

Tillsats av biokol till en svensk sandjord – effekter på lustgasavgång, kväveretention och andel vattenfyllda porer

Addition of biochar to a Swedish sandy soil – effects on nitrous gas emissions, nitrogen retention and water saturation

Rickard Almers



Kandidatarbete i biologi

SLU, Sveriges lantbruksuniversitet
Institutionen för mark och miljö

Rickard Almers

Tillsats av biokol till en svensk sandjord – effekter på lustgasavgång, kväveretention och andel vattenfyllda porer

Addition of biochar to a Swedish sandy soil - effects on nitrous gas emissions, nitrogen retention and water saturation

Handledare: Magnus Carlson, institutionen för mark och miljö, SLU

Examinator: Thomas Kätterer, institutionen för mark och miljö, SLU

EX0418, Självständigt arbete i biologi, 15 hp, Grund C

Examensarbete, institutionen för mark och miljö, SLU 2009:05

Uppsala 2009

Nyckelord: lustgas, N₂O, denitrifikation, biokol, träkol, svartkol, kväveretention, nitratretention, ammoniumretention, klimatförändringar, CO₂, koldioxid, carbon capture and storage, CCS, kolsänka

Omslag: Biokol. Framställt i en Anila-spis.

Foto: Ellen Almers

Abstract

In a column experiment the effect of three different biochars on nitrous gas emissions, nitrogen retention and water filled pore space (WFPS) were studied in a Swedish sandy soil, classified as a Cryopsamment. Ammonium retention was positively correlated, while KCl-extractable ammonium was negatively correlated, with the specific area of the biochars. The question was raised whether the negative correlation between extractable ammonium and biochar specific area reflects the amount of ammonium present in the soil or its extractability from the biochar, and whether methods for extracting soil mineral nitrogen, like KCl-extractions, have to be modified for application on biochar amended soils. There was a tendency of increased nitrate retention and KCl-extractable nitrate with biochar and KCl-extractable nitrate was positively correlated with the specific area of the biochar. pH was higher for all biochars compared with control, although the differences were not significant, and WFPS was lowered by biochar addition, significantly in one case. Nitrous oxide emissions were generally lower from biochar amended columns, although emissions from one of the biochars was higher than control in the beginning of the measurements. The effect on nitrous oxide emissions seem, in part, to be mediated by the increase in pH from the biochar addition. Among other factors, nitrous oxide emissions was also negatively correlated with the specific area of the biochar.

I ett kolonnförsök studerades effekten av tre sorters biokol på lustgasavgång, kväveretention och andel vattenfyllda porer (WFPS) i en svensk sandjord (klassificerad som Cryopsamment). Ammoniumretentionen var positivt korrelerad med kolets specifika yta, medan KCl-extraherbart ammonium var negativt korrelerad med kolets specifika yta. Det diskuterades huruvida den negativa korrelationen med kolets specifika yta berodde på mängden ammonium i jorden eller dess extraherbarhet och om metoder för att mäta markkväve behöver modifieras för att ge en rättvisande bild på biokolberikade jordar. Det fanns en tendens till ökad nitratretention och mängd KCl-extraherbart nitrat med biokol och KCl-extraherbart nitrat var positivt korrelerat med den specifika ytan på kolet. pH var högre med alla kolsorter jämfört med kontrollbehandlingen, även om skillnaderna inte var signifikanta, och WFPS minskades av tillsatt biokol, signifikant i ett av fallen. Lustgasavgången var generellt sett lägre från de biokolberikade kolonnerna, men från en av kolsorterna var avgången högre i början av lustgasmätningarna. Effekten på lustgasavgången verkar delvis orsakas av biokolets pH-höjande effekt. Bland andra faktorer korrelerade med lustgasavgången fanns kolets specifika yta som var negativt korrelerad med lustgasavgången.

Innehåll

Innehåll	2
1. Inledning	3
1.1. Biokol som svar på klimatförändringar och utarmning av jordar	3
1.2. Jordstruktur och vattenhållande förmåga	3
1.3. Kväveomvandlingar i jorden	4
1.3.1. Nitrifikation	4
1.3.2. Denitrifikation	4
1.3.3. Andra omvandlingar av kväve i jord	5
1.3.4. Faktorer som styr lustgasavgång från jordar	5
1.4. Biokol och lustgasavgång från jordar	5
1.4.1. Ökad eller minskad denitrifikation?	6
1.4.2. Tänkbara mekanismer för kolets påverkan	6
2. Material och metod	6
2.1. Teknisk utrustning	6
2.2. Karaktärisering av jorden	6
2.3. Kolet	6
2.4. Provomgång	7
2.5. Huvudförsöket	8
2.6. Statistiska beräkningar	10
3. Resultat och diskussion	11
3.1. Provomgång	11
3.2. Kväveretention	11
3.2.1. Effekt av kolsort	11
3.2.2. Effekt av partikelstorleksintervall	15
3.2.3. Effekt av olika tillförda kvävegödselmedel	16
3.3. pH	16
3.4. Jordstruktur	16
3.5. Lustgasavgång	18
3.5.1. Effekt av kolsort	19
3.5.2. Effekt av partikelstorleksintervall	20
3.5.3. Effekt av olika tillförda kvävegödselmedel	20
3.5.4. Faktorer bakom lustgasavgången	20
3.5.5. Reflektioner	22
3.6. Felkällor	23
4. Sammanfattning	24
Tack	26
Referenser	26
Appendix 1	28

1. Inledning

1.1. *Biokol som svar på klimatförändringar och utarmning av jordar*

Biokol (av det engelska ”biochar”) är förkolat organiskt material framställt för att användas som jordförbättringsmedel (Lehmann and Joseph, 2009). Metoden härstammar från de tusen år gamla Amazonas mörka jordar (ADE, Amazonian dark earths), terra preta och terra mulata – de svarta och de bruna jordarna, vilka fått sin färg av förkolnat organiskt material. ADE skapades i stor skala mellan 450 f.kr och 950 e.kr runt omkring i Amazonas. Terra mulata anses ha skapats av ett avsiktligt arbete av indianbefolkningen medan terra preta anses vara en oavsiktlig produkt av en långvarig fast bosättning (Erickson, 2003). Terra preta visar fortfarande god bördighet i jämförelse med närliggande marker (Glaser et al., 2002) men dagens intresse för biokol kommer sig också av dess potential att påverka atmosfärens halter av klimatpåverkande gaser. Främst handlar det om att under lång tid binda kol i jordarna och på så sätt minska koldioxidhalten i atmosfären, men också om minskad avgång av växthusgasen lustgas (N_2O) samt ett ökat upptag av metan (Zwieten et al., 2009). Vidare kan en eventuell ökad bördighet på grund av träkolstillsats leda till ökad fotosyntes och biomassa per ytenhet och därmed till att mer koldioxid binds. Den ökade bördighet som rapporterats i samband med biokol kan ha flera förklaringar. Exempelvis har man mätt en ökad näringsretention i jordar med tillsatt svart kol. Även strukturbildande egenskaper, ökad vattenhållande förmåga samt höjning av jordens pH har föreslagits.

Människoorsakade lustgasutsläpp står för ca 8 % av de globala växthusgasutsläppen. Omkring 42 % av dessa kommer från jordbruk (Denman et al., 2007, i Zwieten et al., 2009). Enligt Ravishankara et al. (2009) är lustgas också den viktigaste ozon-nedbrytande gasen för närvarande och de menar att den också kommer att förbli det under hela det kommande århundradet. Träkol har visats minska lustgasavgången från jord med upp till 89 % (Yanai et al., 2007). Även Zwieten et al. (2009) har påvisat kraftigt minskad lustgasavgång med träkol. Med en av Zwietens fyra testade biokolsorter ökade dock lustgasavgången till över det dubbla. Om biokol börjar användas som kolsänka i stor utsträckning skulle det vara av stort värde om lustgasavgången samtidigt kunde minskas.

Behov finns av studier av mekanismer, systematisering av effekter på olika jordar och i olika klimat samt av olika kolsorter (process, utgångsmaterial, partikelstorlek m.m.). I den här studien testas hur tre olika träkolsorter påverkar lustgasavgång, pH, ammonium- och nitratretention samt vattenhållande förmåga i en svensk sandjord. En av kolsorterna testades dessutom i två olika partikelstorleksintervall och utsattes för tre olika näringsbehandlingar.

Studien har ett brett angreppssätt och förhoppningen är att hitta uppslag för hur man kan gå vidare för att utröna genom vilka mekanismer kolet verkar (även indirekta sådana, såsom påverkan på andel vattenfyllda porer) och vilka egenskaper hos kolet som spelar roll för dess påverkan på lustgasavgången från denitrifikation i jordbruksmark.

1.2. *Jordstruktur och vattenhållande förmåga*

Det finns flera studier som har visat att träkol påverkar jordens vatten- och luftförhållanden. I en studie av Esawa et al. (2002) minskade malet kol (till diameter mindre än 5 mm) mängden luftfyllda porer i jorden och ökade dess vattenhållande förmåga. Intakt kol ökade däremot mängden luftfyllda porer och minskade vattenhållande förmåga. Tryon (1948, i Glaser, 2002) studerade träkolets effekt på tre olika jordar. I den studien utjämnade tillförsel av träkol den tillgängliga mängden vatten så att den ökade i den sandiga jorden, förblev oförändrad i ”loamy” jord och minskade i den leriga jorden. Sådana fysikaliska effekter skulle i sig kunna ha effekter på lustgasavgången. Weier et al. (1993)

noterade att andelen luftfyllda porer (Water-filled pore space, WFPS) var större i jord med finare textur vilket också ledde till en ökad denitrifikation.

1.3. **Kväveomvandlingar i jorden**

Nedan listas biologiska processer för kväveomvandling i mark samt några punkter kring varje process som är relevanta för denna studie. All information är från Robertsson and Groffman (2007) om inte annat anges. Då jordar är heterogena kan processer som kräver olika förutsättningar ske samtidigt i olika mikroklimat i samma jord.

1.3.1. **Nitrifikation**

- * Omvandling av NH_4 till NO_3 .
- * Är en försurande process. Katjonbyteskapaciteten (cation exchange capacity, CEC) styrs av pH - lågt pH sänker CEC.
- * Nitrifikation styrs främst av tillgången på NH_4^+ och syre. I allmänhet stimuleras nitrifikationen också av kalkning men den kan vara hög även i mycket sur skogsjord.
- * Enligt Dalal et al. (2003) är lustgasavgången från nitrifikation normalt sett låg under 40 % WFPS men ökar snabbt med stigande vatteninnehåll upp till 55-65 % WFPS. Över 60-70 % WFPS begränsas syresättningen i jorden och gynnar i stället denitrifikationen.
- * Autotrof nitrifikation – utförs i två steg av separata grupper av bakterier, ammonium- respektive nitritoxiderande bakterier. Vid syrebrist verkar ammoniakoxiderare kunna använda NO_2^- som alternativ elektronmottagare vilket förutom till N_2 även leder till produktion av kväveoxid (NO) och N_2O . De blir då denitrifierande nitrifierare. Enligt Wrage (2005) kan N_2O även bildas som biprodukt i själva ammoniumoxidationen, vilket är en syrekrävande process.
- * Heterotrof nitrifikation - denna process anses vara av mindre vikt och leder vad jag förstått inte till någon N_2O -avgång.

1.3.2. **Denitrifikation**

- * Denitrifikationen är den största källan till lustgasavgång från jordbruksmark.
- * Processen utförs av många olika bakterier. Dessa använder nitrat i stället för syre som slutgiltig elektronmottagare i respirationen, vilket är mindre effektivt än syre och används av de flesta denitrifierare främst vid låg tillgång på syre.
- * Denitrifikationen sker i flera steg:
 $\text{NO}_3^- \leftrightarrow / \rightarrow ? \text{NO}_2^- \leftrightarrow / \rightarrow ? \text{NO} \leftrightarrow / \rightarrow ? \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow / \rightarrow ? \text{N}_2$
Varje steg katalyseras av ett eget enzym. Dessa inhiberas av syre och induceras var för sig. Varje produkt i kedjan kan utbytas med omgivningen och denitrifikation är en viktig källa till de atmosfäriska gaserna NO, och framför allt N_2O .
- * Då enzymen som katalyserar denitrifikationen induceras var för sig blir det ofta en lag-period mellan produktionen av en intermediär och konsumtionen av samma intermediär av nästföljande enzym. Dessa lag-perioder kan påverka flödena av NO och N_2O till atmosfären. Enzymen bryts ner med olika hastigheter, och långsammare än de induceras vilket också kan påverka avgången av NO och N_2O .
- * Denitrifikation är en viktig process där syre är begränsande; förutom i mycket blöta jordar även i jordaggregat där organiskt material bryts ner och kring rötter. Förutom av syre så styrs denitrifikationen huvudsakligen av tillgång på nitrat och för huvuddelen av de denitrifierande bakterierna, vilka är heterotrofa, även av tillgång till kolkälla.

1.3.3. Andra omvandlingar av kväve i jord

- * Dissimilatorisk nitratreduktion till ammonium. Processen är anaerob och kan beskrivas som nitrifikation baklänges. Det finns liten förståelse för dess ekologiska betydelse. Processen ansågs länge vara begränsad till anaeroba miljöer men har funnits vara viktig i vissa tropiska skogar där den bevarar kväve i ekosystemet genom att omvandla nitrat till ammonium i stället för N_2O och N_2 .
- * Ickerespiratorisk denitrifikation. Denna process orsakar också lustgasavgång. Den kan förekomma i aeroba jordar och kan orsaka lite av den lustgasavgång som annars tillskrivs nitrifiering i syresatta jordar.
- * Anaerobisk ammoniumoxidation (anammox). Det finns två vägar av denna process av vilka den ena producerar betydande mängder N_2O och N_2 (Schmidt et al., 2002).
- * Abiotisk reduktion av NO_2^- till N_2 eller NO_x . Abiotisk reduktion anses i allmänhet stå för en liten andel av kväveförlusterna i de flesta ekosystem.

