	4,567	9,5	53,8	71,3	4,3
815-3 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	4,615	9,5	53,4	71,9	4,2

Humusnäytteiden 20 ml tilavuuden painoissa näkyi eroja koealojen välillä. Hartolan ja Lopin/Peksan näytteet olivat keskimäärin Jämsän näytteitä kevyempiä. Koealojen väliset erot olivat oletettuja ja siitä huolimatta näytteiden välillä ei kuitenkaan esiintynyt suuria eroja.

Vedenpidätyskyvyn mittauksissa läpivaluneen veden määrä on myös kohtuullisen tasainen. Koealueperäiset erot ilmenivät jälleen, Jämsän näytteet pidättivät vettä hieman muita näytteitä paremmin. Suuria eroja ei kuitenkaan ilmennyt.

TGA:lta saatujen tulosten perusteella Jämsän näytteiden ominaisvesipitoisuus oli korkeampi, mitä muilla näytteillä. Tämä havaittiin jo esikäsittelyn aikana, mutta TGA:n tulokset vahvistivat epäilyt. Erikoisin asia näissä tuloksissa on kuitenkin se, että korkean vesipitoisuuden sisältävät Jämsän näytteet pidättivät suurimman määrän vettä vedenpidätyskokeessa. Tulosten perusteella näytteiden ominaisvesipitoisuudessa esiintyi kohtuullisia eroja.

Orgaanisen aineen pitoisuuden suhteen näytteissä ei ilmene suurta eroa. Jämsän näytteet kuitenkin taas erottuvat muista hieman korkeammilla orgaanisen aineen pitoisuuksillaan.

Näytteiden pH-arvoissa ei esiinny suuria eroja koealueiden välillä. Lisäksi lannoittamattomien ja lannoitettujen näytteiden pH-arvot ovat hyvin lähellä toisiaan. Näytteiden tulosten keskiarvot ja keskihajonnat löytyvät liitteestä 4.

4.3 Hiilidioksidinmuodostumisnopeudet

Hiilidioksidinmuodostumisnopeuden kaasukromatografisissa ajoissa käytettiin typpikaasulla huuhdeltuihin lasipulloihin valmistettuja hiilidioksidistandardeja. Standardien suorat löytyvät liitteestä 3 ja olivat analyysiin käyttökelpoiset, minkä perusteella mittaustuloksia pidettiin luotettavina.

Hiilidioksidin muodostumisnopeuden määrittämisen ensimmäisessä analyysissä esiintyi suuri ero Hartolan näytteiden ja muiden näytteiden välillä. Hartolan näytteet muodostivat hiilidioksidia keskimäärin 611 millilitraa kilogrammassa orgaanista ainetta kohden vuorokaudessa (ml/kg orgaanista ainetta /vrk), kun taas Jämsän näytteet tuottivat 916 ml/kg orgaanista ainetta /vrk ja Lopin/Peksan näytteet tuottivat 904 ml/kg orgaanista ainetta /vrk (taulukko 3).

Taulukko 3. Hiilidioksidin muodostumisnopeuden mittauksen tulokset

CO₂-muodostumis no- peus			
Koe	Koeala	CO₂ orgaanista ai- netta kohti (ml/kg) vuorokaudessa vko 2.	CO₂ orgaanista ainetta kohti (ml/kg) vuoro- kaudessa vko 4.
817-13 Typpilannoitettu	Hartola	542	486
817-6 Typpilannoitettu	Hartola	632	580
817-14 Lannoittamaton	Hartola	722	632
817-4 Lannoittamaton	Hartola	547	516
819-13 Typpilannoitettu	Jämsä	889	601
819-5 Typpilannoitettu	Jämsä	919	731
819-1 Hakkuutähde	Jämsä	789	344
819-11 Hakkuutähde	Jämsä	1066	660
815-13 Typpilannoitettu	Loppi/Peksa	1040	982
815-8 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	682	566
815-3 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	853	632

Toisella analyysikerralla näytteiden ja koealueiden väliset hiilidioksidinmuodostumisnopeudet eivät eronneet toisistaan kovin paljoa. Lopin/Peksan näytteet muodostivat eniten hiilidioksidia, mutta Jämsän ja Hartolan näytteiden tulokset olivat lähellä toisiaan. Typpilannoituksella ei näyttäisi olevan vaikutusta tuloksiin. Näytteiden tulosten keskiarvot ja keskihajonnat löytyvät liitteestä 4.

