



ravinteet kiertoon

INFO

NRO 6 | HUHTIKUU 2022

Nopea tapa määrittää lannoitteen ravinnesisältö

Hankeessa on käytetty monia erilaisia lannoitteita kaikissa kolmessa koeviljelmässä. Tässä tiedotteessa esitellään eri lannoitteiden ravinnesisältö ja käsitellään sitä, miten ne täyttävät käytön vaatimukset maataloudessa. Lisäksi on tehty tutkimus tavoitteena löytää nopea tapa selvittää eri lannoitteiden ravinnesisältö.

■ Käytetyistä eri lannoitteista on analysoitu kuiva-ainepitoisuus, tärkeimmät ravinneaineet sekä raskasmetallit. Bio-kaasulaitoksista on analysoitu käsittelemätön mädätysjäte, josta vesi on poistettu, rejektivesi, komposti ja lietteestä saatava biohiili.

RAVINNESISÄLTÖ JA KUIVA-AINEPITOISUUS

Käytännön maataloudessa ravinnesisältö tonnia kohti on tärkeä luku, koska raskaat kuljetukset ovat kalliita ja lisäksi riskinä on maan tiivistyminen. Kokonaistypen, fosforin, kaliumin ja magnesiumin määrät riippuvat voimakkaasti kuiva-ainepitoisuudesta. Paremmin veteen liukenevat aineet kalium ja ammoniumtyppi riippuvat muista

tekijöistä. Rautapitoisuus on suurin viemäriletteessä, koska sitä käytetään jäteveden puhdistamiseen fosforista.

Ammoniumtyppi, fosfori ja kalium ovat tärkeimmät ravinneaineet. Suurimmat fosforin ja kokonaistypen pitoisuudet ovat lietteestä saatavassa biohiilessä. Nämä ravinteet eivät kuitenkaan ole kasvien käytettävissä lyhyellä aikavälillä, koska korkeat rautapitoisuudet lietteestä saatavassa biohiilessä sitoutuvat lujasti fosforiin, ja pyrolyysin jälkeinen typpi on lujasti sitoutunut hiileen. Lannoituksen yhteydessä lietteestä saatavassa biohiilessä on lisäys kierrätettyä ammoniumtyppiä, mutta sen tuottama pitoisuus ei ole riittävä. Kaikilla jätevedestä peräisin olevilla lannoitteilla on pieni kaliumpitoisuus, koska kalium liukenee veteen hyvin

Tabell 1. Torrsubstanshalt (TS) och de viktigaste näringsämnen i olika typer av gödselmedel.

	TS %	Ca kg/t	Fe kg/t	K kg/t	Mg kg/t	P kg/t	N kg/t	NH ₄ -N kg/t
Biojäte, josta vesi poistettu. Skellefteå	23,9	12,7	3,8	1,0	0,6	2,0	12,5	ei anal.
Biojäte, josta vesi poistettu. Stormossen	27,6	10,2	1,0	1,6	1,3	3,1	13,1	1,5
Viemärilette, josta vesi poistettu. Stormossen	30,9	13,3	19,2	0,5	1,9	6,6	10,6	2,3
Lannan mädätysjäämä, Jeppo	4,6	1,1	1,3	1,1	0,4	1,1	4,7	3,3
Biojätteiden mädätysjäämä, Hemab	6,8	2,7	0,6	2,2	0,2	0,4	6,7	3,8
Biojätteiden mädätysjäämä, Skellefteå	2,0	0,6	0,2	0,9	0,1	0,1	3,1	2,1
Biojätteiden mädätysjäämä, Stormossen	3,2	0,9	0,1	1,0	0,2	0,3	3,2	1,5
Viemäriletteen mädätysjäämä, Skellefteå	4,2	0,7	0,7	0,2	0,1	0,8	2,7	1,2
Viemäriletteen mädätysjäämä, Stormossen	4,8	2,3	2,9	0,2	0,3	1,2	3,0	1,7
Viemäriletteen mädätysjäämä, Vakín	1,8	0,4	1,4	0,1	0,1	0,5	1,7	0,8
Biojätteiden rejektivesi, Stormossen	1,7	0,3	0,0	0,9	0,1	0,1	2,3	1,2
Viemäriletteen rejektivesi, Stormossen	0,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	1,5	1,2
Biojättekompsti + ammoniumsulfaatti	35,8	10,5	3,3	2,7	2,2	3,3	14,2	8,2
Biojättekompsti	41,4	12	3,6	3,0	2,5	3,9	9,6	0,1
Lampaan lanta	40,1	4,2	0,6	9,5	1,5	1,8	8,3	0,8
Viemäriletteen biohiili	94,2	26	160	1,9	3,3	42,5	16,1	2,7