1.3.4. Faktorer som styr lustgasavgång från jordar

Enligt Dalal et al. (2003) är assimilatorisk nitratreduktion av mindre vikt i jordar (<6% av den totala nitratreduktionen). Huvudkällan menar de är förmodligen dissimilatorisk nitratreduktion – denitrifikation, även om N_2O produktion från nitrifikation i vissa jordar kan vara lika stor.

Enligt en sammanställning av Dalal et al. (2003) styr följande faktorer lustgasavgången:

- * Denitrifikationen och lustgasavgången stiger med ökad andel vattenfyllda porer ("Water-Filled Pore Space", WFPS). Vid ca 70 % WFPS börjar dock reduktionen bli fullständig och lustgasavgången minskar till förmån för kvävgasavgång.
- * Denitrifikationen ökar med ökande halt NO_3^- i jorden, om inte temperatur eller tillgängligt organisk kol är begränsande och miljön i övrigt är lämplig för denitrifikationen (bland annat hög fuktighet). Under de flesta förhållanden inhiberar dessutom närvaro av NO_3^- hastigheten av N_2O -reduktion till N_2 , vilket ger en låg N_2/N_2O -kvot.
- * Under normala fältförhållanden är nitrifikationen begränsad av tillgång på NH_4^+ , under aeroba förhållanden är nitrifikation en betydande lustgaskälla.
- * Heterotrofa denitrifierande organismer har organiskt material som kol- och energikälla. Organiskt kol, särskilt vattenlösligt, ökar både denitrifikationspotentialen och N_2/N_2O -kvoten.
- * Högt pH ökar denitrifikationen men höjer N_2/N_2O -kvoten vilket gör den sammantagna effekten på lustgasavgången oklar.
- * I normala temperaturintervall ökar aktiviteten med stigande temperatur.
- * En hög salthalt minskar både nitrifikation och denitrifikation. N_2O -reduktionen är dock särskilt känslig och en hög salthalt kan leda till ökad lustgasavgång.
- * Brist på andra näringsämnen än N skulle kunna spela in genom ett minskat upptag av N av växter. Det skulle kunna leda till ökad tillgänglighet av N för lustgasproducerande bakterier.

1.4. Biokol och lustgasavgång från jordar

Studier har visat att biokol kraftigt kan minska (men i vissa fall även öka) lustgasavgången från jordar. Ett laborieförsök av Zwieter et al. (2009) visade tydligt att olika typer av biokol kan ha olika effekt på lustgasavgången. De testade fyra typer av biokol: höns-strö och grönmassa ("green waste") pyrolyserat vid 450 °C och 550°C. Fyra dagar efter försökets start sänkte tre av fyra kolkvaliteter lustgasavgången kraftigt. Den fjärde, grönmassa pyrolyserat vid 450°C, höjde initialt lustgasavgången med över 100 %. Efter sex dagar låg dock även den under kontrollen och dessutom under grönmassa 550°C.

1.4.1. Ökad eller minskad denitrifikation?

Det finns flera delsteg i denitrifikationsprocessen som skulle kunna vara inblandade i en minskad lustgasavgång, och lustgas både bildas och omvandlas i processen i sin helhet. I studien av Zwieten et al. (2009) ökades nitrathalten (KCl-extraherbar) i jordarna med hönsströ-kol under experimentet. Detta stöder förklaringen att den minskade lustgasavgången snarare beror på minskad denitrifikation än ökad reduktion av lustgas. Å andra sidan verkade biokolet av "green-waste" ha ökat denitrifikationen.

1.4.2. Tänkbara mekanismer för kolets påverkan

Nedan listas ett antal tänkbara mekanismer för kolets påverkan på lustgasavgång:

- % vattenfyllda porer
- pH: biokol har ofta en pH-höjande effekt på jordar
- N- immobilisering.
 - Fyra tänkbara mekanismer, de tre första är förslag från Zwieten et al. (2009):
 - kolkälla som möjliggör tillväxt
 - skydd för mikroorganismer från predatorer ökar totala biomassan
 - adsorbera labilt C och näringsämnen och öka effektivitet hos bakterier som lever på kolets yta
- direkt binda kväve till kolets yta
- Kolkälla: biokolet kan innehålla en liten mängd organiska föreningar som kan fungera som kol och energikälla för denitrifierande organismer.
- Zwieten et al. (2009) föreslår flera mekanismer för abiotisk reduktion av lustgas. Enligt en av mekanismerna (från Avdeev et al., 2005) skulle N₂O-molekylen binda in till en C=C-bindning varefter N₂ skulle avgå och lämna efter sig en keton. De föreslår också att lustgasreduktion skulle kunna katalyseras av metaller och metalloxider i biokolet.
- Kolet skulle också kunna interagera med mikrobers exoenzymer och på så sätt till exempel försvåra nedbrytning av organiskt material.

2. Material och metod

2.1. Teknisk utrustning

I försöket användes kolonner för utlakningsförsök, gastäta vialer och en gaskromatograf med N₂O-detektor. Kolonnerna hade en inre diameter på 32 mm. En glasfilterskiva placerades ovanpå en gummipackning i botten på varje kolonn.

2.2. Karaktärisering av jorden

I experimentet användes en sandjord som hämtades vid Pustnäs, Uppsala, Sverige. Jorden är en Entisol, närmare bestämt en Typic Cryopsamment (Soil Taxonomy) enligt Hamnér and Kirchmann (2005). Carlsson et al. (in progress) mätte pH till 5,42, andel C till $1,96 \pm 0,42$ % och andel N till $0,188 \pm 0,040$ %.

2.3. Kolet

I studien användes tre sorters kol, vilka här benämns gran-, syren- och grillkol. Gran- och syrenkolen är framställda och tillhandahållna av Lars Hylander på Uppsala Universitet. De är kolade i en öppen

eld inneslutna i en stängd plåtburk (3 l) med ett ventilationshål på undersidan. Grankolet är framställt av en oimpregnerad granbräda (100 x 25 mm i bredd och tjocklek) och syrenkolet av en syrenstam, ca 3,5 cm i diameter. Gas strömmade ut från burkens ventilationshål 45 minuter efter tändning av elden och antändes kontinuerligt av den omgivande elden. Efter ytterligare en halvtimme upphörde gasutströmningen och strax därefter slocknade även den yttre eldens flammor från vedträna. Plåtburken lämnades på glödbädden tills glöden förbränts och plåtburk med inneslutet kol svalnat. Grillkolet är framställt av Skogens Kol AB och köpt i handeln under namnet Skogens grillkol. Tillverkningen sker industriellt genom satsvis kolning med 24 timmars total processtid, inkluderande tändning, kolning och långsam avkylning.

Kolet krossades i en mortel och sållades i två olika storleksfraktioner: 0-2 och 2-4 mm. Det kol som var över 4 mm krossades vidare i morteln. Fraktionerna vägdes och till de kolonner som skulle ha kol med 0-4 mm stora partiklar blandades sedan fraktionerna enligt de proportioner som erhållits och uppmanats vid krossning och vägning.

Kolets specifika yta analyserades av Lars Hylander (verksam på Uppsala Universitet) med en

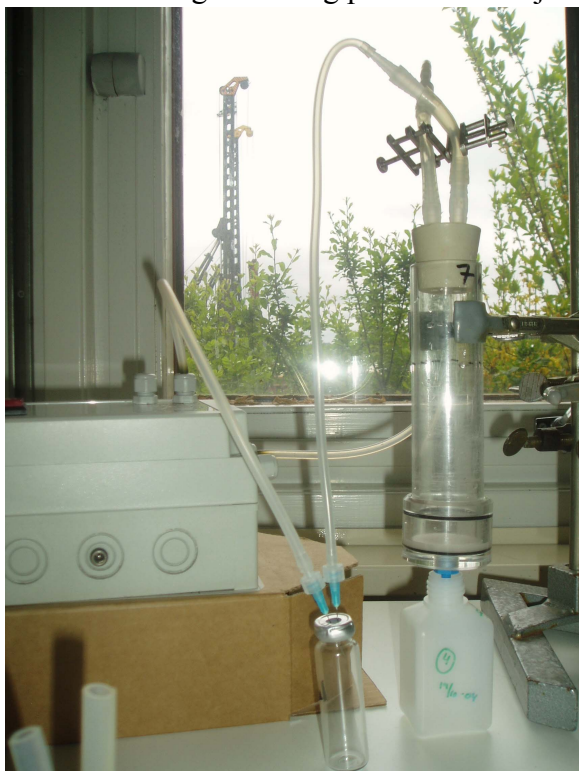
Tabell 1. Specifik yta (m²/g) för respektive kolsort.

Gran	Syren	Grill	Grill 2-4 mm
18,8	0,8	8,1	7,8

Brunauer-Emmett-Teller (BET) - analys på KTH. Den adsorberande arean för respektive kolsort redovisas i tabell 1.

2.4. Provomgång

En första lustgasmätning på kolblandad jord och kontroll genomfördes i en provomgång med två replikat inför huvudmätningen. Kolhalten var ca 3 viktprocent. Kväve tillfördes i form av ammoniumnitrat, motsvarande ca 200 kg kväve/ha.



Figur 1: Försöksuppsättningen. Bilden visar en tom kolonn, flaska för uppsamling av dränerat vatten, montering av slangklämmor för att kunna öppna och försluta kolonnen och kopplingar till pumpen och vialen för lustgasprovtagning.

Kolonnerna förslöts med gummiproppar med två öppningar. Till öppningarna var kopplade slangar som hölls förslutna med slangklämmor tills provtagningen gjordes. Provtagningarna gjordes genom att en pump kopplades in varefter luften läts cirkulera mellan en kolonn och en vial under tjugo sekunder. Uppsättningen visas i figur 1.

Kolonnerna hölls förslutna med gummipropparna under hela provomgången och slangklämmorna öppnades endast under den tid då slangarna var kopplade till vialen och förslöts sedan igen och hölls stängda tills nästa mätning. Mätningar gjordes efter ca 10, 30, 60, 120 minuter samt efter ett dygn.

Lustgasproverna analyserades i en gaskromatograf (Clarus 500 Gas Chromatograph), och resultaten omvandlades från ppm till $\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (se beräkningar).

2.5. Huvudförsöket

Studien omfattar 7 olika behandlingar (se tabell 2).

Tabell 2: Behandlingarna i studien

Behandling	Antal replikat	Koltyp 2 % (vikt)	Kväveförening	Mängd tillfört salt (g) (motsvarar 100 kg N / ha)
1) Grill, NH ₄ ⁺	3	Grillkol 0-4 mm	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,037 g
2) Grill, NO ₃ ⁻	3	Grillkol 0-4 mm	KNO ₃	0,058 g
3) Gran	3	Grankol 0-4 mm	NH ₄ NO ₃	0,023 g
4) Syren	3	Syrenkol 0-4 mm	NH ₄ NO ₃	0,023 g
5) Grill, NH ₄ NO ₃	3	Grillkol 0-4 mm	NH ₄ NO ₃	0,023 g
6) Grill, 2-4 mm	3	Grillkol 2-4 mm	NH ₄ NO ₃	0,023 g
7) Kontroll	2	Utan kol	NH ₄ NO ₃	0,023 g

Uppsättningen var densamma som i provomgången (se fig. 1). Ett schema för momenten i försöket redovisas i fig. 2. Siffrorna i texten hänvisar till momenten under samma siffra i figuren.

