



EESTI MAAÜLIKOOL
Põllumajandus– ja keskkonnainstituut

Jaagup Hinn

**BIOSÖE PIKAAJALISEST MÕJUST KAHKJA MULLA
OMADUSTELE**

THE LONG-TERM EFFECT OF BIOCHAR ON FRAGI-STAGNIC
ALBELUVISOL'S PROPERTIES

Bakalaureusetöö
Põllumajandussaaduste tootmise ja turustamise õppekava

Juhendajad: teadur Henn Raave, *PhD*
nooremteadur Sandra Pärnpuu *MSc*

Tartu 2021

Eesti Maaülikool Kreutzwaldi 1, Tartu 51014		Bakalaureusetöö lõputöö lühikokkuvõte	
Autor: Jaagup Hinn		Õppekava: Põllumajandussaaduste tootmine ja turustamine	
Pealkiri: Biosöe pikaajalisest mõjust kahkja mulla omadustele			
Lehekülgi: 40	Jooniseid: 7	Tabeleid: 1	Lisasid: 0
Osakond / Õppetool: Mullateaduse õppetool ETIS-e teadusvaldkond ja CERC S-i kood: B410 Juhendaja(d): Henn Raave, Sandra Pärnpuu Kaitsmiskoht ja -aasta: Tartu, 2021			
<p>Biosüsi on pürolüüsi tahke produkt, mida on Lõuna–Ameerikas kasutatud juba mitu tuhat aastat. Biosüti eristab tavalisest biomassist toodetud söest kasutusotstarve, milleks on mulla omaduste parandamine. Töö eesmärgiks on uurida biosöe mõju kahkja mulla füüsikalise-keemilistele omadustele 10 aastat pärast mulda viimist ja hinnata selle mõju talinisu saagile. Põldkatse rajati 2011 aasta kevadel Põlvamaale, Ahja vallas, Kosova külas asuvas tootmistalus. Katses oli kaks varianti, kontroll ja biosüsi, mis olid neljas korduses. Katses kasutatud biosüsi toodi Biolani grillisöetehasest, mis asub Pärnumaal Seljal. Söe tooraineks oli lehtpuuliikide segu kus domineerisid paju ja lepp. Biosüsi toodeti aeglase pürolüüsi tingimustes. Uurimistöös kasutatud mulla keemilis-füüsikalised näitajad määrati 2020 aasta septembris.</p> <p>Uurimistulemusena selgus, et mulla füüsikalistest näitajatest erines biosöega variandi muld kontrollvariandi omast ainult lasuvustiheduse ja eripinna poolest. Mulla lasuvustihedus oli biosöega lappidel 20–30 cm mullakihi usutavalt väiksem ja eripind 0–20 cm kihis usutavalt suurem. Mulla keemilistest näitajatest oli biosöega variandis suurem mulla C sisaldus ja C/N suhe kõigis kolmes, N sisaldus 0–10 cm ja 20–30 cm ning liikuva K sisaldus 20–30 cm mullakihi. Teised keemilised näitajad olid kontrollvariandiga sarnased.</p> <p>Uurimistööst järeldub, et lehtpuusegust toodetud biosöega saab küll olulisel määral süsiniku sisaldust kahkjalt mullal tõsta, ning mingil määral lasuvustihedust vähendada, kuid peamistele mulla füüsikalise- ja keemilistele omadustele biosüsi kahkjalt mullal pikemas perspektiivis mõju ei avalda.</p>			
Märksõnad: Biosüsi, mulla omadused, põldkatse			

Estonian University of Life Sciences Kreutzwaldi 1, Tartu 51014		Abstract of Bachelor's Thesis	
Author: Jaagup Hinn		Curriculum: Production and Marketing of Agriculture Products	
Title: The long-term effect of biochar on Fragi-Stagnic Albeluvisol's properties			
Pages: 40	Figures: 7	Tables: 1	Appendixes: 0
<p>Department / Chair: Chair of Soil Science</p> <p>Field of research and (CERC S) code: B410</p> <p>Supervisors: Henn Raave, Sandra Pärnpuu</p> <p>Place and date: Tartu, 2021</p>			
<p>Biochar is a solid pyrolysis product that has been used in South America for thousands of years. Biochar differs from traditional biomass by its usage purpose which is to improve soil properties. The aim of the bachelor thesis is to study the effect of biochar on the physico-chemical properties of decaying soil 10 years after application to the soil and to evaluate its effect on winter wheat yield. The experiment field was established in May 2011 in a production farm located in the village of Kosova, Ahja municipality, Põlva County. The experiment had two variants, control and biochar, which were repeated in quadruplicate. The biochar used in the experiment was imported from the Biolan charcoal plant located in Selja, Pärnu County. The raw material for the char was a mixture of deciduous species dominated by willow and alder. Biochar was produced under slow pyrolysis conditions. The chemical-physical parameters of the soil used in the research were determined in September 2020.</p> <p>As a result of the research, it was found that the soil of the biochar variant differed from the physical characteristics of the soil from the control parameters only in terms of soil density and specific surface area. The soil density was lower in the 20–30 cm soil layer and the specific surface area was higher in the 0–20 cm layer on biochar variants.</p> <p>Among the chemical parameters of the soil, the biochar variant had a higher soil C content and C/N ratio in all three, N content 0–10 cm and 20–30 cm, and mobile K content 20–30 cm in the soil layer. Other chemical parameters were similar to the control.</p> <p>The research shows that biochar produced from hardwood mixtures can significantly increase the carbon content of bare soils and reduce the density of the soil to some extent, but the main physical and chemical properties of the soil will not be affected by biochar in biennial soil in the long run.</p>			
Keywords: Biochar, soil properties, field research			

SISUKORD

SISUKORD	5
SISSEJUHATUS	6
1. ÜLEVAADE BIOSÖE KASUTAMISE AJALOOST	7
2. BIOSÖE TOOTMINE	9
3. BIOSÖE TÄHTSAMAD FÜÜSIKALIS–KEEMILISED OMADUSED	11
3.1 Süsinikuisaldus	11
3.2 O/C ja H/C suhe	11
3.3 Tuhasus	12
3.4 Biosöe elementaarne koostis	12
3.5 PH	13
3.6 Katioonide neelamismahutavus	13
3.7 Eripind	14
3.8 Poorsus	14
3.9 Väliveemahutavus	14
4. BIOSÖE MÕJU MULLALE	16
4. MATERJAL JA METOODIKA	17
5. TULEMUSED	19
5.1 Mulla füüsikalised näitajad	19
5.1.1 Eripind	19
5.1.2 Lasuvustihedus	20
5.1.3 Katioonide neelamismahutavus	20
5.1.4 Üldpoorsus	21
5.2 Mulla keemilised näitajad	21
5.2.1 Mulla happesus	21
5.2.2 Süsinikuisaldus	22
5.2.3 Lämmastikuisaldus	23
5.2.4 C/N suhe	24
5.2.5 Fosfor	24
5.2.6 Kaalium	25
5.2.7 Kaltsium	25
5.2.8 Magneesium	26
6. ARUTELU	27
KOKKUVÕTE	31
KASUTATUD KIRJANDUS	32

SISSEJUHATUS

Tänapäevases maailmas, kus suureks probleemiks on kliima soojenemine, mulla huumuse ja toitainete sisalduse vähenemine, võib olla üheks lahenduseks, mis aitaks olukorda leevendada, biosöe segamine põllumulda. Indiaanlased kasutasid seda oma põllumuldade viljakuse tõstmiseks juba *ca* 2000 aastat tagasi, kuid tänapäeva läänemaailma jaoks on tegemist suhteliselt uue avastusega. Aktiivselt hakati biosöe vastu huvi tundma alles pärast eelmise sajandi lõppu Amazonase kallastel terra preta muldadel tehtud uuringuid, sest need näitasid, et biosöe abil on võimalik muuta huumusevaesed ja happelised mullad püsivalt viljakaks [1–2]. Biosüsi on pürolüüsi tahke produkt, mida on Lõuna–Ameerikas kasutatud juba mitu tuhat aastat [3][19]. Biosütt eristab tavalisest biomassist toodetud söest kasutusotstarve, milleks on mulla omaduste parandamine [4].

Biosöega läbi viidud katsetes on leitud, et sellega saab suurendada mulla eripinda, kationide neelamismahutavust, veehoiuvõimet ja poorsust ning vähendada happesuse lasuvustihedust ning toitainete leostumist [11–16]. Samuti parandab see mullastruktuuri, suurendab mullas mikroobset biomassi ja stimuleerib mikroobide elutegevust [5–7, 9–11]. Selle abil saab pikaks ajaks talletada mulda süsinikku ja seeläbi leevendada kliima soojenemist [8].

Biosöest rääkides rõhutakse enamasti selle kasulikkusele, kuid olemasolevates uurimistööst tuleb ka välja murekohti. Kuna süsiniku mulda viimine on pöördumatu, siis tuleb teda enne laialdasemalt kasutusele võtmist põhjalikult uurida, kuidas biosüsi pikemas perspektiivis muldi mõjutab [23].

Töö eesmärgiks on uurida biosöe mõju kahkja mulla füüsikalise–keemilistele omadustele 10 aastat pärast mulda viimist ja hinnata selle mõju talinisu saagile. Kahkjad mullad on kultuurmaana kasutusele võttes üle keskmiselt viljakad [22]. Antud muld moodustab 10% Eesti muldadest [22]. Kahkjaid muldi esineb rohkesti Kagu–Eesti lavamaal, Sakala kõrgustikul ja Põlvamaal, kus on teda kõige rohkem [22]. Antud muld moodustab 10% Eesti maafondist ning põllumajandusmaal on neid üle 20% [22]. Uurimistöö hüpoteesiks on, et biosüsi vähendab kahkja mulla lasuvustihedust ja happesust, suurendab kationide neelamismahutavust ja toitainete sisaldust ning seal kasvatatava kultuuri saaki.

Töö autor tänab oma juhendajaid Henn Raavet ja Sandra Pärnpud!

1. ÜLEVAADE BIOSÖE KASUTAMISE AJALOOST

Biosüsi on iidne mulla lisand, mida on leitud üle maailma kohtades, kus on toimunud biomassi põlengud (metsapõlengud). Tänapäevases mõistes on biosüsi söe vorm, mida toodetakse biomassist kõrgel temperatuuril hapnikuvaeses keskkonnas ning mida kasutatakse peamiselt mullaomaduste parandamiseks [17]. Biosöe mõiste võeti kasutusele alles hiljuti selleks, et seda eristada aktiivsöest, mis võib olla toodetud nii fossiilkütusest kui ka biomassist ning söest, mida kasutatakse kütusena [17].

Biosüsi on olnud seotud inimkonnaga juba paleoliitikumi ajast. Kõige rohkem on biosöe kasutamise kohta põllumajanduses teateid Lõuna–Ameerikast, Amazonase jõgikonna ümbrusest, kust on leitud hulgaliselt söerikkaid inimtekkelisi muldi, mida tuntakse terra preta või ka terra preta de indiano (indiaanlaste must muld) nime all. Uuringud on näidanud, et Amazonase jõgikonna ümbrusest on selle mullaga kaetud umbes 10% [43]. Lisaks Amazonasele, on sarnast mulda leitud veel ka Ecuadorist, Peruust, Beninist ja Libeerias [43]. Radiosüsinikumeetodil dateerimine on näidanud, et nende muldade vanus on 7000–500 aastat enne Kristust (eKr) [17, 21]. Vanim leiukoht on pärit 8000 aastat eKr. Terra preta muld eristub ümbritsevast mullast tumedama värvi ja oluliselt suurema süsiniku sisalduse poolest [39, 40]. Üks hektar 1 meetri sügavust terra preta mulda võib sisaldada kuni 250 tonni süsinikku, samas kui tavalises mullas on seda 100 tonni [40]. Terra preta mullas on kõrge nii kiiresti mineraliseeruva kui ka stabiilse orgaanilise süsiniku sisaldus [40]. Neist esimene on seotud selle mulla suurema viljakusega, mille tõttu on igal aastal mulda lisanduva taimse materjali kogus seal suurem kui seda ümbritseval söega töötlemata mullal. Mullas toimib see nagu pikatoimeline väetis, millest vabanevaid toitaineid saavad taimed kasutada [40].