4.4 FIA-mittauksen tulokset

FIA:n antamien tulosten perusteella näytteiden $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuuksissa ei ole suuria eroja lannoittamattomien ja lannoitettujen näytteiden tai koealojen välillä. Tulosten välinen heittely on kuitenkin huomattavaa.

Joissakin näytteissä inkuboitujen maanäytteiden $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuus oli suurempi mitä vastaavien inkuboimattomien näytteiden pitoisuus. Tämä johtuu siitä, että hajottaessaan orgaanista ainetta mikrobit ovat ottaneet enemmän typpeä itseensä, kuin mitä ne ovat vapauttaneet neljän viikon inkubaation aikana.

$\text{NH}_4\text{-N}$:n pitoisuuksien suhteen inkuboitu näyte 815-13 näyttää hieman epäilyttävältä, mutta samalla ihan mahdolliselta. Näytteiden $\text{NO}_3\text{-N}$ -tulokset ovat erittäin tasaiset, mutta inkuboitu kontrolli 815-3 sai arvoksi 4,1 mg/kg orgaanista ainetta, mikä on suurempi, mitä muilla näytteillä. (taulukko 4). Näytteiden tulosten keskiarvot ja keskihajonnat löytyvät liitteestä 4.

Taulukko 4. FIA:n antamat tulokset muodossa mg/kg orgaanista ainetta kohti.

FIA analyysin tulokset				
Koe	Koela	Pullo	NH₄-N mg/kg orgaanista ainetta	NO₃-N mg/kg orgaanista ainetta
817-13 Typpilannoitettu	Hartola	INK	325,5	0,0
817-13 Typpilannoitettu	Hartola	EI	261,4	0,0
817-6 Typpilannoitettu	Hartola	INK	483,9	0,0
817-6 Typpilannoitettu	Hartola	EI	398,9	0,0
817-14 Lannoittamaton	Hartola	INK	466,4	0,0
817-14 Lannoittamaton	Hartola	EI	401,0	0,0
817-4 Lannoittamaton	Hartola	INK	176,5	0,0
817-4 Lannoittamaton	Hartola	EI	209,4	0,0
819-13 Typpilannoitettu	Jämsä	INK	542,9	0,0
819-13 Typpilannoitettu	Jämsä	EI	550,7	0,0
819-5 Typpilannoitettu	Jämsä	INK	561,5	0,0
819-5 Typpilannoitettu	Jämsä	EI	540,5	0,0
819-1 Hakkuutähde	Jämsä	INK	542,1	0,0
819-1 Hakkuutähde	Jämsä	EI	523,9	0,0
819-11 Hakkuutähde	Jämsä	INK	457,6	0,0
819-11 Hakkuutähde	Jämsä	EI	531,5	0,0
815-13 Typpilannoitettu	Loppi/Peksa	INK	60,5	0,0
815-13 Typpilannoitettu	Loppi/Peksa	EI	265,2	0,0
815-8 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	INK	359,9	0,0
815-8 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	EI	373,4	0,0
815-3 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	INK	286,5	4,1
815-3 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	EI	370,7	0,0

4.5 Johtopäätökset

Näytteiden fysikaalisissa ominaisuuksissa suurimmat erot havaittiin vedenpidätyskokeessa ja TGA-analyysissä. Jämsän näytteet pidättivät vettä paremmin, kuin muiden koealueiden näytteet. Lisäksi Jämsän näytteillä oli korkeampi ominaisvesipitoisuus, kuin muilla näytteillä. Koealueiden sisällä lannoitettujen ja lannoittamattomien näytteiden tuloksissa ei kuitenkaan esiintynyt suuria eroja. Tämä viittaa typpilannoituksen vaikutuksen päättymiseen.

