

# Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskit perunanviljelyssä

Pentti Ruuttunen ja Pirkko Laitinen (toim.)



Maa- ja elintarviketalous 119  
190 s.

# **Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskit perunanviljelyssä**

Pentti Ruuttunen ja Pirkko Laitinen (toim.)

ISBN 978-952-487-165-5 (Painettu)

ISBN 978-952-487-166-2 (Verkkajulkaisu)

ISSN 1458-5073 (Painettu)

ISSN 1458-5081 (Verkkajulkaisu)

[www.mtt.fi/met/pdf/met119.pdf](http://www.mtt.fi/met/pdf/met119.pdf)

Copyright

MTT

Kirjoittajat

Julkaisija ja kustantaja

MTT, 31600 Jokioinen

Jakelu ja myynti

MTT, Tietohallinto, 31600 Jokioinen

Puhelin (03) 4188 2327, telekopio (03) 4188 2339

[sähköposti.julkaisut@mtt.fi](mailto:sähköposti.julkaisut@mtt.fi)

Julkaisuvuosi

2008

Kannen kuva

Anne Rahkonen

Painopaikka

Tampereen yliopistopaino – Juvenes Print Oy

# Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskit perunanviljelyssä

Pentti Ruuttunen ja Pirkko Laitinen

MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus), Kasvintuotannon tutkimus,  
31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@mtt.fi

## Tiivistelmä

Toistuvan torjunta-aineiden käytön ympäristöriskit eli TOISTO-hanke toteutettiin vuosina 2004–2007. Hankkeessa selvitettiin rikkakasvien torjunta-aineiden metributsiinin ja linuronin sekä kasvitautien torjunta-aine fluatsinamin käyttäytymistä ja vaikutusta suomalaisissa perunamaissa. Samalla arvioitiin torjunta-aineiden aiheuttamia ympäristöriskejä.

Maanäytteitä kerättiin pitkään perunanviljelyssä olleilta pelloilta. Näytteistä analysoitiin mainittujen torjunta-aineiden jäämiä. Mikrobiologisin laboratoriokeuin tutkittiin torjunta-aineiden vaikutuksia maaperän mikrobeihin. Standardimenetelmien eli nitrifikaation ja maahengityksen lisäksi mikrobiologisissa tutkimuksissa käytettiin uusia herkempiä menetelmiä. Tulosten perusteella mallinnettiin torjunta-aineiden hajoamista ja kulkeutumista sekä arvioitiin torjunta-aineiden ympäristöriskejä ja käytön rajoituksia.

Fluatsinamia havaittiin kertyvän suomalaisiin perunapeltoihin jo kolmen vuoden toistuvan käytön seurauksena, ja myös linuronin jäämissä maassa havaittiin lievää kasvua. Metributsiinin kertyminen maahan oli vähäisintä. Metributsiini ja linuroni uuttuivat helposti maan pinnalla seisovaan veteen ja kulkeutuivat fluatsinamia helpommin muokkauskerroksen alapuolelle. Metributsiinin ja linuronin puoliintumisajat pellolla vastasivat kirjallisuudessa esitettyjä, mutta fluatsinamin puoliintumisaika oli pitempi (23–369 vrk) kuin aiemmin on esitetty. Talvisimulointikokeessa kolmen torjunta-aineen hajoaminen riippui voimakkaasti lämpötilasta. Erityisesti herbisidit lisäsivät maan entsyymiaktiivisuuksia laboratorio-olosuhteissa. Entsyymiaktiivisuus kuvaa maan mikrobien monimuotoisuutta. Mikään torjunta-aineista ei vaikuttanut selvästi maan ergosterolipitoisuuteen, joka kuvaa sienten biomassaa. Metributsiini vähensi nitrifikaatiota laboratoriossa ja fluatsinami osoittautui erittäin myrkylliseksi valobakteeritestissä.

Tulosten mukaan nykyiset linuronin ja fluatsinamin toistuvan käytön rajoitukset ja metributsiinin käyttökielto pohjavesialueilla ovat aiheellisia suomalaisilla pelloilla.

---

*Avainsanat: torjunta-aineet, metributsiini, linuroni, fluatsinami, perunanviljely, kasvinsuojelu, ympäristövaikutukset, jäämät, hajoaminen, kulkeutuminen, maamikrobiologia, mikro-organismit, vaikutukset, käyttö, rajoitukset*

---

# Environmental risks of long-term pesticide use in potato cultivation

Pentti Ruuttunen and Pirkko Laitinen

MTT Agrifood Research Finland, Plant Production Research, FI-31600 Jokioinen, Finland,  
firstname.lastname@mtt.fi

## Abstract

The objective of this research project was to gain knowledge about the behaviour and effects of the herbicides metribuzin and linuron and the fungicide fluazinam in soil of Finnish potato fields in order to estimate environmental risks.

The main research approaches were pesticide residue monitoring, pesticide fate simulations and various analyses of microbes and their activities in the soil. The residue monitoring showed that in Finland fluazinam accumulates in the soil already after three years' consecutive use, but also the residues of linuron may increase. Metribuzin accumulates the least. Metribuzin and linuron were easily extracted by surface water and leached more easily than fluazinam below ploughing depth. The observed half-lives (DT<sub>50</sub>field) of metribuzin and linuron fitted the range presented in the literature, but the half-life of fluazinam was longer (23–369 days) than previously reported (8–41 days). In a winter simulation laboratory trial the degradation of all pesticides was shown to be strongly temperature dependent. Herbicides in particular increased enzyme activities (describing microbial diversity in soil) in laboratory tests without plants. None of the pesticides affected the ergosterol content (describing fungal biomass) of the soil. Metribuzin reduced nitrification in the laboratory and fluazinam appeared to be extremely toxic to luminescent bacteria.

The research data support maintenance of the current restrictions banning use of linuron and fluazinam in consecutive years and of metribuzin in ground-water areas.

---

*Key words: pesticide, metribuzin, linuron, fluazinam, potato cultivation, residues, soil, degradation, fate simulation, temperature, soil microbiology, microbial effects, pesticide use restrictions*

---

# Alkusanat

Toistuvan torjunta-aineiden käytön ympäristöriskit (TOISTO) -hanke oli laajan yhteistyön tulos. Hankkeessa olivat mukana yhteistyökumppaneina Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus (MTT), Suomen Ympäristökeskus (SYKE), Helsingin Yliopisto (HY), Kuopion Yliopisto (KuY), Jyväskylän yliopisto (JY) ja Perunantutkimuslaitos (PETLA).

Maa- ja metsätalousministeriö (MMM) myönsi hankkeelle rahoitusta maatalouden kehittämisrahaston ja perunantuotannon kansallisen tuen varoista. Hanketta ovat rahoittaneet myös hankkeeseen osallistuneet tutkimusyksiköt. Tutkimusryhmä kiittää kaikkia rahoittajia.

Tutkimuksen kenttäkoeaineisto kerättiin enimmäkseen yksityisten perunanviljelijöiden pelloille sijoitetuilta tilakokeilta. Tutkimusryhmä kiittää lämpimästi viljelijöitä jotka antoivat peltolohkonsa tutkimuksen käyttöön ja ottivat viljelytoimissaan tutkimuksen vaatimukset huomioon.

Tutkimushankkeen ohjausryhmän puheenjohtajana toimi Tove Jern (MMM) ja jäseninä olivat Ensio Ala-Tuori (Raisio Yhtymä), Jari Haimi (JY), Aarne Kurppa (MTT), Pekka Kurri (Lännen Tehtaat), Antti Lavonen (Maataloustuottajien Keskusliitto), Jarmo Meriläinen (JY), Esa Nikunen (SYKE), Reijo Vanhanen (Elintarviketurvallisuusvirasto). Tutkimusryhmä kiittää ohjausryhmää arvokkaista neuvoista ja hyvästä yhteistyöstä.

Tutkimusryhmä uskoo hankkeen tuottaneen arvokasta tietoa torjunta-aineiden käyttäytymisestä ja vaikutuksista suomalaisessa peltomaassa. Tutkimustulosten avulla on jo pystytty arvioimaan tutkimuksen kohteena olleiden torjunta-aineiden käytön rajoitusten osuvuutta Suomessa. Hanke kokosi yhteen joukon torjunta-aineiden ympäristövaikutusten parhaita asiantuntijoita Suomessa. Näiden osaavien ja asiastaan innostuneiden tutkijoiden toimiva yhteistyö luo erinomaiset edellytykset tutkimustulosten hyödyntämiselle ja vastaavalle tutkimukselle myös jatkossa.

Tämän tutkimushankkeen nyt päättyessä haluan kiittää koko tutkimusryhmää, niin tutkijoita kuin laajan tutkimusaineiston kokoamiseen osallistuneita lukuisia teknisiä henkilöitä erinomaisesta työstä tutkimuksen ja ekologisesti kestäväen pohjoisen maatalouden hyväksi.

Jokioisissa 22.2.2008

Pentti Ruuttunen  
Hankkeen vastuullinen johtaja  
MTT, Kasvintuotannon tutkimus

# Sisällysluettelo

TOISTO-tutkimuksen taustaa ja tietoa torjunta-aineista <i>Pentti Ruuttunen, Anne Rahkonen, Pirkko Laitinen ja Mari Andersson</i> .....	11
Torjunta-ainejäämät perunamailla – kenttäkokeet <i>Pentti Ruuttunen, Pirkko Laitinen, Anne Rahkonen, Laura Alakukku, Leena Welling ja Keijo Mäntykoski</i> .....	26
Torjunta-aineiden adsorptio- ja desorptiomääritykset <i>Sari Rämö</i> .....	70
Maan jäätyamisen ja sulamisen vaikutus torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymiseen <i>Mari Andersson ja Helinä Hartikainen</i> .....	81
Torjunta-aineiden hajoamisen ja huuhtoutumisen mallinnus <i>Katri Siimes ja Laura Alakukku</i> .....	93
Torjunta-aineiden vaikutukset maaperän mikrobeihin ja niiden toimintaan <i>Maarit Niemi, Ilse Heiskanen, Jukka Ahtiainen, Tarja Laatikainen, Anne Rahkonen ja Pentti Ruuttunen</i> .....	121
Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskien arviointi perunanviljelyssä <i>Sari Autio ja Marja Mecke</i> .....	151
Tutkimuksen tarkastelu <i>Pirkko Laitinen</i> .....	178

# Sanastoa tutkimuksen aihealueista

**Alaniiniaminopeptidaasi:** entsyymi, vapauttaa tyypeä valkuaisaineiden alaniiniaminohaposta.

**$\alpha$ -glukosidaasi:** entsyymi, hajottaa tärkkelystä ja glykogeeniä.

**Alkuarvo:** ajan mukana muuttuvalle suurelle (esimerkiksi maakerroksen kosteus) annettu simuloinnin alkutilannetta kuvaava arvo

**Aminopeptidaasi (AP):** entsyymi, hajottaa valkuaisaineita.

**Arylsulfataasi:** entsyymi, vapauttaa rikin orgaanisista molekyyleistä.

**ATP:** adensiinitrifosfaatti, energiaa sisältävä molekyyli.

**$\beta$ -glukosidaasi:** entsyymi, pilkkoo selluloosaa.

**Biomassa:** elävien organismien massa.

**Biosaatavuus:** aineen esiintyminen siten, että se voi vaikuttaa eliöihin.

**DT50** Degradation Time / Disappearance Time: puoliintumisaika. Aika, jonka kuluessa puolet (50 %) tutkittavasta yhdisteestä on hajonnut tai hävinnyt systeemistä. Laboratoriokokeissa voidaan radioaktiivisesti leimattujen yhdisteiden avulla määrittää tarkoin, minkä verran kokeen alussa käytetystä aineesta on systeemissä jäljellä kokeen päättyessä ja minkälaisiksi hajoamistuotteiksi yhdiste on muuttunut. Kenttäkokeissa joudutaan yleensä tyytymään häviämisen puoliintumisajan määrittämiseen, kun kaikkia muutuntatapoja ei pystytä tarkoin jäljittämään. Luvun avulla voidaan laskea pitoisuuden muutoksia ajan suhteen. Käytetään PEC:n laskennassa ja päätettäessä tiettyjen eliövaikutustutkimusten tarpeellisuudesta.

**DT90:** Aika, jonka kuluessa 90 % tutkittavasta yhdisteestä on hajonnut tai hävinnyt systeemistä. Hajoaminen ei yleensä tapahdu suoraviivaisesti, vaan hidastuu ajan kuluessa. Riskinarvioinnissa lukua käytetään päätettäessä tiettyjen eliövaikutustutkimusten tarpeellisuudesta.

**Dynaaminen:** ajan suhteen muuttuva.

**EC<sub>x</sub> = vaikuttava pitoisuus:** myrkyllisyystestissä pitoisuus, jossa vaikutus on x-prosenttia verrattuna kontrolliin (verrokkiin).

**Entsyymiaktiivisuus:** entsyymit katalysoivat kemiallisia reaktioita, joiden toimintaa mitataan aktiivisuutena mittaamalla lopputuotteen määrää.



**Ergosteroli:** sienten soluseinän yhdiste, jota käytetään sienten määrän arvioinnissa.

**Fosfodiesteriäsi (PDE):** entsyymi, irrottaa fosforia orgaanisista molekyyleistä.

**Fosfomonoesteriäsi (PME):** entsyymi, irrottaa fosforia orgaanisista molekyyleistä.

**Fungisidi:** sienten torjunta-aine.

**Herbisidi:** rikkakasvien torjunta-aine.

**Inhibiitio:** esto, reaktion tai kasvun väheneminen verrattuna käsittelemättömään.

**Inkubointi:** kasvatus, altistus tai esimerkiksi maan muhittaminen valituissa olosuhteissa määrätyn ajan.

**Kasvinsuojeluaine:** aine, jota käytetään kasvin tai kasvituotteen suojeleminen kasvintuhoojilta tai tuhoamaan haitallisia kasveja, kasvin osia tai estämään kasvien haitallista kasvua.

**Kitinaasi:** entsyymi, hajottaa kitiiniä.

**Ksylosidaasi:** entsyymi, hajottaa puussa esiintyvän hemiselluloosaa ja ruohovartisissa kasveissa runsasta ksylaania.

**LC50** Lethal Concentration,,: pitoisuus, jossa puolet (50 %) koe-eläimistä kuolee. Eliöiden lyhytaikaiset myrkyllisyyssitestit tehdään altistamalla koe-eläimiä useammassa pitoisuudessa, joiden tulosten perusteella määritetään LC50-arvo. Lukua käytetään riskinarvioinnissa akuutin TER-laskelman myrkyllisyysarvona.

**Leusiiniaminopeptidaasi:** entsyymi, vapauttaa tyypeä valkuaisaineiden leusiiniaminohapoista.

**Lusiferaasi:** entsyymi, katalysoi valontuottoreaktiota.

**Nettonitrifikaatio:** biologisen nitriitin ja nitraatin muodostuksen ja käytön erotus.

**Nitrifikaatio:** ammoniumin biologinen hapettuminen nitriitiksi ja nitraatiksi.

**NOEC** No Observable Effect Concentration: vaikutukseton pitoisuus. Suurin pitoisuus, jossa tutkittaville koe-eläimille ei saada havaittavia vaikutuksia ai-

kaan. Pitkäaikaiskokeissa altistetaan koe-eliöitä erisuuruisissa pitoisuuksissa, joissa tarkkaillaan vaikutuksia esimerkiksi ruuan kulutukseen, käyttäytymiseen tai lisääntymiseen. Lukua käytetään riskinarvioinnissa pitkäaikaisen TER-laskelman myrkyllisyysarvona.

**Maahengitys:** hiilidioksidin vapautuminen maasta mikrobien hajotustoiminnan vaikutuksesta.

**Maaneste:** maanhuokosissa oleva vesi ja siihen liuenneet aineet.

**Makrohuokonen:** maaperässä oleva suuri huokonen, joka mahdollistaa nopeita ohivirtauksia.

**Metaboliitti:** aineen mikrobiologisessa hajotuksessa syntyvä väliaine.

**Mikrobibiomassa:** mikrobisolujen massa.

**Mikrobisto:** alkueläimet, bakteerit, sienet, levät ja virukset yhteensä.

**Mykoritsasieni:** kasvin juurissa kasvava sieni.

**Ohivirtausreitti:** maaperässä oleva suurista huokosista, halkeamista tai esimerkiksi lieron reiästä muodostuva nopea veden ja kemikaalien kulkeutumistie. Ohivirtausreitillä kemikaalit ovat yleensä niin lyhyen aikaa kosketuksissa maahiukkasiin, että ne eivät ehdi merkittävästi osallistua kemiallisiin tai fyysikaalisiin reaktioihin maahiukkasten kanssa.

**Parametri:** matemaattisessa lausekkeessa esiintyvä vakiosuure, jonka paikalle voidaan sijoittaa eri arvoja; mallin käyttäjä antaa mallin parametreille arvot eli mallin lähtötiedot.

**PEC Predicted Environmental Concentration:** ennustettu pitoisuus ympäristössä. Riskinarvioinnissa käytettävä altistuksen arvio. Lasketaan mallintamalla pitoisuuden kehitystä maassa pitkäaikaisen käytön seurauksena, esim. 20 vuoden kuluessa.

**Ritsosfääri:** kasvien juuria ympäröivä vyöhyke, jossa on paljon mikrobeja.

**Sellobiohydrolaasi:** entsyymi, pilkkoo selluloosaa.

**Simulaatio:** tapahtuman tai ilmiön jäljitteleminen.

**Stimulaatio:** piristys, kannustus, virike, lisäys.

**Systeeminen:** kokonaisuutta koskeva.

**TERa** Toxicity/Exposure Ratio, acute: akuutin riskin suhdeluku.

**TERlt** Toxicity/Exposure Ratio, long term: pitkäaikaisriskin suhdeluku. Riskinarvioinnissa käytettävä myrkyllisyyden ja altistuksen suhdeluku, esim. LC50/PEC. TER:n alittaessa raja-arvon riskin katsotaan olevan hyväksyttävä. Raja-arvot on määritelty erikseen eri eliöryhmille ja akuutille ja pitkäaikaiselle altistukselle.

**Torjunta-aine:** aine, jota käytetään tappamaan tai kontrolloimaan haitallisia organismeja. Käsite sisältää nykyisin kasvinsuojeluaineet ja biosidit (torjunta-aineet, joita ei käytetä kasvien suojeluun, esim. hyönteiskarkotteet, rotanmyrkyt).

**Valobakteeritesti:** tietyn bakteerin valontuoton estymiseen perustuva myrkyllisyystesti.

**Vedenpidätyskapasiteetti:** maksimimäärä vettä, jonka maa voi pidättää, ei poistu maan huokosista painovoiman vaikutuksesta.

**Verrokki:** tässä torjunta-aineella käsittelemätön, mutta muutoin samanlainen ja samoin käsitelty maa.

# TOISTO-tutkimuksen taustaa ja tietoa torjunta-aineista

Pentti Ruuttunen<sup>1)</sup>, Anne Rahkonen<sup>2)</sup>, Pirkko Laitinen<sup>1)</sup> ja Mari Andersson<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus), Kasvintuotannon tutkimus, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@mtt.fi

<sup>2)</sup> PETLA (Perunantutkimuslaitos) Ruusuontie 156, 16900 Lammi, etunimi.sukunimi@petla.fi

<sup>3)</sup> Helsingin yliopisto, soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos, PL 27, 00014 Helsinki, etunimi.sukunimi@helsinki.fi

## Tutkimuksen tausta ja tavoitteet

Pohjoisten pelto-olosuhteiden (maan happamuus, korkea humuspitoisuus ja ilmasto-olosuhteet) oletetaan hidastavan merkittävästi aineiden hajoamista ja lisäävän niiden kertymiskertymisriskiä peltoon ja kulkeutumista pinta- ja pohjavesiin. Suomessa kiinnitetäänkin erityistä huomiota torjunta-aineiden toistuvaan käyttöön samalla peltolohkolla.

Kasvinsuojeluaineiden käyttöä säädellään ohjein ja rajoituksin. Rajoitusten tavoitteena on suojella ihmisen ja ympäristön terveyttä. Nykyiset rajoitukset ovat kuitenkin yleistäviä, eivätkä ne mahdollista lohko-kohtaista tilannearviota, jossa ympäristöriskejä arvioitaisiin pellon ominaisuuksien ja viljelytoimenpiteiden perusteella.

Tämän tutkimuksen mallikasviksi valittiin peruna, sillä sitä viljellään kevyillä hieta- ja multamailla, joiden vedenläpäisykyky on hyvä. Karkeilla kivennäismailla riskit torjunta-aineiden huuhtoutumiseen pohjavesiin ovat suuremmat kuin muilla maalajeilla. Karkeita kivennäismaita esiintyy runsaasti pohjavesialueilla, joilla herkästi huuhtoutuvien kasvinsuojeluaineiden käyttö on kielletty tai rajoitettu. Perunantuotannossa käytetään runsaasti torjunta-aineita rikkakasvien ja erityisesti perunaruon torjuntaan ja toistuvan käytön rajoitukset koskevat erityisesti näitä aineita. Toistuvan käytön rajoituksen tavoitteena on antaa riittävästi aikaa aineiden hajoamiselle ja siten estää hitaasti hajoavien aineiden kertyminen maahan ja kulkeutuminen pohjavesiin. Näiden tavoitteiden toteuttaminen edellyttää hyvää viljelykiertoa, joka erikoistuneilla perunatiloilla on usein vaikea tai mahdoton järjestää. Perunaa viljelläänkin varsin usein samoilla lohkoilla vuodesta toiseen, eivätkä parinkymmenen vuoden perunamonokulttuuritkaan ole harvinaisia.

Tutkimustietoa torjunta-aineiden käyttäytymisestä Suomen oloissa on niukasti saatavilla. Sen vuoksi riskinarvioinnissa ja rajoitusten laadinnassa joudutaan turvautumaan muualla tehtyihin, toisenlaista ilmasto- ja maaperää varten sovitettuihin malleihin. Torjunta-aineiden käyttäytyminen Suomen oloissa

tulisi tuntea huomattavasti paremmin, jotta niiden käyttörajoitukset osattaisiin kohdentaa ympäristöriskien kannalta osuvasti.

Vuonna 2000 tehty alustava kartoitus pitkään perunanviljelyssä olleiden peltojen torjunta-ainejäämistä antoi viitteitä siitä, että jotkut aineet voivat hajota oletettua nopeammin ja että niiden kertyminen peltoon riippuu enemmän pellon ominaisuuksista kuin käytön toistuvuudesta (Rahkonen ym. 2002). Mikäli näin on, tulisi pellon ominaisuudet huomioida ko. aineiden käytön rajoituksia ja suosituksia laadittaessa. Saatavilla oleva tutkimusaineisto on kuitenkin liian suppea tällaisten päätösten tekemiseksi.

Elintarviketeollisuuden ja kuluttajien laatuvaatimusten täyttämiseksi perunantuotannossa joudutaan Suomessakin turvautumaan entistä useampiin ruis-kutuskertoihin. Perunaruton torjuntaan tarkoitettujen aineiden nykyiset käyttöohjeet eivät tätä salli. Myös onnistunut rikkakasvien torjunta on tärkeää erityisesti perunan monokulttuurissa, mutta rikkakasvihävitteiden toistuvan (perättäisten vuosien) käytön rajoitukset vaikeuttavat sitä oleellisesti, mikäli perunaa viljellään monokulttuurina. Laadukkaan perunan tuotannossa ruton ja rikkakasvien torjunta ovatkin kynnyksysymyksiä. Nykypäivän kuluttaja arvioi tuotteen laadukkuutta myös viljelyn ympäristöystävällisyyden perusteella. On sekä tuotantoketjun, kuluttajan että ympäristön edun mukaista, että nykyistä perustellummin pystytään varmistamaan ne reunaehdot, joilla perunanviljelyä voidaan erityyppisillä pelloilla harjoittaa.

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, missä määrin perunanviljelyssä käytettäviä kasvinsuojeluaineita kertyy peltoon ja kulkeutuu muokkauskerroksen alapuolelle, kun aineita käytetään toistuvasti useamman vuoden ajan. Jäämien määrät maassa eivät kerro niiden vaikutuksista maassa. Sen vuoksi tutkimuksen toisena tavoitteena oli mitata torjunta-ainekäsittelyistä aiheutuva maan mikrobiologisia muutoksia.

## **Torjunta-aineiden käyttäytyminen maassa**

### **Torjunta-aineiden sitoutuminen maahan**

Kemikaalien pidätykseen maahan vaikuttavat maan ominaisuudet (esim. rakenne, orgaanisen aineksen pitoisuus, kationinvaihtokapasiteetti), torjunta-aineen kemiallinen rakenne ja luonne sekä vallitsevat ympäristöolot (pH, maan kosteus). Kemikaalin luonteesta riippuen pidättävinä pintoina toimivat erityisesti orgaaninen aines ja savimineraalien sekä alumiini- ja rautaoksidien pinnat. Pidättyminen voi tapahtua lukuisin kemiallisin ja fysikaalisin mekanismein, kuten ioninvaihdolla, vetysidoksin, ligandinvaihdolla, kovalenttisisidoksin ja van der Waalsin voimilla. Tärkeänä mekanismina pidetään

myös. ns. hydrofobista attraktiota, jolla orgaaninen yhdiste hakeutuu maan vesifaasista orgaaniseen ainekseen (Koskinen & Harper 1990)

Torjunta-aineen kemiallinen rakenne määrää sen pidättymistäipumuksen. Useimmiten rakenne on substituoitu hiilivetyrunko. Yhdisteen adsorptio-ominaisuudet riippuvat sen funktionaalisten ryhmien määrästä ja laadusta. Myös ryhmien sijoittuminen kolmiulotteiseen rakenteeseen vaikuttaa siihen, millaisia sidoksia yhdiste voi muodostaa ja millaiseksi sen pintavarauks muodostuu. Torjunta-aine voi olla sähköiseltä varaukseltaan pysyvästi eli pH:sta riippumattomasti positiivisesti varautunut (kationiset torjunta-aineet esim. parakvatti, dikvatti), happo- tai emäsluonteinen (esim. triatsiinit kuten metributsiini) tai neutraali (esim. fenyylureat kuten linuroini). Happo- ja emäsluonteisten torjunta-aineiden varaus ja siten myös pidättymisominaisuudet riippuvat ympäröivästä pH:sta.

Maan orgaanisen aineksen pitoisuuden on havaittu parhaiten ennustavan torjunta-aineiden sitoutumista (Salzman & Yaron 1986). Orgaanisen aineksen merkitys korostuu etenkin varauksettomien, hydrofobisten yhdisteiden pidättymisessä. Torjunta-aineen taipumusta sitoutua maan orgaaniseen ainekseen kuvataan kokeellisesti määritetyllä adsorptiokertoimella (Koc). Se tarkoittaa yhdisteen jakautumista kiintoainekseen ja maaveden välillä suhteutettuna maan orgaanisen hiilen pitoisuuteen. Saveksen merkitys torjunta-aineiden pidättäjänä perustuu sen tarjoamiin kationinvaihtopaikkoihin ja suureen ominaispinta-alaan. Savimineraalit kykenevät pysyvän negatiivisen varauksensa johdosta pidättämään erityisesti kationisia ja emäksisiä aineita, jotka happeissa oloissa protonin sitomisen kautta saavat positiivisen varauksen. Sen sijaan niiden kyky sitoa poolittomia yhdisteitä on heikko.

Voimakas adsorptio vähentää torjunta-aineen huuhtoutumisriskiä, mutta samalla se myös alentaa sen biologista käyttökelpoisuutta ja hidastaa hajoamista. Toisaalta maan pintakerroksessa ja maapartikkelien pinnoilla mikrobi tiheys on suuri ja pidättymispinnoilla saattaa olla yhdisteen hajoamista katalysoiva vaikutus (Hurle & Walker 1980).

## **Torjunta-aineiden hajoaminen**

Aineiden hajoamista kuvataan yleensä puoliintumisajalla ( $DT_{50}$  tai  $T_{1/2}$ ). Sillä tarkoitetaan aikaa, jonka kuluessa puolet aineesta on muuttunut primaarisiksi hajoamistuotteiksi tai mineralisoitunut. Puoliintumisaika ei ole torjunta-aineella vakio, vaan riippuu suuresti ilmastosta ja maan ominaisuuksista. Nopeasti hajoavana voidaan pitää yhdistettä, jonka  $DT_{50}$  on alle yksi viikko; erittäin hitaasti hajoavan aineen puoliintuminen vie yli kahdeksan kuukautta (Nikunen 1994). Hajoaminen tapahtuu yleensä useissa vaiheissa, joiden aikana muodostuu hajoamistuotteita (metaboliitteja), jotka voivat olla jopa

alkuperäistä yhdistettä haitallisempia. Täydellisen hajoamisen tuloksena syntyy hiilidioksidia, vettä ja epäorgaanisia suoloja.

Torjunta-aineiden hajoaminen maassa voi tapahtua mikrobiologisesti, kemiallisesti tai valon vaikutuksesta. Tavallisesti erilaiset hajoamisreaktiot tapahtuvat rinnakkain. Mikrobiologiseen hajotukseen liittyy useissa vaiheissa kemiallisia reaktioita kuten hydrolyysi, aineiden hapettuminen tai pelkistyminen. Kemiallinen hajoaminen tapahtuu pääasiassa maan vesifaasissa ja on voimakkaasti maan pH:sta riippuvaista. Valokemiallinen hajoaminen perustuu molekyylin absorboimaan auringon UV-säteilyyn ja voi siten tapahtua vain aivan maan pinnalla. Abioottisen hajotuksen merkitys kasvaa olosuhteissa, joissa mikrobitoiminta on estynyt esimerkiksi kuivuuden, maan jäätyneen tai orgaanisen aineksen puuttuessa (Wolfe ym. 1990).

Mikrobiologinen hajoaminen voidaan jakaa metaboliseen tai kometaboliseen sen mukaan, saavatko mikrobit energiaa prosessin tuloksena vaiko eivät. Metabolisesti hajoava yhdiste on mikrobin energianlähde, joka edistää biomassan kasvua ja aktiivisuutta. Metabolinen hajotus voi nopeutua, mikäli samaa tehoainetta käytetään useampia kertoja ja mikrobit sopeutuvat sen hajottamiseen. Klassinen esimerkki tästä on Ruotsista, jossa MCPA:n hajoaminen vuosi vuodelta toistettujen käsittelyjen jälkeen vähitellen nopeutui (Torstensson 1987). Kometabolisessa hajotuksessa mikrobit eivät saa yhdisteen hajottamisesta energiaa, hiiltä tai muitakaan ravinteita, eikä yhdiste ylläpidä mikrobibiomassan kasvua.

Mikrobiologisen hajotuksen nopeuteen vaikuttavat ympäristöolot, torjunta-aineen ominaisuudet sekä viljelykäytäntö. Suurin osa mikrobiologisesta hajotuksesta tapahtuu aerobisesti maan pintakerroksessa, jossa on myös eniten orgaanista ainesta (Miller 1996).

Maan happamuuden vaikutus hajotukseen voi olla suoraa, mikäli yhdiste on happo- tai emäsluonteinen. Tällöin pH vaikuttaa yhdisteen pidättymistäipumukseen. Vaikutus voi olla myös epäsuoraa; maan pidätyspaikkojen määrä tai mikrobiyhteisön koostumus muuttuvat pH:n vaihtelun myötä. Sekä pH:ta nostamalla että laskemalla on torjunta-aineiden hajoamista voitu nopeuttaa (Hurle & Walker 1980). Ympäristön pH:n vaikutus riippuukin torjunta-aineen  $pK_a$ -arvosta ja maan pidätysominaisuuksista.

Lämpötilan nousu kiihdyttää biologisia reaktioita ja nopeuttaa hajoamista. Optimaalisena lämpötila-alueena mikrobeille maassa pidetään 20-30 °C (Torstensson 1980). Viileillä alueilla niin korkeita lämpötiloja maassa harvoin saavutetaan. Erityisesti maan ollessa jäätyneenä hajoaminen voi olla hyvin hidasta. Riittävä kosteus mahdollistaa aktiivisen mikrobitoiminnan. Hajoaminen nopeutuu maan kosteuden lisääntyessä aina kenttäkapasiteettiin saakka. Liiallinen kosteus muuttaa kuitenkin olosuhteet maassa anaerobisiksi ja happea vaativien mikrobin toiminta estyy. Myös hajotettavan yhdisteen

vesiliukoisuus vaikuttaa prosessin etenemiseen, sillä veteen liuenneena aine on alttiimpi kemialliselle ja mikrobiologiselle hajotukselle.

## Torjunta-aineiden kulkeutuminen

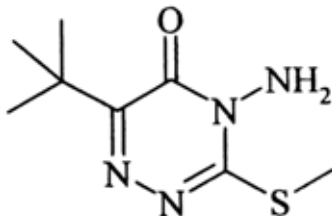
Aineiden liikkuvuutta maassa arvioidaan yleisimmin niiden vesiliukoisuuden ja orgaaniseen ainekseen sitoutuvuuden perusteella. Torjunta-aineet, jotka eivät sitoudu voimakkaasti maahan ja joiden vesiliukoisuus on yli  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , huuhtoutuvat pääasiassa veden mukana. Hydrofobiset, maahan tiukasti sitoutuvat torjunta-aineet, joiden vesiliukoisuus on alle  $1 \text{ mg l}^{-1}$ , kulkeutuvat enimmäkseen eroosioainekseen sitoutuneena pintavirtailun mukana (Wauchope ym. 1995).

Torjunta-aineiden kulkeutuminen riippuu sääoloista ja maan ominaisuuksista. Erityisesti sateen voimakkuudella ja ajoittumisella torjunta-ainekäsittelyyn nähden on suuri merkitys.

Maahan voimakkaasti sitoutunut aine voi kulkeutua pintavirtailuvesien kuljettaman maa-aineksen mukana, kun taas liukoisena esiintyvä aine voi kulkeutua pystyvirtausten mukana pohjavesiin. Pintavaluntaa edistää alueen jyrkkä topografia, huonosti vettä johtava maa ja voimakas sadanta. (Helling ym. 1971) Veden pystysuuntaiseen virtaukseen vaikuttaa maan vedenjohtavuus, makrohuokosrakenne ja viljelytekniikka (Kreuger 1999). Huuhtoutumisriski on olemassa erityisesti vähän orgaanista ainesta sisältävillä mailla. Orgaanisen aineksen rooli torjunta-aineen kulkeutumisen säätelyssä on kuitenkin ristiriitainen, sillä toisaalta heikkoliukoisen yhdisteen sitoutuminen helppoliukoiseen orgaaniseen molekyyliin saattaa jopa edesauttaa sen huuhtoutumista. Ympäristön pH vaikuttaa happo- ja emäsluonteisten torjunta-aineiden vesiliukoisuuteen ja sitä kautta myös kulkeutumiseen. Kun yhdiste saa varauksen joko hapon dissosioituessa tai emäksen protonoitua, sen vesiliukoisuus lisääntyy.

## Tutkitut torjunta-aineet

### Metributsiini



Kuva 1. Metributsiinin rakenne.

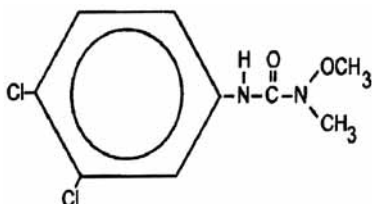


Metributsiini (Cas nro 21087-64-9) on rakenteeltaan asymmetrinen triatsiini (Kuva 1). Tähän ryhmään kuuluvat yhdisteet ovat heikkoja emäksiä, jotka protonoituvat pH:n laskiessa ja saavat positiivisen varauksen. Tästä seuraa, että maan pH:n lasku edistää triatsiinien sitoutumista savimineraalien ja orgaanisen aineksen kationinvaihtopaikoille. Konjugoituneina happoina myös triatsiinien vesiliukoisuus kasvaa. (Koskinen & Harper 1990.). Triatsiinien torjunta-ainevaikutus perustuu fotosynteesin inhibointiin. Metributsiini sitoutuu tutkimusten perusteella heikosti maan orgaaniseen ainekseen (Peter & Weber 1985, Sha'ato ym. 2000, Johnson 2001). Sen jakautumiskertoimeksi (Koc) on mitattu eri maalajeilla 38-80 (Allen & Walker 1987

Metributsiini hajoaa maassa pääasiassa mikrobiologisesti aerobisissa olosuhteissa metaboliiteiksi (Savage 1977, Moorman & Harper 1989, Henriksen 2004). Muodostuneet metaboliitit desaminometributsiini (DA) tai diketometributsiini (DK) hajoavat edelleen desamino-diketometributsiiniksi (DADK). Maan korkea orgaanisen aineksen pitoisuus hidastaa hajotusta. Puoliintumisajaksi on saksalaisissa kenttäkokeissa raportoitu 14-31 vrk (SYKE 1998) Mulbah ym. (2000) havaitsivat hajoamiskokeessaan, että aerobisissa olosuhteissa metributsiinia nopeammin kuin Lavy ym. (1996) taas päättelivät kolmivuotisen kokeen perusteella, että pitkäikäiset metributsiinijäämät maassa hajoavat hitaasti eivätkä huuhtoudu helposti.

Metributsiini on voimakkaasti vesiliukoinen ( $1050 \text{ mg l}^{-1}$ ). Suotautumis- ja lysimetrikokeiden perusteella (SYKE 1998) se luokitellaan erittäin kulkeutuvaksi erityisesti vähän orgaanista ainesta sisältävillä mailla. Hernandez ym (1998) pitivät espanjalaisissa maissa metributsiinin riskiä huuhtoutua pohjavesiin suurena. Norjalaisessa seurantatutkimuksessa pintavesistä löydettiin pieniä määriä metributsiinia (Hoysæter 1995)

## Linuroni



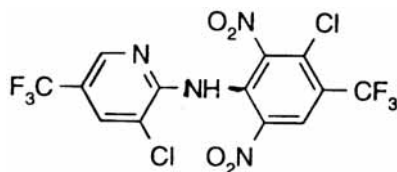
Kuva 2. Linuronin rakenne.

Linuroni (Cas nro 330-55-2) on substituoitu ureajohdosherbisidi (fenyyliurea)(Kuva 2). Se kulkeutuu kasvissa pääasiassa juurien kautta lehtiin, joissa se toimii fotosynteesin inhibiittorina. Yhdisteen vesiliukoisuus on  $63,8 \text{ mg l}^{-1}$ . Linuroni adsorboituu maassa voimakkaasti orgaaniseen ainekseen (Koc

500–600) eikä se ole maassa erityisen kulkeutuvaa. Fava ym. (2003) määrittivät Koc-arvon ja puoliintumisajan perusteella (GUS-indeksi) epätodennäköisesti huuhtoutuvaksi yhdisteeksi. Heidän tutkimuksessaan linuronia suotautui pylväskokeessa kohtuullisesti. Kenttälysimetrikokeessa linuronin liikkuvuus maassa oli heikkoa ja hajoaminen hidasta; 245 päivän jälkeen torjunta-aineesta oli jäljellä vielä 70 % (Guzzella ym. 2006). Ruotsissa tehdyssä tutkimuksessa linuroni todettiin kohtalaisesti kulkeutuvaksi; jäämiä löytyi vielä kaksi vuotta käsittelyn jälkeen (Torstensson & Stenström 1990).

Linuroni hajoaa maassa pääasiassa mikrobien kometabolisen hajotuksen tuloksena. Metaboliittina syntyy 3,4-dikloorianiliinia (DCA). Hajotus voi tapahtua sekä aerobisesti että anaerobisesti. Suomessa linuronin hajotusta on saatu tehostetuksi nostamalla maan pH:ta kalkituksella (Heinonen-Tanski 1989). Tanskalaisilla viljelymailla suoritettussa tutkimuksessa linuronin hajoamisnopeus korreloi negatiivisesti maan C/N-suhteen kanssa (Rasmussen 2006).

## Fluatsinami



Kuva 3. Fluatsinamin rakenne.

Fungisidina käytettävä fluatsinami (Cas 79622-59-6) on rakenteeltaan fenyyliipyridiiniamiini (Kuva 3). Fluatsinami hajoaa maassa hitaasti, sillä se sitoutuu voimakkaasti maapartikkeleihin ja sen rakenteeseen kuuluvat lukuisat kloori- ja fluorisubstituentit vaikeuttavat mikrobiologista hajoamista. Myös valokemiallinen hajoaminen maan pinnalla on hidasta. Puoliintumisajaksi maassa on saatu 48–165 vuorokautta. Hitaan hajoamisen vuoksi maahan kertyminen on mahdollista. Fluatsinamin hajoamistuotteet ovat alkuperäistä yhdistettä pysyvämpiä. Fluatsinamin vesiliukoisuus pH:ssa 7 on erittäin pieni, mikä omalta osalta vähentää huuhtoutumisen riskiä. Vesiliukoisuuden on todettu hieman kasvavan pH:n noustessa, joten yhdiste on todennäköisesti hyvin heikko happo. Sen vesi-oktanolipartitiokerroin (log Kow) on 3,65, mikä viittaa mahdolliseen kerääntymiseen eliöihin. Pinta- tai pohjavesiin päästessään fluatsinamin onkin todettu olevan erittäin myrkyllinen vesieliölle. (SYKE 2004).

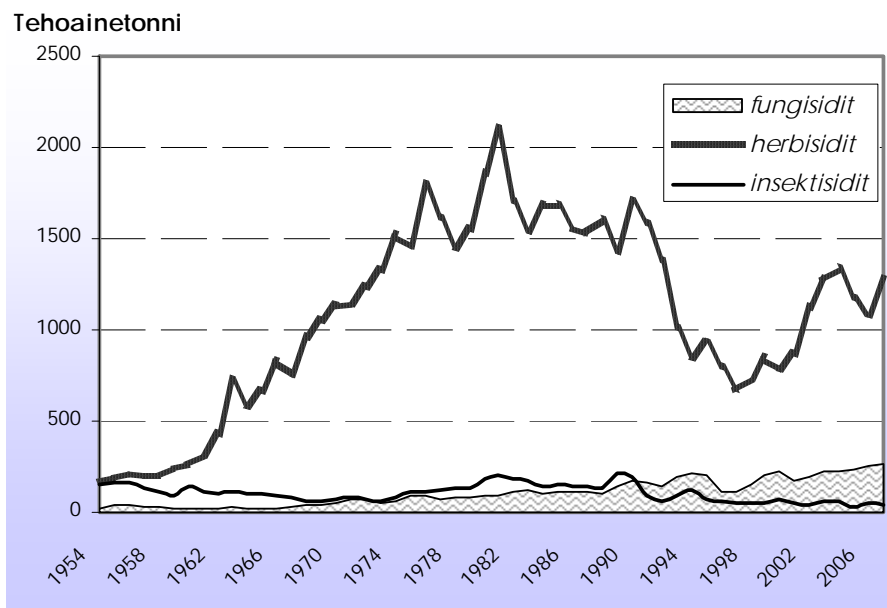
Suomalaisessa hietamaalla tehdyssä, kaksi vuotta kestäneessä huuhtoutumiskenttäkokeessa fluatsinamia oli kokeen loppuessa muokkauskerroksessa noin

7 % käyttömäärästä. Sitä ei havaittu syvemmillä maassa eikä salaojavesissä. Kahden vuoden kokonaispäästö pintavesien mukana oli alle 0,01 % käyttömäärästä (Laitinen ym. 2000).

## Torjunta-aineiden käyttötilastoa Suomesta

Suomessa maa- ja puutarhataloudessa käytetään torjunta-aineita vuosittain noin 1500 tehoainetonna, josta pääosa koostuu rikkakasvihävitteistä (Kuva 4). Perunanviljelyssä rikkakasvien kemiallinen torjunta on yleistä, mutta silti perunanviljelyssä käytettävien aineiden osuus on vain noin prosentti rikkakasvihävitteiden kokonaisu-myynnistä.

Perunan rikkakasveja on Suomessa torjuttu kemiallisesti vuodesta 1963 lähtien, jolloin linuronivalmisteet tulivat markkinoille. Metributsiini tuli markkinoille vuonna 1975, ja terbutryyni oli käytössä vuosina 1972–2004. Perunan kemiallinen rikkakasvintorjunta perustui pitkään näitä tehoaineita sisältäviin valmisteisiin.



Kuva 4. Torjunta-aineiden myynti Suomessa 1954–2006.

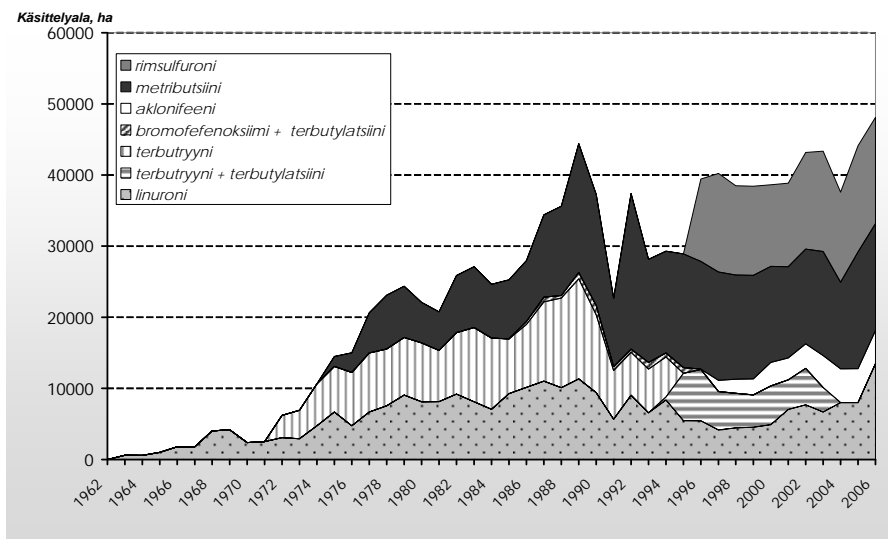
## Linuroni Suomessa

Linuronin käyttö oli aluksi vähäistä, mutta 1970-luvun puolivälistä lähtien vuosittainen myynti asettui vastaamaan 5000–10000 hehtaarin käyttöalaa (Kuva 5). Linuroni on nykyisin hyväksytty käytettäväksi perunan lisäksi useille pienialaisille viljelykasveille kuten sarjakukkaisille, purjolle, pavulle sekä hedelmäpuiden, marjapensaiden ja puuvartisten koristekasvien taimistoille (EVIRA 2007 a). Vuonna 2006 näistä kasveista suurimmat viljelyalat olivat perunalla 28 033 ha, kuminalla yli 22 000 ha sekä porkkanalla 1580 ha (TIKE 2008).

Linuronin myynti notkahti 1990-luvun lopulla määrään, joka vastasi noin 4400 ha:n käyttöalaa, mutta 2000-luvulla myynti on kolminkertaistunut. Kasvu selittynee osin kuminan viljelyn lisääntymisellä sekä terbutryynin poistumisella markkinoilta. Perunalla linuroni on merkittävä rikkakasvihävitte senkin vuoksi, että pohjavesialueilla se on aklonifeenin ohella ainoita sallittuja hävitteitä kaksisirkkaisten rikkakasvien torjuntaan. Peräkkäisinä perunavuosina kyseisiä aineita on vuoroteltava, sillä niille annetut ympäristörajoitukset kieltävät saman aineen peräkkäiskäytön samalla kasvuohkolla.

## Metributsiini Suomessa

Tultuaan markkinoille vuonna 1975 metributsiini yleistyi nopeasti perunan tärkeimmäksi rikkakasvihävitteeksi. Sen käyttö on vakiintunut vastaamaan 15000 hehtaarin käsittelyalaa (Kuva 5). Perunan ohella metributsiinin käyttö



Kuva 5. Perunan rikkakasvihävitteiden käyttöala Suomessa 1962–2006.

on sallittu herneelle, porkkanalle ja kuminalle (EVIRA 2007 a). Metributsiin käyttömääriä on tarkistettu huomattavasti alaspäin alkuaikojen annostuksesta. Nykyinen ohjeenmukainen annostus on 75–600 g/ha, kun alkuaikoina käyttöohjeen maksimiannos oli 1000 g/ha. Käyttömäärän pienentäminen on lähes kokonaan poistanut jälkikasvien voitusriskin. Myös toistuvan käytön rajoitus on poistettu ympäristöhaittojen ehkäisyلاusekkeista.

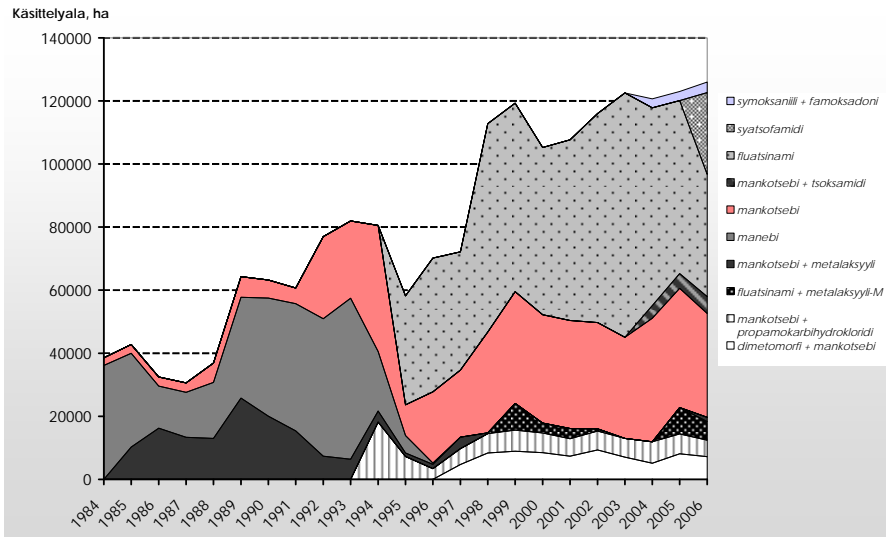
## **Perunaruton kemiallinen torjunta Suomessa**

Suomessa hyväksytyistä kasvitautien torjunta-aineista huomattava osa käytetään perunaruton torjuntaan. Pelto- ja puutarhakäyttöön 2000-luvulla myydyistä kasvitautien torjunta-aineista rutontorjunta-aineiden osuus oli 45 %.

Suomessa perunaruton torjunta-aineita on ollut käytössä vuodesta 1953 alkaen. Tarjolla oli pitkään vain ditiokarbamaatteja (manebi, mankotsebi). Niiden rinnalle tuli vuonna 1985 metalakssyyliä ja mankotsebia sisältänyt valmiste (Ridomil MZ). Rutontorjunta-aineiden valikoima monipuolistui vasta 1990-luvulla, jolloin käyttöön saatiin kolme uutta tehoainetta. Niistä fluatsinami (Shirlan-valmiste) tuli markkinoille 1995. Fluatsinamia käytetään perunaruton ja sipulin naattihomeen torjuntaan. Vuonna 1999 perunaruton torjuntaan tuli metalakssyylin ja fluatsinamin seos (Epok 600 EC).

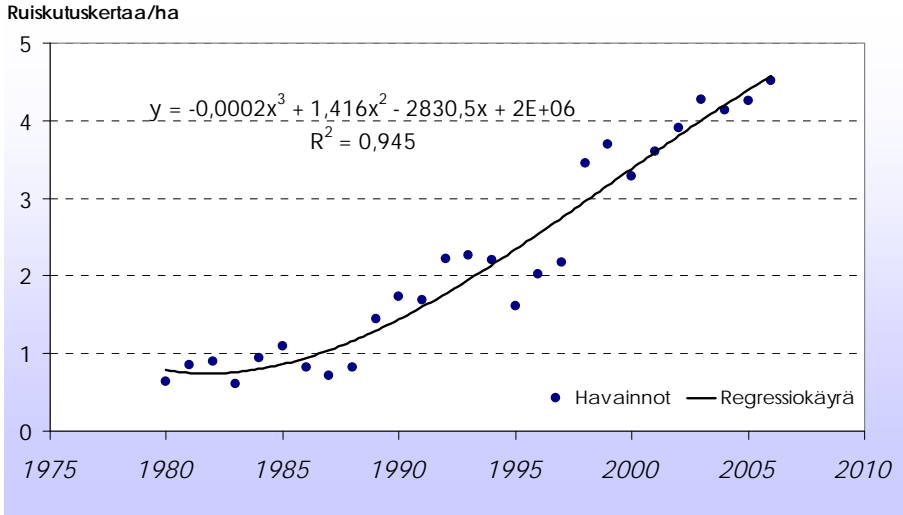
Fluatsinami haukkasi huomattavan markkinaosuuden heti tultuaan markkinoille (Kuva 6). Vuoteen 2005 saakka ruttoruiskutuksista runsas puolet tehtiin fluatsinamilla. Se täytti ruiskutusohjelman loppupäässä aukon, joka mankotsebivalmisteilta jäi niiden pitkän, 21 vrk:n, varoajan vuoksi. Fluatsinamin käyttöä kasvatti se, että sen varoaika on vain 7 päivää. Lisäksi se suojaa mukularutolta paremmin kuin mankotsebi ja on kohtuuhintainen. Nykyisin myös tiedetään, että kasvustojen pitäminen terveenä loppuun saakka on tärkeää, koska siten ehkäistään ruton talvehtivien munaitiöiden kehittyminen. (Hannukkala ym. 2002).

Vuonna 2006 markkinoille tuli syatsofamidi, joka pudotti fluatsinamin osuuden rutontorjunta-alasta 31 prosenttiin. Syatsofamidin varoaika on 7 päivää ja muutenkin ominaisuuksiltaan se sopii hyvin torjuntaohjelman viimeisiin ruiskutuksiin, joten se vakiinnuttanee asemansa fluatsinamin osittaisena korvaajana.



Kuva 6. Eri rutontorjunta-aineilla käsitellyn viljelyalan muutokset vuosina 1984–2006. Fluatsinamin osuus vaaleanharmaa alue jossa pisteitä.

Perunaruton torjuntatarve on lisääntynyt huomattavasti 1990-luvun alusta, sillä perunaruton puhkeaminen on niistä ajoista aikaistunut noin kuukaudella (Hannukkala ym. 2006). Kehitys näkyy selvästi rutontorjunta-aineiden myyntimäärissä. 1980-luvun alkupuolella myydyt rutontorjunta-aineet riittivät keskimäärin yhteen ruttoruiskutukseen 80 prosentille peruna-alasta. Pienet perunaviljelmät hoidettiin yleensä ilman kemiallista torjuntaa. 1990-luvulla perunanviljelyn ammattimaistuminen ja kasvukausien piteneminen hivuttivat rutontorjunta-aineiden myyntiä ylöspäin. Varsinainen harppaus tapahtui 1990-luvun lopulla, jolloin saatiin ensimmäisiä todisteita munaitiönä pellossa talvehtivasta rutosta (Lehtinen ym. 2002, Hannukkala ym. 2002). Pellossa valmiina olevan tautilähteen vuoksi ruttoruiskutuksia jouduttiin aikaistamaan. Vuosina 2003 – 2006 myydyt rutontorjunta-aineet riittivät keskimäärin 4,3 ruiskutukseen kasvukautta kohti. Myyntitilastojen ja perunan viljelyalakehityksen perusteella päädytään tulokseen, jonka mukaan ruttoruiskutusten määrä on kaksinkertaistunut kymmenessä vuodessa ja viisinkertaistunut 20 vuodessa (Kuva 7).



Kuva 7. Myyntitilastoihin perustuva ruttoruiskutuskertojen määrä vuosina 1980–2006.

## Kirjallisuus

- Allen R. & Walker A. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pesticide science* 18: 95–111.
- Caux, P.-Y., Kent, R.A., Fan, G.T. & Grande, C. 1998. Canadian water quality guidelines for linuron.. *Environmental Toxicology and Water Quality* 13: 1–41.
- Evira 2007a. Kasvinsuojeluinerekisteri. Viitattu 30.11.2007. Saatavissa internetistä: <http://extra1.evira.fi/wwwkare/>
- Evira 2007b. Torjunta-aineiden myynti Suomessa. 2002–2006. Saatavissa internetistä: [http://www.evira.fi/portal/fi/kasvintuotanto\\_ja\\_rehut/kasvinsuojeluaineet/tilastotietoa/](http://www.evira.fi/portal/fi/kasvintuotanto_ja_rehut/kasvinsuojeluaineet/tilastotietoa/)
- Fava, L., Orrú, M.A., Businelli, D., Scardala, S. & Funari, E. 2006 Leaching potential of some phenylureas and their main metabolites through laboratory studies. *Environmental science and pollution research international* 13 (6): 386–91.
- Guzzella, L., Capri, E., Di Corcia, A., Barra Caracciolo, A. & Giuliano, G. 2006. Fate of diuron and linuron in a field lysimeter experiment. *Journal of Environmental Quality* 35(1): 312–23.

- Hannukkala, A.O., Kaukoranta, T., Lehtinen, A. & Rahkonen, A. 2007. Late-blight epidemics on potato in Finland, 1933–2002; increased and earlier occurrence of epidemics associated with climate change and lack of rotation. *Plant Pathology* 56: 167–176.
- Hannukkala, A., Lehtinen, A. & Rantanen, T. 2002. Ruttopopulaatioiden monimuotoisuus perunapelloilla vuosina 1990–2000. Teoksessa: Kurppa, A. & Segerstedt, M. (toim.). Uuden perunaruton epidemiologia ja kemiallinen torjunta. Maa- ja elintarviketalous 3. Jokioinen: MTT. s. 14–19.
- Heinonen-Tanski, H. 1989. The degradation of linuron in sandy soil. *Journal of agricultural science in Finland* 61: 39–44.
- Helling, C.S., Kearney, P.C. & Alexander, M. 1971. Behaviour of pesticides in soils. *Advances in Agronomy* 23: 147–240.
- Henriksen, T., Svensmark, B. & Juhlera, R. 2004. Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. *Journal Environmental Quality* 33: 619–627.
- Hernandez, F., Beltran, J., Forcada, M., Lopez, F.J. & Morell, I. 1998. Experimental approach for pesticide mobility studies in the unsaturated zone. *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry* 71: 87–103.
- Hoysater, T. 1995. Pesticides in surface water and in sediments in Norway. Teoksessa: Helweg, A. (ed.). Pesticides in precipitation and surface water. *TemaNord 1995(588)*: 103–118.
- Hynninen, E.-L. & Blomqvist, H. 1986–1991. Torjunta-aineiden myynti Suomessa. *Kemia - Kemi* 13(9): 725–727, 14(6): 569–571, 15(6): 570–573, 16(6): 614–617, 17(6): 530–533, 18(6): 506–509.
- Hynninen, E.-L. & Blomqvist, H. 1992–1999. Pesticide sales in Finland. *Kemia - Kemi* 19(6): 563–565, 20(6): 535–537, 21(6): 529–531, 22(8): 529–531, 23(6): 485–488, 24(6): 514–517, 25(6): 513–516, 26(6): 498–501.
- Hyzak, D.L., & Zimdahl, R.L. 1974. Rate of metribuzin degradation and two analogs in soil. *Weed Science*. 22: 75–79.
- Johnson, A.B. 2001. Adsorption and degradation of metolachlor and metribuzin in a no-till system under three winter crop covers. *Soil Sediment Contamination* 10: 525–537.
- Koskinen, W.C. & Harper, S.S. 1990. The retention process: mechanisms. Teoksessa: Cheng, H.H. (ed.). Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modelling. *Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America.* s. 51–73



- Kreuger, J. 1999. Pesticides in the environment – atmospheric deposition and transport to surface waters. *Acta Universitatis Agriculturae Suecicae* 162. Uppsala: Swedish University of Agricultural science. 207 s
- Laitinen, P., Lejonqvist, M., Rämö, S., Welling, L., Ojanen, H., & Hannukkala A. 2000. Torjunta-aineiden käyttö lastu- ja tärkkelysperunan tuotannossa. Maatalouden tutkimuskeskuksen julkaisuja. Sarja A 81. Jokioinen: Maatalouden tutkimuskeskus. 41 s.
- Lavy, T.L., Mattice, J.D., Massey, J.H., Skulman, B.W., Senseman, S.A., Gbur, E.E. & Barrett, M.R. 1996. Long-term in situ leaching and degradation of six herbicides aged in subsoils. *Journal of Environmental Quality* 25: 1268–1279.
- Lehtinen, A., Hannukkala, A., & Rantanen, T. 2002. Munaitiöt ovat vaarallinen perunaruton tartuntalähde pellossa. Teoksessa: Kurppa, A. & Segerstedt, M.(toim.). Uuden perunaruton epidemiologia ja kemiallinen torjunta. Maa- ja elintarviketalous 3. Jokioinen: MTT. s. 20–26.
- Locke, M.A., Harper, S.S. & Gaston, L.A. 1994. Metribuzin mobility and degradation in undisturbed soil columns. *Soil Science* 157: 279–288.
- Londesborough, S., Hynninen, E.-L. & Blomqvist, H. 2000. Pesticide sales in Finland in 1999. *Kemia - Kemi* 27(6): 492–494.
- Miller, R.M. 1996. Biological processes affecting contaminant fate and transport. Teoksessa: Pepper, I.L. Gebra, C.B. & Brusseau, M.L. (eds.). *Pollution Science*. San Diego, California: Academic Press. s. 77–91.
- Moorman, T.B., & Harper, S.S. 1989. Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi Delta soil. *Journal of Environmental Quality* 18: 302–306.
- Mulbah, C.K., Porthouse J.D., Jugsujinda, A., DeLaunne, R.D. & Johson, A.B. 2000. Impact of redox conditions on metolaclor and metribuzin degradation in Mississippi flood plain soils. *Journal of environmental science and health B35(6)*: 689–704.
- Nikunen, E. 1994. Ympäristölle vaaralliset kemikaalit. Kemikaalien ympäristövaikutusten arvioiminen, ympäristölle vaarallisten kemikaalien luokittelu, toiminnan velvoitteet. Helsinki: Kemianteollisuus ry. 111 s.
- Peter, C.J. & Webber, J.B. 1985. Adsorption, mobility, and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. *Weed Science* 33: 868–873.
- Rahkonen, A., Laitinen, P. & Mutanen, R. 2002. Vanhojen perunamaiden mankotsebi-, fluatsinami- ja dikvattijäämät. Tutkimusraportti 2002. Luotamuksellinen raportti Kasvintuotannon tarkastuskeskukselle. 13 s. (saatavissa kirjoittajilta)

- Rasmussen, J., Aamand, J., Rosenberg, P., Jacobsen, O.S. & Sørensen, S.R. 2005. Spatial variability in the mineralisation of the phenylurea herbicide linuron within a Danish agricultural field: multivariate correlation to simple soil parameters. *Pesticide Management Science* 61(9): 829–37.
- Salzman, S. & Yaron, B. 1986. Distribution of pesticides among the soil phases. Teoksessa: Salzman, S. & Yaron, B. (eds.). *Pesticides in soil*, Van Nostrand Reinhold soil science series. New York: Van Nostrand Reinhold. s. 1–149.
- Savage, K.E. 1976. Adsorption and mobility of metribuzin in soil. *Weed Science* 24: 525–528.
- Savela, M.-L., Hynninen, E.-L. & Blomqvist, H. 2001–2003. Pesticide sales in Finland. *Kemia - Kemi* 28(6): 484–486, 29(6): 61–63, 29(6): 61–63.
- Sha'ato, R., Buncel, E., Gamble, D.G. & van Loon, G.W. 2000. Kinetics and equilibria of metribuzin sorption on model soil components. *Canadian journal of soil science* 80(2): 301–307.
- Syke 1998. Lausunto Senkor-torjunta-ainevalmisteen ympäristövaikutuksista. Ei saatavissa, viranomaislausunto.
- Syke 2004. Lausunto Shirlan-torjunta-ainevalmisteen ympäristövaikutuksista. Ei saatavissa, viranomaislausunto.
- TIKE 2008, Maatilat ja puutarhayritykset, Tietoja maatilojen ja puutarhayritysten lukumäärästä ja tuotannosta. Saatavissa internetistä: <http://www.matilda.fi>.
- Torstensson, L. 1980. Role of microorganisms in decomposition. Teoksessa: Hance, R.J. (toim). *Interactions between herbicides and soil*. Lontoo: Academic Press. s. 159–179.
- Torstensson, L. 1987. Kemiska bekämpningsmedel – transport, binding och nedbrytning i marken. *Aktuellt från landbruksuniversitetet* N:o 357. Uppsala: Landsbruksuniversitetet. 36 s.
- Torstensson, L. & Stenström, J. 1990. Persistence of herbicides in forest nursery soils. *Scandinavian Journal of Forest Research* 5: 457–469.
- Wauchope, R.D., Graney, R.L., Cryer, S., Eadsforth, C., Klein, A.W. & Racke, K.D. 1995. IUPAC reports on pesticides 34. Pesticide runoff: methods and interpretation of field studies. *Pure and Applied Chemistry* 67: 2089–2108.
- Wolfe, N.L., Mingelgrin, U. & Miller, G.C. 1990. Abiotic transformations in water, sediments and soil. Teoksessa: Cheng, H.H. (ed.). *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling*. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America. s. 103–168.