Rohkem kui 2500 aastat on inimesed biosütti Lõuna–Ameerikas Amazonase aladel kasutanud traditsioonilises põllumajanduses [43]. Punamullad (Oxisol) on Amazonase piirkonnas toitainevaesed ja väga happelised, mistõttu on nende viljakus väga madal ja mõnel juhul võib see muld olla taimedele isegi toksiline [43]. Kui segada mulla ülemisse kihti biosütti, siis selle happesus väheneb ja see muld suudab hoida kinni orgaanilist ainet, niiskust ning taimede kasvuks vajalikke toiteelemente nagu lämmastik, fosfor, kaalium ja kaltsium [38, 43]. Samuti

suurendab biosüsi mulla neelamismahutavust [44]. Erinevalt alepõllust, kus muld püsib pärast rajamist viljakas ainult paar aastat, mille järel tuleb ale põletamise teel rajada uus põld, saab söega rikastatud mullaga põllul põllukultuure kasvatada püsivalt [43]. Uuringud näitavad, et 8000 aasta eest söega rikastatud muld on viljaks veel ka tänapäeval [39–40].

Terra preta puhul ei ole täpselt teada, kas see muld loodi inimese poolt teadlikult. Väike kogus biosütti jääb mulda ka biomassi põletamisel, kuid arvutused näitavad, et pärast metsa põlemist mulda jääv orgaanilise C kogus on selleks liiga väike, et põhjustada nii ulatuslikku mulla C sisalduse suurenemist nagu see on terra preta puhul [69]. Sellise C sisalduse saamiseks tuleks metsa põletada samas kohas 25 korda. Kui terra preta oleks ainult metsapõlengu tulemus, siis peaks selle mullaga olema ühtlaselt kaetud kogu Amazonase piirkond, sest alepõllumajandus on seal laialt levinud. Tegelikult paiknevad terra preta mullaga alad Amazonase jõe piirkonnas mosaiikselts, alla ühe hektari kuni mõne ruutkilomeetri suuruste lappidena, mis selle hüpoteesi kummutab [24, 69]. On võimalik, et esimene terra preta muld sai alguse orgaaniliste jäätmete ja põlemisjääkide mulda segamisest iidse koduaias [69]. Teada on ka, et indiaalased segasid biosütti inimeste ja loomade väljaheidete, kalaluude, looma kontide ja potikildudega enne, kui see viidi põllule [60–61]. Hiljem võis selle mulla loomine olla juba ka teadlik tegevus kus koduaias saadud teadmine kanti üle põllule. On võimalik, et see suurema viljakusega muld meelitas sinna elama rohkem inimesi, millega kaasnes omakorda maakasutuse intensiivistumine [69–70]. Ebaselge on kuidas vanasti biosütti saadi. Teada on, et söestati aiast kokku riisunud prahti, mis puistati seejärel istikute ja noorte puude ümber [69]. Samuti on teada, et söestati ka mulda [71].

Eksisteerib ka teine teooria, mille järgi nendes piirkondades kus terra preta muld on levinud, alepõllundust ei praktiseeritud ja metsast saadud puitu kasutati ehituseks, kütteks ja biosöe tootmiseks. Biosütti kasutati tualettides haisu ja haiguste leviku vähendamiseks, kust see siis koos väljaheidetega põllule viidi [60]. Sellega väetamise tulemusena kujunes pikapeale välja mulla huumuskiht [60–61], mis võimaldas kasvatada seal suurema saagikusega kultuure [60]. Need mullad on kohalike seas populaarsed papaya ja mango kasvatamiseks ka tänapäeval [34]. Öeldakse, et taimed kasvavad terra preta mullal kolm korda kiiremini, kui kõrval asuvatel maadel, kus muld on happeline ja madala toitainesisaldusega [38].

2. BIOSÖE TOOTMINE

Biosütt on võimalik toota väga erinevat päritolu biomassist, mille tõttu võivad selle morfoloogilised ja keemilised omadused varieeruda suurtes piirides [77–78]. Traditsiooniline biosöe tootmine toimus nii, et puit kuhjati kokku ja kaeti pealt enamasti mullaga, et takistada õhu juurdepääsu ja lasti sellel siis aeglaselt põleda. Seda meetodi kasutakse siiani mitmes arenguriigis, kuid see ei ole kõige parem biosöe tootmise viis, sest sellega kaasneb suur õhusaaste [43]. Kaasaegne biosöe tootmine toimub spetsiaalsetes biosöe tehastes ja selleks on võimalik kasutada mitut erinevat tehnoloogiat. Biosöe tootmiseks kasutatavad tehnoloogiad jaotuvad reaktsiooniaja ehk ka viibeaja (aeg mil biomass on kokkupuutes kõrge temperatuuriga) alusel, aeglaseks ja kiireks pürolüüsiks [18, 38]. Aeglane pürolüüs toimub enamasti tünnikujulises reaktoris temperatuuril 400–500 °C ja kestab mõnest minutist kuni 2–3 päevani. [18, 38]. Kiire pürolüüsi korral on biomass kõrge temperatuuriga (500–650 °C) kokkupuutes vaid mõni sekund [38]. Selleks, et nii lühikese aja jooksul saaks söestumine toimuda, peab pürolüüsitav biomass olema eelnevalt kuivatatud ja peenestatud. Kui aeglasel pürolüüsil on biomass kogu protsessi vältel reaktoris paigal, siis kiirel pürolüüsil liiguvad biomassi osakesed ühtlase joana läbi reaktori [15, 38]. Kiire pürolüüsiga sarnaselt toimub ka biomassi gaasistamine, kuid temperatuur on selle protsessi puhul üle 800 °C [38]. Tuntakse ka välpürolüüsi, mille eripäraks on, et biomass on kõrgendatud rõhu (1–2 MPa) all reaktoris. Reaktori ülaosast puhutakse sisse õhk. Tuli süüdatakse reaktori põhjas ja see liigub läbi biomassi üles, vastu õhuvoolule. Viibeaeg on selle protsessi puhul kuni 30 minutit ja temperatuur reaktoris 300–600 °C [18].

Protsesse klassifitseeritakse veel kuumutusmeetodi põhjal (kütuse põletamisel ja elektriga kütmisel põhinev ning mikrolainemetod), mida kasutatakse protsessi alguses biomassi temperatuuri tõstmiseks pürolüüsiteperatuurini [18]. Samuti liigitatakse protsesse temperatuuri alusel, mille juures söestamine (pürolüüs) toimub [18]. Levinum pürolüüsiks kuluv aeg on 60–st kuni 240–ne minutini ja temperatuur 300–st kuni 700 °C–ni. Täpsed pürolüüsi parameetrid määratakse selle järgi, milliste omadustega biosütt soovitakse saada. Näiteks 95% C sisaldusega söe tootmiseks, peab temperatuur olema üle 1000 °C. [19] Pürolüüsiteperatuuril on oluline mõju biosöe omadustele nagu C, O, H ja tuhasisaldus, kuid

see mõjutab energiasisaldust ja biosöe saagist, millistest esimene temperatuuri tõustes suureneb ja teine väheneb. Kõige märgatavamalt muutub energiasisaldus temperatuuride vahemikus 250 ja 350 °C [19]. Selles 100 °C vahemikus tõuseb biomassi energiasisaldus alla 20 MJ/kg–lt 25–30 MJ/kg–le. 400 °C kõrgemal temperatuuril energiasisaldus enam palju ei muutu [19]. Vastupidine mõju on temperatuuril biosöe saagisele, mis temperatuuri tõustes pidevalt väheneb [81–84].

Pürolüüsi eriliigiks on biomassi röstimine, mis toimub võrreldes eelpool kirjeldatud pürolüüsimeetoditega madalama temperatuuri juures (200–300 °C) [18, 73]. Biomassi röstimine on biomassi eeltöötlemise viis millega parandatakse selle kvaliteeti enne põletamist ahjus, pürolüüsimist või gaasistamist [74]. Röstimise tulemusena väheneb biomassi niiskusesisaldus, O/C ja H/C suhe ning suureneb energiatihedus ja kütteväärtus. Materjal muutub lihtsamini jahvatatavaks ning selle omadused on võrreldes toorainega ühtlasemad [74]. Röstimise peamiseks lõppsaaduseks on tahke kütus, mille kõrval tekib veel gaase nagu CO, H₂, CO₂ ja vähesel määral ka CH₄ [73]. Röstimise käigus eraldub biomassist peamiselt veest, aädikhappest, alkoholist, aldehüüdidest ja ketoonidest koosnev vedelfraktsioon [71]. Röstitud biomass on väga hea tooraine süngaasi tootmiseks [74]. Selle sobivuse kohta mullaparandusaineks on andmeid vähe.

Hüdrotermiline söestamine on biosöe tootmise viis, mis viiakse läbi vesikeskkonnas temperatuuril 150–375 °C kõrgendatud rõhul [15]. Seda nimetatakse ka märjaks pürolüüsiks [75]. Hüdrotermilisel karboniseerimisel saadud biosüsi koosneb peamiselt madala struktuuriga alkaanstruktuuridest [19, 68].

Kõige rohkem tahket jääki jääb järgi biomassi röstimisel, kus see moodustab tooraine massist 61–84%. Aeglasel pürolüüsil on see ca 30%, kiirel pürolüüsil 12–26% ,välkpürolüüsil 37%, gaasistamisel ca 10% ja hüdrotermilisel söestamisel <60% [18, 38].

3. BIOSÖE TÄHTSAMAD FÜÜSIKALIS–KEEMILISED OMADUSED

3.1 Süsinikusisaldus

Söestatud materjali süsinikusisaldus on sõltuvalt toorainest ja pürolüüsitemperatuurist 5–95% [59, 38]. Selleks, et materjal kvalifitseeruks biosöeks, peab Euroopa biosöe sertifikaadi järgi olema orgaanilise süsiniku sisaldus selles vähemalt 50%. Kui see on väiksem, on tegemist pürolüüsituhaga (EBC 2012). Süsinikusisaldus on mõjutatud biosöe tootmise temperatuurist ja suureneb selle kasvades [81–84]. Muutus on kõige suurem temperatuurivahemikus 200–400 °C [19]. Zainab Mahdi uuris pürolüüsitemperatuuri mõju datliseemnetest toodetava biosöe süsinikusisaldusele ja leidis, et temperatuuri tõstmisel 350 °C–lt 550 °C–le suurenes see 64,4%–lt 82,2%–le [81]. Töötlemata puidu süsinikusisaldus on tavaliselt üle 50%, kuid sellest toodetud biosöes võib see olla kuni 95% [19, 80]. Nii kõrge süsinikusisaldusega biosöe saamiseks peab pürolüüsitemperatuur olema üle 1000 °C. Selline temperatuur ei sobi biosöe tootmiseks madala tuha sulamistemperatuuriga materjalidest nagu teraviljapõhk ja hein. Nende puhul ei tohi pürolüüsitemperatuur ületada 700 °C [19]. Biosöe süsinikusisaldus sõltub veel ka toorainest. Suurema süsinikusisaldusega on taimsest biomassist ja väiksemaga sõnnikust ja reoveesetest toodetud biosüsi. Reoveesette puhul on uuringud näidanud, et erinevalt teistest toorainetest, võib selle pürolüüsimisel süsinikusisaldus temperatuuri tõustes ka väheneda [84].

3.2 O/C ja H/C suhe

O/C ja H/C suhe iseloomustab biosöe vastupidavust keskkonnatingimustele ja näitab tooraine karboneerumisastet [101–102]. Mida väiksemad on need suhted, seda vastupidavam on biosüsi mullas lagundajate tegevusele. Euroopa biosöe sertifikaadi järgi peab molaarne O/Corg suhe biosöel olema väiksem 0,4–st ja H/Corg suhe võib olla maksimaalselt 0,7 [93]. Töötlemata puidu hapnikusisaldus on tavaliselt üle 40% ja vesinikusisaldus 5% ja 7% vahel [80]. Biosöes

on hapnikku kuni 5% ja vesinikku 2%. Väga kõrgel temperatuuril toodetud biosöes võib vesinikusisaldus olla ka alla 1%–di [19]. Hapniku ja vesiniku sisaldus muutub biosöes temperatuuri tõustes väga homogeenselt ja see ei sõltu palju biomassi omadustest ja protsessi teistest tingimustest [19, 82].