Hiilidioksidin muodostumisnopeuden kokeissa Hartolan näytteiden tulokset olivat pienempiä, mitä muiden näytteiden. Suurimmat erot esiintyivät inkubaation toisella viikolla ensimmäisissä hiilidioksidinmuodostumis-kokeessa Hartolan ja Lopin/Peksan näytteiden välillä. Näytteiden välillä oli kohtuullisen paljon eroja, mutta niistä suurimmat olivat ensimmäisessä analyysissä.

Toisella analyysikerralla näytteiden hiilidioksidin muodostumisnopeuden erot olivat pienemmät, mitä ensimmäisellä analyysikerralla. Lannoitettujen ja lannoittamattomien näytteiden välillä ei näyttäisi olevan suuria eroja. Isommassa mittakaavassa nämä erot eivät kuitenkaan ole kovin merkittäviä.

On mahdollista, että Jämsän ja Lopin/Peksan näytteiden korkeampi vesipitoisuus on vaikuttanut maamikrobien aktiivisuuteen, mikä taas on puolestaan lisännyt hiilidioksidinmuodostumisnopeutta kyseisissä näytteissä.

FIA:lta saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että paikkakuntien välisten tuloksien erot ovat tässä mittakaavassa pieniä. Lisäksi kontrollien ja lannoitettujen näytteiden typpiarvojen erot ovat sen verran pienet, että voidaan todeta lannoitetun alueen palanneen takaisin normaaliin tilaansa.

5 Yhteenveto

Lannoitettujen ja lannoittamattomien näytteiden fysikaalisissa ominaisuuksissa ei esiintynyt suuria eroja. Paikkakuntien väliset erot olivat kuitenkin merkittäviä

vedenpidätyskokeessa ja termogravimetrisessä analyysissä. Hiilidoksidinmuodostuksessa suurimmat erot ilmenivät paikkakuntien välillä. Lisäksi tulosten erot saattavat johtua näytteiden vesipitoisuudesta.

Epäorgaanisen typen pitoisuuden määrittämisessä näytteiden tulokset erosivat toisistaan, mutta erot eivät pohjautuneet paikkakuntiin tai lannoitukseen. Toisin sanoen erot olivat satunnaisia, mikä viittaa lannoituksen vaikutuksen loppumiseen.

Näiden tuloksien perusteella voidaan todeta, että lannoituksessa lisätyn typen vaikutus ei enää ole nähtävissä maaperässä. Todennäköisesti suurin tekijä tässä on puuston ja muun kasvillisuuden lisääntynyt typen otto ja kasvaminen. Ei voida myöskään sulkea pois denitrifikaatiota, jossa nitraattityppi on pelkistynyt takaisin kaasuksi, tai epäorgaanisen typen huuhtoutumista pois veden mukana.