# Torjunta-ainejäämät perunamailla – kenttäkokeet

Pentti Ruuttunen<sup>1)</sup>, Pirkko Laitinen<sup>1)</sup>, Anne Rahkonen<sup>2)</sup>, Laura Alakukku<sup>3)</sup>,  
Leena Welling<sup>4)</sup> ja Keijo Mäntykoski<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus), Kasvintuotannon tutkimus, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@mtt.fi

<sup>2)</sup> PETLA (Perunantutkimuslaitos), Ruosuontie 156, 16900 Lammi, etunimi.sukunimi@petla.fi

<sup>3)</sup> MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus), Kasvintuotannon tutkimus, 31600 Jokioinen. Nykyinen osoite: Helsingin yliopisto, agroteknologian laitos, PL 28, 00140 Helsingin yliopisto, etunimi.sukunimi@helsinki.fi

<sup>4)</sup> Jyväskylän yliopisto, ympäristötutkimuskeskus, PL 35, 40014 Jyväskylän yliopisto, etunimi.sukunimi@ymtk.jyu.fi

## Tiivistelmä

TOISTO-hankkeessa tutkittiin metributsiini (Senkor) - ja linuroni (Afaloneste) -herbisidien sekä fluatsinami (Shirlan) -fungisidin jäämiä kolmen maa-lajeiltaan erilaisen perunapellon maassa. Pelloilla oli viljelty perunaa pitkään. Torjunta-aineita käytettiin normaalimääriä Lammilla ja Köyliössä vuosina 2004–2006 ja Lopella vuonna 2004. Jäämänäytteitä kerättiin neljästä maakerroksesta kahdesta yhteentoista kertaa vuodessa kaikilta koepaikoilta. Sääolosuhteet vaihtelivat koevuosina suuresti. Kasvukausi 2004 oli hyvin sateinen ja viileähkö, kesä 2005 keskimääräinen ja kasvukausi 2006 poikkeuksellisen lämmin ja kuiva. Talvetkin olivat keskenään hyvin erilaisia, 2006–2007 oli niistä kylmin.

Metributsiinijäämät pienenevät kaikilla pelloilla melko tasaisesti käsittelyjen jälkeen. Linuronin pitoisuudet lisääntyivät maassa heinäkuuhun saakka, jonka jälkeen jäämät alkoivat pienentyä. Lammilla molemmat herbisidit hävisivät maasta viimeistään keväällä ennen seuraavaa ruiskutusta paitsi viimeisenä keväänä 2007. Köyliössä metributsiini- ja linuronijäämät näyttivät pysyvämiltä kuin Lammilla. Fluatsinami ei yleensä ehtinyt hajota kokonaan ennen uusia ruiskutuksia Lammilla ja Köyliössä, ja erityisen hitaasti se hajosi Lopen runsasmultaisessa maassa. Linuroni ja metributsiini näyttivät kulkeutuvan fluatsinamia herkemmin muokkauskerroksen alapuolelle erityisesti karkealla ja vähämultaisella maalla Köyliössä. Linuroni ja metributsiini uuttuivat helposti pellon pinnalla seisovaan veteen, jossa havaittiin merkittäviä määriä myös kaikkia kolmea metributsiinin hajoamistuotetta.

Tutkimus osoitti, että Suomessa etenkin fluatsinami kertyy jo kolmena vuonna toistuvasti käytettynä maahan. Myös linuronijäämät saattavat lisääntyä maassa. Metributsiinin kertyminen maahan on sen sijaan vähäistä.

---

*Avainsanat: torjunta-aineet, perunanviljely, metributsiini, linuroni, fluatsinami, jäämät, maa, ympäristövaikutukset, hajoaminen, kulkeutuminen*

---

# Pesticide residues in potato fields – field trials

Pentti Ruuttunen<sup>1)</sup>, Pirkko Laitinen<sup>1)</sup>, Anne Rahkonen<sup>2)</sup>, Laura Alakukku<sup>3)</sup>,  
Leena Welling<sup>4)</sup> and Keijo Mäntykoski<sup>4)</sup>

1) MTT Agrifood Research Finland, Plant Production Research, FI-31600 Jokioinen, Finland, [firstname.lastname@mtt.fi](mailto:firstname.lastname@mtt.fi)

2) Potato Research Institute, Ruusuontie 156, FI-16900 Lammi, Finland, [firstname.lastname@petla.fi](mailto:firstname.lastname@petla.fi)

3) MTT Agrifood Research Finland, E-house, FI-31600 Jokioinen. Present address: University of Helsinki, Department of Agrotechnology, P.O. Box 28, FI-00014 University of Helsinki, Finland, [firstname.lastname@helsinki.fi](mailto:firstname.lastname@helsinki.fi)

4) University of Jyväskylä, Institute for Environmental Research, P.O.Box 35 (YAD) / Sur-  
vontie 9, FI-40014 University of Jyväskylä, Finland, [firstname.lastname@ymtk.jyu.fi](mailto:firstname.lastname@ymtk.jyu.fi)

## Abstract

The residues of the herbicides metribuzin and linuron and the fungicide fluazinam were studied in three Finnish potato fields with a long history of potato monoculture. The pesticides were used at normal doses in Lammi and Köyliö in 2004-2006 and in Loppi in 2004. The residue samples were taken from four soil depths from two to eleven times each year at each site. The weather conditions in the three trial years varied widely. The 2004 growing season was very rainy and rather cool, while the conditions in 2005 were close to normal and the growing season of 2006 was exceptionally warm and dry. Winters also differed, the winter of 2006-2007 being the coldest. The residues of metribuzin decreased in all fields quite evenly after the applications.

The residues of linuron typically increased for about a month after the applications before they decreased. In Lammi both herbicides disappeared from the soil latest in spring before next application except in the last spring 2007. In Köyliö the residues of metribuzin and linuron seemed more persistent than in Lammi. Fluazinam did not usually disappear from the soil before new applications were made, and in the Loppi soil with the highest organic matter content the degradation of it was the slowest. Linuron and metribuzin seemed to leach more easily than fluazinam below ploughing depth, especially in Köyliö, where the soil was most coarse and the organic matter content lowest. Metribuzin and linuron were easily extracted by surface and soil water, where marked concentrations of metribuzin and its metabolites were found.

The results showed that in Finland fluazinam accumulates in the soil already after three years' consecutive use, but also the residues of linuron may increase. Metribuzin accumulates the least.

---

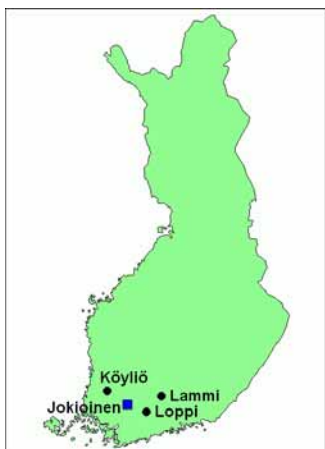
*Key words: metribuzin, linuron, fluazinam, residues, soil, potato, degradation, leaching, accumulation*

---

# Aineisto ja menetelmät

## Koepeltojen sijainti ja viljelyhistoria

Torjunta-ainejäämiä perunamaissa tutkittiin kolmella perunapellolla Lammilla, Köyliössä ja Lopella kevästä 2004 kevääseen 2007. Maa ja elintarviketalouden tutkimuskeskus (MTT) Jokioisissa vastasi kenttäkoeosion johtamisesta ja useimmista näytteenotoista. (Kuva 1).



Kuva 1. Koepaikkakunnat ja MTT Jokioinen.

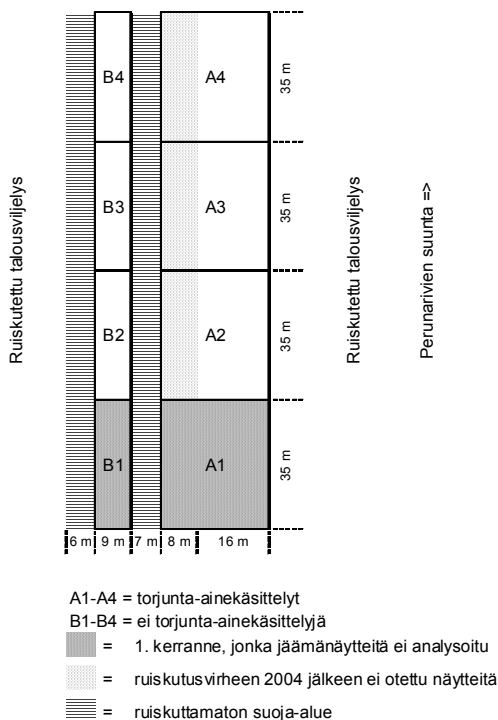
Kullakin koelohkolla oli pitkä perunanviljelyn historia. Ennen tutkimuksen aloittamista Lammilla oli viljelty perunaa vuosina 1999-2002, Köyliössä yhtäjaksoisesti noin kymmenen vuoden ajan ja Lopella vuotta 2001 lukuun ottamatta vuodesta 1995 saakka. Taulukosta 1 ilmenevät koelohkojen viljelykasvit tutkimusta edeltävien viiden vuoden ajalta ja perunalla noina vuosina käytetyt, tässä tutkimuksessa tutkimuskohteina olevat torjunta-aineet.

Taulukko 1. Lammin, Köyliön ja Lopen koelohkojen viljelykasvit tutkimusta edeltävinä viitenä vuotena ja tutkimuksessa mukana olevien torjunta-aineiden käyttö. Metributsiini = met, linuronni = lin, fluatsinami = flu.

Vuosi	Lammi		Köyliö		Loppi	
	Viljelykasvi	Torjunta-aineet	Viljelykasvi	Torjunta-aineet	Viljelykasvi	Torjunta-aineet
1999	Peruna	met, flu	Peruna	met, flu	Peruna	lin, flu
2000	Peruna	met, flu	Peruna	met, flu	Peruna	flu
2001	Peruna	met, flu	Peruna	met, flu	Kaura	
2002	Peruna	met, flu	Peruna	met, flu	Peruna	flu
2003	Ohra		Peruna	met, flu	Peruna	flu

Kartta Lammin kenttäkokeesta on esitetty kuvassa 2. Koejärjestelyyn sisältyi käsittelemätön lohko, jolla ei käytetty lainkaan torjunta-aineita koevuosina 2004–2006. Käsittelemättömällä lohkokolla pyrittiin palauttamaan maan mikrobiologia luontaiseen tilaan mikrobiologisia kokeita varten ja selvittämään mahdollisten torjunta-aineiden taustapitoisuuksien häviämisenopeutta maasta. Kenttäkoe jaettiin neljään kerranteeseen, joten käsitellyllä ja käsittelemättömällä lohkokolla oli molemmilla neljä keskenään rinnakkaista koeruutua. Koko kenttäkokeen ala suoja-alueineen oli 3220 m<sup>2</sup> (46 m \* 70 m). Käsitellyt koeruudut merkittiin ruutunumeroilla A1, A2, A3 ja A4 ja käsittelemättömät vastaavasti B1, B2, B3 ja B4. Analyysikustannusten rajoittamiseksi ensimmäiseltä kerranteelta (ruudut A1 ja B1) ei kuitenkaan analysoitu (eikä vuoden 2004 jälkeen lainkaan otettu) jäämänäytteitä. Kesällä 2004 neljä ensimmäistä rutteruiskutusta tehtiin vahingossa vain kahdelle kolmasosalle A-ruuduista. Siten A-ruutujen leveys kapeni alkuperäisestä 24 metristä 16 metriin.

Köyliössä ja Lopella koalueet olivat yhtenäisiä alueita normaaleilla peruna-lohkoilla, joilla torjunta-ainekäsittelyt tehtiin koko alalle samalla tavoin. Köyliössä koalueen koko oli 0,63 ha (30 m \* 210 m), tosin aivan kokeen lopussa syksyllä 2006 koela kapeni 20 metriin, koska vain sillä alalla rutteruiskutusohjelma toteutui täydellisenä.



Kuva 2. Kartta Lammin koekentästä.

Lopella koealue oli noin 0,57 ha suuruinen (52 m \* 110 m). Koealueella viljeltiin perunaa vain vuonna 2004, mutta jäämänäytteiden ottoa jatkettiin koko tutkimuksen ajan keväeseen 2007 saakka.

## Kenttäkokeiden maiden ominaisuudet

Koepellot valittiin siten, että ne edustaisivat maalajeiltaan tyypillisiä suomalaisia perunamaita, mutta olisivat keskenään kuitenkin erilaisia. Ensimmäisen tutkimusvuoden 2004 keväällä koepeltojen maalajit määritettiin SYKE:n laboratoriossa ja viljavuusluvut MTT:n Ympäristöhallinnan laboratoriossa (Taulukot 2 ja 3).

Taulukko 2. Koepeltojen maalajitteiden jakaumat eri syvyyksissä ja multa-vuus.

Koepelto	Syvyys cm	Lajitteen osuus kivennäisaineksestä %				Maalaji	OC %	Multavuus
		Savi	Siltti	Hiekka	Sora			
		Raekoko mm						
		<0,002	0,002-0,06	0,06-2,0	2,0-60,0			
Lammi	0-20	3	31	66	0	KHt	3,5	rm
	20-40	25	66	10	0		3,5	vm
	40-60	12	62	26	0		1,0	vm
Köyliö	0-20	3	25	68	4	KHt	1,4	m
	20-40	5	35	56	5		1,2	vm
	40-60	8	63	29	0		0,5	vm
Loppi	0-20	2	47	51	0	HHt	11,2	erm
	20-40	8	67	25	0		7,8	rm
	40-60	9	78	13	0		0,6	vm

Taulukko 3. Koepeltojen viljavuustiedot.

Koepelto	Syvyys cm	pH H <sub>2</sub> O 1:2,5	Johtoluku 10 <sup>-4</sup> S cm <sup>-1</sup>	Ca	K	Mg	P
				mg l <sup>-1</sup> maata HAA <sub>c</sub>	mg l <sup>-1</sup> maata HAA <sub>c</sub>	mg l <sup>-1</sup> maata HAA <sub>c</sub>	mg l <sup>-1</sup> maata HAA <sub>c</sub>
Köyliö	0-20	6,1	2,0	1398	233	156	82
	20-40	6,0	1,3	1159	209	132	63
	40-60	5,8	0,7	654	121	81	16
Lammi A	0-20	6,6	2,4	2211	168	218	30
	20-40	6,7	1,0	2176	121	205	29
	40-60	6,4	0,9	1440	64	308	2
Lammi B	0-20	6,5	2,0	2136	145	197	34
	20-40	6,7	1,0	2125	101	187	32
	40-60	6,2	0,6	1081	89	113	4
Loppi	0-20	5,3	3,2	2337	120	141	19
	20-40	5,5	1,3	1972	63	114	14
	40-60	5,7	0,8	769	45	116	0

Lammin arvot A-ruuduista kolmen kerranteen keskiarvoja (kerranteet 2-4), B-ruuduista kahden kerranteen keskiarvoja (2 ja 4)

## Koealueiden fysikaaliset ominaisuudet

Keväällä 2005 pelloilta otettiin maanäytteet (halkaisija 15 cm) 0–60 cm kerroksesta. Näytteet katkaistiin laboratoriossa kolmeen kerrokseen, jotka vastasivat ominaisuuksiltaan kyntökerrosta, jankkoa ja pohjamaata. Kerroksista määritettiin laboratoriossa kyllästetyn maan vedenjohtavuus, vesipitoisuus eri maaveden potentiaaleissa (-1, -7, -10, -20, -100 ja -1500 kPa), kuiva irtotiheys ja sylinterimäiset halkaisijaltaan 2 mm:n tai suurempien huokosten (luokiteltiin lierokäytäväiksi) lukumäärä. Samanaikaisesti otettiin myös näytteet, jotka halkaistiin pituussuunnassa visuaalisesti tarkasteltaviksi maaprofiileiksi (Kuva 3).

Muokkauskerroksen alapuolisen kyllästetyn maan vedenjohtavuus oli kaikilla kentillä suurempi kuin  $1 \text{ cm h}^{-1}$ , joka on luokiteltu hyvän pohjamaan ominaisuudeksi (Taulukko 4). Köyliössä vedenjohtavuus  $K_{\text{sat}}$  oli yhdessä kohtaa erittäin suuri, mikä johtui siitä, että siinä oli useita jatkuvia sylinterimäisiä suuria huokosia. Lopella huokosia oli kaikissa pohjamaan näytteissä, mikä todennäköisesti paransi pohjamaan vedenjohtavuutta. Lammin kenttä oli kevätkynnetty ennen näytteenottoa. Todennäköisesti tämän vuoksi Lammin maan makrohuokosten tilavuusosuus oli muokkauskerroksessa suurempi kuin Köylissä tai Lopella.



Kuva 3. Maaprofiilit 0–60 cm:n maakerroksista. Vasemmalta: Lammi, Loppi, Köyliö, joka pelloilta kaksi maapatsaan puolikasta.



Taulukko 4. Koealueiden maan kuivairtitiheys (BD), kyllästetyn maan vedenjohtavuus ( $K_{\text{sat}}$ ) ja makrohuokosten (halkaisija > 0,03 mm, MP) osuus maan kokonaistilavuudesta keväällä 2005. Määritykset ovat neljän (Köyliö ja Loppi) tai kahdeksan (Lammi) näytteen keskiarvoja.

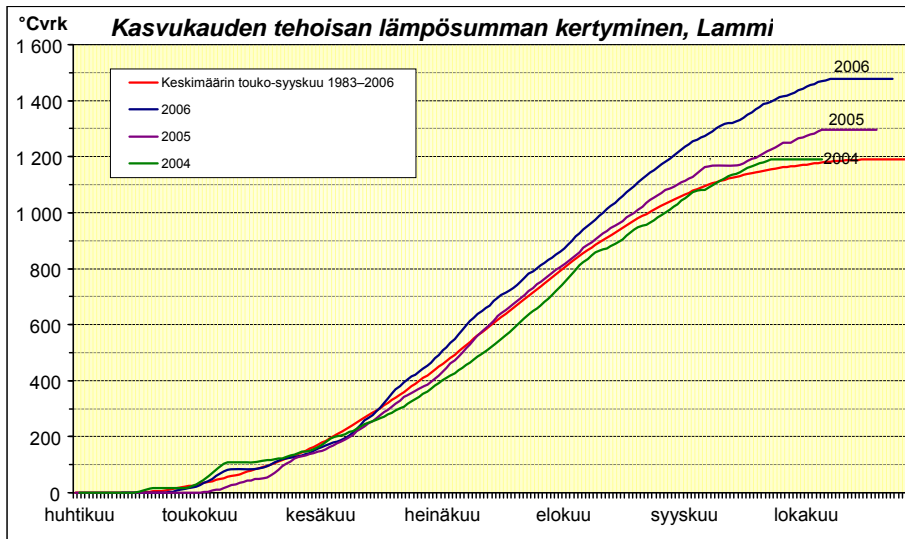
Syvyys cm	Köyliö			Lammi			Loppi		
	BD	$K_{\text{sat}}$	MP	BD	$K_{\text{sat}}$	MP	BD	$K_{\text{sat}}$	MP
	g cm <sup>3</sup>	cm h <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	g cm <sup>3</sup>	cm h <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	g cm <sup>3</sup>	cm h <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
0-20	1,43	9	0,07	1,08	5	0,13	0,87	3	0,04
20-35	1,53	1	0,09	1,12	3	0,07	1,31	9	0,05
35-55	1,39	133	0,09	1,37	2	0,07	1,51	37	0,03

## Sääolosuhteet

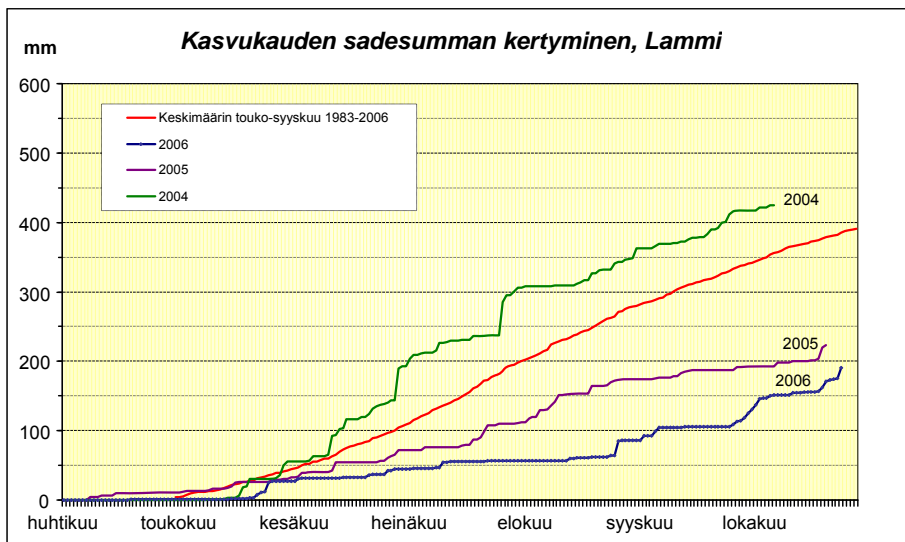
Säätietoja tarvittiin jäämätutkimuksen taustatiedoiksi sekä etenkin torjunta-aineiden hajoamisen ja huuhtoutumisen mallintamisessa. Lammin koepaikalalla säätietojen keräämiseen käytettiin Davisin Vantage Pro 6310 sääasemaa. Muutamista tiedonkeruukatkoksista aiheutuneet puuttuvat tiedot korvattiin kymmenen kilometrin päässä Perunantutkimuslaitoksen viljelyaukealla sijainneen sääaseman tiedoilla. Lopen ja Köyliön koepaikkoihin sovellettiin Jokioisten observatorion mittauksia. Tässä raportissa esitetään vain Lammin säätietoja.

## Sääolot kasvukausina

Kenttäkoevaihe koostui kolmesta sääoloiltaan erilaisesta kasvukaudesta. Kasvukausi 2004 oli hyvin sateinen, 2005 oli sade- ja lämpöoloiltaan lähellä normaalia ja kesä 2006 oli kuiva ja helteinen (Kuvat 4 ja 5). Vuonna 2004 kesä-heinäkuussa satoi lähes päivittäin. Syyskuussakin tuli runsaita sateita, ja vasta lokakuu oli normaalia kuivempi. Peruna kärsi märkytydestä Lammilla sekä Lopella. Kasvukauden 2005 sademäärä jäi jonkin verran normaalia pienemmäksi. Perunan kannalta sateet ajoittuivat Lammilla kuitenkin sopivasti heinä–elokuulle niin, ettei peruna kärsinyt kuivuudesta. Syksy oli kuiva, mutta se ei perunaa haitannut. Kesä 2006 oli kuiva ja lämmin. Kuivuus alkoi heinäkuun alkupuolella, ja hellitti vasta elokuun puolivälin jälkeen. Peruna kärsi kuivuudesta ja tulentui sen vuoksi ennenaikaisesti. Runsaista, maata syvältä kastelevia sateita tuli vasta lokakuussa.



Kuva 4. Tehoisan lämpösunnan (>+5 °C) kehitys Lammin koepaikalla kasvukausina 2004, 2005 ja 2006. Vertailuarvo 1983–2005 on Perunantutkimuslaitoksen peltoaukealta noin 10 km:n päästä koepaikalta.



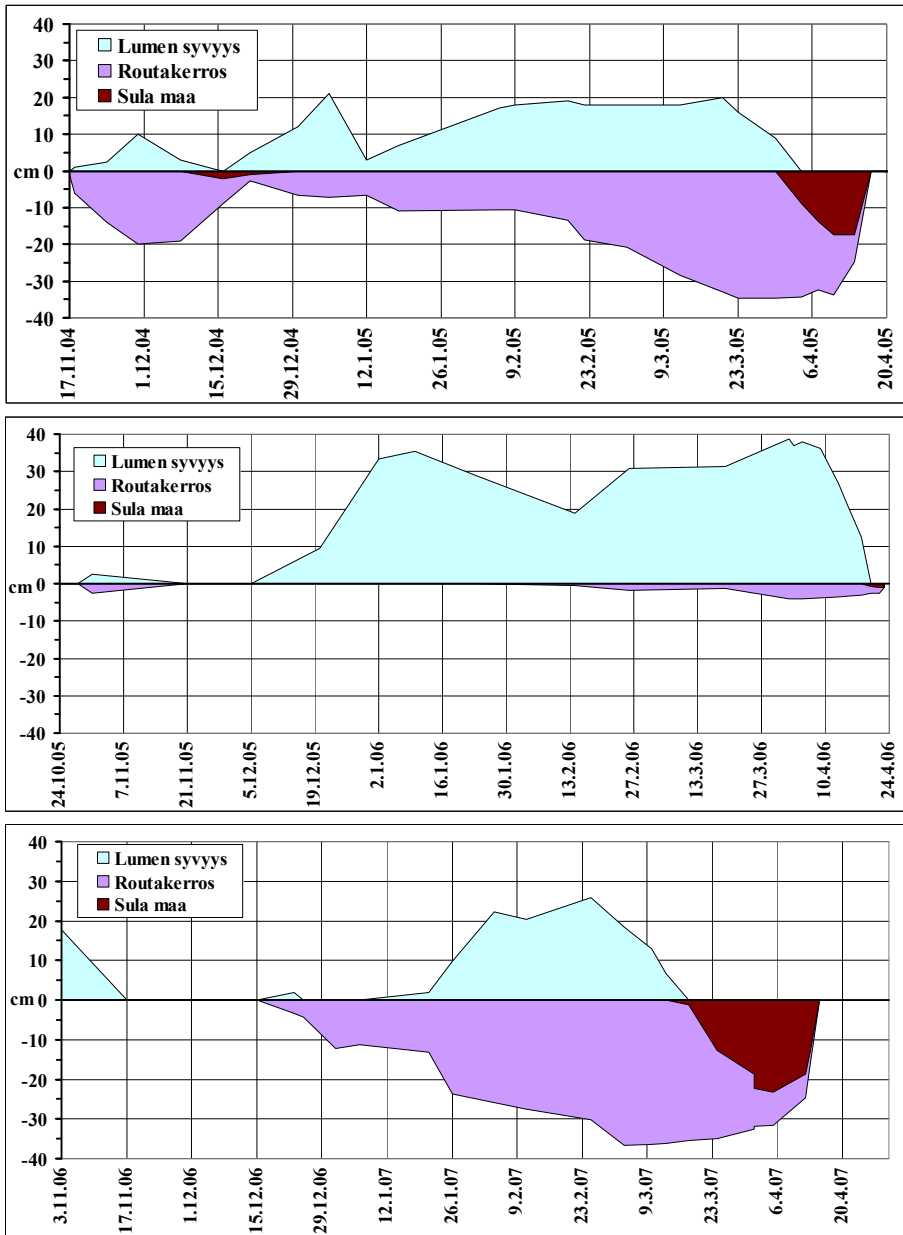
Kuva 5. Sadesunnan kertyminen Lammin koepaikalla kasvukausina 2004, 2005 ja 2006. Vertailuarvo 1983–2005 on Perunantutkimuslaitoksen peltoaukealta noin 10 km:n päästä koepaikalta.

## Routa- ja lumiolut talvikausina

Lammin koepaikalla seurattiin myös roudan ja lumen paksuutta ja lumen vesiarvo mitattiin kevättalvella lumen sulamisvaiheen alkaessa. Routaseuran-

taa varten Lammin koalueelle upotettiin 3–4 metyleenisiniputkea. Lumensyvyys mitattiin mukana kuljetettavalla mitalla jokaisen routaputken läheisyydestä. Vesi-arvo mitattiin lumivaa’alla.

Syksyt ja talvet olivat hyvin erilaisia (Kuva 6). Ensimmäisenä talvena 2004–2005 suoja- ja pakkaskaudet vuorottelivat pitkälle tammikuuhun, jolloin routaa ja lunta ei kertynyt kovin paksult. Seuraava talvi 2005 – 2006 oli runsasluminen ja roudaton. Talvi 2006 – 2007 oli syväroutainen samalla, kun lumipeitteinen aika jäi lyhyeksi. Syksyllä 2004 lumipeite ja routa koittivat marraskuun lopulla. Pakkas- ja suojakaudet vuorottelivat tammikuulle 2005 saakka, minkä vuoksi lumen ja roudan paksuus vaihteli lähes viikoittain. Routaa oli paksuimmillaan 17 cm ja lunta 20 cm. Lumi sulii huhtikuun alussa ja routa jo aiemmin. Syksyllä 2005 lumi satoi sulaan maahan. Runasluminen talvi esti maan routaantumisen. Lunta oli enimmillään 37 cm ja routaa 5 cm. Molemmat sulivat pois huhtikuun puolivälissä. Syksyllä 2006 lokakuun lopulla satanut 15 cm:n lumikerros sulii marraskuussa, ja pysyvä lumipeite saatiin vasta tammikuun lopulla. Maa alkoi routaantua jouluna ja painui talven edetessä 35 cm:n syvyyteen. Lunta oli enimmillään 25 cm. Lumipeitteinen aika jäi lyhyeksi, kun lumi sulii maaliskuun puolivälissä. Routa sulii pois huhtikuun alkuun mennessä.



Kuva 6. Lumen ja roudan syvyys cm Lammin koepaikalla talvina 2004–2005, 2005–2006 ja 2006–2007.

Kasvukaudella maan lämpötilaa ja kosteutta seurattiin Lammin koalueella kahdella sääaseman anturiparilla. Lisäksi maan lämpötilaa mitattiin termistoreilla (Gemini Data Loggers TinyTag Plus loggerit + termistorianturit). Mittausajat olivat 1.11.2005–9.5.2006, 20.6.–4.9.2006 ja 24.10.2006–5.5.2007. Koekentällä oli kolme mittapistettä talvella 2005–2006 ja sen jälkeen kaksi.

Antureiden tavoitesyvytydet olivat 5 cm ja 25 cm syvyydessä maassa, mutta maan liikkumisen johdosta anturien todelliset syvytydet saattoivat heittää useita senttimetrejä. Antureiden välinen syvytysero oli kuitenkin melko vakio. Puuttuvia ajanjaksoja täydennettiin Perunantutkimuslaitoksen mittauksilla noin 10 km päässä ja edelleen puuttuvien päivien maan lämpötila arvioitiin, sillä torjunta-aineiden lämpötilakorjatun hajoamiskertoimen määrittämisessä tarvittiin kaikille ruiskutuksen jälkeisille päiville maan lämpötilan arvo.

## **Kenttäkokeiden torjunta-aineruiskutukset**

Tutkittujen torjunta-aineiden kauppavalmisteet olivat Senkor (metributsiini 700 g kg<sup>-1</sup>; valmistaja Bayer CropScience Deutschland GmbH), Afalon-neste (linuroni 450 g l<sup>-1</sup>; valmistaja Agan Chemical Manufacturers Ltd., Israel) ja Shirlan (fluatsinami 500 g l<sup>-1</sup>; valmistaja Syngenta Crop Protection AG, Sveitsi) Joka koevuonna käytettiin uusia suomalaisia torjunta-aineiden myyntipakkauksia, jotka torjunta-aineyritykset lahjoittivat tutkimukseen. Tutkittuja torjunta-aineita metributsiinia, linuronia ja fluatsinamia pyrittiin käyttämään samat käyttömäärät kaikilla koepaikoilla kaikkina vuosina. Metributsiinia oli määrä käyttää 175 g ha<sup>-1</sup> (Senkor 0,25 kg ha<sup>-1</sup>), linuronia 675 g ha<sup>-1</sup> (Afalon - neste 1,5 l ha<sup>-1</sup>) ja fluatsinamia 200 g ha<sup>-1</sup> (Shirlan 0,4 l ha<sup>-1</sup>) joka käyttökerralla. Tämä toteutuikin Lammilla, mutta ei Köyliössä eikä Lopella (Taulukko 5). Köyliössä viljelijä ei ensimmäisenä vuonna halunnut käyttää linuronia lainkaan, ja käytti hiukan enemmän metributsiinia ja lisäksi rimsulfuronia (Titus WSB). Seuraavana vuonna viljelijä otti linuronin ruiskutusohjelmaan, mutta käyttömäärä oli tavoiteltua pienempi. Perunaruton torjuntaan kaikki viljelijät käyttivät kaikkina koevuosina ainoastaan fluatsinamia. Viljelijät tekivät ruiskutukset normaaleilla traktoriruiskuilla.

Taulukko 5. Torjunta-aineruiskutukset koepelloilla koevuosina 2004–2006. Tavoitellut käyttömäärät käyttökertaa kohti olivat: metributsiini 175, linuroni 675 ja fluatsinami 200 g ha<sup>-1</sup>.

Koepaikka	Aika	Tehoaine	Käyttömäärä g ha <sup>-1</sup>	Käsittely- kertoja	Kokonaiskäyttö g ha <sup>-1</sup>
<b>Lammi</b>	9.6.2004	Metributsiini	175	1	175
	14.6.2005	Metributsiini	175	1	175
	12.6.2006	Metributsiini	175	1	175
	<b>Yhteensä</b>			<b>3</b>	<b>525</b>
	9.6.2004	Linuroni	675	1	675
	14.6.2005	Linuroni	675	1	675
	12.6.2006	Linuroni	675	1	675
	<b>Yhteensä</b>			<b>3</b>	<b>2025</b>
	17.7 - 22.8.2004	Fluatsinami	200	7	1400
	8.7 - 4.8.2005	Fluatsinami	200	4	800
	12.6 - 27.8.2006	Fluatsinami	200	6	1200
	<b>Yhteensä</b>			<b>17</b>	<b>3400</b>
<b>Köyliö</b>	31.5.2004	Metributsiini	280	1	280
	9.6.2005	Metributsiini	175	1	175
	5.6.2006	Metributsiini	175	1	175
	<b>Yhteensä</b>			<b>3</b>	<b>630</b>
	9.6.2005	Linuroni	450	1	450
	5.6.2006	Linuroni	675	1	675
	<b>Yhteensä</b>			<b>2</b>	<b>1125</b>
	6.7 - 22.8.2004	Fluatsinami	200	6	1200
	8.7 - 9.9.2005	Fluatsinami	200	7	1400
	12.7 - 21.9.2006	Fluatsinami	200	5	1000
	<b>Yhteensä</b>			<b>18</b>	<b>3600</b>
	<b>Loppi</b>	16.6.2004	Metributsiini	175	1
16.6.2004		Linuroni	280	1	280
14.7 - 31.8.2004		Fluatsinami	200	5	1000

Muut tutkimuksen kannalta oleelliset viljelytoimet koepelloilla ilmenevät jäämätulostaulukoista 6-19. Lammilla viljeltiin kaikkina koevuosina tärkkelysperunaa, joka istutettiin kevätkynnön jälkeen 8.-17.5. välisenä aikana. Lammilla käytetyt perunalajikkeet olivat vuonna 2004 'Saturna', vuonna 2005 'Tomppa' ja vuonna 2006 'Tanu'. Rikkakasvien kurissa pitämiseksi penkit mullattiin alkukasvukaudesta, käsittelemättömällä loholla useammin kuin käsitellyllä.

Köyliössä pelto kuivui keväisin nopeasti ja perunaa päästiin istuttamaan ennen toukokuun puoltaväliä. Kevään 2004 jälkeen maata ei kynnetty vaan maa muokattiin hanhenjalkakultivaattorilla. Perunalajikkeet olivat vuonna 2004 'Seresta', vuonna 2005 'Van Gogh' ja vuonna 2006 'Kuras' ja 'Kardal'. Köyliössä perunapenkit mullattiin istutuksen jälkeen vain vuonna 2004. Köyliössä perunaruton torjunta onnistui kaikkina vuosina hyvin, ja koska pelto ei syksyisin kärsi helposti märkydestä, sadonkorjuuta voitiin lykätä myöhään.

Lopella perunaa viljeltiin vain vuonna 2004, jolloin se jäi nostamatta pellon märkyuden vuoksi. Viljelijä lopetti perunanviljelyn ja myi peltonsa. Uusi omistaja on luomuviljelijä, ja peltolohko oli luomu-siirtymävaiheessa kauralla vuonna 2005 ja rypsilä vuonna 2006.

## Näytteenotto jäämäanalyysejä varten

### Jäämänäytteet

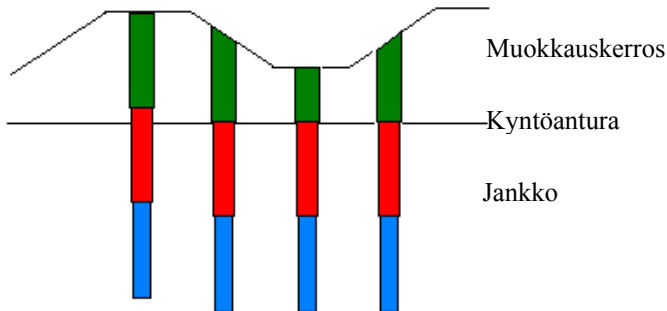
Jäämäanalyysejä varten otettiin maanäytteitä pellon pintakerroksesta (0–6 cm), muokkauskerroksesta (0–20 cm) ja kahdesta syvyydestä muokkauskerroksen alapuolelta (20–40 cm ja 40–60 cm) käsikäyttöisillä maanäytekairoilla, ja eri maakerrosten sekoittuminen estettiin kairojen terien ympärille pujoitetuilla teräspuilla (Kuva 7). Pintamaan 0–6 cm:n kerrosta edustava näyte otettiin omasta reiästä muiden näytteiden reiän vierestä.

Yksi kokoomanäyte kustakin syvyydestä sisälsi yleensä 14 osanäytettä. Osanäytteet otettiin edustavasti koko koeruudun (Lammilla) tai koealan (Köyliö-



Kuva 7. Jäämänäytteiden otossa käytetyt maanäytekairat. Vasemmalta 0–6 cm, 0–20 cm, 20–40 cm ja 40–60 cm. Näytteiden sekoittumisen estävät 20 cm ja 40 cm pitkät terässylinterit vastaavien kairojen vierellä.

össä ja Lopella) pituudelta ja leveydeltä. Näytteitä otettaessa lähdettiin yleensä liikkeelle yhdestä koeruudun tai koelalan kulmasta ja pituussuunnassa siirryttäessä siirryttiin samalla leveyssuunnassa toiseen reunaan ja takaisin. Osanäytteet otettiin vuoroin perunaharjun päältä, oikealta sivulta, vaon pohjalta ja harjun vasemmalta sivulta. Otettaessa 0–20 cm näytettä kaira painettiin vain muokkauskerroksen pohjaan, jossa alkoi tuntua selvästi kovempi vastus kairan kärjen kohdatessa kyntöanturan. Harjun päällä kaira ei yleensä ulottunut kyntöanturaan, kun taas perunavaon pohjalla etäisyys maan pinnasta kyntöanturaan saattoi olla vain 5-10 cm (Kuva 8).



Kuva 8. Poikkileikkaus perunapenkeistä ja osanäytteiden otosta. Vihreä patsas = 0–20 cm:n syvyys, punainen patsas = 20–40 cm:n syvyys ja sininen patsas = 40–60 cm:n syvyys. Pintanäyte 0–6 cm:n syvyydestä otettiin muiden näytteiden vierestä (ei kuvassa).

Pintamaan 0–6 cm kerrosta edustava näyte kerättiin pellolla suoraan 1,7 litran lasipurkkiin, joka suljettiin kannella. Muut näytteet kerättiin pellolla muovipusseihin, joita näytteenoton aikana kuljetettiin pienissä muovisangoissa. Kaikki näytteet varustettiin tunnustetiedoilla, joista ilmeni näytteen koepaikakokohtainen järjestysnumero, koepaikka, näytesyvyys, näytteenottopäivämäärä ja näytteenottaja.

Jäämänäytteet pakastettiin aina näytteenottopäivänä. Lasipurkkeihin otetut pintakerroksen (0–6 cm) näytteet vietiin suoraan pakastimeen. Muovipusseihin otetut näytteet sekoitettiin pusseissa ensin tasalaatuisiksi, minkä jälkeen pussista otettiin käsin edustava osanäyte 0,68 litran lasipurkkiin pakastamista varten. Jäämänäytteitä säilytettiin MTT:n ja PETLA:n pakastimissa noin -18 °C:ssa kunnes ne toimitettiin analysoitaviksi Jyväskylän yliopiston Ympäristötutkimuskeskukselle.

## Tilavuuspainonäytteet

Torjunta-aineiden levitysmäärät ( $\text{g ha}^{-1}$ ) haluttiin muuntaa maan teoreettisiksi torjunta-ainepitoisuuksiksi, joihin jäämäanalyysissä mitattuja pitoisuuksia



(mg kg<sup>-1</sup>) voitiin verrata. Muunnosta varten tarvittiin tieto maan tilavuuspainosta eli kuivairtoteiheydestä (BD, g cm<sup>-3</sup>). Tilavuuspainon määrittämiseksi otettiin lähes jokaisella jäänäytteiden ottokerralla erikseen näytteet muovisiin pakastusrasioihin. Näytteet, yleensä kuusi osanäytettä koeruutua tai koealuetta kohti, otettiin yleensä 0–6 cm pintakerroksesta ja sen alapuolisesta 6–20 cm muokkauskerroksesta. Alemman kerroksen näytepatsaan korkeus mitattiin erikseen joka pistolla. Näytteiden tilavuus määritettiin kairojen sisähalkaisijan (50 mm ja 40 mm) ja näytepatsaiden korkeuden avulla. Laboratoriossa näytteet punnittiin ensin tuoreina ja myöhemmin ilmakuivina. Näytteiden ilmakuivan painon ja tilavuuden avulla laskettiin näytteiden tilavuuspainot joka näytekertaa kohti.

## **Torjunta-ainejäämäanalyysit**

Analyyseissä käytetyt reagenssit (asetoni, dikloorimetaani etyyliasetaatti ja natriumsulfaatti) ja standardit (metributsiini, metributsiinin metaboliitit, linu-roni, fluatsinami ja protoaatti) olivat jäämäanalyysilaatua (puhtausaste > 98 %). Analytiikassa tarvittava vesi puhdistettiin laboratorion omalla vedenpuhdistuslaitteistolla. Kiinteää näytettä uutettiin Andersonin ja Pålshedenin (1991) menetelmän mukaisesti ultraäänilaitteessa ja lavaravistelijalla etyyliasetaatin ja asetonin seoksella (5+1) kaksi kertaa. Tämän jälkeen osanäytteet yhdistettiin ja saatu uute suodatettiin sekä kuivattiin natriumsulfaatilla. Kuivattuun näytteeseen lisättiin sisäiseksi standardiksi tunnettu määrä protoaattia, minkä jälkeen näyte konsentroidiin analysointia varten. Torjunta-ainepitoisuudet määritettiin massaspektrometrisesti SIM-tekniikkaa käyttäen. Vuoden 2007 maanäyteanalyyseissä ultraäänilaitteella ja lavaravistelijalla suoritettu uutto korvattiin liuotinuuttolaitteella (Dionex ASE 200) suoritettulla etyyliasetaatti-uutolla (Henriksen ym. 2002). Ennen uutomenetelmän vaihtoa varmistettiin menetelmävertailulla, että kummallakin menetelmällä saadaan samanlaisia tuloksia. Vesinäytettä uutettiin Huovisen (1988) menetelmän mukaisesti kaksi kertaa dikloorimetaanilla. Uutteen konsentroidin jälkeen näytteeseen lisättiin sisäiseksi standardiksi tunnettu määrä protoaattia. Torjunta-ainepitoisuudet määritettiin massaspektrometrisesti SIM-tekniikkaa käyttäen.

# Tulokset ja tulosten tarkastelu

## Torjunta-ainejäämät maassa

Kenttäkokeiden maanäytteiden jäämäanalyysien tulokset esitetään taulukoissa 6-20. Metributsiin ja linuronin jäämätulokset on yhdistetty samoihin taulukoihin ja fluatsinamin jäämätulokset ovat omissa taulukoissaan. Lammin käsitellyn lohkon tulokset (Taulukot 6–11) ja Köyliön tulokset (Taulukot 12–17) esitetään aikajärjestyksessä vuosi kerrallaan siten, että tarkastelu alkaa torjunta-ainekäsittelyistä ja päättyy viimeisiin näytteisiin ennen seuraavan vuoden torjunta-ainekäsittelyä. Siten yhden taulukon ja siihen liittyvän tekstin (teksti ennen taulukkoa) tarkastelujaksot ovat herbisidien osalta yleensä kesäkuusta kesäkuuhun ja fluatsinamin osalta heinäkuusta heinäkuuhun. Lopen tulokset koko tutkimuksen ajalta esitetään kahdessa taulukossa (Taulukot 18 ja 19). Tilan säästämiseksi kevään 2004 jäämätulokset ennen ruiskutuksia on jätetty pois siinä tapauksessa että taustajäämiä ei ole havaittu.

Jäämätulokset on ilmoitettu tehoaineiden määrinä  $\text{mg kg}^{-1}$  kuiva-ainetta (ka). Määritysrajat olivat metributsiinille  $0,002 \text{ mg kg}^{-1}$  ka ja linuronille sekä fluatsinamille  $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$  ka. Jos jäämää ei ole todettu, se on ilmaistu esimerkiksi metributsiin osalta  $<0,002$ . Merkintä  $<0,002^*$  tai  $<0,005^*$  tarkoittaa, että mitattavaa pitoisuutta ei ole havaittu, mutta kromatogrammissa on havaittu merkkejä tehoaineesta. Taulukoista ilmenee myös näytteenottoajan kohdan ja sitä edeltäneen viimeisen torjunta-ainekäsittelyn aikaväli vuorokausina (Aika). Taulukoista ilmenevät myös jäämäpitoisuuksien prosenttiosuudet laskennallisista tehoaineiden käyttömääristä vuodessa (% vuosi) ja koko tutkimuksen ajalta (% kok.). Taustapitoisuudet on vähennetty ennen prosenttiosuuksien laskemista vain jos taustanäytteet on otettu alle viikko ennen jäämänäytteitä.

## Metributsiini- ja linuronijäämät Lammilla, jakso 2004–2005

Lammilla ei havaittu torjunta-aineilla käsitellyllä lohkolla linuronin taustapitoisuuksia kenttäkoetta aloitettaessa vuonna 2004, ja metributsiinistakin havaittiin vain määritysrajan alittavia merkkejä 20–40 cm ja 40–60 cm syvyydessä. Heti herbisidiruiskutuksen jälkeen 9.6.2004 0–6 cm pintakerroksesta havaittiin jopa laskennalliset käyttömäärät ylittävät pitoisuudet molempia tehoaineita (Taulukko 6). Jo viikon päästä käsittelystä molempien tehoaineiden pitoisuudet olivat noin puolittuneet. Metributsiinin pitoisuudet pienuivat melko tasaisesti syksyä kohti. Syksyn 2004 viimeisestä näytteestä metributsiinia löytyi muokkauskerroksesta (0–20 cm) vain 2,2 % ruiskutetusta määrästä, ja seuraavassa kesäkuussa juuri ennen uutta ruiskutusta vain määritysrajan alittavia merkkejä. Linuronipitoisuudet eivät laskeneet yhtä nopeasti ja

säännöllisesti kasvukauden 2004 aikana kuin metributsiinipitoisuudet. Jopa yli 80 % linuronin laskennallisesta levitysmäärästä mitattiin muokkauskerroksesta vielä 19.8.2004. Syksyn viimeisessä näytteessä linuronijäämä oli kuitenkin pienentynyt jo 11 prosenttiin laskennallisesta käyttömäärästä ja talven jälkeen jäämää ei enää havaittu. Kasvukauden 2004 aikana linuroni näytti pidättyvän hieman metributsiinia tiukemmin 0–6 cm pintakerrokseen kuin metributsiini.

Taulukko 6. Metributsiini- ja linuronijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Lammilla 2004–2005. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; SD = keskihajonta; % vuosi = jäämän osuus edellisen ruiskutuksen käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Metributsiini				Linuroni			
			$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.	$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.
<b>2.-8.5.2004</b>	<b>Kyntö, äestys, jyrshintä, perunan istutus</b>									
<b>1.6.2004</b>	<b>Penkkien multaus</b>									
<b>9.6.2004</b>	<b>Metributsiini+linuroniruiskutus</b>									
9.6.2004	0	0-6	0,367	0,100	134,8	134,8	1,140	0,336	108,5	108,5
16.6.2004	7	0-6	0,117	0,042	43,2	43,2	0,517	0,230	49,8	49,8
		0-20	0,040	0,017	51,7	51,7	0,180	0,052	59,6	59,6
		20-40	<0,002				0,017	0,021	6,2	6,2
14.7.2004	35	0-6	0,050	0,000	15,2	15,2	0,753	0,047	59,6	59,6
		0-20	0,027	0,006	30,5	30,5	0,213	0,123	63,4	63,4
		20-40	<0,002				<0,005			
		40-60	<0,002				<0,005			
12.8.2004	64	0-20	0,007	0,003	8,7	8,7	0,147	0,064	47,0	47,0
		20-40	<0,002*				<0,005*			
		40-60	<0,002				<0,005*			
12.8.2004	64	0-6	0,015	0,008	4,9	4,9	0,427	0,145	35,3	35,3
19.8.2004	71	0-6	0,009	0,002	2,9	2,9	0,707	0,357	60,1	60,1
		0-20	0,006	0,002	7,2	7,2	0,247	0,081	80,9	80,9
		20-40	<0,002				<0,005			
		40-60	<0,002				<0,005			
2.9.2004	85	0-6	0,012	0,004	3,9	3,9	0,273	0,105	24,0	24,0
		0-20	0,009	0,006	10,9	10,9	0,084	0,018	28,0	28,0
		20-40	<0,002				0,005	0,009	1,8	1,8
		40-60	<0,002				<0,005*			
27.9.2004	110	0-6	0,007	0,001	2,4	2,4	0,190	0,036	16,9	16,9
		0-20	0,004	0,002	4,4	4,4	0,067	0,025	20,7	20,7
		20-40	<0,002				<0,005			
		40-60	<0,002				<0,005			
<b>2.11.2004</b>	<b>Perunat jätetty maahan, pelto kultivoitu</b>									
2.11.2004	146	0-20	0,002	0,001	2,2	2,2	0,029	0,029	11,0	11,0
		20-40	<0,002*				<0,005*	0,002		
		40-60	<0,002				<0,005			
20.4.2005	315	0-6	0,003	0,001	0,8	0,8	<0,005			
		0-20	0,002		2,3	2,3	<0,005			
<b>3.5.2005</b>	<b>Kyntö</b>									
<b>15.5.2005</b>	<b>Äestys, perunan istutus</b>									
<b>29.5., 6.6.2005</b>	<b>Penkkien multaus</b>									
14.6.2005	370	0-20	<0,002*				<0,005			
		20-40	<0,002*				<0,005			
		40-60	<0,002				<0,005			

## Metributsiini- ja linuronijäämät Lammilla, jakso 2005–2006

Kasvukaudella 2005 maan herbisidipitoisuudet olivat Lammilla kautta linjan pienempiä kuin kasvukaudella 2004 (Taulukko 7). Heti ruiskutuksen jälkeen pintakerroksesta löytyi metributsiinia vain 35,7 % ja linuronia vain 19,2 % laskennallisesta käyttömäärästä. Metributsiinipitoisuudet maassa laskivat taas tasaisesti koko kasvukauden, mutta linuronipitoisuudet itse asiassa kasvoivat 7.7.2005 saakka, jolloin muokkauskerroksesta mitattiin 39,9 % laskennallisesta käyttömäärästä. Sen jälkeen linuronipitoisuudetkin pienenevät olennaisesti. Talven jälkeen toukokuun alussa 2006 molempia tehoaineita havaittiin muokkauskerroksesta vielä pienet pitoisuudet, mutta ei enää kesäkuussa juuri ennen seuraavaa ruiskutusta.

Taulukko 7. Metributsiini- ja linuronijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Lammilla 2005–2006. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; SD = keskihajonta; % vuosi = jäämän osuus edellisen ruiskutuksen käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Päivää käsittelystä	Syvyys cm	Metributsiini				Linuroni			
			$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.	$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.
<b>14.6.2005</b>			<b>Metributsiini+linuroniruiskutus</b>							
14.6.2005	0	0-6	0,113	0,012	35,7	17,8	0,237	0,086	19,2	9,6
22.6.2005	8	0-6	0,059	0,005	18,9	9,5	0,283	0,070	23,3	11,7
		0-20	0,015	0,005	18,2	9,1	0,057	0,029	18,1	9,0
7.7.2005	23	0-6	0,026	0,011	8,2	4,1	0,330	0,226	26,9	13,4
		0-20	0,009	0,008	10,3	5,1	0,129	0,084	39,9	20,0
		20-40	<0,002*				0,021	0,012	7,8	3,9
		40-60	<0,002*				<0,005*			
16.8.2005	63	0-6	0,005	0,002	1,7	0,8	0,057	0,031	4,8	2,4
		0-20	0,002	0,001	3,0	1,5	0,030	0,020	10,1	5,0
		20-40	<0,002				<0,005*			
		40-60	<0,002				<0,005*			
22.8.2005	69	0-6	0,009	0,001	2,7	1,4	0,067	0,040	5,4	2,7
		0-20	0,003	0,001	3,8	1,9	0,017	0,012	5,6	2,8
		20-40	<0,002				<0,005*			
<b>19.-23.8.2005</b>			<b>Perunan nosto</b>							
<b>6.10.2005</b>			<b>Kultivointi</b>							
13.10.2005	121	0-6	0,003		0,8	0,4	0,017	0,006	1,3	0,6
		0-20	0,003		3,1	1,5	0,012	0,007	3,6	1,8
		20-40	<0,002				<0,005*			
		40-60	<0,002				<0,005			
1.11.2005	140	0-6	<0,002*		0,4	0,2	0,029	0,021	2,4	1,2
		0-20	<0,002*				0,023	0,012	7,5	3,7
		20-40	<0,002				<0,005*			
		40-60	<0,002				<0,005			
9.5.2006	329	0-6	0,003	0,001	1,0	0,5	0,047	0,021	4,4	2,2
		0-20	0,002	0,000	2,6	1,3	0,023	0,021	7,7	3,9
<b>10.-11.5.2006</b>			<b>Kyntö, äestys</b>							
<b>17.5.2006</b>			<b>Perunan istutus</b>							
<b>1.6.2006</b>			<b>Penkkien multaus</b>							
9.6.2006	360	0-20	<0,002				<0,005			
		20-40	<0,002				<0,005			
		40-60	<0,002				<0,005			

## Metributsiini- ja linuronijäämät Lammilla, jakso 2006–2007

Kasvukaudella 2006 metributsiinipitoisuudet maassa olivat suunnilleen edellisen vuoden tasolla, mutta linuronipitoisuudet olivat selvästi korkeammat (Taulukko 8). Linuronin määrä maassa kohosi jälleen kesällä ja 7.7.2006 muokkauskerroksesta mitattiin jopa parikymmentä prosenttia laskennallista käyttömäärää enemmän linuronia. Sen jälkeen linuronipitoisuudet pienenivät taas selvästi. 17.10.2006 metributsiinin määrä muokkauskerroksessa oli 4,8 % ja linuronin 9,1 % laskennallisesta käyttömäärästä. Talven ja kevään aikana herbisidijäämät maassa eivät kuitenkaan hävinneet kuten aikaisempina vuosina, vaan normaalina herbisidiruiskutuksen ajankohtana 12.6.2007 metributsiinia mitattiin muokkauskerroksesta 5,9 % ja linuronia 7,1 % vuotta ennen ruiskutetuista määristä. Edelliskeväistä poiketen molemmista herbisideistä havaittiin pienet pitoisuudet myös jankosta, merkkejä niistä jopa 40–60 cm kerroksesta.

Taulukko 8. Metributsiini- ja linuronijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Lammilla 2006–2007. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; SD = keskihajonta; % vuosi = jäämän osuus edellisen ruiskutuksen käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Metributsiini				Linuroni			
			$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.	$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.
<b>12.6.2006</b>										
<b>Metributsiini+linuroniruiskutus</b>										
12.6.2006	0	0-6	0,123	0,015	41,5	13,8	0,903	0,127	76,7	25,6
19.6.2006	7	0-6	0,047	0,006	15,2	5,1	0,483	0,025	41,0	13,7
		0-20	0,023	0,006	29,3	9,8	0,197	0,090	63,7	21,2
7.7.2006	25	0-6	0,047	0,006	15,8	5,3	1,500	0,346	131,1	43,7
		0-20	0,017	0,006	20,9	7,0	0,390	0,255	125,7	41,9
		20-40	0,003	0,001	3,5	1,2	0,023	0,032	8,2	2,7
11.7.2006	29	0-6	0,030	0,010	10,2	3,4	0,813	0,336	71,7	23,9
18.7.2006	36	0-6	0,027	0,006	8,8	2,9	0,110	0,040	9,5	3,2
		0-20	0,012	0,007	15,0	5,0	0,040	0,020	13,3	4,4
27.8.2006	76	0-6	0,033	0,006	11,2	3,7	0,327	0,057	28,5	9,5
29.8.2006	78	0-20	0,007	0,001	9,2	3,1	0,113	0,110	37,1	12,4
		20-40	<0,002				<0,005*			
		40-60	<0,002				0,005	0,004	2,3	0,8
4.9.2006	84	0-6	0,017	0,006	5,6	1,9	0,090	0,113	8,3	2,8
		0-20	0,006	0,002	6,9	2,3	0,018	0,019	5,8	1,9
		20-40	<0,002*				<0,005*			
22.9.2006	102	0-6	0,017	0,006	5,8	1,9	0,220	0,104	19,3	6,4
		0-20	0,007	0,002	9,1	3,0	0,063	0,060	20,3	6,8
		20-40	<0,002				<0,005*			
<b>26.-27.9.2006</b>										
<b>Perunan nosto</b>										
17.10.2006	127	0-20	0,004	0,002	4,8	1,6	0,027	0,006	9,1	3,0
		20-40	<0,002				<0,005			
		40-60	<0,002				<0,005			
16.4.2007	308	0-6	0,005	0,002	2,1	0,7	0,037	0,012	3,8	1,3
		0-20	0,004	0,001	5,1	1,7	0,017	0,006	5,5	1,8
<b>19.5.2007</b>										
<b>Ohran suorakylvö</b>										
12.6.2007	365	0-20	0,004	0,002	5,9	2,0	0,020	0,010	7,1	2,4
		20-40	0,002	0,000	2,6	0,9	0,007	0,002	2,4	0,8
		40-60	<0,002*				<0,005*			

## Fluatsinamijäämät Lammilla, jakso 2004–2005

Lammin maasta löytyi pieniä fluatsinamipitoisuuksia jo ennen ruiskutuksia kesällä 2004 (Taulukko 9). Suurin taustapitoisuus,  $0,028 \text{ mg kg}^{-1}$ , mitattiin 16.6.2004 20–40 cm syvyydestä eli jankon yläosasta. Heti kasvukauden viidennen fluatsinamiruiskutuksen jälkeen 12.8.2007 fluatsinamia mitattiin 0–6 cm pintakerroksesta 30,0 % kasvukauden laskennallisesta fluatsinamimäärästä. Vaikka fluatsinamia ruiskutettiin vielä kahdesti, pitoisuudet maassa eivät enää nousseet, tosin näytteitä ei päästy ottamaan heti ruiskutusten jälkeen. Juuri ennen maan jäätymistä 2.11.2004 muokkauskerroksessa oli enää 2,5 % kasvukauden laskennallisesta fluatsinamin levitysmäärästä. Pieniä fluatsinamijäämiä havaittiin muokkauskerroksessa ja 20–40 cm syvyydessä vielä seuraavana kesänä, tosin juuri ennen uusia fluatsinamiruiskutuksia pitoisuudet olivat jo määrittärajaa pienempiä.

Taulukko 9. Fluatsinamijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Lammilla 2004–2005. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; SD = keskihajonta; % vuosi = jäämän osuus vuoden 2004 käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Fluatsinami			
			$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.
<b>2.-8.5.2004</b>			<b>Kyntö, äestys, jyrshintä, perunan istutus</b>			
<b>1.6.2004</b>			<b>Penkkien multaus</b>			
16.6.2004	-30	0-6	<0,005*			
		0-20	<0,005*			
		20-40	0,028			
14.7.2004	-2	0-6	0,018			
		0-20	<0,005*			
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			
<b>16.7.-8.8.2004</b>			<b>4 fluatsinamiruiskutusta</b>			
12.8.2004	4	0-20	0,053	0,014	28,6	28,6
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			
<b>12.8.2004</b>			<b>5. fluatsinamiruiskutus</b>			
12.8.2004	0	0-6	0,570	0,250	30,0	30,0
<b>16.8.2004</b>			<b>6. fluatsinamiruiskutus</b>			
19.8.2004	3	0-6	0,240	0,036	11,8	11,8
		0-20	0,060	0,010	11,2	11,2
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005*			
<b>22.8.2004</b>			<b>7. fluatsinamiruiskutus</b>			
2.9.2004	11	0-6	0,111	0,041	4,8	4,7
		0-20	0,043	0,020	7,2	7,1
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			
27.9.2004	36	0-6	0,144	0,084	6,2	6,2
		0-20	0,024	0,013	3,7	3,7
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			
<b>2.11.2004</b>			<b>Perunat jätetty maahan, pelto kultivoitu</b>			
2.11.2004	72	0-20	0,019	0,006	2,5	2,5
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			
20.4.2005	241	0-6	0,024	0,013	0,9	0,9
		0-20	0,009	0,007	1,3	1,3
<b>3.5.2005</b>			<b>Kyntö</b>			
<b>15.5.2005</b>			<b>Äestys, perunan istutus</b>			
<b>29.5., 6.6.2005</b>			<b>Penkkien multaus</b>			
14.6.2005	296	0-20	0,007	0,005	1,2	1,2
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			
14.6.2005	296	0-6	0,005	0,002	0,2	0,2
22.6.2005	304	0-6	<0,005*			
		0-20	<0,005*			
7.7.2005	319	0-6	<0,005*			
		0-20	<0,005*			
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			

## Fluatsinamijäämät Lammilla, jakso 2005–2006

Kesällä 2005 fluatsinamiruiskutuksia tehtiin vain neljä. Muokkauskerroksesta mitatut fluatsinamipitoisuudet pysyivät silti varsin korkeina koko syksyn ajan: vielä 1.11.2005 muokkauskerroksesta mitattiin peräti 58,5 % fluatsinamin laskennallisesta levitysmäärästä 2005 (Taulukko 10). Vielä seuraavana kesänä ennen uusia ruiskutuksia muokkauskerroksesta ja myös 20–40 cm syvyydestä havaittiin merkittäviä jäämätasuuksia.

Taulukko 10. Fluatsinamijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Lammilla 2005–2006. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; SD = keskihajonta; % vuosi = jäämän osuus vuoden 2005 käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Fluatsinami			
			$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.
<b>8.7.-4.8.2005</b>		<b>4 fluatsinamiruiskutusta</b>				
16.8.2005	12	0-6	0,447	0,231	29,0	10,6
		0-20	0,150	0,125	41,7	15,2
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005*			
22.8.2005	18	0-6	0,527	0,146	34,9	12,7
		0-20	0,190	0,036	53,0	19,3
		20-40	0,007	0,002	2,2	0,8
<b>23.8.2005</b>	<b>Perunan nosto</b>					
<b>6.10.2005</b>	<b>Kultivointi</b>					
13.10.2005	70	0-6	0,213	0,087	13,3	4,8
		0-20	0,190	0,056	47,8	17,4
		20-40	0,023	0,012	6,6	2,4
		40-60	<0,005			
1.11.2005	89	0-6	0,130	0,040	9,2	3,3
		0-20	0,213	0,101	58,5	21,3
		20-40	0,008	0,003	2,2	0,8
		40-60	<0,005			
9.5.2006	278	0-6	0,097	0,045	7,6	2,8
		0-20	0,083	0,012	23,8	8,6
<b>10.-11.5.2006</b>	<b>Kyntö, äestys</b>					
<b>17.5.2006</b>	<b>Perunan istutus</b>					
<b>1.6.2006</b>	<b>Penkkien multaus</b>					
9.6.2006	309	0-20	0,013	0,006	3,5	1,3
		20-40	0,012	0,007	3,7	1,3
		40-60	<0,005			
19.6.2006	319	0-6	0,009	0,001	0,7	0,2
		0-20	0,017	0,006	4,5	1,7
7.7.2006	337	0-6	0,037	0,029	2,7	1,0
		0-20	0,013	0,006	3,4	1,3
		20-40	0,030	0,017	9,0	3,4



## Fluatsinamijäämät Lammilla, jakso 2006–2007

Syyskesän 2006 aikana fluatsinamia ruiskutettiin kuusi kertaa, ja fluatsinamipitoisuudet varsinkin maan pinnassa kohosivat korkeiksi (Taulukko 11). Heti viimeisen ruiskutuksen jälkeen 27.8.2006 0–6 cm pintakerroksessa oli 38,9 % fluatsinamin laskennallisesta käyttömäärästä 2006. Pintakerroksen fluatsinamipitoisuus nousi vielä senkin jälkeen: 22.9.2006 eli melkein neljä viikkoa viimeisestä ruiskutuksesta pitoisuus pintakerroksessa oli 48,7 % laskennallisesta käyttömäärästä. Näytti siltä, että fluatsinami pysyi maan pintakerroksessa, sillä 0–20 cm muokkauskerroksen pitoisuuksista lasketut fluatsinamin prosenttiosuudet laskennallisista käyttömääristä eivät koko kaudella ylittäneet 0–6 cm pintakerroksen pitoisuuksista laskettuja prosenttiosuuksia. Syksyn viimeisissä näytteissä muokkauskerroksen fluatsinamimäärä oli pienentynyt jo 11,5 %:iin kauden laskennallisesta käyttömäärästä ja 20–40 cm kerroksesta löytyi vain määrittämissä alittavia merkkejä tehoaineesta. Talven jälkeen keväällä ja alkukesällä 2007 fluatsinamia havaittiin kuitenkin enemmän kuin syksyllä: 12.6.2007 muokkauskerroksessa ja 20–40 cm kerroksesta oli yhteensä peräti 25,5 % edellisen kauden laskennallisesta käyttömäärästä. 40–60 cm kerroksessakin oli merkkejä fluatsinamista.