3.3 Tuhasus

Tuhasus ehk biosöe mineraalainete sisaldus sõltub peamiselt nende sisaldusest tooraines. Rohkem on tuhka sõnnikust, reoveesetest ja ka rohtsest biomassist ning vähem puidust toodetud biosöes. Näiteks sõnnikust toodetud biosöe kogumassist võib tuhk moodustada kuni 45%. Puidust toodetud biosöes on see enamasti alla 2% [103]. Sarnaselt biosöe C sisaldusega on ka tuhasisaldus mõjutatud pürolüüsiteperatuurist. Näiteks datliseemnetest toodetud biosöe tuhasisaldus suurenes ligi kaks korda pürolüüsiteperatuuri tõustes 350° C–lt 550°C–le [81]. Positiivset seost pürolüüsiteperatuuri ja biosöe tuhasisalduse vahel on näidanud samuti Kwang Ho Kim'i, Taek-Keun Oh, Tao Xie poolt tehtud uuringud [82–84].

3.4 Biosöe elementaarne koostis

Biosüsi sisaldab C, H, O, N, S, P, K, Ca, Mg, Na, ja Si millest C sisaldus on kõige suurem (tavaliselt üle 60%), järgnevad H ja O [15]. Mineraalelemendid on peamiselt tuhas, mille osakesed paiknevad biosöe pinnal [45]. Elementide sisaldus sõltub toorainest, millest sisalduvad elemendid kanduvad biosöesse üle, kuid seda mõjutab ka pürolüüsiteperatuur [104]. Kui C sisaldus temperatuuri kasvades suureneb ning O ja H sisaldus väheneb, siis teiste elementide puhul temperatuuri mõju nii selge ei ole. Taek-Keun Oh võrdles apelsinikoortest, puidujääkidest, ja reoveesetest 300, 500 ja 700°C juures toodetud biosöe keemilisi omadusi ja leidis, et temperatuuri tõustes väheneb biosöes N ja K sisaldus kuid Ca ja Mg sisaldust see oluliselt ei mõjuta, kuigi viimaste puhul sõltus temperatuuri mõju biomassiliigist. Kui apelsinikoorest toodetud biosöes oli nende kahe elemendi sisaldus kõigil kolmel temperatuuril enam-vähem ühesugune, siis puidujääkidest ja reoveesetest toodetud söes see temperatuuri tõustes vähenes [83]. Temperatuuri kasvu negatiivset mõju biosöe lämmastikusisaldusele on näidanud veel ka mitmed teised uuringud, kuid on ka neid, kus temperatuuril biosöe N

sisaldusele usutavat mõju ei ole olnud [19, 105–106]. Temperatuur mõjutab ka toiteelemendi omastatavust taimele. Biosöes, mis on toodetud aeglasel pürolüüsil kuni 500 °C temperatuuri juures on fosfor, kaalium ja väävel enamasti taimele omastatavas vormis [38].

3.5 PH

Biosöe pH jääb enamasti 5 ja 10 pH ühiku vahele ning sõltub nii toorainest kui tootmistemperatuurist [81–84,86, 104]. Väga kõrgel temperatuuril (~800 °C) toodetud biosöe pH võib olla ka 12 pH ühikut [41]. Enamasti on sõnnikust ja reoveesetest toodetud biosöe pH kõrgem võrreldes taimsest biomassist toodetud biosöe pHga, mis on seletatav nende suurema tuhasisaldusega [19, 104]. Tootmistemperatuuri tõustes väheneb happeliste funktsionaalsete rühmade arv biosöe pinnal ja suureneb biosöe tuhasus, mis on põhjuseks, miks pH suureneb [30, 45, 57, 104]. Aluseliste omadustega biosütt kasutatakse maailmas laialdaselt mulla happesuse neutraliseerimiseks ning sellest saadav efekt on üks peamisi, millega seostatakse biosöe positiivset mõju saagile [37, 104].

3.6 Katioonide neelamismahutavus

Biosöe keemiline struktuur on valdavalt aromaadne, kuid negatiivse laengu tõttu biosöe osakeste pinnal võivad seal moodustuda funktsionaalsed rühmad, mis võivad siduda nii katioone kui ka anioone [65, 67]. Nende arvust ja liigist sõltub, kui palju katioone ja anioone on biosüsi võimeline siduma, ehk milline on bioöe katioonide ja anioonide neelamismahutavus [64].

Katioonide neelamismahutavus kujuneb biosöel välja kokkupuutes õhu, vee või ka mullaga, mille käigus tekivad biosöe pinnale hapnikku sisaldavad funktsionaalsed rühmad nagu hüdroksüül (–OH), amino (–NH₂), ketoon (–OR), ester (C=O)OR, nitro–NO₂, aldehüüd – (C=O)H, carboxyl –(C=O)OH), mis on võimelised liitma või sorbeerima enda külge katioone. [89–90, 99, 104]. Biosöe katioonide neelamismahutavus võib varieeruda suurtes piirides ja on sarnaselt C sisalduse, tuhasuse ja pH–ga mõjutatud nii toorainest kui ka pürolüüsitemperatuurist [87]. Kõrgel temperatuuril toodetud biosöe katioonide neelamismahutavus on reeglina väiksem kui madala temperatuuril toodetud biosöel, sest funktsionaalsete rühmade arv biosöe pinnal

temperatuuri tõustes väheneb, mis võib olla seotud tselluloosi ja ligniini lagunemisega [104]. Värskest toodetud biosöe katioonide neelamisvõime on samuti väike, sest süsi on esialgu hüdrofoobne ja funktsionaalseid rühmi, mis on võimelised ioone siduma on selle pinnal vähe [58].

3.7 Eripind

Eripind sõltub pürolüüsi temperatuurist ja suureneb selle kasvades kuni 800 °C ja hakkab siis biosöe sisepinna osalise sulamise tõttu vähenema [57, 102]. Biosöe eripind on otseselt seotud biosöe poorsusega. Mida suurem see on, seda suurem on ka eripind [56]. Euroopa biosöe sertifikaadis on sätestatud, et biosöe eripind peaks olema minimaalselt 150 m²/g [101].

3.8 Poorsus

Pürolüüsi ajal eralduvad biosöest orgaanilised ühendid, millest järgi jääv tühi ruum moodustab pooride võrgustiku [99]. Vastavalt sisediameetrile (ID) jagunevad biosöe poorid kolmeks: makro– (ID > 50 nm), meso– (2 nm < ID < 50 nm) ja mikropoorid (ID < 2 nm). Biosöe pooride suurus sõltub tooraine struktuurist ja pürolüüsiteperatuurist. Suuremate pooridega on puidust toodetud biosüsi. Sõnnikust ja reoveesetest toodetud biosöel poorsus praktiliselt puudub. Pürolüüsiteperatuuri tõustes üle 800 °C suurte pooride arv ja mikropooride arv suureneb, mis on seotud biosöe sisepinna sulamisega [57].

Poorsusest sõltub biosöe veehoiu- ja toitainete adsorbtsioonivõime [90, 102]. Makropoorid mõjutavad mulla veerežiimi ja aeratsiooni ning on heaks elupaigaks mikroorganismidele. Meso- ja mikropoorid on seotud molekulide adsorbtsiooniga [90].

3.9 Väliveemahutavus

Biosöe väliveemahutavus varieerub suurtes piirides ja sõltub kõige rohkem biosöe poorsusest suurenedes koos sellega. Mõned biosöed suudavad hoida kinni vett enda kaaluga võrreldes 10

korda suurema koguse [98]. Biosöe väliveemahutavust mõjutab tooraine ja tootmistemperatuur. Põhust 300 °C juures toodetud biosüise veemahutuvus oli 13×10^{-4} ml m⁻², kuid kui temperatuur tõsteti 700 °C juurde, siis veemahutavus langes 4.1×10^{-4} ml m⁻² [97]. Et temperatuuri tõustes biosöe veemahutavus väheneb on näidanud ka Yoshiyuki Shinogia, Yutaka Kanrib, Carlos Moreno–Castilla, Timothy Kinney, Caroline Masiello, Brandon Dugan, William C. Hockaday, M.R. Dean, Kyriacos Zygourakis, Rebecca Titus Barn, Timothy Kinney uuringud [94–96]. Toorainetest saab kõige suurema väliveemahutavusega sütt toota puidust, sest selles biosöe poorsus on kõige suurem [99]. Kõrge väliveemahutavusega biosöe mulda viimine ei suurenda alati mulla väliveemahutavust sest biosöe mulda segamise järel võib kaduda ara mullaosakeste vaheline ruum [100].

4. BIOSÖE MÕJU MULLALE

Biosöel on mulla füüsikalise-keemilistele omadustele nii otsene kui kaudne mõju. See vähendab mulla lasuvustihedust ning suurendab väliveemahutavust, poorsust, katioonide neelamisvõimet ja toitainesisaldust jne [25, 28–29].

Tänu biosöe kõrgele orgaanilise süsiniku ja mineraalelementide sisaldusele suurendab selle kasutamine nende sisaldust ka mullas [26–27, 58]. Biosöe leeliseliste omaduste tõttu saab seda kasutada mulla happesuse neutraliseerimiseks, mille tulemusena paraneb toitainete kättesaadavus taimede jaoks [30–32]. Tänu neile omadustele sobib biosüsi kasutamiseks mullaparandajana, sest see suudab kas täielikult elimineerida või siis leevendada mulla omadustest tingitud taimede kasvu limiteerivaid tegureid kuid samuti pärsib see taimede nakatumist patogeenidega ja vähendab kahjulike ainete (raskemetallid, pestitsiidid) imendumist taimel [34].

Biosöe mõju kultuuride saagikusele sõltub mulda viidavast biosöe kogusest ja mulla tüübist [63]. Viimased ülevaateartiklid biosöe mõju kohta näitavad, et biosöel võib olla saagile nii positiivne, negatiivne kui ka neutraalne mõju [35–36]. Põhjuseks, miks biosüsi ei ole alati kultuuride saagikust suurendanud, võib olla selle väike toitainete sisaldus, biosöe kasutamine väga viljakatel muldadel või ka liiga madal biosöe laotamise norm. Samas saagi tõus, mis on järgnenud biosöe mulda viimisele, võib olla seotud mulla algse väga madala toitainete sisaldusega, kõrge happesuse või ka viljeletava kultuuriga [37].

4. MATERJAL JA METOODIKA

Põldkatse rajati 2011 aasta maikuu Põlvamaale, Ahja vallas, Kosova külas asuva tootmistalu põllule (58°23'32" N ja 26°41'31" E), kahkja (Fragi–Stagnic Albeluviso, WRB), kerge liivasavilõimisega mullale. Katseala mulla agrokeemilised ja füüsikalised näitajad enne biosöe laotamist on esitatud tabelis 1.

Tabel 1. Katseala mulla keemilised ja füüsikalised näitajad enne biosöe laotamist

Näitajad	Sügavus, cm		
	0–10	10–20	20–30
pH _{KCL}	5,92	5,91	5,97
N, %	0,1	0,1	0,74
Corg, %	1	1	0,48
Huumus, %	1,72	1,72	0,83
P, mg 100g ⁻¹	8,0	8,4	8,2
K, mg 100g ⁻¹	9,8	11,0	9,1
Ca, mg 100g ⁻¹	104,6	109,7	103,1
Mg, mg 100g ⁻¹	8,6	9,1	8,3
Lasuvustihedus, g/cm ³	1,29	1,38	1,54
Üldpoorsus, %	50,91	47,23	41,67
Õhuga täidetud poorid, %	18,44	14,31	9,39
Veeläbilaskvus, cm d ⁻¹	223,06	267,78	57,68

Katse ülesehitus oli ühe faktoriline randomiseeritud lappidega plokkatse. Katses oli kaks varianti, kontroll ja biosüsi, mis olid neljas korduses. Ühe katselapi suurus oli 5x10m ja kahe katselapi vahel oli sama suur vaheriba, et vältida mullaharimise käigus biosöe ülekandumist kontrollvariandile (joonis 1).