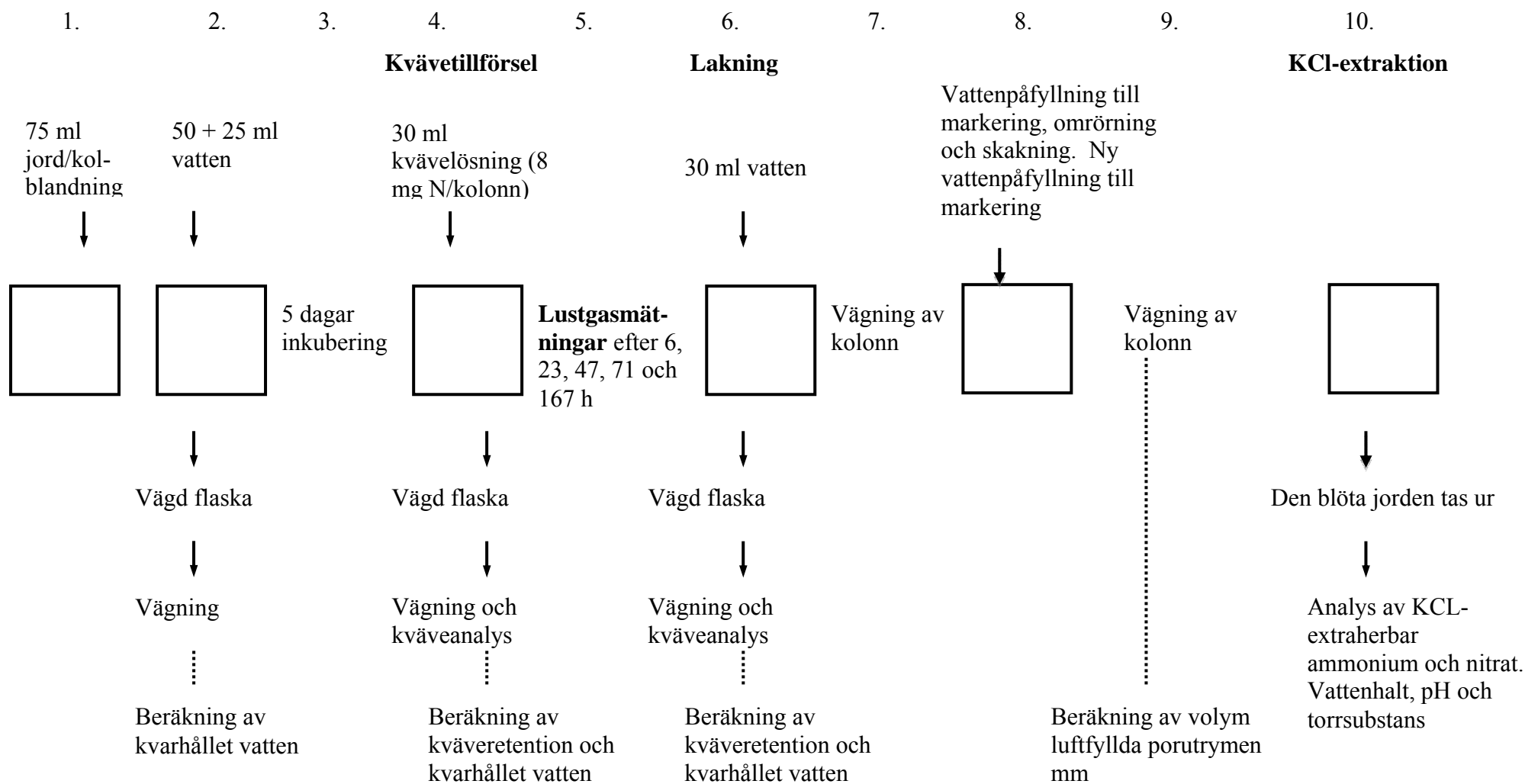
Till varje replikat vägdes upp 90 g jord som blandades med 1,8 g kol. Då kolsorterna har olika och betydligt lägre densitet än jorden, uppmättes och tillfördes sedan 75 ml av jord-kol-blandningarna till kolonnerna för att få samma höjd på jord- och vätskepelaren. Till de två kontrollerna tillfördes endast 75 ml jord (1). Först 50 ml och, ca 1 h senare, ytterligare 25 ml destillerat vatten tillfördes genom att försiktigt låta det rinna längs insidan av kolonnerna. Vattnet samlades upp i på förhand vägda flaskor. Då kolonnerna slutat droppa och således dränerats till kolonnens vattenhållande förmåga vägdes flaskorna på nytt för att bestämma hur mycket vatten som dränerats respektive hållits kvar i kolonnen (2).

Kolonnerna inkuberades sedan i 5 dagar i rumstemperatur (3). Därefter tillfördes 30 ml kvävelösning, motsvarande 100 kg N / ha eller 8,0 mg N / kolonn. Tre olika kvävelösningar användes: ammoniumnitrat (9,6 mM), kaliumnitrat (19,2 mM) och diammoniumsulfat (9,6 mM). Det dränerade vattnet vägdes och skickades senare på analys för kväveinnehåll (4).

Lustgasmätningarna gick till som i provomgången men med skillnaden att kolonnerna hölls öppna mellan mätningarna och förslöts med gummipropparna 6 timmar före varje provtagning. För att inte pressa ut vätska ur kolonnerna hölls slangklämmorna öppna då gummipropparna sattes i. Mellan varje provtagning kördes pumpen i tio sekunder för att tömma slangarna på luft från föregående prov. Mätningar av lustgas gjordes vid 6, 23, 47, 71 och 167 h efter att dränering upphört efter kvävetillförseln (5).

Efter sista lustgasprovet lakades kolonnerna med 30 ml destillerat vatten. Det dränerade vattnet vägdes och skickades tillsammans med det dränerade vattnet från kvävetillförseln på analys för nitrat- och ammoniuminnehåll. Retentionen, både vid kvävetillförsel och efter lakningen, beräknades (6).

Efter lakningen bestämdes volymen luftfyllda porutrymmen, fritt efter Esawa (2002). Pluggen för dränering skruvades ur och ersattes med en tätslutande gummipropp. Kolonnerna vägdes (7), nivå för jordytan markerades och vatten fylldes på upp till jordytan. I ett försök att få ut all luft ur jorden rörde den om och kolonnerna skakades. Jordytan sjönk och vatten fylldes på till markering där jordytan varit (8). Kolonnerna vägdes återigen och volymen luftfyllda porutrymmen uppskattades vara lika med den tillsatta mängden vatten (9).



Figur 2. Schema över moment i huvudförsöket.

Den genomblöta jorden togs sedan ur kolonnerna vilka diskades och vägdes. Av jorden togs 40 g för mätning av KCl-extraherbar ammonium och nitrat samt vattenhalt. 5 ml togs sedan till pH-mätning och resten användes till ytterligare en mätning av torrsubstansen då osäkerhet rådde om den första mätningen gjorts på ett representativt stickprov. Ett viktat medelvärde på torrsubstansen användes sedan (10). Beräkningar redovisas i Appendix 1.

Mätningen av pH gjordes med en PHM 210 STANDARD pH METER, Meter Lab, RADIOMETER COPENHAGEN och KCl-extraherbar ammonium och nitrat mättes med en TrAAcs 800 Autoanalyser, Bran-Luebbe.

2.6. Statistiska beräkningar

Regressions- och variansanalyser gjordes i Minitab 15.1.1.0. I de fall det fanns signifikanta skillnader kompletterades variansanalyserna med en General Linear Model med Tukey's Studentized Range Test i SAS 9.1 för att avgöra vilka behandlingar som skiljde sig signifikant från varandra.

I stegvisa regressioner i Minitab 15.1.1.0 testades nitratretentionen, KCl-extraherbart kväve och den uppmätta lustgasavgången mot ett antal olika oberoende variabler - se Tabell 3. I "För lustgas" inkluderades några variabler som jag föreställde mig ganska väl skulle sammanfatta de faktorer som skulle kunna styra lustgasavgången och som täcktes av studien. I "För lustgas (utvidgat)" inkluderades alla variabler som jag uppfattade som oberoende av lustgasavgången och beskrivande förhållandena under och inte efter lustgasmätningarna. Kväveretention efter lakning och KCl-extraherat kväve exkluderades alltså eftersom de kan ha varit beroende av lustgasavgången och luftfyllda porer och vatteninnehåll efter lakning exkluderades då de uppmättes efter lustgasmätningarnas slut.

Tabell 3. De faktorer som testades i de stegvisa regressionerna. Variablerna under "För retention" användes till analyserna av nitratretentionen och KCl-extraherbart nitrat. Analyserna på lustgasavgången gjordes med variablerna i både kategorin "För lustgas" och "För lustgas (utvidgat)".

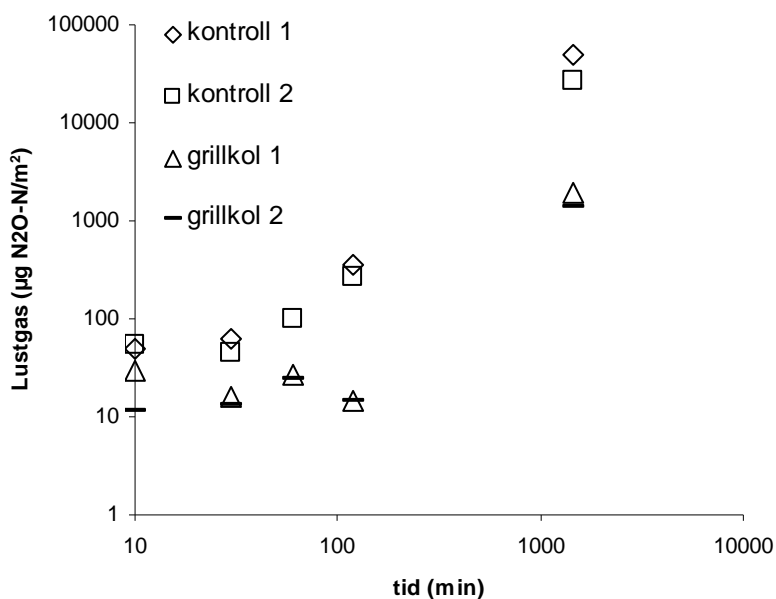
Faktor	För retention	För lustgas	För lustgas (utvidgat)
kolets specifika yta (m ² /g)	X	X	X
vatteninnehåll efter inkubation (ml)	X		X
kvarhållet vatten vid kvävetillförsel (ml)	X		X
kvarhållet vatten efter lakning (ml)	X		X
förändring i vatteninnehåll (ml)	X	X	X
luftfyllda porer (ml) före lakning	X		X
luftfyllda porer (ml) efter lakning	X		
massa torr jord (g)	X		X
vatteninnehåll (g) efter lakning	X		
vatteninnehåll (g) före lakning	X		X
totalt porutrymme (ml)	X	X	X
SWC: H ₂ O / torr jord (g/g)			X
WFPS		X	X
WFPS (PD _m)			X
WFPS (PD _{2.63})			X
NH ₄ -retention vid kvävetillförsel (mg kväve/kolonn)		X	X
NO ₃ -retention vid kvävetillförsel (mg kväve/kolonn)		X	X
pH	X	X	X
lustgasavgång vid 71 h	X*		
lustgasavgång vid 167 h	X*		

*Lustgasavgång vid 71 och 167 h inkluderades ej i analyserna på retention vid kvävetillförsel.

3. Resultat och diskussion

3.1. Provomgång

En tydligt minskad lustgasavgång vid behandlingen med tillsatt träkol jämfört med kontrollen visas i figur 3. Enligt ANOVA-analyserna var skillnaden signifikant efter 30, 60 och 120 min ($P = 0,042$, $0,011$ och $0,021$). Vid den sista mätningen, efter ca ett dygn, var skillnaden inte längre signifikant ($P = 0,082$) men trenden höll i sig och den ackumulerade lustgasavgången var 50 och 27 $\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}$ från kontrollerna och 2,0 och 1,4 $\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}$ från de grillkolsberikade kolonnerna.



Figur 3. Lustgasavgången (ackumulerad) i provomgången ($\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}$). Träkol minskade lustgasavgången betydligt. Sista mätningen är efter ca 1 dygn. Axlarna är logaritmerade.

3.2. Kväveretention

3.2.1. Effekt av kolsort

3.2.1.1. Ammonium

Ammoniumretentionen var stor. Totalt lakades endast ca en tiondel av det fyra mg tillförda ammoniumkvävet ur kolonnerna. Medelvärden och standardavvikelser för retention efter kvävetillförsel och efter lakning redovisas i tabell 4. Skillnaderna mellan kolsorterna var inte signifikanta vid något av tillfällena men det var nära vid kvävetillförseln ($P = 0,076$). Förhållandena mellan behandlingarna var ungefär desamma vid tillförseln och lakningen; retentionen var störst i grankolet följt av grillkolet.

Däremot fanns signifikanta skillnader i KCl-extraherbart ammonium ($P = 0,006$). Det KCl-extraherbara ammoniumet var lägst i grankolet: $2,7 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N / kolonn}$ vilket skiljde sig signifikant från syrenkolet och kontroll, båda $3,0 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N / kolonn}$ (tabell 4).

Ammoniumretentionen efter lakning och KCl-extraherbart ammonium skulle kunna ha påverkats av nitrifikation. Att lustgasavgången från ammoniumbehandlingen var obefintlig kan dock ses om ett tecken på en måttlig nitrifikation då nitrifikation i sig kan ge upphov till lustgasavgång och dessutom

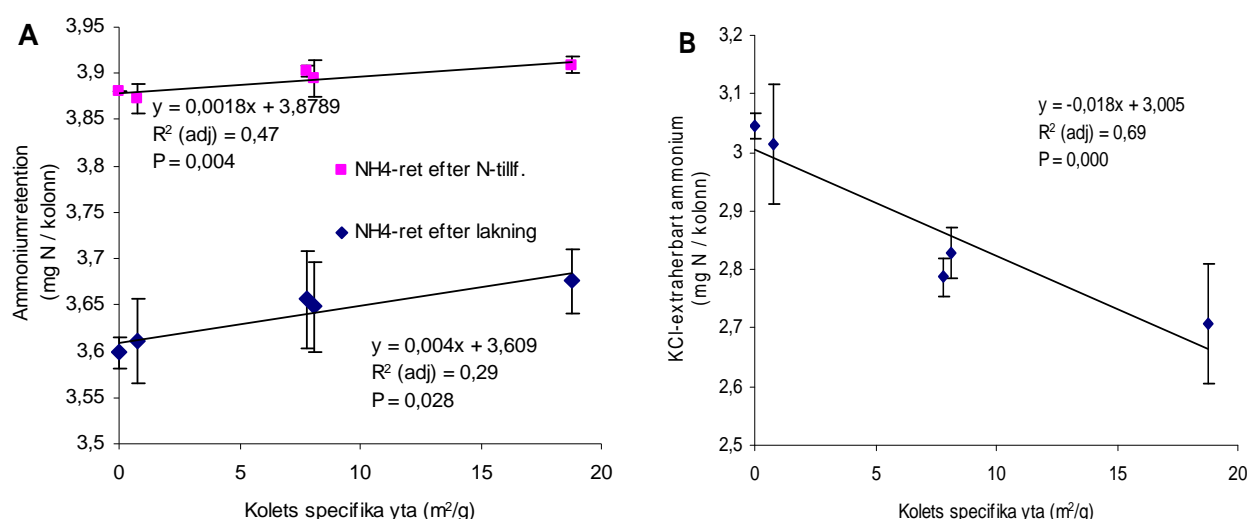
resulterar i nitrat som kan användas vid denitrifikation. Jorden var också så pass blöt att nitrifikationen kan antas begränsas av syretillgången, WFPS låg, enligt beräkningen efter mätningen av luftfyllda porer, mellan 72 och 81 % före lakning, det tillfälle då jorden var som torrast.