Lähteet

- 1 Smolander A. 2018. Typpilannoitus metsämaan viljavuuden parantajana – kestävyysnäkökohtia maan ja ympäristön kannalta. Metsätieteen aikakauskirja vuosikerta 2018.
- 2 Yagüe M, Lobo M. 2021 Comparison of laboratory methodologies to determine soil nitrogen mineralization from organic residues. *BioResources*. Vol. 16, s. 8038-8048.
- 3 Neina, Dora. 2019. The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and Environmental Soil Science*. Vol. 2019.
- 4 Farzadfar, Soudeh; Knight, J. Diane & Congreves, A. Kate. 2021. Soil organic nitrogen: an overlooked but potentially significant contribution to crop nutrition. *Plant Soil*. Vol. 62, s. 7–23.
- 5 Kumar, Amit; Dwivedi, Gopal Krishna; Tewari, Salil; Paul, Jai; Anand, Rahul; Kumar Nnarendra; Kumar, Parmanand; Singh, Hukum & Kaushal, Rajesh. 2020. Carbon Mineralization and Inorganic Nitrogen Pools under Terminalia chebula Retz.-Based Agroforestry System in Himalayan Foothills, India. *Forest Science*, Vol. 66, s. 634–643
- 6 Ghezzehei, A. Teamrat; Sulman, Benjamin; Arnold, L. Chelsea; Bogie A. Nathaniel & Berhe, Asefaw Asmeret. 2019. On the role of soil water retention characteristic on aerobic microbial respiration. *Biogeosciences*, Vol. 16, s. 1187–1209.
- 7 Zhang, Yun-Yi; Wu, Wei & Liu Hongbin. 2019. Factors affecting variations of soil pH in different horizons in hilly regions. *PLOS ONE*. Vol. 14.

- 8 Luis F, Garcia-Herrera & Henry Prince. 2020. Thermogravimetric analysis (TGA). Verkkoaineisto. Chemistry LibreTexts. <[https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA))>. Luettu 2.12.2023
- 9 Bensharada, Mohammed; Telford, Richard; Stern, Ben & Gaffney Vince. 2022. Loss on ignition vs. thermogravimetric analysis: a comparative study to determine organic matter and carbonate content in sediments. *J Paleolimnol.* Vol. 67, s. 191–197.
- 10 Khan S.A, Mulvaney R.L. & Hoefft R.G. 2000. Direct-Diffusion Methods for Inorganic-Nitrogen Analysis of Soil. *Division S-8-Nutrient Management & Soil & Plant Analysis.* Vol. 64, s. 1083-1089.
- 11 Mulvaney R.L, Khan S, Stevens W & Mulvaney C.S. 1997. Improved diffusion methods for determination of inorganic nitrogen in soil extracts and water. *Biol Fertil Soils.* Vol. 24, s. 413–420.
- 12 David Harvey. Flow-Injection Analysis. Verkkoaineisto. Chemistry LibreTexts. <https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis_%28LibreTexts%29/33%3A_Automated_Methods_of_Analysis/33.02%3A_Flow-Injection_Analysis>. Luettu 2.12.2023
- 13 Bordoloi, Reetashree; Das, Biswajit; Yam, Gyati; Pandey, K. Pankaj & Tripathi P. Om. 2019. Modeling of Water Holding Capacity Using Readily Available Soil Characteristics. *Agricultural Research. Agric Res.* Vol. 8, s. 347–355.

Näytteiden koalojen ja metsätyyppien tiedot

Näyte	Koala	Metsätyyppi
817-13 Typpilannoitettu	Hartola	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
817-6 Typpilannoitettu	Hartola	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
817-14 Lannoittamaton	Hartola	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
817-4 Lannoittamaton	Hartola	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
819-13 Typpilannoitettu	Jämsä	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
819-5 Typpilannoitettu	Jämsä	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
819-1 Hakkuutähde	Jämsä	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
819-11 Hakkuutähde	Jämsä	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
815-13 Typpilannoitettu	Loppi/Peksa	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
815-8 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe
815-3 Lannoittamaton	Loppi/Peksa	Tuore kangasmetsä, Mustikkatyyppe