Lapp nr 5. Biosüsi	Vaheriba	Lapp nr 6. Kontroll	Vaheriba	Lapp nr 7. Kontroll	Vaheriba	Lapp nr 8. Biosüsi
Vaheriba						
Lapp nr 1. Kontroll	Vaheriba	Lapp nr 2. Biosüsi	Vaheriba	Lapp nr 3. Biosüsi	Vaheriba	Lapp nr 4. Kontroll

Joonis 1. Katse skeem

Katses kasutatud biosüsi toodi Biolani grillsöetehasest, mis asub Pärnumaal Seljal. Söe tooraineks oli lehtpuuliikide segu kus domineerisid paju ja lepp. Biosüsi toodeti aeglase pürolüüsi tingimustes. Protsess kestis kokku 3 päeva ja toimus temperatuuril 500–600 °C. Biosöe keemilised näitajad olid järgmised: pH 8,29, N 0,7%, P 0,06%, K 0,44%, Na 0,17%, söe eripind 113,3 m² g⁻¹, kationide neelamismahutavus 16,74 mg 100g⁻¹ mulla kohta. Enne põllule laotamist peenestati biosüsi teraviljamuljuri, et tagada söe osakeste parem kontakt mullaga. Biosöe osakeste osakaal nende suuruse alusel oli pärast peenestamist järgmine: üle 10 mm 0,05%, 2–10 mm 23,9%, 1–2 mm 12,8%, 0,5–1 mm 14,85%, 0,25–0,5 mm 17,7%, 0,1–0,25 mm 24,7%, 0,05–0,1 mm 5,5%, <0,05 mm 0,63%.

Biosüsi laotati lappidele käsitsi normiga 50 t ha⁻¹ ja freesiti seejärel 10 cm sügavuselt mulda. Kogu edasine mullaharimine ja väetamine toimus katsealal sarnaselt ülejäänud põlluga. Ajavahemikus 2011 kuni 2020 kasvatati põllul järgmisi kultuure: suvinisu (2011), suviraps (2012), põldhein (2013 ja 2014), suvioder (2015 ja 2016), põldhernes (2017), suviraps (2018), suvioder (2019) ja talinisu (2020).

Uurimistöös kasutatud mulla keemilis–füüsikalised näitajad määrati 2020 aasta septembris. Selleks võeti kõigilt katselappidelt mullaproovid kolmest sügavusest (0–10 cm, 10–20 cm, 20–30). Mullaproovidest määrati, pH (pH/EC–meetriga), Nüld, Cüld (CNS–element analüsaatoril (ELEMENTAR, Hanau, Germany), liikuva P, K, Ca, Mg, sisaldus Mehlich–III meetodil ja kationide neelamismahutavus Bühneri letriga [46–47]. Lisaks võeti samadest mullakihtidest proovid eripinna, lasuvustiheduse, üldpoorsuse määramiseks. Mulla eripinda määrati veeauru meetodil ja lasuvustihedust, üldpoorsus, mulla õhustatust ning omastatava ja omastamatu veehulka mullas S. De Cima, (2016) väitekirjas kirjeldatud meetodikate järgi [39, 42]. Biosöe keemiliste näitajate määramiseks kasutati mullaga samu meetodikaid. Erineva suurusega biosöe osakeste fraktsioonide osakaal määrati sõelumise ja kaalumise teel. Kõik laboratoorsed analüüsid toimusid Eesti Maaülikooli mullateaduse õppetooli laboris. Katse alguses võetud mullproovide analüüs toimus Põllumajandusuuringute Keskuse agrokeemia laboris.

Lisaks mulla keemilistele näitajatele määrati 2020 aasta sügisel katselappidel ka talinisu saak. Selleks kasutati katsekombaini Sampo. Lapilt koristatud teravili paki kotti, kuivatati ning seejärel kaaluti. Saadud kaalu põhjal arvutati hektarisaak.

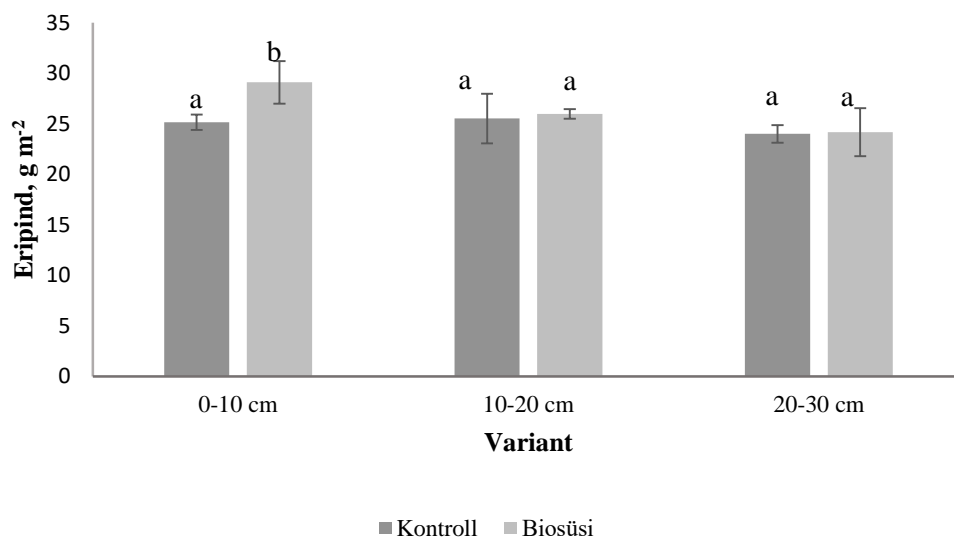
Statistiliseks andmetöötluseks kasutati programmi Excel ning selles olevat kahe valimi t–test`i. Variantide vahelise erinevuse usutavust hinnati 95% usaldusnivool.

5. TULEMUSED

5.1 Mulla füüsikalised näitajad

5.1.1 Eripind

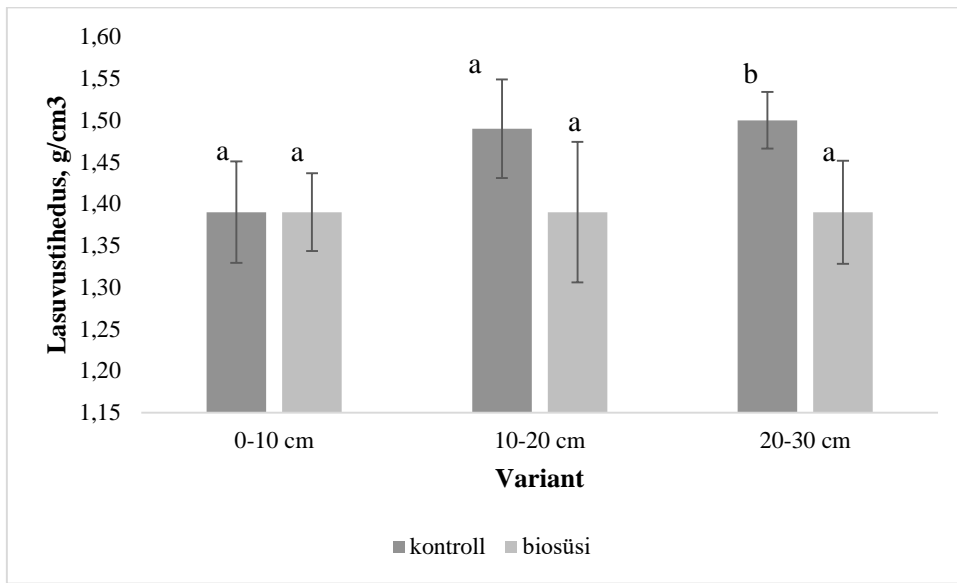
Katses oli keskmine mulla eripind kontrollvariandis sügavusel 0–10 cm 25,15 m²/g ning biosöega variandis 29,11 m²/g. Sügavusel 10–20 cm oli see näitaja kontrollvariandis 25,52 m²/g ning biosöega variandis 25,99 m²/g. 20–30 cm sügavuselt oli näitaja kontrollvariandis 24 m²/g ning biosöega variandis 24,17 m²/g. Mulla eripind kontroll ja biosöega variandis erines usutavalt ainult 0–10 cm kihis.



Joonis 2. Mulla eripind (m²/g) kontroll ja biosöega variandis, 0–10; 10–20; 20–30 cm sügavuses kihis. Vertikaaljooned tähistavad keskmist standardhälvet. Erinevad tähed tulpadel näitavad usutavat erinevust variantide vahel. (t–test, p < 0,05).

5.1.2 Lasuvustihedus

Keskmine lasuvustihedus oli kihis 0–10 cm nii kontroll- kui ka biosöega variandis 1,39 g/cm³. Kihis 10–20 cm oli see vastavalt 1,49 g/cm³ ja 1,39 g/cm³ ja kihis 20–30 cm 1,50 g/cm³ ning 1,39 g/cm³ (joonis 3). Biosöe mõju mulla lasuvustihedusele oli usutav ainult 20–30 cm kihis.



Joonis 3. Mulla lasuvustihedus (g/cm³) kontroll ja biosöega variandis, 0–10; 10–20; 20–30 cm sügavuses kihis. Vertikaaljooned tähistavad keskmist standardhälvet. Erinevad tähed tulpadel näitavad usutavat erinevust variantide vahel. (t-test, p < 0,05).

5.1.3 Katioonide neelamismahutavus

Keskmine katioonide neelamismahutavus oli mullakihtides järgmine: 0–10cm kontroll biosöega variant vastavalt 11 cmol/kg ja 11,05 cmol/kg; 10–20cm 10,17 cmol/kg ja 10,76 cmol/kg ja 20–30cm 9,35 cmol/kg ja 10,66 cmol/kg. Katioonide neelamismahutavus kontroll ja biosöega variandis ei erinenud usutavalt mitte üheski mullakihis.

5.1.4 Üldpoorsus

Keskmine üldpoorsus oli vastavalt kontroll ja biosöega variandis mullakihtides järgmine: 0–10 cm 46,94% ja 45,83%; 10–20 cm 43,25% ja 46,16%; 20–30cm 42,75% ja 46,60% . Biosöe mõju mulla üldpoorsusele ei olnud mitte üheski mullakihis statistiliselt usutav.

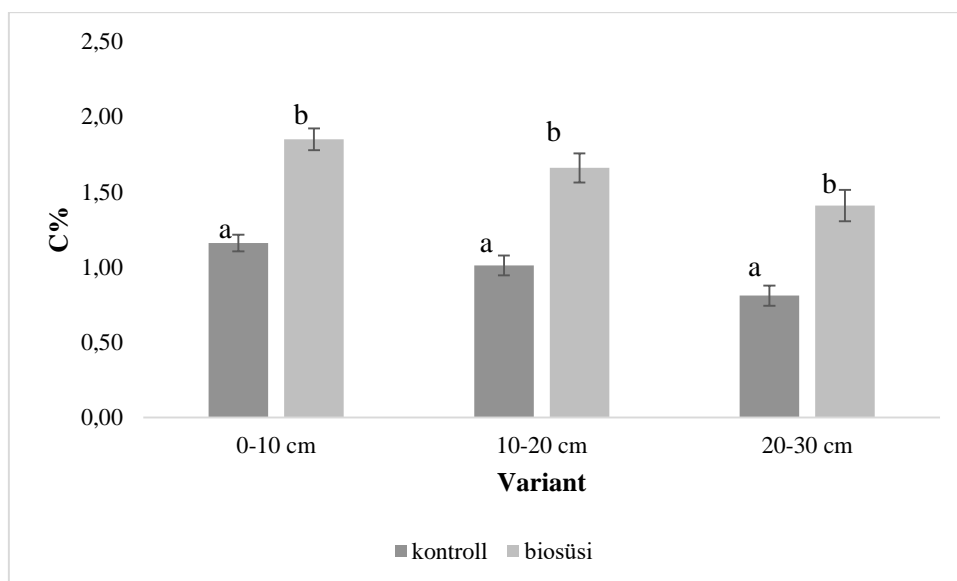
5.2 Mulla keemilised näitajad

5.2.1 Mulla happesus

Mulla happesus oli 0–10 cm mullakihis kontrollvariandis 5,39 ja biosöega variandis 5,38, 10–20cm kihis 5,72 ja 5,60 ning 20–30cm kihis 5,87 ja 5,99 . Mulla happesus kontroll ja biosöega variandis ei erinenud usutavalt mitte üheski mullakihis.