Tabell 4. Ammoniumretention efter kvävetillförsel (30 ml kvävelösning, 8 mg N kolonn⁻¹) och lakning (30 ml destvatten) samt KCl-extraherbart ammonium. Medelvärden inom behandling (mg NH₄⁺-N kolonn⁻¹) och P-värden från envägs variansanalyser. Mellan behandlingar med samma bokstav till höger om medelvärdena finns inga signifikanta skillnader enligt Tukey's Studentized Range Test.

Behandling	N	NH ₄ ⁺ -ret. efter kvävetillförsel	NH ₄ ⁺ -ret. efter lakning	KCl-extraherbart NH ₄ ⁺
Gran	3	3,91	3,68	2,71 B
Syren	3	3,87	3,61	3,01 A
Grill	3	3,89	3,65	2,83 AB
Kontroll	2	3,88	3,60	3,04 A
P-värde		0,076	0,198	0,006

Det verkar ha funnits en negativ korrelation mellan ammoniumretentionen och KCl-extraherbart ammonium (tabell 4). En möjlig förklaring till en sådan negativ korrelation är att ammonium, associerat med kolet, skulle kunna ha undgått extraktionen av KCl. Enligt Lars Hylander (personlig kommunikation) har näringsretentionen i biokol sannolikt mycket lite med jonbyteskapacitet att göra utan är snarare förknippat med att näringsämnen, via van der Waalskrafter, binds till kolets stora yta. Enligt Downie et al. (2009) är det volymen mikroporer som bidrar mest till kolets specifika yta. Förutom eventuella attraktiva krafter mellan biokolet och ammoniumet skulle möjligen ammonium som under en längre tid hunnit diffundera långt in i kolets porer kunna undgå att sköljas ut under en standardiserad KCl-extraktion.

Att en del ammonium kopplat till kolets stora specifika yta skulle ha undgått KCl-extraktionen stöds av att ammoniumretentionen ökade medan KCl-extraherbart ammonium minskade med kolets specifika yta. Enligt regressionsanalyser på behandling 3-7 ökade retentionen (fig 4 A), både vid kvävetillförseln (R^2 (adj) = 47 % och P = 0,004) och efter lakningen (R^2 (adj) = 29 % och P = 0,028), med kolets specifika yta medan KCl-extraherbart ammonium (fig 4 B) minskade med kolets specifika yta (R^2 (adj) = 69 % och P = 0,000).



Figur 4 A. Ammoniumretentionen efter kvävetillförsel (30 ml kvävelösning, 8 mg N kolonn⁻¹) och efter lakning (30 ml destvatten) mot kolets specifika yta (m²/g). Retentionen ökar med större yta (R^2 (adj) = 47 % och P = 0,004 efter kvävetillförsel och R^2 (adj) = 29 % och P = 0,028 efter lakning) **B.** KCl-extraherbart ammonium mot kolets specifika yta. Mängden KCl-extraherbart ammonium minskade med större yta (R^2 (adj) = 69 % och P = 0,000). Punkterna i figurerna visar medelvärden med standardavvikelse inom behandling.

Det finns en liten antydning till att KCl-extraherbart ammonium skulle vara större i grillkol 0-4 mm än i 2-4 mm (se även tabell 8 nedan). Det skulle kunna ses som ett stöd för att ammoniumet inte binds hårt till den specifika ytan (som ju blir något större på små partiklar) och att skillnaderna i stället beror på att extraktionen med KCl går lättare (kommer åt bättre) i de små partiklarna, medan joner som diffunderat lägre in i de större partiklarna blir kvar.

För att studera närmare hur retentionen i kolet fungerar skulle man kunna göra extraktioner även med vatten och HCl och testa olika extraktionstider. Man skulle kunna göra flera på varandra följande extraktioner på samma jordprov för att se hur snabbt mängden extraherat kväve minskar. Det vore också önskvärt att testa fler kolsorter och jämföra retentionen med fler egenskaper på kolet: CEC, andra kemiska egenskaper, struktur (förekomst av mikro- och makroporer), densitet mm. Studier över hur retentionen i kolet påverkar ammoniumets tillgänglighet för växtligheten vore också mycket intressant.

3.2.1.2. Nitrat

Även nitratretentionen var hög (tabell 5), 3,4 – 3,9 mg NO₃-N / kolonn efter lakningen. KCl-extraherbart nitrat var däremot lågt (tabell 5), 0,01-0,10 mg NO₃-N / kolonn. Den stora skillnaden mellan retention och KCl-extraherbart nitrat kan bero på att huvuddelen av nitraten avgått via denitrifikation.

Weier et al. (1993) studerade hur WFPS och tillförsel av nitrat och glukos påverkar denitrifikation. De uppnådde som högst, under en fem dagar lång inkubation, en nitratförlust på 133 % (av tillförd nitrat). Utan glukostillförsel kom de dock aldrig upp i större nitratförlust än 5,6 % vid nitrattillförsel på 50 eller 100 kg N / ha. Hur mycket kol som fanns i Weiers jordar från början framgår inte och jämförelser med det här försöket, där kolhalten var ca 2 % och i former som förmodligen inte är lika tillgängliga för de denitrifierande bakterierna som glukosen i Weiers försök, är svår.

Räknat på den högsta uppmätta lustgasavgången under det här försöket, upprätthållen under sju dygn (från 71 h till inlämnandet till kvävelabbet), blev avgång 0,02 mg N₂O-N / kolonn jämfört med 4 mg tillförd nitratkväve. Till det kommer avgången i form av kvävgas. Weier et al. (1993) uppmätte N₂/N₂O-kvoter mellan 0 och 549, dock aldrig över 50 utan tillsatt glukos. Kvoten ökade i allmänhet med tiden och med ökande WFPS. Höga halter med NO₃⁻ inhiberade reduktion av N₂O. I den här studien tillfördes ganska rikligt med nitrat och WFPS låg på en nivå som kan ha gynnat lustgasavgång. Nitratförlusterna fram till lakningen skulle alltså kunna ha varit måttliga. Därefter stod kolonnerna ett dygn efter lakningen och ytterligare två från att mätningen av luftfyllda porer påbörjades (och jorden fullkomligt dränktes) och fram till inlämningen till kvävelabbet. Huvuddelen av förlusten skulle kunna ha skett under dessa sista två – tre dygn.

Nitratretentionen vid kvävetillförseln bör inte nämnvärt ha hunnit påverkas av denitrifikation då lakvattnet från kvävetillförseln dränerades på cirka en timma. Skillnaderna mellan behandlingarna nådde inte signifikansnivån ($P = 0,074$) men retentionen var större i alla behandlingar med kol än i kontrollerna (se tabell 5). Om någon kolsort stack ut så var det syrenkolet med en tendens till större retention än övriga.

Att nitratretentionen efter lakning till stor del skulle styras av denitrifikationen stämmer, om man förutsätter att nitratförlusterna via denitrifikation ökar med N₂O-avgången, väl överens med att grankolet, som hade den lägsta lustgasavgången (förutom ammoniumbehandlingen, se avsnitt om lustgasavgång, fig. 6, s. 18) också var den kolsort från vilken det lakades mest nitrat vid lakningen. Skillnaden gentemot de båda andra kolsorterna var signifikant ($P = 0,001$, tabell 5). Grankolet var

dessutom den kolsort som hade mest KCl-extraherbart nitrat ($P = 0,059$, tabell 5) i snitt nära 8 gånger mer än kontrollerna.

Lustgasavgången (som mått på denitrifikationen) kan däremot inte förklara retentionen i, och lakning från, de andra behandlingarna. Syrenkolet, med låg lustgasavgång i förhållande till grillkol och kontroll, skiljde efter lakningen ut sig med en mindre mängd lakat nitrat och en högre retention än övriga kolsorter och kontroll, $P = 0,001$ i båda fallen (se tabell 5). Skillnaden i lakat nitrat gentemot grillkolet var dock inte signifikant enligt Tukey's Studentized Range Test.

Att det vid lakningen lakades mindre nitrat från syrenkolet än övriga kolsorter, trots den moderata lustgasavgången från syrenkolet, tyder på att syrenkolet på något sätt antingen höjde N_2/N_2O -kvoten vid denitrifikationen eller band nitraten. KCl-extraherbart nitrat var däremot inte högre i syrenkolet (se tabell 5) vilket styrker förklaringen med en högre N_2/N_2O -kvot. Men en effekt liknande den för ammonium – att nitraten undgick extraktion ur kolets porer – ska kanske inte uteslutas. I det här fallet handlar det i så fall inte om kolets specifika yta som är minst för just syrenkolet. Kanske handlar det egentligen om något annat även i fallet med ammoniumretentionen? För att testa N_2/N_2O -kvot-hypotesen kan man använda sig av acetylen så som Weier et al. (1993) eller isotopmärkning Wrage et al. (2005) och Yanai et al. (2008).

Bland syrenkolet fanns två replikat med extremt lite dränerat nitrat ($0,3 \mu\text{g NO}_3\text{-N/kolonn}$) vid kvävetillförseln och någon form av förväxling av proverna, t ex med det dränerade vattnet från inkubationsstart, kan inte helt uteslutas. Å andra sidan har det lakats mycket lite nitrat från syrenkolet även i övrigt och jag utgår från att förväxlingar inte skett.

Tabell 5. Nitratretention efter kvävetillförsel (30 ml kvävelösning, $8 \text{ mg N kolonn}^{-1}$) och lakning (30 ml destvatten), lakat nitrat vid lakning samt KCl-extraherbart nitrat. Medelvärden inom behandling ($\text{mg NO}_3\text{-N kolonn}^{-1}$) och P-värden från envägs variansanalyser. Mellan behandlingar med samma bokstav till höger om medelvärdena finns inga signifikanta skillnader enligt Tukey's Studentized Range Test.

Behandling	N	$\text{NO}_3\text{-ret. efter kvävetillförsel}$	Lakat $\text{NO}_3\text{-vid lakning}$	$\text{NO}_3\text{-ret. efter lakning}$	KCl-extraherbart $\text{NO}_3\text{-}$
Gran	3	3,80	0,36 A	3,44 B	0,100
Syren	3	3,98	0,04 C	3,94 A	0,016
Grill	3	3,75	0,19 BC	3,56 B	0,024
Kontroll	2	3,68	0,26 AB	3,42 B	0,014
P-väre		0,074	0,001	0,001	0,059

En stegvis regression med nitratretentionen vid kvävetillförsel gentemot variablerna "För retention" (se tabell 3) lyfte fram pH och kolets specifika yta. Tillsammans hade de en justerad förklaringsgrad på 29 %. Retentionen skulle öka med pH ($p = 0,023$) och minska med kolets specifika yta ($p = 0,10$). För pH ensamt var den justerade förklaringsgraden 16 % ($p = 0,086$).

Det är svårt att förklara sambanden mellan retentionen och både pH och kolets specifika yta. Då anjonbyteskapaciteten brukar sjunka med pH skulle det omvända resultatet vara mer väntat. Även för den specifika ytan hade ett omvänt resultat, att en stor yta skulle ge stor retention, varit mer väntat. Kanske är variablerna korrelerade med andra faktorer som ligger bakom skillnaderna i retention. Möjligen skulle det ha kunnat pågå en viss denitrifikation medan lakvattnet förvarades i kylskåp inför mätningarna. Högt pH ökar denitrifikationen (även om den höjer N_2/N_2O -kvoten och därmed kan sänka lustgasavgången) och om det pågått denitrifikation i väntan på kväveanalysen skulle det i så fall kunna förklara sambandet med pH. Det kan också vara slumpen som ligger bakom. Sambandet med den specifika ytan når inte signifikans och pH gör det endast med specifika ytan inkluderat.

Även enligt den stegvisa regressionen med nitratretention efter lakningen (tabell 6) minskar retentionen med en större specifika yta på kolet. Här i första steget med en justerad förklaringsgrad

på 18 % ($p = 0,075$). I steg två lades till ett negativt uttryck för lustgasavgången vid 167 h ($p = 0,038$). Det höjde förklaringsgraden till 41 % och sänkte p-värdet för kolets specifika yta till 0,009. Retentionen borde, enligt gällande definition, bli större med ökad denitrifikation. Att retentionen minskade med ökad lustgasavgång kan därför tolkas så att det, genom variation i N_2/N_2O -kvoten, fanns en negativ korrelation mellan denitrifikationen och lustgasavgången i den här studien.

Enligt det tredje steget minskade retentionen med ökande mängd kvarhållet vatten vid lakning ($p = 0,052$). Det höjde förklaringsgraden till 56 % och sänkte p-värdet för kolets specifika yta och lustgasavgången vid 167 h till 0,008 respektive 0,007. Vid samma koncentration skulle mindre lakat vatten leda till mindre lakat nitrat och större retention. Möjligen skulle mycket kvarhållet vatten kunna vara förknippat med mycket luftfyllda porer och därmed mindre denitrifikation. Det är märkligt i så fall att inte luftfyllda porer passade bättre. Skulle det kunna ha med infiltrationshastigheten att göra? Snabb infiltration genom stora porer/”kanaler” som ger lite kvarhållet vatten men också lakar lite kväve.