Analyysilaitteiden ajoparametrit

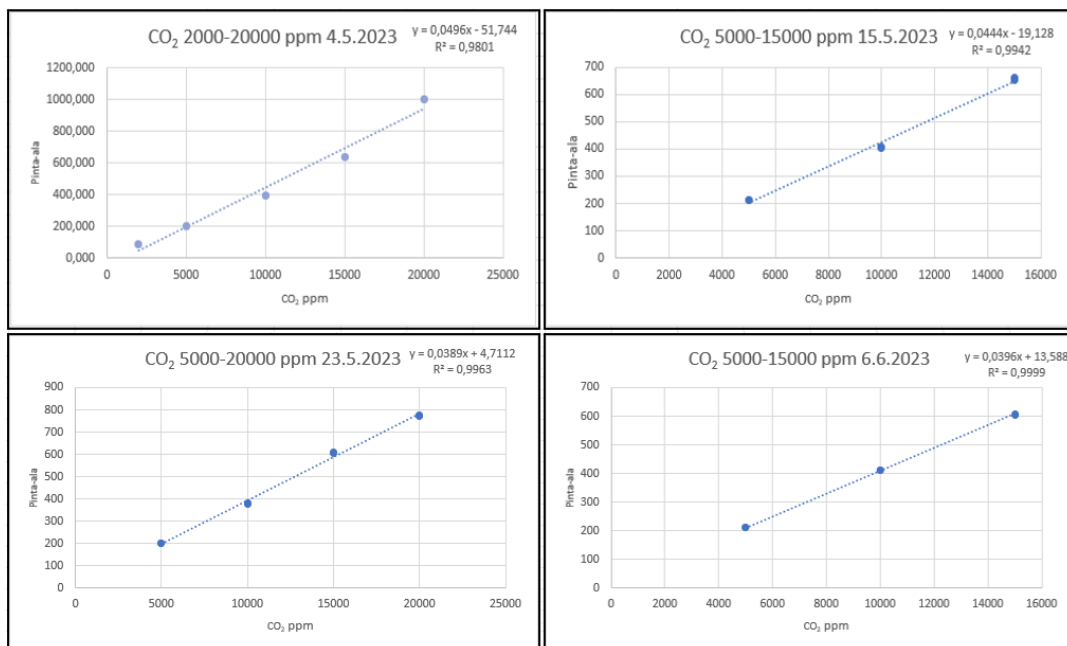
Kaasukromatografian ajoparametrit

	Temperature (°C)
inlet	150
oven	50
TDC	150
	Flowrate (ml/min)
inlet	23
septum purge	3
column	20
TDC refrence	45
makeup helium	2

FIA-ajoparametrit

Sample timing	Time (s)
Run	
Method Cycle Period	100
Sample Period	30
Min Probe in Wash Period	20
Pump Standby Active	x
Pump Idle Before Standby	120
Pump at Speed Before Analysis	60
Channel 1	
Load Period	14
Inject Period	86
Time to Valve	26
Channel 2	
Load Period	14
Inject Period	86
Time to Valve	31
NH4-N and NO3_N_1	
Expected to Peak Start	4
Expected Peak Base Width	73
NH4-N and NO3_N_2	
Expected to Peak Start	16
Expected Peak Base Width	79