Taulukko 11. Fluatsinamijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Lammilla 2006–2007. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; SD = keskihajonta; % vuosi = jäämän osuus vuoden 2006 käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Fluatsinami			
			$\text{mg kg}^{-1}$	SD	% vuosi	% kok.
<b>11.7.2006</b>						
<b>1. fluatsinamiruiskutus</b>						
11.7.2006	0	0-6	0,213	0,015	52,4	4,4
18.7.2006	7	0-6	0,257	0,091	74,7	6,2
		0-20	0,060	0,030	67,3	5,6
<b>29.7.-27.8.2006</b>						
<b>5 fluatsinamiruiskutusta</b>						
27.8.2006	0	0-6	0,793	0,163	38,9	13,7
29.8.2006	2	0-20	0,220	0,243	36,0	12,7
		20-40	0,013	0,006	2,3	0,8
		40-60	0,005	0,002	1,2	0,4
4.9.2006	8	0-6	0,927	0,338	45,7	16,1
		0-20	0,120	0,061	21,0	7,4
		20-40	0,012	0,007	2,5	0,9
22.9.2006	26	0-6	1,000	0,622	48,7	17,2
		0-20	0,253	0,143	45,4	16,0
		20-40	0,017	0,006	3,4	1,2
<b>26.-27.9.2006</b>						
<b>Perunan nosto</b>						
17.10.2006	51	0-20	0,060	0,020	11,5	4,0
		20-40	<0,005*			
		40-60	<0,005			
16.4.2007	232	0-6	0,083	0,058	4,8	1,7
		0-20	0,063	0,025	11,9	4,2
<b>19.5.2007</b>						
<b>Ohran suorakylvö</b>						
12.6.2007	289	0-20	0,097	0,038	19,2	6,8
		20-40	0,033	0,006	6,3	2,2
		40-60	<0,005*			

## Metributsiini- ja linuronijäämät Köyliössä, jakso 2004–2005

Köyliön maassa oli pieni metributsiinin taustajäämä koetta aloitettaessa vuonna 2004 (Taulukko 12). 10.5.2004 löytyi vähäinen pitoisuus myös jänkon 40–60 cm kerroksesta. Linuronia viljelijä ei ollut käyttänyt vuosikausiin eikä käyttänyt myöskään vuonna 2004, joten sitä ei löydetty maanäytteistä. Vuonna 2004 Köyliöstä otettiin näytteet vain kolmena päivänä, koska siinä vaiheessa suunnitelma oli että Lammilla ja Lopella toteutetaan tiheä seuranta ja Köyliössä harvempi. Heti herbisidiruiskutuksen jälkeen ei otettu näytteitä joten metributsiinin lähtötasoa ei tiedetä. Syksyn ainoassa näytteenotossa 28.10.2004 muokkauskerroksesta löytyi 8,8 % ja vielä juuri ennen seuraavan kevään ruiskutusta 7.6.2005 muokkauskerroksesta ja 20-40 cm kerroksesta havaittiin yhteensä 6,3 % laskennallisesta metributsiinin käyttömäärästä 2004.

Taulukko 12. Metributsiini- ja linuronijäämät (mg kg<sup>-1</sup> ka) Köyliössä 2004–2005. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % vuosi = jäämän osuus edellisen ruiskutuksen käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Päivää käsittelystä	Syvyys cm	Metributsiini			Linuroni
			mg kg <sup>-1</sup>	% vuosi	% kok.	mg kg <sup>-1</sup>
<b>21.-24.4.2004 Kyntö, äestys, perunan istutus</b>						
10.5.2004	-21	0-20	0,003			<0,005
		20-40	<0,002*			<0,005
		40-60	0,003			<0,005
31.5.2004	0	0-20	0,006			<0,005
		20-40	0,003			<0,005
		40-60	<0,002			<0,005
<b>31.5.2004</b>	<b>Metributsiini+rimsulfuroniruiskutus</b>					
<b>6.7.2004</b>	<b>Penkkien multaus</b>					
<b>29.9.2004</b>	<b>Perunan nosto</b>					
28.10.2004	150	0-20	0,009	8,8	8,8	<0,005
		20-40	0,005	5,5	5,5	<0,005
		40-60	<0,002			<0,005
21.4.2005	325	0-6	0,006	1,4	1,4	<0,005
		0-20	0,005	4,2	4,2	<0,005
<b>11.-12.5.2005 Kultivointi, perunan istutus</b>						
7.6.2005	372	0-20	0,004	3,8	3,8	<0,005
		20-40	0,002	2,5	2,5	<0,005
		40-60	<0,002			<0,005

Linuronia ei käytetty vuonna 2004

## Metributsiini- ja linuronijäämät Köyliössä, jakso 2005–2006

Köyliössä otettiin heti herbisidiruiskutuksen jälkeen 7.6.2005 maanäyte 0–6 cm pintakerroksesta, mutta valitettavasti tuo näyte katosi eikä herbisidien lähtötasoa siten saatu sinäkään vuonna todettua. Viikko ruiskutuksesta

muokkauskerroksessa oli 45,4 % metributsiinin ja peräti 176,5 % linuronin laskennallisesta käyttömäärästä (Taulukko 13). Molempien tehoaineiden pitoisuudet pienenevät sen jälkeen suhteellisen tasaisesti, ja syksyn viimeisessä näytteenotossa 31.10. metributsiinin määrä muokkauskerroksessa oli 5,5 % ja linuronin 10,6 % laskennallisista käyttömääristä. Talven jälkeen juuri ennen seuraavaa herbisidiruiskutusta 2.6.2006 metributsiinin määrä muokkauskerroksessa oli pienentynyt 2,7 %:iin laskennallisesta edellisvuoden käyttömäärästä. Samaan aikaan linuronia todettiin muokkauskerroksesta peräti 42 % laskennallisesta edellisvuoden käyttömäärästä.

Taulukko 13. Metributsiini- ja linuronijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Köyliössä 2005–2006. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % vuosi = jäämän osuus edellisen ruiskutuksen käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Metributsiini			Linuroni		
			$\text{mg kg}^{-1}$	% vuosi	% kok.	$\text{mg kg}^{-1}$	% vuosi	% kok.
<b>9.6.2005</b>			<b>Metributsiini+linuroniruiskutus</b>					
16.6.2005	7	0-20	0,030	45,4	17,5	0,300	176,5	176,5
		20-40	0,002	3,9	1,5	0,025	19,1	19,1
		40-60	<0,002			<0,005		
<b>28.6.2005</b>			<b>Penkkien multaus</b>					
8.7.2005	29	0-20	0,009	12,8	4,9	0,092	50,9	50,9
		20-40	0,002	3,9	1,5	0,006	4,5	4,5
		40-60	<0,002			<0,005		
25.8.2005	77	0-6	0,020	9,0	3,5	0,310	54,1	54,1
		0-20	0,006	8,7	3,4	0,06	33,9	33,9
2.9.2005	85	0-6	0,010	4,2	1,6	0,220	35,7	35,7
		0-20	0,006	8,6	3,3	0,08	44,4	44,4
9.9.2005	92	0-6	0,020	8,1	3,1	0,340	53,8	53,8
		0-20	0,002	3,1	1,2	0,06	35,9	35,9
16.9.2005	99	0-6	0,010	4,1	1,6	0,250	39,6	39,6
		0-20	0,008	12,3	4,7	0,09	53,9	53,9
		20-40	<0,002			<0,005		
		40-60	<0,002			<0,005		
14.10.2005	127	0-6	0,020	8,6	3,3	0,220	37,0	37,0
		0-20	0,002	3,2	1,2	0,06	36,8	36,8
		20-40	<0,002*			<0,005		
		40-60	<0,002			<0,005		
<b>20.-26.10.2005</b>			<b>Perunan nosto, kultivointi</b>					
31.10.2005	144	0-6	0,005	1,9	0,7	0,030	4,4	4,4
		0-20	0,004	5,5	2,1	0,02	10,6	10,6
		20-40	<0,002			<0,005*		
		40-60	<0,002			<0,005		
8.5.2006	333	0-6	0,003	1,2	0,4	0,090	13,6	13,6
		0-20	0,002	3,1	1,2	0,030	17,8	17,8
<b>9.-11.5.2006</b>			<b>Kultivointi, perunan istutus</b>					
2.6.2006	358	0-20	0,002	2,7	1,0	0,080	42,0	42,0
		20-40	<0,002*			0,010		
		40-60	<0,002			<0,005		

## Metributsiini- ja linuronijäämät Köyliössä, jakso 2006–2007

Köyliössä maan pintakerroksesta heti herbisidiruiskutuksen jälkeen 5.6.2006 todetut herbisidimäärät olivat lähellä laskennallisia käyttömääriä, metributsiinin osalta 72,1 % ja linuronin osalta 103,2 % (Taulukko 14). Tuloksista on vähennetty 2.6.2006 todetut taustapitoisuudet. Metributsiiniäämät maassa pienenivät suhteellisen tasaisesti sen jälkeen kuten edellisinäkin vuosina, mutta linuronijäämissä havaittiin jälleen nousua niin, että 11.7.2006 muokauskerroksesta havaittiin jopa 228,5 % yli kuukautta ennen ruiskutetusta laskennallisesta linuronimäärästä. Syksyn viimeisessä näytteessä 29.11.2006 linuronia mitattiin yhä 29,3 % laskennallisesta käyttömäärästä. Keväällä 2007 ja vielä juuri ennen uutta herbisidiruiskutusta 6.6.2007 muokauskerroksessa oli metributsiinia 12,1 % ja linuronia peräti 19,7 % edellisvuoden laskennallisista käyttömääristä. Molemmista herbisideistä todettiin merkittävät pitoisuudet myös jankon 20–40 cm kerroksessa ja merkit molemmista tehoaineista vielä 40–60 cm syvyydessä.

Taulukko 14. Metributsiini- ja linuronijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Köyliössä 2006–2007. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % vuosi = jäämän osuus edellisen ruiskutuksen käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Metributsiini			Linuroni		
			$\text{mg kg}^{-1}$	% vuosi	% kok.	$\text{mg kg}^{-1}$	% vuosi	% kok.
<b>5.6.2006</b>	<b>Metributsiini+linuroniruiskutus</b>							
5.6.2006	0	0-6	0,180	72,1	20,0	1,200	103,2	61,9
12.6.2006	7	0-20	0,020	27,4	7,6	0,330	88,7	53,2
		20-40	0,002	3,8	1,0	0,020	7,4	4,4
		40-60	<0,002			<0,005		
<b>25.6.2006</b>	<b>Penkkien multaus</b>							
11.7.2006	36	0-20	0,010	15,2	4,2	0,580	228,5	137,1
		20-40	<0,002			0,010	5,0	3,0
		40-60	<0,002			0,006	2,7	1,6
21.9.2006	108	0-6	0,008	2,8	0,8	0,460	42,4	25,4
		0-20	0,007	9,6	2,7	0,170	60,6	36,3
		20-40	<0,002			0,009		
28.9.2006	115	40-60	<0,002			<0,002		
		0-6	0,010	3,4	0,9	0,280	24,8	14,9
		0-20	0,004	5,4	1,5	0,100	35,0	21,0
12.10.2006	129	0-6	0,020	7,3	2,0	0,080	7,6	4,6
		0-20	0,010	13,7	3,8	0,040	14,2	8,5
		20-40	<0,002			<0,005		
40-60			<0,002			<0,005		
<b>13.10.2006</b>	<b>Perunan nosto</b>							
19.10.2006	136	0-20	0,004	5,9	1,6	0,060	23,0	13,8
		20-40	<0,002			<0,005		
		40-60	<0,002			<0,005		
29.11.2006	177	0-20	0,003	4,8	1,3	0,070	29,3	17,6
		20-40	<0,002			0,005		
		40-60	<0,002			<0,005		
20.4.2007	319	0-6	0,020	9,7	2,7	0,100	12,5	7,5
		0-20	0,008	12,6	3,5	0,040	16,3	9,8
<b>28.4.-1.5.2007</b>	<b>Kultivointi, perunan istutus</b>							
6.6.2007	366	0-20	0,008	12,1	3,4	0,050	19,7	11,8
		20-40	0,004	8,1	2,3	0,010	5,3	3,2
		40-60	<0,002*			<0,005*		

## Fluatsinamijäämät Köyliössä, jakso 2004–2005

Köyliön maasta ei löytynyt määrittämissä ylittäviä fluatsinamin taustajäämiä tutkimusta aloitettaessa vuonna 2004. Myöhään syksyllä 28.10.2004 muokauskerroksessa oli 34,1 % kasvukauden laskennallisesta fluatsinamin käyttömäärästä (Taulukko 15). Kasvukaudella 2005 fluatsinamijäämä näytti aluksi pienenevän, mutta juuri ennen seuraavia fluatsinamiruiskutuksia 20–40 cm kerroksesta todettiin suuri jäämäpitoisuus, joka vastasi peräti 27,8 % edellisen vuoden fluatsinamin käyttömäärästä.

Taulukko 15. Fluatsinamijäämät ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ ka}$ ) Köyliössä 2004–2005. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % vuosi = jäämän osuus vuoden 2004 käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Fluatsinami		
			$\text{mg kg}^{-1}$	% vuosi	% kok.
<b>21.-24.4.2004</b>			<b>Kyntö, äestys, perunan istutus</b>		
<b>6.7.2004</b>			<b>Penkkien multaus</b>		
<b>6.7.-29.9.2004</b>			<b>6 fluatsinamiruiskutusta</b>		
<b>29.9.2004</b>			<b>Perunan nosto</b>		
28.10.2004	67	0-20	0,150	34,1	34,1
		20-40	<0,005*		
		40-60	<0,005		
21.4.2005	242	0-6	0,044	2,3	2,3
		0-20	0,060	11,9	11,9
<b>11.-12.5.2005</b>			<b>Kultivointi, perunan istutus</b>		
7.6.2005	289	0-20	0,021	4,7	4,7
		20-40	<0,005		
		40-60	<0,005		
16.6.2005	298	0-20	0,011	2,4	2,4
		20-40	<0,005*		
		40-60	<0,005		
<b>28.6.2005</b>			<b>Penkkien multaus</b>		
8.7.2005	320	0-20	0,007	1,5	1,5
		20-40	0,098	27,8	27,8
		40-60	<0,005*		

## Fluatsinamijäämät Köyliössä, jakso 2005–2006

Heti viimeisen fluatsinamiruiskutuksen jälkeen 9.9.2005 muokauskerroksesta todettiin 123,2 % kasvukauden seitsemän ruiskutuksen laskennallisesta fluatsinamimäärästä (Taulukko 16). Viikon päästä siitä muokauskerroksen fluatsinamipitoisuus kohosi yhä, ja vielä yli kuukausi viimeisestä ruiskutuksesta 14.10.2005 mitattiin peräti 216,7 % fluatsinamin laskennallisesta kas-

vukauden käyttömäärästä. Vielä syksyn viimeisen muokkauskerroksen näytteen 31.10.2005 fluatsinamipitoisuus vastasi 46,1 % laskennallisesta käyttömäärästä. Merkillepantavaa oli, että kasvukaudella 2005 suuri osa muokkauskerroksen fluatsinamista oli pintakerrosta (0-6 cm) syvemmillä. Seuraavanakaan kesänä fluatsinami ei ehtinyt hävitä kokonaan ennen uusia ruiskutuksia, vaan päivää ennen ensimmäistä ruiskutusta 11.7.2006 muokkauskerroksesta mitattiin 5,7 % edellisellä kaudella käytetystä fluatsinamimäärästä.

Taulukko 16. Fluatsinamijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Köyliössä 2005–2006. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % vuosi = jäämän osuus vuoden 2005 käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Fluatsinami		
			$\text{mg kg}^{-1}$	% vuosi	% kok.
<b>8.7.-24.8.2005</b>			<b>5 fluatsinamiruiskutusta</b>		
25.8.2005	1	0-6	0,710	55,8	25,4
		0-20	0,170	43,3	19,7
<b>2.9.2005</b>			<b>6. fluatsinamiruiskutus</b>		
2.9.2005	0	0-6	1,800	109,6	54,8
		0-20	0,640	133,1	66,5
<b>9.9.2005</b>			<b>7. fluatsinamiruiskutus</b>		
9.9.2005	0	0-6	1,100	56,0	30,1
		0-20	0,640	123,2	66,4
16.9.2005	7	0-6	1,400	71,2	38,4
		0-20	1,100	211,8	114,1
		20-40	0,020	5,0	2,7
		40-60	<0,005		
14.10.2005	35	0-6	0,900	48,6	26,2
		0-20	1,100	216,7	116,7
		20-40	<0,005*		
		40-60	<0,005		
<b>20.-26.10.2005</b>			<b>Perunan nosto, kultivointi</b>		
31.10.2005	52	0-6	0,230	10,8	5,8
		0-20	0,270	46,1	24,8
		20-40	<0,005*		
		40-60	<0,005		
8.5.2006	241	0-6	0,070	3,4	1,8
		0-20	0,020	3,8	2,1
<b>9.-11.5.2006</b>			<b>Kultivointi, perunan istutus</b>		
2.6.2006	266	0-20	0,040	6,7	3,6
		20-40	<0,005*		
		40-60	<0,005		
5.6.2006	269	0-6	0,030	1,5	0,8
12.6.2006	276	0-20	0,020	3,4	1,8
		20-40	<0,005*		
		40-60	<0,005		
<b>25.6.2006</b>			<b>Penkkien multaus</b>		
11.7.2006	305	0-20	0,030	5,7	3,1
		20-40	<0,005		
		40-60	<0,005		

## Fluatsinamijäämät Köyliössä, jakso 2006-2007

Kasvukaudella 2006 Köyliön maan fluatsinamipitoisuudet eivät nousseet lähellekään edellisen vuoden huippulukemia (Taulukko 17). Heti viimeisen eli viidennen ruiskutuksen jälkeen muokkauskerroksessa oli 24,1 % laskennallisesta fluatsinamin levitysmäärästä 2006. Sen jälkeen fluatsinamipitoisuudet maassa näyttivät vähitellen pienenevän, kunnes syksyn viimeisellä näytteenotokerralla 29.11.2006 muokkauskerroksesta todettiin 25,4 % laskennallisesta fluatsinamin levitysmäärästä 2006. Seuraavana kesänä seurannan viimeisellä näyttekerralla 6.6.2007 muokkauskerroksen fluatsinamipitoisuus vastasi 13,3 % edellisvuonna käytetystä fluatsinamista. Myös jankon yläosan 20–40 cm kerroksesta löytyi pieni jäämä.

Taulukko 17. Fluatsinamijäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  ka) Köyliössä 2006–2007. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % vuosi = jäämän osuus vuoden 2006 käyttömäärästä; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä vuodesta 2004 alkaen; \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Fluatsinami		
			$\text{mg kg}^{-1}$	% vuosi	% kok.
<b>12.7.-21.9.2006</b>		<b>5 fluatsinamiruiskutusta</b>			
21.9.2006	0	0-6	0,370	23,0	6,4
		0-20	0,100	24,1	6,7
		20-40	0,005	1,7	0,5
		40-60	<0,005		
28.9.2006	7	0-6	0,140	8,4	2,3
		0-20	0,040	9,4	2,6
12.10.2006	21	0-6	0,080	5,1	1,4
		0-20	0,030	7,2	2,0
		20-40	<0,005		
		40-60	<0,005		
<b>13.10.2006</b>		<b>Perunan nosto</b>			
19.10.2006	28	0-20	0,020	5,2	1,4
		20-40	<0,005		
		40-60	<0,005		
29.11.2006	69	0-20	0,090	25,4	7,1
		20-40	<0,005		
		40-60	<0,005		
20.4.2007	211	0-6	0,070	5,9	1,6
		0-20	0,060	16,5	4,6
<b>28.4.-1.5.2007</b>		<b>Kultivointi, perunan istutus</b>			
6.6.2007	258	0-20	0,050	13,3	3,7
		20-40	0,005	1,8	0,5
		40-60	<0,005		

## Metributsiini- ja linuronijäämät, Loppi

Lopella viljeltiin perunaa ja tutkittuja torjunta-aineita ruiskutettiin vain vuonna 2004. Tuona vuonna Lopella noudatettiin tiheää näytteenottoa. Perunanviljelyn päätyttyä näytteitä otettiin vain syksyisin ja keväisin. Tutkimusta aloitettaessa Lopen maasta ei löytynyt taustajäämiä kummastakaan herbisidistä. Heti herbisidiruiskutuksen jälkeen 16.6.2004 0–6 cm pintakerroksesta ei analyysissä löytynyt lainkaan metributsiinia ja linuroniakin vain 15,4 % laskennallisesta käyttömäärästä (Taulukko 18). 16.7.2004 muokkauskerroksesta todettiin kuitenkin metributsiinia 17,3 % ja linuronia 40,4 % laskennallisesta käyttömäärästä. Tämän jälkeen näytteitä otettiin vuonna 2004 vielä neljä kertaa, mutta linuronia ei enää todettu lainkaan ja metributsiiniakin vain 29.9.2004 muokkauskerroksesta 13,6 % laskennallisesta käyttömäärästä. Silti seuraavana vuonna vielä juuri ennen normaalia perunan herbisidiruiskutuksen aikaa 8.6.2005 muokkauskerroksesta mitattiin metributsiinia 1,9 % ja linuronia 8,3 % laskennallisesta edellisvuoden käyttömäärästä.

Myöhemmin metributsiinjäämiä ei löytynyt enää Lopen maasta. Linuronia sen sijaan löytyi vielä 1.6.2006 muokkauskerroksesta ja jankosta 20–40 cm syvyydestä merkittävät pitoisuudet. Muokkauskerroksen jäämä vastasi 3,9 % ja jankon jäämä 7,8 % (jankon suuremmasta tilavuuspainosta johtuen) kevään 2004 linuronin laskennallisesta käyttömäärästä. Sen jälkeen herbisidejä ei havaittu Lopelta enää mistään maakerroksesta.



Taulukko 18. Metributsiini- ja linuronijäämät (mg kg<sup>-1</sup> ka) Lopella 2004–2007. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % kok. = jäämän osuus koko käytönmäärästä (= vuoden 2004 käyttömäärä); \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Metributsiini		Linuroni	
			mg kg <sup>-1</sup>	% kok.	mg kg <sup>-1</sup>	% kok.
<b>9.-13.5.2004</b>			<b>Kyntö, perunan istutus</b>			
<b>16.6.2004</b>			<b>Metributsiini+linuroniruiskutus</b>			
16.6.2004	0	0-6	<0,002		0,110	15,4
23.6.2004	7	0-20	<0,002		0,050	14,3
		20-40	<0,002		<0,005	
16.7.2004	30	0-20	0,020	17,3	0,180	40,4
		20-40	<0,002		<0,005	
8.9.2004	84	0-20	<0,002		<0,005	
		20-40	<0,002		<0,005	
29.9.2004	105	0-20	0,015	13,6	<0,005	
		20-40	<0,002		<0,005	
13.10.2004	119	0-20	<0,002		<0,005	
		20-40	<0,002		<0,005	
<b>3.11.2004</b>			<b>Perunat jätetty maahan</b>			
3.11.2004	140	0-20	<0,002		<0,005	
		20-40	<0,002		<0,005	
		40-60	<0,002		<0,005	
20.4.2005	308	0-20	0,002	1,9	<0,005	
13.5.2005	331	0-20	0,003	2,9	0,024	6,0
<b>24.-31.5.2005</b>			<b>Äestys, kauran kylvä</b>			
8.6.2005	357	0-20	0,002	1,9	0,033	8,3
		20-40	<0,002		<0,005	
		40-60	<0,002		<0,005	
<b>10.9.2005</b>			<b>Kauran puinti</b>			
2.11.2005	504	0-20	<0,002		<0,005	
		20-40	<0,002		<0,005	
		40-60	<0,002		<0,005	
1.6.2006	715	0-20	<0,002		0,020	3,9
		20-40	<0,002		0,020	7,8
		40-60	<0,002		<0,005	
<b>8.-11.6.2006</b>			<b>Kultivointi, rypsin kylvä</b>			
<b>24.9.2006</b>			<b>Rypsin puinti</b>			
9.11.2006	876	0-20	<0,002		<0,005	
		20-40	<0,002		<0,005	
		40-60	<0,002		<0,005	
16.4.2007	1034	0-6	<0,002		<0,005	
		0-20	<0,002		<0,005	
<b>2.5.-6.6.2007</b>			<b>Kultivointi, heinä n kylvä</b>			
13.6.2007	1092	0-20	<0,002		<0,005	
		20-40	<0,002		<0,005	
		40-60	<0,002		<0,005	

## Fluatsinamijäämät, Loppi

Lopen maasta mitattiin pieni fluatsinamin taustajäämä tutkimusta aloitettaessa ennen ensimmäistä fluatsinamiruiskutusta (Taulukko 19). Kahdeksan päivää viimeisen eli viidennen fluatsinamiruiskutuksen jälkeen 8.9.2004 fluatsinamipitoisuus vastasi 32,4 % kauden laskennallisesta käyttömäärästä. Syksyn 2004 viimeisessä näytteessä 3.11.2004 muokkauskerroksen fluatsinamipitoisuus vastasi enää 7,9 % kauden käyttömäärästä. Perunanviljelyn päätyttyä kasvukauteen 2004 fluatsinamia mitattiin pieniä pitoisuuksia joka kevät ja syksy muokkauskerroksesta ja muutaman kerran myös jankon yläosan 20–40 cm kerroksesta. Viimeisellä näytekerralla 13.6.2007 muokkauskerroksen jäämämäärä oli pienentynyt neljännekseen edellisestä, mutta lisäksi 20–40 cm kerroksesta todettiin samansuuruisen jäämämäärä kuin muokkauskerroksesta.

Taulukko 19. Fluatsinamijäämät (mg kg<sup>-1</sup> ka) Lopella 2004–2007. Aika = päivää edellisestä ruiskutuksesta; % kok. = jäämän osuus koko käyttömäärästä (= vuoden 2004 käyttömäärä); \* = merkkejä jäämästä.

Päiväys	Aika	Syvyys cm	Fluatsinami	
			mg kg <sup>-1</sup>	% kok.
<b>9.5.2004</b>		<b>Kyntö</b>		
7.5.2004	-68	0-20	0,021	
		20-40	0,005	
<b>13.5.2004</b>		<b>Perunan istutus</b>		
15.6.2004	-29	0-20	<0,005	
		20-40	0,010	
		40-60	<0,005	
16.6.2004	-28	0-6	0,020	
23.6.2004	-21	0-20	0,020	
		20-40	0,007	
<b>14.7.2004</b>		<b>1. fluatsinamiruiskutus</b>		
16.7.2004	2	0-20	0,040	30,3
		20-40	0,010	13,2
<b>27.7.-31.8.2004</b>		<b>4 fluatsinamiruiskutusta</b>		
8.9.2004	8	0-20	0,180	32,4
		20-40	0,033	10,3
29.9.2004	29	0-20	0,120	20,6
		20-40	0,017	5,2
13.10.2004	43	0-20	0,051	8,7
		20-40	0,017	5,2
<b>3.11.2004</b>		<b>Perunat jätetty maahan</b>		
3.11.2004	64	0-20	0,046	7,9
		20-40	0,008	2,5
		40-60	<0,005	
20.4.2005	232	0-20	0,040	7,3
13.5.2005	255	0-20	0,020	3,7
<b>24.-31.5.2005</b>		<b>Äestys, kauran kylvä</b>		
8.6.2005	281	0-20	0,038	6,9
		20-40	0,006	1,7
		40-60	<0,005	
<b>10.9.2005</b>		<b>Kauran puinti</b>		
2.11.2005	428	0-20	0,020	3,7
		20-40	<0,005	
		40-60	<0,005	
1.6.2006	639	0-20	0,030	4,3
		20-40	<0,005	
		40-60	<0,005	
<b>8.-11.6.2006</b>		<b>Kultivointi, rypsin kylvä</b>		
<b>24.9.2006</b>		<b>Rypsin puinti</b>		
9.11.2006	800	0-20	0,010	1,9
		20-40	<0,005	
		40-60	<0,005	
<b>2.5.-6.6.2007</b>		<b>Kultivointi, heinän kylvä</b>		
13.6.2007	1016	0-20	0,030	5,3
		20-40	0,020	5,6
		40-60	<0,005	

## Metributsiinin hajoamistuotteet koepelloilla

Maahan joutuneiden torjunta-aineiden tulisi hajota lähtöaineikseen: vedeksi, hiilidioksidiksi ja epäorgaanisiksi suoloiksi. Hajoaminen on usein monivaiheista ja sen välivaiheina muodostuu erilaisia yhdisteitä, hajoamistuotteita eli metaboliitteja. TOISTO-tutkimuksessa mitattiin vain metributsiinin (MET) hajoamistuotteita, desamino-metributsiinia (DA), diketo-metributsiinia (DK) ja desamino-diketo-metributsiinia (DADK). Pääasiallisin hajoamistuote on DADK. Hajoamisen DADK:ksi oletetaan tapahtuvan kahta reittiä; MET-DA-DADK ja MET-DK-DADK.

Hajoamistuotteet analysoitiin lähes kaikista kenttäkokeiden maanäytteistä. Koska jäämiä havaittiin vain pienessä osassa näytteitä, niiden tarkastelu on tiivistetty tähän kappaleeseen. Taulukkoon 20 on koottu tiedot vain niistä näytteistä ja näytekerroista, joissa hajoamistuotteita tai merkkejä niistä havaittiin.

Taulukko 20. Kenttäkokeissa havaitut metributsiinin ja sen hajoamistuotteiden desamino-metributsiinin (DA), diketo-metributsiinin (DK) ja desamino-diketo-metributsiinin (DADK) jäämät ( $\text{mg kg}^{-1}$  maan kuiva-ainetta).

Päiväys	Päivää käsittelystä	Syvyys cm	Metributsiini $\text{mg kg}^{-1}$	DA $\text{mg kg}^{-1}$	DK $\text{mg kg}^{-1}$	DADK $\text{mg kg}^{-1}$
<b>Lammi, käsitelty alue</b>						
2.9.2004	85	0-6	0.012	<0,01	<0,01	0.01
		0-20	0.009	<0,01	<0,01	0.07
16.8.2005	63	0-6	0.005	<0,02	<0,01*	0.02
		0-20	0.002	<0,02	<0,01*	0.01
22.8.2005	69	0-6	0.009	<0,02	<0,01	0.02
		0-20	0.003	<0,02	<0,01	0.01
		20-40	<0,002	<0,02	<0,01	<0,01*
1.11.2005	140	0-6	<0,002	<0,02	<0,01	<0,01*
19.6.2006	7	0-6	<0,002	<0,01	<0,01	0.02
		0-20	<0,002	<0,01	<0,01	<0,01*
<b>Köyliö</b>						
31.5.2004	0	0-20	0.006	<0,01	<0,01	0.07
		20-40	0.003	0.01	<0,01	<0,01
		40-60	<0,002	<0,01	<0,01	<0,01*
31.10.2005	144	0-6	0.005	<0,02	<0,01	0.01
		0-20	0.004	<0,02	<0,01	0.01
8.5.2006	333	0-6	0.002	0.02	<0,01	<0,01
11.7.2006	36	0-20	0.004	<0,01	<0,01	0.01
19.10.2006	136	0-20	0.004	<0,01	<0,01	0.01
20.4.2007	319	0-6	0.002	<0,01	<0,01*	<0,01
		0-20	0.008	<0,01	<0,01*	<0,01
6.6.2007	366	20-40	0.004	<0,01	<0,01*	<0,01
<b>Loppi</b>						
1.6.2006	715	0-20	<0,002	0.19	<0,01	<0,01
		20-40	<0,002	0.05	<0,01	<0,01

\* Näytteessä havaittiin merkkejä yhdisteestä, mutta pitoisuus oli alle luotettavan määritysrajan.

Kenttäkokeiden alkaessa keväällä 2004 vain Köyliön oli muokkauskerroksessa selvä jäämä yhdestä hajoamistuotteesta (DADK) ja merkkejä siitä oli myös 40–60 cm syvyydessä. Myöhemminkin merkkejä havaittiin sekä muokkauskerroksessa että jankossa. Kokeen päättyessä keväällä 2007 merkkejä yhdestä hajoamistuotteesta (DK) havaittiin 20–40 cm syvyydessä.

Koko tutkimuksen aikana Lammilla hajoamistuotteita oli, yhtä poikkeusta lukuun ottamatta, vain muokkauskerroksessa; 22.8.2005 löydettiin merkkejä DADK:sta 20–40 cm syvyydessä. Kokeen päättyessä hajoamistuotetta (DADK) oli Lammilla vain muokkauskerroksessa.

Lopella havaittiin vain yhtä hajoamistuotetta (DA) ja vain keväällä 2006. Tuolloin määrät olivat yllättävän suuria, sillä metributsiinin ruiskuttamisesta oli kulunut jo kaksi vuotta. Metributsiinia sieltä ei tuolloin havaittu. Hajoaminen näyttäisi eri koepaikoilla tapahtuvan hieman eri reittejä.

Vaikka metributsiini ruiskutettiin kesäkuun alussa, sen hajoamistuotteita havaittiin pääasiassa syksyllä tai keväällä. Keskikesällä niitä havaittiin vain kerran: Köyliössä 11.7.2006. Metaboliittien vähyys johtunee siitä, että kesällä hajoamistuotteet pilkkoutuvat edelleen nopeasti, kun taas viileämmässä maassa hajoaminen on hitaampaa ja niitä ehtii kertyä maahan havaittavissa olevia määriä. Tätä oletusta tukevat Lammin ja Lopen vesinäytteistä saadut tulokset; myöhään syksyllä 2004 ja kahtena seuraavana keväänä pelloilta otetuissa vesinäytteissä oli huomattavia määriä hajoamistuotteita (Kuva 12).

Myös tässä julkaisussa julkaistut talvisimuloinnin tulokset vahvistavat tätä oletusta. Koepelloilla metributsiinipitoisuudet ovat pieniä sen hajoamistuotteisiin verrattuna. On kuitenkin huomattava, että metributsiinin havaitsemisraja on alhaisempi (0,002 mg kg<sup>-1</sup>) kuin hajoamistuotteiden (0,01 mg kg<sup>-1</sup>). Hajoamistuotteita saattoi siis olla maassa muulloinkin, mutta niitä ei pystytty havaitsemaan.

Hajoamistuotteiden esiintymien muokkauskerroksessa on luonnollista ja suotavaa, osoittavathan ne lähtöaineen olevan pysymätöntä maassa. Mikäli metaboliitit ovat haitallisia tai myrkyllisiä, ne ovat epätoivottuja jos niitä kertyy pitkällä aikavälillä peltoon tai kun ne kulkeutuvat pinta- ja pohjavesiin. Köyliössä metributsiinin kulkeutumisriski saattaisi olla suurempi kuin muilla koepaikoilla, mutta havaintoja on niin vähän, että niiden varassa ei varmoja päätelmiä voi tehdä.

## **Käsittlemätön alue, Lammi**

Lammin käsittlemättömältä alueelta analysoitiin torjunta-ainejäämät kuusi kertaa vuonna 2004, viisi kertaa vuonna 2005 ja kolme kertaa vielä vuonna 2006. Vuonna 2004 vain fluatsinamista havaittiin määritysrajan allittavia

merkkejä. Vuonna 2005 missään näytteessä ei havaittu mitään tutkituista aineista. Vuonna 2006 määritysrajan alittavia merkkejä havaittiin jälleen fluatsinamista ja myös linuronista.

## **Suodatinpaperimenetelmän testaus**

Tutkimuksessa testattiin (lähinnä Lammin kenttäkokeella) myös menetelmää, jolla toteutunut, ruiskutuksessa maanpintaan päätyvä torjunta-aineen määrä voitaisiin analysoida helpommin kuin maanäytteestä. Testissä käytettiin laboratorioskäyttöön tarkoitettuja pyöreitä, halkaisijaltaan 90 mm suodatinpaperiekkoja (Whatman 91, Englanti), joita levitettiin ruiskutettavalle alueelle maan pinnalle juuri ennen ruiskutusta. Suodatinpapereita levitettiin yhden koeruudun alalle vuonna 2004 20 kpl ja vuosina 2005 ja 2006 8 kpl. Vuonna 2004 kiekot kiinnitettiin suoraan maan pintaan teräsnauloilla. Kun jäämäanalyysien perusteella epäiltiin, että varsinkin metributsiini meni osittain paperin läpi maahan, menetelmää parannettiin vuosille 2005 ja 2006 siten että suodatinpaperien aluslevyinä käytettiin ylösalaisin käännettyjä metallisia purkin kansia. Tunnin kuluessa ruiskutuksen jälkeen suodatinpaperit kerättiin pois, pakattiin ruuduittain pakasterasioihin ja pakastettiin välittömästi PETLA:n pakastimeen.

Lammilla ja Lopella suodatinpaperinäytteet otettiin yhteensä kuuden ruiskutuksen yhteydessä. Havaitut tehoainemäärät prosentteina teoreettisista käyttömääristä vaihtelivat suuresti sekä menetelmien että näytekerrojen välillä (Taulukko 21). Useimmiten suodatinpaperinäytteissä havaittiin suuremmat (ja lähempänä käyttömääriä olevat) tehoainemäärät kuin maanäytteissä, vain kahdesti havaittiin metributsiinia maanäytteessä suurempi määrä kuin suodatinpapereissa. Lopen herbisidiruiskutuksen 2004 jälkeen otetussa pintamaanäytteessä ei havaittu lainkaan metributsiinia ja samaan aikaan otetussa suodatinpaperinäytteessäkin vain vajaat 20 % teoreettisesta käyttömäärästä. Näiden tulosten perusteella kumpikaan näytteenottomenetelmä ei vaikuta kovin luotettavalta pellon pintaan joutuneiden tehoainemäärien arvioinnissa. Suodatinpaperinäytteiden käsittely jäämlaboratoriossa osoittautui myös ennakoitua vaikeammaksi.

Taulukko 21. Havaitut tehoainemäärät prosentteina käyttömääristä heti metributsiini-, linuroni- ja fluatsinamiruiskutusten jälkeen otetuissa suodatinpaperi- ja pintamaanäytteissä eri koepaikoilla vuosina 2004–2006.

Paikka	Päiväys	Tehoaine	Suodatinpaperi	Maa 0-6 cm
			%	%
Lammi	9.6.2004	Metributsiini	30,8	134,8
Lammi	14.6.2005	Metributsiini	60,8	35,7
Lammi	12.6.2006	Metributsiini	18,1	41,5
Loppi	16.6.2004	Metributsiini	19,7	Ei havaittu
Lammi	9.6.2004	Linuroni	123,6	108,5
Lammi	14.6.2005	Linuroni	68,8	19,2
Lammi	12.6.2006	Linuroni	103,5	76,7
Loppi	16.6.2004	Linuroni	160,0	15,4
Lammi	12.8.2004	Fluatsinami	62,6	30,0
Lammi	11.7.2006	Fluatsinami	172,1	52,4

## Torjunta-ainejäämät peltojen pintavesissä ja pohjavedessä

Lammin torjunta-aineilla käsitellyiltä ruuduilta ja Lopen pellolta otettiin vesinäytteitä torjunta-ainejäämien tutkimiseksi. Yleensä jäämät määritetään suodatetuista vesinäytteistä. Niin saadut tulokset kertovat vain vedessä liuenneena olevista aineista. Suodattimelle jäävä kiintoaineseos saattaa kuitenkin sisältää maa-ainekseen sitoutuneita yhdisteitä. Suodattamaton vesinäyte sisältääkin sekä sitoutuneen että vedessä olevan jäämän. Jos jäämät määritetään sekä suodattamattomasta että suodatetusta näytteestä, voidaan kiintoaineseen sitoutuneen ja liukoisen fraktion osuudet laskea jäämämäärien perusteella. Niiden perusteella on mahdollista arvioida torjunta-aineiden sitoutumista maa-ainekseen (kiintoainekseen) ja pinta- ja maaveden kykyä uuttaa maahan sitoutuneita aineita. Lisäksi voidaan arvioida torjunta-aineiden kulkeutuvuutta syvemmälle maassa ja niiden poistumista pellolta pintavesien ja eroosioaineksen mukana. Vertaamalla tuloksia laboratoriossa tehtyihin sitoutumistestien ja talvisimulointikokeiden tuloksiin selvitettiin sitä, miten luotettavasti laboratoriokokeet soveltuvat todellisten pelto-olosuhteiden kuvaamiseen.

Syksyllä 2004 oli Lammilla ja Lopella mahdollista ottaa vesinäytteitä pellon pinnalla seisovasta lätäköistä. Lammilta otettiin vesinäytteitä myös kairanrei'istä 0–20 cm syvyydestä (maavesi). Muina syksyinä lätäköitä ei pelloille muodostunut. Molemmista koepaikoista otettiin huhtikuussa 2005 ja 2006 näytteet lumensulamisesistä (pintavesi) ja maansekaisesta pintavedestä (kuravesi). Pintavesi otettiin mahdollisimman kirkkaana pellon pinnan lätäköis-

tä, kuravesi oli pintamaan ja veden seosta. Lammin näytteen kiintoainepitoisuus oli 53 % ja Lopen 46 %. Näytteet otettiin suoraan isoihin lasipurkkeihin tai pulloihin ja pakastettiin muutaman tunnin kuluessa näytteenotosta. Keväällä 2006 otettiin myös maanäytteet sulana olleesta pintakerroksesta.

Syksyn 2004 analyysit tehtiin suodatetuista näytteistä. Keväällä 2005 torjunta-aineita analysoitiin sekä suodatetuista että suodattamattomista näytteistä ja keväällä 2006 suodattamattomista näytteistä. Näytteiden ottoajat ja suodatusmenetelmät on esitetty taulukossa 22.

Taulukko 22. Vesinäytteet ja torjunta-aineanalyysissä käytetyt näytteiden suodatusmenetelmät.

Päivämäärä	Näyte	Suodatusmenetelmä	
		Ei suodatettu	Suodatettu
<b>Lammi:</b>			
21.10.2004	Lätäkkövesi pellon pinnalta		x
22.10.2004	Lätäkkövesi		x
2.11.2004	Maavesi 0-20 cm:n syvyydestä		x
10.11.2004	Maavesi		x
4.4.2005	Pintavesi lumen sulaessa	x	x
8.4.2005	Kuravesi maansekainen pintavesi	x	x
19.4.2006	Pintavesi lumen sulaessa	x	
19.4.2006	Kuravesi maansekainen pintavesi (ka. 43 %)	x	
<b>Loppi:</b>			
3.11.2004	Lätäkkövesi pellon pinnalta		x
4.4.2005	Pintavesi lumen sulaessa	x	x
8.4.2005	Pintavesi lumen sulaessa	x	x
8.4.2005	Kuravesi maansekainen pintavesi	x	
21.4.2006	Kuravesi maansekainen pintavesi (ka 46 %)	x	

## Fluatsinamijäämät pintavedessä

Syksyllä 2004 Lammilla ei lätäkkövedessä ollut havaittavia määriä fluatsinamia, mutta sitä oli pieniä pitoisuuksia (0,03 ja 0,06 µg/l) maavedessä. Myöhemmin sitä löytyi vain suodattamattomista näytteistä. Suurin fluatsinamipitoisuus (0,07 µg/l) oli 19.4.2006 kuravedessä. Lopella fluatsinamipitoisuudet olivat syksyllä 2004 ja keväällä suurempia kuin Lammilla. Myös siellä fluatsinamia oli enemmän suodattamattomissa näytteissä. Suurin määrä Lopellakin oli kuravessä (0,16 µg/l). Se havaittiin 8.4.2005 (Kuva 10). Kaiken kaikkiaan fluatsinamia oli vesinäytteissä suhteellisen vähän käyttömäärään ja käyttöajankohtaan nähden. Se näyttää myös sitoutuneen tiukasti maainekseen.

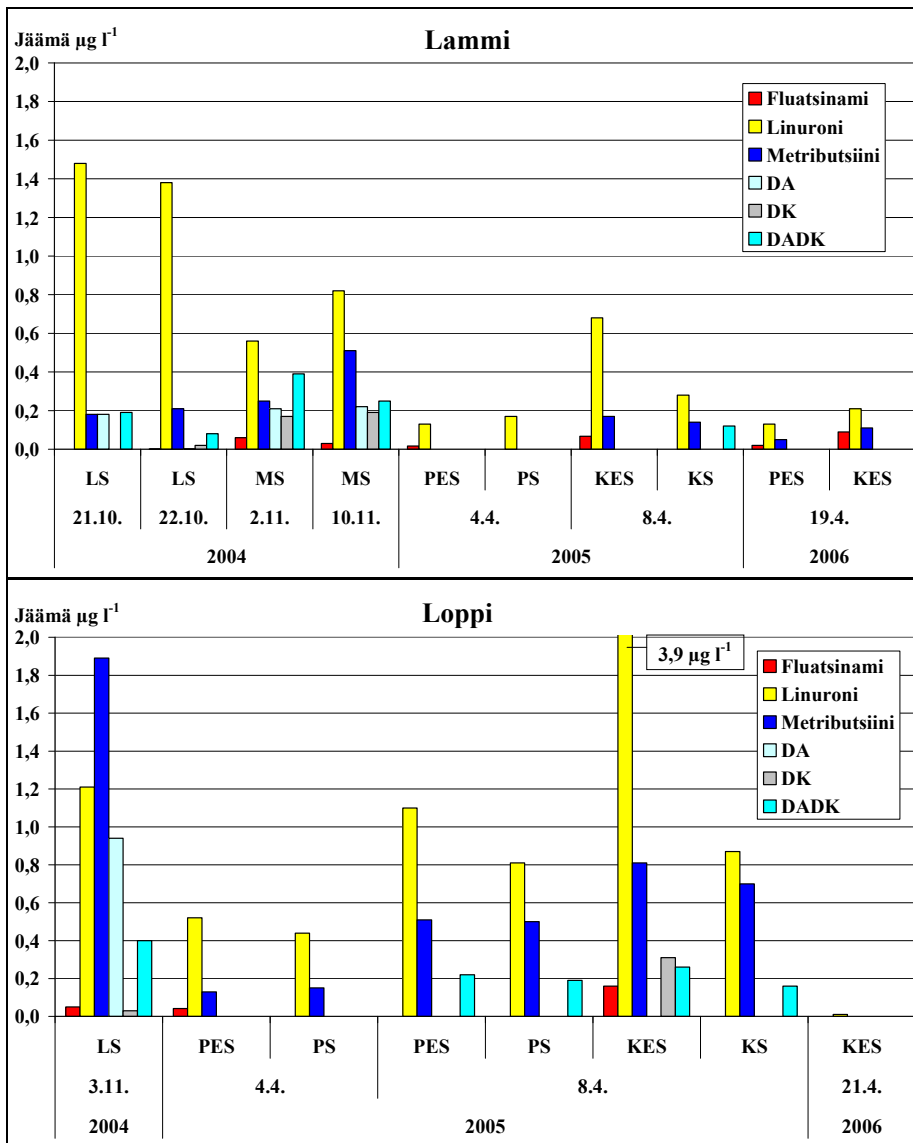


## **Linuronijäämät pintavedessä**

Lammilla linuronia oli eniten (1,48 ja 1,38  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) syksyn 2004 pintavesissä. Myös maavedessä sitä oli suhteellisen paljon (0,56 ja 0,82  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Kahtena seuraavana keväänä sen pitoisuudet olivat pienempiä. Lopella linuronipitoisuudet olivat suurempia kuin Lammilla. Poikkeuksellisen suuri jäämä oli 8.4.2005 (3,90  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Molemmilla koepaikoilla linuronia oli pintavedessä vähemmän kuin kuravedessä. Kuravedessä siitä noin kaksi kolmasosaa oli maa-aineksessa.

## **Metributsiinijäämät pintavedessä**

Metributsiinia ja sen hajoamistuotteita oli erityisesti runsaasti syksyllä 2004 Lammin maavedessä (0,51  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) ja Lopen lätäkkövedessä (1,81  $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Lopella jäämät olivat suurempia kuin Lammilla, mutta siellä niitä ei havaittu enää keväällä 2006. Molemmilla koepaikoilla metributsiinia ja sen hajoamistuotteita oli suunnilleen samat määrät kuraveden suodatetuissa ja ei suodateetuissa näytteessä, joten ne olivat pääosin veteen liuenneina.



Kuva 10. Torjunta-ainejäämät ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) Lammin ja Lopen peltojen pintavesinäytteissä. LS = Lätäkkövesi suodatettu, MS = Maavesi suodatettu, PES = Pintavesi ei suodatettu, PS = Pintavesi suodatettu, KES = Kuravesi ei suodatettu, KS = Kuravesi suodatettu.

### Pintavesijäämien vertailu

Fluatsinamijäämät olivat pieniä muihin torjunta-aineisiin verrattuna. Linuroinia oli vesinäytteissä muita torjunta-aineita enemmän. Ainoa poikkeus oli syksyn 2004 lätäkkövesi Lopella, jossa metributsiinia oli enemmän kuin linuroinia.

ronia (Kuva 12). Linuronipitoisuudet olivat suuria, jopa moninkertaisia, muihin torjunta-aineisiin verrattuna. Verrattaessa linuronia metributsiiniin on kuitenkin muistettava, että myös linuronin käyttömäärä on suurempi; Lammilla 3,8 ja Lopella 1,6 -kertainen metributsiiniin nähden. Vesinäytteissä linuronijäämiä oli Lammilla 2–8-kertainen ja Lopella 1–5-kertainen metributsiiniin verrattuna.

## **Torjunta-ainejäämät pohjavedessä**

Köyliöstä ei otettu pellon pintavesinäytteitä. Siellä tutkittiin sen sijaan alueen pohjaveden mahdollisia torjunta-ainepitoisuuksia läheisen tilan kaivovedestä 12.6.2006 ja 29.11.2006 otetuista näytteistä. Kaivo sijaitsee vain 300–400 metrin päässä Köyliön koalueesta. Metributsiinin ja sen hajoamistuotteiden ja linuronin lisäksi analysoitiin 17 muuta torjunta-ainetta. Kaivovedessä ei havaittu jäämiä mistään torjunta-aineesta.

## **Yhteenveto ja johtopäätökset**

Kun jäämätuloksia tarkastellaan vuosi kerrallaan, nähdään että metributsiini- ja linuronipitoisuudet maassa pienivät yleensä vuoden aikana suunnilleen saman verran. Lammilla molemmista aineista havaittiin yleensä pienet jäämämäärät varhaiskevällä, mutta ne hävisivät ennen seuraavaa ruiskutusta. Sen sijaan Köyliössä molempia herbisidejä havaittiin maasta kaikkina vuosina pienet määrät uuteen ruiskutukseen saakka.

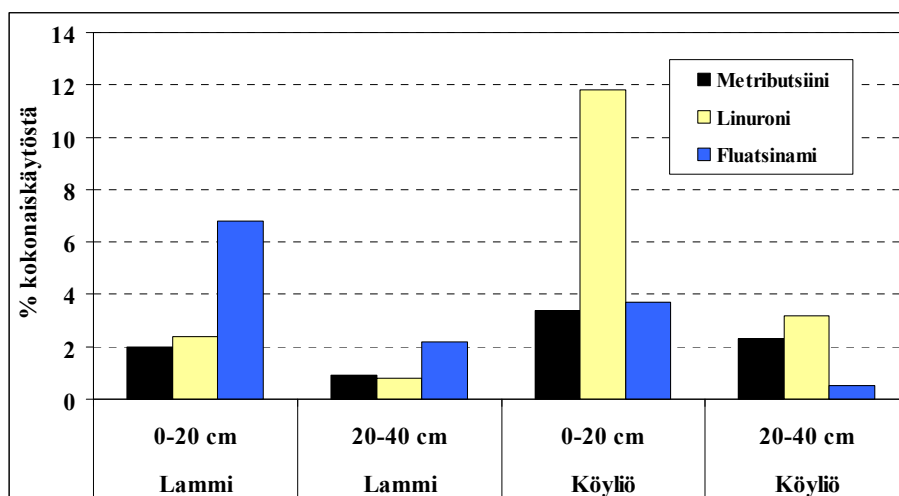
Linuronin käyttäytymisessä oli erikoista, että kasvukauden suurimpia pitoisuuksia muokkauskerroksessa ei yleensä havaittu heti ruiskutuksen jälkeen vaan useimmiten heinäkuussa noin kuukauden kuluttua ruiskutuksesta. Ilmiö todettiin kaikilla koepelloilla. Se voisi ainakin osittain selittyä sillä, että rikkakasveihin ruiskutushetkellä sitoutunut linuroni vapautui maahan vasta rikkakasvien lakastuessa. Metributsiini ei kuitenkaan käyttäytynyt samalla tavoin, vaikka sekin imeytyy kasveihin linuronin tapaan sekä kasvien lehtien että juurten kautta (Mukula & Salonen 1990). Metributsiini on ehkä hyvin vesiliukoisena linuronia alttiimpi huuhtoutumaan kasvien lehdiltä maahan.

Fluatsinami hajosi yhdisteistä hitaimmin, ja sekä Lammin että Köyliön maassa sitä havaittiin lähes joka vuosi merkittäviä pitoisuuksia vielä juuri ennen uuden ruiskutuskauden alkua. Fluatsinamijäämät olivat erikoisen suuria Köyliön maassa syksyllä 2005. Tuolloin muokkauskerroksesta havaittiin jopa yli kaksi kertaa suurempia määriä fluatsinamia kuin mitä samana kesänä ruiskutettiin. Ja on otettava huomioon, että fluatsinamista jää kuitenkin joka ruiskutuksessa huomattavan suuri osa perunakasvustoon. Muina vuosina ja muilla paikoilla fluatsinamijäämät maassa olivat uskottavammalla tasolla.

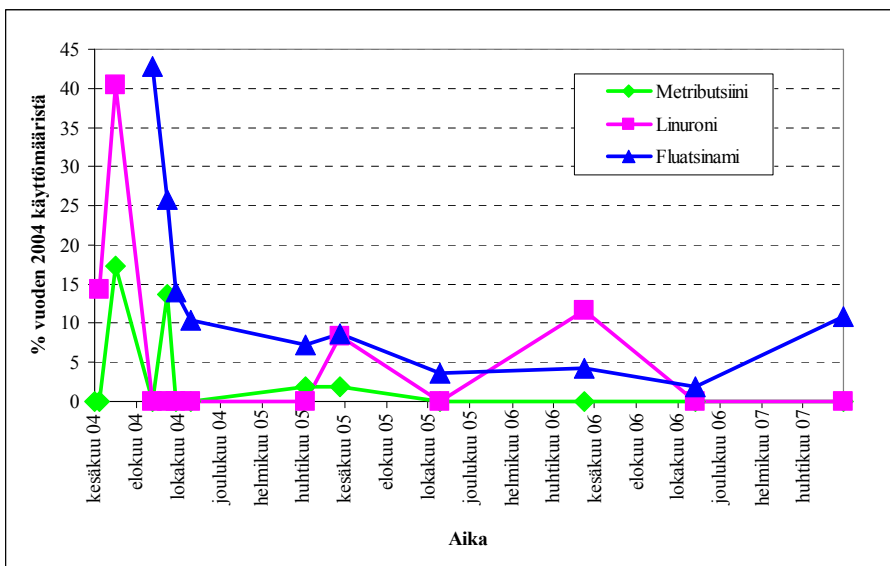
Molemmat herbisidit näyttivät kulkeutuvan herkimmin muokkauskerroksen alapuolelle Köyliössä, jossa maalaji oli karkeinta ja vähämultaisinta. Kuitenkin myös heikosti vesiliukoista ja maahiukkasiin tiukasti sitoutuvaa fluatsinamia havaittiin varsinkin tutkimuksen loppua kohti 20–40 cm kerroksesta kaikilla koepelloilla. Aineen kulkeutuvuudesta onkin vaikea tehdä johtopäätöksiä tämän kerroksen perusteella. Muokkauskerroksen ja jankon välinen rajapinta vaihtelee ja jankkonäytteessä saattaa olla mukana myös muokkauskerrosta. Lisäksi syys- ja kevätmuokkauksissa pintamaata joutuu helposti jankon tuntumaan.

Kuvassa 11 esitetään kesäkuussa 2007 havaitut torjunta-ainejäämät prosentteina kokonaiskäyttömääristä 2004–2006 0-20 cm muokkauskerroksessa ja 20-40 cm siirtymäkerroksessa Lammilla ja Köyliössä. Lammilla metributsiini ja linuronin jäämät muokkauskerroksessa olivat tutkimuksen päättyessä kahden ja 20-40 cm kerroksessa yhden prosentin luokkaa. Köyliössä herbisidien jäämät olivat selvästi suuremmat, linuronia havaittiin yhteensä peräti 15 % käyttömäärästä. Fluatsinamijäämät puolestaan olivat Lammilla käyttömääriin nähden suuremmat (9 % käytöstä) kuin Köyliössä (4,2 % käytöstä).

Kuvasta 12 ilmenee Lopen maan puhdistuminen torjunta-aineista tutkimuksen aikana. Metributsiini hävisi maasta reilussa vuodessa ja linuroni reilussa kahdessa vuodessa. Fluatsinamikin näytti hitaasti vähenevän, kunnes kesäkuussa 2007 sitä havaittiin jälleen peräti yli 10 % vuoden 2004 käyttömäärä-



Kuva 11. Kesäkuussa 2007 Lammilla ja Köyliössä maanäytteissä havaitut tehoainejäämät prosentteina vuosien 2004–2006 kokonaiskäyttömääristä.



Kuva 12. Havaitut tehoainemäärät maassa prosentteina vuoden 2004 käyttömääristä Lopella 2004–2007. Aikaisempina vuosina käytettyjä määriä ja käytöstä aiheutuneita taustapitoisuuksia ei ole huomioitu.

tä. Tuo jäämä saattaa olla osin peräisin jo ajalta ennen tutkimuksen alkua, koska juuri ennen herbisidiruiskutusta 2004 fluatsinamista havaittiin taustapitoisuus, joka oli noin puolet keväällä 2007 havaitusta pitoisuudesta.

Tässä tutkimuksessa havaittiin selviä eroja tutkittujen aineiden käyttäytymisen välillä. Fluatsinami sitoutuu tiukasti maahan ja maavesi uuttaa sitä heikosti. Sitä voi kulkeutua pellolta pintaveden eroosiossa maa-ainekseen sitoutuneena. Linuroni näyttäisi sitoutuvan kohtalaisen voimakkaasti maahan, mutta pitkäaikainen uutto pystyy sitä irrottamaan. Metributsiinin sitoutuminen heikointa ja sen huuhtoumis- ja suotautumisriski on suurin. Lumensulamisvesissä olleet linuroni- ja metributsiinijäämät olivat pääosin maan pintakerroksessa maaveteen liuenneina, fluatsinami maa-ainekseen sitoutuneena. Pintavesinäytteiden tulokset ovat yhteneviä talvisimuloinnin ja sitoutumistestien tulosten kanssa.

Kesä ja syyskuu 2004 olivat poikkeuksellisen sateiset, maa oli pitkään märkä, jopa vetinen. Tällaisissa oloissa maassa olevia torjunta-aineita ajatellen tilannetta voidaan kuvata pitkäaikaisella uutolla, jossa maavesi irrottaa sitoutuneita aineita. Sidoksen lujuus vaihtelee aineittain ja se vaikuttaa maaveden kykyyn irrottaa niitä. Veteen liuenneena aine voi huuhtoutua pintavesiin tai suotautua syvemmälle maahan. Viime vuosina talvet ovat etenkin eteläisessä Suomessa olleet leutoja ja pellot toistuvasti ja pitkään vetisiä. Torjunta-aineiden kulkeutuminen vesistöihin sellaisissa oloissa tulisivikin perusteellemmin selvittää.

## Kirjallisuus

- Andersson, A. & Pålsheden, H. 1991. Comparison of the efficiency of different GLC multiresidue methods on crops containing pesticide residues. *B Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 339: 365–367.
- Henriksen, T., Svensmark, B. & Juhler, R.K. 2002. Analysis of metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 957(1): 79–87.
- Huovinen, J. 1988. Torjunta-aineiden monikomponenttianalyysi vesistä. Erikoistyö, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos. 57 s.
- Mukula, J. & Salonen, J. 1990. Rikkakasvien kemiallinen torjunta. Herbisidit ja niiden käyttö. Kasvinsuojeluseuran julkaisuja N:o 81. Jokioinen: Kasvinsuojeluseura ry. 79 s. ISBN 9519029-37-0.

# Torjunta-aineiden adsorptio- ja desorptiomääritykset

Sari Rämö

MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus), Palveluyksikkö, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@mtt.fi

## Tiivistelmä

Metributsiini, linuroni ja fluatsinami ovat perunanviljelyssä yleisesti käytettyjä kasvinsuojeluaineita. Niiden sitoutumisesta eri maalajeihin on julkaistu tutkimustuloksia eri puolilla maailmaa, mutta sitoutumista suomalaisiin perunanviljelysmaihin ei ole tutkittu aikaisemmin. Fluatsinamin sitoutumisesta on saatavilla vain pari julkaisua.

Lammin ja Lopen tutkimuskentillä selvitettiin toistuvan torjunta-aineen käytön aiheuttamia ympäristöriskejä. Kenttien pellot ovat tyypillisiä suomalaisia perunamaita, mutta keskenään kuitenkin erilaisia muun muassa orgaanisen aineksen suhteen. Torjunta-aineiden sitoutumisen eli adsorption selvittämiseksi muokkauskerroksesta otettiin maanäytteet laboratoriokokeita varten. Näytteet olivat alueilta, joita ei ollut käsitelty torjunta-aineilla.

Metributsiinin adsorptiokokeet tehtiin kolmella eri pitoisuudella yllä mainittuihin maihin. Adsorptiokokeiden jälkeen selvitettiin yhdisteen vapautumista maasta niin sanotuilla desorptiokokeilla. Fluatsinamin ja linuronin sitoutumisen selvittämiseksi suoritettiin muutamia esikokeita. Fluatsinamin varsinaisista adsorptiokokeista luovuttiin, koska yhdiste hajosi testiliuoksessaan. Linuronin testeistä luovuttiin kustannussyistä.

Sitoutumisen voimakkuus ilmaistaan yleisimmin Freundlichin adsorptioisotermillä, KF. Mitä suurempi KF-arvo, sitä voimakkaampaa sitoutuminen on. KF-arvojen perusteella metributsiini on erittäin kulkeutuva yhdiste molemmissa tutkituissa maissa. Metributsiini sitoutui hieman voimakkaammin Lopen kuin Lammin maahan. Desorptiokokeiden perusteella sitoutuminen ei ollut kovinkaan pysyvää.

Varsinaisia KF-arvoja ei saatu määritettyä linuronille ja fluatsinamille. Esikokeissa todettiin kuitenkin, että fluatsinami sitoutui voimakkaasti Lammin maahan ja että linuroni sitoutui hieman voimakkaammin kuin metributsiini tutkittuihin maihin.

---

*Avainsanat: torjunta-aineet, peruna, adsorptio, desorptio, metributsiini, linuroni, fluatsinami, Freundlichin adsorptioisotermi, maalajit*

---

# Determination of adsorption and desorption

Sari Rämö

MTT Agrifood Research Finland, Services Unit, FI-31600 Jokioinen, Finland,  
firstname.lastname@mtt.fi

## Abstract

Several articles have been published from around the globe on adsorption of metribuzin and linuron in different soil types, but their adsorption has not been previously researched in soils of Finnish potato fields. Only two published articles were found on adsorption of fluazinam.

Soil samples for laboratory tests were collected from potato fields in Lammi and Loppi. The sampling areas had not been previously treated with pesticides.

The adsorption of metribuzin was analysed in the two soils at three concentrations. The desorption tests were run after the adsorption tests. Some preliminary tests were done for adsorption of fluazinam and linuron. The adsorption tests for fluazinam were discontinued because the compound was very unstable in its test solution. The adsorption tests for linuron were also stopped due to funding limitations.