Tabell 6. Faktorer bakom nitratretention vid lakning. Resultat för stegvis regression mot variablerna ”För retention” (redovisade i tabell 3). N = 14 (behandling 3-7).

Steg	1	2	3
Konstant	3,73	3,93	4,64
Kolets specifika yta	-0,015	-0,025	-0,022
P-värde	0,075	0,009	0,008
Lustgasavgång vid 167 H		-0,001	-0,002
P-värde		0,038	0,007
Kvarhållet vatten vid lakning			-0,163
P-värde			0,052
R^2 (adj)	17,8	40,5	56,0

Tabell 7. Faktorer bakom KCl-extraherbart nitrat. Resultat för stegvis regression mot variablerna ”För retention” (redovisade i tabell 3). N = 14 (behandling 3-7).

Steg	1	2
Konstant	0,008	-0,099
Kolets specifika yta	0,005	0,004
P-värde	0,003	0,012
Kvarhållet vatten vid lakning		0,027
P-värde		0,054
R^2 (adj)	49,6	61,3

Enligt en stegvis regression med KCl-extraherbart nitrat mot samma faktorer ökar KCl-extraherbart nitrat med både kolets specifika yta och kvarhållet vatten vid lakning (se tabell 7). Specifika ytan har ensamt ett P-värde på 0,003 och förklarar 50 % av variansen i KCl-extraherbart nitrat. Då kvarhållet vatten vid lakning lades till höjdes förklaringsgraden till 62 %. P-värdet för kvarhållet vatten var då 0,054 och 0,012 för specifika ytan.

3.2.2. Effekt av partikelstorleksintervall

Skillnaderna i ammonium- och nitratretention och KCl-extraherbart ammonium och nitrat beroende av partikelstorleksintervall var aldrig signifikanta. Det fanns dock en tendens till större retention med 2-4 mm (se tabell 8). Undantaget från tendensen var KCl-extraherbart ammonium vilket skulle kunna ses som stöd för tolkningen att KCl-extraktionen inte kommer åt att skölja ut ammoniumet ur de djupare porerna i kolet (se avsnitt ”effekt av kolsort” ovan).

Tabell 8. Ammonium- och nitratretention efter kvävetillförsel (30 ml kvävelösning, 8 mg N kolonn⁻¹) samt KCl-extraherbart ammonium och nitrat beroende av partikelstorleksintervall. Medelvärden och standardavvikelser (mg N kolonn⁻¹) för grillkol 0-4 och 2-4 mm. N är antal replikat i behandlingen.

Behandling	N	NH_4^+ -ret. efter kvävetillförsel	NO_3^- -ret. efter kvävetillförsel	KCl-extraherbart NH_4^+	KCl-extraherbart NO_3^-
Grill 0-4 mm	3	3,89	3,75	2,83	0,024
Grill 2-4 mm	3	3,90	3,93	2,79	0,053
P-väre		0,546	0,151	0,250	0,095

3.2.3. Effekt av olika tillförda kvävegödselmedel

Endast en liten del av det tillförda ammoniumet lakades ur kolonnerna, varför beräknade retentionsvärden i dessa fall var höga och drygt hälften av ammoniumet var kvar som KCl-extraherbart ammonium. Anmärkningsvärt är att det från kaliumnitratbehandlingen faktiskt lakats mer ammonium (0,6 mg NH₄-N/kolonn) än från ammoniumnitratbehandlingen (0,4 mg NH₄-N/kolonn). Eftersom ammoniumnitratet innehåller kväve både i an- och katjonen så tillfördes det dubbelt så stor substansmängd kaliumnitrat som ammoniumnitrat. Min tolkning är att den större mängden kalium trängde ut mycket av det ammonium som fanns i jorden från början medan det halva antalet tillförda ammoniumjoner från ammoniumnitratet i stor utsträckning kunde hållas kvar. Den totala kväveretentionen blev högst med ammoniumnitratillförseln, 7,2 mg N/kolonn, jämfört med 6,9 mg N / kolonn för diammoniumsulfat och bara 4,3 mg N / kolonn för kaliumnitrat.

3.3. pH

För samtliga kolsorter var pH högre än i kontrollerna. Skillnaderna mellan behandlingarna nådde dock inte signifikans, $P = 0,082$. Högst blev pH med grankol (pH = $6,26 \pm 0,02$) följt av syren (pH = $6,22 \pm 0,03$) och grillkolet gav lägst pH av kolsorterna (pH = $6,18 \pm 0,04$). pH i kontroll var $6,13 \pm 0,11$.

Enligt Carlsson et al. (in progress) var pH på jorden i den här studien 5,42. Kontrollbehandlingen låg på 6,1. Alltså verkar ammoniumnitratbehandlingen höja pH. I en sammanställning av Chan and Xu (2009) av olika biokol varierade pH mellan 6,2 och 9,6 (medel på 8,1). Grillkolets pH i vatten var enligt Carlsson et al. (in progress) 7,16. Även om resultaten inte är signifikanta verkar samtliga kolsorter ha höjt pH.

3.4. Jordstruktur

WFPS var, både före och efter lakning, lägre med samtliga kolsorter än i kontrollerna (tabell 9). Skillnaderna efter lakning var signifikanta ($P = 0,023$). Efter kvävetillförseln tillfördes inte ytterligare vätska förrän vid lakningen, och jorden som hade torkat en del (WFPS låg på 73 – 81 % före lakning) återfuktades vid lakningen till 84-92 % WFPS (tabell 9).

Grillkol 2-4 mm var den kolsort som gav lägst WFPS, följt av grillkol 0-4 mm.

Tabell 9. % WFPS (bestämt utifrån luftfyllda porutrymmen) före och efter lakning, totalt porutrymme, vatteninnehåll och luftfyllda porer efter lakning (ml/kolonn) samt förändring i vatteninnehåll från inkubationsstart till lakning (ml/kolonn). Tabellen innehåller medelvärden inom behandlingarna för de olika kolsorterna och kontroll och P-värde från envägs variansanalyser. N är antal replikat i behandlingen. Mellan behandlingar med samma bokstav till höger om medelvärdena finns inga signifikanta skillnader enligt Tukey's Studentized Range Test.

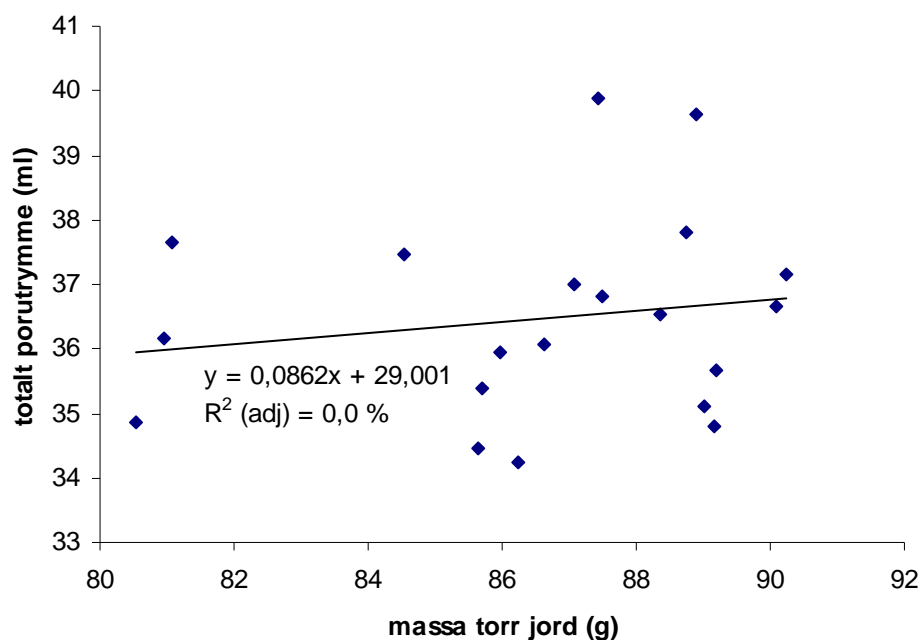
Behandling	N	WFPS före lakning	WFPS efter lakning	Totalt porutrymme	Vatteninnehåll	Luftfyllda porer	Förändring i vatteninnehåll
Gran	3	76,8	89,9 AB	36,2	32,6	3,65 AB	-0,52 A
Syren	3	77,4	88,8 AB	35,5	31,5	3,97 AB	-2,08 A
Grill 0-4 mm	3	74,4	84,6 B	37,6	31,8	5,80 AB	-1,70 A
Grill 2-4 mm	3	72,5	84,4 B	37,7	31,8	5,92 A	-0,48 A
Kontroll	2	80,8	91,9 A	36,7	33,8	2,98 B	-0,77 A
P-värde		0,060	0,023	0,477	0,438	0,029	0,041

Det totala porutrymmet påverkades inte signifikant av tillsatt träkol i den här studien ($P = 0,477$), se tabell 9. Men det totala porutrymmet med träkol kan ha underskattats om det i större utsträckning än jorden innehöll eller skapade porutrymmen som inte fylldes av vatten vid mätningen av luftfyllda porer. Resultaten tyder i stället på att den med träkol förknippade minskningen i WFPS

huvudsakligen berodde av en ökad volym luftfyllda porer i kombination med ett minskat vatteninnehåll. Mängden luftfyllda porer var minst i kontrollerna och behandlingarna hade en signifikant påverkan ($P = 0,029$), se tabell 9. Vatteninnehållet skiljde sig inte signifikant åt beroende av behandling ($P = 0,438$) men var lägre med samtliga kolsorter än i kontrollerna (tabell 9).

Att det saknas ett tydligt samband mellan massa torr jord och totalt porutrymme (figur 5) tyder på att porvolymen i kolet inte är större än de utrymmen som annars skulle ha funnits mellan de jordpartiklar som kolet ersatt, utan att skillnaderna mellan behandlingarna i massa torr jord också är beroende av kolets partikeldensitet. Porutrymmet kan dock ha underskattats om porer, bland annat i kolet, undgick att vattenfyllas vid mätningen av luftfyllda porer.

De större kolpartiklarna leder till att de små porutrymmena mellan de jordpartiklarna som kolet ersatt försvinner. I stället kan det ha skapats en del lite större porer mellan kolpartiklarna vilket återspeglas av att volymen luftfyllda porer blev större med samtliga kolsorter än i kontrollerna. Förutsättningarna för att sådana större porer bildas bör skilja sig mellan kolonnförsök, där jord hålls i kolonnerna uppifrån och sedan ligger stilla, och i fält, där jord bland annat påverkas av jordbearbetning av olika slag.



Figur 5. Totalt porutrymme (ml) mot massa torr jord (g). $N=20$ (behandling 1-7). $P = 0,488$ och $R^2(\text{adj}) = 0,0\%$

Det fanns även signifikanta skillnader i förändring i vatteninnehåll ($P = 0,041$), se tabell 9. Vatteninnehållet (g/kolonn) minskade i allmänhet med något gram från inkubationsstart till efter lakningen. Syrenkolet hade störst minskning i vatteninnehåll och grankolet och grill 2-4 mm hade minst minskning. Den kompletterande General Linear Model med Tukey's Studentized Range Test hittade dock inga signifikanta skillnader mellan några specifika behandlingar. Att vatteninnehållet enligt resultaten minskat skulle kunna förklaras, förutom av olika mätteknik vid första och andra mätningen, av att jorden kompakterats under försökets gång. Förutom de två tillfällena av vätsketillförsel under perioden har kolonnerna även kunnat påverkas av vibrationer från byggnadsarbeten i närheten. En genomgång av några kolonner som fortfarande hade markeringar av jordytan (inför mätning av luftfyllda porutrymmen) kvar indikerade att jordens skrymvolym i vissa kolonner kan ha minskat med upp till 4 ml medan den i andra var i stort sett oförändrad. Det är svårt

att dra några slutsatser ur resultaten men man kan spekulera i att det tar tid för vattnet att tränga in i porerna i de större kolbitarna. Grankolet hade en betydligt lägre skrymdensitet (därmed möjligen mer porer som kan ta upp vatten) och dessutom en partikelstorleksfördelning med något fler stora partiklar än syren- och grillkolet. Ytterligare möjligheter är att det bättre skulle motstå kompaktion eller att det finns ett bevättningsmotstånd som bryts efter hand, vilket t ex ofta är fallet med torr torv.

3.5. Lustgasavgång

Den uppmätta lustgasavgången steg under hela försökets gång i kontrollen och nitratbehandlingen medan den från övriga behandlingar stabiliserades eller avtog från 71 till 167 h (fig. 6).