Taulukko 2. Raskasmetallipitoisuudet eri tyyppisissä lannoitteissa. Keltaisella merkityt ylittävät raja-arvot hieman.

Lannoite	Cd mg/kg TS	Cr mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Zn mg/kg TS	mg Cd /kg P
Biojäte, josta vesi poistettu. Skellefteå	0,4	8,4	49	5	11	171	46
Biojäte, josta vesi poistettu. Stormossen	0,2	18,3	62	4	54	203	21
Viemärilette, josta vesi poistettu. Stormossen	0,7	15,8	342	35	10	580	33
Lannan mädätysjäämä, Jeppo	0,2	9,1	110	7	2	573	7
Biojätteiden mädätysjäämä, Hemab	0,3	5,2	94	10	3	196	53
Biojätteiden mädätysjäämä, Skellefteå	0,3	5,2	34	6	7	112	42
Biojätteiden mädätysjäämä, Stormossen	0,2	7,6	41	5	8	153	17
Viemäriletteen mädätysjäämä, Stormossen	0,6	15,6	323	30	9	562	24
Viemäriletteen mädätysjäämä, Vakin	1,0	17,6	102	27	8	450	37
Biojätteiden rejektivesi, Stormossen	0,1	3,8	20	7	3	69	7
Viemäriletteen rejektivesi, Stormossen	0,1	2,5	248	26	3	127	8
Biojätekomposti + ammoniumsulfaatti	0,5	20,5	254	11	10	252	55
Biojätekomposti	0,4	18,1	51	9	12	266	46
Lampaan lanta	0,1	2,0	41	1	1	125	20
Viemäriletteen biohiili	0,2	30,3	345	29	13	728	5
Ruotsin raja-arvot, SPCR 120	1,0	100	600	50	100	800	32
Suomen raja-arvot, LARA	1,0	200	500	50	70	1000	

ja kulkeutuu puhdistetun veden mukana eikä päädy lietteeseen. Korkeimmat kaliumpitoisuudet havaittiin olkilannasta. Lampaat syövät paljon ruohoa, joka sisältää runsaasti kaliumia. Mädätysjäämätuotteista vain kompostissa, joka on tehty biojätteiden ja Hemabin mädätysjäämistä, on hieman korkeampi kaliumpitoisuus.

RASKASMETALLIEN PITOISUUDET MÄDÄTYSJÄÄMISSÄ

Mädätysjäämätuotteisiin liittyy myös riskejä. Maaperän raskasmetallipitoisuudet voivat kasvaa pitkällä aikavälillä mädätysjäämätuotteiden toistuvan käytön yhteydessä. Siksi raskasmetallipitoisuuksia valvotaan lainsäädännön ja sertifiointisääntöjen mukaisesti. Raskasmetallipitoisuudet ilmoitetaan lannoitteissa suhteessa kuiva-ainepitoisuuteen. Fosforilannoite on merkittävä kadmiumin lähde maataloudessa. Siksi Ruotsin mädätysjäämiä koskeissa säännöksissä (SPCR 120) on myös määräys sille, miten paljon kadmiumia saa olla suhteessa fosforipitoisuuteen.