The strength of adsorption is usually described using the Freundlich adsorption coefficient, KF: the higher the KF-value, the stronger the adsorption. Metribuzin was very mobile in both soils. The adsorption of metribuzin was slightly stronger in the Loppi soil than in that of Lammi. The adsorption was reversible according the desorption tests.

KF-values could not be determined for fluazinam and linuron. However, preliminary tests showed that fluazinam adsorbed quite strongly in the Lammi soil and adsorption of linuron was slightly stronger than that of metribuzin in both soils.

---

*Key words: adsorption, desorption, soil type, metribuzin, linuron, fluazinam, Freundlich adsorption isotherm*

---



## Johdanto

Torjunta-aineiden maahan sitoutumisen tehokkuutta ja reaktion palautuvuutta tutkitaan ns. adsorptio/desorptiotestissä. Siinä selvitetään ensin näytteeseen lisätyn torjunta-aineen sitoutuminen maahan (adsorptio). Sen jälkeen testiä jatketaan määrittämällä sitoutuneen aineen vapautuminen maasta takaisin liuokseen (desorptio).

Tässä hankkeessa testit tehtiin OECD:n ohjeen 106 mukaisesti (OECD, 2000). Metributsiin adsorptio- ja desorptiotestit sekä linuronin esikokeet tehtiin ns. epäsuoralla menetelmällä. Siinä sitoutuneen yhdisteen määrä laskeaan näytteeseen lisätyn testiliuoksen ainemäärän ja testin jälkeen liuokseen sitoutumatta jääneen ainemäärän erotuksena. Fluatsinamin esikokeissa jouduttiin siirtymään ns. suoraan menetelmään. Siinä maahan sitoutunut yhdiste uutetaan torjunta-aineen jäämämenetelmällä orgaaniseen liuottimeen. Adsorptio- ja desorptiotestit toteutettiin metributsiinille kolmella pitoisuustasolla. Fluatsinamin testit jouduttiin lopulta keskeyttämään ja käytössä olevalla rahoituksella linuronista pystyttiin tekemään vain esikokeet.

## Aineisto

### Testimaat

Torjunta-aineiden adsorptio- ja desorptiomääritykset tehtiin Lammin ja Lopen tutkimuskentiltä otetuilla käsittelemättömillä, muokkauskerroksen maanäytteillä MTT laboratorioissa. Köyliön pellon muokkauskerroksen maan koostumus on niin lähellä Lammin maata, että kustannussyistä testejä ei siihen tehty. Testeihin käytettiin ilmakeivattuja maita, jotka säilytettiin huoneenlämmössä. Kosteasta maasta tehtiin maalajiteanalyysit MTT:n ja Suomen ympäristökeskuksen laboratorioissa. Kostean ja ilma-kuivatun maan kuiva-ainepitoisuudet määritettiin kolmella rinnakkaismäärityksellä MTT laboratorioissa.

### Liuokset

Adsorptiokokeiden nollanäytteiden ja desorptiokokeiden testiliuoksena käytettiin 0,01 M kalsiumkloridiliuosta ( $\text{CaCl}_2$ ) (OECD, 2000). Adsorptiotesteissä käytettiin kauppa- ja valmistusteissa käytettyjä tehoaineita, joiden puhtaus oli vähintään 98 % luokkaa. Metributsiinista, linuronista ja fluatsinamista valmistettiin kantaliuokset asetoniin. Adsorptiokokeita varten yhdisteet liuotettiin 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -liuokseen asetonin avulla. Metributsiinin ja linuronin testiliuoksista asetonin haihdutettiin pois, mutta fluatsinamin testiliuos sisälsi aina

vähintään 10 % asetonia (RCC Umweltchemie AG, 1993). Fluatsinamin liukoisuus veteen on vain 0,135 mg l<sup>-1</sup>, mutta asetoniin sen liukoisuus on 470 mg l<sup>-1</sup>. (Tomlin 2003).

## Laitteet

Yhdisteiden kantaliuosten puhtaus tarkistettiin niiden massaspektrien avulla (SCAN) kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS: Hewlett Packard 5890 GC / 5972 MSD).

Testit suoritettiin kahdella tasoravistelijalla (Edmund Bühler SN25 ja Heildolph Promax 2020). Metributsiinin adsorptio- ja desorptioanalyysit mitattiin korkean erotuskyvyn nestekromatografilla (HPLC) ja UV-absorptiotekniikalla (Agilent 1100 HPLC/ G1315B DAD). Samaa tekniikkaa käytettiin linuronin esikokeiden mittauksessa (Hewlett Packard series II HPLC). Fluatsinamin esikokeet mitattiin GC-MS:lla (Agilent Technologies 6890N GC/ 5973Network MSD) käyttäen kohdeioniseurantaa (SIM), ja lisäksi samalla HPLC:lla kuin metributsiini.

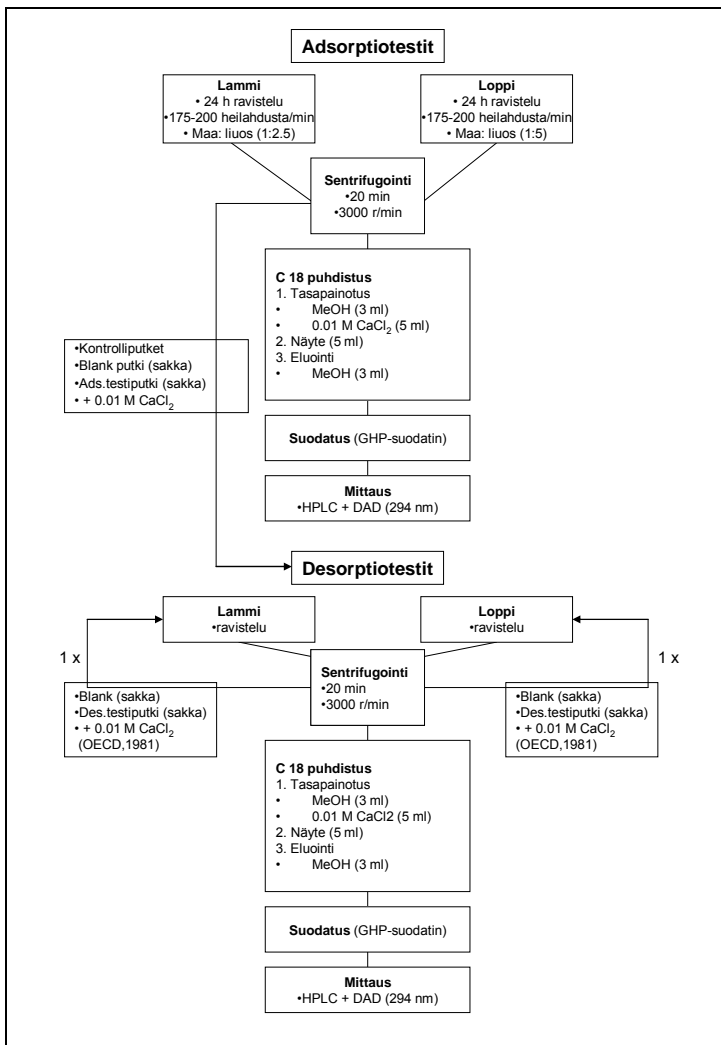
## Menetelmät

### Metributsiinin adsorptiotestit

Esikokeilla selvitettiin sopiva tasapainotusaika metributsiinin sitoutumiselle sekä sopiva maan ja testiliuoksen suhde varsinaisia adsorptiotestejä varten. Esikoe toteutettiin neljällä koesarjalla, joita jatkettiin 4, 16, 24 tai 48 tunnin ajan (OECD 2000). Kirjallisuudesta löytyvistä metributsiinin adsorptiokokeista valittiin esikokeita varten käytettäväksi 1:2,5, 1:5 ja 1:10 (w/w) maan ja testiliuoksen suhteet (EBRC Consulting GmbH 2002).

Esikokeiden tuloksena valittiin varsinaisiin adsorptiotesteihin maan ja testiliuoksen suhteeksi Lammin maalle 1:2,5 (w/w) ja Lopen maalle 1:5 (w/w) (Kuva 1). Jokainen koe suoritettiin kolmella rinnakkaisella adsorptiotestinäytteellä, jossa maanäytteen lisäksi oli metributsiinista valmistettu testiliuos. Testissä oli mukana lisäksi kaksi kontrollinäytettä ja yksi nollanäyte. Kontrollissa oli pelkkä yhdisteen testiliuos ja nollanäytteessä oli maanäytteen lisäksi pelkkä 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-liuos.

Uutto tapahtui muovisissa sentrifugiputkissa tasoravistelijassa siten, ettei maanäyte päässyt sedimentoitumaan. Ravistelun jälkeen kaikki putket sentrifugoitiin ja liuosfaasista otettiin 5 ml puhdistettavaksi C18 kiinteäfaasikolonilla (Waters, Sep-Pak C18). Metributsiini eluoiitiin kolonnista 3 ml metanolia. Metributsiinin pitoisuus mitattiin suoraan metanoliliuoksesta HPLC:lla ja DAD:lla, UV-aallonpituudella 294 nm (Papadakis & Papado-



Kuva 1. Metributsiinin adsorptio- ja desorptiotestijärjestelyt.

poulou-Mourkidou 2002).

Adsorptiokokeet suoritettiin kolmella pitoisuudella. Lammin maan testiliuosten pitoisuudet olivat  $3,0 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ mg l}^{-1}$  ja  $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ . Nämä vastasivat metributsiinin pitoisuuksia  $7,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$  ja  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  kuivaa maata kohden. Lopen maalla käytettiin pitoisuuksia  $3,0 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ mg l}^{-1}$  ja  $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ . Nämä vastasivat metributsiinin pitoisuuksia  $14 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$  ja  $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$  kuivaa maata kohden. Adsorptio laskettiin kolmen rinnakkaismäärityksen keskiarvotuloksena. Rinnakkaistulosten hajonta oli vähäistä.

## Desorptiotestit

Adsorptiotesteissä maahan sitoutuneen metributsiinin vapautumista (desorptiota) takaisin liuokseen tutkittiin kahdella menetelmällä.

Menetelmässä 1. adsorptiotesteissä poistettu metributsiinin testiliuos korvattiin vastaavalla tilavuudella 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-liuosta jokaisen mittausjakson jälkeen (Kuva 1) (OECD 1981). Ensimmäiset adsorptiotestit tehtiin metributsiinin pitoisuuksilla 0,8 ja 0,4 mg l<sup>-1</sup>. Desorptioajat olivat näille 4 ja 19 tuntia. Kun adsorptio oli tehty 3,0 mg l<sup>-1</sup> pitoisuudella, ensimmäistä vaihetta jatkettiin 16 tunnin ajan. Desorptiotesti toistettiin toisella 16 tunnin ravistelulla.

Menetelmän 2. kokeet suoritettiin metributsiinin 0,2 mg l<sup>-1</sup> adsorptiotestin yhteydessä desorptiokokeen tasapainoajan selvittämiseksi (OECD 2000). Tässä adsorptiotestissä oli yhteensä 8 rinnakkaista adsorptionäytettä sekä neljä nollanäytettä, jotka kaikki keskeytettiin 24 tunnin tasapainotusajan jälkeen. Näistä aina yksi nollanäyte sekä kaksi adsorptiotestinäytettä muodostivat desorptiosarjan, joita jatkettiin 4, 16, 24 ja 48 tuntia (Lopella 46 tuntia).

Ravistelujen jälkeen desorptiokokeet käsiteltiin edellä kuvatulla tavalla ja mitattiin HPLC:lla.

## Linuronin adsorptiotestit

Useat kirjallisuudessa kuvatut linuronin adsorptiokokeet on tehty 24 tunnin tasapainotusajalla, mutta maan ja testiliuosten suhteissa oli useita eri vaihtoehtoja mm. 1:20 (Parent & Belanger 1985), 1:10 (Waldow & Kloeckner 1982) ja 1:9 (Wauchope & Myers 1985). Brücher ja Bergstöm (1997) testasivat yhdisteen sitoutumista 2, 4, 6, 16, 20 ja 24 tunnin tasapainotusajoilla. Maan ja testiliuosten suhde oli 1:10. Heidän tutkimilleen hietamaille riitti 6 tunnin tasapainotusaika, mutta savimaalle 20 tunnin tasapainotusaika.

## Esikokeet

Linuronin tasapainotusajat esikokeissa olivat 17, 24 ja 47 tuntia. Maan ja testiliuosten suhteet olivat samat kuin metributsiinin esikokeissa. Molemmille maille tehtiin vielä myöhemmin 4 tunnin esikoe, jossa maan ja testiliuoksen suhde oli 1:10 ja lisäksi Lopen maalle 3:50. Testiliuoksen pitoisuus oli 0,4 mg/l. Sentrifugoinnin jälkeen supernatantti (20 ml) puhdistettiin ja konsentroitiin C 18 SPE-kolonnilla. Linuroni eluoiitiin kolonnista 2 ml:lla metanolia. Linuroni määritettiin HPLC-tekniikalla UV-aallonpituudella 240 nm (Pyka & Miszyk 2005).

Varsinaisia adsorptiokokeita ei kustannussyistä tehty.

## Fluatsinamin adsorptiotestit

Ainoassa fluatsinamin adsorptiota ja desorptiota kuvaavassa englanninkielisessä julkaisussa testiliuosten valmistukseen käytettiin  $^{14}\text{C}$ -Fluazinamia (RCC Umweltchemie AG 1993). Liukoisuustestin mukaan yhdisteen liukoisuus maksimissaan oli  $1 \text{ mg l}^{-1}$ , kun liuoksessa oli vähintään 5 % asetonia, esikokeissa asetonin osuus oli jopa 10 %. Adsorptiot ja desorptiot mitattiin nestetuikeilmaisimella supernatantista. Tasapainotusaika adsorptiomäärityksissä oli 2 tuntia, pitemmän ajan jälkeen supernatantista havaittiin kahta tuntematonta metaboliittia. Fluatsinamista jäi adsorpoitumatta noin 13 %.

### Esikokeet

Fluatsinamin esikokeita kokeiltiin ensin epäsuoralla menetelmällä nestekromatografisesti (Wendt-Rash ym. 2004), mutta yhdisteen heikon vesiliukoisuuden ja voimakkaan sitoutumisen vuoksi siirryttiin ns. suoraan menetelmään. Siinä fluatsinami uutettiin torjunta-aineiden monijäämämenetelmällä orgaanisen liuotinuuton ja ulossulauksen avulla sekä adsorptiotestin maa-faasista että kontrolliliuoksen nestefaasista ja mitattiin GC-MS:lla (Steindwandter 1985).

Fluatsinamin esikoe suoritettiin Lammin maahan  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  testiliuoksella, jossa asetonin osuus oli 10 % (fluatsinamin liukoisuus veteen:  $0,135 \text{ mg l}^{-1}$ ). Testissä oli mukana 4 kontrollia, yksi nollanäyte ja 3 adsorptiotestiä. Maanäytteen ja liuoksen suhde testissä oli 1:5, fluatsinamin määrä kuivaa maata kohden oli  $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Adsorptiotestin tasapainotusaika oli 2 tuntia. Testit keskeytettiin, koska pysyviä kontrolliliuoksia, joiden teoreettinen pitoisuus olisi voitu varmistaa, ei kyetty valmistamaan.

## Tulokset ja tulosten tarkastelu

### Metributsiinin sitoutuminen maahan

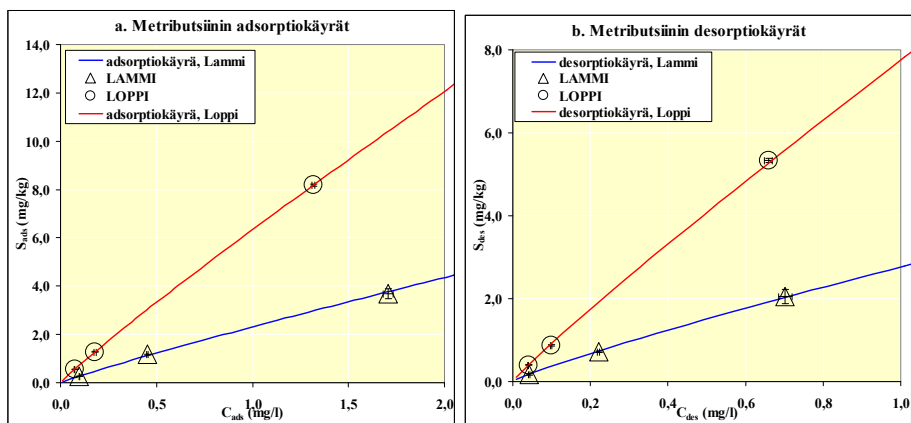
Lisätystä metributsiinista noin 50 % sitoutui Lammin maahan ja noin 60 % Lopen maahan. Sitoutuminen voidaan esittää graafisesti:  $S^{\text{ads}} = K_{\text{F}}^{\text{ads}} (C^{\text{ads}})^{1/n}$  (Kuva 2a). Siinä y-akselilla on maahan sitoutuneen torjunta-aineen määrä,  $S^{\text{ads}}$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ja x-akselilla liuokseen sitoutumatta jääneen torjunta-aineen määrä,  $C^{\text{ads}}$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ). Mitä suurempi on Freundlichin adsorptioisotermin,  $K_{\text{F}}^{\text{ads}}$ , sitä voimakkaampaa on yhdisteen sitoutuminen maahan. Metributsiini sitoutui vahvemmin Lopen maahan ( $K_{\text{F}}^{\text{ads}} = 6,3$ ) kuin Lammin maahan ( $K_{\text{F}}^{\text{ads}} = 2,3$ ). Kun  $K_{\text{F}}^{\text{ads}}$ -arvot suhteutetaan orgaaniseen hiileen, arvot olivat samaa suuruusluokkaa (Lopella  $K_{\text{F}}^{\text{ads}}_{\text{OC}} = 50$  ja Lammilla  $K_{\text{F}}^{\text{ads}}_{\text{OC}} = 62$ ), joten metributsiini sitoutuu lähinnä maan orgaaniseen ainekseen. Freundlichin ekspo-

nettitermit ( $1/n = 0,91$  ja  $1/n = 0,93$ ) osoittavat, että sitoutuminen ei lisäänty täysin lineaarisesti pitoisuuden kasvaessa.

## Metributsiinin vapautuminen maasta

Uusimman OECD:n (2000) ohjeen mukaisen desorptiokokeen tuloksena voitiin todeta, että desorptiotasapaino saavutettiin jo 4 tunnin aikana. Lammin maahan sitoutuneesta metributsiinista vapautui 36 % ja Lopen maahan sitoutuneesta 29 %. Metributsiinin vapautuminen maasta voidaan myös esittää graafisesti:  $S^{\text{des}} = K_F^{\text{des}} (C^{\text{des}})^{1/n}$  (Kuva 2b). Siinä y-akselilla on maahan sitoutuneeksi jääneen torjunta-aineen määrä,  $S^{\text{des}}$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ja x-akselilla liuokseen vapautuneen torjunta-aineen määrä,  $C^{\text{ads}}$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ). Mitä suurempi on Freundlichin desorptioisotermi,  $K_F^{\text{des}}$ , sitä heikommin yhdiste vapautuu maasta. Lopen maahan  $K_F^{\text{des}} = 7,8$ , kun  $1/n = 0,93$  ja Lammin maahan  $K_F^{\text{des}} = 2,8$ , kun  $1/n = 0,87$ .

Aikaisemman OECD:n (1981) ohjeen mukaan tehdyt desorptiokokeet olivat lähempänä koekenttien pintavesinäytteistä saatuja havaintoja (katso tämän julkaisun artikkelia Torjunta-ainejäätymät perunamailla). Neljän tunnin desorptiokokeen jälkeen havaittiin, että Lammin maasta vapautui 38 % sitoutuneesta metributsiinista, kun adsorptiokoe oli suoritettu  $0,8 \text{ mg l}^{-1}$  liuoksella. Lopen maasta sitoutuneesta metributsiinista vapautui noin 32 %, kun adsorptiokoe oli suoritettu  $0,4 \text{ mg l}^{-1}$  liuoksella. Kun desorptiokoetta jatkettiin uudella  $0,01 \text{ M CaCl}_2$ -liuoksella, metributsiinin vapautumisen havaittiin jatkuvan edelleen, jolloin sitoutuneesta metributsiinista oli vapautunut joko 59 % tai 54 %. Kun adsorptio oli suoritettu  $3,0 \text{ mg l}^{-1}$  liuoksella, 16 tunnin jälkeen Lammin maasta vapautui noin 44 % ja Lopen maasta noin 35 % sitoutuneesta metributsiinista. Kun desorptiokoe toistettiin, vapautuneen metributsiinin osuus oli joko 66 % tai 64 %. Metributsiinin sitoutuminen nyt tutkittuihin



Kuva 2.a) Metributsiinin adsorptiokäyrät ja b) desorptiokäyrät Lammin ja Lopen muokkauskerroksen maista.

maihin havaittiin heikoksi ja se siirtyy halukkaasti maasta vapaaseen vesiliuokseen.

## **Linuronin sitoutuminen maahan**

Linuronin sitoutuminen testimaihin oli huomattavasti voimakkaampaa kuin metributsiinilla: Kun maan ja liuoksen suhde testissä oli 1:10, linuronista sitoutui Lammin maahan yli 75 % ja Lopen maahan lähes 90 %. Reaktiotasapaino saavutettiin jo 17 tunnin kuluttua, mahdollisesti jo 4 tunnin ravistelun jälkeen. Testiliuosten pysyvyys oli parhaimmillaan 4 tunnin ravistelussa: n. 98 %, mutta sitoutumisprosentit olivat pari prosenttia 17 tunnin ravistelulla saavutettuja alhaisempia. Brücherin ja Bergströmin (1997) mukaan Melbyn ja Långavekan hietamailla tasapaino saavutettiin 6 tunnin ravistelulla. Esi-koesarja olisi pitänyt toistaa esim. 3, 4, 5 ja 6 tunnin tasapainotusajoilla sekä esim. 1:50 tai 1:25 maan ja testiliuoksen suhteilla.

## **Fluatsinamin sitoutuminen maahan**

Monijäämäautossa fluatsinamin pitäisi heikosti vesiliukoisena yhdisteenä siirtyä halukkaasti orgaaniseen liuosfaasiin vesifaasista, jopa ilman ulossuolausta. Fluatsinamin takaisinsaanto Lammin testimaasta oli vähintään 90 %. Adsorptiotestin esikokeessa, lisätystä fluatsinamista saatiin uutettua 53-57 %, kun sitä oli lisätty 0,6 mg kg<sup>-1</sup> kuivaa maata kohden. Fluatsinamin sitoutuminen Lammin maahan olisi siis voinut olla noin 60 % luokkaa. Tulos ei ole kuitenkaan luotettava: Testiliuosten valmistamisen jälkeen fluatsinamin takaisinsaanto oli vähintään 60 %, mutta 2 tunnin ravistelun jälkeen kontrolliliuoksista saatiin parhaimmillaan uutettua 39 % lisätystä fluatsinamista ja tulos vaihteli 12-39 %:iin. Yhdiste ei ilmeisesti ollut pysyvä vesiliuoksessa ja lisäksi se saattoi sitoutua myös testiputkien seinämiin.

## **Yhteenveto**

Tulosten perusteella metributsiini voidaan luokitella helposti kulkeutuvaksi yhdisteeksi. Desorptiokokeiden mukaan metributsiinin sitoutuminen testattuihin maihin ei ollut pysyvää. Toisin sanoen, sitoutunut metributsiini vapautuu olosuhteiden muuttuessa suhteellisen helposti takaisin maan liuosfaasiin.

Vuoden 1981 OECD-ohjeen mukaiset desorptiotestit kuvannevat realistisemmin sitä mitä torjunta-aineille pellossa tapahtuu: aineen pitoisuus maassa vähenee joko hajoamisen tai kulkeutumisen seurauksena. Tällöin heikosti sitoutunutta ainetta voi helpommin vapautua liuokseen. Tulokset selittävät osaltaan myös maa- ja vesinäytteistä saatuja tuloksia.

Vaikka varsinaisia  $K_F$ -arvoja ei saatu määritettyä linuronille ja fluatsinamille, voitiin esikokeiden perusteella todeta, että fluatsinami sitoutui voimakkaasti Lammin maahan ja että linuroni sitoutui hieman metributsiinia voimakkaammin tutkittuihin maalajeihin.

## Kirjallisuus

- Brücher, J. & Bergström, L. 1997. Temperature dependence of linuron sorption to three different agricultural soils, *Journal of Environmental Quality* 26: 1327–1335.
- EBRC Consulting GmbH 2002. Metribuzin, fate and behavior in the environment. Section 5, Tier II, Annex II. Hannover, Germany. 51 s.
- OECD 1981. OECD guideline for the testing of chemicals – Adsorption / desorption OECD/OCDE. 106. 22 s.
- OECD 2000. OECD guideline for the testing of chemicals – Adsorption-desorption using a batch equilibrium method, OECD/OCDE. 106. 45 s
- Papadakis, E.N. & Papadopoulou-Mourkidou, E. 2000. Determination of metribuzin and major conversation products in soils by microwave-assisted water extracts. *Journal of Chromatography A* 962: 9–20.
- Parent, L.E. & Belanger, A. 1985. Comparison between freundlich and fixed regression models of linuron retention by organic soil materials. *Journal of Environmental Science and Health A* 20(3): 293–304.
- Pyka, A. & Miszyk, M. 2005. Chromatographic evaluation of the lipophilic properties of selected pesticides. *Chromatographia* 61: 37–42.
- RCC Umweltchemie AG 1993. Soil adsorption/desorption of fluazinam (IKF-1216) on four soils. RCC Project 282306, ref. no.B21.3, Submission 3/1993. Itingen, Switzerland. 71 s.
- Steinwandter 1985. Universal 5-min on-line method for extracting and isolating pesticide residues and industrial chemicals. *Frezenius Z. Analytical Chemistry* 322: 752–754.
- Tomlin, C.D.S. 2003 *The pesticide manual*. Thirteenth edition. Fluazinam. Surrey: ©BCPC British Crop Protection Council UK. s. 446–447. ISBN 1-901396-13 4-1.
- Waldow, V. & Kloeckner, C. 1982. Linuron, adsorption on soil: Hoechst Analytical Laboratory, Germany. AgrEvo unpublished report no. A23705. 10 May 1982.



- Wauchope, R.D. & Myers, R.S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries, *Journal of Environmental Quality* 14(1): 132–136.
- Wendt-Rash, L., Van den Brink, P.J., Crum, S.J.H. & Woin, P. 2004. The effects of a pesticide mixture on aquatic ecosystems differing in toxic status: responses of the macrophyte *Myriophyllum spicatum* and the periphytic algal community. *Ekotoxicology and Environmental Safety* 57: 383–398.

# Maan jäätyminen ja sulamisen vaikutus torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymiseen

Mari Andersson ja Helinä Hartikainen

Helsingin yliopisto, soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos, PL 27, 00014 Helsinki, etunimi.sukunimi@helsinki.fi

## Tiivistelmä

Maan jäätyminen talvella vaikuttaa torjunta-aineiden pysyvyyteen ja kulkeutumiseen maassa. Vaikka tiedetään, että jäätyminen muuttaa maan fysikaalisia, kemiallisia ja mikrobiologisia ominaisuuksia, sen mekanismeja ja seurauksia ei kuitenkaan tunneta tarkasti. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli simuloida laboratoriokeella talven vaikutusta torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymiseen.

Tutkitut torjunta-aineet linuroni, metributsiini ja fluatsinami ovat Suomessa perunanviljelyssä yleisesti käytettyjä. Torjunta-aineilla käsitellyjä maanäytteitä inkuboitiin 12 viikkoa  $-7$  ja  $+5$  °C:een lämpötiloissa sekä syklissä, jossa näytteet vuoroin jäädytettiin ja sulatettiin. Talvisimulaation jälkeen maanäytteistä määritettiin jäljellä olevat torjunta-aineiden kokonaisjäämät sekä 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -liukoiset jäämät.  $\text{CaCl}_2$ -uutolla pyrittiin selvittämään maaveteen liukenevassa muodossa olevien torjunta-aineiden osuutta.

Tutkimuksessa maan jäätyminen hidasti torjunta-aineiden hajoamista. Kaikissa kolmessa torjunta-aineessa hajoamista oli tapahtunut eniten  $+5$  °C:een lämpötilassa. Torjunta-ainepitoisuus oli vähentynyt  $+5$  °C:ssa 58–76 %. Jäätyneenä  $-7$  °C:ssa säilytetyissä näytteissä hajoaminen oli vastaavasti vähäisintä; torjunta-aineiden pitoisuudet olivat 21–67 % pienempiä kuin lähtötilanäytteissä. Maavettä jäljitellyt 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  uutui merkittävästi pienemmän osan jäämistä ja paljasti selkeitä eroja niiden liukoisuudesta maassa. Fluatsinami, jonka maaperäkäyttäytymisestä on saatavilla vain vähän tietoa, osoittautui kokeessa hyvin heikosti 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ :iin liukenevaksi. Linuronijäämästä 10–18 % oli liukoisessa muodossa. Metributsiinin liukoinen jäämä oli sitoutunutta suurempi.

Käyttämällä eri reaktiomekanismeihin perustuvia uuttomenetelmiä voidaan saada tietoa jäämien jakautumisesta eri fraktioihin ja siten tarkemmin ennakoita torjunta-aineiden ympäristöriskejä.

---

*Avainsanat: torjunta-aineet, perunanviljely, maa-aines, maaperä, jäätyminen, sulaminen, liukoisuus*

---

# Effect of freezing and thawing on behaviour of pesticides in soil

Mari Andersson and Helinä Hartikainen

University of Helsinki, Applied Chemistry and Microbiology, P.O. Box 27, FI-00014 Helsinki, Finland, [firstname.lastname@helsinki.fi](mailto:firstname.lastname@helsinki.fi)

## Abstract

It is generally known that winter conditions influence degradation and mobility of pesticide residues, but mechanisms explaining the responses of different pesticides to winter conditions are insufficiently known. Freezing and thawing exert dissimilar effects on physical, chemical and biological processes in soil. We investigated how the soil freezing and freezing-thawing cycles affect degradation and mobility of three pesticides commonly used in potato cultivation in Finland: fluazinam, metribuzin and linuron.

Soil samples treated with pesticides were incubated for 12 weeks at +5 °C or -7 °C or were subjected to freeze/thaw cycles. In order to distinguish between the pesticide fractions bound on the soil surfaces and those dissolved in soil solution, the residue extractions were carried out with organic extractant according to OECD protocol and with dilute CaCl<sub>2</sub> simulating the soil solution.

In our experiment freezing proved to delay the degradation of all three pesticides: the smallest pesticide residue concentrations were found in the +5 °C – samples and the highest ones in the -7 °C samples. Degradation patterns of the three pesticides were similar, but there were differences between their degradation rates. The 0.01 M CaCl<sub>2</sub> extraction, used to estimate the amount of soluble pesticide residues, produced notably lower concentrations than did the organic extractant. The CaCl<sub>2</sub> extraction also revealed clear differences between the three pesticides. Practically no fluazinam was found in the CaCl<sub>2</sub> extracts. Fluazinam is a rather new active substance on the fungicide control market, and very little research has been done on its soil behaviour. Metribuzin proved to be the most CaCl<sub>2</sub>-extractable pesticide in our experiment. The results obtained in this study suggests that the use of solutions differing in their extraction mechanisms could be utilized to produce complementary risk indices for different pesticides.

---

*Key words: pesticide, soil, freeze/thaw cycle, mobility, degradation*

---

## Johdanto

Suomessa käytettävien torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymistä on tutkittu pääasiassa maissa, joiden ilmasto-olosuhteet poikkeavat suomalaisista. Tällaisia selvityksiä on vaikea yleistää koskemaan Suomea, koska ympäristöolot vaikuttavat merkittävästi yhdisteiden hajoamiseen ja sitoutumiseen maassa. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli tarkastella torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymistä talviolosuhteissa. Tutkittavat aineet, linuroni, metributsiini ja fluatsinami, ovat Suomessa perunanviljelyssä yleisesti käytettyjä pestisidejä. Kokeessa torjunta-aineilla käsitellyjä maanäytteitä inkuboitiin 12 viikkoa -7 ja +5 °C:n lämpötiloissa. Talvisimulaatiojaksojen jälkeen maanäytteistä määritettiin jäljellä olleet torjunta-aineiden kokonais-jäämät sekä 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-liukoiset torjunta-ainejäämät. CaCl<sub>2</sub>-uutolla pyrittiin selvittämään maaveteen liukenevassa muodossa olevien torjunta-aineiden osuutta.

Maan jäätymiseen ja sulamiseen liittyy monenlaisia mekanismeja, joiden vaikutuksia aineiden käyttäytymiseen ei vielä lopullisesti tunneta. (Edwards & Cresser 1992) Jään muodostuminen rikkoo maan rakennetta ja saattaa siten lisätä reaktiivista pinta-alaa ja paljastaa uusia adsorptiopaikkoja. Erityisesti jäätymis-sulamissyklin on havaittu muokkaavaan mururakennetta (Oztas & Fayetorbay 2003.) Tämä voi johtaa aineiden voimistuneeseen pidättymiseen. Jäätyminen on huomattu edesauttavan esim. fosforin pidättymistä oksidipinoille (Soinne 2000). Toisaalta se voi myös vapauttaa maaveteen aiemmin saavuttamattomissa olleita tiukasti pidättyneitä molekyyliä. (Hinman 1970). Maaveden jäätyessä puhdas vesi kiteytyy ensin ja jäätyttä jäävässä vedessä liuenneiden aineiden pitoisuudet kasvavat. Korkea suolapitoisuus alentaa edelleen veden jäätympistettä ja voi omalta osaltaan edesauttaa aineiden pidättymistä. Maanesteen jäätympiste onkin siihen liuenneiden suolojen takia selvästi nollan alapuolella. Vesi liikkuu maassa kohti jäätympiskeskusta ja kuljettaa ravinteita maan pintakerrokseen, sillä maa jäätyy pinnasta alaspäin

Myös jäätympisen vaikutuksista maan mikrobipopulaatioihin on saatu ristiriitaisia tuloksia. Lämpötilan laskiessa mikrobitoiminta hidastuu ja yleisesti ajatellaan, että maan ollessa jäässä mikrobitoimintakin on pysähdyksissä. Kuitenkin pakkasellakin maahengitys voi olla vakaata, joskin huomattavasti sulaa maata pienempää. (Schimel & Clein 1996). Talvella sienten osuus maan mikrobitoiminnosta kasvaa (Schadt ym. 2003.) Sulamisen jälkeen mikrobiologinen aktiivisuus lisääntyy nopeasti, koska vapautuneet ravinteet ja haponneiden solujen jäänteet mahdollistavat mikro-bipopulaation nopean elpymisen. (Skogland ym. 1988, Prieme & Christensen 2001)

# Aineisto ja menetelmät

## Maan esikäsitteily

Talvisimulointikoe tehtiin keväällä 2006 Helsingin yliopiston Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitoksessa. Työssä käytetty maa oli otettu vuonna 2005 Lammin koekentän torjunta-aineilla käsittelemättömältä alueelta 0-20 cm syvyydestä. Maa ilmakeivattiin huoneenlämmössä ja seulottiin 2 mm:n seullalla. Kuivattua maata säilytettiin kannellisissa pakasterasioissa. Ennen torjunta-ainekäsittelyä määritettiin maan kuiva-ainepitoisuus ja vedenpidätyskapasiteetti. Näytteen ominaisuudet on esitetty tämän julkaisun artikkelissa ”Torjunta-ainejäämät perunamailla – kenttäkokeet”, taulukoissa 2 ja 3.

## Torjunta-ainekäsittely ja koejärjestely

Kokeessa käytetyt torjunta-aineet olivat markkinoilla saatavilla olleita kaupallisia tuotteita; Shirlan, (tehoaineena fluatsinami  $500 \text{ g l}^{-1}$ ) Senkor, (tehoaineena metributsiini  $700 \text{ g kg}^{-1}$ ) ja Afalon (tehoaineena linuroni  $450 \text{ g l}^{-1}$ ). Tuotteista valmistettiin deionisoituun veteen laimea liuos, jonka torjunta-ainepitoisuudeksi laskettiin: metributsiini  $1,86 * 10^{-1} \text{ mg l}^{-1}$ , linuroni  $7,2 * 10^{-4} \text{ ml l}^{-1}$  sekä fluatsinami  $1,1 * 10^{-3} \text{ ml l}^{-1}$ . Maata punnittiin korkillisiin sentrifuugiputkiin 20 g kuiva-ainetta näytettä kohden. Näytteiden torjunta-ainepitoisuudet vastasivat tämän julkaisun artikkelissa ”Torjunta-aineiden vaikutukset maaperän mikrobeihin ja niiden toimintaan” esitetyn mikrobiologisen astiakokeen pitoisuuksia. Myös näytemaa oli astiakokeessa sama. Lisäksi valmistettiin ns. lähtötilänäytteet, joista määritettiin liuoksen tarkat tehoainepitoisuudet ennen näytteiden inkubointia eli muhitusta. Lähtötilänäytteiksi pipetoitiin sentrifuugiputkiin 10 ml torjunta-aineliuosta. Maan kosteus säädettiin talvisimulaatiota varten 60 %:iin maan vedenpidätyskapasiteetista eli WHC -arvosta.

## Näytteiden inkubointi

Talvisimulaatiossa maanäytteitä inkuboitiin kolmessa eri lämpötilassa:  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$  (säilytys tasalämpöhuoneessa),  $-7 \text{ }^\circ\text{C}$  (säilytys pakastimessa) sekä sykli, jossa käsittelylämpötilaa vaihdeltiin edellä mainittujen lämpötilojen välillä. Kukin käsittelyjakso kesti 12 viikkoa. Syklissä näytteitä pidettiin vuoron perään 12 vrk  $-7 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ja 4 vrk  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa (Kuva 1.) Rinnakkaisia näytteitä kustakin käsittelystä oli neljä.



laamiseksi. Maanäytteen uutto 50 ml:lla 0,01 M CaCl<sub>2</sub>:a toistettiin ja uutetta käsiteltiin erotussuppliossa edellä kuvatulla tavalla. Saadut orgaaniset uutteen yhdistettiin ja kuivattiin vedettömällä Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:lla, minkä jälkeen näyte haihdutettiin alle 10 ml:n tilavuuteen pyöröhaihduksella. Näytteeseen lisättiin 250 µl protoaattia sisäiseksi standardiksi analyysia varten. Näytteet säilytettiin analysointia varten kierrekorkkiputkissa pakastimessa (-7 °C).

## Näytteiden analysointi

Analyysit tehtiin Jyväskylän ympäristötutkimuskeskuksen laboratoriossa. Analysointi on kuvattu tämän julkaisun artikkelissa ”Torjunta-ainejäämät perunamailla – kenttäkokeet”.

## Saantokokeet

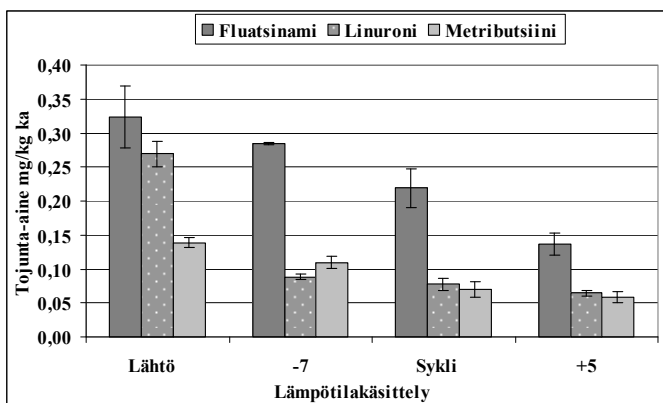
Keväällä 2007 tehtiin lisäksi sarja saantokokeita, joilla pyrittiin mittaamaan torjunta-aineiden saantoa eri uutoilla. Torjunta-aineliuos ja uutot tehtiin tämän julkaisun artikkelissa ”Torjunta-ainejäämät perunamailla – kenttäkokeet” kuvatuilla tavoilla. Uuttoliuksina käytettiin 5:1 etyyliasetti-asetoniseosta, deionisoitua vettä sekä 0,01 M CaCl<sub>2</sub>:a. Saanto osoittautui kuitenkin kokeessa hyvin heikoksi. Näytteet käyttäytyivät kokeessa talvisimulaatiokokeesta poikkeavasti, mistä pääteltiin torjunta-ainevalmisteiden tehon heikentyneen säilytyksen aikana ja saantokokeiden tulokset päätettiin jättää epäluotettavina huomioimatta tuloksia käsiteltäessä.

## Tilastolliset menetelmät

Eroja eri lämpötilakäsittelyjen tuloksissa vertailtiin SPSS 15.0-ohjelman yksisuuntaisella varianssianalyysillä.

## Tulokset ja tulosten tarkastelu

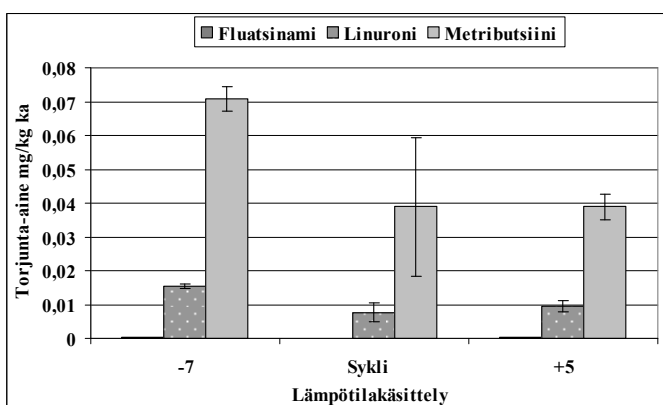
Kuvasta 2 nähdään, että 12 viikon käsittelyjakson jälkeen kaikkia kolmesta tutkittavasta torjunta-aineesta oli hajonnut eniten +5 °C:n lämpötilassa. Vertaattaessa orgaanisella uutolla saatuja torjunta-ainejäämiä kokeen alussa uutettujen lähtötilänäytteiden jäämiin havaitaan, että torjunta-ainepitoisuus oli vähentynyt +5 °C:ssa 58–76 % (Kuva 2.) Jäätynäänä -7 °C:ssa säilyte-tyissä näytteissä hajoaminen oli vastaavasti vähäisintä; torjunta-aineiden pitoisuudet olivat 21–67 % pienempiä kuin lähtötilänäytteissä. Torjunta-ainejäämät -7/+5 °C-syklissä sijoittuivat edellisten käsittelyjen välille: hajoaminen vaihteli 32–71 %:iin. Hajoamisessa oli myös ainekohtaisia eroja. Kokeen aikana linuronia oli hävinnyt eniten kaikissa eri lämpö-tilakäsittelyissä. Fluatsinamin ja metributsiinin hajoaminen oli vähäisempää, ja erityisesti fluatsinamin kohdalla hajoaminen näytti selkeimmin riippuvan jäätyneenä oloajasta. Näytteistä



Kuva 2. Orgaanisessa uutossa saadut torjunta-ainejäämät  $\text{mg kg}^{-1}$  maata eri lämpötilakäsittelyissä.

määritettiin myös kolme metributsiinin metaboliittia, joista ainoastaan MDK:ta (metributsiini-desamino) löytyi pieniä määriä  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n näytteistä.

Orgaaniseen uuttoliuokseen nähden  $0,01\text{ M CaCl}_2$  uutti huomattavasti pienemmän osan näytteiden jäämistä. (Kuva 3.)  $\text{CaCl}_2$ -uuttoiset jäämät olivat 0-65 % orgaanisella uutolla saaduista jäämistä vastaavassa käsittelyssä. Kun  $\text{CaCl}_2$ -uuttoiset jäämät vähennettiin orgaanisen uuton jäämistä, saatiin erotuksena selville maanäytteen sisältämä sidottujen jäämien osuus. Näin torjunta-ainejäämät voitiin jakaa kahteen eri fraktioon: liukoiseen  $\text{CaCl}_2$ -uuttoiseen ja sitoutuneeseen fraktioon. Niiden vertailu paljasti selviä eroja aineiden käyttäytymisessä. Fluatsinamin liukoinen fraktio oli vain n. 0,1 % kokonaisuudesta, eikä fluatsinami siis käytännöllisesti katsoen ollut uutet-tavissa  $0,01\text{ M CaCl}_2$ :lla. Linuronin liukoinen fraktio oli 10–18 % jäämien kokonais-

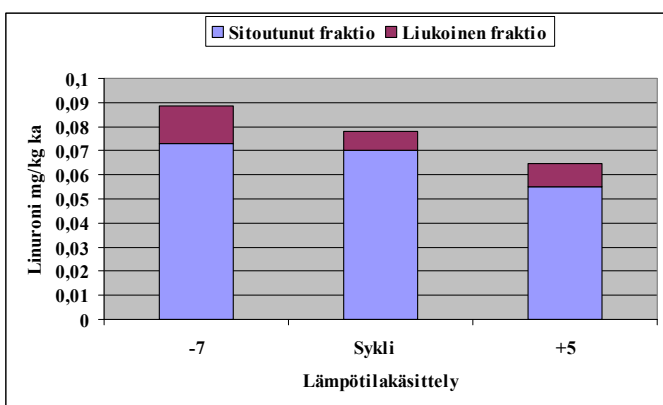


Kuva 3.  $0,01\text{ M CaCl}_2$ -uutossa saadut torjunta-ainejäämät  $\text{mg kg}^{-1}$  maata eri käsittelylämpötiloissa.

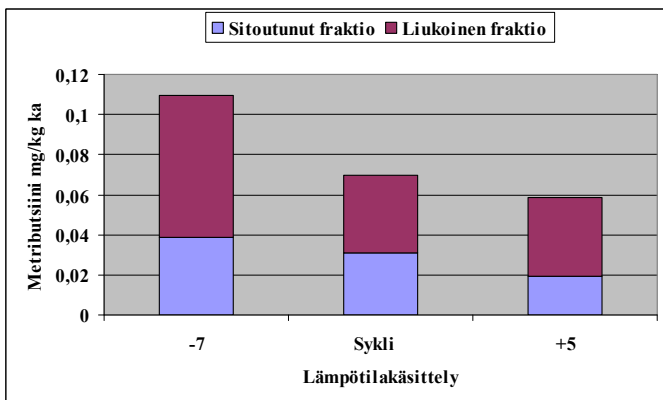


naismäärästä. (Kuva 4). Metributsiini uuttui voimakkaasti  $\text{CaCl}_2$ :iin ja liukoisen fraktio muodosti 55–65 % jäämien kokonaismäärästä. (Kuva 5)

Selviä eroja aineiden liukoisten fraktioiden välillä eri lämpötiläkäsittelyissä ei löytynyt. Fluatsinamin liukoinen jäämä oli hyvin pieni kaikissa kolmessa käsittelyssä. Metributsiinin liukoinen jäämä oli pienin  $-7/+5$  °C-syklissä. Linuronin osalta jäätymis/sulamis -syklin sekä  $+5$  °C:n jäämät olivat yhtä suuria. Kaikkien kolmen tutkittavan aineen kohdalla jäätyneenä oloaika vaikutti selvemmin sitoutuneeseen fraktioon; sitoutuneet jäämät kasvoivat, kun jäätyneenä oloaika piteni.



Kuva 4. Linuronin sitoutunut ja liukoinen fraktio  $\text{mg kg}^{-1}$  maata eri käsittelylämpötiloissa.



Kuva 5. Metributsiinin liukoinen ja sitoutunut fraktio  $\text{mg kg}^{-1}$  maata eri käsittelylämpötiloissa.

Kokeessa havaittiin, että maan jäätyminen viivästytti torjunta-aineiden hajoamista. Lämpötilakäsittelyjen välillä olleet erot torjunta-ainejäämissä olivat myös yksisuuntaisessa varianssianalyyysissä tilastollisesti merkitseviä. (p-arvo < 0,05). Yleisesti on arvioitu, että lämpötilan noustessa 10 astetta torjunta-aineiden hajoamisnopeus 2,5-3 -kertaistuu (Arnold & Briggs 1990). Maan jäätyminen heikentää merkittävästi mikrobiologista hajotusta, mutta talvisimulaatiokokeen perusteella on syytä uskoa, että torjunta-aineiden hajoaminen on jossain määrin mahdollista myös jäätyneessä maassa. Jäätymis-sulamissyklin on aiemmin raportoitu lisäävän mikrobiaktiivisuutta. (Soulides & Allison 1961, Skogland ym. 1988, Schimel & Clein 1996). Hiilivetyjen hajoamista arktisessa tundramaassa on saatu tehostettua jäätymis-sulamissyklillä. (Eriksson ym. 2001) Talvisimulaatiokokeessa maan jäätymis-sulamissykli ei kuitenkaan tehostanut torjunta-aineiden hajoamista siten, että hajoaminen olisi ollut + 5 °C:n näytteitä voimakkaampaa.

Uuttuvuodeltaan erilaisten jäämäfraktioiden avulla voidaan arvioida torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymistä eri lämpötiloissa. Metributsiinijäämästä suurin osa löytyi liukoisesta fraktiosta. Metributsiinin pidättymisestä ja sen liikkeistä maassa on raportoitu useissa aiemmissä tutkimuksissa ja sitä voidaan pitää todennäköisesti huuhtoutuvana voimakkaan vesiliukoi-suutensa vuoksi (Peter & Weber 1985, Locke ym 1994, Kim & Feagley 2002). On syytä olettaa, että merkittävä osa ympäristön metributsiinijäämistä on maassa liukoisessa muodossa ja muodostaa siten myös riskin huuhtoutua pohjavesiin alaspäin suuntautuvien virtausten mukana. Tulokset osoittavat metributsiinin käyttökiellon pohjavesialueilla (Evara 2007) olevan perusteltu. Toistuvan käytön rajoituksia aineelle ei ole annettu, koska siitä ei ole havaittu olevan riskiä maaperäeliöille.

Talvisimulaatiokokeessa vain pieni osuus havaitusta linuronijäämästä oli liukoisessa muodossa. Tämä tulos on sopusoinnussa pidättymiskokeessa saatujen kanssa (kts. tämän julkaisun artikkeli ”Torjunta-aineiden adsorptio- ja desorptiomääritykset”). Linuronin on todettukin sitoutuvan voimakkaasti maan orgaaniseen ainekseen (Sanchez-Camazano 2000). Suomessa linuronin on löytynyt pintavesistä. (Heinonen ym. 2007). Myös Kanadassa on raportoitu linuronin kulkeutumisesta pintavesiin, vaikka maassa se ei ole erityisen helposti liikkuva yhdiste. (Caux ym. 1998). Tälle torjunta-aineelle ei ole asetettu käyttökieltoa pohjavesialueille, mutta sillä on toistuvan käytös rajoitus maaperäeliöille aiheutuvan riskin takia (Evara 2007). Fluatsinamin maaperäkäyttäytymisestä on hyvin vähän tutkittua tietoa. Sen vesiliukoisuus on pieni ja se hakeutuu maassa voimakkaasti orgaaniseen ainekseen (Federal Office for Food Safety, Austria 2005). Koska 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-uutolla ei kokeessa saatu fluatsinamia uutettua, voidaan myös sen jäämien huuhtou-tumista maasta pohjavesiin pitää epätodennäköisenä. Sen sijaan fluatsinami saattaa kulkeutua vesistöihin pintavirtailun mukana maapartikkeleihin sitou-tuneena.

Talvisimulaatiokokeen perusteella on vaikea arvioida eri lämpötilakäsittelyjen vaikutusta torjunta-aineiden liukoisuuteen. Yleisesti on esitetty, että torjunta-aineen voimakas sorptio maahan vaikeuttaa sen hajoamista. (Hurle & Walker 1980). Tällöin yhdisteen liukoinen fraktio on maassa ensisijaisesti hajoava. Lämpökäsittelyjen vaikutus ei tässä tutkimuksessa ollut yhtä suuri sitoutuneeseen ja liukoiseen fraktioon. Sitoutunut torjunta-ainefraktio vaikutti vähenevän suoraviivaisesti lämpösumman kasvun myötä. Jäätynään oloajalle ja sitoutuneen fraktion jäämille saatiin myös tilastollisesti merkitsevä ( $p < 0,05$ ) positiivinen korrelaatio. Liukoiset jäämät eivät korreloineet jäätynään oloajan kanssa. Todennäköisesti jäätyminen ja sulamisen myötä torjunta-ainetta on siirtynyt fraktiosta toiseen, minkä vuoksi sitoutuneen ja liukoisen fraktion tarkastelu on vaikeaa.

Ilman saantokokeiden tuloksia ei tarkkoja puoliintumisaikoja torjunta-aineille talvisimulaatiokokeesta ole laskettavissa, mutta tuloksia hajoamisnopeudesta voidaan pitää suuntaa-antavina ja vertailla tutkittuja torjunta-aineita keskenään. Hitaimmin hajosi fluatsinami; vielä kolmen kuukauden jälkeenkin 42–88 % fluatsinamista oli jäljellä käsittelystä riippuen. Voimakas adsorptio maan orgaaniseen ainekseen ja sen heikko liukoisuus maaveteen todennäköisesti osaltaan suojaavat sitä hajotukselta ja pidentävät puoliintumisaikaa. Linuronia oli käsittelyjaksojen jälkeen jäljellä 24–32 %. Metributsiinin jäämät olivat 41–78 % lähtötilanäytteen jäämämäärästä. Metributsiinin metaboliittien löytyminen vain  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ :sta voi merkitä, että muissa käsittelyissä metaboliitit ovat ehtineet hajota edelleen.

## Yhteenveto

Tarkastelemalla maaveden koostumusta simuloivan  $0,01\text{ M CaCl}_2$ -uuton tuloksia rutiinikäytössä olevan orgaanisen uuton lisäksi saatiin lisätietoa torjunta-aineiden käyttäytymisestä maassa ja maavedessä. Koska kokeessa torjunta-ainejäämien liukoinen ja sitoutunut fraktio maassa poikkesivat merkittävästi määriltään, on aiheellista kiinnittää huomiota uuttoliuksen valintaan torjunta-ainejäämiä määritettäessä. Kun tutkimuksessa käytetään uuttoteholtaan ja uuttamismekanismiltaan toisistaan poikkeavia liuoksia, saadaan tietoa torjunta-aineen jakautumisesta eri fraktioihin maassa ja tätä tietoa voidaan myös soveltaa arvioitaessa torjunta-aineen ympäristöriskejä.

Talvisimulaatiokokeessa löytyi selviä eroja torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymisessä. Torjunta-aineiden hajoamisnopeudet ja jäätyminen vaikutuksen suuruus niihin vaihtelivat. Fluatsinami, jonka maaperäkäyttäytymisestä on saatavilla vain vähän tietoa, osoittautui kokeessa hyvin heikosti  $0,01\text{ M CaCl}_2$ :iin liukenevaksi ja muihin tutkittuihin torjunta-aineisiin nähden melko hitaasti hajoavaksi. Tämä viittaa siihen, että tehokas sitoutuminen todennäköisesti maan orgaaniseen ainekseen teki siitä vaikeasti hajoavan. Lisätutkimuksia fluatsinamin käyttäytymisestä maassa tarvitaan jatkossa.

Alhainen lämpötila ja maan jäätyminen hidastivat tutkittujen torjunta-aineiden hajoamista, mutta jäätymis-sulamissyklillä ei huomattu kokeen perusteella olevan erityistä talvenaikaista hajotusta tehostavaa vaikutusta. Jäätyminen mahdolliset vaikutukset torjunta-aineiden liukoisuuteen jäivät epäselviksi. On todennäköistä, että hajoamista hidastava vaikutus kohdistuu eri tavoin torjunta-aineen uuttuvuudeltaan erilaisiin fraktioihin eli liukosiin ja sidottuihin jäämiin. Jäätyminen ja sulaminen voivat myös edesauttaa torjunta-aineen siirtymistä fraktiosta toiseen. On tärkeää, että torjunta-aineiden puoliintumisaikoja määritettäessä tehdään testejä myös alhaisissa lämpötiloissa. Suomessa tulee ottaa huomioon talvenaikainen maan jäätyminen torjunta-aineiden käyttöä suunniteltaessa.

## Kirjallisuus

- Arnold D.J. & Briggs, G.G. 1990. Fate of pesticides in soil: predictive and practical aspects. Teoksessa: Hutson, D.H. & Roberts, T.R. (eds.). Environmental rate of pesticides. Chichester: John Wiley & Sons. s. 101–122.
- Caux, P.-Y., Kent, R.A., Fan, G.T & Grande, C. 1998. Canadian water quality guidelines for linuron. *Environmental Toxicology and Water Quality* 13: 1–41.
- Edwards, A.C. & Cresser, M.S. 1992. Freezing and its effect on chemical and biological properties of Soil. *Advances in soil science* 18: 60–79.
- Eriksson, M., Ka, J.-O. & Mohn, W.W. 2001. Effects of low temperature and freeze-thaw cycles on hydrocarbon biodegradation in arctic tundra soil. *Applied and Environmental Microbiology* 67: 5107–5112.
- Evira 2007. Kasvinsuojeluinerekisteri. Viitattu 30.11.2007. Saatavissa internetistä: <http://extra1.evira.fi/wwwkare/>
- Federal Office for Food Safety, Austria 2005. Monograph prepared in the context of inclusion of following active substances in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC: Fluazinam. Volume 1, Report and Proposed Decision. Appendix 3: List of Endpoints. s. 64–99. Draft: December 2005. Limited Commission Working Document.
- Heinonen, J., Siimes, K., Kalevi, K. & Mannio, J. 2007. Kasvinsuojeluaineita kartoitettu Suomen pintavesistä. *Ympäristö ja Terveys -lehti* 9: 36–44.
- Hinman, W.G. 1970. Effects of freezing and thawing on some chemical properties of three soils. *Canadian Journal of Soil Science* 50: 179–182.
- Hurle, K. & Walker 1980. Persistence and its prediction 1980. Teoksessa: Hance, R.J. (ed.). Interactions between herbicides and the soil. London: Academic Press Inc. London Ltd. s. 83–121.

- Kim, J.-H. & Feagley S.E. 2002. Leaching of trifluralin, metolachlor and metribuzin in a clay loam soil of Louisiana. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* B37: 393–403.
- Locke, M.A., Harper, S.S. & Gaston, L.A. 1994. Metribuzin mobility and degradation in undisturbed soil columns. *Soil Science* 157: 279–288.
- Oztaş, T. & Fayetorbay, F. 2003. Effect of freezing and thawing processes on soil aggregate stability. *Catena* 52(1): 1–8.
- Peter, C.J. & Webber, J.B. 1985. Adsorption, mobility, and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. *Weed Science* 33: 868–873.
- Prieme, A. & Christensen, S. 2001. Natural perturbations, drying-wetting and freezing-thawing cycles, and the emission of nitrous oxide, carbon dioxide and methane from farmed organic soils. *Soil Biology & Biochemistry* 33: 2083–2091.
- Sanchez-Camazano, M., Sanchez-Martin, M.J. & Delgado-Pascual, R. 2000. Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments and surfactants. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 48: 3018–3026.
- Schadt, C.W., Martin, A.P., Lipson, D.A. & Schmidt S.K. 2003. Seasonal dynamics of previously unknown fungal lineages in tundra soils. *Science* 301: 1359–1361.
- Schimel, J.P. & Clein, J.S. 1995. Microbial response to freeze-thaw cycles in tundra and taiga soils. *Soil Biology and Biochemistry* 28(8): 1061–1066.
- Skogland, T., Lomeland, S. & Goksoyr, J. 1988, Respiratory burst after freezing and thawing of soil experiments with soil bacteria. *Soil Biology & Biochemistry* 20: 851–866.
- Soinne, H. 2000. Maan jäätyamisen vaikutus fosforin pidätymiseen. *Pro Terra* 2: 1–56.
- Soulides, D.A. & Allison, F.E. 1961. Effects of drying and freezing soils on carbon dioxide production, available mineral nutrients, aggregation and bacterial population. *Soil Science* 91: 291–298.

# Torjunta-aineiden hajoamisen ja huuhtoutumisen mallinnus

Katri Siimes<sup>1)</sup> ja Laura Alakukku<sup>2)</sup>

1) Suomen ympäristökeskus, Haitallisten aineiden ja riskien tutkimusohjelma, PL 140, 00251 Helsinki, etunimi.sukunimi@ymparisto.fi

2) MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus), Kasvintuotannon tutkimus, 31600 Jokioinen

Nykyinen osoite: Helsingin yliopisto, Agroteknologian laitos, PL 28, 00140 Helsingin yliopisto, etunimi.sukunimi@helsinki.fi

## Tiivistelmä

Tämän työn tarkoituksena oli arvioida kolmen perunanviljelyssä käytettävän torjunta-aineen huuhtoutumista. Koska huuhtoutumisen määrää on vaikea mitata kenttäolosuhteissa, työssä käytettiin matemaattista simulointimallia (MACRO 5.1).

Mallilla laskettiin metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin huuhtoutumista Lammilla, Köyliössä ja Lopella sijanneilla perunapelloilla. Mallille annettiin laskennan lähtötiedoiksi kenttäkokeissa kerättyjä maaperää ja viljelyä kuvaavia tietoja, säätietoja sekä laboratorioissa määritetyt sitoutumiskertoimet. Torjunta-aineiden hajoamista kuvaavat termit laskettiin kenttäkokeissa kerätyn jäämäaineiston perusteella. Niitä käytettiin mallinnuksen lisäksi myös torjunta-aineiden riskinarvioinnissa.

Hajoamista kuvaavien sovitusten mukaan metributsiini hävisi kenttämaista nopeimmin, linuroni toiseksi nopeimmin ja fluatsinami hitaimmin.

Alustavien simulointitulosten mukaan metributsiinia huuhtoutui Lammin kokeessa salaojiin ja pohjaveteen, mutta simuloidut pitoisuudet eivät kuitenkaan ylittäneet pohjavedelle asetettua torjunta-aineiden raja-arvoa. Köyliössä metributsiinia ei huuhtoutunut. Lopella metributsiinin huuhtoutuminen oli merkityksettömän vähäistä. Linuronia tai fluatsinamia ei huuhtoutunut merkittäviä määriä pohjaveteen eikä salaojavesiin millään koepaikalla. Malli ei huomionut pintavalunnan tai kiintoaineksen mukana kulkeutuvia torjunta-ainepäästöjä. Ne saattavat kuitenkin olla merkittäviä kulkeutumisreittejä maainekseen vahvasti sitoutuville linuronille ja fluatsinamille.

---

*Avainsanat: torjunta-aineet, kasvinsuojelu, perunanviljely, huuhtoutuminen, simulointi, mallintaminen, MACRO-malli, hajoaminen*

---

# Pesticide fate simulation

Katri Siimes<sup>1)</sup> and Laura Alakukku<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Finnish Environmental institute, Research Programme for Contaminants and Risks, P.O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland, [firstname.lastname@ymparisto.fi](mailto:firstname.lastname@ymparisto.fi)

<sup>2)</sup> MTT Agrifood Research Finland, Plant Production Research, FI-31600 Jokioinen, Finland  
Present address: University of Helsinki, Department of Agrotechnology, P.O. Box 28, FI-00014 University of Helsinki, Finland, [firstname.lastname@helsinki.fi](mailto:firstname.lastname@helsinki.fi)

## Abstract

The aim of this work was to estimate pesticide leaching and pesticide losses from potato fields. Because it is difficult to measure leaching and run-off losses in field, a mathematical simulation model (MACRO 5.1) was used.

The model calculated leaching of metribuzin, linuron and fluazinam in Finnish potato fields, located in Lammi, Köyliö and Loppi. Soil properties, cultivation practices and weather measured in field studies, and pesticide sorption coefficients determined for soils taken from the fields were given as input data for the model. Pesticide degradation parameters were derived from the residue data obtained in field studies. In the studies fields, metribuzin dissipated from soil faster than linuron, while the dissipation of fluazinam was the most slowly. Dissipation was assumed to be mainly biodegradation. Calculated half life times were used also in the environmental risk assessment of the pesticides.

According to preliminary simulation results, metribuzin was leached to sub-surface drainage and to the groundwater in Lammi. Nevertheless, the simulated concentrations did not exceed the European union limit value for pesticides in groundwater. Metribuzin did not leach in Köyliö simulation and the simulated metribuzin leaching in Loppi was negotiable. The simulated leaching of linuron and fluazinam were negotiable in all three sites. The used model did not take into account pesticide losses via surface run-off water or erosion. Those processes may play a remarkable role in the environmental fate of linuron and fluazinam.

---

*Key words: leaching, pesticide loss, degradation, MACRO model*

---

## Johdanto

Perunanviljelyssä käytetään torjunta-aineita yleensä sekä rikkakasvien että perunaruton torjuntaan. Herbisidit eli rikkakasvien torjunta-aineet ruiskutetaan pellolle alkukesästä ennen perunan taimettumista. Ruton torjuntaan käytettäviä fungisideja ruiskutetaan loppukesästä tyypillisesti useita kertoja (jopa kymmenen). Suuret torjunta-aineiden käyttömäärät ja vähäinen viljelykierto saattavat aiheuttaa torjunta-aineiden kerääntymistä maahan ja torjunta-aineiden huuhtoutumista pinta- ja pohjavesiin.