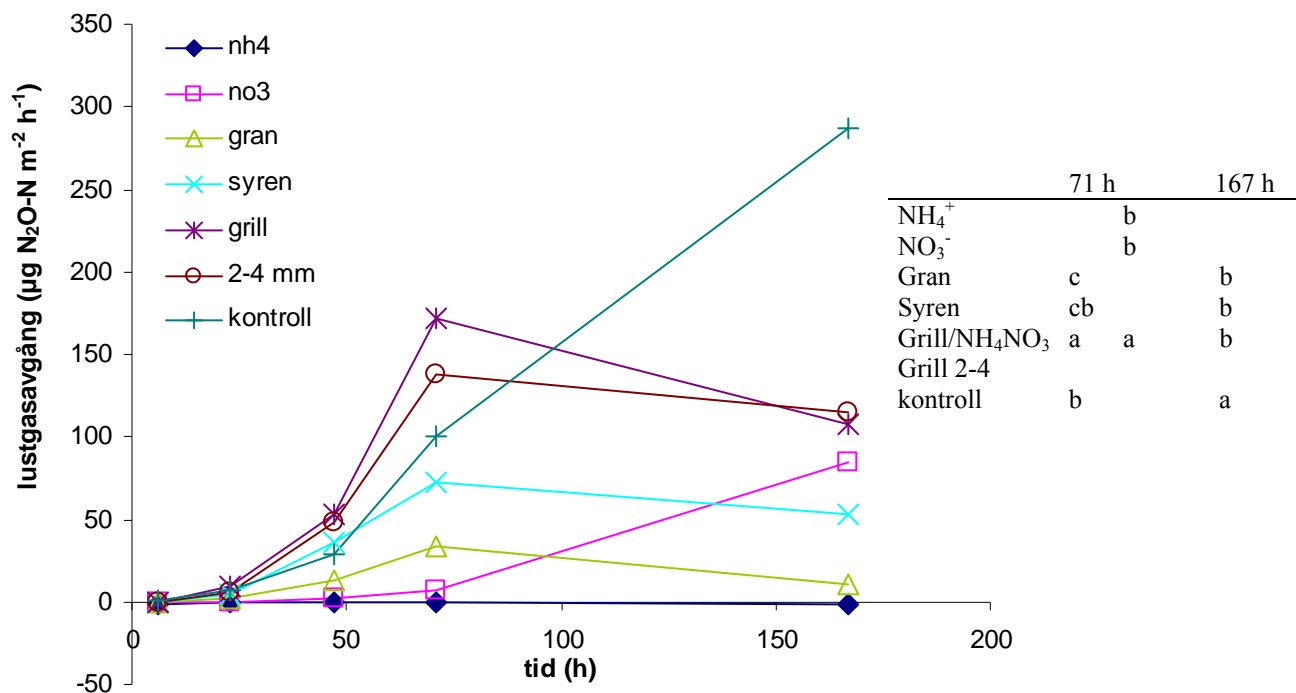


Figure 6. Lustgasavgången från de olika behandlingarna under försökets gång. Linjerna mellan provtagningarna är endast till för att åskådliggöra vilka värden som ingår i samma serie och inte för att illustrera hur lustgasavgången varit mellan provtagningarna. Skillnaden i lustgasavgång beroende av kolsort var signifikant vid både 71 och 167 h ($P = 0,001$ och $0,004$). Skillnaderna beroende av partikelstorleksintervall var inte signifikant vid någon tidpunkt, $P = 0,129$ vid 71 h och $P = 0,118$ vid 167 h. Skillnaderna beroende av näringsbehandling var signifikant vid 71 h ($P = 0,000$) men inte vid 167 h ($P = 0,173$). Där det fanns en signifikant effekt av behandlingen redovisas resultaten av Tukey's Studentized Range Test i tabellen bredvid grafen. Mellan behandlingar med samma bokstav är skillnaderna inte signifikanta.

Förhållandet mellan lustgasavgången från grillkolsbehandlingen och kontroll blev totalt annorlunda i förstudien och det större experimentet. Lustgasavgången från grillkolet kom igång snabbare än kontrollerna i det stora experimentet medan den (ackumulerade avgången) i förstudien inte kom i närheten av kontrollerna under det dygn som förstudien pågick. En möjlighet är att grillkolet i huvudförsöket sänkte WFPS lagom mycket för att maximera lustgasavgången medan den större träkolstillsatsen i provomgången sänkte WFPS tillräckligt för att även minska lustgasavgången. Andra faktorer som skiljde försöken åt var kvävegiva, inkubationstid (vi dokumenterade inte hur lång den var i förstudien, sannolikt var den något kortare) och hur länge jorden varit torkad inför försöket.

Det syns ingen lika utpräglad topp i lustgasavgången i den här studien (kanske delvis på grund av att den missades i mätserien) som i studierna av Yanai et al. (2007) och Zwieten et al. (2009) och från kontroll och nitratbehandlingen var lustgasavgången som högst vid den sista mätningen. Vad

orsakade den kraftiga nedgången i lustgasavgången i studierna av Yanai och Zwieten? Lustgasavgången hade en tämligen snabb uppgång, följt av en snabb nedgång i deras studier.

Enligt Robertson and Groffman (2007) induceras enzymen som katalyserar denitrifikationens olika steg var för sig vilket ofta orsakar en lag-period mellan produktionen av en intermediär (NO_2^- , NO och N_2O) och konsumtionen av samma intermediär av nästföljande enzym. Dessa lagperioder kan påverka flödena av NO och N_2O till atmosfären. Kanske beror topparna i studierna av Yanai et al. (2007) och Zwieten et al. (2009) på att produktionen av enzymet som reducerar lustgas till kvävgas (nitrous oxide reductase, Nos) kom igång. Men varför gjorde det då inte det på samma sätt i den här studien?

I Weiers studie (1993) minskade höga nitrathalter reduktionen av lustgas till kvävgas. Kanske gör höga nitrathalter att Nos (det enzym som reducerar lustgas till kvävgas) inhiberas och att lustgasavgången inte avtar snabbare i den här studien. Lustgasen avtar till förmån för kvävgas vid ca 70 % WFPS (Dalal et al. 2003). Zwieten et al. (2009) upprätthöll WFPS på 70 % och Yanai et al. (2007) över 73 % (i en jämförelse av 64, 73 och 83 % WFPS erhöll Yanai et al. inte någon lustgasavgång vid 64 % men en tydlig topp och nedgång inom drygt 20 h vid 73 och 83 %). I den här studien låg WFPS i snitt mellan 66-76 % (66 % eller 67 % enligt beräkningarna med $\text{PD}_{2,63}$ och PD_m och 76 % enligt bestämningen av luftfyllda porer) vid tillfället för sista lustgasmätningen. Kan jorden mot slutet av det här försöket ha varit för syresatt för att Nos skulle initieras i någon större utsträckning och att lustgasavgången därför inte avtar? Att lustgasavgången i vissa fall ändå går ner kanske skulle kunna bero på att fuktigheten bli så låg att den därför minskar. Kontrollen, där lustgasavgången fortsätter stiga, var fuktigare än genomsnittet. De replikat med nitratbehandling som fortsätter stiga ligger däremot på eller under genomsnittet.

I studierna av Yanai et al. och Zwieten et al. tillfördes inget kväve och en möjlighet är att nitraten i deras studier tar slut, medan lustgasavgången i mitt försök kan fortsätta på grund av kvävetillförseln. Eller att höga nitrathalter i mitt försök inhiberar reduktion av lustgasen till kvävgas. Det är också möjligt att lustgasavgången avtar på ett liknande sätt här men att mätserien inte täcker det. Jorden i huvudförsöket har varit torkad i två år medan jorden i provomgången bara ett år (Carlsson, personlig kommunikation). Kanske kan det förklara att processerna tar längre tid i huvudförsöket. Lustgasavgången blev heller inte lika stor per tidsenhet i huvudförsöket och var låg jämfört med både Zwieten et al. (2009) och Yanai et al. (2007).

Eftersom lustgasavgången är oregelbunden är den integrerade (ackumulerade) avgången intressantare än maxavgång per timme. Det hade därför varit bra med en längre serie med tätare provtagningar för att kunna göra en uppskattning av den sammanlagda lustgasavgången. Att som i provomgången ha en konstant försluten behållare innebär två problem. Dels kan syrehalten sjunka och dels kan diffusionen av lustgas från jorden minska när lustgashalten stiger vilket kan leda till att mer lustgas blir kvar och eventuellt reduceras i jorden.

3.5.1. Effekt av kolsort

Skillnaden i lustgasavgång beroende av kolsort var signifikant vid både 71 och 167 h ($P = 0,001$ och $0,004$), se fig. 6. Vid 71 h är lustgasavgången från grillkolet signifikant högre än från övriga kolsorter och kontroll och lustgasavgången från kontroll är signifikant högre än från grankol.

Vid 167 h hade lustgasavgången från kontroll ökat och var signifikant större än från alla tre kolsorter, som alla hade minskat och mellan vilka det inte längre fanns några signifikanta skillnader (trots medelvärden som skiljde sig åt med en faktor 10 för gran- och grillkol).

3.5.2. Effekt av partikelstorleksintervall

Skillnaderna i lustgasavgång beroende av partikelstorleksintervall var inte signifikant vid någon tidpunkt, $P = 0,129$ vid 71 h och $P = 0,118$ vid 167 h (fig. 6).

3.5.3. Effekt av olika tillförda kvävegödselmedel

Vid 71 h var skillnaden i lustgasavgång beroende av näringsbehandling signifikant ($P = 0,000$), se fig. 6. Lustgasavgången var många gånger större från ammoniumnitratbehandlingen än från kaliumnitrat- och diammoniumsulfatbehandlingen. Avgången var låg från nitratbehandlingen och obefintlig från ammoniumbehandlingen men skillnaden mellan dessa inte var signifikant. Vid 167 h var skillnaderna inte längre signifikanta, $P = 0,173$. Lustgasavgången från två av kaliumnitratreplikaten hade stigit kraftigt och variationen mellan replikaten växte. Lustgasavgången från ammoniumbehandlingen var fortfarande noll. Att lustgasavgången från nitratbehandlingen tog tid att komma igång och i snitt förblev lägre än ammoniumnitratbehandlingen kan tolkas som att de denitrifierande bakterierna på något sätt stimuleras av ammonium. Det kan vara så att de föredrar ammonium som kvävekälla vid aminosyresyntes och att en viss ammoniumtillförsel därför kanske skulle kunna underlätta ett uppvaknande efter vilostadium eller underlätta en populationstillväxt.

3.5.4. Faktorer bakom lustgasavgången

Eftersom nitrat- och ammoniumbehandlingarna var så olika övriga behandlingar gjordes de stegvisa regressionerna på lustgasen både utan ($N=14$) och med ($N=20$) dessa behandlingar. Då mätserien inte tillåter några tillförlitliga slutsatser om den ackumulerade lustgasavgången diskuteras resultaten vid 71 och 167 timmar separat.

3.5.4.1. Analys exklusive nitrat- och ammoniumbehandlingarna

En stegvis regression med lustgasavgången vid 71 h mot variablerna i "För lustgas" (se tabell 3) hittade inga samband. Då ytterligare variabler lades till ("För lustgas utvidgat", samma tabell) valdes fyra variabler ut, massa torr jord, WFPS, pH och kvarhållet vatten vid kvävetillförsel (tabell 10). I sista steget nådde alla fyra variabler signifikans och den totala justerade förklaringsgraden var 77 %.

Tabell 10. Faktorer bakom lustgasavgången vid 71 h. Stegvis regression med variablerna i "För lustgas (utvidgat)" (tabell 3). $N=14$ (behandling 3-7).

Steg	1	2	3	4
Konstant	-619	-137	4404	5469
Massa torr jord	8	8	5	6
P-värde	0,067	0,054	0,120	0,028
WFPS		-6	-13	-16
P-värde		0,120	0,005	0,000
pH			-607	-792
P-värde			0,015	0,001
Kvarhållet vatten vid kvävetillförsel				49
P-värde				0,016
R^2 (adj)	19,0	29,8	58,4	76,7

Lustgasavgången förväntas ha ett kvadratisk samband med WFPS, så att lustgasavgången först ökar från 40 % upp till ca 70 % WFPS för att sedan börja avta till förmån för kvävgasavgång (Dalal et al. 2003). Jag fann dock inget sätt att testa ett kvadratisk samband i Minitab varför det linjära sambandet fick duga. I studien låg WFPS enligt bestämningen efter luftfyllda porer mellan 69 och 86 % och med medel på 76 %. Det kan dock vara överskattat om inte all luft trängdes ut vid mätningen av luftfyllda porer. Enligt beräkningarna efter WFPS_{PD} var medel på 66-67%. Enligt regressionen skulle lustgasen minska med ökande WFPS vilket är fullt rimligt vid gällande WFPS. Då WFPS i studien minskade (signifikant för grillkol) med tillsatt biokol betyder det att biokolet via WFPS haft en höjande effekt på lustgasavgången.

Lustgasavgången minskade med ökande pH. Enligt Dalal et al. (2003) ökar högt pH både denitrifikationen och N₂/N₂O-kvoten. I den här studien verkar påverkan på N₂/N₂O-kvoten ha varit den för lustgasavgången mest betydelsefulla effekten av pH. I Zwieten et al. (2009) minskade lustgasavgången betydligt med de två kolsorter som höjde pH medan de två andra kolsorterna gav en måttligt sänkt eller höjd lustgasavgång. I studien av Yanai et al. (2007) gav tillsats av aska inte samma minskning av lustgasavgången som träkol gjorde, vilket tyder på att det finns fler mekanismer genom vilka biokolet kan minska lustgasavgången än höjning av pH.

Lustgasavgången ökade med ökande mängd kvarhållet vatten vid kvävetillförsel. Då lustgasavgången minskade med ökande WFPS har sambandet sannolikt inte med syretillgång att göra. I stället skulle det kunna handla om nitratillgång. Ökande mängd kvarhållet vatten vid kvävetillförsel borde leda till ökad nitratretention och –tillgång (om koncentrationen i lakvattnet är ungefär densamma) vilket i sin tur förväntas både stimulera denitrifikation och inhibera lustgasreduktion. Man kan tycka att det i så fall i stället borde ha funnits ett samband med nitratretention vid kvävetillförseln. Att så inte är fallet skulle möjligen kunna bero på att nitrat avgått från lakvattnet via denitrifikation i väntan på kväveanalys och att nitratretentionsmätningarna därför var missvisande.