5.2.2 Süsinikusisaldus

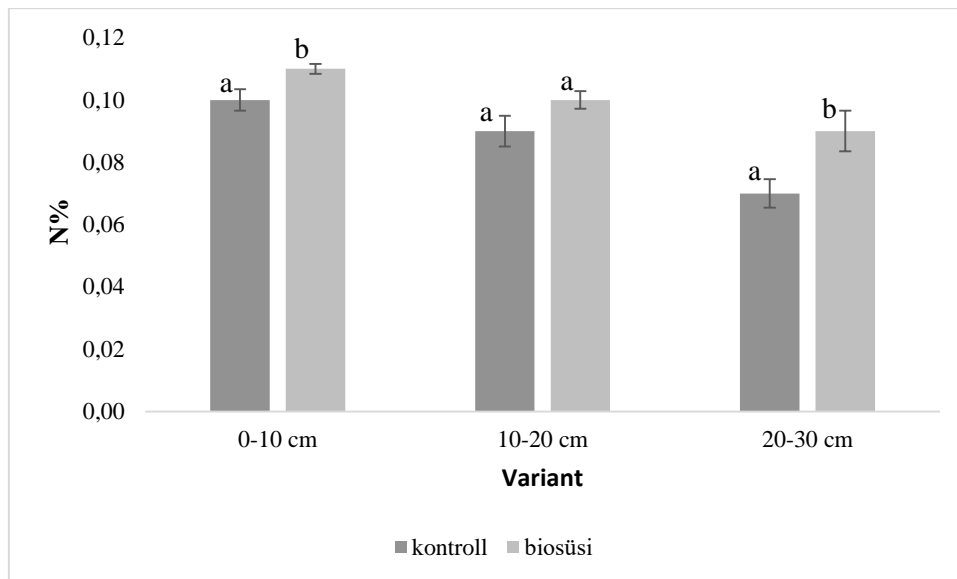
Süsiniku sisaldus oli 0–10cm kihis kontrollvariandis 1,16% ja biosöega variandis 1,85%. Kihis 10–20cm oli see 1,01% ja 1,66%. ning kihis 20–30cm 0,81% ja 1,41%. Biosöe mõju oli mulla süsinikusisaldusele statistiliselt usutav kõigis sügavustes.



Joonis 4. Mulla süsinikusisaldus (%) kontroll ja biosöega variandis , 0–10; 10–20; 20–30 cm sügavuses kihis. Vertikaaljooned tähistavad keskmist standardhälvet. Erinevad tähed tulpadel näitavad usutavat erinevust variantide vahel (t-test, $p < 0,05$).

5.2.3 Lämmastikuisaldus

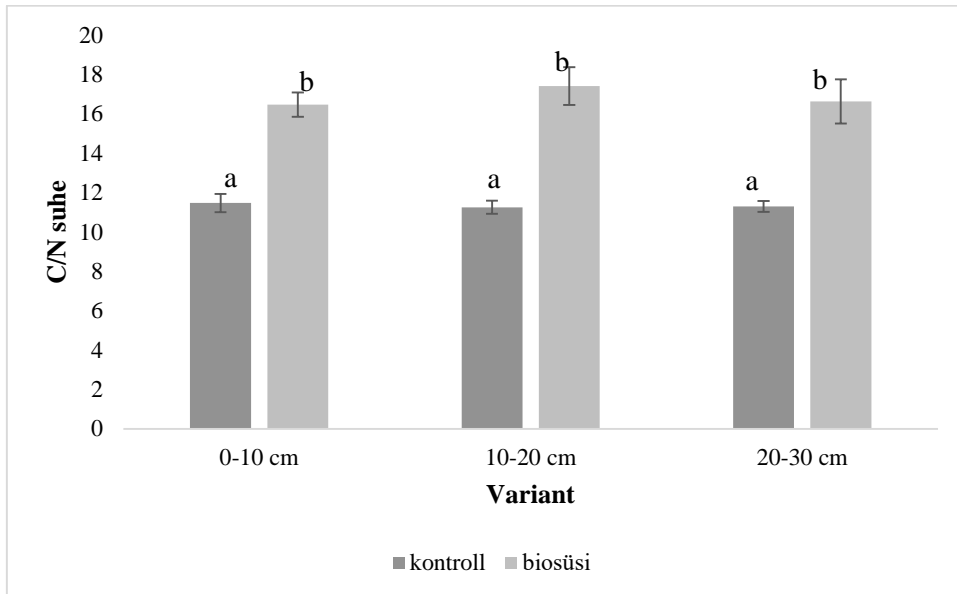
Lämmastikuisaldus oli kihis 0–10 cm kontrollvariandis 0,10% ja biosöega variandis 0,11%, kihis 10–20 cm 0,09% ja 0,10 % ning kihis 20–30 cm 0,07% ja 0,09%. Biosöe mõju mulla lämmastikuisaldusele oli usutav 0–10 cm ja 20–30 cm mullakihis.



Joonis 5. Lämmastikuisaldus (%) kontroll ja biosöega variandi mullas, 0–10; 10–20; 20–30 cm sügavuses kihis. Vertikaaljooned tähistavad keskmist standardhälvet. Erinevad tähed tulpadel näitavad usutavat erinevust variantide vahel (t-test, $p < 0,05$).

2.2.4 C/N suhe

Süsiniku ja lämmastiku suhe oli 0–10 cm kihis kontrollvariandis 11,47 ning biosöega variandis 16,47, kihis 10–20 cm 11,25 ja 17,41 ja kihis 20–30 cm 11,30 ja 16,63. Biosüsi suurendas mulla C/N suhet kõigis kolmes mullakihis ($p < 0,05$).



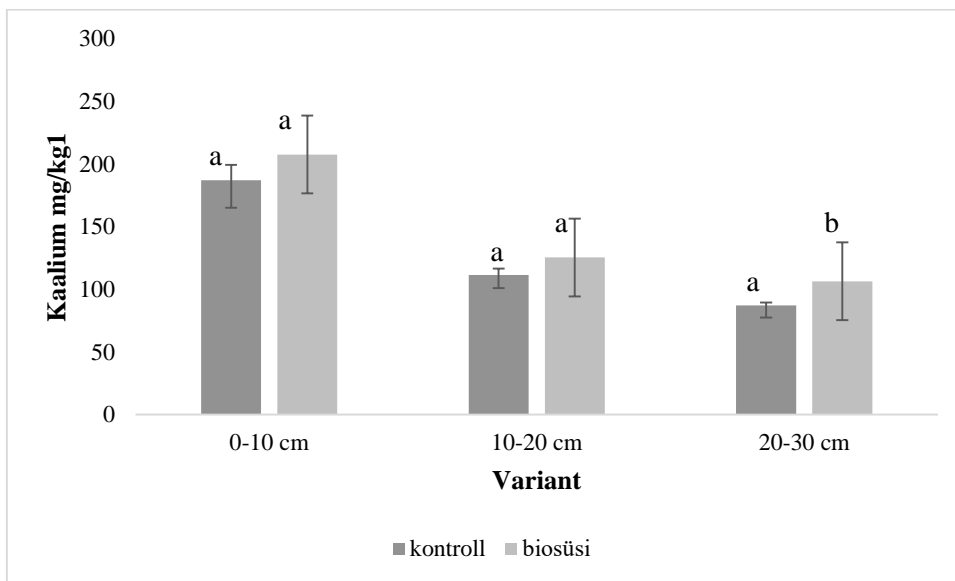
Joonis 6. C/N suhe kontroll ja biosöega variandi mullas, 0–10; 10–20; 20–30 cm sügavuses kihis. Vertikaaljooned tähistavad keskmist standardhälvet. Erinevad tähed tulpadel näitavad usutavat erinevust variantide vahel (t -test, $p < 0,05$).

5.2.5 Fosfor

Liikuva fosfori sisaldus oli mullakihis 0–10cm kontrollvariandis 192,53 mg/kg ning biosöega variandis 141,91 mg/kg. Kihis 10–20 cm oli see vastavalt 148,12 mg/kg ja 141,91 mg/kg ning kihis 20–30 cm 139,13 mg/kg ja 128,32 mg/kg. Biosöe lisamine mulda liikuva fosfori sisaldust ei mõjutanud ($p > 0,05$).

5.2.6 Kaalium

Liikuva kaaliumi sisaldus oli mullakihis 0–10 cm kontrollvariandis 187,24 mg/kg ning biosöega variandis 207,68 mg/kg. Kihtides 10–20 ja 20–30 cm olid need vastavalt 111,47 mg/kg ja 125,48 mg/kg ning 87,13 mg/kg ja 106,39 mg/kg. Biosöe mõju mulla liikuva kaaliumi sisaldusele oli usutav ainult kihis 20–30cm.



Joonis 7. Kaaliumisisaldus (mg/kg) kontroll ja biosöega variandi mullas, 0–10; 10–20; 20–30 cm sügavuses kihis. Vertikaaljooned tähistavad keskmist standardhälvet. Erinevad tähed tulpadel näitavad usutavat erinevust variantide vahel (t-test, $p < 0,05$).

5.2.7 Kaltsium

Liikuva kaltsiumi sisaldus oli mullakihis 0–10 cm kontrollvariandis 1010,87 mg/kg ning biosöega variandis 1035,19 mg/kg. Kihtides 10–20 cm ja 20–30 cm oli see näitaja vastavalt 1110,65 mg/kg ja 1134,63 mg/kg ning 1115,10 mg/kg ja 1136,34 mg/kg. Biosöe mõju ei olnud mulla liikuva kaltsiumi sisaldusele statistiliselt usutav.

5.2.8 Magneesium

Liikuva magneesiumi sisaldus oli mullakihis 0–10 cm kontroll ja biosöega variandis vastavalt 100,42 mg/kg ning 101,07 mg/kg. Kihis 10–20 cm oli see 90,65 mg/kg 90,80 mg/kg ning kihis 20–30 cm 88,66 mg/kg ja 101,56 mg/kg. Biosöe mõju mulla liikuva magneesiumi sisaldusele statistiliselt usutav ei olnud.

6. ARUTELU

Biosöel on positiivne mõju väga paljudele mullaomadustele. Maailmakuulsa Terra Preta puhul on teada, et tänu biosöele, on see püsinud viljakas juba üle 2000 aasta [66]. See on tingitud selle mulla suurest orgaanilise aine varust, mis toimib pikaajalise väetisena [66, 69]. Terra preta mulla viljakuse tagab biosüsi, mida on seal ühel hektaril ülemises 50 cm mullakihis umbes 50 tonni [66]. Sama palju biosütti viidi mulda ka selles katses.

Mulla füüsikalistest omadustest suurendab biosüsi mulla eripinda, üldpoorsust ja vähendab lasuvustihedust [12–13, 15]. Samuti on sellel positiivne mõju mulla struktuurile ja veehoiuvõimele [15]. Käesolevas katses oli biosöel usutav mõju neist ainult lasuvustihedusele, mis biosöega variandis oli 20–30 cm kihis usutavalt väiksem võrreldes sama mullakihiiga kontrollvariandis. Kuus ja neli aastat tagasi samas katses tehtud mõõtmised näitasid, et biosüsi vähendas usutavalt lasuvustihedust 10–20 cm kihis [108–109]. Ka nüüd oli lasuvustihedus selles kihis 6,7% väiksem kui kontrollvariandis, kuid see erinevus ei olnud enam statistiliselt usutav. Varasemad uuringud näitasid veel, et biosüsi oli esimestel aastatel mullaga halvasti segunenud ja selle paiknemist mõjutas mullaharimine. Kõige rohkem avaldas mõju kündmine, mis viis ühel aastal biosöerikka mullakihi sügavale ja tõi järgmisel aastal pinnale tagasi. Käesolev uuring näitas, et kümme aastat pärast biosöe mulda viimist oli biosöega variandis lasuvustihedus kõigis kolmes (0–10, 10–20 ja 20–30 cm) sügavuses sama suur, mis tähendab, et viimase nelja aastaga on biosöe sisaldus aktiivselt haritavas mullakihis ja ka selle all ühtlustunud. Seejuures väärrib tähelepanu, et kui kaks aastat pärast biosöe mulda viimist mõjutas biosüsi lasuvustihedust ainult kahes ülemises kihis, siis nüüd oli mõju usutav ka 20–30 cm kihis, mida aktiivselt ei harita. Kuidas biosüsi nii sügavale sai, ei ole teada. On võimalik, et mõnel aastal hariti mulda tavapärasest sügavamalt. Samuti võisid biosöe osakesed sinna leostuda. Kahkja mulla iseärasuseks on ajutine liigniiskus. Kevadel ja sügisel on nende profiili keskosas ülavesi, mis põhjustab saviosakeste vertikaalset migratsiooni [22]. Võimalik, et sarnaselt saviosakestega liikusid koos veega sügavamale ka peened biosöe osakesed. Biosöe vertikaalsele liikumisele võisid aidata kaasa ka vihmaussid. Süsiniku sisaldus on 20–30 cm kihis väiksem kui kahes ülemises, mis osutab sellele, et koguliselt on biosütti seal vähem kui ülemistes kihtides. Sellele vaatamata on lasuvustihedus seal sama suur kui 0–10 cm ja 10–20

cm kihis, mis lubab oletada, et lisaks biosöele on veel tegureid, mis lasuvustihedust seal mõjutab.

