

Kuivikemateriaalien happamuuden tutkiminen

Samu Palander

Seinäjoen ammattikorkeakoulu, Kampusranta 9, PL 412, 60101 Seinäjoki,
e-mail: samu.palander@seamk.fi

Kuiviketurpeen korvaajat broilerituotannossa –hankkeessa on tartuttu alueellisesti tarpeeseen tutkia kotieläintuotannon kuivikevaihtoehtoja. Energiaturpeen käytön alasajon edettyä suunniteltuaakin nopeammin tarve on korostunut ennestään kuiviketurpeen syntyessä toistaiseksi pääosin energiaturvetuotannon sivutuotteena. Kuivikkeiden vedenpidätyskyvyn määrittämisessä on käytetty tavallaan yksinkertaisia, käytännön kannalta jossain määrin epäsuoria määrittämenetelmiä, joissa pienehkö näytemäärä kastellaan ja tarkastellaan, paljonko vettä siihen sitoutuu valutettuna tai vakiopaineessa puristettuna. Menetelmiä ei ole standardisoitu, mutta toimivuus on todennäköistä ja tulokset johdonmukaisia. Merkittävää antibakteerisuudelle ja ammoniakkin sidonnalle on turpeelle luontainen happamuus. Kuivikemateriaalien pH:n määrittäminen on kuitenkin vailla yleisesti tunnustettua menetelmää. Menetelmää lähdettiin hakemaan maa- tai säilörehunäytteiden pH:n määrittämisessä käytettyjen toimintatapojen perusteella suunnitellulla koesarjalla. Mukaan otettiin aluksi kaksi kuivikemateriaalia, turve ja kutterinlastu. Uuttosuhde on määritelmällisestikin kriittinen tulokselle pH-arvon konsentraatioon sidoksissa olevasta luonteesta johtuen. Suhteen laimentuessa (1:2–1:8) pH-tulos nousi ($p < 0.001$). Materiaalin ja uutossuhteen välillä näkyi yhdysvaikutustakin ($p < 0.05$), mutta suhteen päävaikutus oli havaittavissa määrin samansuuntainen molemmilla materiaaleilla. Uuttoajoilla (20–120 min) ei ollut merkittävää päävaikutusta pH-tuloksiin. Aika vaikutti eri materiaaleilla jossain määrin eri tavalla, ja kutterinlastun tulokset olivat jokseenkin samat eri ajoilla, mutta turpeen pH-tulos oli pidemmillä uuttoaajoilla hiukan matalampi ($p < 0.05$). Joistakin materiaaleista siis voi happamuuteen vaikuttavien aineiden liukenemista tapahtua enemmän pidemmässä uutossa, mutta vaikutus on vähäinen, ja voidaan todeta, että materiaalien erot pH:ssa saadaan näkyviin 20 minuutin uutolla.

Avainsanat: pH, turve, kutterinlastu, analyysimenetelmät

Johdanto

Turvetuotannon ja kotieläintuotannon yhteyteen on kiinnitetty kasvavaa huomiota, erityisesti turpeen kuivikekäytön vuoksi. Kuiviketurpeelle on etsitty vaihtoehtoja useissa tutkimus- ja kehityshankkeissa. Turpeen käyttöä saattavat rajoittaa sekä saatavuuteen, hintaan että lainsäädäntöön liittyvät seikat. Kyse voi olla hiilijalanjälkeen tai muihin ympäristönäkökohtiin liittyvistä näkökohdista, ja molemmilla näillä on perusteltu tavoitteita energiaturpeen tuotannon lopettamiseksi tai merkittäväksi vähentämiseksi. Kuiviketurpe saadaan tavallisesti energiaturvetuotannon sivutuotteena suon vähemmän hajonneista ylemmistä kerroksista. Näin ollen kuiviketurveongelma ei liity niinkään sen itsensä ympäristövaikutuksiin, mutta on realistista olettaa, että turpeen saatavuus kuivikekäyttöön tulee olemaan tavalla tai toisella rajallista, vaikka turpeen käyttö alan sisällä pysyisikin hyväksyttävänä tai toivottavana.