Om massan torr jord har en direkt påverkan på lustgasavgången är tveksamt. Kanske är det snarare kolets volym och/eller yta som spelar roll. Massan torr jord sammanföll i den här studien ganska väl med kolets specifika yta (R^2 (adj) = 65 %, $P = 0,000$ enligt en regressionsanalys). Då massan torr jord ersattes av kolets specifika yta i en vanlig regressionsanalys (tabell 11) erhöles också ungefär samma resultat. Den totala förklaringsgraden sjönk något, till 73 %, och P-värdet för kolets specifika yta nådde inte signifikans ($P = 0,062$).

En möjlighet är att kolet via en större yta, eller en större volym förknippat med ett större antal partiklar, kunde sprida den pH-höjande effekten till en större del av jorden. Det är också möjligt att kolets yta direkt kan påverka lustgasavgången. Kanske skulle den kunna adsorbera lustgasen och fördröja dess diffusion och på så sätt motverka lustgasavgången från den laggperiod som kan uppkomma mellan inducerandet av det lustgasproducerande och det lustgasreducerande enzymet. Om det skulle ske en abiotisk reduktion av lustgasen, så som föreslås av Zwieten et al. (2009), så skulle det också kunna förväntas orsaka en korrelation med kolets specifika yta. Kolet skulle också kunna påverka bakteriernas aktivitet, kanske till exempel genom att adsorbera exoenzymer.

Tabell 11. Lustgasavgången vid 71 h mot kolets specifika yta, kvarhållet vatten vid kvävetillförsel, WFPS och pH. N=14 (behandling 3-7). R^2 (adj) = 73 %, $P = 0,003$.

	Koefficient	P-värde
Konstant	6157	0,001
Kolets specifika yta (m ² /g)	-3	0,062
Kvarhållet vattenvid kvävetillförsel (ml)	59	0,013
WFPS (%)	-18	0,000
PH	-798	0,002

Vid 167 h är det bara pH som lyfts fram, både med ”För lustgas” och ”För lustgas (utvidgat)”. $P = 0,002$ och R^2 (adj) = 53 %. Som vid 71 h minskade lustgasavgången med stigande pH. Att sambandet med WFPS upphörde från 71 till 167 h berodde sannolikt på att jorden torkade. Det är också en möjlig förklaring till att lustgasavgången inte gick ner lika tydligt i den här studien som i de av Yanai et al. (2007) och Zwieten et al. (2009).

3.5.4.2. Analys inklusive nitrat- och ammoniumbehandlingarna

Med $N=20$ blir resultatet annorlunda. Vid en stegvis regression med variablerna i ”För lustgas” (tabell 3) lyfts totalt porutrymme och förändring i vatteninnehåll fram (tabell 12). Med variablerna i ”För lustgas (utvidgat)” är det i stället luftfyllda porer före lakning och kvarhållet vatten vid lakning som lyfts fram (tabell 12). Luftfyllda porer före lakning plus kvarhållet vatten vid lakning utgör tillsammans luftfyllda porer efter lakning. Då jorden i viss mån måste ha torkat fram till lakningen, skulle luftfyllda porer efter lakning kunna representera förhållandena vid 71 h bättre än vad luftfyllda porer före lakning gjorde. Om faktorerna på så sätt betraktas tillsammans bekräftar de resultatet från $N=14$ där lustgasavgången minskade med ökande WFPS. En regressionsanalys visade att totalt porutrymme och förändring i vatteninnehåll tillsammans också var korrelerat med luftfyllda porer efter lakning, R^2 (adj) = 55 %, och behandlas inte vidare i den här diskussionen.

Tabell 12. Faktorer bakom lustgasavgången vid 71 h. Stegvis regression med variablerna i ”För lustgas” och ”För lustgas (utvidgat)”, se tabell 3. $N=20$ (behandling 1-7).

För lustgas		För lustgas (utvidgat)			
Steg	1	2	Steg	1	2
Konstant	-489	-698	Konstant	-58	-18
Totalt porutrymme (ml)	15	21	Luftfyllda porer före lakning (ml)	15	28
P-värde	0,120	0,036	P-värde	0,115	0,005
Förändring i vatteninnehåll (ml)		-28	Kvarhållet vatten vid lakning (ml)		-41
P-värde		0,051	P-värde		0,007
R^2 (adj)	8,0	22,7	R^2 (adj)	8,4	37,2

Vid 167 h hittades ett samband endast med kolets specifika yta, $P = 0,044$ och R^2 (adj) = 16 %. Lustgasavgången minskade med en större yta.

3.5.5. Reflektioner

Kanske skulle kolet kunna innehålla lättnedbrytbara organiska föreningar som kan fungera som kolkälla för bakterierna och höja N_2/N_2O -kvoten. Åldrat kol borde i så fall inte minska lustgasavgången på samma sätt. Om det finns mycket nedbrytbart material i kolet skulle det kunna uppstå lokal syrebrist i anslutning till kolet vilket skulle kunna leda till en mer fullständig reduktion av lustgas i dessa områden.

Cooper and Smith (1963) använde en atmosfär av helium och en gaschromatograf för att studera avgång av N_2O och N_2 från jord i laborieförsök. Om man fyller ”atmosfären” med en ädelgas-syre-blandning så kan man kanske mäta kväveavgången också och se om denitrifikationen till kvävgas ökar eller om den minskade lustgasavgången beror på inhibering av denitrifikationen i tidigare steg.

Om man tillför lustgas i botten och mäter lustgas och kvävgas i toppen i steriliserad respektive levande jord kan man kanske uttyda om det är biotisk eller abiotisk reduktion av kvävgasen som sker.

Det vore också önskvärt att mer systematiskt testa hur kolsorter med olika egenskaper påverkar lustgasavgången.

Förståelse för hur de olika enzymerna i denitrifikationsprocessen induceras är av stor betydelse för möjligheten att kunna förutsäga laggperiodernas utformning och kolets effekt på lustgasavgången.

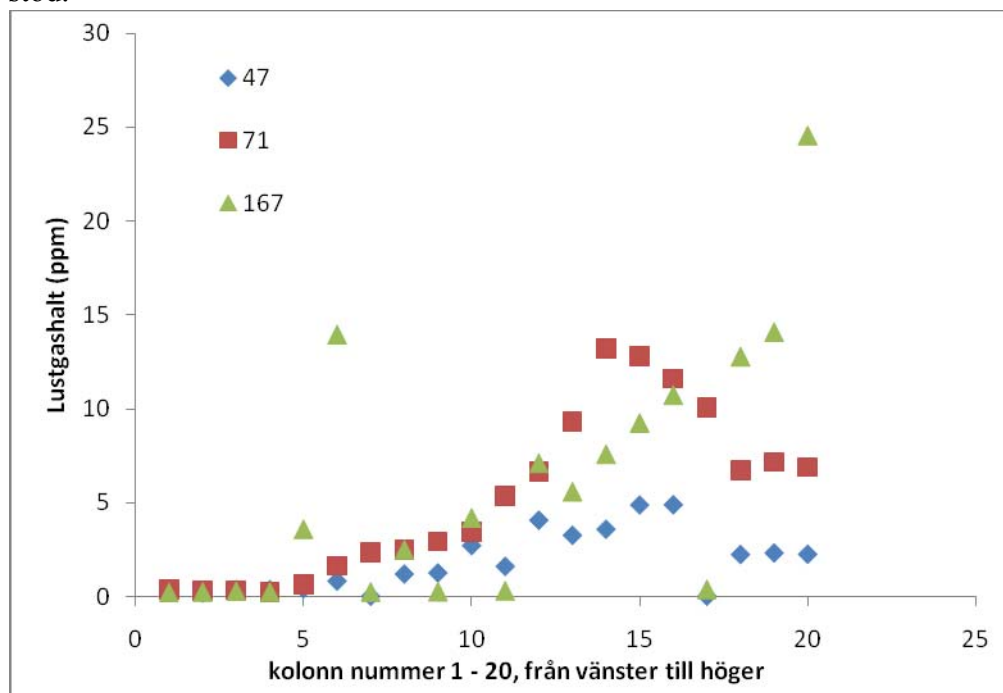
Yanai et al. (2007) påpekade att biokolet sannolikt adsorberade en del av det tillförda vattnet och på så sätt förbättrade syresättningen av den övriga jorden. Om det tar längre tid för träkolet att adsorbera vatten än det tar för jorden i övrigt att nå dräneringsjämvikt så skulle det även i fält kunna leda till en förbättrad luftning av jorden efter ett regn. Möjligen skulle det också kunna bli extra anaeroba miljöer i kolet med gynnsamma förhållanden för reduktion av lustgas.

För att kunna bestämma WFPS vid varje tidpunkt hade jag kunnat ta ur och vägt kolonnerna för att beräkna vatteninnehåll vid flera tidpunkter. Man får i så fall tänka på att hantera kolonnerna varsamt då extra vatten lätt dräneras vid oförsiktiga rörelser.

3.6. Felkällor

I figur 7 visas lustgashalten i varje kolonn vid 47, 71 och 167 h. Kolonnerna stod inte slumpmässigt ordnade utan i stället med de tre replikaten i varje behandling intill varandra, behandling 1 - 7 från vänster till höger. Det ser också ut att kunna finnas en stigande trend i lustgasavgången från vänster till höger vilket skulle kunna innebära att t ex en gradient i rummet kan ha påverkat resultaten. En möjlig sådan skulle kunna vara att det drog från ett hål i en dörr någon decimeter från kolonnen längst till vänster (kolonn 1). Det skulle kunna ha sänkt temperaturen vilket fördröjer denitrifikation liksom de flesta andra biologiska processer (Dalal et al. 2003).

Lustgasen skulle kunna ha ackumulerats i kolonnerna redan innan förslutningen 6 h före provtagningen och draget skulle kunna ha minskat denna ackumulering ju närmre dörren kolonnerna stod.



Figur 7. Lustgashalten (ppm) i de förslutna kolonnerna vid 47, 71 och 167 h. Kolonn 1-3 är NH_4^+ , 4-6 är NO_3^- , 7-9 är gran, 10-12 är syren, 13-15 är grill, 16-18 är 2-4 mm och 19-20 är kontrollerna.

Då mätningarna var gjorda upptäcktes att en av nålarna till pumpen var delvis igentäppt. Hur stor inverkan det kan ha haft på resultatet och om den kan ha varierat från prov till prov är oklart. Cirkulationstiden på 20 sekunder var dimensionerad för att byta ut luften i vialen tre gånger.

Vid några tillfällen glömdes att öppna slangklämmorna då lustgasmätningarna gjordes och värdena från dess mätningar är därför strukna. Detta skedde vid kolonn 12 och ytterligare en okänd kolonn vid provtagningstillfället vid 6 h, kolonn 16 vid 23 h samt kolonn 7 och 17 vid 47 h. Vid kolonn 7, 47 h, upptäcktes misstaget snabbt och utifall att luften inte hade hunnit bytas ut sattes korken åter på igen för att göra om provtagningen vilket ledde till att några droppar vatten pressades ut.

När jag gick igenom propparna efter sista lustgasmätningen upptäckte jag att jag glömt öppna ventilerna på en av dem. De kolonner vars lustgasavgång gått ner till noll från högre värden vid föregående mätning är 7, 9, 11. Kolonn nummer 17 var också mycket nära noll. Det går dock inte att säga vilken av dem det är och alla är inkluderade i resultaten.

Ett problem vid mätning av luftfyllda porer var att alla porer inte fylldes av sig själva. För att åtgärda det bearbetades jorden, efter att jordytans nivå hade markerats inför kommande påfyllning av vatten, genom omrörning och skakning av kolonnerna. Effekten av den behandlingen är dock oklar. Det drog ut på tiden vilket ledde till att mycket av kvävet kanske avgick via denitrifikation. Jag kände mig osäker på om det första stickprovet för vattenhaltsmätningen var representativt och gjorde därför den extra mätningen. Om man bara accepterar att inte få ut precis all luft ur jorden så kan det nog vara en bra metod för att ta reda på de inbördes förhållandena. Annars kanske man kunde ha en droppe diskmedel i vattnet för att minska ytspänningen eller använda en annan vätska? Men vad skulle det få för effekt på t ex pH, kväve och ts-mätningar?

Vatteninnehållet vid inkubationsstart underskattades överlag något då jorden endast var lufttorkad vid försöksstart men det bör inte ha påverkat de inbördes förhållandena i någon större utsträckning.

För att inte störa jordytan ska man nog ha ett filter på ytan vid vätsketillförsel. I alla fall om man inte har ”droppbevattning” eller liknande. Man skulle kunna borra ett litet hål i filtret och fästa ett snöre för att lätt kunna ta upp det om man inte vill ha det liggande på ytan under försökets gång.

Det var lite knepigt att fylla kolonnerna med jord. Det uppstod ett sorteringsmoment både när jorden mättes upp och när den hälldes i kolonnerna. Då jag inte hällde i jorden i kolonnerna på precis samma sätt varje gång kan det ha påverkat resultaten. Det kan t ex på sina ställen ha bildats ”kanaler” mellan större kolbitar genom vilka vattnet kan ha dränerats snabbare och det kan ha bildats olika många stora luftutrymmen mellan större kolbitar.

Kväveanalyserna borde ha gjorts snabbare för att undvika förluster via denitrifikation.

Då lustgasavgången såg ut att i det närmaste totalt släckas av 3 % kol i provomgången minskade vi mängden kol till 2 % i det större försöket för att man skulle kunna se skillnader mellan olika kolsorter. För att få tydliga resultat kan större mängder nog vara lämpligt, i alla fall vid så få replikat som använts i den här studien (tre stycken).

4. Sammanfattning

I ett kolonnförsök har här studerats hur tre olika sorters biokol (gran, syren och grill) påverkat lustgasavgången från en sandjord efter kvävetillförsel och infinnande av dräneringsjämvikt. För att studera mekanismerna bakom kolets påverkan på lustgasavgången mättes även kväveretention, pH

och vattenfyllda porer. Grill testades även med partiklar i två olika storleksintervall, 0-4 och 2-4 mm och tre olika näringsbehandlingar, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 och NH_4NO_3 .