Biosöe mõju mulla lasuvustihedusele seletatakse biosöe mullast väiksema lasuvustihedusega. Kerged biosöe osakesed segunevad mullaosakestega, mille tulemusena mulla lasuvustihedus väheneb [110]. Mida suurem on biosöe norm, seda rohkem lasuvustihedus väheneb, kuid normi kõrval omab tähtsust ka biosöe osakese suurus [15]. Głęb et al. (2016) uuring näitas, et kui biosöe osakese läbimõõt suurenes 0,5 millimeetrilt 2 millimeetrile, siis sama normi andmisel vähendas suuremate osakestega biosüsi lasuvustihedust rohkem [111]. Väga väikesed osakesed võivad jääda kinni mulla pooridesse, mille tulemusena lasuvustihedus hoopis suureneb [99]. Sellest võib järeldada, et mulla pooride läbimõõt on üks kriteerium, mille põhjal otsustada, kui jämedat sütt mulda viia. Biosüsi on habras materjal ja mureneb mullas kergesti, mistõttu ei saa ka õige osakese suurusega biosütti kasutades pooride ummistumist täiesti vältida [112]. Käesolevas katses kasutatud biosöe osakeste suurus varieerus väga suurtes piirides, mistõttu võis ka siin pooride ummistumist esineda, kuid otseseid tõendeid selle kohta ei ole. Võib-olla just seetõttu, et suuremate osakeste toel lasuvustihedus vähenes ja väiksemate mõjul suurenes, oli kokkuvõttes ühele hektarile antud 50 tonni biosöe mõju mulla lasuvustihedusele väike. Sarnaselt selle katsega leidsid ka Pratiwi ja Shinogi (2016), et biosöe normil 50 t/ha (2% mulla kaalust) ei olnud mulla lasuvustihedusele usutavat mõju, millest nad järeldasid, et biosöe mõju võib olla mulla põhine [114]. Biosöe mõju mulla lasuvustihedusele on seda suurem, mida rohkem erineb tema lasuvustihedus mulla omast [15]. Muldadele, mille lasuvustihedus juba on väike, biosüsi mõju ei avalda [113].

Mulla lasuvustihedus on tihedalt seotud mulla poorsusega. Mida rohkem on mullas poore, seda väiksem on lasuvustihedus. Varasemates katsetes on biosüsi suurendanud mulla poorsust 2 kuni 41% [15]. Selles katses biosöel mulla poorsusele usutavat mõju ei olnud, kuid esines sarnane tendents lasuvustihedusega, et sügavuse kasvades erinevus kontroll ja biosöega variandi poorsuses suurenes. Kui kahes alumises kihis oli poorsus suurem biosöega variandis, siis kõige ülemises kihis oli olukord vastupidine. Seal oli poorsus veidi suurem kontrollvariandis. Mulla poorsust mõjutab biosöe poorsus ja ka selle osakeste suurus [99]. Samuti pooride ühenduvus ja mehaaniline tugevus [99], kuid ka agregaatide hulk mullas ja lasuvustihedus [15]. Käesolev katse toimus liivsavimullal, mille kapillaarne poorsus juba on suur ja see võib olla üks põhjustest, miks oli biosöe mõju seal väike. Biosöe mulla poorsust suurendavat mõju on märgitud kõige rohkem jämedateralisetel liivmuldadel [112]. Selles katses võis biosöe mõju mulla poorsusele vähendada ka pooride ummistumine biosöega, seda eriti kõige ülemises

mullakihis. Sellele võimalusele osutab C sisaldus, mis oli biosöega variandis ülemises mullakihis kõige suurem, kuid poorsus oli kontrollvariandiga võrreldes väiksem. See seletaks ka seda, miks oli biosöe mõju mulla lasuvustihedusele selles kihis madal.

Lisaks lasuvustihedusele, mõjutas biosüsi mulla füüsikalistest näitajatest usutavalt veel mulla eripinda kõige ülemises kihis. Biosöe mõju mulla eripinnale oli usutav ka esimese katseaasta sügisel, kuid kahel järgmisel mõõtmiskorral see erinevus usutav ei olnud [108–109]. Biosöe mõju mulla eripinnale sõltub tema enda eripinna suurusel, erinevusel, mis on biosöe ja mulla eripinna vahel ning antavast normist [114]. Käesolevas katses kasutatud biosöe eripind oli mulla eripinnast ca 6 korda suurem. Mullas võib biosöe eripind murenemise tõttu suurenda, mistõttu biosöe mõju mulla eripinnale ajas kasvab [115]. Seda näitasid varasemad mõõtmised ka käesolevas katses, kuid 2020 aasta sügisel tehtud uuringust selgus, et viimase nelja aastaga mulla eripind võrreldes nelja aasta tagusega muutunud ei ole [108].

Biosöel on oluline mõju ka mulla keemilistele omadustele nagu happesus, katioonide neelamismahutavus, toiteelementide sisaldus [12, 14, 63]. Käesolevast uuringust selgus, et kümme aastat pärast katse rajamist erines kontroll ja biosöega variandi muld peamiselt ainult süsinikusisalduse ja C/N suhte poolest, mis olid biosöega variandis mõlemad suuremad. Sarnase tulemuse andis ka Belgias läbiviidud uuring, kus 2 aastat pärast biosöe normiga 20 t/ha mulda viimist, erines biosöega variandi muld kontrollvariandi omast ainult C sisalduse ja C/N suhte poolest [49]. See tulemus toetab seisukohta, et biosöega saab eemaldada aineriingest süsinikku ja seda mullas pikaajaliselt deponeerida, millel võib olla kliimasoojenemist leevendav mõju [59, 116–117].

Arvukates töödes [Glaser *et al.* 2001; Cha *et al.* 2016 jne] märgitud biosöe mulla happesust vähendavat mõju esines selles katses ainult esimesel aastal, mis oli ilmselt seotud biosöe pinnalt mulda vabanenud aluseliste tuhaosakestega ja eelkõige selles sisaldunud aluseliste oksiididega [62, 108, 118]. Aluseliste oksiidide tähtsust mulla happesuse vähendamisel näitas Yuan ja Xu uurimistööst [85]. Edaspidi erinevus kontroll- ja biosöega variandi mulla pH-s vähenes ja kümme aastat pärast biosöe mulda viimist oli see muutunud olematuks. Laird *et al.* (2015) viis katse läbi neutraalsel mullal ning ka seal oli biosöel mulla pH-le vaid minimaalne mõju [115]. Belgias toimunud uuring näitas, et isegi siis kui biosöe pH on mulla omast oluliselt suurem on selle mõju mulla pH-le väike, sest see sõltub rohkem biosöe leelisusest kui pH-st [49, 72]. Sarnaselt selle katsega on ka teised uuringud näidanud, et biosöe mõju mulla pH-le aja jooksul väheneb. Kui ruttu muld uuesti hapestub oleneb mulla bufferdusvõimest [79]. Erinevalt traditsioonilistest lubiainetest suurendab biosüsi mulla katioonide neelamismahutavust ja koos

sellega mulla bufferdusvõimet, kuid see juhtub ainult väga väikese kationide neelamismahutavusega muldadel [91, 105]. Käesolevas katses mulla kationide neelamismahutavus biosöe mulda viimise järel ei muutunud, mis eeltoodule toetudes, võib olla põhjuseks, miks biosöe mõju mulla happesusele nii kiiresti vähenes. Samas ei ole selge, kas ainult mulla suure bufferdusvõimega saab seletada, miks on Terra Preta pH püsinud kõrge üle 2000 aasta [118].

Biosöe puhul märgitakse sageli selle positiivset mõju mulla toiteelementide sisaldusele [106–107]. 2020 aasta sügisel läbiviidud uuring näitas, et nelja tähtsama makroelemendi sisaldus kontroll ja biosöega variandi mullas mõne erandiga ei erinenud. Varasematest mõõtmistest on teada, et biosüsi suurendas mulla P ja K sisaldust vahetult pärast laotamist, kuid edaspidi on see olnud kontroll ja biosöega variandis sarnane [108–109].

Biosöel ei olnud 2020 aasta sügisel usutavat mõju talinisu saagile. Sama näitasid ka varasemad saagi määramised, välja arvatud esimene aasta, kui biosöega variandis oli saak kontrollvariandi omast usutavalt väiksem [109]. Biosöel on saaki suurendav mõju eelkõige troopilises subtroopilises kliimavöötmes, kus on väga hapud ja väikese kationide neelamismahutavusega mullad [7]. Biosöe positiivset mõju seostatakse seal mulla happesuse vähendamise ja kationide neelamismahutavuse ning ka mulla veehoiuvõime suurendamisega [7]. Parasvöötmes on biosöe mõju saagile olnud enamasti neutraalne, sest muldade viljakus on siin suurem [37]. Seda demonstreeris ka see katse, kus pärast kümme katseaastat erines kontroll ja biosöega variandi muld peamiselt ainult süsiniku sisalduse poolest.

KOKKUVÕTE

Töö eesmärgiks oli uurida biosöe mõju kahkja mulla füüsikalistele ja keemilistele omadustele ning talinisu saagile. Selleks toimusid kümme aastat pärast biosöe mulda viimist katsealal mõõtmised, mille käigus analüüsiti mulla lasuvustihedust, üldpoorsust, eripinda, kationide neelamismahutavust, pH-d, N, C, P, K, Ca ja Mg sisaldust ning talinisu saaki kontroll ja biosöega lappidel kolmest sügavusest neljas korduses.

Uurimistulemusena selgus, et mulla füüsikalistest näitajatest erines biosöega variandi muld kontrollvariandi omast ainult lasuvustiheduse ja eripinna poolest. Mulla lasuvustihedus oli biosöega lappidel 20–30 cm mullakihis usutavalt väiksem ja eripind 0–20 cm kihis usutavalt suurem.

Mulla keemilistest näitajatest oli biosöega variandis suurem mulla C sisaldus ja C/N suhe kõigis kolmes, N sisaldus 0–10 cm ja 20–30 cm ning liikuva K sisaldus 20–30 cm mullakihis. Teised keemilised näitajad olid kontrollvariandiga sarnased.

Talinisu saak kontroll ja biosöega variandis ei erinenud pärast kümnendat aastat biosöe mulda viimisest.

Uurimistööst selgus, et biosöe mõju on mulla omadustele kümme aastat pärast mulda viimist marginaalne, mis on vastuolus töö hüpoteesiga.