Torjunta-aineita huuhtoutuu ruotsalaisilta pelloilta keskimäärin <math>0,3\%</math> käyttömäärästä (Kreuger 1998). Suomalaisessa huuhtoutumiskenttäkokeessa yhdentoista torjunta-aineen käyttömääriin suhteutetut huuhtoutumismäärät vaihtelivat  $0,0005\%$  ja  $1,54\%$  välillä (Laitinen 2000). Erityisesti perunan viljelyssä aiheutuvia torjunta-ainepäästöjä ei ole tutkittu oloissa, jotka vastaisivat suomalaisia viljelyolosuhteita.

Torjunta-aineiden huuhtoutumista on vaikea mitata tavallisella pellolla. Matemaattisilla malleilla huuhtoutumista voidaan kuitenkin arvioida. Mallien käyttö on yleistynyt torjunta-aineiden ympäristökäyttämisen arvioinnissa ja simuloinnit kuuluvat jo osana torjunta-aineiden tehoaineiden rekisteröintiä Euroopan unionin alueella. Rekisteröinnissä simuloidaan kuitenkin hypoteettisia ”realistisia pahimpia tapauksia”, jolloin simulointitulosten vastaavuutta käytäntöön on vaikea arvioida.

Simulointihankkeen tavoitteena oli selvittää kolmen perunanviljelyssä käytetävän torjunta-aineen, metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin, huuhtoutuminen kolmelta suomalaiselta perunapelloilta vuosina 2004-2007 (kts. tämän julkaisun artikkeli Torjunta-ainejäämät perunamailla – kenttäkokeet). Simulointien suhdetta käytäntöön pyrittiin arvioimaan pelloilta tehtyjen havaintojen perusteella.

Lisäksi tässä luvussa esitetään kenttäkokeissa havaittujen torjunta-ainejäämien perusteella lasketut torjunta-aineiden hajoamiskertoimet, joita tarvittiin huuhtoutumismallin lähtötiedoksi ja riskinarvioinnin (kts. tämän julkaisun artikkeli Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskien arviointi perunanviljelyssä) pohjaksi.



# Aineisto ja menetelmät

## Simulointiprosessi

Tässä hankkeessa arvioitiin numeerisesti metributsiin, linuronin ja fluatsinamin käyttäytymistä kenttäkoepelloilla (kts. tämän julkaisun artikkeli Torjunta-ainejäämät perunamailla – kenttäkokeet) ja huuhtoutumista pelolta salaojiin ja pohjaveteen. Työssä käytettiin matemaattista mallia, jolla simuloitiin peltojen olosuhteita, torjunta-ainekäsittelyjä ja aineiden sitoutumista, hajoamista ja kulkeutumista. Maaperää, torjunta-ainelevytyksiä ja torjunta-aineiden hajoamista kuvaavat lähtötiedot määriteltiin kenttäkokeista saatujen mittausten perusteella niin pitkälti kuin mahdollista. Lisäksi käytettiin sitoutumiskokeiden tuloksia (kts. tämän julkaisun artikkeli Torjunta-aineiden adsorptio- ja desorptiomääritykset) ja Lammin koekentällä mitattua sääaineistoa. Käytettävissä oli poikkeuksellisen kattavat kenttäkoemittaukset. Silti kaikkien suureiden alkuarvoja ja parametrien arvoja ei saatu suoraan mittauksista.

Torjunta-aineiden hajoamiskertoimet ja puoliintumisajat laskettiin sovittamalla kenttäkokeissa havaittuihin maaperän torjunta-ainejäämiin hajoamista kuvaavat yhtälöt. Vertailuolosuhteita vastaavat hajoamiskertoimet määritettiin Lammin koekentälle, josta oli käytettävissä maaperän lämpötilamittaukset.

Simulointituloksia verrattiin kentältä havaittuihin arvoihin. Ensin arvioitiin simuloitua hydrologiaa, sillä aineet liikkuvat mallissa vain veden mukana. Lammin koekentältä mittauksia oli mm. maan kosteudesta, lumen syvyydestä ja potentiaalisesta haihdunnasta. Kaikilla koekentillä verrattiin simuloituja ja havaittuja torjunta-aineiden pitoisuuksia maaperässä. Pellon hydrologiaan tai torjunta-aineiden pitoisuuksiin maassa vaikuttavia mallin lähtötietoja muunnettiin tarvittaessa niin, että simuloidut ja havaitut arvot vastasivat mahdollisimman hyvin toisiaan.

Simulointitulosten oikeellisuutta testattiin vesinäytteistä määritettyjen torjunta-ainepitoisuuksien avulla. Vesilätäköiden ja pintamaan vesinäytteiden tuloksia verrattiin simuloituihin pintamaan makrohuokosveden torjunta-ainepitoisuuksiin. Köyliössä kaivoveden torjunta-ainepitoisuuksia verrattiin maaveden torjunta-ainepitoisuuksiin metrin syvyydessä. Vesistä tehtyjä määrittelyksiä oli vähän, eikä vertailua voi pitää varsinaisena simulointitulosten validointina, vaikka se lisääkin tietoa simulointien onnistumisesta.

## Valittu malli

Täysin Suomen oloihin sopivaa torjunta-aineiden käyttäytymismallia ei ole saatavilla. Käytettäväksi valittiin ruotsalainen MACRO-malli, joka on aiemmin valittu olemassa olevista malleista parhaiten soveltuvaksi (Siimes & Kämäri 2003). MACRO on fysikaalisperusteinen dynaaminen malli. Se laskee annettujen lähtötietojen ja sääaineiston avulla veden liikkeitä, torjunta-aineiden hajoamista ja sitoutumista sekä kulkeutumista veden mukana maaprofiilissa ja pois pellolta. Sen etuna muihin malleihin verrattuna on makrohuokosten kautta tapahtuvien ohivirtausten laskenta. Vaikka perunaa viljellään melko karkeilla pelloilla, ohivirtausten vaikutus saattaa olla merkittävä huuhtoutumisen kannalta.

Ohivirtausreitit huomioidaan olettamalla maaprofiilin koostuvan erillisistä mikro- ja makrohuokossysteemeistä. Mikrohuokosissa vesi ja siihen liuenneet aineet liikkuvat kohti pienempää hydraulista potentiaalia, makrohuokosissa vaikuttaa vain painovoima ja näin ollen kulkeutuminen makrohuokosissa on mahdollista vain alaspäin. Huokossysteemien välinen veden ja liuenneiden aineiden vaihto riippuu maan kosteuserosta ja rakenteesta riippuvista kertoimista. Tässä työssä käytettiin mallin syyskuussa 2007 ilmestynyttä versiota MACRO 5.1 (Scorza Junior ym. 2007), jonka matemaattinen kuvaus eroaa hyvin vähän edellisestä dokumentoidusta versiosta MACRO 5.0 (Larsbo & Jarvis 2003).

Vaikka MACRO on olemassa olevista malleista parhaiten tähän työhön sopeva, on siinä merkittäviä puutteita. Se ei sovi pintavalunnan simulointiin. MACRO, kuten mikään muukaan nykyinen torjunta-aineiden huuhtoutumismalli, ei huomioi maan jääymistä eikä jääytymisen vaikutuksia aineiden käyttäytymiseen. Projektin aikana MACRO-mallista löytyi myös teknisiä puutteita: maan muokkaukseen liittyviä laskentarutiineita ei saatu toimimaan. Tässä vaiheessa muokkaukset jätettiin huomiotta simuloinneissa. Selkein tästä aiheutuva ongelma on se, että simuloinneissa torjunta-aineiden sekoittumista maakerrokseen muokkauksien yhteydessä ei voitu mallintaa. Lisäksi muokkauksien aiheuttamat muutokset maan hydrologiaan jäivät simuloimatta.

Dubus ja Brown (2002) selvittivät MACROn parametrien herkkyyttä eli yksittäisten parametrien arvojen muutosten aiheuttamia muutoksia simulointitulokseen. Herkimmiksi osoittautuivat torjunta-aineiden hajoamista ja sitoutumista kuvaavat parametrit sekä ohivirtausreitteihin liittyvä makrohuokosten ja mikrohuokosten rajakosteus. Tässä työssä keskityttiin erityisesti näiden parametrien valintaan. Torjunta-aineiden hajoamiskertoimet laskettiin kokeellisessa osassa määritettyjen jäämäpitoisuuksien perusteella. Adsorptiokertoimet jouduttiin, metributsiinia lukuun ottamatta, hakemaan kirjallisuudesta. Mikro- ja makrohuokosten rajakosteuden määrittämisessä käytettiin koekenttien hydrologisiin mittauksiin perustuvia vedenpidätyskäyrien sovitoksia.

## Torjunta-aineiden hajoamisen sovitukset

Kokeellisessa osassa saatujen torjunta-aineiden jäämätuloksien avulla määritettiin torjunta-aineiden hajoamista (kentältä häviämistä) kuvaavat termit mallinnusta ja riskinarviointia varten. Sovituksissa hajoaminen oletettiin ensimmäisen asteen kinetiikan mukaiseksi.

### Käytetyt yhtälöt ja menetelmät

Riskinarviointia varten laskettiin muokkaamattomat ensimmäisen asteen kinetiikan (single first order, SFO) mukaiset sovitukset (yhtälö 1) kullekin aineelle, koekentälle ja vuodelle.

$$A = A_0 \cdot e^{-k \cdot t}, \quad (1)$$

missä  $A_0$  on torjunta-ainemäärä (pitoisuus tai massa) alkuhetkellä,  $k$  on hajoamiskerroin ( $\text{vrk}^{-1}$ ) ja  $t$  on aika ( $\text{vrk}$ ).

Mallin parametriksi tarvittiin ensimmäisen asteen differentiaaliyhtälön hajoamiskerroin vertailuolosuhteissa. Korjaus tehtiin vain maan lämpötilalle, sillä maan kuivuuden uskottiin hidastavan torjunta-aineiden hajoamista vain poikkeusoloissa, eikä koekentältä oltu mitattu maan kosteutta ympärivuotisesti. Vertailuolona käytettiin maan lämpötilaa  $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Koska mallille annettua hajoamiskerrointa ei voitu muuttaa kesken simuloinnin, optimoitiin yksi kerroin koko kokeen kestolle. Tämän vuoksi sovituskaksen aikana tehdyt torjunta-aineruiskutukset oli otettava myös huomioon. Kunkin päivän torjunta-ainemäärä laskettiin kaavalla 2.

$$A_i = A_{i-1} - A_{i-1} \cdot e^{-h_i k_{ref} T} + A_{ruiskutus\ i}, \quad (2)$$

missä  $A_i$  on torjunta-aineen määrä päivänä  $i$ ,  $A_{i-1}$  on torjunta-aineen määrä edellisellä päivänä,  $A_{ruiskutus\ i}$  on päivänä  $i$  ruiskutuksesta maahan päätyneen torjunta-ainemäärä,  $h_i$  on päivän  $i$  olosuhdekorjauskertoimen,  $k_{refT}$  on torjunta-aineen hajoamiskerroin vertailulämpötilassa. Olosuhdekorjauskertoimen  $h$  laskettiin maan lämpötilan avulla kullekin päivälle Arrheniuksen yhtälöstä johdetulla kaavalla (3).

$$h_i = e^{\left( \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)}, \quad (3)$$

missä  $E_a$  on aktivoitumisenergia ( $54000 \text{ J mol}^{-1}$ ),  $R$  on yleinen kaasuvakio ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T_i$  on maan lämpötila päivänä  $i$  (Kelvin asteina) ja  $T_{\text{ref}}$  on vertailuolojen lämpötila (K).

Kaava 2 sovitettiin Lammin koekentän aineistoon. Sovituksessa etsittiin sellaiset hajoamiskertoimien  $k_{\text{ref } T}$  (ja Lammilla herbisidien kohdalla  $A_{\text{ruiskutus } i}$  –parametrien) arvot, joilla saatiin mahdollisimman pieni RMS-virhe eli laskettujen ja havaittujen torjunta-ainemäärien erotusten neliösummien normitettu neliöjuuri. Tämä numeerinen iterointi tehtiin MS Excelin ratkaisin -työkalulla.

Hajoamiskertoimista  $k$  ja  $k_{\text{ref } T}$  laskettiin torjunta-aineiden teoreettiset puoliintumisajat ( $DT50 = \ln(2) k^{-1}$ ) ja ajat jotka kuluvat torjunta-aineiden 90 % vähenemiseen ( $DT90 = \ln(10) k^{-1}$ ).

## Aineiston käsittely sovitusta varten

Ennen sovitusta Lammin kenttäkokeiden torjunta-ainepitoisuudet muutettiin tilavuuspainon ja näytteenottokerroksen paksuuden avulla massoiksi ( $\text{g ha}^{-1}$ ) ja eri kerrosten torjunta-ainemassat laskettiin yhteen. Koska torjunta-aineiden pitoisuudet syvemmällä maassa olivat alhaisia, muokkauserroksen alapuolisten maakerrosten merkitys pellon torjunta-ainevarastona ei ollut suuri. Köyliössä ja Lopella käytettiin sovituksissa muokkauserroksen herbisidipitoisuuksia. Fluatsinamin sovitukseen haluttiin Lopen kokeessa ottaa jankon tulokset mukaan ja sen vuoksi fluatsinamipitoisuudet muutettiin massoiksi ja sovitus tehtiin 0 - 40 cm syvyyteen. Näytteille, joissa pitoisuus oli määrittärajaa alhaisempi, mutta joissa oli havaittu merkkejä aineesta, käytettiin pitoisuutena puolta määrittärajasta.

Sovituksissa jätettiin huomiotta ne ruiskutusten jälkeiset näytekerat, joissa pitoisuudet eivät olleet vielä saavuttaneet ruiskutuksen jälkeistä maksimiaan. Lopella linuronin ja fluatsinamin sovituksista jätettiin käyttämättä toukokuun 2005 jälkeiset näytekerat, sillä näissä pitoisuudet eivät näyttäneet enää riippuvan vuoden 2004 ruiskutuksista vaan vastasivat taustajäämää tai nousivat mahdollisesti muilta pelloilta tulevan kulkeuman johdosta.

Herbisidien maahan päätyneet osuudet optimoitiin mallia varten tehdyssä laskelmassa (kaava 2). Riskinarviointia varten määritettyjen SFO-sovitusten alkuarvona käytettiin näitä optimoituja arvoja. Fluatsinamia ruiskutettiin joka vuosi useita kertoja (4 – 7) loppukesällä ja ruiskutetun aineen oli tarkoitus jäädä perunan lehvästöön. Jäämäaineiston perusteella ei voitu optimoida maahan päätyneitä torjunta-ainemääriä vaan sovitusten alkuarvot perustuivat kesän viimeisen fluatsinamikäsittelyn jälkeiseen maasta havaittuun jäämään. Lammilla lohkojen keskiarvon sijasta fluatsinamin alkuarvona käytettiin keskiarvon ja keskipoikkeaman summaa. Fluatsinamijäämät nousivat Lammilla

kesä-heinäkuussa jo ennen kesän ensimmäistä ruiskutusta (60 cm profiilia tutkittaessa joka vuosi 2004–2007). Nousun syy ei ole selvillä. Näitä viimeisiä ennen ruiskutusta olleita jäämätuloksia ei käytetty kentältä häviämisen sovituksissa. Lopella fluatsinamin sovituksessa käytettiin alkupitoisuutena näytekeran 8.9.2004 jäämätuloksia.

Koekenttien aineistojen lisäksi teoreettiset puoliintumisajat laskettiin myös tämän julkaisun artikkelissa Torjunta-aineiden vaikutukset maaperän mikrobeihin ja niiden toimintaan esitettyjen mikrobiologisten kokeiden jäämille.

## Vedenpidätyskäyrän sovitus

Tämän julkaisun toisessa artikkelissa esitettyihin eri imuilla määritettyihin maan vesipitoisuuksiin sovittiin Van Genuchtenin yhtälö (4), jonka tuloksista saatuja vedenpidätyskäyrän parametrejä käytettiin mallin lähtötietona ja myös muunnettaessa Lammin kenttäsääaseman kosteusantureiden mitaamat vesipotentiaaliarvot maan kosteuksiksi.

$$\theta = \theta_{\text{res}} + (\theta_{\text{sat}} - \theta_{\text{res}}) / \{ [1 + (\alpha P)^\beta]^{(1-1/\beta)} \}, \quad (4)$$

missä  $\theta$  on kosteus (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>),  $P$  on maaveden potentiaalia (tässä imu) vastaavan vesipatsaan korkeus (cm),  $\alpha$  ja  $\beta$  ovat käyrän muotoa kuvaavia parametreja,  $\theta_{\text{res}}$  on jäännösveden määrä (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>) ja  $\theta_{\text{sat}}$  on veden kyllästämän maan kosteus (kokonaishuokoisuus cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>).

Sovituksessa jäännösveden määrä oletettiin nolaksi ja lakastumisrajan mittaukset jätettiin käyttämättä, koska käytetty mittausten menetelmä ei toiminut karkeassa maassa riittävän luotettavasti. Käyrän muotoa kuvaavat parametrit sovittiin minimoimalla mittaustulosten ja sovitettun käyrän vastaavien pisteiden välisten erotusten neliösummaa. Arvojen optimoinnissa käytettiin reunaehtoina, että  $\alpha$  ja  $\beta$  ovat positiivisia ja kokonaishuokoisuuden arvon on oltava 80–100 % mitatusta arvosta. Iteroinnissa käytettiin Microsoft Excelin ratkaisin työkalua. Taulukossa 1 on esitetty sovitettuja vedenpidätyskäyrää kuvaavia tunnuslukuja, joista mallin parametriarvoiksi käytettiin  $\alpha$  ja  $\beta$ , ja pF 1,0 arvoja.

## Simuloinneissa käytetyt säätiedot

Lammin koekentän sääaseman tietoihin jääneitä aukkoja täydennettiin Perunantutkimuslaitoksen pihalla olevan sääaseman tiedoilla ja edelleen puuttuville ajanjaksoille (esim. alkuvuosi 2004 ja talvi 2004–2005) käytettiin Joki-oisten observatorion vuorokausiarvoja. Mallille annettiin vuorokausikohtaiset sademäärät (mm), minimi- ja maksimilämpötilat (°C) sekä potentiaalisen haihdunnan määrä (mm). Haihdunta laskettiin Penman-Montheitin kaavalla

Taulukko 1. Sovitettuja vedenpidätyskäyriä kuvaavat parametrit, sovituksen virhe ja selitysaste sekä sovitetulta käyrältä poimitut pisteet, pF 1,0 ja pF 4,2.

Maakerros	$\alpha$ cm <sup>-1</sup>	$\beta$ -	Kokonais- huokoisuus %	RMS- virhe %	r <sup>2</sup> -	Kosteus pF 4,2 %	Kosteus pF 1,0 %
Lammi 0–20 cm	0,0334	1,2261	58,4	9,0	0,98	14,1	55,9
Lammi 20–35 cm	0,0097	1,2130	50,8	0,8	0,99	17,3	50,3
Lammi 35–50 cm	0,0281	1,1828	45,7	6,5	0,97	15,0	44,3
Köyliö 0–20 cm	0,0147	1,2430	38,5	2,3	0,99	10,2	37,9
Köyliö 20–35 cm	0,0249	1,2640	40,7	7,5	0,97	8,4	39,4
Köyliö 35–cm	0,0136	1,4495	47,1	20,7	0,96	4,2	46,3
Loppi 0–20 cm	0,0012	1,3798	51,8	16,4	0,83	16,8	51,8
Loppi 20–35 cm	0,0029	1,2694	43,7	14,1	0,88	15,5	44,7
Loppi 35–cm	0,0017	1,3510	36,9	7,3	0,91	11,6	36,8

$\alpha$  ja  $\beta$  = käyrän muotoa kuvaavia parametreja (yhtälö 4)

RMS-virhe = laskettujen ja havaittujen kosteuksien erotusten neliösummien normitettu neliöjuuri

r<sup>2</sup> = mitattujen ja sovitetulta käyrältä poimitujen pisteiden välinen selitysaste  
kosteus pF 4.2 = maan kosteus, kun vesipotentiaali on -104.2 cm, jonka oletetaan vastaavan lakastumisrajaa

kosteus pF 1,0 = maan kosteus, kun vesipotentiaali on -10 cm, kosteuden oletetaan vastaavan tilannetta, jossa makrohuokokset ovat tyhjiillään, mutta maa on muuten veden kyllästämä

tuulen nopeudesta, auringon säteilystä ja höyryn paineesta, joka puolestaan laskettiin ilman suhteellisen kosteuden ja lämpötilan avulla.

Simulointi aloitettiin jo syyskuussa 2003, jotta mahdollisesti virheellisten maan kosteuden alkuarvojen vaikutus simulointituloksiin väheni. Syksyn 2003 sää tietona käytettiin vuoden 2005 vastaavien päivien aineistoa. Simulointituloksia tarkasteltaessa Lammin koekentällä vuotuiset sadannat vaikuttivat alhaisilta. Siksi kalibroinnin yhteydessä päädyttiin käyttämään vesisateelle korjauskerrointa 1,15. MACRO mallin suositus kentältä mitatulle vesisateelle on 1,07 ja lumisateelle 1,15.

Lopen koekentälle käytettiin samoja sää tietoja kuin Lammille, paitsi vuorokausisadannat vuosina 2004 ja 2005 otettiin Lopen sääasemalta. Köyliössä käytettiin Jokioisten observatorion aineistoa ilman sateen korjauskerrointa. Köyliön simuloinneissa käytettiin mallin laskemaa arviota potentiaaliselle haihdunnalle.

# Vesitalouteen liittyvien parametrien valinta

## Simulointisysteemi

Koepaikkojen maa jaettiin viiteen kerrokseen: jäämänäytteiden ottokerrokset ja niiden alapuolelle lisättiin hypoteettinen simulointikerros. Kerrokset jaettiin edelleen laskentakeroiksi, joita oli profiilin paksuudesta riippuen 60–140. Alimman kerroksen ominaisuudet asetettiin muutoin samoiksi kuin pohjamaan näytteenottokerroksessa (hydrologiamittaukset), mutta eloperäisen aineksen määrää vähennettiin. Syvimmän hypoteettisen kerroksen paksuutta vaihdeltiin koepaikoittain, Lammilla ja Lopella simulointikerroksen oletettiin jatkuvan 1,4 metrin syvyyteen, Köyliössä 3,6 metriin. Pohjaveden pinnan oletettiin olevan simulointikerroksessa.

## Maan ominaisuudet

Mallille annettiin kutakin simulointikerrosta varten maan tekstuuri (saveksen, siltin ja karkeamman lajitteen osuudet), tilavuuspaino, orgaanisen aineksen määrä ja maan rakennetta kuvaava luokka (ei selkeää rakennetta). Näiden perusteella malli arvioi sisäisillä funktioillaan useita maan hydrologiaan liittyviä parametrejä. Näitä arvioita käytettiin niille parametreille, joita ei mittausten perusteella voitu määrittää.

Simuloinnissa oletettiin, että mikro- ja makrohuokosten rajapaine, eli paine jolloin mikrohuokokset ovat kyllästyneet, mutta makrohuokosissa ei vielä ole vettä, on maaveden potentiaali 10 cm (pF 1,0). Kokonaishuokoisuuden (pF 0) arvoina käytettiin mittaustulosten keskiarvoa. Mikrohuokosalueella vedenpidätyskäyrää kuvaavat termit otettiin sovitetuilta vedenpidätyskäyryiltä (taulukko 1). Koko maan (mikro- ja makrohuokokset yhdessä) kylläisen maan vedenjohtavuudeksi annettiin mittausten mediaani arvot. Malli tarvitsi vielä erikseen mikrohuokosten vedenjohtavuudet ja ne määritettiin maan tekstuurin perusteella mallin sisäisillä laskentarutiineilla.

## Koekentät

Lammilla maaperän erot kunkin ruudun sisällä oletettiin suuremmiksi kuin ruutujen välillä. Siksi maaperän hydrologiaa kuvaavia parametreja valittaessa käytettiin kullekin syvyydelle ruutujen keskiarvoa. Vanhoista salaojakartoista saatiin salaojasyvyydeksi noin 0,9 metriä ja salaojaputkien väliseksi etäisyydeksi 19 metriä. Valuma-alueen pinta-ala arvioitiin karttojen korkeuskäyrien perusteella olevan noin 10 km<sup>2</sup>. Läheisen järven ja kentän pinnan korkeuseroa (2 m) oletettiin määrittävän suurimman syvyyden, jolla voi olla vaikutusta kentän vesitalouteen. Kalibroinnin yhteydessä pienennettiin veden suotautumista simulointiprofiilin alapuolelle säätelevän parametrin (BGRAD)

arvoa puoleen mallin oletusarvosta, sillä pohjaveden pinta pyrittiin saamaan syksyisin ja keväisin salaojasyvyyden yläpuolelle. Lisäksi kalibroitaessa pienennettiin muokkaukerroksen mikrohuokosten vedenjohtavuutta.

Köyliön koepelto on suuren pohjavesialueen reunalla, eikä pellolla ollut salaajia. Pohjavesi purkautuu Köyliön järveen, jonne korkeuseroa oli peruskartan perusteella pellolta noin neljä metriä. Lopen pellon salaojakarttaa ei ollut saatavilla ja salaajien oletettiin olevan noin metrin syvyydessä ja 16 metrin välein. Pellon yläpuoliseksi valuma-alueeksi arvioitiin peruskartan avulla viisi hehtaaria ja korkeusero vesistöön oletettiin noin kolmeksi metriksi. Köyliön ja Lopen simulointeja ei voitu kalibroida, sillä kentiltä ei ollut hydrologiaan liittyviä mittauksia.

## **Kasvi**

Perunan taimettumispäivien oletettiin olevan 3 päivää rikkakasviruiskutusten jälkeen. Lehtialan ja juuristosityvyyden maksimin oletettiin ajoittuvan elokuun alkuun. Perunan juuristosityvyydeksi annettiin taimettumishetkellä 0,06 m ja maksimissaan 0,35 m. Lehvästön korkeudeksi annettiin taimettumishetkellä 0,01m ja lehtialan maksimin aikaan 0,6 m. Lehtialaindeksin oletettiin olevan taimettumisen aikaan 0,01, maksimissaan 4 ja sadonkorjuun aikaan 0,8 (0,01 Lammilla vuonna 2004). Mallin oletusarvoja käytettiin kasvien vedenottoa kuvaavien parametrien arvoina. Vuonna 2004 maahan jääneiden perunoiden nostopäiväksi annettiin lokakuun lopun päivä.

## **Torjunta-aineisiin liittyvien parametrien valinta**

### **Alkuarvot ja ruiskutukset**

Kentällä havaituista taustajäämän maaperäpitoisuuksista laskettiin maaveden pitoisuus sorptiokertoimien ja oletetun maa : vesi -suhteen avulla. Koska simuloinnit aloitettiin jo syksyllä 2003, simuloitujen taustajäämät eivät havaintopäivinä täysin vastanneet mitattuja.

Tehoaineiden ruiskutusmäärät annetaan mallille vesimääränä ja veden torjunta-ainepitoisuutena. Herbisidien ruiskutusveden pitoisuudet laskettiin aineiston perusteella optimoiduista käyttömääristä (esitetty tuloksissa kohdassa 5.3.1) olettaen että lehvästöön ei jäänyt torjunta-ainetta Fluatsinamille ja niille herbisidien ruiskutuskerroille, joille optimoitua arvoa ei ollut, käytettiin laskennassa suunniteltuja käyttömääriä. Fluatsinamin levityksessä oletettiin, että lehvästöön jäi käyttömäärästä 50 – 90 %. Lehvästöön jäävää osuutta kasvatettiin kasvukauden edetessä jokaisella ruiskutuskerralla niin että se oli 5 – 10 % enemmän kuin edellisessä ruiskutuksessa. Fluatsinamin puoliintu-



misajaksi lehvästössä asetettiin 2,5 vrk, joka vastaa sen valohajoamista vedessä (Federal Office for Food Safety 2005).

## Sitoutumiskertoimet

Sekä herbisidien että fluatsinamin oletettiin sitoutuvan lähinnä maan eloperäiseen aineeseen. Metributsiinin sitoutumiskerroin oli määritetty Lammin ja Lopen kenttäkokeiden maihin (kts. tämän julkaisun kolmas artikkeli). Näiden simuloinnissa käytettiin määritettyjä arvoja. Lammilla KFOC-arvosta  $60 \text{ ml g}^{-1}$  maakerrosten orgaanisen hiilen avulla lasketut Freundlichin sitoutumiskertoimet (KF) laskivat pintamaan  $2,22 \text{ ml g}^{-1}$  syvimmän simulointikerroksen  $0,06 \text{ ml g}^{-1}$ . Vastaavasti Lopella käytettiin Lopen maan muokkauskerrokseen määritettyä arvoa (KFOC  $50 \text{ ml g}^{-1}$ ). Köyliön maahan käytettiin samaa KFOC-arvoa kuin Lammille. Freundlichin eksponenttina käytettiin mittausten keskiarvoa  $0,92$ .

Linuronin sitoutumiskertoimen arvona käytettiin ensin Euroopan komission arviointiraportissa (European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General 2002) otettua keskimääräistä KFOC-arvoa (420). Tällöin linuronin kulkeutuminen pintakerroksesta syvemmälle maahan oli hitaampaa kuin havaitut pitoisuudet osoittivat. Simuloidut maaperän linuronipitoisuudet olisivat vastanneet havaittuja parhaiten, mikäli linuronille olisi käyttänyt saman suuruusluokan arvoja kuin metributsiinille. Tätä kalibrointitulosta väärästi kuitenkin se, että malli ei huomioinut maan sekoittumista muokkausten yhteydessä. Lisäksi linuronin tiedettiin sekä kirjallisuuden että alustavien kenttämaihin tehtyjen kokeiden perusteella sitoutuvan selkeästi enemmän kuin metributsiini. Orgaaniseen hiileen suhteutetuksi arvoksi valittiin  $120 \text{ ml g}^{-1}$ , joka oli kaksinkertainen Lammille määritetyn metributsiin KFOC-arvoon verrattuna. Tällöin Lammille muokkauskerrokseen tuli KF-arvoksi  $4,4 \text{ ml g}^{-1}$ , joka vielä mahtui linuronin EU:n arviointiraportissa esitettyjen KF-arvojen vaihteluväli ( $3 - 12 \text{ ml g}^{-1}$ ). Linuronille valittiin Freundlichin eksponentiksi  $0,85$ , kun EU:n arviointiraportissa esitetty vaihteluväli oli  $0,79 - 0,9$ .

Fluatsinamin tiedettiin sitoutuvan merkittävästi enemmän kuin metributsiin tai linuronin. Fluatsinamin EU-arvion mukaan (Federal Office for Food Safety 2005) sen orgaaniseen aineeseen suhteutettu sitoutumiskerroin KFOC oli välillä  $1705 - 2316 \text{ ml g}^{-1}$  ja eksponenttitermi  $0,62 - 0,68$ . Näiden perusteella ensimmäiseen simuloitiin valittiin tyypilliset arvot: KFOC 2000, josta laskettiin kuhunkin kerrokseen orgaanisen hiilen avulla sitoutumiskerroin (pinta-maahan  $74$  ja alimpaan simulointikerrokseen  $2$ ) ja eksponenttitekijä  $0,65$ . Kalibroinnin yhteydessä sitoutumiskertoimen arvoa pienennettiin ja päädyttiin käyttämään KFOC-arvoa  $600 \text{ ml g}^{-1}$ , joka oli kymmenkertainen metributsiin arvoon verrattuna.

## Hajoamiskertoimet

Lammin simuloinneissa käytettiin aineiston perusteella optimoituja lämpötilakorjattuja hajoamiskertoimia (Taulukko 2) sekä mikro- että makrohuokosissa ja sekä sitoutuneelle että liuoksessa olevalle aineelle. Hajoamista hidastettiin syvemmällä maassa FOCUS-ohjeiden mukaisesti (FOCUS 2000).

Köyliön ja Lopen maahan ei vertailuolujen hajoamiskertoimia ollut olemassa ja niille käytettiin samoja arvoja kuin Lammille. Arvoja tulisi jatkossa kalibroida ainakin Köyliön koekentän simuloinneissa.

## Tulokset ja tulosten tarkastelu

### Torjunta-aineiden puoliintumisajat

Mallin lähtötiedoksi tarvittavat vertailuolosuhteiden (20 °C) hajoamiskertoimen (krefT) arvot määritettiin Lammin koekentän kolmivuotiseen aineistoon ja ne on esitetty taulukossa 2. Ensimmäisen asteen yhtälön sovitukset, joissa lämpötilakorjausta ei ole tehty (SFO), on esitetty taulukossa 3. Tuloksia käytettäessä on muistettava, että todellisuudessa torjunta-aineiden hajoaminen riippuu biologisista ja kemiallisista prosesseista, eikä parhaiten sopiva matemaattinen hajoamisen kuvaus välttämättä ole tässä käytettyä ensimmäisen asteen kinetiikka noudattava. Esimerkiksi fluatsinamin hajoamista kuvaava käyrä on usein kaksivaiheinen. Taulukoissa 2 ja 3 on esitetty kunkin sovituksen hyvyttä kuvaavia tunnuslukuja. Sovitusten hyvyttä voi arvioida myös kuvien 1–3 avulla.

Metributsiini oli aineista nopeiten hajoava, linuroni toiseksi nopeiten ja fluatsinami hitaiten hajoava. Hajoamisnopeudet vaihtelivat vuodesta toiseen suuresti. Metributsiinin puoliintumisajat olivat 10–77 vrk, linuronin 20–189 vrk ja fluatsinamin 32–369 vrk. Suuri vaihtelu on tyypillistä kenttäkokeista määritetyille puoliintumisajoille myös kirjallisuudessa. Tässä kokeessa saatuja puoliintumisaikoja on verrattu kirjallisuuden arvoihin tämän julkaisun seitsemännessä artikkelissa. Metributsiini hajosi Köyliössä hitaammin kuin Lammilla. Tämä ero saattaa kuitenkin olla näennäinen ja kompensoida sovituksessa käytettyjä Köyliön koepaikalla hyvin alhaiseksi optimoituja ruiskutusmääriä (Taulukko 4). Muita selkeitä eroja koepaikkojen välisissä hajoamisissa ei havaittu.

Taulukko 2. Metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin hajoaminen vertailuolosuhteissa (20 °C) ja sovituksen hyvyttä kuvaavat termit.

	$k_{refT}$ vrk <sup>-1</sup>	DT5 0 vrk	DT9 0 vrk	RMS g ha <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>	n	M
Metributsiini	0,041	17	56	9,0	0,86	24	20
Linuroni	0,023	29	96	275	0,73	22	18
Fluatsinami	0,017	40	134	94	0,85	12	11

Selitteet:

$k_{refT}$  = optimoitu hajoamiskerroin

DT50 = puoliintumisaika ja DT90 = aika, joka kuluu aineen 90-prosenttiseen häviämiseen

RMS = sovituksessa minimoitu virhe (laskettujen ja havaittujen torjunta-ainemäärien erotusten neliösummien normitettu neliöjuuri)

r<sup>2</sup> = selitysaste, n = havaintopisteiden lukumäärä, M = sovituksen vapausasteiden lukumäärä (eli n – optimoitavien parametrien määrä)

Taulukko 3. Metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin hajoaminen SFO-sovituksissa kenttäkoevuosina ja sovituksen hyvyttä kuvaavat termit. Sovitukset on nimetty ruiskutusvuoden mukaan, mutta aineistoa on käytetty seuraavan vuoden ruiskutukseen asti.

Käytetty aineisto	k vrk <sup>-1</sup>	DT50 vrk	DT90 vrk	RMS g ha <sup>-1</sup> mg kg <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>	n	M
Metributsiini							
Lammi 2004	0,035	20	66	17,1	0,91	1 0	9
Lammi 2005	0,069	10	33	3,4	0,99	7	6
Lammi 2006	0,023	30	101	5,2	0,93	9	8
Köyliö 2005	0,024	29	96	0,003	0,86	1 0	8
Köyliö 2006	0,009	77	254	0,004	0,54	9	7
Muu 2004		59				3	2
Muu 2005		21				2	1
Linuroni							
Lammi 2004	0,013	55	184	115	0,74	9	8
Lammi 2005	0,035	20	65	23	0,96	7	6

Lammi 2006	0,016	44	146	72	0,95	6	5
Köyliö 2005	0,018	38	125	0,037	0,80	9	7
Köyliö 2006	0,021	34	111	0,034	0,97	8	6
Loppi 2004	0,022	31	104	0,053	0,51	7	6
Muu 2004	0,004	189				3	2
Muu 2005	0,012	57				2	1
Fluatsinami							
Lammi 2004	0,022	32	107	14	0,94	5	4
Lammi 2005	0,009	74	247	51	0,99	3	2
Lammi 2006	0,030	23	76	217	0,60	4	3
Köyliö 2004	0,005	138	458	0,003	1,00	3	2
Köyliö 2005	0,012	59	197	0,151	0,88	6	5
Köyliö 2006	0,002	369	1225	0,047	0,12	6	5
Loppi 2004	0,017	40	134	51	0,93	5	4
Muu 2004	0,045	16				1	0

Selitteet:

Muu = mikrobivaikutuskokeiden (tämän julkaisun kuudes artikkeli) jäämämääritykseen tehty sovitus

k = optimoitu hajoamiskerroin

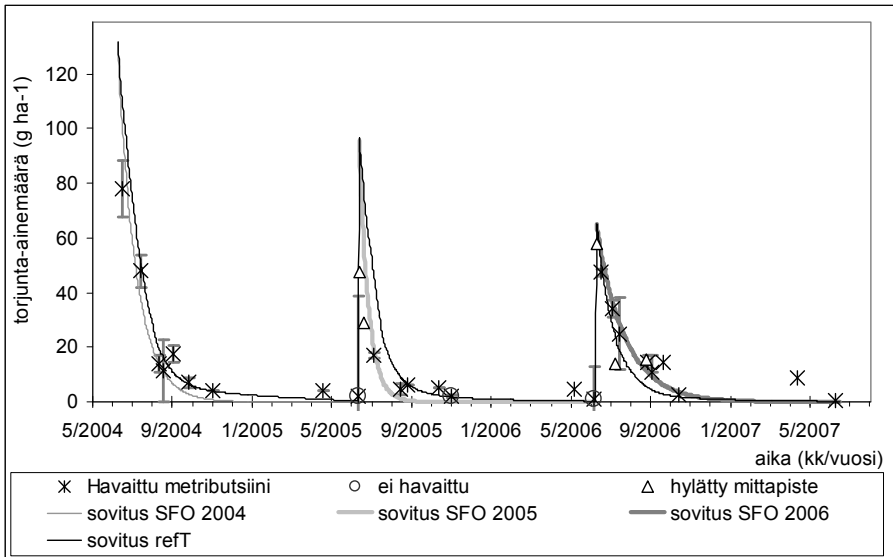
DT50 = puoliintumisaika

DT90 = aika, joka kuluu aineen 90-prosenttiseen häviämiseen

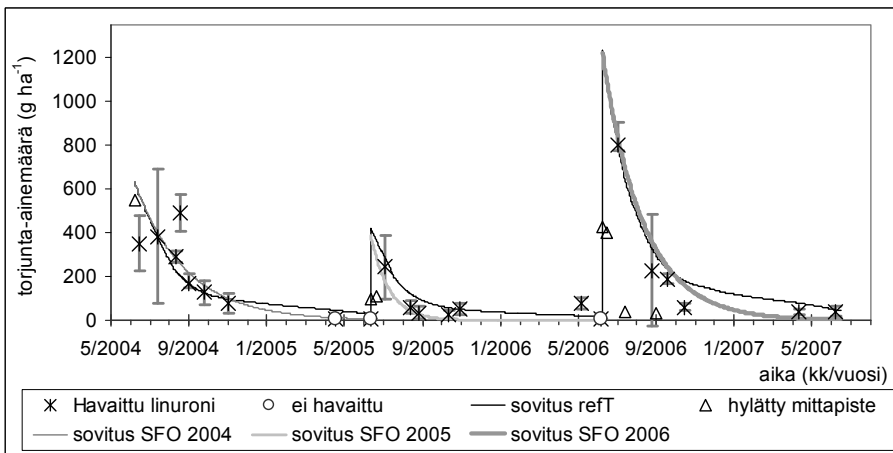
RMS = sovituksessa minimoitu virhe, jonka yksikkö on sama kuin käytetyn aineiston (Lammilla sekä fluatsinamin kohdalla myös Lopella  $\text{g ha}^{-1}$ , muilla  $\text{mg kg}^{-1}$ )

$r^2$  = selitysaste, n = havaintopisteiden lukumäärä

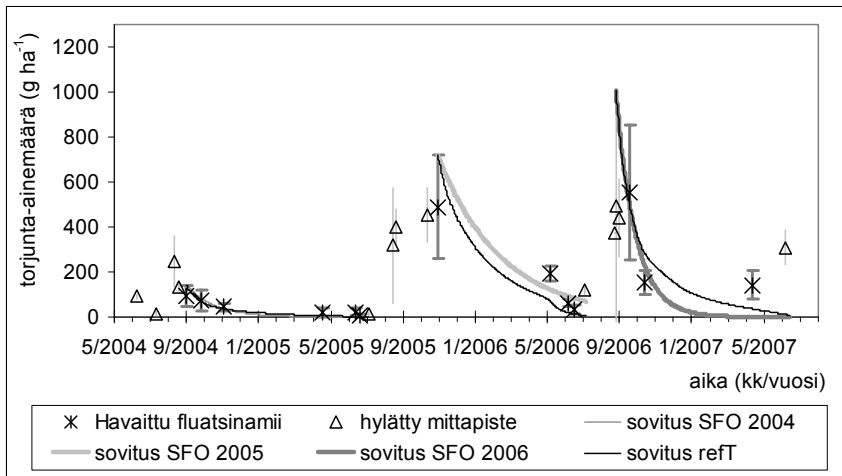
M = sovituksen vapausasteiden lukumäärä (n – optimoitavien parametrien määrä)



Kuva 1. Metributsiinin havaitut määrät Lammin koekentän maassa ja häviämisen sovitukset: kolmivuotinen maan lämpötilan huomioiva sovitus (refT) sekä vuotuiset korjaamattomat hajoamisen sovitukset (SFO 2004, SFO 2005 ja SFO 2006). Pystyviivat kuvaavat havaittujen arvojen keskipoikkeamia.



Kuva 2. Linuronin havaitut arvot Lammin koekentällä ja häviämisen sovitukset. Pystyviivat kuvaavat havaittujen arvojen keskipoikkeamia.



Kuva 3. Fluatsinamin havaitut arvot Lammin koekentän maassa ja häviämisen sovitukset. Pystyviivat kuvaavat havaittujen arvojen keskipoikkeamia.

Lämpötilakorjatussa kolmivuotisen torjunta-aineiden hajoamissovituksessa etsittiin paitsi parhaiten sopivat vertailuolosuhteiden lämpötilat niin myös ruiskutuksesta maahan päätyneet torjunta-ainemassat (yhtälö 2). Maahan päätyneet torjunta-ainemäärät on esitetty taulukossa 4. Linuronin ruiskutusmäärät vastasivat Lammilla ja Lopella erittäin hyvin suunniteltuja. Metributsiinia näytti päätyvän maahan vähemmän kuin suunniteltiin. Sovituksessa ei huomioitu lehvästöön jäävää tai pellolta pois kulkeutuvaa osuutta ruiskutuksesta. Tuloksia ei myöskään ole korjattu määrittämenetelmien saantoprosenteilla.

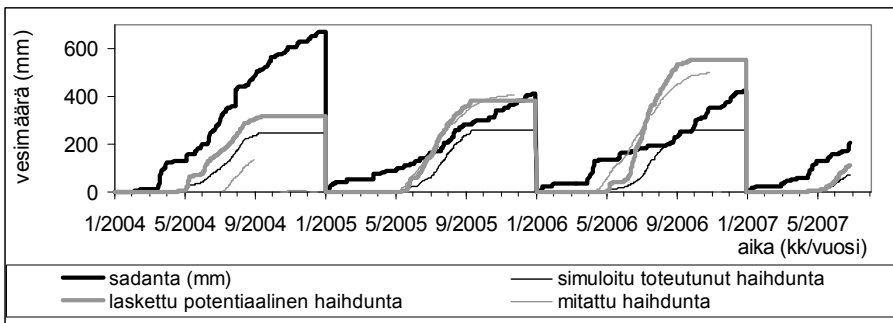
Taulukko 4. Kenttäkokeiden maaperässä havaittujen torjunta-ainepitoisuuksien avulla optimoidut ruiskutuksista maahan päätyneet torjunta-ainemäärät ja suunnitellut vuotuiset torjunta-aineiden käyttömäärät kenttäkokeissa vuosina 2004–2006.

	Metributsiini g ha <sup>-1</sup>	Linuroni g ha <sup>-1</sup>	Fluatsinami g ha <sup>-1</sup>
Lammi 2004	132	655	ei arvioitu
Lammi 2005	96	511	ei arvioitu
Lammi 2006	65	971	ei arvioitu
Köyliö 2004	ei arvioitu	ei ruiskutusta	ei arvioitu
Köyliö 2005	76	720	ei arvioitu
Köyliö 2006	48	?	ei arvioitu
Loppi 2004	ei arvioitu	504	ei arvioitu
Suunnitellut	175	675	4–7 kertaa 200

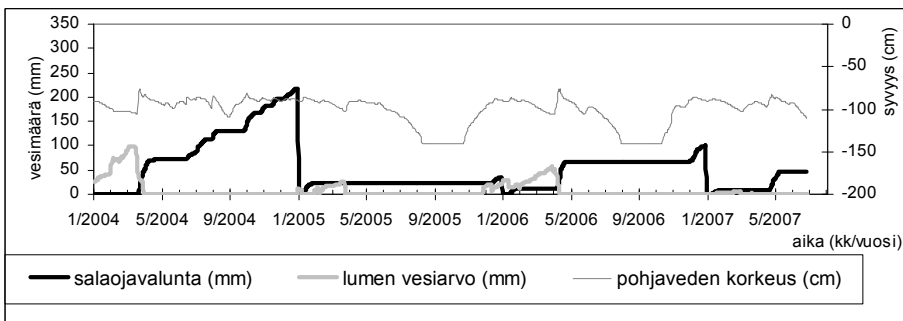
# Veden liikkeiden simuloinnit

## Lammin koekenttä

Lammin vesitaseen simulointituloksia on esitetty kuvissa 4–5. Vuonna 2004 sadanta oli suurempi kuin potentiaalinen haihdunta, vuonna 2005 ne olivat suunnilleen yhtä suuret ja vuonna 2006 potentiaalinen haihdunta oli suurempi kuin sadanta. Kentältä mitattu potentiaalinen haihdunta vastasi hyvin lasketua potentiaalista haihduntaa. Simuloitu lumen vesiarvo vastasi hyvin mitattua lumen syvyyttä talvina 2004–2005 ja 2005–2006, mutta aliarvioitiin talvella 2006–2007.



Kuva 4. Lammin koekentän simuloitu vesitase 2004-2007; Mallille annettu sadanta ja laskettu ja mitattu potentiaalinen haihdunta sekä simuloitu toteutunut haihdunta kumulatiivisina arvoina



Kuva 5. Lammin koekentän simuloitu pohjaveden pinnan korkeus, simuloitu kumulatiivinen salaojavalunta ja simuloitu lumen vesiarvo.

Simuloidut kosteudet olivat lähellä havaittuja, mutta syyskuussa 2006 maan simuloitu kosteus ei noussut yhtä nopeasti kuin mitattu kosteus.

Mallilla ei saatu simuloitua pintavaluntaa, jota kentällä todellisuudessa oli ainakin vuonna 2004. Salaojavalunnan ajoittuminen kevättalvelle ja selkeän valuntahuipun puuttuminen eivät vastanneet ennako-oletuksia kentän olosuhteista. Vastaavia valunnan ajoituksen ongelmia on havaittu sekä MAC-ROlla että muilla huuhtoutumismalleilla suomalaisia huuhtoutumiskenttätuloksia simuloitaessa. Ongelmat liittyivät prosessikuvauksien puutteeseen käsitellä talvisia oloja, eikä tätä ongelmaa voi siksi ratkaista parametrien kalibroinnilla. Pienistä puutteista huolimatta Lammin koekentän hydrologiasimulointia voi pitää onnistuneena. Mallin numeerisessa laskennassa syntyvä vesitaseen virhe oli pieni (0,0003 %).

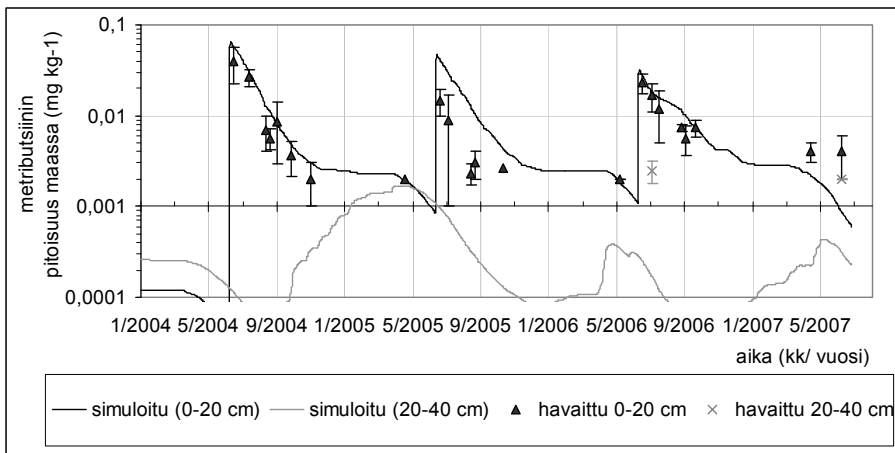
Köyliön koekentällä pohjaveden pinnan simuloitiin olevan noin kolmen metrin syvyydessä (3 – 3,4 m). Simuloitu haihdunta oli Köyliössä suurempi kuin Lammilla ja siksi vettä nousi maassa enemmän kuin Lammilla. Köyliön simuloitien vesitaseen tekninen virhe oli melko korkea 0,014 %, joten simuloituihin päästöihin on suhtauduttava varauksella.

Simuloitu pohjavedenpinta nousi Lopella syksyllä 2004 jankon alareunalle, mutta laski kesällä 2006 simuloitiprofiilin alareunalle 1,4 metriin. Salaojavaluntaa simuloitiin olevan syksyllä 2004 ja talvella 2005, sen jälkeen salaojien valuntamäärät olivat erittäin pieniä. Vesitaseen tekninen virhe oli 0,014 %

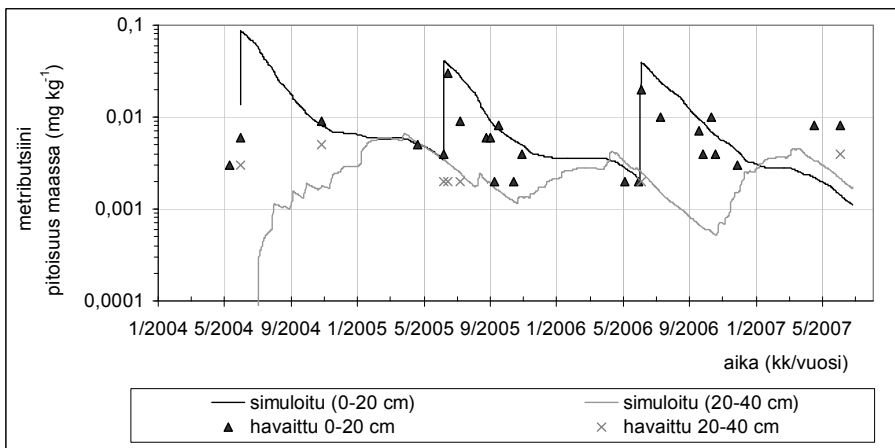
## **Metributsiinin simulointitulokset**

Lammin ja Köyliön kokeiden simuloidut ja havaitut metributsiinin pitoisuudet maan muokkauskerroksessa ja jankossa on esitetty kuvissa 7 ja 8. Vaikka käytössä oli kenttäkokeista määritetty hajoamiskerroin, simuloitujen ja havaittujen pitoisuuksien välinen selitysaste ( $r^2$ ) oli vain 0,78. Samaa hajoamiskerointia käytettiin myös Köyliön simuloinneissa (Kuva 8), joissa muokkauskerroksen simuloitujen ja havaittujen pitoisuuksien välinen selitysaste oli kuitenkin erittäin hyvä (0,96). Lammilla metributsiinia havaittiin jankosta määritysrajan ylittävä pitoisuus vain kahdesti. Köyliössä metributsiinia havaittiin jankkokerroksesta useammin. Myös simuloinneissa metributsiinin pitoisuudet jankossa olivat Köyliössä korkeampia kuin Lammilla.





Kuva 6. Metributsiinin simuloitut ja havaitut pitoisuudet Lammilla. Havaittujen pitoisuuksien kohdalla on esitetty myös mittausten keskipoikkeama.



Kuva 7. Metributsiinin havaitut ja simuloitut pitoisuudet Köyliössä.

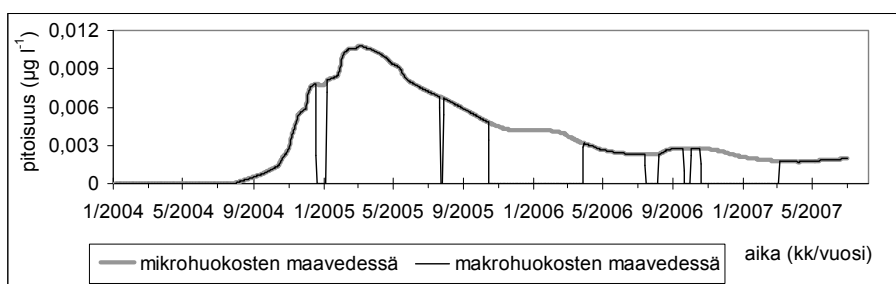
Päinvastoin kuin mitä jankon metributsiinipitoisuuksien perusteella olettaisi, metributsiinia simuloitiin huuhtoutuvan pohjaveteen Lammilla, mutta ei Köyliössä. Köyliössä simuloitut pitoisuudet metrin syvyydellä maassa eivät nousseet nolasta.

Lammilla metributsiinia huuhtoutui simulointijakson aikana pohjaveteen yhteensä  $11 \text{ mg ha}^{-1}$  ja salaojaveteen yhteensä  $9 \text{ mg ha}^{-1}$  eli yhteensä pellolta pois noin 0,007 % käyttömäärästä. Tämä on huomattavasti suurempi arvo kuin laskennassa syntynyt massataseen virhe (0,00006 %) ja huuhtoutumis-

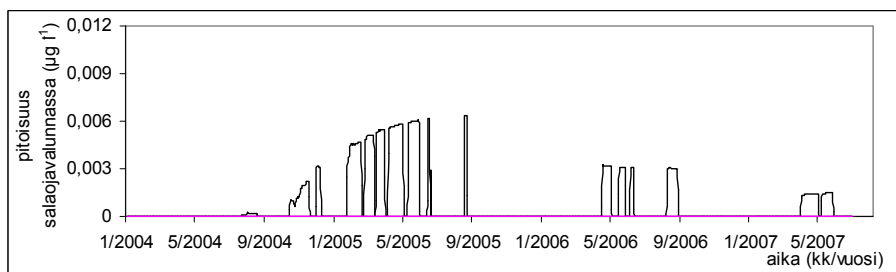
laskenta on ainakin teknisesti luotettava. Simuloitu pitoisuus metrin syvyydessä on esitetty kuvassa 8 ja salaojavalunnassa kuvassa 9.

EU:n rekisteröinnissä käytetyissä FOCUS-Jokioinen PELMO 3.3.2 – pohjavesiskenaariossa saatiin huuhtoutumisriskiä kuvaavaksi metributsiinin pitoisuudeksi yhden metrin syvyydessä  $<0,001 \mu\text{g l}^{-1}$  (EU 2004). Tässä koeksessa simuloitu pitoisuus yhden metrin syvyydessä oli suurempi (Kuva 8), mutta alitti silti pohjaveden raja-arvon ( $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

Lopella metributsiinia huuhtoutui mitättömän pieniä määriä salaojiin (suurin simuloitu pitoisuus  $< 10^{-16} \text{g l}^{-1}$ ) ja vielä vähemmän salaojien ohi pohjaveteen.



Kuva 8. Metributsiinin simuloitu pitoisuus Lammin koekentän maavedessä yhden metrin syvyydessä.



Kuva 9. Metributsiinin simuloitu pitoisuus Lammin koekentän salaojissa.

## Linuronin simulointitulokset

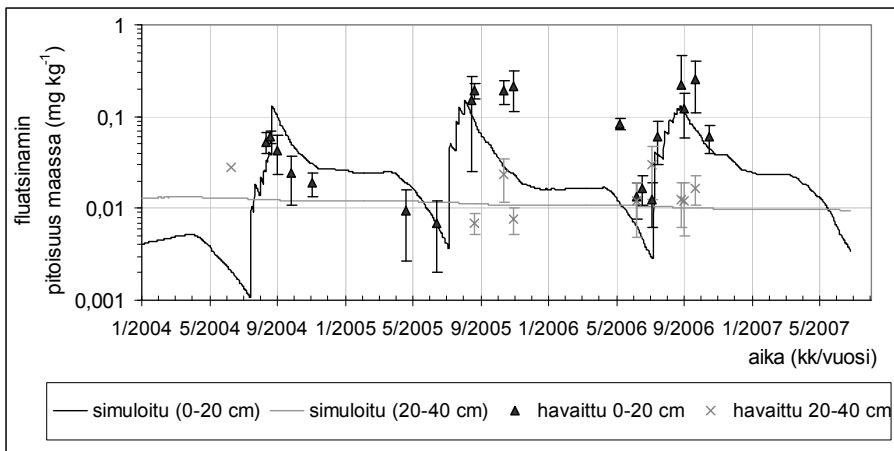
Lammilla linuronin simuloitujen pitoisuuksien muokkauskerroksessa vastasivat hyvin vuonna 2004 havaittuja arvoja, mutta seuraavina vuosina simuloitujen pitoisuuksien yliarvioitua. Havaittujen ja simuloitujen pitoisuuksien välinen selitysaste oli vain 0,28. Metrin syvyydellä maavedessä linuronia ei simuloitu olevan lainkaan ja salaojaveteen linuronia simuloitiin joutuvan yhteensä koko simuloinnin keston aikana  $< 2 \text{ E-23 g ha}^{-1}$ . Tämä arvo on huomattavasti pienempi kuin numeerisessa laskennassa syntynyt massataseen virhe (0,0007% käsittelymäärästä). Simulointituloksena voidaankin pitää, että linuronia ei huuhtoutunut merkittäviä määriä Lammin koekentältä pohjaveteen eikä vesiin.

Köyliössä tai Lopella linuronia ei huuhtoutunut lainkaan, eikä sitä ollut myöskään maavedessä metrin syvyydellä.

## Fluatsinamin simulointitulokset

Fluatsinamin simuloinneissa MACRO-mallin numeerisessa laskennassa syntyneet massataseen virheet olivat korkeita (Lammilla 0,3 %, Köyliössä 1,5 % käsittelymäärästä), joten simulointituloksiin on suhtauduttava varauksella.

Maaperän simuloitujen ja havaittujen pitoisuuksien vastasivat kohtuullisesti toisiaan Lammilla (Kuva 10). Köyliössä selitysaste pintamaan simuloituille ja havaituille arvoille oli 0,59, muokkauskerroksessa 0,45 ja jankossa 0,08.



Kuva 10. Fluatsinamin simuloitujen ja havaittujen pitoisuuksien muokkauskerroksessa ja jankossa Lammilla.

Maaveden simuloitu fluatsinamipitoisuus Lammilla oli noin  $2 \cdot 10^{-24} \text{ g l}^{-1}$  ja Köyliössä maksimissaan kertaluokkaa suurempi ( $10^{-23} \text{ g l}^{-1}$ ). Lammilla maaprofiilin alapuolelle simuloitiin huuhtoutuvan fluatsinamia kolmen vuoden aikana  $<1,5 \cdot 10^{-18} \text{ g ha}^{-1}$  ja salaojiin  $6 \cdot 10^{-21} \text{ g ha}^{-1}$ . Köyliössä pohjaveeseen simuloitiin kulkeutuvan kymmenen attogramma hehtaarilta (attogramma on gramman triljoonasosa).

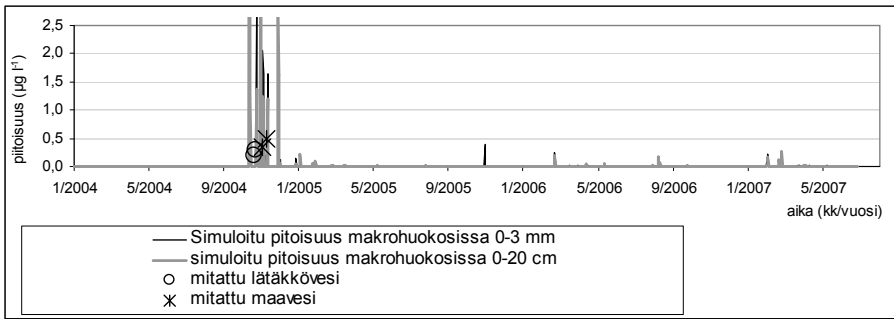
Nämä erittäin pienet arvot ovat käytännössä mitättömiä ja ne ovat huomattavasti pienempiä kuin laskettu massataseen virhe. Tuloksena voidaan pitää, että Lammin kentältä ei simuloitu fluatsinamin kulkeutumista pois pellolta.

## **Simuloitujen pitoisuuksien vertailu vesinäytteiden pitoisuuksiin**

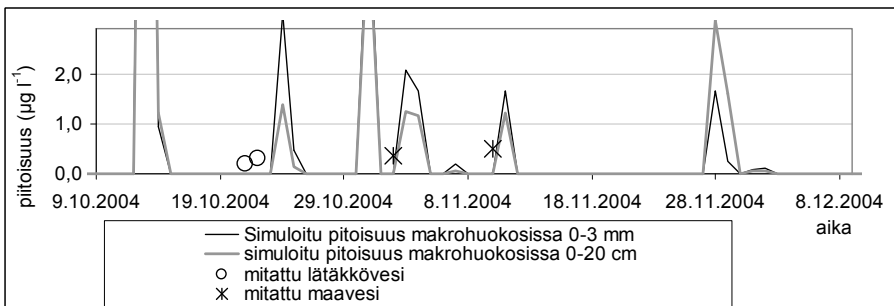
Simuloituja maan makrohuokosten torjunta-ainepitoisuuksia voi verrata kentältä otettujen suodatettujen vesinäytteiden torjunta-ainepitoisuuksiin. Simuloitujen makrohuokosten torjunta-ainepitoisuuksien oletettiin vastaavan samalta syvyyksiltä otettujen maavesinäytteiden torjunta-ainepitoisuuksia. Simuloitujen pintakerroksen (0-3 mm) makrohuokosten torjunta-ainepitoisuuksien oletettiin ainakin karkeasti korreloivan havaittujen lätkkövesien torjunta-ainepitoisuuksien kanssa.

Metributsiinipitoisuudet maan pinnan makrohuokosissa olivat suurimmillaan lokakuussa 2004 (Kuva 11). Maan pintakerroksen (0-3 mm) makrohuokosten metributsiinipitoisuudet olivat suurempia kuin havaitut lätkkövesien pitoisuudet. Tämä on mielekäs tulos, sillä lätkköissä pitoisuus laimeene suurempaan vesimäärään. Havaitut ja simuloidut maaveden metributsiinipitoisuudet asettuivat melko lähelle toisiaan (Kuva 12). Simulointitulosten perusteella näyttäisi siltä, että suurimmat pitoisuudet olivat lokakuun puolivälissä ennen ensimmäistä näytteenottoa (maksimi 13.10.2004:  $19 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Pintakerroksen makrohuokosten metributsiinipitoisuus nousi syksyllä 2004 kuudesti yli  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  – muina vuosina pitoisuus ei noussut kertaakaan edes puoleen siitä.