Alueellisesta näkökulmasta turveproblematiikka on erityisen merkittävä Etelä-Pohjanmaalla (Laasasenaho 2021). Tämä johtuu turvemaiden huomattavasta osuudesta viljelysmaasta sekä turvetta käyttävän kotieläintuotannon merkittävästä asemasta. Useat turpeen ominaisuudet tekevät siitä lähes ihanteellisen kuivikemateriaalin erityisesti broilerituotantoon. Suomalainen ja eteläpohjalainen broilerituotanto on riippuvainen kuivikemateriaalista, joka mahdollistaa korkeat kasvatustiheydet, sillä nämä ovat mahdollisia vain, kun saavutetaan tietyt eläinten terveyteen liittyvät standardit. Näiden tavoitteiden (erityisesti jalkapohjavaurioiden niukka esiintyminen) saavuttamisen katsotaan olevan riippuvaista kuivikkeen ominaisuuksista ja toimivuudesta (Bilgili ym. 2009, de Jong ym. 2014). Tätä yhteyttä pidetään yleisesti ilmeisenä vaikkakaan kotimaisissa tutkimuksissa Kaukonen (2017) ei todennut selvää yhteyttä kuivikkeen laatuominaisuuksien ja broilerin jalkapohjapisteiden välillä. Kuivikemateriaalin tyyppi sinänsä sen sijaan oli yhteydessä näihin pisteytyksiin. Turpeen kuivikeominaisuuksista merkittäviä ovat maltillinen luontainen vesipitoisuus, hyvä vedensidontakyky, hyvä hygienia (joka liittyy antibakteerisiin ominaisuuksiin) ja kyky sitoa ammoniakkaa, joka veden kanssa muodostaa voimakkaasti emäksisiä liuoksia. Ammoniakin sidonta ja antibakteerisuus taas ovat yhteydessä turpeen tai ylipäänsä tarkasteltavan potentiaalisen kuivikkeen luontaiseen happamuuteen (Misselbrook ja Powell 2005, Everett ym. 2013).

Vaikka kuivikemateriaalien happamuudella on perustavanlaatuinen merkitys kuivikkeen ominaisuuksille, yleistä tai standardoitua menetelmää kuivikkeen pH:n määrittämiselle ei ole käytössä. Vastaavia materiaaleja, joiden pH:ta maataloustutkimuksessa usein tarkastellaan, ovat säilörehu- tai maanäytteet, joiden tutkimusmenetelmiä voi käyttää tässä referenssinä. Esimerkiksi säilörehun pH on muutamia yksiköitä ja on näin ollen vertailukelpoinen

turpeen (tai optimaalisen kuivikemateriaalin) kanssa, mutta materiaalien koostumuksessa ja rakenteessa on toki eroja. Maanäytteille on jossain määrin vakiintunut pH:n määrittystekniikka uuttamismenetelmällä (Kalra ym. 1995). Tätä metodologiaa ei vaikuta intensiivisesti kehitetyn viime aikoina, mutta jotkin pikamenetelmät, jotka eivät sisällä uuttamista, ovat saaneet kaupallista ja käytännöllistä huomiota. Kohtuullisen hiljattain Bernardes ym. (2019) tutkivat säilörehun uuttamalla tehtävälle pH-määrittelylle merkittäviä parametreja. Vastaavasti tässä tutkimuksessa selvitettiin kuivikkeen pH-määrittelylle relevantteja parametreja tarkoituksena lähestyä vakioidumpaa protokollaa kuiviketurpeen ja sitä korvaavien materiaalien happamuuden tutkimiseen.

Aineisto ja menetelmät

Tutkimuksessa sovellettiin Bernardesin ym. (2019) esittämiä muuttujia ja menetelmiä. Periaatteena oli, että näytteet uutettiin veteen, ja pH määritettiin tästä uutteesta tietyn ajan kuluttua.

Laboratoriomääritykset

Kuivikemateriaalit

Tasalaatuisten ja edustavien näytteiden saamiseksi hankittiin pakattuja kaupallisia tunnettuja ja yleisesti käytettyjä kuivikemateriaaleja, turvetta (Vapo Oy, Jyväskylä, Suomi) ja kutterinlastua (Hankkija Oy, Hyvinkää, Suomi). Erät tutkittiin silmämääräisesti epänormaalisuuksien varalta, sekoitettiin ja säilytettiin ilmativiisti ennen näytteenottoa määrittelyyn.