Kväveretentionen mättes vid två tillfällen. Vid båda fanns en tendens till ökad ammoniumretention med gran och grill och, enligt regressionsanalyser med de tre kolsorterna och kontroll, var retentionen korrelerad med kolets specifika yta. KCl-extraherbart ammonium var dock mindre med gran och grill än i kontroll och syren och KCl-extraherbart ammonium var negativt korrelerat med kolets specifika yta. Resultaten tyder på att en del av ammoniumet adsorberas eller binds till kolet, antingen med starka bindningar så att det inte byts ut av K^+ -jonerna eller att extraktionen inte kommer åt att skölja ur kolets porer. Om ammoniumet är starkt bundet så att det inte byts ut av K^+ -jonerna eller om extraktionen inte kommer åt att skölja ur kolets porer borde kunna utrönas genom att göra upprepade extraktioner ur samma jord.

Om minskningen i extraherbara joner för varje extraktion är mindre med kol än utan kol skulle man kunna dra slutsatsen att extraktionerna inte kommer åt att extrahera ur kolets porer på samma sätt som från jordpartiklarna. En annan möjlighet vore att se om en förlängning av extraktionstiden ökar mängden extraherade joner. Det skulle kunna finnas behov av att utveckla särskilda rutiner för extraktioner från kol.

Om den negativa korrelationen mellan KCl-extraherbart ammonium och kolets specifika yta inte berodde av att kolets porösa struktur försvårade extraktionen behövs ytterligare studier av hur hårt ammoniumet blir bundet till kolet.

Resultaten med nitratretention och KCl-extraherbart nitrat kan ha påverkats av denitrifikation efter försökens avslutande. Det går därför inte att dra några säkra slutsatser om kolets effekt på nitraten. Det fanns dock en tendens till både ökad retention av och ökat KCl-extraherbart nitrat med tillsatt kol och KCl-extraherbart nitrat verkade öka med en större specifik yta på kolet. Ytterligare studier är önskvärda.

Även med de olika intervallen av partikelstorlekar fanns tendensen att en större yta (mindre kolpartiklar) leder till större retention och mer KCl-extraherbart nitrat men mindre KCl-extraherbart ammonium. Resultaten var dock i allmänhet långt från signifikanta.

Samtliga kolsorter verkade höja pH. Skillnaderna mellan behandlingarna var dock inte signifikanta.

WFPS minskade med tillsatt kol och minskningen var signifikant för grillkolet. Det uppmättes inga signifikanta skillnader i totalt porutrymme och sannolikt berodde skillnaderna i WFPS huvudsakligen på en omfördelning av porutrymmet mot större porstorlekar med sämre möjlighet att hålla vatten. I en studie av Tryon (1948, i Glaser 2002) visades biokol ha olika effekt på fuktigheten i olika jordar.

I en förstudie var lustgasavgången betydligt lägre från jord med tillsatt biokol. Även i huvudförsöket hade biokolet en signifikant påverkan på lustgasavgången. Påverkan var dock olika för olika kolsorter och i försökets början (fram till 71 h) och slut (vid 167 h). Vid 71 h minskade lustgasavgången med ökande WFPS, pH och massa torr jord/kolets specifika yta och ökade med ökande mängd kvarhållet vatten vid kvävetillförsel.

Att lustgasavgången minskade med stigande pH tyder på att biokolets pH-höjande effekt har större betydelse för lustgasavgången genom att höja $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ -kvoten än genom att öka denitrifikationen. Och biokolet har då en hämmande effekt på lustgasavgången genom att höja pH.

Då WFPS i studien minskade (signifikant för grillkol) med tillsatt biokol verkar det alltså som att biokolet, i alla fall för grillkolet, via WFPS haft en höjande effekt på lustgasavgången utöver den sänkande effekten på grund av pH-höjning.

Vid 167 h var det bara pH som lyftes fram vid analys på behandling 3-7 och kolets specifika yta vid analys på behandling 1-7. WFPS hölls inte konstant och jorden bör i någon mån ha torkat under försökets gång, vilket kan vara en förklaring till att WFPS försvann som förklarande variabel mellan 71 och 167 h. WFPS är heller inte konstant i fält och då denitrifikationen medieras av flera enzym som induceras var för sig, kan förändringarna i WFPS i sig ha en betydelse för lustgasavgången. Det vore därför önskvärt med jämförelser av lustgasavgång från jord med konstant respektive fluktuerande WFPS.

Lustgasavgången från grillkol som endast tillförts ammonium var obefintlig, vilket tyder på att eventuella bidrag till lustgasavgången från nitrifikation var försumbara i studien. Lustgasavgången från nitratbehandlingen var i försökets början mindre än en tjugondel av lustgasavgången från ammoniumnitratbehandlingen, trots dubbelt så mycket tillgängligt nitrat. Vid försökets slut hade skillnaden nästan försvunnit och var inte längre signifikant. Tidigare har tillgången på ammonium inte ansetts ha någon betydelse för denitrifikation men resultatet här tyder på att en viss mängd ammonium kan gynna denitrifikation. En förklaring skulle möjligen kunna vara att de denitrifierande bakterierna föredrar ammoniumkväve framför nitrat för assimilation.

Tack

Magnus Carlsson för ett engagerat handledande, Lars Hylander på Luft-, vatten- och landskapslära, Geovetenskaper, Uppsala Universitet, för tillhandahållandet av kol och BET-analyser, Monica Strömgren på Inst. för mark och miljö, som delat med sig av sina erfarenheter av lustgasmätningar och alla på institutionen som hjälpt till med mätningar av lustgas, kväveanalyser och administration.

Referenser

- Carlsson M., Andrén O. and Stenström J. (in progress) Charcoal application to arable soil – effects on CO₂ emission. SLU, Dept Soil Sciences, Uppsala, Sweden
- Cooper, G. S. and Smith, R. L. (1963) Sequence of Products Formed During Denitrification in Some Diverse Western Soils. *Soil Sci Soc Am J* **27**:659-662
- Chan, K. Y and Xu, Z. (2009) Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. In Lehmann, J. and Joseph, S. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Earthscan. London
- Dalal, R. C., Wang, W., Robertson, P. and Parton, W. J. (2003) Nitrous oxide emission from Australian agricultural lands and mitigation options: a review *Australian Journal of Soil Research* **41**: 165-195
- Downie, A., Crosky, A. and Munroe, P. (2009) Physical Properties of Biochar. In Lehmann, J. and Joseph, S. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Earthscan. London
- Erickson, C. (2003) Historical Ecology and Future Explorations In Lehmann, J., Kern, D. C., Glaser, B. and Woods, W.I. Amazonian Dark Earths: origin, properties, and management. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht
- Esawa, T., Yamamoto, K. and Yoshida, S. (2002) Enhancement of the Effectiveness of Indigenous Arbuscular Mycorrhizal Fungi by Inorganic Soil Amendments. *Soil Sci. Plant Nutr.* **48** (6). 897-900
- Glaser, B., Lehmann, J. and Zech, W. (2002) Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biol Fertil Soils* **35**:219-230

- Hamnér, K. and Kirchmann, H. (2005) Net nitrogen immobilization in soil induced by small additions of energy sources. *Soil Science* **55**:177–185
- Lehmann, J. and Joseph, S. (2009) Biochar for Environmental Management: An introduction. In Lehmann, J. and Joseph, S. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Earthscan, London
- Ravishankara, A. R., Daniel, J. S. and Portmann, R. W. (2009) Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century *Science* (31 August 2009) [DOI: 10.1126/science.1176985]
- Robertsson, G. P. and Groffman P. M. (2007) Nitrogen Transformations. In Eldor, P. A. Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry. 3rd ed. Academic Press. Oxford
- Schmidt, I., Hermelink, C., van de Pas-Schoonen, K., Strous, M., op den Camp, H. J., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M. (2002) Anaerobic Ammonia Oxidation in the Presence of Nitrogen Oxides (NO_x) by Two Different Lithotrophs. *Applied and environmental Microbiology*. **68** (11). 5351–5357
- Weier K. L., Doran J. W., Power J. F. and Walters D. T. (1993) Denitrification and the Dinitrogen/Nitrous Oxide Ratio as Affected by Soil Water, Available Carbon, and Nitrate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**:66-72
- Wrage, N., van Groenigen, J. W., Oenema, O. and Baggs, E. M. (2005) A novel dual-isotope labelling method for distinguishing between soil sources of N₂O. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**: 3298–3306
- Yanai Y., Toyota K. and Okazaki M. (2007) Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments *Soil Science and Plant Nutrition* **53**:181–188
- Yanai Y., Hatano R., Okazaki M. and Toyota K. (2008) Analysis of the C₂H₂ inhibition-based N₂O production curve to characterize the N₂O-reducing activity of denitrifying communities in soil. *Geoderma* **146**:269–276
- Zwieten, L. V., Sing, B., Joseph, S., Kimber, S., Cowie, A., and Chan, K. Y. (2009) Biochar and Emissions of Non-CO₂ Greenhouse Gases from Soil. In Lehmann, J. and Joseph, S. Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Earthscan, London

Appendix 1

Lustgasavgången ($\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) beräknades från halten (ppm N_2O) i den slutna kammaren enligt

$$\text{N}_2\text{O - avgång} = \frac{(\text{N}_2\text{O}_U - \text{N}_2\text{O}_B) * m * 10^6 * M_N}{A * t * M_{\text{N}_2\text{O}}}$$

där

N_2O_U är den uppmätta halten lustgas (ppm)

N_2O_B är bakgrundshalten = 0,35 ppm

m = vikten av en 1 ppm N_2O i den slutna kammaren = $1,14 * 10^{-7}$ g

$M_{\text{N}_2\text{O}}$ = molvikten för lustgas = 44

M_N = molvikten av kvävet i lustgasen = 28

A = arean = $0,000804 \text{ m}^2$

t = tiden

I formeln ovan beräknas vikten av en 1 ppm N_2O i den slutna kammaren enligt

$$m = M_{\text{N}_2\text{O}} * \frac{10^{-6} * PV}{RT}$$

där

R = gaskonstanten = 8,3145

P = trycket i atmosfären = 1 atm = $101 * 10^3$ Pa

V = volymen i den slutna kammaren = $62 * 10^{-6} \text{ m}^3$

T = temperaturen = 290 K

Luftfyllda porutrymmen (ml) efter lakning =

jordens vikt i genomblött tillstånd - jordens vikt vid fältkapacitet efter lakning

Luftfyllda porutrymmen (ml) före lakning =

luftfyllda porutrymmen (ml) efter lakning + kvarhållet vatten vid lakning

Massa torr jord = $m * (100 - v) * 0,01$

där m = jordens vikt i genomblött tillstånd

och v = vattenhalt i % i den genomblöta jorden

två mätningar med ett viktat medelvärde

Vatteninnehåll efter inkubationsstart =

kvarhållet vatten efter inkubationsstart – vatten i filter (medel av fem kolonner)

vatteninnehåll i g efter lakning = vattenfyllda porer i ml efter lakning =

jordens vikt vid fältkapacitet - massa torr jord

Vatteninnehåll före lakning = vatteninnehåll efter lakning – kvarhållet vatten vid lakning

Förändring i fältkapacitet = vatteninnehåll efter inkubationsstart – vatteninnehåll efter lakning

% vattenfyllda porer (WFPS, water filled pore space) vid sista provtagningen av lustgasavgång (före lakning) bestämdes enligt

$$\text{WFPS} = \frac{\text{vatteninnehåll före lakning} * 100}{\text{vatteninnehåll före lakning} + \text{luftfyllda porer före lakning}}$$

WFPS (PD_m) och WFPS (PD_{2,63}) beräknades enligt

$$\text{WFPS} = \frac{\text{SWC} \times \text{BD} \times 100}{1 - (\text{BD}/\text{PD})} \quad \text{där}$$

SWC (soil water content) = vatteninnehåll före lakning / massa torr jord

BD (Bulk Density) = massa torr jord / 75 ml

$$\text{PD}_{2,63} (\text{Particel Density}) = \frac{90 * 2,65 + 1,8 * 1,5}{91,8} = 2,63$$

90 och 1,8 är vikten av jord respektive kol i blandningen.

91,8 är den sammanlagda vikten av jord och kol

2,65 är en allmänt vedertagen schablondensitet för jordpartiklar

1,5 används här som en schablondensitet för kolpartiklarna

$$\text{PD}_m = 2,65 * \left(1 + \frac{M_p - M_k}{M_k} \right)$$

där M_p är provets massa torr jord

och M_k är medel av kontrollernas massa torr jord

Varken schablondensiteten (PD_{2,63}) eller korrigeringen med massa torr jord (PD_m) är helt bra. Enligt Downie et al. (2009) är densiteten av träkol ofta runt 1,5-1,7. Men variationen är stor och särskilt grankolet verkade ha en betydligt lägre densitet. Problemet med korrigering med massan torr jord är att massan torr jord snarare är en konsekvens av skrym- än av partikeldensiteten. Det som borde gjorts är naturligtvis en mätning av kolets partikeldensitet.

Kväveretention vid kvävetillförsel (mg N kolonn⁻¹) = tillfört N – lakat N vid kvävetillförsel

Kväveretention efter lakningen (mg N kolonn⁻¹) = tillfört N – (lakat N vid kvävetillförsel + lakat N vid lakning)

Lakat N = mg N per l i dränerad vätska * ml dränerad vätska * 0,001