Uurimistööst järeldub, et lehtpuusegust toodetud biosöega saab küll olulisel määral süsiniku sisaldust kahkjal mullal tõsta, ning mingil määral lasuvustihedust vähendada, kuid peamistele mulla füüsikalise- ja keemilistele omadustele biosüsi kahkjal mullal pikemas perspektiivis mõju ei avalda.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] **Lehmann, J., Pereira da Silva, J., Steiner, C. et al.** (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. –*Plant and Soil*. Vol. 249, pp. 343–357.
- [2] **Steiner, C., Teixeira, W.G., Lehmann, J. et al.** (2007). Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. –*Plant Soil*. Vol. 291, pp. 275–290.
- [3] **Wijayanta, A. T., Alam, M. S., Nakaso, K., Fukai, J., Kunitomo, K., Shimizu, M.** (2014). Combustibility of biochar injected into the raceway of a blast furnace. –*Fuel Process Technol.* Vol. 117, pp. 53–59.
- [4] **Sanjai, J. P., Keith, W. G., Andrew, J. M., Fungai, N. D. M., Francisco, J. C.** (2012). Chapter one– soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy. –*Advances in Agronomy*. Vol. 126, pp. 1–148.
- [5] **Kolb, S. E., Fermanich, K. J., Dornbush, M. E.** (2009). Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils. –*Soil Science Society of America Journal*. Vol. 73, pp. 1173–1181.
- [6] **Singh, B., P., Hatton, B., J., Singh, B., Cowie, A., L., Kathuria, A.** (2010). Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. –*Journal of Environmental Quality*. Vol. 39, pp. 1224–1235.
- [7] **Jeffery, S., Verheijen, F., G., A., van der Velde, M., Bastos, A. C.** (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. –*Agriculture, Ecosystems and Environment*. Vol. 144, pp. 175–187.
- [8] **Zimmermann, M., Bird, M., I., Wurster, C., Saiz, G., Goodrick, I., Barta, J., Capek, P., Santruckova, H., Smernik, R.** (2012). Rapid degradation of pyrogenic carbon. –*Global Change Biology*. Vol. 18, pp. 3306–3316.
- [9] **Brodowski, S., John, B., Flessa, H., Amelung, W.** (2006). Aggregate occluded black carbon in soil. –*European Journal of Soil Science*. Vol. 57, pp. 539–546.
- [10] **Clough, T., J., Condon, L., M.** (2010). Biochar and the nitrogen cycle: introduction. –*Journal of Environmental Quality*. Vol. 39, pp. 1218–1223.
- [11] **Jones D L, Edwards–Jones G, Murphy D V.** (2011). Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. –*Soil Biology and Biochemistry*. Vol. 43, pp. 804–813.

- [12] **Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., B, O'Neill, JO, Skjemstad, Thies, J., Luizão, F., Petersen, J., Neves, E.** (2006). Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. –*Soil Science Society of America Journal*. Vol. 70, pp. 1719–1730.
- [13] **Van Zwieten, L., Singh, Bhupinder Pal., Joseph, S., Kimber, Steve., Cowie, Annette., Chan, K. Yin.** (2009). Biochar and emission of non-CO₂ greenhouse gases from soil. –*Biochar for environmental management science and technology*. Pp. 227–249.
- [14] **Martinsen, V., Alling, V., Nurida, N.L., Mulder, J., Hale, S.E., Ritz, C.** (2015). pH effects of the addition of three biochars to acidic Indonesian mineral soils. –*Soil Science and Plant Nutrition*. Vol. 61, pp. 821–834.
- [15] **Canqui H.B.** Biochar and Soil Physical Properties Review & Analysis–Soil Physics & Hydrology. (2017). Univ. of Nebraska–Lincoln [www] <https://acsess.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.2136/sssaj2017.01.0017> (12.11.2020).
- [16] **Lehmann, J., Pereira da Silva, J., Steiner, C.** (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. –*Plant and Soil*. Vol. 249, pp. 343–357.
- [17] **Lehmann J., Joseph S.** (2015). Biochar for environmental management: an introduction. Biochar for environmental management. Biochar for environmental management. –*Science and technology*. Pp. 1–13.
- [18] **Meyer, S., Glaser, B., Quicker, P.** (2011). Technical, economical, and climate–related aspects of biochar production technologies: a literature review. –*Environmental Science & Technology*. Vol. 45, pp. 9473–9483.
- [19] **Weber, K., Quicker, P.** (2018) Properties of biochar. –*Fuel*. Vol. 217, pp. 240–261.
- [20] **Kõlli, L., Tõnutare, T., Kõlli, T.** (2018). Ülevaade: Kahkjad ehk näivleetunud mullad Eestimaa muldkattes. –*Agraarteadus*. Vol. 29, pp. 95–105.
- [21] **Glaser, B.** (2007). Prehistorically modified soils of central Amazonia: A model for sustainable agriculture in the twenty–first century. –*Philosophical Transactions of The Royal Society B Biological Sciences*. Vol. 362, pp. 187–196.
- [22] **Astover, A., Leedu, E.** (2018). Näivleetunud muld. –Aasta muld. Pp 1–2 [www] [https://www.pikk.ee/upload/files/Aasta_muld_2018_voldik_veeb\(1\).pdf?fbclid=IwAR0ioHjse_fjek1-E6E-DjvxhIMxsXAoovEGtwQ58EBxJPyintXnH1ukCNk](https://www.pikk.ee/upload/files/Aasta_muld_2018_voldik_veeb(1).pdf?fbclid=IwAR0ioHjse_fjek1-E6E-DjvxhIMxsXAoovEGtwQ58EBxJPyintXnH1ukCNk) (13.11.2020)
- [23] **Lone, A.H., Najar G.R., Ganie M.A., Soft J.A., Ali, T.** (2015). Biochar for Sustainable soil Health: A Review of Prospects and Concerns. –*Pedosphere*. Vol. 25, pp. 639–653.
- [24] **Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G.** (2001). The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. –*Naturwissenschaften*. Vol. 88, pp. 37–41.
- [25] **Chen, W.F., Zhang W.M., Meng, J.** (2013). Advances and prospects in research of biochar utilization in agriculture. –*Scientia Agricultura Sinica*. Vol 46, pp. 3324–3333.

- [26] **Zwieten, L.V., Kimber, S., Morris, S., Chan K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A.** (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. –*Plant Soil*. Vol. 327, pp 235–246.
- [27] **Steiner, C., Glaser, B., Teixeira, W.G, Lehmann, J., Blum, W.E.H, Zech, W.** (2008). Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. –*Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. Vol. 171, pp. 893–899.
- [28] **Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W.** (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. –*Biology and Fertility of Soils*. Vol. 35. pp. 219–230.
- [29] **Benjamin, M.C.F., Stefano, M.L.M., Monica, G., Mark, S., Johnson, S.W.** (2019). Lyon Improving agricultural water use efficiency with biochar— a synthesis of biochar effects on water storage and fluxes across scales. –*Science of the Total Environment*. Vol. 657, pp. 853–862.
- [30] **Novak, J.M., Busscher, W.J., Laird, D.L.** (2009). Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. –*Soil Science*. Vol. 74, pp. 105–112.
- [31] **Masulili, A., Utomo, W.H., Syechfani, M.S.** (2010). Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil 1. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in west Kalimantan, Indonesia. – *Journal of Agricultural Science*. Vol. 2, pp. 39–47.
- [32] **Muhammad, S., Lukas, V.Z., Saqib, B., Aneela, Y., Avelino, N., Muhammad, A.C., Kashif, A.K., Umeed, A., Muhammad, S.R., Mirza, A.M., Ronggui, H.** (2018). A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution. – *Journal of Environmental Management*. Vol. 228, pp. 429–440.
- [33] **Saifullah Saad, D., Asif, N., Zed, R., Ravi, N.** (2018). Biochar application for the remediation of salt-affected soils: challenges and opportunities. –*Science of the Total Environment*. Vol. 625, pp. 320–335.
- [34] **Beluri, K., Pullagurala, V.L.R., Bojeong, K., Sang, S.L., Sudhir, K.P., Ki-Hyun, K.** (2018). Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: a review. –*Journal of Environmental Management*. Vol. 227, pp. 146–154.
- [35] **Schnell, R.W., D. M. Vietor, D.M., Provin T.L., Munster, C.L., Capareda, S.** (2012). “Capacity of Biochar Application to Maintain Energy Crop Productivity: Soil Chemistry, Sorghum Growth, and Runoff Water Quality Effects.” –*Journal of Environmental Quality*. Vol. 41, pp. 1044–1051.
- [36] **Lentz, R. D., Ippolito, J.A.** (2012). “Biochar and Manure Affect Calcareous Soil and Corn Silage Nutrient Concentrations and Uptake.” –*Journal of Environmental Quality*. Vol. 41, pp. 1033–1043.
- [37] **Jeffery, S., Abalos, D., Prodana, M., Bastos, A. C., Groenigen J. W., Bruce A., Hungate B. A., Verheijen F.** (2017). Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. –*Environmental Research Letters*. Vol 12, pp 5.
- [38] **Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., Bol, R.** (2009). Biochar, climate change and soil: A

review to guide future research. –*CSIRO Land and Water Science Report*. pp. 65.

- [39] **Cima, S.** (2016). Vahekultuuride ja väetamise mõju mulla omadustele külvikorrakatses – filosoofiadoktori väitekirj. EMÜ, Põllumajanduse ja keskkonnainstituut. 144 lk.
- [40] **Factura, H., Bettendorf, T., Buzie, C., Pieplow, H., Reckin, J., Otterpohl, R.** (2010). Terra Preta sanitation: Re-discovered from an ancient Amazonian civilization—Integrating sanitation, bio-waste management and agriculture. – *Water Science and Technology*. Vol. 61, pp. 2673–2679.
- [41] **Shackley, S.J., Carter, S., Sims, K., Sohi, S.** (2011). Expert Perceptions of the Role of Biochar as a Carbon Abatement Option with Ancillary, Agronomic and Soil-related Benefits. –*Energy and Environment*. Vol. 22, pp. 21.
- [42] **Klute, A.** (1986). *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, 2nd edn. –*Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI*.
- [43] **USBI.** (2020) Biochar then & now. [https://biochar-us.org/biochar-then-now?fbclid=IwAR0jAVVyaxRY6fVZAu5cLZKK_fBlh9CU0QwPiAjuLlig2NAzFpe94jI3eH8] (15.11.2020)
- [44] **Wane, E.** (2012). Conquistadors, cannibals and climate change A brief history of biochar. –*Pro Natura International*. Pp. 1–15 .
- [45] **Yuan, JH., Xu, R.K., Zhang, H.** (2011). The forms of alkalis in the abiochar produced from crop residues at different temperature. –*Bioresource Technology*. Vol. 102, pp. 3488–3497.
- [46] **Chapman, H.D.** (1965). Cation exchange capacity. In: *Methods of Soil Analysis Part 2* (ed. C.A. Black). –*American Society of Agronomy, Madison, WI*. Pp. 891–90.
- [47] **Jash, K.** (1992). *Handbook on Reference Methods for Soil Analysis*. –*Soil and Plant Analysis Council, Inc*. Pp 202.
- [48] **Biederman, L., Harpole.** (2012). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis. –*GCB Bioenergy*. Vol. 5, pp. 202–214.
- [49] **Nelissen, V., Ruyschaert, G., Manka'Abusi, D., D'Hose, T., De Beuf, K., Al-Barri, B., Cornelis, W., Boeckx, P.** (2015) Impact of a woody biochar on properties of a sandy loam soil and spring barley during a two-year field experiment. –*European Journal of Agronomy*. Vol. 62, pp. 65–78.
- [50] **Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P.** (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. –*Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 55, pp. 467–481.
- [51] **Rauber, D., Dier, T.K.F., Volmer, D.A, Hempelmann, R.** (2018). Electrochemical lignin degradation in ionic liquids on ternary mixed metal electrodes. – *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Vol. 232, pp. 189–208.
- [52] **Liu, X.Y., Qu, J.J., Li, L.Q., Zhang, A.F., Zheng, J.F., Zheng, J.W., Pan, G.X.** (2012). Can biochar amendment be an ecological engineering technology to depress N₂O emission in rice

- paddies? A cross site field experiment from South China. –*Ecological Engineering*. Vol. 42, pp. 168–173.
- [53] **Khan, S., Chao, C., Waqas, M., Peter, H., Arp, H., Zhu, Y.G.** (2013) Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L.) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. –*Environmental Science & Technology*. Vol. 47, pp. 8624–8632.
- [54] **Kookana, R.S., Sarmah, A.K., Van Zwieten, L., Krull, E., Singh, B.** (2011). Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. –*Advances in Agronomy*. Vol. 112, pp. 103–143.
- [55] **Jeffery, S., Abalos, D., Prodana, M., Bastos, A., Van Groenigen, J.W., Hungate, B., Verheijen, F.** (2017). Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. –*Environmental Research Letters*. Vol. 12, pp. 5.
- [56] **Chia, C.H., Downie A., Munroe, P.** (2015). Characteristics of biochar: physical and structural properties. –*Biochar Environ Manage*. pp. 89–109.
- [57] **Lua, A.C., Yang, T., Guo. J.** (2004). Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio nutshells. –*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 72, pp. 279 – 287.
- [58] **Lehmann, J., Gaunt, J. & Rondon, M.** (2006). Biochar Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. –*Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. Vol 11, pp 403–427.
- [59] **Lehmann J.** (2007). A handful of carbon. –*Nature*. Vol 447, pp 143–144.
- [60] **Schmidt, H.P.** (2014). Terra Preta – model of a cultural technique, the Biochar Journal 2014, Arbaz, Switzerland. ISSN 2297–1114 www.biochar-journal.org/en/ct/4
- [61] **Sacred Earth.** (2018). *History*. [www] <https://sacredearthland.co.uk/sacred-earth-biochar-project/history/?fbclid=IwAR0MW8jTreGXSRtYeH5UAXWdgWMyI-16LV0M9B90V5hoL7Tcxq2zlvaZ-dI> (05.12.2020)
- [62] **Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C., Park, Y.K.** (2016). *Production and utilization of biochar: A review*. –*Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol 40, pp 1–15.
- [63] **Chen, W., Meng, J., Han, X.** (2019). Past, present, and future of biochar. –*Biochar 1*. Pp 75–87.
- [64] **Glaser B., Guggenberger G., Zech W., Ruivo M. L.** (2003). Soil organic matter stability in Amazonian dark earths, In: Amazonian dark earths: Origin properties, management. –*Kluwer Academic Publishers*. Vol 8, Pp 141–158.
- [65] **McBeath A.V., Smernik R. J., Krull E., Lehmann J.** (2014). The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid–state ¹³C NMR study. –*Biomass and Bioenergy*. Vol 60, pp 121–129.
- [66] **Glaser B, Balashov E, Haumaier L. Guggenberger G, Zech W.** (2000). *Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region*. –*Geochem*. Vol 31, pp 669–678.