Uuttosuhte

Näytteet punnittiin ja sekoitettiin dekantterilasissa tiettyyn määrään tislattua huoneenlämpöistä vettä tarkoituksenmukaisten uuttosuhteiden saavuttamiseksi. 25.0 g:aan ilmakeivää kuiviketta käytettiin 50.0 g, 100.0 g, tai 200.0 g tislattua vettä uuttosuhteiksi 1:2, 1:4 ja 1:8.

Uuttoaika

Näytteet sekoitettiin lasisauvalla (1 minuutti), ja niiden annettiin seistä huoneenlämmössä (20 °C) tietyn aikataulun mukaan ennen seuraavaa vaihetta. Uuttoaika mitattiin yhden minuutin tarkkuudella olemaan 20, 60 tai 120 minuuttia.

pH-mittaus

Annetun ajan jälkeen näytteet sekoitettiin uudelleen ja imusuodatettiin 15 µm suodatinpaperin läpi. Suodoksen pH mitattiin välittömästi suodatuksen jälkeen huoneenlämmössä kalibroidulla pH-mittarilla.

Tilastolliset analyysit

Kaikki näytteet valmistettiin ja mittaukset toteutettiin neljänä kerranteena kustakin muuttujajyhdistelmästä: materiaali (turve, kutterinlastu), uuttosuhte (1:2, 1:4, 1:8) ja uuttoaika (20, 60, 120 min). Tilastolliset analyysit tehtiin SPSS 29 -ohjelmistolla (International Business Machines Corp., Armonk (NY), USA).

Faktoriaalinen malli

Varianssianalyysi tehtiin 2×3×3-faktorikokeena. Tilastollinen malli oli: $pH = \mu + \text{materiaali}_i + \text{uuttosuhte}_j + \text{uuttoaika}_k + \text{materiaali} \times \text{uuttosuhte}_{ij} + \text{materiaali} \times \text{uuttoaika}_{ik} + \text{uuttosuhte} \times \text{uuttoaika}_{jk} + \text{materiaali} \times \text{uuttosuhte} \times \text{uuttoaika}_{ijk} + \epsilon_{ijklm}$, jossa μ on keskiarvo ja ϵ edustaa selittämätöntä virhettä.

Kontrastit

Yhdysvaikutusten ja määrällisten faktorien (uuttosuhte ja uuttoaika) tasojen tarkempaan vertailuun käytettiin ortogonaalisia kontrasteja yksisuuntaisessa varianssianalyysissä. Kontrastimatriisi vertailua varten asetettiin seuraavasti: C1=materiaalin vaikutus, C2=uuttoaika 20 vs. 60 + 120, C3=uuttoaika 60 vs. 120, C4=uuttosuhte 1:2 vs. 1:4 + 1:8, C5=uuttosuhte 1:4 vs. 1:8, C6=C1×C2, C7=C1×C3, C8=C1×C4, C9=C1×C5, C10=C2×C4 and C11=C2×C5.

Tulokset

Muuttujien vaikutus pH-määrityksen tuloksiin

pH-määritysten tulokset ovat Taulukossa 1. Kuivikemateriaalin ja uuttosuhteen välillä oli merkitsevä yhdysvaikutus (C8; $p < 0.001$ ja C9; $p < 0.05$). Sekä turpeen että kutterinlastun pH-tulos kuitenkin nousi uuttosuhteen muuttuessa 1:2:sta 1:4:ään tai 1:8:aan ($p < 0.001$), eli uuttosuhteen laimentuminen vaikuttaa yleisesti nostavan pH:ta.

Turpeen pH oli matalampi kun uuttoaika oli pidempi, mutta kutterinlastulla vastaavaa trendiä ei ollut havaittavissa, eli materiaalin ja uuttoajan välillä oli selvä yhdysvaikutus (C6; $p < 0.05$). Merkitsevää päävaikutusta uuttoajalla ei kuitenkaan ollut ($p > 0.1$).