Raskasmetallipitoisuudet ovat useimmiten reippaasti raja-arvojen alapuolella sekä Ruotsissa että Suomessa. Lietteestä saatavan biohiilen sinkkipitoisuus on lähellä Ruotsin raja-arvoa, mutta jonkin verran Suomen raja-arvon alla. Vakinin viemäriletteen kadmiumpitoisuus ylittää raja-arvon yhdessä kahdesta näytteestä, mutta muissa lannoitteissa asia on kunnossa. Sitä vastoin kadmiumpitoisuudet suhteessa fosforipitoisuuksiin ovat monissa lannoitteissa liian korkeat. Tämä koskee useimpia biojätteistä saatavia lannoitteita. Biojätteistä tuotetussa kompostissa on korkeampi Cd/P-suhde kuin alkuperäisessä mädätysjäämässä Stormossenilta. Tämä voi johtua siitä, että suhde vaihtelee eri vuosina ja että

niissä puutarhajätteissä, joita myös käytetään kompostiin, on voinut olla korkeampia kadmiumpitoisuuksia. Cd/P-suhde on siten sisällytettävä biokaasulaitoksen ylävirran toimintaan, jotta sen tasoa voidaan laskea nykyisestä.

RAVINNEAINEIDEN NOPEA ANALYYSI

Eri näytteitä analysoitiin nopeilla menetelmillä: lähi-infrapunaspektroskopia (NIR) ja röntgenfluoresenssi (XRF), katso kuvat 1 ja 2. Näytteet oli jäädytetty ja ne analysoitiin heti sen jälkeen kun ne oli sulatettu, pakastekuivatuksen jälkeen ja pakastekuivatettujen näytteiden jauhamisen jälkeen.



Kuva 1. Käytössä ollut NIR-laite oli Perten DA7250. Laite soveltuu laadunvalvontaan esimerkiksi elintarviketeollisuudessa. Laite mittaa heijastuneen säteilyn lähi-infrapunaspektrin alueella 950–1650 nm aallonpituuk-



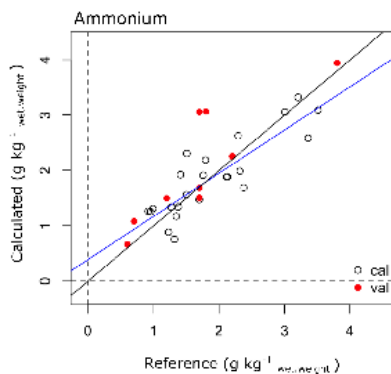
Kuva 2. XRF-spektrit näytteistä mitattiin 0,015 keV välein 0–50 keV alueella Niton XL3t (Thermo Scientific Niton, Billerica, MA, USA) ED-XRF-käsiyksiköllä, joka oli säteilyltä suojaavassa telineessä. Laitteessa on 50 kV röntgenputki Ag-kohtiolla ja Si(Pin)-detektorilla. Käytössä oli mittakuppi mylarkalvolla laitteen suunnassa.

Taulukko 3. Tulokset vertailusta referenssianalyysien ja ennustettujen arvojen välillä ilmaistuna varianssina (r^2), ristiintarkastuksen keskivirheenä (RMSECV) sekä validointinäytteiden ennusteen keskivirheenä (RMSEP). Valmistelut: multiplikatiivinen sirontakorjaus (MSC), toisen kertaluvun derivaatta ja Pareto-skaalaus (PS).

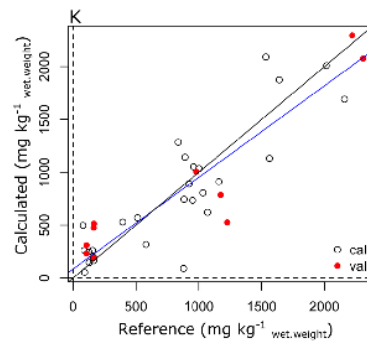
Nopea tapa	Referenssianalyysi	Valmistelu, spektri	kalibrointi			ennuste	
			näytteiden määrä	r^2	RMSECV	r^2	RMSEP
NIR	Kuiva-aineet %	2. kertaluvun derivaatta	28	0,92	3,3	0,23	8,9
	Ammonium-N g/kg	MSC	24	0,74	0,4	0,83	0,6
	Kokonaistyyppi g/kg	MSC	28	0,75	2,2	0,64	1,8
XRF	Rauta mg/kg	PS	28	0,95	1391	0,16	1392
	Kalium mg/kg	Ei mitään	28	0,76	292	0,80	414
	Fosfori mg/kg	Ei mitään	28	0,75	1052	0,03	600