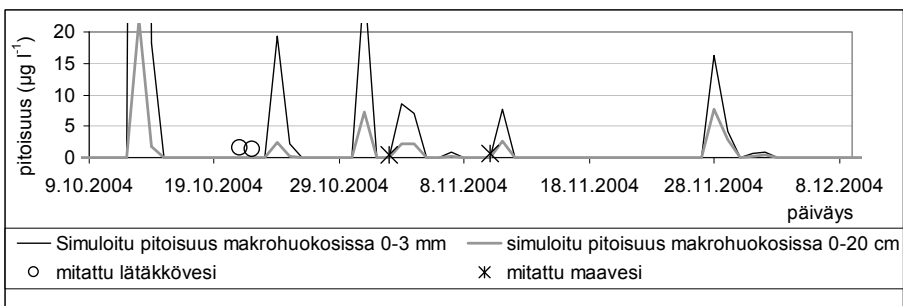
Linuroinin pitoisuuspiikit (Kuva 13) maaveden makrohuokosvedessä ajoituivat samoin kuin metributsiinipitoisuudet. Pitoisuudet olivat kuitenkin viisinkertaisia metributsiinipitoisuuksiin verrattuna ja huippupitoisuus  $>100 \mu\text{g l}^{-1}$ .



Kuva 11. Lammin vesinäytteistä havaitut metributsiin pitoisuudet ja simuloit metributsiinipitoisuudet makrohuokosvesissä.



Kuva 12. Yksityiskohta edellisestä kuvasta, metributsiin havaitut (lätkkövesi ja maavesi) ja simuloit (makrohuokosvesi) pitoisuudet Lammilla syksyllä 2004.



Kuva 13. Linuronin simuloit pitoisuudet makrohuokosissa ja Lammin vesinäytteiden havaitut pitoisuudet syksyllä 2004.

## Simulointien arviointia

Tulokset ovat alustavista simuloinneista. Koepaikoista Lammin simulointitulokset ovat luotettavimmat, sillä sieltä oli käytettävissä eniten mittauksia ja muita havaintoja. Lammin koepaikalta simuloitiin suurimmat huuhtoumat. Simulointien mukaan metributsiinia kulkeutui salaojiin ja harvan salaojituksen ohi pohjaveteen. Läpäisevästä maaperästä huolimatta Köyliössä ei simulointien mukaan kulkeutunut muilla koepaikoilla helpoiten huuhtoutuvaa metributsiinia lainkaan. Tätä selittää, että simuloitujen haihdunnan arvot olivat Köyliössä suuremmat kuin muilla koepaikoilla ja kesäaikaan vettä nousi profiilissa ylöspäin eikä suotanutun alapäin. Metributsiinin levitykset olivat alkukesästä ja se ehti käytännössä hajota ennen kuin veden liike maaprofiilissa muuttui pääasiallisesti alapäin suuntautuvaksi. Köyliön simuloinnit tulisi kuitenkin vielä uusien käyttäen Köyliön koekentän läheisyydessä mitattua sääaineistoa. Lisäksi Köyliössä, jossa pohjaveden simuloitiin olevan noin kolmen metrin syvyydessä, simulointiaikaa voisi hypoteettisesti jatkaa ja katsoa pitkäaikaisen altistuksen mahdollisesti aiheuttamaa huuhtoumaa. Metributsiinia tai muita torjunta-aineita ei havaittu kentän lähistöltä otetusta kairavedestä, vaikka ympäröivillä pelloilla on käytetty vuosia erilaisia torjunta-aineita.

Lopen simuloinneissa saatiin teknisesti huuhtoutumista kuvaavia lukuja, mutta arvot olivat niin pieniä, että laskennassa syntyneet massataseen virheet ylittivät huuhtoutumismäärät. Simulointien mukaan mahdolliset päästöt olivat salaojaveteen eivätkä pohjaveteen. Lopen simulointitulosten luotettavuutta voisi parantaa, jos kentän salaojitus tunnettaisiin paremmin.

Simuloitujen torjunta-aineiden pitoisuudet maassa vastasivat vain kohtuullisesti havaittuja arvoja, vaikka käytettävissä oli poikkeuksellisen kattava mittausaineisto. Eroja havaittujen ja mitattujen arvojen välille selittävät mallin puutteet: simuloinneista puuttunut maan sekoittuminen muokkausten yhteydessä ja yksinkertainen hajoamiskinetiikkakuvaus. Toisaalta kenttäkokeissa on aina runsaasti tekijöitä, joiden selittäminen on vaikeaa. Suuri epävarmuustekijä oli maahan päätyneen torjunta-aineen todellinen määrä (taulukossa 4 vertailtu optimoituja arvoja ja suunniteltuja arvoja herbisidien kohdalla, fluatsinamin kohdalla ei havaittujen jäämien perusteella voitu tehdä minkäänlaisia arviointeja). Näistä epävarmuuksista huolimatta simuloituja pitoisuuksia maassa voi pitää hyvänä lähtökohtana huuhtoutumissimuloinneille.

Aineista metributsiinin simuloinnit olivat luotettavimmat, sillä sille oli käytetty kenttämaahan määrättyä sitoutumiskerrointa. Linuronille ja fluatsinamille valitut sitoutumiskertoimet olivat luultavasti todellisuutta pienempiä ja näin ollen simuloitu huuhtoutuminen luultavasti todellista suurempaa. Silti ne eivät huuhtoutuneet simuloinneissa. Fluatsinamin simuloinnit olivat epäluotettavimmat sillä sitoutumiskertoimien lisäksi epävarmuutta simuloin-

teihin toivat hajoamiskertoimien suuri hajonta ja levityksestä maahan päätyneen torjunta-aineen määrä.

Käytetyllä mallilla ei voitu simuloida pintavaluntaa eikä kiintoaineksen mukana kulkeutuvaa torjunta-ainemäärää. Simuloidut linuronin pitoisuudet maan pintakerroksen (0-3 mm) makrohuokosissa syksyllä 2004 olivat korkeita (Kuva 13). Vaikuttaisi todennäköiseltä että syksyllä 2004 Lammin koekentältä on kulkeutunut linuronia pintavaluntana avo-ojiin. Tätä oletusta tukee myös se, että Ympäristöhallinnon pintavesien torjunta-ainekartoituksessa ja seurannassa linuronia havaittiin melko yleisesti purovesistä. Fluatsinami kulkeutuu vahvasti sitoutuvanana aineena todennäköisesti eroosioainekseen kiinnittyneenä. Linuronin ja fluatsinamin kokonaishuuhtoutumisen arvioimiseksi kenttäkokeet tulisi simuloida sellaisella mallilla, joka huomioi pintavalunnan ja eroosion.

## Yhteenveto

Kenttäkokeisiin sovitettuja hajoamiskertoimia tarvittiin huuhtoutumismallille lähtötiedoksi ja riskinarviointiin (tämän julkaisun seitsemäs artikkeli). Tulosten mukaan metributsiini hajosi nopeammin kuin linuroni ja fluatsinami näistä aineista hitaiten.

Simulointitulosten mukaan metributsiinia huuhtoutui Lammin koekentällä sekä salaojiin että pohjaveteen. Simuloitu metributsiinin pitoisuus maavedessä yhden metrin syvyydellä oli korkeampi kuin EU:n FOCUS-Jokioinen skenaariossa, mutta se ei kuitenkaan ylittänyt EU:n pohjaveden raja-arvoa. Lopella metributsiinia simuloitiin huuhtoutuvan mitättömän pieniä määriä ja Köyliössä sen simuloitu pitoisuus maavedessä yhden metrin syvyydessä oli nolla.

Linuronia tai fluatsinamia ei simuloitu huuhtoutuvan koekentältä salaojiin eikä pohjaveteen. Simulointituloksissa saatiin tosin teknisesti ottaen lukuarvot linuron kulkeutumiselle salaojiin ja fluatsinamin huuhtoutumiselle pohjaveteen, mutta määrät olivat maksimissaankin gramman triljoonasosia hehtaarilta koko kolmivuotisen simuloinnin aikana ja toisaalta mallin laskemat masataseen virheet huomattavasti näitä suurempia.

Simulointitulokset ovat vasta alustavia. Maan muokkauksen vaikutukset simulointituloksiin pitää selvittää. Aineisto kannattaisi mallintaa myös sellaisella mallilla, joka huomioi pintavalunnan ja eroosion. Tämän projektin kekeellisessä osassa saatua aineistoa voidaan myöhemmin käyttää hyväksi myös mallien kehittämisessä Suomen oloihin paremmin sopivaksi.

## Kirjallisuus

- Boesten, J., Aden, K., Beigel, C., Beulke, S., Dust, M., Dyson, J., Fonsgaard, I., Jones, R., Karlsson, S., van der Linden, A., Richter, O., Magrans, J. & Soulas, G. 2006. Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. The final report of the work group on degradation kinetics of FOCUS. SANCO/10058/2005, version 2.0, June 2006. 434 s. Saatavissa internetistä: <http://viso.ei.jrc.it/focus/dk/>
- Boesten, J., Businelli, M., Delmas, A., Gottesbüren, B., Hanze, K., Jarvis, T., Jones, R., Klein, M., van der Linde, T., Rekolainen, S., Ressler, H., Roquero, C., Maier, W.-M., Styczen, M., Thorsen, M., Travis, K. & Vanclooster, M. 2000. FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances. SANCO/321/2000, revision 2, November 2000. 122 s. Saatavissa internetistä: [http://viso.ei.jrc.it/focus/gw/docs/FOCUS\\_GW\\_Report\\_Main.pdf](http://viso.ei.jrc.it/focus/gw/docs/FOCUS_GW_Report_Main.pdf)
- Dubus, I. & Brown, C. 2002. Sensitivity and first-step uncertainty analyses for the preferential flow model MACRO. *Journal of Environmental Quality* 31: 227–240.
- EU 2004. Metribuzin, Draft assessment report. Volume 1, Report and proposed decision. Rapporteur Member State: Germany. Appendix III: List of Endpoints. 16941/EP/CO/BLV/04. August 17th, 2004. Limited Commission Working Document.
- European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General 2002. Review report for the active substance linuron. Appendix II, End points and related information. SANCO 7595/VI/97 - revision 8. joulukuu 2002. Limited Commission Working Document. Saatavissa Internetistä: [http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-30\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-30_en.pdf), 38 s.
- Federal Office for Food Safety, Austria 2005. Monograph prepared in the context of inclusion of following active substances in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC: Fluazinam. Volume 1, Report and proposed decision. Appendix III: List of endpoints. Luonnos joulukuu 2005. Limited Commission Working Document.
- Krüger, J. 1998. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990–1996. *The Science of the Total Environment* 216: 227–251.
- Laitinen, P. 2000. Torjunta-aineiden kulkeutuminen. Teoksessa: Laitinen, P. (toim.). Torjunta-aineet peltomaassa, Huuhtoutumiskenttätutkimukset 1993–1998. Jokioinen: Maatalouden tutkimuskeskus, Kasvinsuojelu. s. 24–45. ISBN 951-729-592-8.



- Larsbo, M. & Jarvis, N. 2003. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description. Emergo 2003: 6. Swedish University of Agricultural Sciences. 49 s. ISSN 1651-7210, ISBN 91-576-6592-3. Upsala, Ruotsi. Saatavissa internetistä: <http://www-mv.slu.se/webfiles/bgf/MACRO/Macro50/Technical%20report%20macro%205.pdf>
- Malone, R.W., Shipitalo, M.J., Douglass, L.W., Owens, L.B., Nelsen, T.C., Warner, R.C. & Byers, M.E. 2000. Assessing herbicide movement using soil samples versus percolate samples. Transactions of the ASAE 43: 343–348.
- Scorza Júnior, R.P., Jarvis, N., Boesten, J., van der Zee, S. & Roulier, S. 2007. Testing MACRO (version 5.1) for pesticide leaching in a Dutch clay soil. Pest Management Science 63: 1011–1025.
- Siimes, K. & Kämäri, J. 2003. A review of available pesticide leaching models: Selection of models for simulation of herbicide fate in Finnish sugar beet cultivation. Boreal Environmental Research 8: 31–51.

# Torjunta-aineiden vaikutukset maaperän mikrobeihin ja niiden toimintaan

Maarit Niemi<sup>1)</sup>, Ilse Heiskanen<sup>2)</sup>, Jukka Ahtiainen<sup>3)</sup>, Tarja Laatikainen<sup>4)</sup>,  
Anne Rahkonen<sup>5)</sup> ja Pentti Ruuttunen<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Suomen ympäristökeskus, Luonnonmonimuotoisuuden tutkimusohjelma, PL 140, 00251 Helsinki, etunimi.sukunimi@ymparisto.fi

<sup>2)</sup> Suomen ympäristökeskus, Haitallisten aineiden ja riskien tutkimusohjelma, PL 140, 00251 Helsinki, etunimi.sukunimi@ymparisto.fi

<sup>3)</sup> Suomen ympäristökeskus, Kemikaaliyksikkö, Kemikaaliarviointi, PL 140, 00251 Helsinki, etunimi.sukunimi@ymparisto.fi

<sup>4)</sup> Kuopion yliopisto, Ympäristötieteen laitos, Snellmania Yliopistonranta 1 E, 70210 Kuopio, etunimi.sukunimi@uku.fi

<sup>5)</sup> Perunantutkimuslaitos (PETLA), Ruusuontie 156, 16900 Lammi, etunimi.sukunimi@petla.fi

<sup>6)</sup> MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus), Kasvintuotannon tutkimus, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@mtt.fi

## Tiivistelmä

Perunan viljelyssä käytetään yleisesti rikkakasvien ja perunaruton torjunta-aineita. Perunan viljely ja torjunta-aineiden käyttö perättäisinä vuosina samassa maassa vaikuttaa maaperän mikrobeihin ja niiden toimintaan. Tässä tutkimuksessa selvitettiin torjunta-aineiden vaikutuksia mikrobeihin myrkyllisyydestillä, astiakokeilla ja kenttäkokeessa Lammilla. Tutkittavat torjunta-aineet olivat metributsiini ja linuroni sekä fluatsinami.

Metributsiini oli valobakteeritestin mukaan vähiten myrkyllinen, linuroni sitä myrkyllisempi ja fluatsinami erittäin myrkyllinen. Fluatsinami oli myrkyllinen myös astiakokeissa ja kenttäkokeissa. Kaikkia torjunta-aineita löydettiin keväällä perunamaasta edellisen kesän jäljiltä. Fluatsinami myös säilyi maassa biosaatavana.

Mikrobien aktiivinen biomassa ATP-pitoisuutena mitattuna puolestaan väheni kasvittomassa torjunta-aineilla käsitellyssä maassa. Tämä voi johtua mittauksessa käytetyn entsyymin estymisestä, sillä perunaa kasvavissa astiakokeissa vaikutusta ei havaittu. Myöskään sienten biomassa ergosterolin pitoisuutena mitattuna ei muuttunut huomattavasti torjunta-ainekäsittelyissä.

Ammoniumin mikrobiologin hapettuminen eli nitrifikaatio heikkeni metributsiinin vaikutuksesta perunaa kasvavissa astiakokeissa, muttei kenttäkokeessa. Torjunta-aineet vaikuttivat kymmenen tutkitun entsyymin aktiivisuuden eri tavoin kasvittomassa maassa ja perunaa kasvavissa astioissa. Kasvittomassa maassa etenkin rikkakasvien torjunta-aineet lisäsivät monien entsyymien aktiivisuutta, mutta perunaa kasvavissa astioissa kävi päinvastoin. Tämän katsottiin johtuvan kasvittomassa maassa siitä, että rikkakasvit ja

niiden juurten aiheuttama mikrobien stimulaatio puuttui. Fluatsinami vaikutti entsyymiaktiivisuuksiin vähemmän kuin metributsiini ja linuroni.

Torjunta-aineet vaikuttivat maaperän mikrobeihin vähän ja usein ohimenevästi. Mikrobirakenteessa saattoi kuitenkin tapahtua muutoksia. Niinpä näiden torjunta-aineiden, ja erityisesti fluatsinamin, vaikutuksia mikrobien, etenkin sienten, lajistoon tulee tutkia lisää.

---

*Avainsanat: torjunta-aineet, perunanviljely, maamikrobiologia, mikroorganismit, valobakteerittestit, ATP, nitrifikaatio, entsyymitaktiivisuus, metributsiini, linuroni, fluatsinami*

---

# Impacts of pesticides on soil microorganisms and their activities

Maarit Niemi<sup>1)</sup>, Ilse Heiskanen<sup>2)</sup>, Jukka Ahtiainen<sup>3)</sup>, Tarja Laatikainen<sup>4)</sup>,  
Anne Rahkonen<sup>5)</sup> and Pentti Ruuttunen<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> The Finnish Environment Institute, Research Programme for Biodiversity, P.O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland, [firstname.lastname@ymparisto.fi](mailto:firstname.lastname@ymparisto.fi)

<sup>2)</sup> The Finnish Environment Institute, Research Programme for Contamination and Risks, P. O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland, [firstname.lastname@ymparisto.fi](mailto:firstname.lastname@ymparisto.fi)

<sup>3)</sup> The Finnish Environment Institute, Chemicals Division, Chemical Assessment, P. O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland, [firstname.lastname@ymparisto.fi](mailto:firstname.lastname@ymparisto.fi)

<sup>4)</sup> University of Kuopio, Department of Environmental Science, Snellmania Yliopistonranta 1 E, FI-70210 Kuopio, Finland, [firstname.lastname@uku.fi](mailto:firstname.lastname@uku.fi)

<sup>5)</sup> Perunantutkimuslaitos (PETLA), Ruusuontie 156, FI-16900 Lammi, Finland, [firstname.lastname@petla.fi](mailto:firstname.lastname@petla.fi)

<sup>6)</sup> MTT Agrifood Research Finland, Plant Production Research, FI-31600 Jokioinen, Finland, [firstname.lastname@mtt.fi](mailto:firstname.lastname@mtt.fi)

## Abstract

In the cultivation of potatoes, weed control and the control of potato late blight caused by *Phytophthora infestans* are usually carried out by the application of herbicides and fungicides. In the present study, the impacts of the herbicides metribuzin and linuron and the fungicide fluazinam on soil microbiota were investigated in microcosms, in mesocosms and in the field.

The luminescent bacteria toxicity test revealed a strong inhibition by fluazinam. In microcosms the herbicides increased several enzyme activities but metribuzin temporarily appeared to decrease the ATP content and inhibited luminescence in the bacterial test. Fluazinam was highly toxic in microcosms and appeared to decrease the ATP content. Decreased activities of some of the ten measured enzymes were observed first in the surface soil and at harvesting also deeper in the soil in the mesocosm with combined use of pesticides. In the mesocosm experiment with separate use of pesticides, less impacts were observed. In the field experiment the pesticides decreased some enzyme activities. Herbicides decreased weed rhizosphere, and the decreases in some enzyme activities were interpreted to be due to the lack of the stimulating impact of weed roots. A strong inhibition in the soil toxicity test and continuing bioavailability of fluazinam were detected throughout the experiments even after winter in the field. Further studies on its impacts on soil microbial diversity, especially fungal species composition are needed.

---

*Key words: pesticides, microbial effects, soil enzyme activities, luminescent bacteria test, ATP, ergosterol, nitrification, metribuzin, linuron, fluazinam, potato*

---

## Johdanto

Mikrobivaikutusten arviointi kuuluu olennaisena osana torjunta-aineiden riskinarviointiin. Sillä pyritään turvaamaan lähinnä mikrobien riittävä toiminta maan ravinnepölyssä. Sen tarkoituksena ei ole arvioida viljelymaan mikrobipopulaation rakenteellisia muutoksia, joita aiheuttavat ymmärrettävästi myös muut viljelytoiminnot. Vaikutuksia pyritään arvioimaan lähinnä laboratoriotesteillä OECD:n testiohjeiden mukaan, jotka mittaavat kemikaalien vaikutuksia maan kokonaismikrobipopulaation aikaansaamaan tyypin (OECD TG 216) ja hiilen (OECD TG 217) kiertoon (OECD 2000b).

Torjunta-aineiden mikrobivaikutukset arvioidaan laboratoriotesteissä käyttäen maata, joka sallii aineiden suuren biosaatavuuden. Tällaisessa esim. OECD:n toksisuustesteissä käytetyssä keinomaassa (70 % hiekkaa ja vain 0,5 -1,5 % orgaanista hiiltä) kemikaalin adsorption katsotaan olevan minimissään ja sen biosaatavuuden maksimissaan ja tällöin sen edustaessa "pahinta tapausta" siitä saatavia tuloksia ekstrapoloidaan muihin maihin (OECD 2000b). Kuitenkin kenttäkokeissa ja tämän tutkimuksen astiakokeissa käytetyllä maalla on aina vaikutuksia aineiden biosaatavuuteen. Aineen biosaatavuutta koemaassa voidaan arvioida testaamalla maanäytteen myrkyllisyyttä esim. valobakteerin suorakontaktisovelluksella (Ahtiainen ym. 2003).

Muita maan mikrobien biomassaa ja aktiivisuutta mittaavia menetelmiä niin astiakokeissa kuin kenttäkokeissakin ovat esim. aktiivisen biomassan arviointi maanäytteen ATP pitoisuuden avulla sekä maanäytteen kyky tuottaa tietystä ajassa tietty määrä hiilidioksidia (maahengitys) (Ahtiainen 2002).

Torjunta-aineiden vaikutuksia maan mikrobeihin selvitettiin myös määrittämällä bakteeriaktiivisuutta nitrifikaatiomenetelmällä sekä maan sienimäärää ilmentävää ergosterolipitoisuutta. Nitrifikaatio on keskeinen, mikrobien aktiivisuutta ja siten maan hedelmällisyyttä kuvaava tyypin kiertoon liittyvä reaktio. Nitrifikaatio on herkkä erilaisille kemikaaleille ja on siten yleisesti käytetty standardimenetelmänä kemikaalien ympäristövaikutusten (side-effects) osoittamiseksi (OECD Guideline 2000a). Aiemmissä tutkimuksissamme (Junnila ym. 1993, Laitinen 1989) metributsiinin todettiin aiheuttavan muutoksia nitrifikaatioon muuttamalla sen luonnollista rytmiä. Nitrifikaation merkitys on suurin alkukesästä kasvien tyypin saannin turvaamiseksi.

Ergosteroli on spesifinen sienten soluseinän rakenneosana, joka hajoaa sienisolun kuollessa (Weete 1973, Deacon 1997). Ergosterolianalyysi mittaa siten nimenomaan elävien sienten määrää (Seitz ym. 1979). Ergosterolimäärittäystä on käytetty indikoimaan mm. ympäristömuutosten vaikutuksia metsämaan sienipopulaatioihin (Fritze & Bååth 1993, Klamer ym. 2002, Markkola ym. 1995) sekä torjunta-aineiden vaikutuksia männynntaimien mykorrhizojen muodostumiseen taimitarhaolosuhteissa (Laatikainen ym. 2000). Puhdasvil-

jelmäkokeissa on erityisesti fungisidien, mutta jossain määrin myös herbisidien, todettu estävän mykoritsasienten kasvua (Laatikainen & Heinonen-Tanski 2002). Varsinkin systeemiset fungisidit (sieniä estävät), nk. sterolin biosynteesin inhibiittorit, estävät sienisoluiissa ergosterolin synteesin ja ovat siten toksisia sienille estäen niiden kasvun (Buchenauner 1995). Suomalaisissa happamissa maissa sienillä on suurempi merkitys ravinteiden kierrossa kuin keskieuropalaisissa kalkkipuskuroiduissa maissa, joten torjunta-aineilla voi olla siten laajempaakin vaikutusta ravinteiden kiertoon. Tässä tutkimuksessa selvitettiin ergosterolianalyysin soveltuvuutta peltomaan torjunta-ainekuormituksen indikaattoriksi.

Maan entsyymiaktiivisuuksien profiili luonnehtii mikrobien toiminnallista rakennetta maassa. Yksittäisten entsyymien aktiivisuudet ilmentävät orgaanisten makromolekyylien hajotuksen ja hiilen vapautumisen potentiaalia. Arylsulfataasi on keskeinen rikin vapautumisessa orgaanisista molekyyleistä. Fosfomonoesteraasi (PME) ja fosfodiesteriäsi (PDE) irrottavat fosforia orgaanisista molekyyleistä. Valkuaisaineista tyypeä mineralisoivat mm. alaniini- ja leusiiniaminopeptidaasit (AP). Kitinaasi (N-asetyyli- $\beta$ -D-glukosaminiidi) hajottaa kitiiniä. Ksylosidaasi osallistuu puussa esiintyvän hemiselluloosan ja ruohorartisissa kasveissa runsaan ksyloaanin hajotukseen ja sellobiohydraasi ja  $\beta$ -glukosidaasi selluloosan pilkkomiseen. Tärkkelystä ja glykogeeniä hajottaa  $\alpha$ -glukosidaasi. Viljelytoimenpiteiden on todettu vaikuttavan maaperän entsyymiaktiivisuuksiin (Vepsäläinen ym. 2001, 2004 ja 2005).

Tässä tutkimuksessa selvitettiin torjunta-aineiden vaikutuksia mikrobeihin ensin myrkyllisyydestillä liuoksessa ja kasvittomassa maassa ja sitten perunaa kasvavissa astioissa sekä lisäämällä kukin torjunta-aine erikseen että samoihin astioihin sekä lopuksi kenttäkokeessa.

## **Aineisto ja menetelmät**

### **Koejärjestelyt**

#### **Toksisuustesti**

Torjunta-aineiden myrkyllisyyden taso arvioitiin aluksi vesiliuoksina standardisoidulla valobakteeritestillä (ISO 11348, 1998). Torjunta-aineiden aiheuttamaa myrkyllisyyttä astiakokeiden ja kenttäkokeen aikana arvioitiin mitaamalla maanäytteiden myrkyllisyyttä valobakteerin suorakontaktisovelluksella (Ahtiainen ym. 2003).

## Astiakokeet ilman kasvia

Torjunta-aineiden mikrobivaikutuksia arvioitiin myös astioissa, joissa oli 50 g homogenisoitua maata (Taulukko 1) 120 ml:n lasipulloissa viljelyä vastaa-  
vin torjunta-aineiden pitoisuuksin sekä kymmenkertaisina pitoisuuksina mu-  
kaan lukien verrokipullot ilman torjunta-aineita. Maata näissä astioissa altis-  
tettiin perunaa kasvavien astiakokeiden tapaan vuonna 2004 kasvihuoneessa  
ja 2005 laboratoriossa lämpötilassa 20 °C. Jälkimmäisessä kokeessa maan  
kosteus pyrittiin pitämään vakiona (50 % WHC). Maahengitys, maan ATP  
pitoisuus ja myrkyllisyys mitattiin 1 ja 4 viikon altistuksen jälkeen.

## Perunaa kasvavat astiakokeet

Kokeessa seurattiin perunaa kasvavissa astioissa (18 l maata ja 2 peru-  
naa/astia) kolmena rinnakkaisena torjunta-aineiden metributsiini, linuroni ja  
fluatsinami (normaalipitoisuutena) vaikutuksia tutkimalla jokaisen torjunta-  
aineen vaikutuksia erikseen. Luomutuotannossa ollutta maata (Taulukko 1)  
sekoitettiin sementtimyllyssä 5 minuuttia ennen muovilaatikoihin jakamista.  
Perunaa kasvavat astiat sijoitettiin ulos rakennuksen länsipuolelle läpinäky-  
västä muovista rakennetun katoksen alle. Kastelu tehtiin siten, että kasvit  
eivät kärsineet kuivuudesta, mutta vesi ei valunut ulos astioiden pohjalta.  
Torjunta-aineet sumutettiin suoraan maan pinnalle: 20.6.2005 herbisidit Sen-  
kor (metributsiini) ja Afalon-neste (linuroni) ja 7.7. – 7.8.2005 fungisidi Shir-

Taulukko 1. Mikrobivaikutuskokeissa käytettyjen maiden ominaisuudet.

Maan ominaisuudet	Astiakokeet		Kenttäkoe				
	torjunta-aineet		2004	verrokki 2006 <sup>b)</sup>		käsitelty 2006 <sup>b)</sup>	
	erikseen perunaa kasvaviin astioihin	erikseen perunaa kasvaviin astioihin		0-5 cm	5-20 cm	0-5 cm	5-20 cm
pH <sub>H2O</sub>	5,3	6,0	0-20 cm	0-5 cm	5-20 cm	0-5 cm	5-20 cm
pH <sub>KCl</sub>	4,7	4,7		5,9	5,9	5,7	5,9
hehkutushäviö	6,9 to 7,1 <sup>a)</sup>	5,6		7,1	7,1	6,4	6,5
orgaaninen C	4,4	3,7	3,4 <sup>c)</sup>				
humus	7,5	6,4	8,0				
savi	8,5	4,1	2,8				
siltti	56	46	31				
hiekkä	35	50	66				
sora	0,1	0,4	0,1				

<sup>a)</sup> korkeampi 18.6. ja alempi sadonkorjuun aikaan

<sup>b)</sup> kolmen havaintokerran keskiarvot

<sup>c)</sup> käsitellyssä 3,3 ± 0,3 ja 3,4 ± 0,1 verrokkimaassa

lan (fluatsinami), jota lisättiin yhteensä 5 kertaa. Näytteet otettiin 5 kairallisen kokoomanäytteinä erikseen 5 cm pintakerros ja 5-17 cm (astian pohjaan asti) kerros. Näytteet otettiin 7 d, 28 d ja 78 d (sadonkorjuu) herbisidiruiskutuksen jälkeen. Fungisidiruiskutuksia tehtiin viisi ja näytteet entsyymimäärittäisiin otettiin 60 d ensimmäisestä ja 19 d viimeisestä fungisidiruiskutuksesta.

Näytteistä mitattiin entsyymiaktiivisuudet tuoreesta näytteestä ZymProfiler®-testisarjalla näytteenottoa seuraavana päivänä (Syke) ja ergosteroli sekä kokeen alusta ja lopusta nitrifikaatio pakastetuista (-20 °C) näytteistä (Kuopion yliopisto). ATP- ja valobakteeritestimääritykset tehtiin Sykessä pakastetuista näytteistä. Torjunta-aineet mitattiin samoista näytteistä ja ajan-kohtina kuin entsyymimääritykset (Jyväskylän yliopisto).

Toisessa kokeessa selvitettiin kaikkien torjunta-ainekäsittelyjen vaikutusta yhdessä lisäämällä torjunta-aineet samoihin perunaa kasvaviin astioihin. Koe toteutettiin Helsingin yliopiston Viikin kampuksen kasvihuoneessa, jossa perunoita kasvatettiin kasvukautta vastaava aika säätäen kasvuolosuhteet (päivä +20 °C, yö +16 °C, tuuletus päivällä +21 °C ja yöllä +17 °C, varjos-tusverho päivällä säteilyrajana 700 w/m<sup>2</sup>, kosteus 65 %, kastelu noin joka toinen päivä pintakasteluna siten, että vesi ei valunut läpi). Kuhunkin astiaan laitettiin sementtimyllyssä homogenoitua luomuperunan tuotannossa ollutta maata (Taulukko 1) 18 l ja 2 perunaa/astia 2.6.2004. Koe toteutettiin 3 ker-ranteena. Torjunta-aineet sumutettiin suoraan maan pinnalle: 16.6.2004 her-bisidit metributsiini ja linuroni ja 7.7. – 16.8.2004 fluatsinami, jota lisättiin yhteensä 5 kertaa noin 10 d välein. Näytteet otettiin erikseen 5 cm pintaker-roksesta ja syvemmmältä ja niistä tehtiin entsyymiaktiivisuus-, ergosteroli-, nitrifikaatio- ja torjunta-ainemittaukset, kuten on kuvattu ensimmäisen peru-naa kasvavan astiakokeen kohdalla. Näytteet otettiin juuri ennen herbisidi-lisäystä ja 1 d herbisidikäsittelyn jälkeen sekä 1 d, 7 d ja 29 d fungisidikäsit-telyn jälkeen.

## Lammin kenttäkoe

Maaperän mikrobeihin kohdistuvia toistetun torjunta-ainekäsittelyn vaikutuk-sia tutkittiin kenttäkokeessa Lammilla olleella perunapellolla, jossa oli vuo-sittain tehty torjunta-ainekäsittelyt (lohko A) (katso tämän julkaisun toiseen artikkeliin). Herbisidikäsittely tehtiin 12.6.2006 ja näytteet otettiin viikon kuluttua erikseen 5 cm pintamaasta ja 5-20 cm kerroksesta (jankon yläpuolel-ta). Samalle lohkolle levitettiin fungisidia 11.7.2006 ja näytteet otettiin uudel-leen viikon kuluttua tästä. Viimeiset näytteet otettiin 4.9.2006, jolloin kuu-dennesta fungisidikäsittelystä oli kulunut viikko. Lohko B oli luomuviljelyssä ollut verrokki, jolle torjunta-ainekäsittelyä ei tehty tutkimusvuonna ja jolle



niitä ei ole tehty kolmena aiempanakaan vuonna (katso tämän julkaisun toiseen artikkeliin)

Vähintään 20 kairallisesta koostuneet, kunkin kolmesta rinnakkaisesta ruudusta molemmista lohkoista kerätyt kokoomanäytteet homogenisoitiin seulomalla 4 mm seulan läpi. Kuhunkin mittaukseen tarvittava maamäärä punnittiin ja pakastettiin lämpötilassa -20 °C. Kuivapaino- ja hehikutushäviö mitattiin kaikista kylmiössä säilytetyistä näytteistä. Lisäksi ensimmäisen ja kolmannen näytteenoton yhteydessä mitattiin pHKCl ja kummankin lohkon yhdestä rinnakkaisesta molemmista kerroksista mitattiin lisäksi pHH<sub>2</sub>O. Kaikista näytteistä mitattiin entsyymiaktiivisuudet ZymProfilier®-testisarjalla. Valobakteerimyrkyllisyydestä tehtiin kaikista näytteistä. Seulotut ja pakastetut näytteet lähetettiin Kuopion yliopistoon ergosteroli- ja nitrifikaatiomittauksia varten.

## **Menetelmät**

### **Torjunta-ainemääritykset**

Näytteet torjunta-aineiden mittaamiseksi perunaa kasvavissa kokeissa olivat samat kuin entsyymimittauksissakin, mutta mittaukset tehtiin harvemmistä ajankohdista. Kenttäkokeessa näytteet otettiin samalla tavoin käsitellyistä, mutta eri ruuduista. Mittausmenetelmät on kuvattu kohdassa (katso tämän julkaisun toiseen artikkeliin).

### **pH, kuiva-aine ja hehikutushäviö**

pH mitattiin sekä ioninvaihdettuun veteen että KCl -liuokseen lietetyistä maanäytteistä. Lieite valmistettiin mittaamalla kierrekorkilliseen pulloon 10 g maata ja 50 ml vettä tai 1 mol l<sup>-1</sup> KCl -liuosta ja ravistelemalla pulloa 200 rpm:n nopeudella 10 minuuttia. Maa-aineksen annettiin laskeutua kaksi tuntia, minkä jälkeen pH mitattiin yläliuoksesta pH-elektrodilla Orion 550A. Kuiva-paino ja hehikutushäviö määritettiin standardin (SFS-EN 12880, 2000) mukaan.

### **Valobakteeritesti**

Torjunta-ainevalmisteiden myrkyllisyys arvioitiin valobakteeritestillä ruokasuolaa (2 % NaCl) sisältävissä vesiliuoksissa (ISO 11348, 1998).

Maanäytteiden myrkyllisyys arvioitiin valobakteerin suorakontaktisovelluksella (Ahtiainen ym. 2003).

## ATP-määritys

Maan ATP-pitoisuus mitattiin Vanhalan ja Ahtiaisen (1994) mukaan.

## Ergosteroli

Maanäytteiden ergosterolipitoisuudet määritettiin menetelmällä, joka perustuu Seitzin ym. (1979) kehittämään uuttoon, jota Salmanowicz ja Nylundin (1988) ovat soveltaneet mykoritsasienille ja jota Nylund ja Wallander (1992) sekä Markkola (1996) ovat edelleen kehittäneet. Tässä työssä uutot tehtiin Markkolan modifikaation mukaisesti pentaanilla.

## Maahengitys

Maahengitysmittausta varten kasvittoman astiakokeen pullot suljettiin tiiviisti kumiseptumilla ja niitä inkuboitiin 24 tuntia 20 °C:ssa. Pulloihin syntyneen hiilidioksidin määrää mitattiin kaasunäytteistä hiilianalysointorilla (Easy Quant Universal Carbon Analyser).

## Nitrifikaatio

Nitrifikaatiossa maaperän orgaanisista typpiyhdisteistä vapautunut ammoniumioni hapettuu nitraatiksi (Focht & Verstraete 1977).

## Entsyymiaktiivisuudet

Entsyymiaktiivisuusmittaukset tehtiin seulotuista tuoreista näytteistä näytteenottoa seuraavana päivänä (mutta kenttäkokeessa 2-3 viikkoa pakastettuna, -20 °C, säilytetyistä) 4 gramman eristä käyttämällä ZymProfiler®-testisarjaa (Vepsäläinen ym. 2001 ja 2004). Mitattavat entsyymit on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Mitatut entsyymiaktiivisuudet, käytetyt substraatit ja vastaava reaktio luonnossa.

Entsyymi	Alkuaine, jonka kiertoon vaikuttaa
arylsulfataasi <sup>a)</sup>	rikki
fosfomonoesteraasi, PME	fosfori
fosfodiesteriini, PDE	fosfori
leusiini-AP	typpi
alaniini-AP	typpi
kitinaasi <sup>b)</sup>	typpi ja hiili
β-D-ksylosidaasi	hiili
sellobiohydroaasi	hiili
β-D-glukosidaasi	hiili
α-D-glukosidaasi*	hiili

<sup>a)</sup>ei mitattu kaikissa kokeissa; <sup>b)</sup>β-N-asetyyliglukosaminidaasi

## Tilastolliset testit

Entsyymiaktiivisuus-, valobakteeri- ja ATP-tuloksia analysoitiin käyttämällä Kruskal-Wallisnon nonparametrilla, yksisuuntaista ja yleistä varianssianalyysia sekä Dunnetin vertailua kontrolliin käyttäen Statistix® ohjelmien versiota 8 (Thalassie, FL 32317–2185, USA). Log10-transformaatiota käytettiin Shapiro-Wilk normaaliustestin niin edellyttäessä. Ergosteroli- ja nitrifikaatiotuloksia analysoitiin Kruskal-Wallisnon nonparametrilla, yksisuuntaisella varianssianalyysillä käyttäen SPSS-ohjelman versiota 14.

## Tulokset ja tulosten tarkastelu

### Torjunta-aineiden pitoisuudet perunaa kasvavissa astia- ja kenttäkokeissa

Kummankin perunaa kasvavan astiakokeen aikana seurattiin torjunta-ainepitoisuuksia erikseen 5 cm pintamaasta ja syvemmästä maakerroksesta (Taulukko 3). Katoksen alla ulkona säilytetyissä astioissa (vuosi 2005) viikon kuluttua ruiskutuksesta pintamaassa oli metributsiinin pitoisuus 0,27 ja linuronin pitoisuus 1,75 mg kg<sup>-1</sup> kuivaa maata. Kun 2,5 kk oli kulunut käsittelystä, oli metributsiinin pitoisuus pintamaassa laskenut 9 %:iin eikä sitä esiintynyt syvemmällä maassa. Saman ajan kuluessa linuronin pitoisuus oli laskenut 42 %:iin pintamaassa ja syvemmällä sitä esiintyi 3 % alun perin mitatussa pintamaan pitoisuudesta. Pintamaan fluatsinamipitoisuus 19 – 60 päivää ruiskutuksista oli 0,82 mg kg<sup>-1</sup> kuivaa maata ja syvemmän maakerroksen pitoisuus oli 3 % tästä.

Kasvihuonekokeessa, jossa kaikki torjunta-aineet lisättiin samoihin astioihin (vuosi 2004), rikkakasvien torjunta-aineiden pitoisuudet olivat päivän kuluttua ruiskutuksesta alempia kuin vuoden 2005 kokeessa viikon kuluttua (Taulukko 3). Pintamaassa metributsiinin pitoisuus laski 69 päivän kuluessa 18 %:iin ja linuronin 35 %:iin. Syvemmällä maassa metributsiinin pitoisuus tällöin vastasi 10 % ja linuronin 4 % pintamaan alkuperäisestä pitoisuudesta. Fluatsinamin pitoisuus syvemmällä maassa vastasi 2 % pintamaan pitoisuudesta. Sadonkorjuun aikaan kaikkien torjunta-aineiden pitoisuudet olivat kuitenkin uudelleen korkeita.

Kenttäkokeessa torjunta-ainepitoisuudet mitattiin samoin käsitellyiltä, mutta eri ruuduista kuin mikrobivaikutustutkimuksiin käytetyt ruudut (Taulukko 4). On merkille pantavaa, että kaikkia torjunta-aineita voitiin osoittaa kesän alussa maasta, jota oli aiempina vuosina käsitelty torjunta-aineilla. Kuitenkaan verrokkimaasta torjunta-aineita ei voitu osoittaa. Kesäkuussa rikkakasviruiskutusten jälkeen niiden pitoisuudet kasvoivat ja syyskuussa 14 % metributsii-

Taulukko 3. Torjunta-aineiden pitoisuudet perunaa kasvavissa astiakokeissa (keskihajonta suluissa) 2005 torjunta-aineet lisättiin samoihin ja 2004 kukin torjunta-aine eri astioihin.

Näytteenotto- päivä	Torjunta- aine	Päiviä käsittelystä	Syvyys cm	Kuivapaino %	Pitoisuus mg kg <sup>-1</sup>	
27.6.2005	metributsiini	7	0-5	76,8	0,265	(0,035)
	linuroni	7	0-5		1,750	(0,212)
6.9.2005	metributsiini	78	0-5	80,5	0,025	(0,007)
			5-17	80,5	< 0,002	
	linuroni	78	0-5	83,8	0,735	(0,078)
			5-17	85,2	0,050	(0,042)
	fluatsinami	19 - 60	0-5	80,8	0,820	(0,130)
			5-17	82,8	0,027	(0,006)
17.6.2004	metributsiini	1	0-5	74,2	0,14	(0,03)
	linuroni	1	0-5		0,49	(0,14)
	fluatsinami	1	0-5		< 0,005	
24.8.2004	metributsiini	69	0-5	78,6	0,025	(0,007)
	linuroni	69	0-5		0,170	(0,057)
	fluatsinami	8 - 48	0-5		1,440	(0,325)
	metributsiini	69	5-17	81,5	0,015	(0,007)
	linuroni	69	5-17		0,020	(0,000)
	fluatsinami	8 - 48	5-17		0,035	(0,021)
14.9.2004	metributsiini	90	0-5	77,4	0,06	(0,057)
	linuroni	90	0-5		0,55	(0,255)
	fluatsinami	29 - 69	0-5		1,48	(1,428)
	metributsiini	90	5-17	79,6	0,010	(0,000)
	linuroni	90	5-17		0,020	(0,014)
	fluatsinami	29 - 69	5-17		0,005 <sup>a)</sup>	

<sup>a)</sup> alle luotettavan määritysrajan

siinin ja 24 % linuronin suurimmasta pitoisuudesta oli jäljellä pintamaassa.

Fluatsinamin pitoisuus kasvoi heti ensimmäisen ruiskutuksen jälkeen ja kuudennen ruiskutuksen jälkeen se vastasi kahdeksankertaista määrää kevään pitoisuuteen verrattuna. Sadonkorjuun aikaan pintamaan fluatsinamipitoisuus oli 17 % siitä, mitä se oli heti viimeisen ruiskutuksen jälkeen. Kaikkia torjunta-aineita esiintyi syksyllä syvemmissä maassa. Myös kenttäkokeessa havaittiin sadonkorjuun aikaan suuriakin torjunta-ainepitoisuuksia ja hajontaa rinnakkaisten näytteiden välillä.

## Torjunta-aineiden myrkyllisyys valobakteeritestissä ja vaikutus maan ATP-pitoisuuteen

Torjunta-ainetuotteiden vesiliuosten myrkyllisyys EC50-pitoisuutena esitetään taulukossa 5. Etenkin fungisidi esti hyvin alhaisissa pitoisuuksissa valobakteerin valontuottoa (EC50 oli alle 0.01 mg/l fluatsinamina).

Taulukko 4. Torjunta-ainepitoisuudet Lammin kenttäkokeessa vuonna 2006. Kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvot, keskihajonta alla suluisissa. 0–20 cm = muokkauskerros.

Vaihe	Näytteenotto/ käsittelypäivä	Syvyys cm	Metributsiini		Linuroni		Fluatsinami	
			käsitelty	verrokki	käsitelty	verrokki	käsitelty	verrokki
Talven jälkeen	9.5.	0-5	0,003 (0,001)		0,047 (0,028)		0,097 (0,045)	
		0-20	0,002 (0,000)		0,035 (0,011)		0,083 (0,012)	
	9.6. <sup>a)</sup>	0-20	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,000 <sup>d)</sup>	0,0133 (0,006)	< 0,005
Herbisdikäsittelyt	12.6. <sup>b)</sup>	0-5	0,123 (0,015)	<0,002	0,903 (0,035)	< 0,000 <sup>d)</sup>		
	19.6. <sup>c)</sup>	0-5	0,047 (0,006)		0,483 (0,035)		0,009 (0,001)	
		0-20	0,023 (0,006)		0,197 (0,057)		0,017 (0,006)	
	7.7. <sup>b)</sup>	0-5	0,047 (0,006)		1,5 (0,000)		0,037 (0,029)	
		0-20	0,017 (0,006)		0,39 (0,011)		0,013 (0,006)	
	Fungisidikäsitteily	11.7. <sup>b)</sup>	0-5	0,03 (0,010)		0,813 (0,011)		0,213 (0,015)
	18.7. <sup>b)</sup>	0-5	0,027 (0,006)		0,11 (0,057)		0,257 (0,091)	
		0-20	0,007 (0,000)		0,02 (0,000)		0,065 (0,035)	
Fungisidikäsitteilyt	29.6., 7.8., 11.8., 16.8., 22.8. ja 27.8.	0-5	0,033 (0,006)	<0,002	0,327 (0,011)	<0,005	0,793 (0,163)	<0,005
			29.8. <sup>a)</sup>	0-20	0,007 (0,001)		0,113 (0,127)	
	Sadonkorjuu	4.9. <sup>a)</sup>	0-5	0,017 (0,006)		0,09 (0,134)		0,927 (0,338)
0-20			0,006 (0,002)		0,018 (0,011)		0,12 (0,061)	
22.9. <sup>a)</sup>		0-5	0,017 (0,006)		0,22 (0,127)		1,000 (0,622)	
		0-20	0,007 (0,002)		0,095 (0,011)		0,253 (0,143)	

<sup>a)</sup> metributsiinin metaboliitteja ei havaittu

<sup>b)</sup> metributsiinin metaboliitteja ei analysoitu

<sup>c)</sup> metributsiini-desamino ja -diketo <0.01 molemmissa maakerroksissa; metributsiini-desamino-diketo 0.020 pintamaassa 0-5 cm ja 0.010 kerroksessa 5-20 cm

<sup>d)</sup> linuronin jäämiä, mutta alle luotettavan havaintorajan

Taulukko 5. Torjunta-ainevalmisteiden ja niiden tehoaineiden myrkyllisyys vesiliuoksina valobakteeritestissä.

Torjunta- aine	Tehoaine	Tehoaineen pitoisuus %	EC <sub>20</sub>	EC <sub>50</sub>
Senkor	metributsiini	70	56 mg l <sup>-1</sup>	199 mg l <sup>-1</sup>
Afalon	linuroni	45 (450 g l <sup>-1</sup> )	6.6 mg l <sup>-1</sup>	23 mg l <sup>-1</sup>
Shirlan	fluatsinami	50 (500 g l <sup>-1</sup> )	0.005 mg l <sup>-1*</sup>	0.013 mg l <sup>-1*</sup>

EC<sub>x</sub> = pitoisuus, jossa vaikutus on x- prosenttia verrattuna kontrolliin.

Kasvittomissa astiakokeissa 2004 arvioitiin viljelyolosuhteita vastaavan ja kymmenkertaisen torjunta-ainepitoisuuden vaikutuksia maan myrkyllisyyteen, ATP-pitoisuuteen ja maahengitykseen. Fluatsinami alensi maan ATP-pitoisuutta (P=0,001\*\*\*, n=9) ja maa oli myrkyllistä valobakteeritestissä (P=0,002\*\*, n=9). Maahengityksessä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja. Johtuen altistusolosuhteista kasvihuoneessa maan kuivuminen vaikutti todennäköisesti tuloksiin.

Vastaava kasviton astiakoejärjestely toistettiin 2005 hallitummassa laboratorio-olosuhteissa ja vaikutuksia arvioitiin 7 ja 28 päivän jälkeen kokeen alusta. Vaikutukset maahengitykseen, maan ATP-pitoisuuteen ja myrkyllisyyteen esitetään kuvassa 1. Fluatsinami näytti laskevan maan ATP-pitoisuutta (viikon kuluttua P=0,045\* ja kuukauden kuluttua P=0,048\*, n=12) ja aiheutti selvästi havaittavan maan myrkyllisyyden (viikon kuluttua P=0,000\*\*\*, n=12) tuloksia yksisuuntaisella varianssianalyysillä analysoitaessa.

Torjunta-ainekäsittelyjen vaikutukset maahengitykseen, maan ATP-pitoisuuteen ja myrkyllisyyteen perunaa kasvavan astiakokeen lopulla 2005 esitetään kuvassa 2. Edelleen on havaittavissa fluatsinamin aikaansaama maan voimakas myrkyllisyys, joka osoittaa fluatsinamin pysyvyyden biosaatavana ainakin kasvukauden ajan.

Kenttäkokeessa vuonna 2006 viikon kuluttua herbisidikäsittelystä otetuissa näytteissä havaittiin selvä valontuoton estyminen käsitellyllä lohkolla ja ensimmäisen fungisidikäsittelyn jälkeen sekä sadonkorjuun aikaan otetuissa näytteissä fungisidikäsittely voimisti edelleen estovaikutusta pintamaassa (Kuva 3). Varianssianalyysissä ajan, paikan ja käsittelyn riippuvuus oli erittäin merkitsevä valontuotolle (P=0,0004\*\*\*, va=24). Pelkkiä pintamaanäytteitä tarkasteltaessa ajan ja käsittelyn yhdysvaikutus oli varianssianalyysissä merkitsevä, P=0,0151\*, muttei pelkkiä syvemmän maakerroksen näytteitä tarkasteltaessa (P=0,8146). Vaikka torjunta-ainekäsittely vähensi merkittävästi valontuottoa etenkin pintamaassa, oli käsittelyn vaikutus merkitsevä myös syvemmässä maakerroksessa (pelkillä syvemmän kerroksen näytteillä

käsittely,  $P=0,0000^{***}$ ). On kuitenkin huomattava, että maa oli käsitelty torjunta-aineilla aiempinakin vuosina ja että fluatsinamia oli jäljellä maassa aiempien vuosien käsittelyn jäljeltä (Taulukko 4). Sen vuoksi havaittu myrkyvaikutus kesäkuun näytteissä saattoi olla fluatsinamin ylivuotista vaikutusta. Kesän 2005 tulosten perusteella osa estovaikutuksesta 19.6.2006 otetuissa näytteissä voi selittyä linuronin vaikutuksella, mutta fluatsinami yksiselitteisesti aiheutti myrkyvaikutusta sekä vuoden 2005 astiakokeessa että vuoden 2006 kenttäkokeessa. Metributsiinin vaikutus valobakteeritestissä vuonna 2005 osoittautui vähäiseksi, joten sillä tuskin oli merkittävää vaikutusta kenttäkokeessakaan.

## **Torjunta-aineiden vaikutus ergosterolin pitoisuuteen**

Ergosterolia määritettiin kasvittomien astiakokeiden maanäytteistä kahdessa kokeessa. Ensimmäisessä testissä viikon vaikutusajan jälkeen linuroni ja metributsiini näyttivät, pitoisuudesta riippuen, jopa lisäävän maan ergosterolipitoisuutta. Fluatsinami näytti alentavan ergosterolipitoisuutta molemmilla tasoilla. Tilastollisesti merkitseviä torjunta-ainekäsittelyjen vaikutukset eivät olleet. Toisessakaan testissä (Kuva 4) torjunta-aineilla ei ollut kummallakaan testipitoisuudella tilastollisesti merkitseviä vaikutuksia testimaan ergosterolipitoisuuteen.

Ergosterolin pitoisuus analysoitiin perunaa kasvavista astioista, jossa kukin torjunta-aine, linuroni, metributsiini tai fluatsinami, lisättiin eri astioihin. Maanäytteet oli koottu erikseen astioiden pinta- ja pohjamaakerroksista. Kokeen aikavälillä (Kuva 5) torjunta-ainekäsittelyillä ei ollut testipitoisuudessa vaikutusta maan ergosterolipitoisuuteen. Ergosterolipitoisuus vaihteli rinnakkaisten näytteiden välillä siten, ettei käsittelyn vaikutusta havaittu.

Kesän 2006 kenttäkokeen Lammin perunapeltonäytteistä analysoitiin erikseen 0-5 cm:n pintamaa-kerroksesta sekä 5-15 cm syvyydeltä viikko käsittelyjen jälkeen ja sadonkorjuun aikaan. Kokeen aikana (Kuva 6) torjunta-ainekäsittelyt näyttivät alentavan varsinkin pintamaan ergosterolipitoisuutta kontrolliin verrattuna, mutta muutokset eivät olleet tilastollisesti merkitseviä. Sienten määrissä oli myös luontaista vaihtelua kesän edetessä.

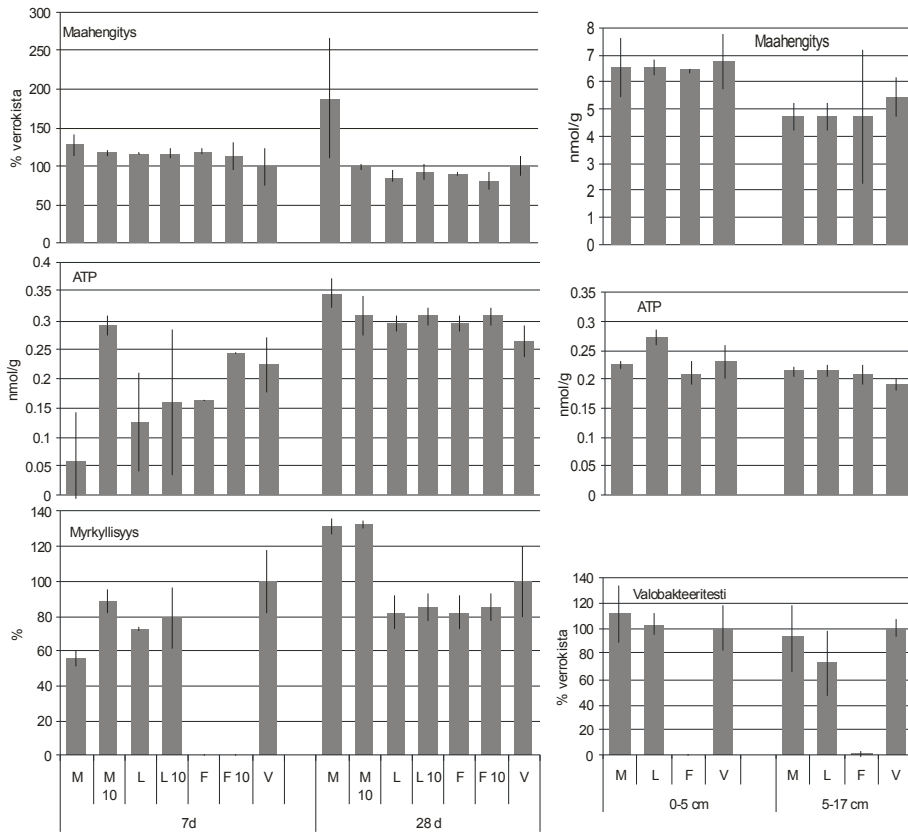
## **Torjunta-aineiden vaikutus nitrifikaatioon**

Torjunta-aineiden vaikutusta maan nettonitrifikaatioon tutkittiin perunaa kasvavissa astioista pinta- ja pohjamaasta erikseen sadonkorjuun aikaan. Nitraattinäytteet uutettiin maanäytteistä kahden ja neljän viikon inkubaation jälkeen.

Kaikilla torjunta-aineilla käsittelyssä maassa 2 viikon inkubaation jälkeen, nitrifikaatio oli kohonnut verrokkimaan verrattuna ( $P=0,037^*$ ; Kuva 7). Verrokkimaan nitrifikaatio oli edelleen kasvanut neljän viikon kuluttua, mutta torjunta-ainekäsittelyssä maassa nitrifikaatioaktiivisuus oli pysynyt 2 viikon tasolla. Nitrifikaatio oli hiukan aktiivisempaa pohja- kuin pintamassa kummassakin käsittelyssä. Neljän viikon jälkeen nitrifikaatio oli kaikissa näytteissä hyvin samalla tasolla ( $P=0,873$ ), joten torjunta-ainekäsittelyillä ei siten ollut pitemmällä aikavälillä vaikutusta maan nitrifikaatioon.

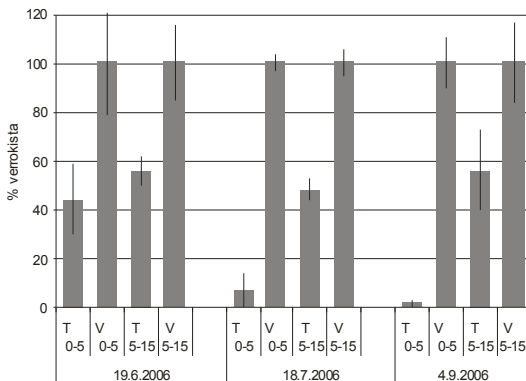
Eri astioihin lisättyjen torjunta-aineiden (linuroni, metributsiini ja fluaatsinami) vaikutusta perunamaan nettonitrifikaatioon 2 ja 4 viikon inkubaation aikana tutkittiin astiakokeen perunamaasta sadonkorjuun aikaan pinta- ja pohjakerroksesta erikseen. Metributsiinilla käsittelyissä maissa näytti sekä pinta- että pohjamaakerroksen nitrifikaatioaktiivisuus alentuneen 4 viikon inkubaation jälkeen (Kuva 8), mutta ei merkitsevästi ( $P=0,055$ ). Pohjamaassa nitrifikaatio vaikutti alhaisemmalta jo 2 viikon jälkeen. Linuronilla ja fluaatsinamilla käsiteltyjen maiden nitrifikaatioaktiivisuus oli verrokkimaan tasoa.





Kuva 1. (yllä vas.) Tavanomaisen ja kymmenkertaisen torjunta-ainepitoisuuden vaikutukset (3 rinnakkaisen keskiarvo) maahengitykseen, maan ATP-pitoisuuteen ja maan myrkyllisyyteen 7 ja 28 päivän jälkeen kasvittomissa astiakokeissa. M = metributsiini, L = linuroni, F = fluatsinami ja V = verrokki.

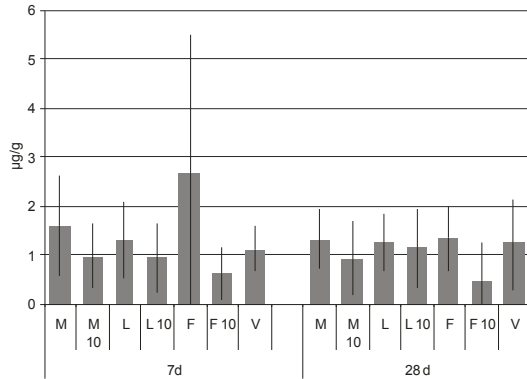
Kuva 2. (yllä oik.) Torjunta-aineiden vaikutukset maahengitykseen, maan ATP-pitoisuuteen ja maan myrkyllisyyteen eri syvyyksillä perunaa kasvavissa astioissa, joissa kukin torjunta-aine lisättiin eri astioihin, kun herbisidikäsittelystä oli kulunut 78 ja fungisidikäsittelystä 19–60 päivää. M = metributsiini, L = linuroni, F = fluatsinami, V = verrokki.



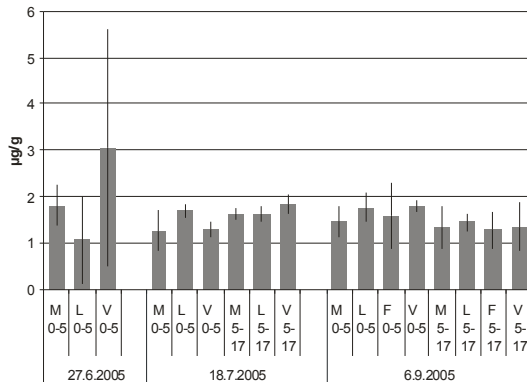
Kuva 3. Torjunta-ainekäsittelyjen vaikutus kenttäkokeen valobakteeritestissä. T = käsitelty, V = verrokki, ajankohta 19.6.2006 = viikko herbisidikäsittelystä, 18.7.2006 = viikko ensimmäisestä fungisidikäsittelystä ja 4.9.2006 = viikko kuudennesta fungisidikäsittelystä.

Torjunta-aineiden vaikutusta perunamaan nettonitrifikaatioon tutkittiin kenttäkokein perunamaasta 0-5 cm pintamaakerroksen ja 5-15 cm:n muokkauskerroksesta erikseen kahden ja neljän viikon inkubaation jälkeen. Sekä pintamaassa että syvemmillä nitrifikaatioaktiivisuus vaihteli eri näytteenottokerroilla sekä verrokki- että torjunta-ainekäsittelyillä lohkoilla (Taulukko 6).

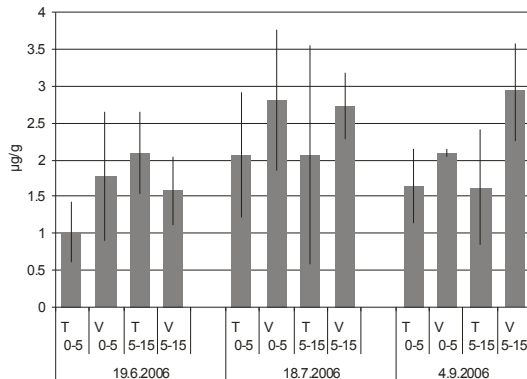
Kuva 4. Tavanomaisen ja kymmenkertaisen torjunta-ainepitoisuuden vaikutukset (3 rinnakkaisen keskiarvo) maan ergosterolipitoisuuteen 7 ja 28 päivän jälkeen kasvittomissa astiakokeissa. M = metributsiini, L = linuroni, F = fluatsinami ja V = verrokki.



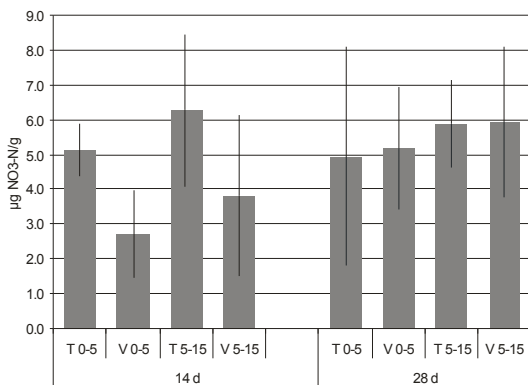
Kuva 5. Torjunta-aineiden vaikutukset maan ergosterolipitoisuuteen eri syvyyksillä (cm) perunaa kasvavissa astioissa, joissa kukin torjunta-aine lisättiin eri astioihin. Herbisidikäsittelystä 7 d = 27.6.2005, 28 d = 18.7.2005 ja 78 d = 6.9.2005, jolloin fungisidikäsittelyistä oli kulu- nut 19–60 d. M = metributsiini, L = linuroni, F = fluatsinami, V= verrokki.



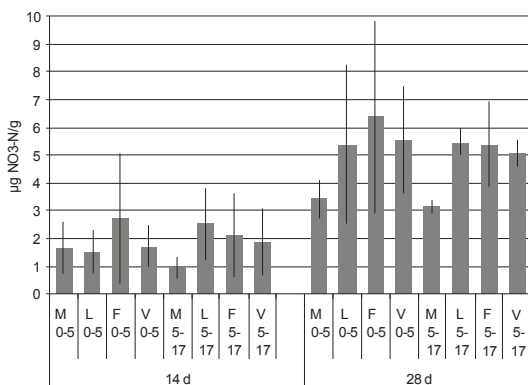
Kuva 6. Torjunta-ainekäsittelyjen vaikutus ergosterolipitoisuuteen kenttäkokeessa. T = käsitelty, V = verrokki; syvyys cm; ajankoh- ta 19.6.2006 = viikko her- bisidikäsittelystä, 18.7.2006 = viikko ensimmäisestä fun- gisidikäsittelystä ja 4.9.2006 = viikko kuudennesta fungisidi- käsittelystä.



Käsittelyn pintamaan kesäkuun korkea nitrifikaatioaktiivisuus voi ilmentää sitä, että torjunta-ainekäsittely on tuhonnut maan eliöstöä siten, että niistä vapautuneet ravinteet ovat aktivoineen nitrifikaatiobakteereita. Myös kontrollimaassa on aluksi eri kerroksissa vaihtelua nitrifikaatioaktiivisuudessa, mutta kesän mittaan maan mikrobisto palautunee käsittelyn aiheuttamasta ensisokista, kun kasvukauden lopussa nitrifikaatioissa ei ole suurta eroa eri lohkoilla.