Taulukko 1. Kuivikemateriaalin, uuttoajan ja uuttosuhteen vaikutus pH-määrityksen tulokseen

	Uuttoaika								
	20 min			60 min			120 min		
Uuttosuhde	1:2	1:4	1:8	1:2	1:4	1:8	1:2	1:4	1:8
Kutterinlastu, pH	5.00	4.91	5.07	5.02	4.92	5.13	5.06	4.93	5.02
Turve, pH	3.75	3.87	4.05	3.71	3.72	4.02	3.73	3.80	4.04
Tilastolliset vertailut									
				Kontrastit ²					
SEM ¹	0.032			p (C1) < 0.001					
p (materiaali)	< 0.001			p (C2) ns					
p (uuttoaika)	ns			p (C3) ns					
p (uuttosuhde)	< 0.001			p (C4) < 0.001					
p (materiaali x uuttoaika)	0.032			p (C5) < 0.001					
p (materiaali x uuttosuhde)	< 0.001			p (C6) 0.027					
p (uuttoaika x uuttosuhde)	ns			p (C7) ns					
p (materiaali x uuttoaika x uuttosuhde)	ns			p (C8) < 0.001					
				p (C9) 0.023					

¹pooled SEM, oletuksena $n=4$ kullekin materiaali-uuttoaika-uuttosuhde-yhdistelmälle; ²Ortogonaaliset kontrastivertailut: C1=kutterinlastu vs. turve; C2=20 min vs. 60 min ja 120 min; C3=60 min vs. 120 min; C4=1:2 vs 1:4 ja 1:8; C5=1:4 vs. 1:8; C6=C1xC2; C7=C1xC3; C8=C1xC4, C9=C1xC5

Tulosten tarkastelu

pH-arvo on määritelmällisestikin yhteydessä vetyionikonsentraatioon, ja näin ollen uuttamisväkevyyden ja pH-mittaustulosten yhteys on odotettava. Kuten aiemmin todettiin, maanäytteiden pH-määritystä varten AOAC on julkaissut standardiprotokollan (Kalra ym. 1995), jossa annetaan tietty uuttosuhde. Myös Bernardes ym. (2019) päätyivät suosittelemaan säilörehunäytteen pH-määritykseen tiettyä uuttosuhdetta (25:100 eli 1:4 tapauksessa, jossa sekoitus tehtiin manuaalisesti, kuten tässäkin kokeessa). Tämän katsottiin antavan luotettavia pH-tuloksia, jotka olivat vertailukelpoisia myös Gervásion ym. (2018) julkaisemien kanssa. Kirjallisuudessa on suositeltu korkeampiakin uuttoväkevyyksiä, kuten 1:1 (Pauly ja Tham 2003). Käytännössä on kuitenkin huomioitava, että kuivan kuivikenäytteen sekoittaminen pieniin vesimääriin on vaikeaa, ja nesteiden erotus saattaa edellyttää monimutkaisempia ratkaisuja kuin tavanomainen imusuodatusprotokolla. Tämänkin tutkimuksen tulokset kuitenkin osoittavat selkeästi, että kuivikkeen pH-määrityksen tulokset ovat jokseenkin suoraan riippuvaisia uuttosuhteesta. Näin ollen tulokset eivät ole vertailukelpoisia ilman laimennuksen standardisointia, ja tutkimuksen tai vertailun sisällä on käytettävä samaa suhdetta.

Tässä tutkimuksessa havaitut yhdysvaikutukset vaikeuttavat jossain määrin tulosten tulkintaa. Uuttosuhteen osalta päävaikutus noudatteli kuitenkin riittävässä määrin samansuuntaisia linjoja molemmilla tutkituilla kuivikemateriaaleilla. Etenkin pH uuttosuhteella 1:8 poikkesi selvästi väkevempien liuosten lukemista. Uuttoajan ja materiaalin suhteen yhdysvaikutus tukee jossain määrin päätelmää, että happamuutta aiheuttavien komponenttien liukeneminen tislattuun veteen tai liukenemisen nopeus voi vaihdella materiaalien välillä. Näin ollen pidemmät uuttoajat voisivat varmistaa määrityksen luotettavuutta. Kuitenkin voidaan todeta, että vaikka tämä yhdysvaikutus oli tilastollisesti merkitsevä, lukuarvoisesti ja suhteellisestikin tämä vaikutus oli melko pieni. Bernardes ym. (2019) olivat

käyttäneet ja päätyivät käytännöllisyyden puolesta suosittelemaan 15 minuutin uuttoaikaa säilörehunäytteille. Nyt saatujen tulosten perusteella voidaan päätellä, että 20 minuuttia riittää ainakin tavanomaisten kuivikemateriaalien pH-erojen havaitsemiseen. Voidaan toki spekuloida, olisiko vaihtoehtoisten tai vähemmän tavanomaisten materiaalien tapauksessa tällä merkittävämpää vaikutusta, joten asian edelleen tutkimista voi suositella.