- [67] **Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., Lehmann, J.** (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. –*Bioresource Technology*. Vol 114, pp 644–653.
- [68] **Zhang, J., Zhang, J., Wang, M., Wu, S., Wang, H., Niazi, N.K., Man, Y.B., Christie, P., Shan, S., Wong, M.H.** (2019). Effect of tobacco stem-derived biochar on soil metal immobilization and the cultivation of tobacco plant. –*Soils Sediments*. Vol 12, pp 152–154.
- [69] **Glaser, B., Birk, J.** (2012). State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Indio). –*Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol 82, pp 39–51.
- [70] **Glaser, B.** (2007). Prehistorically modified soils of central Amazonia: A model for sustainable agriculture in the twenty-first century. –*Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*. Vol 362, pp 187–96.
- [71] **Steiner, C., Teixeira, W., Woods, William Z.W.** (2008). Indigenous Knowledge About Terra Preta Formation. –*Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*. pp 143–204.
- [72] **Yuan, J.H., Xu, R.K., Qian, W., Wang, R.H.** (2011). Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars. –*Journal of Soils and Sediments*. Vol 11, pp 741–750.
- [73] **Mukherjee, A., Zimmerman, A.R.** (2012). Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar-soil mixtures. –*Geoderma*. Vol 193–194, pp 122–130.
- [74] **Mukherjee, A.; Zimmerman, A.R.; Harris, W.G.** (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. –*Geoderma*. Vol 163, pp 247–255.
- [75] **Zimmerman, A.R.** (2010). Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar). –*Environmental Science & Technology*. Vol 44, pp 1295–1301.
- [76] **Zimmerman, A., Gao, B.** (2013). The Stability of Biochar in the Environment. –*Biochar and Soil Biota*. Pp 1–40.
- [77] **Aller, F.** (2016) .Biochar properties: Transport, fate and impact. –*Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol 46, pp 1183–1296.
- [78] **Alus, K., Koziel, J., Opaliński, S.** (2019). A Review of Biochar Properties and Their Utilization in Crop Agriculture and Livestock Production. –*Applied Sciences*. Vol 9, pp 3494.
- [79] **Cornelissen, G., Nurida, N.L., Hale, S.E., Martinsen, V., Silvani, L., Mulder, J.** (2018). Fading positive effect of biochar on crop yield and soil acidity during five growth seasons in an Indonesian Ultisol. –*Science of the Total Environment*. Vol 634, pp 561–568.
- [80] **Vassilev S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassilev C.G.** (2010). Vassileva An overview of the chemical composition of biomass Fuel, 89. –*Fuel*. Vol 89, pp 913-933.
- [81] **Mahdi, Z., Hanandeh, A.E., Yu, Q.** (2017) Influence of Pyrolysis Conditions on Surface Characteristics and Methylene Blue Adsorption of Biochar Derived from Date Seed Biomass. –*Waste Biomass Valor*. Vol 8, pp 2061–2073.

- [82] **Kim, K.H., Kim, J.Y., Choi, T.S., Choi, J.W.** (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). – *Bioresource Technology*. Vol 118, pp 158–162.
- [83] **Oh, T.K., Shinogi, Y., Lee, S.J., Choi, B.** (2014). *Utilization of biochar impregnated with anaerobically digested slurry as slow-release fertilizer.* – *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. Vol 177, pp 97–103.
- [84] **Xie, T., Reddy, K.R., Wang, C., Yargicoglu, E., Spokas, K.** (2014). Characteristics and Applications of Biochar for Environmental Remediation: A Review. – *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Vol 45, pp 939–969.
- [85] **Yuan Jin–Hua, Xu Ren–Kou** (2012) Effects of biochars generated from crop residues on chemical properties of acid soils from tropical and subtropical China. – *Soil Research*. Vol. 50, pp. 570–578.
- [86] **Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C.** (2010). An overview of the chemical composition of biomass. – *Fuel*. Vol 89, pp 913–933.
- [87] **Suliman, W., Harsh, J.B., Abulail, N.I., Fortuna, A., Dallmeyer, I., Garciaperez, M.** (2016) Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. – *Biomass Bioenergy*. Vol 84, pp 37–48.
- [88] **Lee, J.W., Kidder, M., Evans, B.R.** (2010). Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. – *Environmental Science & Technology*. Vol 44, pp 7970–7974.
- [89] **Clough T J, Condrón L M.** (2010) Biochar and the nitrogen cycle: introduction. – *Journal of Environmental Quality*. 39:1218–1223
- [90] **Atkinsonc, J., Fitzgerald, J.D., Hipps, N.A.** (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. – *Plant Soil*. Vol 337, pp 1–18.
- [91] **Xu, R.K., Zhao, A.Z., Yuan, J.H., Jiang, J.** (2012). pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. – *Journal of Soils and Sediments*. Vol 12, pp 494–502.
- [92] **Chen, B.L., Chen, Z.M., Lv, S.F.** (2011) A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. – *Biores Technol*. Vol 102, pp 716–723.
- [93] **EBC.** (2012). European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. European Biochar Foundation (EBC). [www] <http://European-biochar.org>
- [94] **Shinogia, Y., Kanri, Y.** (2003). Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products. – *Bioresource Technology*. Vol 90, pp 241–247.
- [95] **Moreno–Castilla, C.** (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. – *Carbon*. Vol 42, pp 83–94.
- [96] **Kinney, T.J., Masiello, C.A., Dugan, B., Hockaday, W.C., Dean, M.R., Zygourakis, K., Barnes, R.T.** (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. – *Biomass Bioenergy*. Vol 41, pp 34–43.

- [97] **Spokas, K.A.** (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. –*Carbon Management*. Vol 1, pp 289–303.
- [98] **Kinney, T., Masiello, Caroline., Dugan, Brandon., Hockaday, William., Dean, M.R., Zygourakis, K., Barnes, Rebecca.** (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. –*Biomass and Bioenergy*. Vol 41, pp 34–43.
- [99] **Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., Velde, M., Diafas, I.** (2010). Biochar application to soils: A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. –European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.
- [100] **Masiello, C.A., Dugan, B., Brewer, C.E., Spokas, K.A., Novak, J.M., Liu, Z., Sorrenti, G.** (2015). Biochar effects on soil hydrology. –*Biochar for environmental management*. pp 575–594
- [101] **EBC.** (2012). European Biochar Foundation. *European Biochar Certificate – Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*.
- [102] **Sohi, S.P., Krull, E., Lopez–Capel, E., Bol, R.** (2010). A review of biochar and its use and function in soil. –*Advances in Agronomy*. pp 47–82.
- [103] **Demirbas, A.** (2004). Effects of temperature and particle size on biochar yield from pyrolysis of agricultural residues. –*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol 72, pp 243–248.
- [104] **Ippolito, J., K. Spokas., J. Novak, R. Lentz, K. Cantrell.** (2015). Biochar elemental composition and factors influencing nutrient retention. – *Biochar for Environmental Management*. pp 137-161.
- [105] **Shi, R.Y., Hong, Z.N., Li J.Y., Jiang, J., Baquy, M.A.A., Xu, R.K., Qian, W.** (2017). Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic ultisol by crop residue–derived biochars. –*Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol 65, pp 8111–8119.
- [106] **Gaskin, J.W., Speir, R.A., Harris K., Das, K.C., Lee, R.D, Morris, L.A., Fisher D,S.** (2010). Effect of peanut hull and pine chip biochar on soil nutrients corn nutrient status and yield. – *Agronomy Journal*. Vol 102, pp 623–633.
- [107] **Kloss, S., Zehetner, F., Wimmer, B., Buecker, J., Rempt, F., Soja, G.** (2014). Biochar application to temperate soils: effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. –*Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. Vol 177, pp 3–15.
- [108] **Lõhmuste, E.** (2017). Biosöe mõju mulla füüsikalistele, keemilistele ning bioloogilistele omadustele. Magistritöö. Eesti Maaülikool, põllumajandus– ja keskkonna instituut.
- [109] **Raave, H.** Alternatiivsete väetusainete keskkonnahoidliku kasutuse võimalused ja efektiivsus tava– ja maheviljeluses võrdlevalt traditsiooniliste orgaaniliste ja mineraalväetistega [www] https://www.pikk.ee/upload/files/Alternatiivsed_vaetusained_Projekti_lopparuanne.pdf (20.03.2021)
- [110] **Laird, D.A., Fleming, P., Davis, D.D., Horton, R., Wang, B., Karlen, D.L.** (2010). Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. –*Geoderma*. Vol 158, pp 443–449.

- [111] **Glab, T., Palmowska, J., Zaleski, T., Gondek, K.** (2016). Effect of biochar application on soil hydrological properties and physical quality of sandy soil. –*Geoderma*. Vol 281, pp 11–20.
- [112] **Duarte, S., Glaser, B., Cerri, C.** (2019). Effect of Biochar Particle Size on Physical, Hydrological and Chemical Properties of Loamy and Sandy Tropical Soils. –*Agronomy*. Vol 9, pp 165.
- [113] **Jones, D., Rousk, J., Edwards–Jones, G., Deluca, T., Murphy, D.** (2011). Biochar–mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. –*Soil Biology & Biochemistry*. Vol 45, pp 113–124.
- [114] **Mukherjee, A., Lal, R.** (2013). Biochar Impacts on Soil Physical Properties and Greenhouse Gas Emissions. –*Agronomy*. Vol 3, pp 313–339.
- [115] **Heitkötter, J., Marschner, B.** (2015). Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production. –*Geoderma*. Vol 245–246, pp 56–64
- [116] **Goa, S., Hoffmann–Krull, K., Bidwell, A.L., Deluca, D.H.** (2016). Locally produced wood biochar increases nutrient retention and availability in agricultural soils of the San Juan Islands. –*Ecosystems and Environment*. Vol. 233, pp 43–54.
- [117] **Sanchež–Garcia, M., Sanchez–Monedero, M.A., Roig, A., Lopez–Cano, I., Moreno, B., Benitez, E., Cayuela, M.L.** (2016). Compost vs biochar amendment: a two–year field study evaluating soil C build–up and N dynamics in an organically managed olive crop. –*Plant Soil*. Vol 408, pp 1–14
- [118] **Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W.** (2001). The ‘Terra Preta’ phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. –*Naturwissenschaften*. Vol 88, pp 37–41.

Lisa 1

Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

ning juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Mina, Jaagup Hinn _____,

(autori nimi)

Sünniaeg 19.03.1999 _____,

1. annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda koostatud lõputöö Biosöe pikaajalisest mõjust kahkja mulla omadustele

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja(d) on Henn Raave ja Sandra Pärnpuu _____,

(juhendaja(te) nimi)

- 1.1. salvestamiseks säilitamise eesmärgil,
 - 1.2. digiarhiivi DSpace lisamiseks ja
 - 1.3. veebikeskkonnas üldsusele kättesaadavaks tegemiseks kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor _____

(allkiri)

Tartu, 19.05.2021 _____

(kuupäev)

Juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Luban lõputöö kaitsmisele.

(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)