Kuva 7. Nettonitrifikaatio 14 ja 28 päivän inkubaation jälkeen, sadonkorjuun aikaan otetuissa, perunaa kasvavien astiakokeiden näytteissä, jossa kaikki torjunta-aineet lisättiin samoihin astioihin (kts. kuva 6).



Kuva 8. Linuronilla, metributsiinilla tai fluatsinamilla käsitellyjen, perunaa kasvavien astioiden maanäytteiden nettonitrifikaatiot sadonkorjuun aikaan (kts. kuva 5)

## Torjunta-aineiden vaikutukset maan entsyymiaktiivisuuksiin

Ensimmäisessä kasvittomassa astiakokeessa maa kuivui, mikä haittasi mikrobeja. Viikon kuluttua torjunta-aineiden lisäämisestä havaittiin metributsiinin lisänsä viiden entsyymin aktiivisuutta, mutta viiden entsyymin osalta merkittävää muutosta ei havaittu, osin suuren hajonnan (esim. PDE-aktiivisuuksissa) vuoksi (Taulukko 7). Myös linuroni stimuloi viiden entsyymin aktiivisuutta eikä aiheuttanut alenemista. Fluatsinami lisäsi kolmen entsyymin aktiivisuutta, mutta alensi leusiini-AP-aktiivisuutta. Kaikki torjunta-aineet lisäsivät kitinaasin ja  $\alpha$ -glukosidaasin aktiivisuutta

Toisessa kasvittomassa astiakokeessa kuivumisen aiheuttamaa stressiä ei ollut ja vaikutuksia seurattiin viikon ja kuukauden altistusajan kuluttua. Viikon kuluttua havaittiin useamman entsyymiaktiivisuuden stimuloituneen kuin kuukauden kuluttua, jolloin vain leusiini-AP-aktiivisuutta lisäsivät herbisidikäsitellyt ja linuroni suurempana pitoisuutena lisäksi  $\beta$ -glukosidaasiaktiivisuutta (Taulukko 8).

Perunaa kasvavissa astioissa seurattiin pintamaassa ja syvemmissä maakerroksessa entsyymiaktiivisuuksien kehittymistä kasvukauden aikana. Kokeessa, jossa kukin torjunta-aine lisättiin eri astioihin, eroja ei havaittu käsitellyissä ja verrokkimaassa viikon kuluttua käsittelystä (kuva 9). Kuukauden kuluttua PDE- ja kitinaasiaktiivisuudet olivat verrokkia korkeampia metributsiinillä käsitellyssä pintamaassa. Leusiini-AP-aktiivisuus oli alhaisempi sekä metributsiini- että linuronikäsitellyissä astioissa sekä pintakerroksessa että syvemmillä maassa. Kun herbisidikäsitelystä oli kulunut 78 d, linuronikäsitel-

Taulukko 6. Torjunta-aineiden vaikutukset perunamaan 5 cm pintakerroksen ja 5–15 cm kerroksen nitrifikaatioaktiivisuuteen (nettonitrifikaation  $\mu\text{g NO}_3\text{-N/g maata}$ ) kenttäkokeessa Lammilla 2006.

Ajankohta cm	Paikka	Käsittely	2 viikon inkubointi		4 viikon inkubointi	
			keskiarvo	keskihajonta	keskiarvo	keskihajonta
19.6.2006 0-5	0-5	käsitelty	3,19	0,447	-0,08	2,091
		verrokki	-1,26	2,134	0,63	0,941
	5-15	käsitelty	-0,10	0,300	-0,95	0,290
		verrokki	0,13	0,531	2,10	0,857
18.7.2006 0-5	0-5	käsitelty	-1,24	0,415	0,37	0,262
		verrokki	0,18	0,788	-0,80	0,607
	5-15	käsitelty	0,39	0,103	0,08	0,052
		verrokki	0,72	0,097	0,59	0,186
4.9.2006 0-5	0-5	käsitelty	-0,15	0,164	0,56	0,273
		verrokki	-0,22	0,137	0,03	0,268
	5-15	käsitelty	-0,08	0,172	0,38	0,228
		verrokki	0,19	0,129	0,51	0,141

Taulukko 7. Torjunta-aineiden vaikutukset entsyymiaktiivisuuksiin (kolmen rinnakkaisen keskiarvot) tuoreessa maassa, ensimmäisessä kasvittomassa astiakokeessa viikon kuluttua lisäyksestä. Torjunta-aineita annettu normaali-pitoisuus tai kymmenkertainen pitoisuus (\*10). Torjunta-ainekäsittelyn vuoksi suurentunut entsyymiaktiivisuus merkitty lihavoituna ja pienentynyt alleviivatuna (n = 9).

Käsittely	arysulfaatti	PME	PDE	alaniini-AP	leusiini-AP	kitinaasi	$\beta$ -ksylosidaasi	sellobiohydraasi	$\beta$ -glukosidaasi	$\alpha$ -glukosid.
Metributsiini	10,8	3,66	0,40	0,82	0,52	<b>0,44</b>	<b>0,47</b>	<b>0,30</b>	1,31	<b>0,19</b>
Metributsiini*10	6,92	4,09	0,42	0,86	0,54	<b>0,52</b>	<b>0,51</b>	<b>0,30</b>	<b>1,62</b>	<b>0,22</b>
Linuroni	14,5	3,76	0,39	0,79	0,53	<b>0,46</b>	<b>0,43</b>	<b>0,34</b>	1,42	<b>0,22</b>
Linuroni*10	14,0	4,32	<b>0,43</b>	0,89	0,56	<b>0,56</b>	<b>0,52</b>	<b>0,34</b>	1,45	<b>0,23</b>
Fluatsinami	6,13	3,19	0,32	0,80	<u>0,47</u>	<b>0,32</b>	0,31	0,22	0,92	<b>0,17</b>
Fluatsinami*10	18,9	<b>3,84</b>	0,37	0,77	<u>0,42</u>	<b>0,41</b>	0,37	0,24	0,96	<b>0,18</b>
Verrokki	15,0	3,43	0,30	0,97	0,59	0,25	0,33	0,22	1,01	0,15

lyssä maassa PME-aktiivisuus oli verrokkaa korkeampaa, kun taas metributsiinikäsittelyssä maassa leusiini-AP-aktiivisuus oli kohonnut syvemmissä kerroksessa. Fluatsinami-käsittelyssä maassa 19 – 60 d altistuksen jälkeen alaniini-AP-aktiivisuus kasvoi verrokkiin verrattuna. Kaikki merkitsevätkin muutokset olivat vähäisiä ja useiden entsyymien osalta torjunta-aineilla ei havaittu vaikutusta.

Kun samoihin perunaa kasvaviin astioihin lisättiin kaikkia tutkittavia torjunta-aineita, erot olivat selvempiä (Kuva 10). Useiden entsyymiaktiivisuuksien havaittiin eroavan pinnan ja syvemmän kerroksen suhteen. Ensimmäiset torjunta-aineiden aiheuttamat muutokset havaittiin 69 d herbisidikäsittelyn ja 48 d ensimmäisen sekä 8 d viimeisen fungisidikäsittelyn jälkeen. Tällöin sellobiohydraasiaktiivisuus oli verrokkaa alempi sekä pinnalla että syvemmillä maassa, mutta alaniini-AP-aktiivisuus oli kohonnut pintamaassa. Sen sijaan PME-,  $\beta$ -ksylosidaasi ja  $\beta$ -glukosidaasiaktiivisuudet olivat alentuneet pintamaassa verrokkiin verrattuna. Näiden kolmen entsyymien aktiivisuus oli verrokkaa alempi molemmissa maakerroksissa sadonkorjuun aikaan.

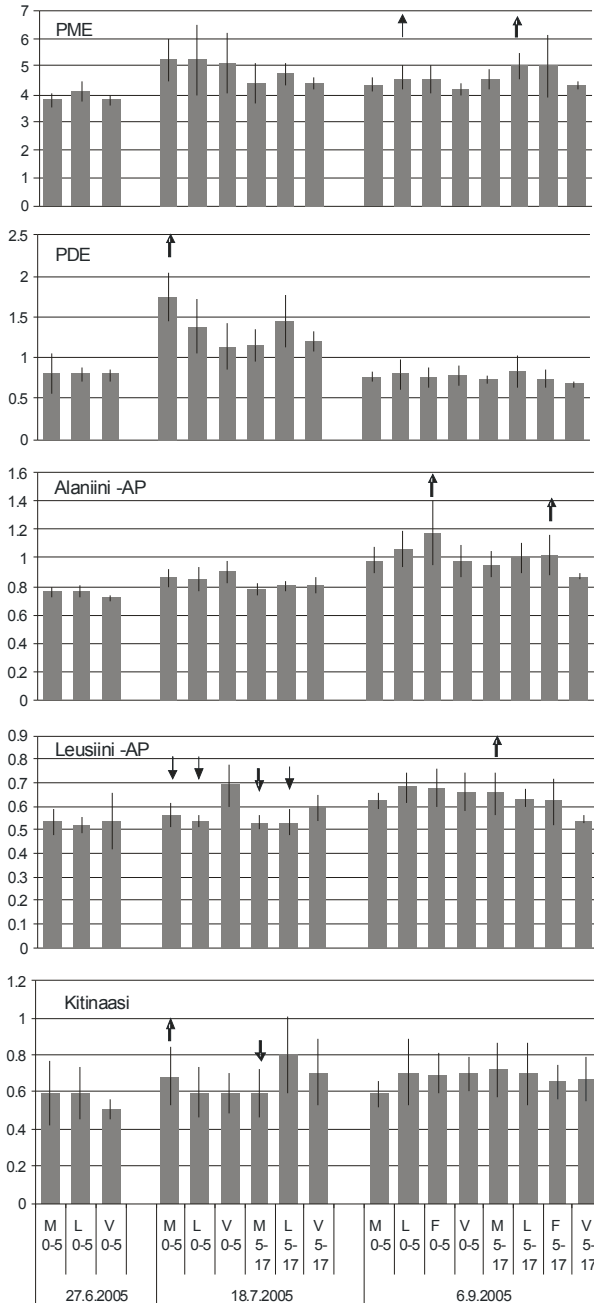
Entsyymiaktiivisuuksia seurattiin yhden kasvukauden aikana Lammin kentäkokeessa. Torjunta-aineilla käsitellyn lohkon orgaanisen aineen määrä oli 96 % käsittelemättömän lohkon orgaanisen aineen määrästä 20 cm pintakerroksessa vuonna 2004. Entsyymiaktiivisuusmäärittelyksi otetuissa näytteissä vuonna 2006 se oli 5 cm pintakerroksessa 90 % ja 5-15 cm kerroksessa 92 % torjunta-aineilla käsitellyssä verrokkiin verrattuna. Koska orgaaninen aine säätelee voimakkaasti mikrobeja ja niiden toimintaa, entsyymiaktiivisuudet laskettiin erikseen tuoretta maata ja maan orgaanista ainetta kohti.

Taulukko 8. Torjunta-aineiden vaikutukset entsyymiaktiivisuuksiin (kolmen rinnakkaisen keskiarvot,  $\mu\text{mol MUF (AMC) g}^{-1} 3 \text{ h:ssa}$ ; alla standardipoikkeamat) tuoreessa maassa, toisessa kasvittomassa astiakokeessa viikon ja kuukauden kuluttua lisäyksestä. Torjunta-aineita annettu normaalipitoisuus tai kymmenkertainen pitoisuus (\*10). Yksisuuntaisen varianssianalyysin ( $\log_{10}$ -transformoidut arvot) (verrokki, normaali ja kymmenkertainen pitoisuus) perusteella torjunta-ainekäsittelyn vuoksi suurentunut entsyymiaktiivisuus on merkitty lihavoituna. (Dunnetin testissä verrattu kontrolliin;  $n = 12$ .) Aktiivisuuden laskua ei todettu.

Aika	Käsittely	Arylsulfataasi	PME	PDE	Alaniini-AP	Leusiini-AP	Kitiinaasi	$\beta$ -ksylosidaasi	Sellobiohidaasi	$\beta$ -glukosidaasi
7d	Verrokki	28,1	3,22	0,48	0,73	0,41	0,48	0,54	0,32	1,08
		1,0	0,08	0,04	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,11
	metributsiini	<b>31,2</b>	3,44	0,55	<b>0,79</b>	<b>0,47</b>	<b>0,63</b>	0,58	0,34	1,28
		0,9	0,23	0,04	0,02	0,03	0,10	0,00	0,02	0,09
	metributsiini*10	30,7	3,38	<b>0,57</b>	0,75	0,43	0,44	0,56	0,31	1,12
		2,9	0,14	0,04	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,11
	linuroni	29,3	3,29	0,51	0,76	0,45	0,52	0,56	0,33	1,08
		2,7	0,04	0,03	0,02	0,01	0,10	0,01	0,04	0,14
	linuroni*10	29,5	<b>3,56</b>	0,52	0,74	0,43	0,62	<b>0,62</b>	0,38	<b>1,37</b>
		2,5	0,21	0,02	0,03	0,03	0,13	0,04	0,09	0,15
	fluatsinami	<b>30,0</b>	3,31	0,49	0,72	0,40	0,60	0,58	0,37	1,50
		1,0	0,11	0,03	0,01	0,01	0,15	0,06	0,13	0,59
	fluatsinami*10	<b>30,9</b>	3,45	0,55	0,73	<b>0,47</b>	0,57	0,61	0,34	1,51
		1,2	0,18	0,02	0,02	0,10	0,07	0,02	0,02	0,31
28 d	Verrokki	26,9	3,32	0,50	0,70	0,41	0,53	0,58	0,29	1,16
		2,1	0,19	0,03	0,03	0,01	0,10	0,05	0,03	0,18
	metributsiini	29,2	3,44	0,52	0,78	<b>0,49</b>	0,57	0,61	0,29	1,05
		1,7	0,09	0,02	0,11	0,04	0,09	0,06	0,02	0,03
	metributsiini*10	28,8	3,65	0,50	0,80	<b>0,49</b>	0,81	0,63	0,34	1,39
		3,3	0,20	0,07	0,03	0,05	0,37	0,05	0,03	0,33
	linuroni	28,5	3,39	0,52	0,73	<b>0,49</b>	0,54	0,56	0,29	0,97
		0,4	0,15	0,01	0,03	0,07	0,15	0,02	0,00	0,04
	linuroni*10	27,9	3,55	0,52	0,75	<b>0,48</b>	0,64	0,57	0,32	<b>1,53</b>
		1,4	0,08	0,03	0,01	0,05	0,06	0,03	0,02	0,45
	fluatsinami	30,6	3,39	0,49	0,67	0,39	0,50	0,55	0,27	0,98
		2,1	0,16	0,04	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,04
	fluatsinami*10	26,6	3,41	0,50	0,67	0,40	0,53	0,53	0,29	1,05
		0,5	0,16	0,01	0,02	0,00	0,11	0,05	0,03	0,11

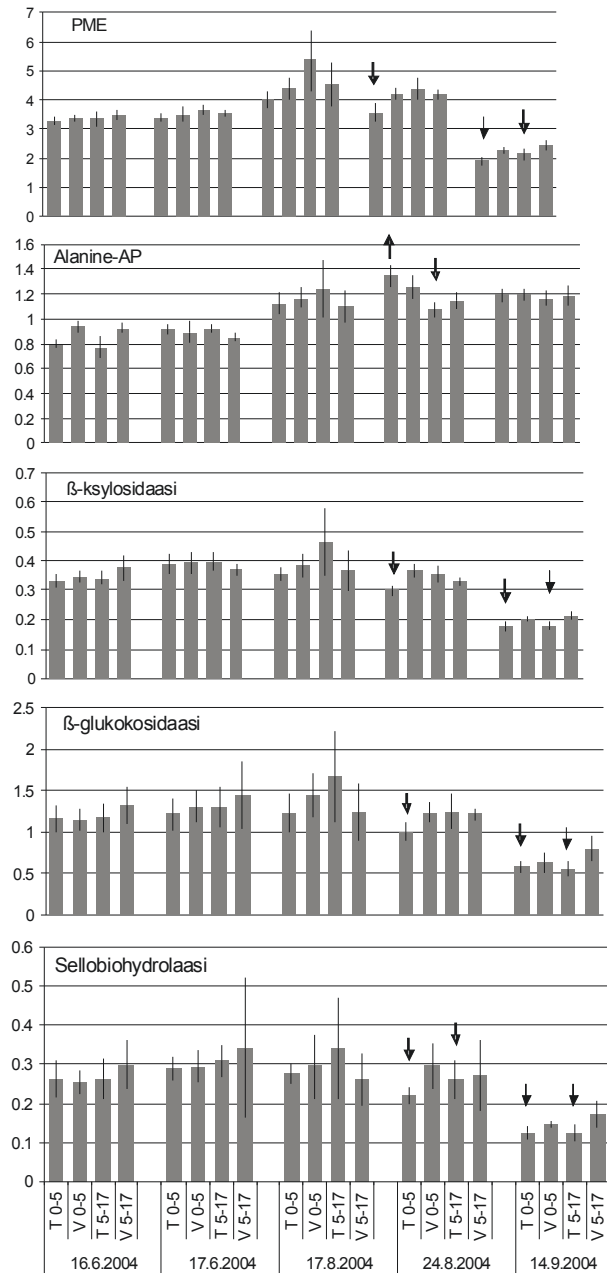
Torjunta-ainekäsittely vähensi merkitsevästi arylsulfataasi-, PME-, leusiini-AP-, sellobiohidaasi-,  $\beta$ -glukosidaasi-,  $\beta$ -ksylosidaasi ja  $\alpha$ -glukosidaasin aktiivisuuksia tuoretta maata kohti tarkasteltuna (Taulukko 9 ja Kuva 11). Hehkutushäviötä kohti laskettuna arylsulfataasin ja sellobiohidaasin aktiivisuudet laskivat käsitellyssä maassa keskikesästä lähtien, mutta leusiini-

AP-aktiivisuus nousi heti ruiskutuksen jälkeen, aleni keskikesällä eikä eronnut verrokkimaasta syyskuun alussa ja alaniini-AP-aktiivisuus oli korkeampi käsitellyssä kuin verrokkimaassa kaikkina havaintokertoina (Taulukko 9).  $\beta$ -glukosidaasiaktiivisuus aleni heti rikkakasviruiskutuksen jälkeen, mutta jopa nousi syvemmällä maassa verrokkiin verrattuna.



Kuva 9. Erikseen perunaa kasvaviin astioihin lisättyjen torjunta-aineiden vaikutukset fosforin ja typen kiertoa koskevien entsyymien aktiivisuuteen ( $\mu\text{mol MUF}$  tai  $\text{AMC/g / 3 h}$  pintamaassa (0–5 cm) ja syvemmällä (5–17 cm) tuoretta maata kohti lasketuna. Kaksisuuntaisessa varianssianalyysissä ( $\log_{10}$ -transformoidut arvot;  $n = 12$ ) merkittäviksi osoittautuneet aktiivisuuden lisääntymiset =  $\uparrow$  ja vähenemiset =  $\downarrow$ . Merkitseviä eroja ei havaittu 7 päivää herbisidikäsitteilyn jälkeen eikä minään ajankohtana sellobiohydraasi-,  $\beta$ -klyosidaasi- eikä  $\beta$ -glukosidaasiaktiivisuuksissa. M = metributsiini, L = linuroni, F = fluat-sinami, V = verrokki.

Kuva 10. Samoihin perunaa kasvaviin astioihin lisättyjen torjunta-aineiden merkitsevät vaikutukset entsyymiaktiivisuuksiin ( $\mu\text{mol MUF}$  tai  $\text{AMC/g/3 h}$ ) pinta- maassa (0–5 cm) ja syvemmällä (5–17 cm). Varianssianalysissä ( $\log_{10}$ -transformoidut arvot AP- ja PDE-aktiivisuustuloksille;  $n = 12$ ). Merkittäviksi osoittautuneet aktiivisuuden lisääntymiset =  $\uparrow$  ja vähenemiset =  $\downarrow$ . Merkittäviä torjunta-aineiden aiheuttamia eroja ei havaittu päivä herbisidien lisäyksen eikä kaksi päivää viimeisen fingisidilisäyksen jälkeen. T = torjunta-aineilla käsitelty, V = verrokki.

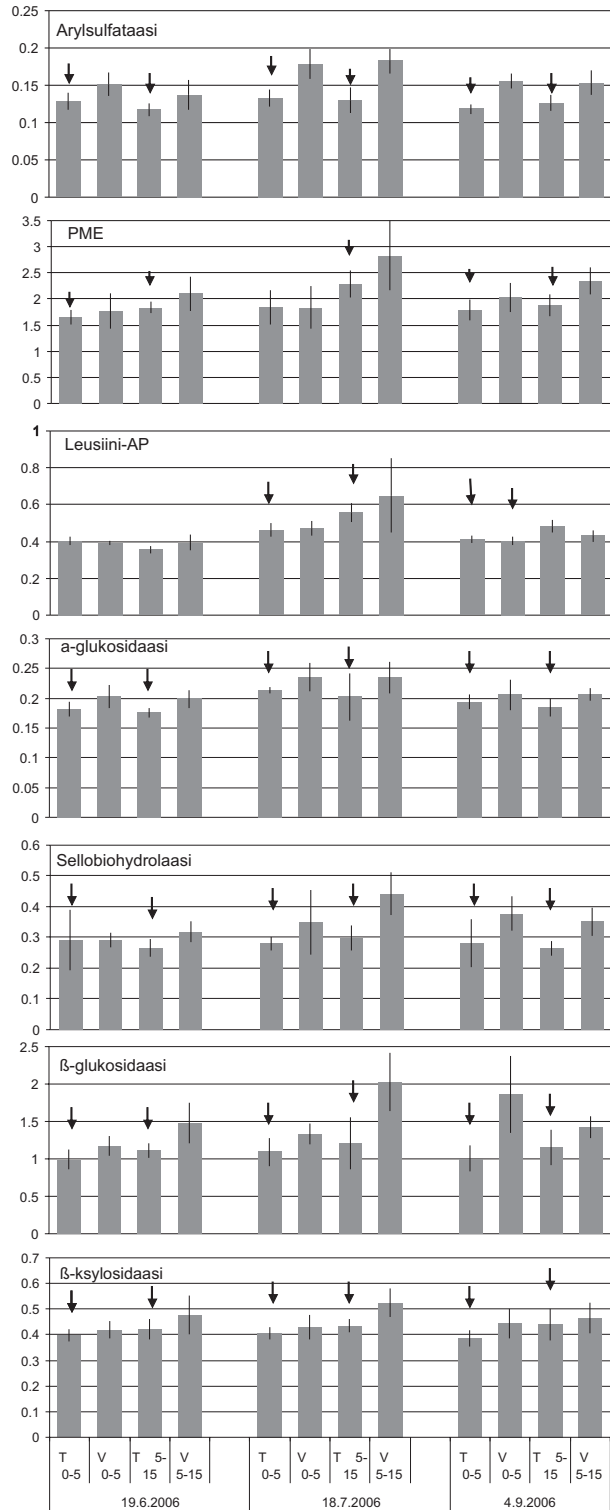




Taulukko 9. Ajankohdan (A: 19.6., 18.7. ja 4.9.2006 ), torjunta-ainekäsittelyn (T) ja maakerroksen (P: 0–5 cm:n ja 5–15 cm:n muokkauskerros) merkitsevät vaikutukset maan entsyymiaktiivisuuksiin Lammin kenttäkokeessa varianssi-analyyysissä, P-arvot, n = 36. Torjunta-aineiden aiheuttamat merkitsevät aktiivisuuden (\* P ≤ 0,05, \*\*P ≤ 0,01, \*\*\* P ≤ 0,001) muutokset lihavoitu.

Muuttuja	Maan			Muuttuja	Maan		
	Variaation lähde	Tuoreessa maassa	orgaanista ainetta kohti		Variaation lähde	Tuoreessa maassa	orgaanista ainetta kohti
Arylsulfataasi	A	0,001	0,055	Alaniini-AP	A	0,000***	0,002**
	T	<b>0,000***</b>	0,000		T	0,451	<b>0,004**</b>
	P	0,395	0,919		P	0,002**	0,003**
	A*T	0,123	<b>0,038*</b>		A*T	0,418	0,270
	A*P	0,212	0,691		A*P	0,710	0,456
	T*P	0,765	0,931		T*P	0,734	0,924
	A*T*P	0,707	0,462		A*T*P	0,219	0,508
PME	A	0,065	0,077	Sellobiohydraasi	A	0,035*	0,053
	T	<b>0,040*</b>	0,689		T	<b>0,000***</b>	<b>0,006**</b>
	P	<b>0,002**</b>	0,000***		P	0,417	0,216
	A*T	0,792	0,919		A*T	0,135	0,100
	A*P	0,211	0,061		A*P	0,163	0,036*
	T*P	0,228	0,177		T*P	0,225	0,198
	A*T*P	0,834	0,608		A*T*P	0,600	0,505
PDE	A	0,000***	0,001***	β-glukosidaasi	A	0,052	0,024
	T	0,220	0,470		T	0,000	0,000
	P	0,138	0,089		P	0,029	0,008
	A*T	0,869	0,577		A*T	0,266	0,204
	A*P	0,571	0,354		A*P	0,049	0,003
	T*P	0,457	0,591		T*P	0,890	0,786
	A*T*P	0,910	0,950		A*T*P	<b>0,017*</b>	<b>0,007**</b>
Kitinaasi	A	0,247	0,090	β-ksylosidaasi	A	0,411	0,140
	T	0,183	0,936		T	<b>0,001**</b>	0,880
	P	0,000***	0,000***		P	0,000***	0,003**
	A*T	0,787	0,577		A*T	0,870	0,533
	A*P	0,267	0,115		A*P	0,757	0,217
	T*P	0,986	0,924		T*P	0,486	0,505
	A*T*P	0,145	0,166		A*T*P	0,287	0,338
Leusiini-AP	A	0,000	0,001	α-glukosidaasi	A	0,000***	0,062
	T	0,025	1,000		T	<b>0,001**</b>	0,719
	P	0,782	0,496		P	0,357	0,870
	A*T	<b>0,020*</b>	<b>0,026*</b>		A*T	0,894	0,470
	A*P	0,353	0,081		A*P	0,986	0,291
	T*P	0,611	0,586		T*P	0,466	0,433
	A*T*P	0,476	0,547		A*T*P	0,938	0,716

Kuva 11. Entsyymiaktiivisuudet ( $\mu\text{mol MUF}$  tai  $\text{AMC/g/3 h}$ ) Lammin kenttäkokeessa tuoretta maata kohti lasketuna.  $\downarrow$  = torjunta-ainekäsittelyn aiheuttama merkitsevä aktiivisuuden lasku. T = torjunta-aineilla käsitelty, V = verrokki; syvyys cm.



## Yhteenveto

Myrkyllisyystestissä kaikki tutkitut torjunta-aineet aiheuttivat valontuoton estymistä testibakteerilla, metributsiini vähiten, linuroni voimakkaammin ja fluatsinami erittäin vahvasti. Aikaisemmissa torjunta-ainetutkimuksissa (Ahtiainen ym. 2003), joissa valobakteeritestiä on käytetty aineiden potentiaalisen mikrobimyrkyllisyyden arviointiin, fungisidit ovat yleensä osoittautuneet myrkyllisimmiksi. Fluatsinami ( $EC_{50} = 0,013$  mg/L) oli kuitenkin selvästi myrkyllisempää kuin esim. propikonatsoli ( $EC_{50} = 1,25$  mg/L). Fluatsinami pysyi myös selvemmin biosaatavana koemaassa kuin propikonatsoli, joskin propikonatsolia koskevien edellisten tutkimusten koemaa oli erilainen. Näissä kokeissa kasvittomaan maahan lisätynä torjunta-aineet vähensivät viikon kuluttua valontuottoa, fluatsinami erityisesti, mutta kuukauden kuluessa esto-vaikutus oli hävinnyt tai vaimentunut. Fluatsinamin myrkyllisyys todettiin perunaa kasvavissa astiakokeissa ja kenttäkokeissa sadonkorjuun aikaan ja vielä ylivuotisenä kasvukauden alkaessa.

Mikrobibiomassan mittarina käytetyn ATP:n tilapäinen näennäinen väheneminen torjunta-aineiden vaikutuksesta kasvittomassa maassa saattoi johtua lusiferaasientsyymien toiminnan estymisestä. Perunaa kasvavassa astiakokeessa sadonkorjuun aikaan torjunta-aineilla ei todettu vaikutusta ATP-pitoisuuteen.

Rikkakasvien torjunta-aineilla ei havaittu tilastollisesti merkitsevää vaikutusta sienten biomassaa mittaavan ergosterolin pitoisuuteen. Fluatsinami näytti vähän alentavan sienten biomassaa vielä kuukauden kuluttuakin käsittelystä, mutta vaikutus ei ollut tilastollisesti merkitsevä. Perunaa kasvavissa astiakokeissa ei havaittu minkään torjunta-aineen vaikuttavan maan ergosterolipitoisuuteen. Kenttäkokeessa ergosterolipitoisuus näytti laskevan käsitellyssä pintamaassa jo kesäkuusta lähtien ja heinäkuusta lähtien myös syvemmillä maassa. Tämä saattoi olla seurausta usean vuoden fungisidikäsittelyistä, mutta syynä voi olla myös käsitellyn maan verrokkia pienempi orgaanisen aineen pitoisuus. Sienten biomassan mittana käytetty ergosterolimääritys ei osoittautunut herkäksi torjunta-aineiden vaikutuksen osoittamismenetelmäksi, osin mahdollisesti alhaisen pitoisuuden ja siitä johtuvan mittausten hajonnan vuoksi.

Typen saanti on kasvien kasvulle tärkeätä ja siten typen kierto nitrifikaatio mukaan lukien merkityksellistä. Perunaa kasvavissa astioissa nitrifikaatio oli verrokkia nopeampaa maassa, johon oli lisätty kaikkia torjunta-aineita. Kun kukin torjunta-aine lisättiin eri astioihin, metributsiini osoittautui nitrifikaatiota vähentäväksi, mutta muilla torjunta-aineilla ei havaittu vaikutusta. Kenttäkokeessa nitrifikaatio oli alhaisella tasolla ja vaihteli kesän kuluessa eikä sadonkorjuun aikaan havaittu eroa käsitellyn ja verrokkimaan välillä.

Maanäytteistä mitattiin samanaikaisesti 10 eri entsyymin aktiivisuutta toiminnallisen mikrobirakenteen muutosten tutkimiseksi. Kun kasvittomassa astiakokeessa maa kuivui kokeen aikana aiheuttaen lisästressiä mikrobeille, kummankin rikkakasvien torjunta-aineen todettiin viikon kuluttua lisänneen aktiivisuutta puolella entsyymeistä. Fluatsinami lisäsi kolmen entsyymin aktiivisuutta, mutta alensi typen vapautumista ilmentävän entsyymin aktiivisuutta. Kun koe toistettiin antamatta maan kuivua, metributsiini lisäsi edelleen viiden entsyymin aktiivisuutta viikon kuluttua, mutta ainoastaan typen vapautumista ilmentävän leusiini-AP entsyymin aktiivisuutta kuukauden kuluttua, jolloin se oli verrokkaa korkeampi myös linuronilla käsitellyssä maassa. Fluatsinami lisäsi tätä aktiivisuutta vain viikon kuluttua, jolloin myös rikin vapautuminen oli verrokkaa suurempaa.

Perunaa kasvavissa astioissa eroja entsyymiaktiivisuuksissa ilmeni vasta kuukauden kuluttua eri astioihin lisätyistä torjunta-aineista, jolloin typen vapautuminen (leusiini-AP) oli alentunut sekä metributsiini- että linuronikäsitellyssä maassa, mutta estovaikutus lakkasi syyskuuhun mennessä. Sadonkorjuun aikaan linuroni oli lisännyt fosforin vapautumista ja fluatsinami typen vapautumista. Kun torjunta-aineet lisättiin samoihin astioihin, fosforin vapautuminen ja kasvimassassa esiintyvien selluloosan, hemiselluloosan ja ksylaanin hajotukseen osallistuvien entsyymien aktiivisuuksissa havaittiin alenemista verrokkiin nähden vasta elokuun lopusta lähtien. Typen vapautumisessa tärkeän alaniini-AP-aktiivisuus oli elokuussa korkea torjunta-aineilla käsitellyssä maassa. Kenttäkokeessa torjunta-ainekäsittely alensi seitsemän entsyymin aktiivisuuksia, kun tulokset laskettiin tuoretta maata kohti. Koska verokkimaan orgaanisen aineen määrä oli hieman käsiteltyä maata korkeampi, tuloksia tarkasteltiin myös maan orgaanista ainetta kohti. Tällöin vain rikin ja selluloosan hajotukseen osallistuvien entsyymien aktiivisuudet alenivat torjunta-aineilla käsitellyssä maassa. Typen vapautumiseen torjunta-ainekäsittely vaikutti osin ohimenevästi ja osin lisäävästi.

Kasvittoman maan tulokset erosivat perunaa kasvavista astiakokeista ja kenttäkokeesta siten, että niistä puuttui kasvien juurten aiheuttama mikrobien stimulaatio. Vaikka kasvittomassa maassa torjunta-aineet lähinnä lisäsivät entsyymiaktiivisuuksia, etenkin tilapäisesti, niin kasveja sisältävissä kokeissa torjunta-ainekäsittely vähitellen vähensi entsyymien aktiivisuuksia, koska rikkakasvien puuttuessa juuriston stimuloiva vaikutus väheni.

Torjunta-aineiden mikrobivaikutuksille oli tyypillistä se, että vaikutukset olivat yleensä määrällisesti vähäisiä ja usein tilapäisiä. Syksyä kohti lisääntyneet mikrobitoimintaa vähentäneet vaikutukset selittyvät epäsuoralla mekanismilla: rikkakasvien torjunnan aiheuttamalla kasvien juurten määrän vähenemisellä ja siitä johtuvalla ritsosfäärin heikkenemisellä. Tilapäiset muutokset voivat kuitenkin ilmentää vaikutuksia mikrobien monimuotoisuuteen. Tästä on merkittävänä osoituksena nitrifikaation heikkeneminen metributsiinin käytön seurauksena, mikä vahvisti Junnilan ym. (1993) havainnon.

Kaikkien torjunta-aineiden löytyminen maasta keväällä edellisen vuoden käytön jäljiltä ja fluatsinamin johdonmukainen valobakteeritestin osoittama myrkyllisyys kaikissa kokeissa ja jopa edellisen vuoden käytön aiheuttama myrkyllisyys keväällä, antavan aiheen selvittää näiden torjunta-aineiden vaikutusta maan mikrobien monimuotoisuuteen. Fluatsinamin vaikutusta tulee tutkia mikrobien lajistorakenteeseen maassa, etenkin sienten osalta.

## Kirjallisuus

- Ahtiainen, J. 2002. Microbial tests and measurements in the assessment of harmful substances and pollution. Monographs of the Boreal Environment Research 22, Helsinki: Finnish Environment Institute. 51 s.
- Ahtiainen, J, Vanhala, P., Myllymäki, A. 2003. The effects of different plant protection programmes on soil microbes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54: 56–64.
- Buchenauer, H. 1995. Mechanism of action of triazolyl fungicides and related compounds, Lyr, H. (Eds.). *Modern selective fungicides. Properties, applications, mechanisms of action.* 2nd edition. Essex, UK: Longman Scientific & Technical. s. 205–231.
- Deacon, J.W. 1997. *Introduction to modern mycology.* 3rd edition. Cambridge, UK: Blackwell Science Ltd. 303 s.
- Fawcett, J.K. & Scott, J.E. 1960. A rapid and precise method for the determination of urea. *Journal of Clinical Pathology* 13: 156–159.
- Focht, D.D. & Verstraete W. 1977. Biochemical ecology of nitrification and denitrification. Alexander, M. (ed.). *Advances in microbial ecology.* New York: Plenum Press. s. 135–213.
- Fritze, H. & Bååth, E. 1993. Microfungal species composition and fungal biomass in a coniferous soil polluted by alkaline deposition. *Microbial Ecology* 25: 83–92.
- ISO 11348, part 3 1998. Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test). International standard. Geneva: The International Organization for Standardization, 30 s
- Junnila, S., Heinonen-Tanski, H., Erviö, L.-R. & Laitinen, P. 1993. Phytotoxic persistence and microbiological effects of metribuzin in different soils. *Weed Research* 33: 213–223.
- Klamer, M., Roberts, M.S., Levine, L.H., Drake, B.G. & Garland, J.L. 2002. Influence of elevated CO<sub>2</sub> on the fungal community in a coastal scrub oak

- forest soil investigated with terminal-restriction fragment length polymorphism analysis. *Applied and Environmental Microbiology* 68: 4370–4376.
- Laatikainen, T. & Heinonen-Tanski, H. 2002. Mycorrhizal growth in pure cultures in the presence of pesticides. *Microbiological Research* 157: 127–137.
- Laatikainen, T., Juntunen, M-L. & Heinonen-Tanski, H. 2000. The effect of nursery applied fungicides on the growth and mycorrhizal abundance of Scots pine seedlings. *Finnish Forest Research Institute Research Papers* 781: 177–187.
- Laitinen, P. 1989. Rikkakasvihävitteiden pysyvyys ja vaikutus maan mikrobiologiseen aktiivisuuteen. Pro gradu -työ. Kuopion yliopisto, Ekologisen ympäristöhygienian laitos. 76 s.
- Markkola, A.M. 1996. Resource allocation in ectomycorrhizal symbiosis in Scots pine affected by environmental changes. *Acta Universitatis Oulensis, Doctoral thesis A 278*. 63 s.
- Markkola, A.M., Ohtonen, R., Tarvainen, O. & Ahonen-Jonnarth, U. 1995. Estimates of fungal biomass in Scots pine stands on an urban pollution gradient. *New Phytologist* 131: 139–147.
- Nylund, J.-E. & Wallander, H. 1992. Ergosterol analysis as a means of quantifying mycorrhizal biomass. *Methods in Microbiology* 24: 77–88.
- OECD 2000a. OECD Guidelines for testing of chemicals. Test guideline 216, Soil microorganisms: Nitrogen transformation test. 11<sup>th</sup> Addendum. Paris: Organisation for Economic Cooperation and Development. 10 s.
- OECD 2000b. OECD Guidelines for testing chemicals. Test guideline 216, Soil microorganisms: Carbon transformation test. 11<sup>th</sup> Addendum. Paris: Organisation for Economic Cooperation and Development. 10 s.
- Salmanowicz, B. & Nylund, J.-E. 1988. High performance liquid chromatography determination of ergosterol as a measure of ectomycorrhiza infection in Scots pine. *European Journal of Forest Pathology* 18: 291–298.
- Seitz, L.M., Sauer, D.B., Burroughs, R., Mohr, H.E. & Hubbart, J.D. 1979. Ergosterol as a measure of fungal growth. *Phytopathology* 69: 1202–1023.
- SFS-EN 12880 2000. Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisointiliitto. 7 s.
- Tabatabai, M.A., 1994. Soil enzymes. Weaver, R.W. Angle, S., Bottomley, P., Bezdicek, D., Smith, S., Tabatabai, A. & Wollum, A. (Eds.). *Methods of soil analysis, Part 2. Microbiological and biochemical properties*. Madison Soil Science Society of America. s. 775–833.

- Vanhala, P. & Ahtiainen, J.H., 1994. Soil respiration, ATP content and Photobacterium phosphoreum toxicity tests as indicators of metal pollution in soil. *Environmental Toxicology and Water Quality* 9: 115–121.
- Vepsäläinen, M., Erkomaa, K., Kukkonen, S., Vestberg, M. & Niemi, R.M. 2004. The impact of crop plant cultivation and peat amendment on soil microbial activity and structure. *Plant and Soil* 264(1–2): 273–286.
- Vepsäläinen, M., Kukkonen, S., Vestberg, M., Sirviö, H. & Niemi, R.M. 2001. Application of soil enzyme activity test kit in a field experiment. *Soil Biology and Biochemistry* 33: 1665–1672.
- Vepsäläinen, M., Wallenius, K., Simpanen, S., Pietola, L., Alakukku, L. & Niemi, R.M. 2005. Temporal and soil-depth related variation in soil enzyme activities and in root growth of red clover (*Trifolium pratense*) and timothy (*Phleum pratense*) at different soil depths in the field. *Applied Soil Biology* 30: 113–125.
- Weete, J.D. 1973. Sterols of the fungi: distribution and biosynthesis. *Phytochemistry* 12: 1842–1864.

# Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskien arviointi perunanviljelyssä

Sari Autio ja Marja Mecke

Suomen ympäristökeskus, Kemikaaliyksikkö, PL 140, 00251 Helsinki,  
etunimi.sukunimi@ymparisto.fi

## Tiivistelmä

TOISTO-hankkeessa kerättiin tietoa perunanviljelyssä käytettyjen torjunta-aineiden, metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin, pitoisuuksista. Niitä verrattiin aineiden myrkyllisyystietoihin eri maaperäeliöryhmille. Pitoisuuksien perusteella laskettuja hajoamisen DT50field- ja DT90field-arvoja käytettiin pitkäaikaisten maaperäpitoisuuksien (PEC) ennustamiseen. Ennustettujen pitoisuuksien ja eri eliöryhmien myrkyllisyystietojen suhteen perusteella arvioitiin äkillistä ja pitkäaikaista riskiä muun muassa lieroille, maaperän hyötyniveljalkaisille, maaperän mikrobitoiminnoille, hyppyhäntäisille ja orgaanisen aineksen hajotukselle.

Riskit katsottiin hyväksyttäväksi, kun TER-arvot (toxicity/exposure ratio) ylittivät EU:n kasvinsuojeluvälineohjeen (91/414/EEC) mukaiset raja-arvot. Mikäli riskit eivät olleet hyväksyttävät, tarkasteltiin tarkennetussa riskinarvioinnissa mahdollisuuksia vähentää riskejä valmisteiden käyttöä rajoittamalla.

Metributsiinia sisältävä Senkor-valmiste ei ohjeen mukaisesti käytettynä aiheuta riskiä maaperän eliöille eikä siten tarvitse toistuvan käytön rajoitusta. Valmisteesta aiheutuu kuitenkin riskiä pohjavesille, ja sen käyttö on kielletty pohjavesialueilla.

Linuronia sisältävän Afalon-neste-valmisteiden toistuva käyttö aiheuttaa riskiä maaperän eliöille. Siten valmisteiden toistuvan käytön rajoitus tulee säilyttää.

Samoin fluatsinamia sisältävä Shirlan-valmiste aiheuttaa riskiä maaperän eliöille peräkkäisinä vuosina käytettynä, joten myös sen toistuvan käytön rajoitus tulee säilyttää.

---

*Avainsanat: torjunta-aineet, kasvinsuojeluvälineet, metributsiini, linuroni, fluatsinami, perunanviljely, maaperäeliöstö, riskinarviointi, rajoitukset*

---



# Risk assessment of pesticides used consecutively in potato cultivation

Sari Autio and Marja Mecke

<sup>1)</sup> The Finnish Environment Institute, Research Programme for Biodiversity, P. O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland, [firstname.lastname@ymparisto.fi](mailto:firstname.lastname@ymparisto.fi)

## Abstract

The concentrations of metribuzin, linuron and fluazinam measured in the Finnish TOISTO field experiments on potato were compared with the ecotoxicity data of the three active substances on different groups of soil dwelling organisms. DT50<sub>field</sub> and DT90<sub>field</sub> values were calculated on the basis of the obtained field concentrations and they were used for calculating the long term predicted environmental concentrations (PEC) in soil. The toxicity/exposure ratios (TER) were calculated for assessing the acute and long term risks to earthworms, beneficial soil arthropods, microbial functions in soil, Collembola and decomposition of organic matter.

The risks were considered acceptable, if the toxicity/exposure ratios were above the limit values given in the Council Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market. The unacceptable risks were refined using risk mitigation measures like the restriction of use in consecutive years in the same field.

When used according to the use instructions, the plant protection product Senkor, containing metribuzin as active ingredient, does not pose an unacceptable risk to soil dwelling organisms and therefore the use restriction in consecutive years is not needed. However, due to the risk to ground waters, a restriction of use on defined ground water areas is necessary.

The risk of plant protection product Afalon-neste, containing linuron as active ingredient, is not acceptable to soil dwelling organisms, and therefore the restriction of use in consecutive years is necessary.

Similarly, the risk to soil organisms from the use of plant protection product Shirlan, containing fluazinam as active ingredient, is not acceptable and the restriction of use in consecutive years is necessary.

---

*Key words: plant protection product, metribuzin, linuron, fluazinam, potato cultivation, soil dwelling organism, risk assessment, use restriction*

---

## Johdanto

Kasvinsuojeluaineilta edellytetään ennen niiden markkinoille päästämistä ympäristöriskien arviointia EU:n kasvinsuojeluinstrumentin (91/414/EEC) mukaisesti. Riskinarvioinnissa tarkastellaan sekä tehoaineen ja sen hajoamistuotteiden riskejä että myös kauppavalmisteen aiheuttamia riskejä sen haeuissa käyttökohteissa. Tehoaineiden riskinarviointi on EU:ssa jaettu jäsenmaiden kesken ja päätökset tehoaineiden hyväksyttävyydestä tehdään yhteisötasolla. Valmisteet arvioidaan ja hyväksytään kansallisesti. Samankin valmisteen käyttökohteissa, käyttömäärissä, käyttöohjeissa ja käytön rajoituksissa voi olla huomattavia eroja eri jäsenmaissa. Valmisteen ympäristöriskien arvioinnissa otetaan Suomessa huomioon käyttöolosuhteet erityisesti pohjoisissa, kylmissä ilmasto-oloissamme.

Kasvinsuojeluaineiden tutkimusvaatimuksista on säädetty kasvinsuojeluinstrumentin liitteissä II ja III. Hyväksymisen hakijan on liitettävä hakemukseensa kansainvälisten standarditestiohjeiden mukaiset tutkimukset, jotka on tehty hyvän laboratoriokäytännön mukaisesti ja raportoitu OECD:n ohjeiden mukaisesti. Suomen ympäristökeskuksessa arvioidaan tehoaineen ja sen hajoamistuotteiden käyttäytymistä ympäristössä sekä tehoaineen, hajoamistuotteiden ja valmisteen eliövaikutuksia koskevat tutkimukset. Niiden perusteella tehdään riskinarviointi ja annetaan lausunto Elintarviketurvallisuusvirasto Eviralle, joka vastaa valmisteiden hyväksymisestä Suomessa.

## Aineisto, riskinarviointimenetelmät ja riskinhallintakeinot

Kasvinsuojeluaineen käyttäytymistä ympäristössä arvioidaan mm. sen hajoamiseen, kulkeutumiseen, leviämiseen ja kertymiseen liittyvillä tutkimuksilla. Käyttäytymistä selvitetään maaperässä, pinta- ja pohjavesissä ja ilmakehässä.

Tehoaineen ja valmisteen eliövaikutuksia tutkitaan eri eliöryhmillä, kuten linnuilla ja nisäkkäillä, vesieliöistä kaloilla, äyriäisillä ja levillä, mehiläisillä ja muilla hyödyllisillä niveljalkaisilla, lieroilla ja muilla maaperän hajottajaeliöillä, maaperän mikrobeilla ja kasveilla. Valmisteen käyttötarkoituksesta riippuu, mitkä eliöryhmät altistuvat käytön seurauksena, joten valmistetutkimuksia voidaan osittain kohdentaa altistuksen kannalta olennaisiin eliöryhmiin.

TOISTO-hankkeessa riskinarvioinnin aineistona käytettiin edellisissä luvuissa selostettuja metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin mitattuja jäämäpitoisuuksia kenttäkokeissa, niiden avulla laskettuja tehoaineiden hajoamista ku-

vaavia DT50field- ja DT90field-arvoja, tutkittujen tehoaineiden kulkeutuvuutta kuvaavia adsorptio- ja desorptiomittauksia kenttäkokeiden maissa, talvisimulointien tuloksia sekä mikrobivaikutuksia kuvaavien astia- ja kenttäkokeiden tuloksia. Näitä Suomen oloissa mitattuja kokeellisia tuloksia vertailtiin mallintamalla saatuihin hajoamista ja kulkeutuvuutta kuvaaviin pitkän aikavälin simulointeihin sekä kirjallisuudessa esiintyneisiin ja tehoaineiden EU-riskinarvioinneissa käytettyihin koetuloksiin. Hankkeen rahoituksen puitteissa ei ollut mahdollista tehdä ekotoksikologisia myrkyllisyystutkimuksia eri eliölajeilla, joten nämä tiedot otettiin riskinarviointia varten kunkin tehoaineen valmistajien EU-hyväksymistä varten kokoamista tutkimusaineistoista, joista tehoaineiden raportojamaat olivat valmistelleet riskinarviointiraportit.

Riskinarvioinnin johtopäätöksenä esitetään metributsiinia, linuronia ja fluatsinamia sisältävien kasvinsuojeluaineiden riskinhallintakeinoina käytettävää käytön rajoitukset ja tarkastellaan niiden tarpeellisuutta koetulosten valossa.

## **Tehoaineiden hajoamiskinetiikka**

Kasvinsuojeluainedirektiivin mukaisessa riskinarvioinnissa hajoamista maassa tutkitaan radioaktiivisesti leimatulla tehoaineella, jonka avulla saadaan selville hajoamistuotteet, niiden muodostumisosuudet ja hajoamis-reitti. Hajoamisnopeus selvitetään laboratorioskokeissa vähintään kolmessa eri maalajissa, hapellisissa ja hapettomissa olosuhteissa, +20 °C:ssa ja vähintään yhdessä maalajissa myös kylmemmässä, +10 °C:ssa. Hajoamisnopeutta kuvataan laboratorio- ja kenttäkokeissa puoliintumisajalla (DT50lab ja DT50field), minkä kuluessa puolet alkuperäisestä tehoaineesta on ehtinyt hajota, sekä 90 prosentin hajoamisajalla (DT90lab ja DT90field). Laboratorioskokeiden lisäksi hajoamista maassa tutkitaan kenttäkokeissa, joita vaaditaan, jos DT50 laboratorioskokeessa on yli 60 vuorokautta.

TOISTO -hankkeessa ei ollut mahdollista tutkia radioaktiivisesti leimattuja tehoaineita suomalaisessa peltomaassa, joten kenttäkokeissa käytettiin inaktiivisia tehoaineita sisältäviä normaaleja kauppavalmisteita. Siten kenttäkokeissa tehoaineiden saannot eivät yllä EU-tutkimusvaatimusten mukaiselle tasolle, mutta ovat kuitenkin tyydyttävällä tasolla verrattuna vastaaviin inaktiivisilla tehoaineilla ja kenttäolosuhteissa tehtyihin kokeisiin.

Tehoaineiden hajoamiskinetiikkaa tutkittiin sovittamalla kenttäkokeissa mitattuihin pitoisuustietoihin ensimmäisen asteen kinetiikkayhtälö

$$(A = A_0 * e^{-kt})$$

tarkemmin tämän julkaisun viidennessä artikkelissa kuvatulla tavalla. Hajoamiskertoimesta  $k$  laskettiin tehoaineiden DT50- ja DT90-arvot. Hajoamis-

kinetiikan arvioimista kasvinsuojeluaineiden riskinarvioinnissa on ohjeistettu EU:n ohjeasiakirjassa (Boesten 2006).

Kasvinsuojeluaineiden käyttäytymistä simuloivissa malleissa oletetaan yleensä hajoamisen noudattavan ensimmäisen asteen kinetiikkaa, vaikka todellisuudessa monilla tehoaineilla kinetiikka voi noudattaa monimutkaisempia kinetiikkayhtälöitä. Tästä syystä tässäkin tutkimuksessa on tehoaineille laskettu puoliintumisajat ensimmäisen asteen kinetiikan mukaisesti.

## **Tehoaineiden pitoisuudet maassa**

Maaperän tehoainepitoisuutta kuvataan riskinarvioinnissa ennustetulla maaperän pitoisuusarvolla PEC (predicted environmental concentration), joka perustuu hajoamiskokeiden tuloksiin. PEC-arvo on riskinarvioinnissa käytettävä tärkeä suure ja kuvastaa aineen pitkäaikaisesta jatkuvasta käytöstä maahan kertyvää pitoisuutta.

TOISTO-hankkeen kenttäkokeissa saatuja metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin pitoisuuksia ja niistä laskettuja DT50<sub>field</sub>- ja DT90<sub>field</sub> -arvoja vertailtiin SYKEN PEC-laskurin (Mattsoff 2005) avulla saatuihin ja tehoaineiden EU-riskinarvioinnissa käytettyihin ennustettuihin pitkän ajan pitoisuuksiin maassa.

## **Kasvinsuojeluaineiden ympäristövaikutusten arviointi maaperässä**

Kasvinsuojeluaineesta valtaosa päätyy yleensä aina peltomaahan joko suoraan käsittelyn yhteydessä tai viimeistään hajoavan kasviaineksen mukana. Siitä syystä orgaanisen aineksen hajottamiseen kykenevät eliöryhmät ovat keskeisessä asemassa myös kasvinsuojeluaineiden hajotuksessa ja esimerkiksi maaperän lierot sekä makro- ja mikro-organismit yleensä aina altistuvat kasvinsuojeluaineille niitä käytettäessä. Kaikkia näitä eliöryhmiä koskevia tutkimuksia vaaditaan kasvinsuojeluaineiden ympäristövaikutuksia arvioitaessa.

Lieroista yleisin testilaji on tunkioliero (*Eisenia foetida*), jolle on kehitetty OECD:ssä sekä akuutti myrkyllisyystesti että pitkäaikainen lisääntymiskoe. Lisäksi kasvinsuojeluaineiden myrkyllisyyttä lieroille on tutkittu joskus myös kenttäkokeissa, joita kuitenkin ei juuri koskaan ole tehty suomalaisia olosuhteita vastaavissa ympäristöoloissa.

Vaikutuksia maaperän mikrobitoimintoihin tutkitaan tavallisimmin hiilen ja typen kiertoa kuvaavilla maahengitys- ja nitrifikaatiokokeilla, joista on ole-

massa standarditestiohjeet, eikä suoranaisesti yksittäisiä mikrobilajeja tai -populaatioita tutkimalla.

Hitaasti hajoavien tehoaineiden kohdalla vaaditaan lisäksi tutkimuksia vaikutuksista maaperän orgaanista ainesta hajottavillemakroeliöille kuten hyppyhäntäisille (Collembola) tai maaperässä elävälle petopunkille (Hypoaspis aculeifer), samoin kuin karikepussikoetta, jossa selvitetään tehoaineen vaikutusta karikkeen hajotusnopeuteen kenttäolosuhteissa.

Hyötyniveljalkaisista tärkeimmät koe-eläimet ovat petopunkki (Typhlodromus pyri) ja Aphidius rhopalosiphi -loispistiäinen, jotka ovat tuholaisien luontaisia petoja ja loisia. Niillä tehdyissä kokeissa vasteina ovat kuolleisuus, jälkeläistuotto ja loisintakyky. Mikäli näillä herkillä standardilajeilla tehtävissä kokeissa saadaan esiin vaikutuksia, tulee testata näiden lisäksi myös muita niveljalkaislajeja, jotka elävät aineen käyttö-kohteen kannalta vertailukelpoisissa oloissa, esimerkiksi maakiitäjäisiä, leppäpirkkoja tai harsokorentoja. Tästä syystä niveljalkaiskokeet ovat yleensä aina valmisteella tehtyjä kokeita.

TOISTO -hankkeessa ei ollut mahdollista tutkia vaikutuksia näihin testilajeihin, joten myrkyllisyystietoina on käytetty metributsiinin, linuronin ja fluaatsinamin EU-hyväksymistä varten toimitettuja tutkimuksia, jotka on koottu kunkin tehoaineen riskinarviointiraporttiin ja joiden laatu on vertais-arvioitu Euroopan elintarvike-turvallisuusviraston (EFSA) järjestämissä asiantuntijakokouksissa (Anon. 2004; European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General 2002; Federal Office for Food Safety, Austria 2005).

## **EU:n riskinarviointiohjeet**

Riskiä kuvataan aineen myrkyllisyyden ja altistuksen suhteella. Siten hyvin myrkyllisen aineen riski voi olla hyväksyttävä, jos sen käyttömäärä on pieni, tai päinvastoin hyvin lievästi myrkyllisestä aineesta voi aiheutua riskiä, jos sitä käytetään paljon.

EU:ssa on laadittu ohjeasiakirjoja kasvinsuojeluaineiden riskien arviointia varten eri eliöryhmille (European Commission 2002 a - c). Tehoaineiden riskejä tutkitaan vertaamalla eliötutkimuksista saatuja myrkyllisyysarvoja (kuten LC50 eli pitoisuus, jossa puolet koe-eliöistä kuolee tai vaikutukseton pitoisuus NOEC) ennustettuihin pitoisuuksiin maassa tai vesistöissä (PEC). Näin saadaan kullekin eliöryhmälle akuutin ja kroonisen altistuksen tunnusomaiset TER-arvot (toxicity/exposure ratio) valmisteen hyvän maatalouskäytännön mukaisista käytöistä. TER-arvoja vertaillaan kasvin-suojeluaine-direktiivin liitteessä VI annettuihin raja-arvoihin, jolloin tulkitaan, onko kunkin eliöryhmän riski hyväksyttävällä tasolla vai ei. Lieroilla ja maaperän

makro-organismeilla akuutin riskin hyväksyttävyyden raja-arvo on  $TERa = 10$  ja kroonisen eli pitkäaikaisen riskin  $TERlt = 5$ .

Riskin katsotaan olevan hyväksyttävällä tasolla, jos TER ylittää kyseisen raja-arvon. Eliöryhmän sisäistä ja yksilöiden välistä vaihtelua kuvaava turvakkeroin on sisällytetty raja-arvoon ja sitä voidaan tietyissä tapauksissa pienentää tarkennetun riskinarvioinnin avulla, jos valmistesta on käytettävissä runsaammin ja monipuolisempia tutkimuksia tai altistustietoja pystytään tarkentamaan.

## **Maaperäeliöiden riskinarviointi Suomen oloissa**

Suomen ympäristökeskuksessa on kehitetty maaperäeliöiden riskinarviointimenettely, jossa edellä kuvattujen EU:n kasvinsuojeluedirektiivin (91/414/EEC) mukaisten tutkimusvaatimusten lisäksi otetaan huomioon pohjoisten ympäristöolojen ominaispiirteet, kuten maaperän happamuus ja korkea orgaanisen aineksen määrä, alhainen lämpötila ja kosteus. Suomen ympäristökeskuksessa on kehitetty PEC-laskuri, joka huomioi suomalaisissa kylmissä ilmasto-oloissa tapahtuvan tehoaineiden hitaan hajoamisen (Mattsoff 2005).

Suomalaisessa riskinarvioinnissa maaperäeliöiden myrkyllisyys-testeistä saatuja myrkyllisyysarvoja verrataan PEC -laskurin avulla ennustettuihin pitkän ajan tasannepitoisuuksiin maassa. Mikäli TER -arvot alittuvat, voidaan riskiä pienentää riskinvähennystoimilla, esimerkiksi joko käyttömäärää pienentämällä tai rajoittamalla kasvinsuojeluaineen käyttöä peräkkäisinä vuosina, jolloin ennustetut pitoisuudet maassa jäävät pienemmiksi. Riskinvähennystoimena voidaan myös rajata hyväksyminen ainoastaan tiettyyn käyttöön tai valmistetyyppiin, esimerkiksi käytettäväksi ainoastaan siementen peittaukseen, mutta ei ruiskutteena. Ellei riskinvähennystoimien-kaan avulla riskiä saada hyväksyttäväksi, eivät valmisteen hyväksymisen edellytykset täyty eikä valmistetta voida siten hyväksyä käyttöön.

TOISTO -hankkeessa mitattuja tehoaineiden pitoisuuksia ja niiden perusteella laskettuja PEC-arvoja on verrattu tutkittujen tehoaineiden EU-riskinarviointien tuloksiin ja molemmin tavoin tehtyjen riskinarviointien tuloksia on vertailtu keskenään. On huomattava, että kasvinsuojeluaineiden riskinarvioinnissa yleensä kuvataan pahinta realistista vaihtoehtoa, kun taas kenttäkokeessa on tutkittu normaalin viljelykäytännön vaikutuksia tiettyinä vuosina.

## **Pitoisuudet maavesissä, pinta- ja pohjavesissä**

TOISTO-hankkeen yhteydessä otettiin Lammilla ja Lopella joitakin vesinäytteitä pellon pinnassa olleista lätäköistä märkänä syksynä 2004 ja keväällä

2005 ja 2006 ennen lumen sulamisvesien imeytymistä. Fluatsinamia löytyi maavesistä suhteellisen vähän käyttömääriä ja käyttöajankohtaa ajatellen. Linuronin, metributsiin ja metributsiin hajoamistuotteiden pitoisuudet maavesissä olivat hämmästyttävän korkeita verrattuna samaan aikaan otettuihin maanäytteisiin.

Köyliön koealueella otettiin lisäksi myös läheisestä kaivosta pohjavesinäytteet vuonna 2006. Pohjavesinäytteistä ei löytynyt jäämiä käytetyistä kasvin-suojeluaineista.

Pinta- ja pohjavesinäytteiden avulla muodostettiin kuva huuhtoutumisen osuudesta kenttäkokeissa käytettyjen tehoaineiden häviämiseen koealueilla. Tuloksia verrattiin mallintamalla saatuihin huuhtoutumisarvioihin ja kirjallisuudesta löytyneisiin monitorointi-tietoihin samoista tehoaineista.

Kulkeutuvuutta maassa kuvaa myös adsorptio/desorptiokoe, jolla selvitetään tehoaineen sitoutumista maahan vesilietteessä. Heikosti sitoutuvilla aineilla on suurempi riski kulkeutua syvempiin maakerroksiin ja pohjaveteen. Tutkimustietoja käytetään tehoaineen kulkeutuvuuden tietokonemallinnuksessa syöttötietoina, jolloin saadaan arvio pitkän aikavälin pohjavesi-pitoisuuksista valmisteen käyttöohjeen mukaisessa käytössä. EU:ssa on käytössä useita pinta- ja pohjavesimalleja, joihin on kehitetty yhteisön erilaisia olosuhteita kuvaavia skenaarioita (ns. FOCUS-skenaariot, ks. mm. Boesten ym. 2000, Anon. 2002, Linders ym. 2003). Pohjavesiriskinarvioinnin perusteella määrätään valmisteille tarvittaessa käytön rajoituksia pohjavesialueilla.

Kasvinsuojeluaineiden adsorptiokertoimia on määritetty erittäin harvoille tehoaineille suomalaisiin maalajeihin. TOISTO-hankkeessa pyrittiin määrittämään kolmen tutkitun tehoaineen adsorptiokertoimet kenttäkoemaihin, mikä osoittautui linuronin ja fluatsinamin tapauksissa mahdolliseksi hankkeen rahoituksen puitteissa.

## **Talvisimulointi ja maan jäätymisen vaikutus**

Maan jäätymisen ja sulamisen vaikutusta kasvinsuojeluaineiden käyttäytymiseen maassa ei edellytetä tutkittavaksi hyväksymisen yhteydessä, joten tällaista tietoa on hyvin niukasti saatavissa eri tehoaineista. Normaalisti hajoamiseen liittyvät laboratoriokokeet tehdään +20 °C:n ja +10 °C:n lämpötiloissa. Pohjoisten olojen vaikutuksesta tehoaineiden käyttäytymiseen maassa tiedetään siten huomattavan vähän. Maan jäätymisen ja sulamisen oletettiin vaikuttavan tehoaineiden sitoutumiseen ja vapautumiseen maa-hiukkasista talven aikana, jolloin hajotustoiminta maassa on erittäin hidasta. Maaveden jäätyessä siihen liuenneiden aineiden konsentraatioiden oletettiin kasvavan, jolloin tehoaineiden kulkeutuvuus maassa voi lisääntyä.

Talvisimulointikokeessa tutkittiin tehoaineiden hajoamista tasaisessa +5 °C:n ja -7 °C:n lämpötilassa sekä syklistä vaihdellen 12 vrk -7 °C:ssa ja 4 vrk +5 °C:ssa yhteensä 12 viikon ajan. Luvussa 4 esitettyjä talvisimulointikokeen tuloksia vertailtiin metributsiinin, linuronin ja fluatsinamin kenttäkoepitoisuuksiin, mallinnustuloksiin ja kirjallisuudesta saatuihin tietoihin.

## **Valmisteiden käytön rajoitukset**

Suomen ympäristökeskus antaa lausunnoissaan kasvinsuojeluaineiden hyväksymisen edellytyksenä tarvittaessa rajoituksia valmisteiden käytölle esimerkiksi pohjavesien, vesistöjen, maaperäeliöiden tai pölyttävien hyönteisten suojelemiseksi. Eri kasvilajien viljelykäytäntöjä pyritään ottamaan huomioon muotoilemalla rajoitusten sanamuotoja tarvittaessa viljelykäytäntöihin sopiviksi. Siten rajoitukset eivät välttämättä ole samanlaisia, vaan niissä on tapauskohtaista vaihtelua. Käytön rajoitukset on painettu valmisteiden myyntipakkauksiin ja käyttäjien on noudatettava niitä ehdottomasti.