Johtopäätökset

Tulosten perusteella voidaan todeta, että uuttosuhte 1:4 ja 20 minuutin uuttoaika ovat toimiva yhdistelmä kuivikenäytteiden käsittelyyn pH-määrittystä varten. Uuttoaika ei vaikuta olevan kovin kriittinen tulokselle, mutta asiaa voi olla syytä tarkastella uudelleen, jos tutkitaan muita kuin tavanomaisia kuivikkeita. Uuttosuhteella sen sijaan näyttää luonnollisesti olevan lähes suora vaikutus pH-tuloksiin, mikä on ymmärrettävää pH:n konsentraatioon sidoksissa olevan luonteen takia. Siten vain samalla uuttosuhteella tehdyt määrittelyt ovat vertailukelpoisia.

Kirjallisuusviitteet

- Bernardes, T.F., Gervásio, J.R.S., De Morais, G. & Casagrande, D.R. 2019. Technical note: A comparison of methods to determine pH in silages. *Journal of Dairy Science* 102: 9039–9042. <https://doi.org/10.3168/jds.2019-16553>
- Bilgili, S.F., Hess, J.B., Blake, J.P., Macklin, K.S., Saenmahayak, B. & Sibley, J.L. 2009. Influence of bedding material on footpad dermatitis in broiler chickens. *Journal of Applied Poultry Research* 18: 583–589. <https://doi.org/10.3382/japr.2009-00023>
- de Jong, I.C., Gunnink, H. & van Harn, J. 2014. Wet litter not only induces footpad dermatitis but also reduces overall welfare, technical performance, and carcass yield in broiler chickens. *Journal of Applied Poultry Research* 23: 51–58. <https://doi.org/10.3382/japr.2013-00803>
- Everett, D., Vizzier-Thaxton, Y., McDaniel, C. & Kiess, A. 2013. The Impact of peat moss amendments on the microbial load in used pine shaving poultry litter. *International Journal of Poultry Science* 12: 202–205. <https://doi.org/10.3923/ijps.2013.202.205>
- Gervásio, J.R.S., De Oliveira, I.L., Tabacco, E., Ferrero, F., Borreani, G. & Bernardes, T.F. 2018. A pH index as a method to identify aerobic deterioration in farm maize silage. In: *Proceedings of the 18th International Silage Conference, Bonn, Germany*. University of Bonn, Bonn, Germany. p. 456–457.
- Kalra, Y.P. 1995. Determination of pH of Soils by Different Methods: Collaborative Study. *Journal of AOAC International* 78: 310–324. <https://doi.org/10.1093/jaoac/78.2.310>
- Kaukonen, E. 2017. Housing conditions and broiler and broiler breeder welfare: the effect of litter condition on contact dermatitis in broilers and breeders, and the effect of elevated structures on broiler leg health. (väitöskirja, Helsingin yliopisto). <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-51-3235-2>
- Laasasenaho, K., Väänänen, M. & Lauhanen, R. 2021. Energiaturvetuotannon alasajon taloudelliset ja sosiaaliset haittavaikutukset sekä heijastevaikutukset Etelä-Pohjanmaalla. Teoksessa: Lauhanen, R., Junkkari, T., Mäki, T. & Saarikoski, S. *SeAMK Ruoka 2021 - ilmastokestävää ruokaketjua edistämässä*. Seinäjoen ammattikorkeakoulun julkaisusarja B. Raportteja ja selvityksiä 162. <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/497239/B162.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Misselbrook, T.H. & Powell, J.M. 2005. Influence of bedding material on ammonia emissions from cattle excreta. *Journal of Dairy Science* 88: 4304–4312. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(05\)73116-7](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(05)73116-7)
- Pauly, T.M. & Tham, W.A. 2003. Survival of *Listeria monocytogenes* in wilted and additive-treated grass silage. *Acta Veterinaria Scandinavica* 44: 73–86. <https://doi.org/10.1186/1751-0147-44-73>