Kaasukromatografin standardisuoria



Tulosten keskiarvoja ja keskihajontoja

	Esikäsittely	Vedenpidätys, TGA ja pH		Näytteen ominaisvesi %	Näytteen orgaanisen aineen %	pH	CO2 muodostumis nopeus	
	Näytteen painon (%) menetys seulonnessa	20 ml kokoisen näytteen paino (g)	Pidättynyt vesi x/50 (ml)				ml/kg org.ain / vrk. vko 2	ml/kg org.ain / vrk. vko 4
Hartola, Typpilannoitettu, keskiarvo	17,2	3,6	8,5	48,1	73,5	4,2	587,0	533,2
Hartola, Lannoittamaton, keskiarvo	19,3	3,5	10,0	41,0	67,1	4,3	634,6	573,5
Jämsä, Typpilannoitettu, keskiarvo	25,8	5,3	13,5	64,0	76,5	4,2	903,7	666,3
Jämsä, Hakkuutähde, keskiarvo	24,9	6,0	13,0	67,5	76,6	4,2	927,2	502,3
Loppi/Peksa, Typpilannoitettu, keskiarvo	22,0	3,7	8,0	51,4	71,8	4,2	1039,9	981,6
Loppi/Peksa, Lannoittamaton, keskiarvo	32,6	4,6	9,5	53,6	71,6	4,3	767,6	599,1
Hartola, Typpilannoitettu, keskihajonta	17,2	0,4	0,7	3,6	8,3	0,2	64,2	66,7
Hartola, Lannoittamaton, keskihajonta	19,3	0,5	0,0	4,7	8,1	0,1	123,7	82,0
Jämsä, Typpilannoitettu, keskihajonta	25,8	0,5	0,7	2,1	0,9	0,0	21,2	92,0
Jämsä, Hakkuutähde, keskihajonta	24,9	0,6	0,0	3,9	8,9	0,0	195,6	223,7
Loppi/Peksa, Typpilannoitettu, keskihajonta	-	-	-	-	-	-	-	-
Loppi/Peksa, Lannoittamaton, keskihajonta	32,6	0,0	0,0	0,3	0,5	0,0	121,1	47,1
kaikkien näytteiden keskiarvo	23,8	4,5	10,6	54,5	72,9	4,2	789,1	611,9
Typpilannoitettu keskiarvo	21,7	4,3	10,4	55,1	74,3	4,2	804,2	676,1
Lannoittamaton + Hakkuutähde, keskiarvo	25,6	4,7	10,8	54,0	71,8	4,2	776,5	558,3
Kaikkien näytteiden keskihajonta	7,5	1,0	2,2	10,1	5,8	0,1	181,8	159,4
Typpilannoitettu keskihajonta	4,3	1,0	2,9	8,5	4,7	0,1	208,7	191,9
Lannoittamaton + Hakkuutähde, keskihajonta	9,5	1,1	1,7	12,1	6,9	0,1	175,6	117,5

	FIA analyysin tulokset		
	Pullo	NH ₄ -N mg/kg org.aine	NO ₃ -N mg/kg org.aine
Hartola, Typpilannoitettu, keskiarvo	INK	404,7	0,0
	EI	330,2	0,0
Hartola, Lannoittamaton, keskiarvo	INK	321,5	0,0
	EI	305,2	0,0
Jämsä, Typpilannoitettu, keskiarvo	INK	552,2	0,0
	EI	545,6	0,0
Jämsä, Lannoittamaton, HT, keskiarvo	INK	499,9	0,0
	EI	527,7	0,0
Loppi/Peksa, Typpilannoitettu, keskiarvo	INK	60,5	0,0
	EI	265,2	0,0
Loppi/Peksa, Lannoittamaton, keskiarvo	INK	323,2	2,0
	EI	372,0	0,0
Hartola, Typpilannoitettu, keskihajonta	INK	112,1	0,0
	EI	97,2	0,0
Hartola, Lannoittamaton, keskihajonta	INK	205,0	0,0
	EI	135,4	0,0
Jämsä, Typpilannoitettu, keskihajonta	INK	13,1	0,0
	EI	7,2	0,0
Jämsä, Lannoittamaton, HT, keskihajonta	INK	59,8	0,0
	EI	5,4	0,0
Loppi/Peksa, Typpilannoitettu, keskihajonta	INK	-	-
	EI	-	-
Loppi/Peksa, Lannoittamaton, keskihajonta	INK	51,9	2,9
	EI	1,9	0,0
kaikkien näytteiden keskiarvo		397,5	0,2
Typpilannoitettu keskiarvo	INK	161,5	0,0
	EI	403,4	0,0
Lannoittamaton + Hakkuutähde, keskiarvo	INK	390,8	0,7
	EI	401,6	0,0
Kaikkien näytteiden keskihajonta		140,8	0,9
Typpilannoitettu keskihajonta	INK	208,7	0,0
	EI	141,2	0,0
Lannoittamaton + Hakkuutähde, keskihajonta	INK	134,4	1,7
	EI	108,4	0,0