Dataa käytettiin kalibrointimalleihin, jotka ennustavat kaupallisissa laboratorioissa tehtävien referenssianalyysien tuloksia (Taulukko 1). Käytimme mallinnuksessa R-ohjelmi-stoa. Kokeilimme eri menetelmiä, mutta päädyimme ortogonaaliseen osittaisen pienimmän neliösumman regressioon (OPLS), koska näytteiden määrä oli suhteellisen pieni. NIR-dataa käytettiin kuiva-ainepitoisuuden, kokonaistypen ja ammoniumtyypen ennusteisiin. XRF-dataa käytettiin K-, P- ja Fe-arvojen ennusteisiin. Teimme myös täysin epäon-nistuneen yrityksen raskasmetallien ennustamiseen. Kalibrointimallien ensimmäinen arviointi tehtiin ottamalla yksi näyte kerrallaan pois ja ennustamalla referenssiarvo muiden näytteiden avulla tehdyllä mallilla (ristiintarkastus). Sekä NIR- että XRF-tekniikoille testattiin myös eri valmistelutapoja spektrejä varten. Lisäksi referenssidata muunnettiin alkupe-räisdatan neliöjuureksi ennen mallinnusta, ja ennustearvot neliöitiin sen välttämiseksi että jotkut ennusteet antaisivat negatiivisia arvoja.

Jotta menetelmät olisivat käytännössä nopeita



Kuva 3. Ennustetut ammoniumpitoisuudet mallilla, joka käyttää NIR-dataa kaikille kalibrointinäytteille (cal) yhden näytteen ennustamiseksi kerralla (cal) sekä kaikkien validointinäytteiden ennustamiseksi (val). Referenssinä on kaupallisessa laboratorioissa analysoitu ammoniumpitoisuus.



Kuva 4. Ennustetut kaliumpitoisuudet mallilla, joka käyttää XRF-dataa kaikille kalibrointinäytteille (cal) yhden näytteen ennustamiseksi kerralla (cal) sekä kaikkien validointinäytteiden ennustamiseksi (val). Referenssinä on kaupallisessa laboratorioissa analysoitu kaliumpitoisuus.

käyttää, kiinnostuksen kohteena ovat vain mittaukset näyt-teistä, joita ei ole kuivattu. Siksi mallien validointi tehtiin täy-sin uusilla näytteillä, jotka eivät olleet kuivattuja.

Teimme kuitenkin NIR- ja XRF-mittaukset ennen pakastus-ta ja sen jälkeen ja saatoimme todeta, että pakastaminen muutti spektrejä melkoisesti molemmissa tapauksissa. Käy-timme siksi validoinnissa vain mittauksia näytteistä, jotka oli pakastettu ja sulatettu, koska olimme tehneet näin kali-brointinäytteille. Taulukossa 3 on tulokset parhaista malleis-ta, jotka on tehty sulatettujen näytteiden mittausdatasta. Ainoat ravinteet, joita voitiin tietyllä varmuudella ennustaa näytteistä, jotka eivät olleet mukana mallissa, oli ammonium (NIR-mittauksella) ja kalium (XRF-mittauksella). Kokeilimme myös tehdä erilliset mallit näytteistä viemäriletteestä ja biojätteistä. Näihin saimme vielä vähemmän näytteitä kali-brointimallien tekemiseen. Ennusteet viemäriletteelle pa-ranivat hieman, mutta eivät biojätteelle.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Näytteemme olivat liian erilaisia siihen, että niistä olisi voi-tu tehdä hyviä malleja, jotka soveltuisivat kaikille näytteille. Meillä oli myös liian vähän näytteitä kaikille laaduille, jotta olisimme voineet arvioida, miten menetelmät toimisivat, jos tehtäisiin malleja esimerkiksi kullekin biokaasulaitoksel-le. Sitä vastoin on todennäköistä, että voidaan laatia hyvin toimiva malli, kun käytettävissä on useampia näytteitä ja kun näytteet tulevat samalta biokaasulaitokselta.

Cecilia Palmborg

Institutionen för norrländskt jordbruksvetenskap, SLU



Interreg
Botnia-Atlantica
European Regional Development Fund



HÄRNÖSAND
ENERGI & MILJÖ



VAKIN



STORMOSSEN



NOVIA



BioFuel Regioni