Riskinvähennystoimet ovat aina tapauskohtaisia ja niiden määräytymisessä on eroja eri maiden välillä samankin valmisteen kohdalla. Esimerkiksi vesistörajoituksissa on huomattavia eroja eri jäsenmaiden välillä. Suhtautuminen maaperässä kulkeutuvien aineiden hyväksyttävyyteen voi vaihdella eri maissa riippuen siitä, voidaanko soveltaa käytön rajoitusta pohjavesialueilla vai ei. Riskinvähennystoimien harmonisointiin ei ole vielä ryhdytty EU:ssa, vaan niitä sovelletaan kansallisesti kunkin maan olosuhteet huomioon ottaen.

Maatalouden ympäristötuen ehtojen valvonnassa on viime vuosina painotettu kasvinsuojeluaineiden käytön rajoitusten noudattamista. Suomessa perunan viljelyssä harjoitetaan tietyillä seuduilla monokulttuuria, jolloin perunaa viljellään samalla peltolohkolla vuodesta toiseen. Viljelijöiden kannalta tiettyjen kasvinsuojeluaineiden rajoitukset voivat siten aiheuttaa ongelmia käytettävissä olevan ainevalikoiman suhteen.

Toistuvan käytön rajoituksen tarkoituksena on kuitenkin säilyttää maan hedelmällisyys siten, etteivät kasvinsuojeluaineiden jäämät maassa pääse kertymään sellaisiksi pitoisuuksiksi, joissa aiheutuisi haitallisia vaikutuksia maaperän eliöille.

## **Riskinarvioinnin tulokset ja niiden tarkastelu**

### **Pitoisuudet kenttäkoemaissa**

Tyypillistä linuronille ja fluatsinamille on hajoamisen hidastuminen pitemmän ajan kuluessa, mikä näkyy tehoaineiden EU-riskinarviointien keskieruoppalaisissa kenttäkoetuloksissa, joissa näiden tehoaineiden DT90field on



noin seitsemänkertainen verrattuna puoliintumisaikaan. Tavallisesti ensimmäisen asteen kinetiikassa tämä suhdeluku oletetaan olevan 3,2.

Metributsiinin pitoisuus Lammilla laski tasaisesti kaikkina kolmena vuonna ja seuraavana keväänä sitä havaittiin enintään häviävän pieniä määriä. Köyliössä ja Lopella metributsiini käyttäytyi samoin, kuitenkin Köyliössä sen pitoisuus oli kohonnut selvästi keväällä 2007. Metributsiinin hajoamistuotteita löytyi Lopelta huomattavia pitoisuuksia vielä keväällä 2006 muokkauskerroksen alapuolelta, mikä osoittaa riskiä kulkeutumisesta pohjavesiin.

Linuronin pitoisuus Lammilla laski hitaammin kuin metributsiinin ja sitä esiintyi myös syksyllä, määrä kasvoi kolmena vuonna ja keväällä 2007 sen pitoisuus oli selvästi kohonnut. Köyliössä pitoisuudet käsittelyn jälkeen olivat suuria vuonna 2005 ja jo keväällä 2006 pitoisuus oli huomattavan suuri, samoin kesällä ja syksyllä sekä seuraavana keväänä. Lopella ainoan ruiskutuksen jälkeen (2004) löytyi muokkauskerroksesta linuronia joistakin mittauksista suuri määrä ja seuraavina keväinä löytyi linuronia pieniä määriä.

Fluatsinamia löytyi Lammilla muokkauskerroksesta merkittäviä pitoisuuksia sekä käsittelyn jälkeisenä syksynä että seuraavana keväänä kaikkina kolmena vuonna. Nämä pitoisuudet kasvoivat huomattavasti siten että ne olivat korkeimpia viimeisenä käsittelyvuonna ja seuraavana keväänä 2007. Myös muokkauskerroksen alapuolelta mitattiin fluatsinamin jäämiä. Köyliössä mitattiin myöhään syksyllä korkeita fluatsinamipitoisuuksia eivätkä pitoisuudet ehtineet hävitä ennen seuraavan vuoden käsittelyjä. Myös viimeisenä keväänä 2007 pitoisuudet olivat huomattavan korkeita. Lopelta löydettiin edelleen keväällä 2007 vuoden 2004 käsittelystä aiheutuneita merkittäviä pitoisuuksia.

Siten tutkimus osoittaa selvästi, että Suomessa jo kolmena vuonna toistuvasti käytettynä etenkin fluatsinami kertyy maahan, mutta myös linuronin pitoisuudet kasvoivat kokeen kuluessa. Metributsiinin kertyminen on hyvin lievää. Koska tutkimus oli suunniteltu siten, että käsittelyt uusittiin samoilla koealoilla ja näytteenotto oli suhteellisen tiheää, saatiin kertyminen esiin maaperässä esiintyvistä huomattavasta vaihtelusta huolimatta.

## **Kenttäkokeista mitatut tehoaineiden DT50- ja DT90-arvot**

TOISTO -maihin lasketut DT50<sub>field</sub>- ja DT90<sub>field</sub> -arvot sekä niiden laskentatapa on esitetty tämän julkaisun mallinnusta käsittelevässä artikkelissa. Kaikkien kolmen tehoaineen puoliintumisajat olivat kirjallisuudesta löytyneiden vastaavien arvojen kanssa samaa suuruusluokkaa. Metributsiinista löytyi runsaasti julkaistuja DT50-arvoja, mutta kahdesta muusta tehoaineesta tietoja oli vähemmän.

Metributsiinin ja linuronin kohdalla päästiin kohtuullisen hyviin sovitustasoihin, mutta fluatsinamin kohdalla hajonta oli suurempaa. Tarkennettua riskinarviointia varten valittu parhaan sovitustaseen  $DT50_{field} = 32$  vrk ei siten edusta läheskään pahinta vaihtoehtoa TOISTO-hankkeesta lasketuista  $DT50$ -arvoista. Myös fluatsinamin EU-arvioinnissa tutkittujen maalajien välillä hajoamisessa oli erittäin suurta vaihtelua sekä laboratorio- että kenttäkokeissa. Fluatsinamin kohdalla olisi ilmeisesti tarvittu huomattavasti tiheämpää näytteenottoa, jotta tuloksia olisi saatu tarkennettua. Kasvihuonekokeen puoliintumisaikojen luotettavuutta vähentää koejakson aikana esiintynyt kuivuus sekä rinnakkaisten mittausten puute.

Pitoisuusmittausten perusteella linuronin ja fluatsinamin hajoaminen ei todellisuudessa noudattanut 1. asteen kinetiikkaa (SFO), vaikka puoliintumisajat onkin laskettu tällä oletuksella, koska sitä käytetään kasvinsuojeluaineiden hajoamista ja kulkeutumista mallinnettaessa.

Connin ym. (1996) mukaan 6 – 12 % metributsiinista säilyi alaskalaisessa maassa 15 kuukauden kuluttua käsittelystä. Tanskalaisessa tutkimuksessa 7,6 – 8,1 % metributsiinista saatiin eristettyä 42 – 47 kuukauden kuluttua käsittelystä (Kjær ym. 2005).

Taulukossa 1 on vertailtu TOISTO-tutkimuksen kenttäkokeista saatuja, tarkennetussa riskinarvioinnissa käytettyjä kolmen tehoaineen  $DT50$ -arvoja kirjallisuudesta saatuihin vastaaviin arvoihin. Kenttäkokeista lasketut puoliintumisajat on täydellisemmin esitetty tämän julkaisun mallinnusta käsittelevässä luvussa.

## **SYKEN PEC-laskurilla arvioidut pitoisuudet maassa**

SYKEN PEC-laskurin avulla laskettiin kullekin tehoaineelle pitkän aikavälin ennustettu pitoisuus maassa ensiksi normaalia riskinarviointikäytäntöä noudattaen ja käyttäen pisintä EU-arvioinnissa referoitua, laadultaan valideissa laboratoriokokeissa saatua  $DT50$ -arvoa (metributsiinille  $DT50_{lab} = 18$  vrk, sen hajoamistuotteelle DADK 22 vrk, linuronille 135 vrk ja fluatsinamille 263 vrk).

$DT50_{lab}$ -arvojen perusteella lasketut pahimman vaihtoehdon PEC:t suomalaisissa oloissa olivat kolmelle tutkitulle tehoaineelle seuraavat: metributsiini  $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$ , linuroni  $2,10 \text{ mg kg}^{-1}$  ja fluatsinami  $2,71 \text{ mg kg}^{-1}$  maata. Metributsiinin hajoamistuote DADK:lle saatiin vastaavasti PEC-arvoksi  $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$  maata.

Taulukko 1. Riskinarvioinnissa käytettyjen tehoaineiden puoliintumisaikojen vertailu vastaaviin kirjallisuustietoihin.

	<b>Fluatsinamin DT50, vrk</b>	<b>Linuronin DT50, vrk</b>	<b>Metributsiinin DT50, vrk</b>
Kenttäkokeista riskinarviointiin valittu DT50field (paras sovitus)	Lammi 32 (SFO 2004)	Lammi 44 (SFO 2006)	Lammi 30 (SFO 2006)
Footprint 2006 DT50field	6–15	13–83	9–107
Footprint 2006 DT50lab	37–224	38–135	16–153
EU-riskinarviointi DT50lab (20 °C)	17–263 (ka. 66, n = 6)	38–135	5,3–17,7 (ka. 12,4, n = 9)
EU-riskinarviointi DT50 field	8,3–41 (ka. 20,4, n = 6)	13–82	-
Stenrød ym. 2007 DT50field			27–48
Benoit ym. 2007 DT50 (5 °C) DT50 (15 °C)			330–385 (n = 3) 76–161 (n = 3)
Howard ym. 1991		28–178	
Verschuereen 1983 DT50 (15 °C)			90–115 (n = 3)
Tomlin 1994		38–67	1–2 kk

Selitteet:

SFO = ensimmäisen asteen kinetiikka

ka= keskiarvo

n = maalajien lukumäärä

Seuraavaksi TOISTO -hankkeen kenttäkokeissa mitatuista pitoisuuksista lasketuista DT50field-arvoista valittiin tarkennettua riskinarviointia varten luotettavimmat arvot kullekin tehoaineelle (metributsiinille DT50field = 30 vrk, linuronille 44 vrk ja fluatsinamille 32 vrk). Näiden DT50field-arvojen hajoamiskäyrät antoivat tilastollisesti parhaat sovitukset ( $r^2 = 0,93 - 0,95$ ). Fluatsinamin eri koepaikoille ja eri vuosille lasketuissa DT50field -arvoissa oli kuitenkin erittäin suurta hajontaa, joten valittu arvo kuvastaa lähinnä parasta hajoamistilannetta.

TOISTO -hankkeen tulosten perusteella pahimman vaihtoehdon arvoja kyettiin tarkentamaan mitatuista pitoisuuksista laskettujen DT50field-arvojen avulla. Metributsiinille saatiin tarkennetuksi PEC-arvoksi  $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$ , linuronille  $0,93 \text{ mg kg}^{-1}$  ja fluatsinamille  $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$ . Metributsiinin hajoamistuotteen DADK:n PEC-arvoa ei pystytty tarkentamaan kenttäkokeen perusteella, vaan käytettiin DT50lab-arvon perusteella laskettua PEC-arvoa  $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$  riskinarvioinnissa.

Kenttäkokeissa mitatut metributsiinin ja linuronin suurimmat pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin PEC-laskurilla saadut. Sen sijaan fluat-

sinamin mitatut pitoisuudet olivat useilla mittauskerroilla huomattavasti suuremmat kuin PEC-laskurilla saadut TOISTO-hankkeen DT50field-arvoista lasketut pitoisuudet. Ilmeisesti tämä johtuu siitä, että fluatsinamin tapauksessa PEC-laskuri ei pysty käytännössä huomioimaan kunnolla lehvästöstä kasvukauden jälkeen maahan siirtyvää ja talven yli säilynyttä tehoainemäärää, jonka oletetaan laskurissa poistuneen kokonaan systeemistä lehvästöön sitoutuneena.

## **Pitoisuudet maavesissä ja kulkeutuminen pinta- ja pohjavesiin**

Kasvinsuojeluaineiden huuhtoutumista mallinnettiin Ruotsissa kehitetyn MACRO-mallin avulla, joka on todettu olemassa olevista torjunta-aineiden huuhtoutumismalleista parhaiten Suomen pelto-oloihin soveltuvaksi. Mallinnustuloksia on selostettu tarkemmin Torjunta-aineiden mallinnus -artikkelissa. TOISTO-tutkimuksen kenttäkoeosuudessa tuotettiin huomattava määrä mitattuja parametritietoja mallinnusta varten. Yleensä kasvinsuojeluaineiden ennakkotarkastukseen liittyvässä riskinarvioinnissa ei ole käytettävissä todellista mittausdataa, vaan joudutaan käyttämään oletusarvoja, joiden soveltumista suomalaisiin tai pohjoisiin oloihin ei ole validoitu. On kuitenkin huomattava, että mitatut parametritkin kuvastavat ainoastaan tutkittujen koepaikkojen olosuhteita eivätkä ne edusta äärevyydeltään pahimpia vaihtoehtoja tai edes keskiarvoja Suomen olosuhteista. Mallinnuksessa ei kuitenkaan pyrkimyksenä ole kerätä kaikkien parametrien pahimpien vaihtoehtojen yhdistelmää, jolloin saadut tulokset antaisivat liioitellun kuvan riskin suuruudesta.

TOISTO-hankkeessa mitatut metributsiinin adsorptiokertoimet ovat samaa suuruusluokkaa kuin tehoaineen EU-arvioinnissa runsaimmin orgaanista ainesta sisältäneissä maalajeissa (Anon. 2004) ja kahdessa alaskalaisessa maalajissa (Conn ym. 1996). EU-arvioinnin johtopäätöksenä oli, että metributsiini sitoutuu lähinnä maan orgaaniseen ainekseen, mikä tuli myös TOISTO-kokeessa osoitettua. Ilmeisesti pohjoisissa runsaasti orgaanista ainesta sisältävissä maissa metributsiinin sitoutuminen on jonkin verran tehokkaampaa kuin Keski-Euroopan niukasti orgaanista ainesta sisältävissä maissa. Desorptiokokeiden perusteella metributsiinin sitoutuminen on kuitenkin palautuvaa ja se siirtyy halukkaasti maahiukkasista takaisin vesiliuokseen. Tästä saatiinkin viitteitä kenttäkoemaiden sulamisvesien metributsiinipitoisuuksia tutkittaessa. Metributsiinin kulkeutumisen syvempiin maakerrokseen ja pohjaveteen osoitettiin olevan sidoksissa maan jäätymiseen ja sulamiseen sekä sulamisvesien liikkumiseen maassa pohjoisissa oloissa norjalaisessa tutkimuksessa (Stenrød ym. 2007). Myös TOISTO-tutkimuksen koemaiden lätäkövesistä löytyi metributsiinia ja sen hajoamistuotteita huomattavina pitoisuuksina erityisesti syksyn 2004 näytteissä Lammilla ( $0,51 \mu\text{g l}^{-1}$ ) ja Lopella ( $1,81 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Metributsiinin adsorptiokertoimissa on huomattavia eroja riip-

puen siitä, onko ne mitattu tasapainokonsentraatiosta vai todellisissa maan kosteusoloissa, joissa harvoin vallitsee tasapainotilanne. Erityisesti kylmässä ilmastossa desorption osuus kasvaa, joten tehoaineen kulkeutuvuus säilyy suurena pitkiä aikoja käsittelyn jälkeen, vaikka perinteisesti on ajateltu vanhentamisen myötä sitoutumisen kasvavan (Benoit ym. 2007). Tanskassa metributsiinin hajoamistuotteiden on havaittu kulkeutuvan pohjaveteen pitoisuuksina, jotka ylittävät EU:n juomavesidirektiivin raja-arvon  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$  (Kjær ym. 2005). USA:ssa metri-butsiini on kymmenen yleisimmin pintavesistä havaitun maataloudessa käytetyn kasvinsuojeluaineen joukossa (Gilliom 2007).

Linuronin adsorptiokertoimiksi on tehoaineen EU-arvioinnissa raportoitu Koc 362–877, minkä perusteella se voidaan luokitella kohtalaisen kulkeutuvaksi maassa (European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General 2002). Linuronin sitoutuminen riippuu maan orgaanisen aineksen määrästä. Linuronin sorption maahan on osoitettu kasvavan myös inkubointiajan (vanhentamisen) myötä (Cox & Walker 1999). Hollantilaisessa malliekosysteemikokeessa linuronin sorptio sedimenttiin oli melko nopeaa, mutta myös desorptio sedimentistä takaisin veteen oli nopeaa (Crum ym. 1998). Siten linuronin kulkeutuminen maaveden mukana on mahdollista, mikä osoitettiin TOISTO -tutkimuksessa koemaiden lätäkko- ja sulamisvesinäytteillä, joista löytyi merkittäviä pitoisuuksia linuronia verrattuna samaan aikaan otettuihin maanäytteisiin. Erityisen suuri jäämä löytyi Lopelta keväällä 2005 ( $3,90 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Heinosen ym. mukaan (2007) linuronia on havaittu kulkeutuneen pintavesiin myös Suomessa kasvinsuojeluaineiden pintavesikartoituksessa, jossa metributsiinia, sen hajoamistuotteita tai fluatsinamia ei tutkittu.

Fluatsinamin hajoamisesta tai kulkeutumisesta maassa ei juuri ole julkaistu tutkimuksia. Fluatsinamin adsorption ja desorption tutkiminen osoittautui erittäin haasteelliseksi tehtäväksi, ja käytettävissä olleen rahoituksen puitteissa sille ei saatu määritettyä adsorptiokertoimia TOISTO-hankkeen koemaihin. Fluatsinamin EU-arvioinnissa raportoidussa tutkimuksessa oli käytetty 14C-leimattua tehoainetta, jolloin Koc-arvoiksi oli saatu 1705–2316, joten fluatsinami ei ole maassa kulkeutuva yhdiste (Federal Office for Food Safety, Austria 2005). TOISTO -hankkeen kenttäkokeissa fluatsinamia löytyi kuitenkin säännöllisesti koko tutkimuksen ajan myös muokkauskerroksen alapuolelta huomattavan suurina pitoisuuksina, mikä osoittaa, että kulkeutumattomana pidetyn, mutta hitaasti hajoavan yhdisteen kulkeutuminen syvempiin maakerroksiin on mahdollista maahiukkasiin sitoutuneena esimerkiksi maan muokkauksen yhteydessä. Syvemmillä maassa myös hajotus on hitaampaa, joten tällaisilla yhdisteillä on suurempi riski kertyä maahan jatkuvasti käytettynä. Ainoastaan fluatsinamin pitoisuudet koemaiden keväisissä ja syksyisissä vesinäytteissä pysyivät alhaisina todentaen siten tehoaineen sitoutumista maapartikkeleihin.

## Pohjoisten olojen ja talven vaikutus tehoaineiden käyttäytymiseen

Tämän julkaisun neljännessä artikkelissa kuvattu talvisimulaatiokoe osoitti, että maan jäätyminen talvella viivästyttää kasvinsuojeluaineiden hajoamista. Maan jäätyminen hidastaa mikrobiologista hajotustoimintaa, mutta talvisimulaatiokokeen perusteella voidaan uskoa, että hajoaminen on jossain määrin mahdollista myös jäätyneessä maassa. Maan mikrobiaktiivisuus on kuitenkin pohjoisessa alhaisempi kuin lämpimämmässä ilmanalassa, minkä on havaittu vaikuttavan mm. metributsiinin hajoamisnopeuteen norjalaisissa ja ranskalaisissa maanäytteissä (Benoit ym. 2007).

Metributsiinin jäämistä suurin osa oli maaautosten liukoisessa fraktiossa myös talvisimulaatiokokeessa. Maan jäätyminen on todettu lisäävän metributsiinin liikkuvuutta maassa siten, että maan huokosveden metributsiinipitoisuus kasvaa routajakson pituuden mukaan myös norjalaisessa tutkimuksessa (Stenrød ym. 2007), jossa tutkitut lämpötilat olivat lähempänä TOISTO-hankkeen talvisimulointia kuin toisessa alaskalaisessa kokeessa, missä metributsiinilla ei todettu merkittävää kulkeutumiskäytymistä (Conn ym. 1996).

Talvisimulaatiossa vain pieni osa linuronista oli liukoisessa fraktiossa (11–21 % sitoutuneesta fraktiosta). Linuroni sitoutuu maan orgaaniseen ainekseen. Kuitenkin sen kulkeutuminen pintavesiin on mahdollista maapartikkeleihin sitoutuneena, mikä havaittiin myös kenttäkokeen peltojen sulamisvesinäytteiden pitoisuuksia tutkittaessa. Heinosen ym. mukaan (2007) linuronia on havaittu kulkeutuneen pintavesiin myös Suomessa kasvinsuojeluaineiden pintavesikartoituksessa v. 2004–2006.

Fluatsinami sitoutui tiukasti maan orgaaniseen ainekseen. Sen liukoinen fraktio oli vain 0,1 % sitoutuneesta fraktiosta, eikä fluatsinami ollut siis käytännöllisesti katsoen lainkaan uutettavissa maaveden koostumusta mukailevalla  $\text{CaCl}_2$ -uutolla. Fluatsinamin hajoaminen eri käsittelyissä oli selvimmän riippuvainen lämpötilasta. Koko ajan jäätyneinä säilytetyissä näytteissä 88 % fluatsinamista oli edelleen muuttumattomana inkuboinnin lopussa, kun +5 °C:ssa säilytetyissä näytteissä jäljellä oli 42 %. Sulamis/jäätymissyklissä inkuboiduissa näytteissä osuus oli näiden väliltä, 68 %.

Kaikkien kolmen kasvinsuojeluaineen kohdalla maan jäätyminen lisäsi sitoutuneen fraktion osuutta. Siten vaikka mikrobien hajotustoiminta olisi pysähtynyt routaisessa maassa, voi siinä kuitenkin tapahtua tehoaineen adsorptiota, mikäli aineella on taipumus sitoutumiseen. Orgaaniseen ainekseen sitoutuneena kasvinsuojeluaine ei ole välittömästi eliöiden saatavilla, mutta kuten edellä olemme huomanneet, sitoutuminen voi olla palautuvaa. Silloin ainetta voi vapautua myöhemmin pitkienkin aikojen kuluessa orgaanisen aineksen hajoamisen myötä ja mahdollisia eliövaikutuksia on erittäin vaikea kohdistaa

juuri kyseisestä aineesta johtuviksi. Erityisesti erittäin hitaasti hajoavilla aineilla, joita voi kertyä maahan toistuvan käytön seurauksena, riski maaperän eliöille voi olla pohjoisissa oloissa suurempi kuin lämpimämmässä ilmastossa, jossa hajoamista maassa tapahtuu tasaisesti ympäri vuoden.

Kaiken kaikkiaan kasvinsuojeluaineiden hajoamisen hidastuminen kylmässä ilmastossa ja maaperän toistuva jäätyminen ja sulaminen ilmeisesti lisäävät riskiä niiden kulkeutumiseen syvempiin maakerrokseen ja pinta- ja pohjavesiin myös perunan viljelyssä käytettävillä aineilla. Viime vuosina talvet ovat etenkin eteläisessä Suomessa olleet leutoja ja pellot toistuvasti pitkään vetisiä. Tällaisissa oloissa riski kasvinsuojeluaineiden kulkeutumiselle on kasva-

## **Mikrobivaikutukset verrattuina kasvinsuojeluaineiden tutkimusvaatimuksiin**

TOISTO -hankkeessa tutkittiin metributsiin, linuronin ja fluatsinamin vaikutuksia maaperän mikrobien toimintaan astiakokeissa ilman perunaa ja perunaa kasvavissa malliekosysteemeissä sekä määritettiin mikrobien entsyymiaktiivisuuksia myös Lammin kenttäkokeen maassa. Kasvinsuojeluainedirektiivin mukaista riskinarviointia varten vaaditaan tutkittavaksi ainoastaan vaikutuksia hiilen ja typen kiertoa eli maahengitystä ja nitrifikaatiota pelkässä maassa, joten tässä tutkimuksessa mikrobivaikutuksia tutkittiin monipuolisemmin kuin yleensä tehoaineilta vaaditaan.

Mahdollisia mikrobivaikutuksia etsittiin aluksi hyvin herkän mikrobien aineenvaihduntaa kuvaavan yksilajitestin, valobakteeritestin avulla. Erityisesti fluatsinami inhiboi hyvin alhaisissa pitoisuuksissa valobakteerin valontuottoa, joten sillä odotettiin olevan muitakin vaikutuksia maaperän mikrobi-toimintoihin.

Maanäytteistä mitattiin samanaikaisesti 10 eri entsyymien aktiivisuutta toiminnallisen mikrobirakenteen muutosten tutkimiseksi. Lyhyellä aikavälillä erityisesti rikkakasvien torjunta-aineet lisäsivät ohimenevästi tiettyjen entsyymien aktiivisuutta. Kenttäkokeessa torjunta-ainekäsittely alensi seitsemän entsyymien aktiivisuuksia, mutta mikrobivaikutukset olivat tyypillisesti yleensä määrällisesti vähäisiä ja tilapäisiä. Tilapäisetkin muutokset voivat kuitenkin ilmentää vaikutuksia maan mikrobilajiston monimuotoisuuteen. Tällaisia vaikutuksia ei yleensä pystytä tavanomaisessa kasvinsuojeluaineen ympäristöriskinarvioinnissa osoittamaan, sillä tehoaineiden hyväksyttävyyteen vaikuttavana merkittävänä erona kontrolliin verrattuna pidetään vähintään 25 %:n vaikutusta maaperän keskeisiin prosesseihin maahengitykseen ja nitrifikaatioon yli neljän viikon kuluttua käsittelystä. Näin suuria muutoksia ei tässäkään tutkimuksessa havaittu minkään entsyymien aktiivisuuden kohdalla kuukauden kuluttua käsittelystä.

Fluatsinamin havaittiin vähentävän sienten biomassaa vielä kuukauden kuluttua käsittelystä. Kenttäkokeessa ergosterolipitoisuus väheni kasvukauden mittaan myös syvemmissä maakerroksissa, mikä oletettavasti saattoi olla seurausta edellisten vuosien fungisidikäsittelyistä koalalla. Siten fluatsinamilla on vaikutuksia myös muiden peltomaassa elävien sienten kuin perunaruton aiheuttajan kasvuun. Mikäli koetta olisi ollut mahdollista jatkaa, olisi mahdollisesti voitu havaita pidempiaikaisia muutoksia maaperän sienipopulaatioissa.

Tulokset ovat samansuuntaisia kuin tehoaineiden EU-riskinarvioinneissa on saatu. Linuronin, metributsiin ja fluatsinamin vaikutukset nitrifikaatioon ja maahengitykseen jäivät tehoaineiden EU-riskinarvointien mukaan pienemmiksi kuin 25 % valmistajien normaaleilla hyvän maatalouskäytännön mukaisilla käyttömäärillä, joten riski maaperän mikrobeille on kaikilla kolmella tehoaineella hyväksyttävällä tasolla, joskin fluatsinamin mikrobivaikutustutkimukset oli tehty ohjeen mukaista käyttömäärää pienemmällä annostuksella (European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General 2002; Anon. 2004; Federal Office for Food Safety, Austria 2005).

EU:ssa käydään jatkuvasti keskustelua siitä, ovatko kasvinsuojeluaineiden mikrobivaikutuksia kuvaamaan valitut nitrifikaatio ja maahengitys riittävän herkkiä ja toisaalta yksiselitteisiä parametreja osoittamaan mahdollisia mikrobivaikutuksia. Yleensä tutkitaan valmistajien normaalia käyttömäärää ja viisin- tai kymmenkertaista annostusta, ja kovin harvoilla tehoaineilla näillä annostasoilla saadaan näkyviin vähintään 25 %:n suuruisia eroja kontrolliin. Merkittäväksi katsottava ero tarkoittaa siten huomattavan suurta muutosta maaperän keskeisissä prosesseissa. Tässäkin tutkimuksessa metributsiin nitrifikaatiota alentavasta vaikutuksesta saatiin viitteitä, mutta ero kontrolliin verrattuna ei ollut merkitsevä suuren hajonnan vuoksi ja vaikutus jäi siten epäselväksi.

Sienivaikutuksista ei normaalisti vaadita tutkimuksia kasvinsuojeluaineiden hyväksymisen yhteydessä, mitä voidaan pitää merkittävänä puutteena hyväksymisjärjestelmässä. Tämän tutkimuksen perusteella voitaisiin kuitenkin mahdollisesti esittää maan ergosterolipitoisuutta tai muita sienten biomassaa tai yhteisörakennetta ilmentäviä tutkimuksia lisättäviksi kasvinsuojeluaineiden tutkimusvaatimukseen tulevaisuudessa. Menetelmien kehittäminen standarditestiohjeiksi vaatii kuitenkin kansainvälisesti erittäin paljon työtä, ennen kuin ne voitaisiin ottaa käyttöön rutiininomaisesti. Erityisesti vähän orgaanista ainesta sisältävillä mailla menetelmien herkkyyttä tulisi pystyä parantamaan.

Linuronin on aiemmin osoitettu estävän eräiden mykoritsasienten kasvu (Laatikainen & Heinonen-Tanski 2002). Fenyylireaherbisidien kuten linuronin hajottamiseen sopeutuneita mikrobilajeja on tutkittu puhtasviljelmäkokeissa (Cullington & Walker 1999, Sørensen ym. 2003). Sopeutuneiden mik-



robikantojen vähäisyys peltomaissa korreloi ilmeisesti maan pH-tason kanssa, mitä on pidetty eräänä selityksenä mm. linuronin hitaaseen hajoamiseen maanäynteissä myös laboratorio-oloissa, joissa mikrobien hajotustoiminnalle suotuisat olosuhteet on pyritty optimoimaan (Sørensen ym. 2003).

TOISTO-hankkeessa mikrobivaikutuksia tutkittiin ainoastaan kasvukauden aikana, joten kasvin suojeleuaineiden toistuvan käytön vaikutuksia peltomaan mikrobitoimintaan ja hedelmällisyyteen erityisesti Suomen pohjoisissa ympäristöoloissa tulisi jatkotutkimuksissa selvittää vielä tarkemmin pitkällä aikavälillä.

## Maaperäeliöiden riskinarviointi

### Senkor-valmiste, metributsiini

Senkor-valmistetta käytettiin TOISTO-kenttäkokeessa kerran kasvukaudessa kesäkuun alussa rikkakasvien torjuntaan perunanviljelyksiltä, jolloin käyttömäärä oli  $0,25 \text{ kg ha}^{-1}$  (175 g metributsiinia/ha), mikä on jonkin verran pienempi kuin valmisteen suurin hyväksytty käyttömäärä Suomessa. Metributsiinilla on yksi pääasiallinen hajoamistuote, DADK. Pitkäaikaiset arvioidut maksimipitoisuudet (PEC) maassa TOISTO -kokeen perusteella olivat  $0,24 \text{ mg metributsiinia kg}^{-1}$  maata ja  $0,24 \text{ mg DADK kg}^{-1}$  maata. DADK:n hajoamissuhteeksi on riskinarvioinnissa oletettu 100 %, mikä käytännössä yliarvioi hajoamistuotteen muodostumisosuuden.

Metributsiini on akuutisti lievästi myrkyllistä lieroille ( $\text{LC}_{50} > 427 \text{ mg metributsiinia kg}^{-1}$  maata). PEC-arvolla  $0,24 \text{ mg metributsiinia kg}^{-1}$  maata saadaan akuutiksi myrkyllisyyden ja altistumisen suhteen TER-arvoksi  $> 1779$ , joten akuutti riski on hyväksyttävällä tasolla raja-arvon ( $\text{TER}_a = 10$ ) ylittyessä. Pitkäaikaisen myrkyllisyyden NOEC-arvo lierolle on  $7 \text{ mg kg}^{-1}$  ja vastaava TER-arvo 29, joten myös riski kroonisesta altistuksesta on hyväksyttävä raja-arvon ( $\text{TER}_{lt} = 5$ ) ylittyessä.

Maaperän mikrobitoiminnoista metributsiini ei vaikuta maa-hengitykseen eikä typen kiertoon TOISTO -kenttäkokeessa käytettyä huomattavasti suuremmalla määrällä eikä myöskään TOISTO -kokeessa havaittu merkittäviä vaikutuksia maaperän mikrobitoimintoihin. Siten riski mikrobeille on hyväksyttävä valmisteen jokavuotisesta käytöstä.

Laajennettujen laboratoriokokeiden mukaan valmisteen käytöstä ei aiheudu riskiä petopunkille (*Typhlodromus pyri*) eikä loispistiäiselle (*Aphidius rhopalosiphi*) TOISTO -kenttäkokeen käyttömäärällä. Siten riski maaperässä eläville hyötyniveljalkaisille on hyväksyttävä valmisteen jokavuotisesta käytöstä.

Koska EU-arviointia varten ei ole mitattu metributsiinin hajoamista kenttäkokeissa, lisätutkimusten tarpeen arvioinnissa käytetään EU-arvion laboratoriokokeiden pisintä DT90lab-arvoa. Se on metributsiinille 92 vrk, minkä perusteella lisätutkimuksia ei vaadittaisi. Valmistaja on kuitenkin toimittanut tutkimuksen metributsiinin hajoamistuotteen DADK:n vaikutuksista hyppyhäntäisten lisääntymiseen *Folsomia candida* -lajilla, jolla NOEC-arvoksi on saatu 125 mg DADK:a kg<sup>-1</sup> maata. Tällöin TER-arvoksi saadaan 520, joka ylittää raja-arvon 5. Siten myös riski hyppyhäntäisille on hyväksyttävällä tasolla, vaikka Senkor -valmistetta käytettäisiin joka vuosi.

Hajoamistuote DADK on lieroille akuutisti erittäin lievästi myrkyllistä (LC50 >1000 mg kg<sup>-1</sup>). Akuutiksi TER-arvoksi saadaan >4167, joten akuutti riski on hyväksyttävä. DADK ei vaikuta maahengitykseen eikä typen sidontaan normaalia käyttömäärää suuremmassa pitoisuudessa, joten riski maaperän mikrobitoinnille on hyväksyttävä. Lisätutkimuksia ei hajoamistuotteelle vaadita, sillä laboratoriokokeen DT50-arvon perusteella arvioitu DT90-arvo on 70 vuorokautta.

Maaperäeliöiden riskinarvioinnin perusteella Senkor-valmisteella ei siten ole tarvetta toistuvan käytön rajoitukselle TOISTO-tutkimuksessa käytetyllä käyttömäärällä.

## **Afalon-neste -valmiste, linuroni**

Afalon-neste -valmistetta käytettiin kerran kasvukaudessa kesäkuun alussa rikkakasvien torjuntaan perunaviljelyksiltä käyttömäärällä 1,5 l ha<sup>-1</sup> (675 g linuronia ha<sup>-1</sup>). Valmisteen pahimman vaihtoehdon riskinarviointiin valittiin EU-arvion laboratoriokokeissa saatu pisin puoliintumisaika (DT50lab) 135 vuorokautta, jolloin pitkäaikaiseksi maksimipitoisuudeksi maassa saatiin 2,10 mg linuronia kg<sup>-1</sup> maata. TOISTO -kenttäkokeen perusteella tarkennetussa riskinarvioinnissa DT50field-arvon 44 vrk mukaan laskettuna PEC-arvoksi maassa saatiin 0,93 mg linuronia kg<sup>-1</sup> maata.

Linuroni on akuutisti lievästi myrkyllistä lieroille (LC50 >238 mg linuronia kg<sup>-1</sup> maata). PEC-arvolla 2,10 mg linuronia kg<sup>-1</sup> maata saadaan akuutiksi TER-arvoksi >113, joten riski on hyväksyttävällä tasolla raja-arvon (TER = 10) ylittyessä. TOISTO -kenttäkokeen perusteella tarkennetussa riskinarvioinnissa PEC-arvolla 0,93 mg kg<sup>-1</sup> TER-arvoksi saadaan 256, joten akuutti riski on hyväksyttävä.

Koska linuronin EU-arvioinnissa suurin DT90field -arvo on >365 vrk (440 vrk), vaaditaan lierojen lisääntymiskoe, jota ei ole käytettävissä tällä hetkellä. Siten linuronin pitkäaikaisriskiä lieroille ei voida arvioida.

Linuroni ei vaikuta maahengitykseen eikä typen kiertoon kolme kertaa TOISTO -hankkeen käyttömäärää suuremmalla määrällä, joten riski maaperän mikrobitoiminnoille on hyväksyttävä. Myöskään TOISTO -hankkeessa tutkittujen mikrobivaikutusten perusteella linuroni ei aiheuta riskiä maaperän mikrobitoiminnoille.

Hyödyllisistä niveljalkaisista linuroni on haitallista herkille standardilajeille petopunkille (*Typhlodromus pyri*) ja loispistiäiselle (*Aphidius rhopalosiphi*) Afalon-neste -valmisteen tavanomaisella käyttömäärällä. Maaperässä eläville niveljalkaislajeille valmisteen normaalilla käyttömäärällä vaikutukset jäivät kuitenkin alle 30 %:n raja-arvon. Siten akuutti riski niveljalkaisille on hyväksyttävä.

Linuronista on lisäksi käytettävissä tutkimus vaikutuksista hyppyhäntäisten (*Collembola*) lisääntymiseen, jossa NOEC-arvo on 0,95 kg linuronia ha<sup>-1</sup> vastaten pitoisuutta 0,64 mg linuronia kg<sup>-1</sup> maata. Pitkäaikaiseksi TER-arvoksi saadaan pahimmassa tapauksessa 0,3, mikä on alle hyväksyttävyyden raja-arvon 5. Tarkennetussa riskinarvioinnissa käyttäen TOISTO -kokeen DT50field-arvosta laskettua PEC:iä TER-arvoksi saadaan 0,69, joka on edelleen alle hyväksyttävyyden raja-arvon. Siten linuronin pitkäaikaisriski hyppyhäntäisille ei ole hyväksyttävä valmistetta joka vuosi käytettäessä. Myös joka toinen tai joka kolmas vuosi käytettäessä riski on edelleen alle hyväksyttävän tason (TER = 0,7). Koska kuitenkin Afalon-neste -valmisteen käyttömäärä Suomessa on pienempi kuin tutkimuksessa saatu NOEC-arvo ja koska kenttäkokeessa mitatut pitoisuudet ovat samaa tasoa kuin NOEC-arvo, voidaan riskiä pitää likimain hyväksyttävänä, kun valmisteen toistuvaa käyttöä rajoitetaan peräkkäisinä vuosina.

Lisätutkimusten tarpeen arvioinnissa käytetään EU-arvion kenttäkokeiden pisintä 90 prosentin häviämisaikaa (DT90field = 440 vrk). Koska se on linuronilla yli 365 vrk, vaaditaan karikepussitesti suomalaista pitkäaikaista maaperäpitoisuutta vastaavalla altistusmäärällä. Tätä tutkimusta ei ole käytettävissä, joten linuronin riskiä orgaanisen aineksen hajotukselle maassa ei voida arvioida.

Maaperäeliöiden riskinarvioinnin perusteella Afalon-neste -valmisteen suomalaisella käyttömäärällä toistuvan käytön rajoituksen säilyttäminen on välttämätöntä, koska valmisteen ei voitu osoittaa olevan haitatonta hyppyhäntäisille, sillä ei ole toimitettu karikepussitestiä suomalaista pitkäaikaista maaperäpitoisuutta vastaavassa pitoisuudessa eikä tutkimusta vaikutuksista hierojen lisääntymiseen. Lisäksi linuronin sisällyttämisdirektiivissä EU:n positiiviselle edellytetään jäsenmaita kiinnittämään erityistä huomiota hyötyniveljaltaisten suojeluun sekä tarvittaessa käyttämään riskinvähennystoimenpiteitä.

## Shirlan-valmiste, fluatsinami

Shirlan -valmistetta käytettiin TOISTO -tutkimuksessa 4-7 kertaa kasvukaudessa keski- ja loppukesällä perunaruton torjuntaan, jolloin kertakäyttömäärä oli  $0,4 \text{ l ha}^{-1}$  ( $200 \text{ g fluatsinamia ha}^{-1}$ ). Lehtipeittävyudeksi arvioitiin 50–70 %. Valmisteen pahimman vaihtoehdon riskinarviointiin valittiin laboratorio-kokeissa saatu pisin puoliintumisaika (DT50lab) 263 vuorokautta. Sen perusteella saatiin pitkäaikaiseksi maksimipitoisuudeksi maassa  $2,71 \text{ mg fluatsinamia kg}^{-1}$  maata valmistetta joka vuosi käytettäessä,  $1,52 \text{ mg fluatsinamia kg}^{-1}$  maata joka toinen vuosi ja  $1,15 \text{ mg fluatsinamia kg}^{-1}$  maata joka kolmas vuosi käytettäessä.

Tarkennettua riskinarviointia varten TOISTO -kenttäkokeiden parhaan sovituksen antavan DT50field -arvon 32 vrk perusteella PEC-arvoksi saatiin  $0,42 \text{ mg fluatsinamia kg}^{-1}$  maata jokavuotisesti käytettynä. Fluatsinami on akuutisti lievästi myrkyllistä lieroille ( $\text{LC}_{50} > 341 \text{ mg fluatsinamia kg}^{-1}$ ). PEC-arvolla  $2,71 \text{ mg fluatsinamia kg}^{-1}$  saadaan akuutiksi TER-arvoksi  $> 126$ , joten akuutti riski on hyväksyttävällä tasolla. Lierojen pitkäaikaiskokeen NOEC-arvo on  $0,18 \text{ mg fluatsinamia kg}^{-1}$  maata ja vastaava TERIt-arvo  $0,07$  valmistetta joka vuosi käytettäessä, joten pitkäaikaisriski ei ole hyväksyttävä. Pitkäaikaisriskit eivät ole hyväksyttävällä tasolla edes valmistetta joka kolmas vuosi käytettäessä (TERIt =  $0,16$ ). Siten vaaditaan kenttäkoe fluatsinamin vaikutuksista lieroihin. Se on tehty UK:ssa kahdella eri käyttömäärällä, jotka ylittävät TOISTO-tutkimuksen käyttömäärän. Vaikutuksia lieroihin tutkittiin 12 kuukauden ajan eikä havaittu merkittäviä haitallisia vaikutuksia kontrolliin verrattuna koko lieropopulaatiossa, yleisimpien lajien lukumäärässä eikä biomassassa. Kenttäkokeen tulosten mukaan Shirlan-valmisteesta ei aiheudu pitkäaikaisriskiä lieroille.

Fluatsinami ei vaikuta maahengitykseen eikä typen kiertoon pitoisuudessa  $2,27 \text{ mg tehoainetta kg}^{-1}$  maata. Annos on liian pieni verrattuna TOISTO-tutkimuksen käyttömäärään, jolla pahimman vaihtoehdon PEC-arvoksi saatiin  $2,71 \text{ mg kg}^{-1}$ . Joka toinen vuosi käytettynä tai tarkennettaessa PEC-arvoa TOISTO -kenttäkokeen DT50field-arvojen mukaisesti riskiä ei aiheudu. Myöskään TOISTO-hankkeen kenttäkokeissa ei osoitettu merkitseviä ja palautumattomia vaikutuksia mikrobien toimintaan. Siten fluatsinamista aiheutuva riski maaperän mikrobitoinnille katsotaan olevan hyväksyttävä.

Hyödyllisistä niveljalkaisista fluatsinami on haitatonta petopunkille (*Typhlodromus pyri*) ja loispistiäiselle (*Aphidius rhopalosiphi*) laajennetuissa laboratoriokokeissa TOISTO -kenttäkokeen käyttömäärällä.

Lisätutkimusten tarpeen arvioinnissa käytetään EU-arvion kenttäkokeiden pisintä DT90field-arvoa. Koska se on fluatsinamilla yli 100 vrk, mutta alle 365 vrk (254 vrk) ja koska vaikutuksia maaperän mikrobeihin ei ole tutkittu riittävän suurella tehoainemäärällä, vaaditaan karikepussitesti suomalaista

pitkäaikaista pahimman vaihtoehdon maaperäpitoisuutta vastaavalla altistuksella (2,71 mg fluatsinamia kg<sup>-1</sup> maata). Käytettävissä on karikepussitesti, jossa käyttömäärä on kuitenkin huomattavasti alhaisempi kuin pahimman vaihtoehdon altistus (0,6 mg kg<sup>-1</sup>) ja jossa havaittiin yli 10 % vaikutus orgaanisen aineksen hajotusnopeuteen vuoden kuluessa. Siten karikepussitestin perusteella fluatsinamin käyttö aiheuttaa riskiä maaperän orgaanisen aineksen hajotustoiminnalle jo suomalaista käyttömäärää pienemmällä annostuksella.

Käytettävissä on myös tutkimus fluatsinamin vaikutuksista maaperän hyppyhäntäisiin (*Collembola*), jossa NOEC-arvo on alle 0,79 mg fluatsinamia kg<sup>-1</sup> maata. Tutkimuksen perusteella saadaan pitkäaikaiseksi TER-arvoksi 0,29, joka alittaa hyväksyttävyyden raja-arvon 5. Siten fluatsinamista aiheutuva riskiä hyppyhäntäisille joka vuosi käytettynä. Joka toinen vuosi käytettynä TER = 0,52 ja joka kolmas vuosi käytettynä TER = 0,69.

TOISTO -hankkeen parhaan sovituksen mukaisen DT50field-arvon (32 vrk) mukaan tarkennettua PEC-arvoa (0,42 mg kg<sup>-1</sup>) käyttämällä hyppyhäntäisten riski jokavuotisesti käytettynä on TER = 1,87 ja siten edelleen alle hyväksyttävyyden raja-arvon. Myöskään käytön rajoittaminen joka toinen tai joka kolmas vuosi ei olennaisesti pienennä riskiä. Siten Shirilan -valmisteeseen toistuvasta käytöstä aiheutuu maaperän hyppyhäntäisille pitkäaikaisriskiä.

Maaperäeliöiden suojelemiseksi Shirilan -valmisteelle esitetään TOISTO-kenttäkokeiden perusteella säilytettäväksi toistuvan käytön rajoitusta, koska valmiste hidastaa orgaanisen aineksen hajotusta jo suomalaista käyttömäärää pienemmällä annostuksella. Lisäksi tutkimus fluatsinamin vaikutuksista maaperän hyppyhäntäisiin osoittaa, että valmisteeseen toistuvasta käytöstä aiheutuu riskiä hyppyhäntäisille ohjeen mukaisella annostuksella.

## Riskinarvioinnin johtopäätökset

Tutkimuksessa mitatut kolmen kasvinsuojeluaineen pitoisuudet ja niiden perusteella lasketut ennustetut pitkäaikaispitoisuudet suomalaisessa pelto- maissa olivat vertailukelpoisia käytettävissä olleisiin kirjallisuus-tietoihin. Pitoisuuksia vertailtiin kunkin tehoaineen EU-arviointia varten toimitettuihin myrkyllisyystietoihin EU:ssa ja Suomessa käytössä olevin riskinarviointimenetelmin.

## Käytön rajoitukset ja niiden tarpeellisuus

Maaperäeliöiden riskinarvioinnin perusteella perunan rikkakasvien torjuntaan käytettävistä kasvinsuojeluaineista metributsiinin ohjeen mukaisesta käytöstä ei aiheudu riskejä maaperän eliöille valmisteeseen toistuvasta käytöstä huo-

limatta eikä valmisteelle tarvita toistuvan käytön rajoitusta. Metributsiinin riski kulkeutua maassa pohjaveteen on kuitenkin olemassa, joten Senkorvalmisteiden pohjavesirajoitus tulee säilyttää. Pohjavesirajoituksen sanamuoto on seuraava: "Kasvinsuojeluaine voi kulkeutua maassa, minkä vuoksi sitä ei saa käyttää tärkeillä tai muilla vedenhankintakäyttöön soveltuvilla pohjavesialueilla (pohjavesialueluokat I ja II). Talousveden hankintaan käytettävien kaivojen ja lähteiden ympärille tulee jättää vähintään 30–100 metrin levyinen kasvinsuojeluaineella käsittelemätön suojavyöhyke. Kasvin-suojeluaineen käyttöä karkeilla hietamailla ja sitä karkeammilla maalajeilla tulisi välttää."

Sen sijaan toinen perunan herbisidi linuroni on huomattavan pysyvää ja voi aiheuttaa riskejä maaperän eliöille, erityisesti hyppyhäntäisille, mikäli sitä sisältäviä valmisteita käytetään jatkuvasti samalla peltolohkolla. Tiedot linuronin vaikutuksista orgaanisen aineksen hajotukseen (karikepussikoe) sekä lierojen pitkäaikaismyrkyllisyyttä osoittava koe puuttuivat, joten riskejä näille eliöryhmille ei voitu arvioida eikä siten sulkea pois.

Perunan fungisidina käytettävä fluatsinami osoittautui pysyväksi ja sitä myös löytyi seuraavan kasvukauden alussa merkittäviä määriä koealoilta, joten sillä on huomattavan suuri riski kertyä maahan. Fluatsinamista aiheutuu pitkäaikaisriskiä maaperän eliöistä erityisesti hyppyhäntäisille sekä orgaanisen aineksen hajotukselle, joten sen käyttöä on tarpeen rajoittaa peräkkäisinä vuosina samalla peltolohkolla. Lisäksi tehoaineen valmistajan omistamat laboratoriotutkimukset fluatsinamin vaikutuksista maaperän mikrobeille oli tehty valmisteiden nykyistä käyttömäärää pienemmällä annostuksella, joten riskinarviointi jäi näiltä osin puutteelliseksi.

Siten Afalon-neste- ja Shirlan-valmisteilla on välttämätöntä säilyttää jatkosakin toistuvan käytön rajoitus Suomessa. Toistuvan käytön rajoituksen sanamuoto on nykyisin seuraava: "Maaperän eliöiden suojelemiseksi linuronia / fluatsinamia sisältäviä kasvinsuojeluaineita ei saa käyttää useammin kuin joka toinen vuosi samalla peltolohkolla."

## **Lisätutkimusten tarve**

TOISTO -hankkeen kuluessa heräsi paljon kysymyksiä, joita ei tämän hankkeen puitteissa ollut mahdollista selvittää. Seuraavassa on lueteltu eräitä tutkimusaiheita, joita tulisi selvittää jatkossa tarkemmin.

Fluatsinamin käyttäytymisestä ympäristössä ei löydy juuri lainkaan tutkimuksia, vaikka se vaikuttaa huomattavan pysyvältä maassa ainakin pohjoisissa oloissa. Erityisesti pohjoisten olojen vaikutusta tulisi selvittää vielä lisää talvisimulointien avulla.

EU:ssa ja Suomessa on hyväksytty eri käyttötarkoituksiin myös useita muita hitaasti hajoavia kasvinsuojeluaineita, joiden käyttäytymistä tulisi selvittää kenttäkokeissa pohjoisissa oloissa.

Fluatsinamin ja linuronin adsorptio/desorptiokokeet jouduttiin keskeyttämään rahoituksen asettamien rajoitusten puitteissa. Erityisesti fluatsinamin adsorption tutkiminen vaatisi isotooppimenetelmiä (<sup>14</sup>C-leimattuja tehoaineita) onnistuakseen. Erittäin harvoista kasvinsuojeluaineista on julkaistu mitattuja adsorptio/desorptiotuloksia suomalaisissa maalajeissa, joten tutkimuksia pohjoisten olojen vaikutuksesta kasvinsuojeluaineiden sitoutumiseen ja vapautumiseen maassa tulisi jatkaa.

Kaikkien kolmen tehoaineen hajoamistuotteiden käyttäytymisen tutkimista jouduttiin TOISTO -hankkeessa rajoittamaan rahoituksen puitteissa. Siten hajoamistuotteiden käyttäytymistä suomalaisissa oloissa ei pystytty selvittämään perusteellisesti. Kuitenkin viime aikoina hajoamistuotteet ovat nousseet yhä useammin esiin EU:n kasvinsuojeluaineiden riskinarvioinnissa. Esimerkiksi tolyylifluanidin tapauksessa haitattomaksi arvioidusta tehoaineesta muodostuu erittäin kulkeutuva hajoamistuote, jota on löytynyt huomattavan suuria määriä pinta- ja pohjavesistä Euroopassa ja josta juomaveden otsonoinnin yhteydessä voi muodostua syöpää aiheuttavia nitrosoamiineja.

Mikrobivaikutuksista nitrifikaatio ja maahengitys eivät ilmeisesti ole kovin herkkiä parametreja ja niillä saadaan harvoin merkitseviä vaikutuksia esiin kasvinsuojeluaineiden normaaleilla käyttömäärillä. Ovatko nämä kaksi toimintoa riittävät kuvaamaan kasvinsuojeluaineiden riskejä mikrobi-toiminnalle, vai tarvittaisiinko lisäksi muita vaikutuksia kuvaavia testejä? Sienet ovat täysin tutkimaton eliöryhmä kasvinsuojeluaineiden riskinarvioinnissa, vaikka fungisidit on tarkoituksella kehitetty sienten aiheuttamia kasvitauteja vastaan ja oletettavasti vaikuttavat myös muihin sieniryhmiin.

Hitaasti hajoavien kasvinsuojeluaineiden pitkäaikaiskokeet maaperäeliöillä, kuten lierojen kenttäkokeet ja karikepussikokeet, ovat harvoin pohjoisissa oloissa tehtyjä ja esimerkiksi talven vaikutukset ovat puutteellisesti tunnettuja.

Useiden kasvinsuojeluaineiden yhteisvaikutuksia ympäristössä tunnetaan huonosti. TOISTO -hankkeessa aloitettiin tänäsuuntaista tutkimusta, mutta lisää tietoa tarvitaan pitkäaikaisista yhteisvaikutuksista erityisesti pohjoisissa oloissa.

Kasvinsuojeluaineiden huuhtoutumisesta pinta- ja pohjavesiin tarvitaan tarkempia seurantatietoja Suomessa. Pitkäaikaiset, jatkuvat seurannat ja aikasarjat puuttuvat.

Riskinvähennystoimien vaikutuksia tulisi tutkia, esimerkiksi käytön rajoitusten muuttuessa ympäristöpitoisuuksien muutoksia ei ole seurattu lainkaan. Siten riskinvähennystoimien vaikuttavuudesta ei ole mitattua tietoa tällä hetkellä käytettävissä. Tällaista tietoa tarvitaan tulevaisuudessa mm. riski-indikaattoritarkastelujen pohjaksi.

## Kirjallisuus

FOCUS 2002. Generic guidance for FOCUS groundwater scenarios, version 1.1, April 2002. 61 s. Saatavissa internetistä: [http://viso.ei.jrc.it/focus/gw/docs/Generic\\_guidance\\_for\\_FOCUS\\_groundwater\\_scenarios1.1.pdf](http://viso.ei.jrc.it/focus/gw/docs/Generic_guidance_for_FOCUS_groundwater_scenarios1.1.pdf)

EU 2004. Metribuzin, Draft assessment report. Volume 1, Report and proposed decision. Rapporteur Member State: Germany. Appendix III: List of Endpoints. 16941/EPCO/BLV/04. August 17th, 2004. Limited Commission Working Document.

Benoit, P., Perceval, J., Stenrød, M., Moni, C., Eklo, O.M., Barriuso, E., Sveistrup, T. & Kværner, J. 2007. Availability and biodegradation of metribuzin in alluvial soils as affected by temperature and soil properties. *Weed Research* 47: 517–526.

Boesten, J., Aden, K., Beigel, C., Beulke, S., Dust, M., Dyson, J., Fonsgaard, I., Jones, R., Karlsson, S., van der Linden A., Richter, O., Magrans, J. & Soulas, G. 2006. Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. The final report of the work group on degradation kinetics of FOCUS. SANCO/10058/2005, version 2.0, June 2006. 434 s. Saatavissa internetistä: <http://viso.ei.jrc.it/focus/dk/>

Boesten, J., Businelli, M., Delmas, A., Gottesbüren, B., Hanze, K., Jarvis, T., Jones, R., Klein, M., van der Linde, T., Rekolainen, S., Ressler, H., Roquero, C., Maier, W.-M., Styczen, M., Thorsen, M., Travis, K. & Vanclooster, M. 2000. FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances. SANCO/321/2000, revision 2, November 2000. 122 s. Saatavissa internetistä: [http://viso.ei.jrc.it/focus/gw/docs/FOCUS\\_GW\\_Report\\_Main.pdf](http://viso.ei.jrc.it/focus/gw/docs/FOCUS_GW_Report_Main.pdf)

Conn, J.S., Koskinen, W.C., Werdin, N.R. & Graham, J.S. 1996. Persistence of metribuzin and metabolites in two subarctic soils. *Journal of Environmental Quality* 25: 1048–1053.

Cox, L. & Walker, A. 1999. Studies on time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils. *Chemosphere* 38(12): 2707–2718.



- Crum, S.J.H., Alderink, G.H. & Brock, T.C.M. 1998. Fate of the herbicide linuron in outdoor experimental ditches. *Chemosphere* 36(10): 2175–2190.
- Cullington, J.E. & Walker, A. 1999. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium. *Soil Biology & Biochemistry* 31: 677–686.
- European Commission 2002a. Guidance document on risk assessment for birds and mammals under council directive 91/414/EEC. SANCO/4145/2000 – final, September 25<sup>th</sup>, 2002. 43 s.
- European Commission 2002b. Guidance document on terrestrial ecotoxicology under council directive 91/414/EEC. SANCO/10329/2002 – rev. 2 final, October 17<sup>th</sup>, 2002. 37 s.
- European Commission 2002c. Guidance document on aquatic ecotoxicology in the context of the directive 91/414/EEC. SANCO/3268/2001 revision 4 final, October 17<sup>th</sup>, 2002. 62 s.
- European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General 2002. Review report for the active substance linuron. Appendix II, End points and related information. SANCO 7595/VI/97 - rev. 8. December 2nd, 2002. Limited Commission Working Document.
- European Commission 2003. Guidance document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under council directive 91/414/EEC. SANCO/221/2000 rev. 10, February 25<sup>th</sup>, 2003. 15 s.
- Federal Office for Food Safety, Austria 2005. Monograph prepared in the context of inclusion of following active substances in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC: Fluazinam. Volume 1, Report and proposed decision. Appendix 3: List of endpoints. Draft: December 2005. Limited Commission Working Document.
- FOOTPRINT 2006. The FOOTPRINT pesticide properties dataBase. Database collected by the University of Hertfordshire as part of the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). Saatavissa internetistä: <http://www.eu-footprint.org/ppdb.html>
- Gilliom, R.J. 2007. Pesticides in U.S. Streams and groundwater. *Environmental Science & Technology* (May 15, 2007): 3409–3414.
- Heinonen, J., Siimes, K., Kalevi, K. & Mannio, J. 2007. Kasvinsuojeluaineita kartoitettu Suomen pintavesistä. *Ympäristö ja Terveys -lehti* 9: 36–44.
- Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.F., Meylan, W.M. & Michalenko, E.M. 1991. Handbook of environmental degradation rates. Second print-

- ing. Chelsea, Michigan, USA: Lewis Publishers Inc. 725 s. ISBN 0-87371-358-3.
- Kjær, J., Olsen, P., Henriksen, T. & Ullum, M. 2005. Leaching of metribuzin metabolites and the associated contamination of a sandy Danish aquifer. *Environmental Science & Technology* 39(21): 8374–8381.
- Laatikainen, T. & Heinonen-Tanski H. 2002. Mycorrhizal growth in pure cultures in the presence of pesticides. *Microbiological Research* 157: 127–137.
- Linders, J., Adriaanse, R., Allen, E., Capri, E., Gouy, V., Hollis, J., Jarvis, N., Klein, M., Lolos, P., Maier, W.-M., Maund, S., Pais, C., Russell, M., Smeets, L., Teixeira, J.-L., Vizantinopoulos, S. & Yon, D. 2003. FOCUS surface water scenarios in the EU Evaluation process under 91/414/EEC. Report prepared by the FOCUS Working group on surface water Scenarios. European Commission SANCO/4802/2001 – rev. 2 final, May 2003. 245 s. Saatavissa internetistä: <http://viso.ei.jrc.it/focus/sw/index.html>.
- Mattsoff, L. 2005. Torjunta-aineiden maaperän eliöille aiheuttamien riskien arviointi – toistuvan käytön rajoituksen tarkentaminen. Suomen ympäristö 804. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. 59 s. Saatavissa internetistä: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=44810&lan=fi>
- EU 1991. Neuvoston direktiivi kasvinsuojeluaineiden markkinoille saattamisesta. 91/414/EEC. Bryssel 19.8.1991. OJ No L 230/1.
- Stenrød, M., Perceval, J., Benoit, B., Almvik, M., Bolli, R.I., Eklo, O.M., Sveinstrup, T.E. & Kværner, J. 2007. Cold climatic conditions: Effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam in Norway. *Cold Regions Science and Technology*, Painossa.
- Sørensen, R.S., Bending G.D., Jacobsen, C.A., Walker, A. & Aamand, J. 2003. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Microbiology Ecology* 45: 1–11.
- Tomlin, C. (ed.) 1994. *The pesticide manual*. Tenth edition. Cambridge, UK: The British crop protection council and the Royal society of chemistry. 1341 s. ISBN 0-948404-79-5.
- Verschueren, K. 1983. *Handbook of environmental data on organic chemicals*. Second edition. New York, USA: Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1310 s. ISBN 0-442-28802-6.

# Tutkimuksen tarkastelu

Pirkko Laitinen

MTT (Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus) Kasvintuotannon tutkimus, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@mtt.fi

Tutkimuksen keskeisenä tavoitteena oli selvittää, missä määrin tärkeimpiä perunanviljelyssä käytettäviä torjunta-aineita kertyy peltoon ja kulkeutuu muokkauskerroksen alapuolelle, kun aineita käytetään toistuvasti useamman vuoden ajan.

Torjunta-aineet hajoavat maassa pääosin mikrobien toimesta, joten mikrobeilla on oleellinen merkitys torjunta-aineiden käyttäytymisessä maassa. Eloperäistä ainesta hajottaessaan mikrobit vastaavat maaperän tärkeistä ravinnekiirroista, joten torjunta-aineiden aiheuttamat muutokset maan mikrobi-toiminnassa voivat olla merkityksellisiä tässäkin mielessä. Tutkimuksen toisenä tavoitteena olikin selvittää, aiheuttavatko torjunta-aineet muutoksia maan mikrobiaktiivisuuksiin.

Hankkeessa tutkittiin torjunta-aineiden käyttäytymistä ja vaikutuksia maan mikrobeihin kolmella pitkään perunanviljelyssä olleella pellolla, jotka sijait-sivat Lammilla, Köyliössä ja Lopella. Tutkitut torjunta-aineet olivat rutontor-juntaan käytettävä fluatsinami (Shirlan) ja rikkakasviaineet metributsiini (Senkor) ja linuroni (Afalon). Kenttäkoe toteutettiin Lammilla. Laborabo-riokokeissa selvitettiin mikrobiologisia vaikutuksia, aineiden sitoutumista maahan (adsorptio) ja sitoutuneen aineen vapautumista maasta (desorptio) ja talven vaikutusta aineiden kulkeutumiseen (talvisimulointi). Lopuksi tulok-sia käytettiin torjunta-aineiden mallitamisessa ja ympäristöriskinarvioinnissa.

## Tulosten tarkastelua

Tulokset osoittavat, että Suomessa jo kolmena vuonna toistuvasti käytettynä etenkin fluatsinamia kertyy maahan, mutta myös linuronin pitoisuudet kas-voivat kokeen kuluessa. Metributsiinin kertyminen on hyvin lievää. Tutki-muksen päättyessä olivat metributsiinin ja linuronin jäämät Lammilla pie-nempiä kuin kuin Köyliössä. Molemmissa paikoissa jäämiä oli muokkausker-roksen lisäksi 20–40 cm syvyydessä asti. Merkkejä jäämistä oli myös sy-vemmillä maassa. Linuronin hajoaminen oli Köyliössä selvästi hitaampaa kuin Lammilla, sillä Köyliössä jäämät olivat suurempia, vaikka linuronia käytettiin siellä vain lähes 50 % Lammilla käytetystä määrästä. Fluatsinamin jäämä oli Lammilla suurempi kuin Köyliössä. Lammilla sitä oli vain muok-kauskerroksessa, mutta Köyliössä havaittiin pieni jäämä myös 20-40 cm sy-vyydessä.

Jäämien laskennalliset prosenttiosuudet aineiden kokonaiskäytöstä kolmen vuoden peltokokeiden päättyessä havainnollistavat torjunta-aineiden kertyvyyttä ja kulkeutuvuutta maassa. (MET = metributsiini, LIN = linuroni ja FLU = fluatsinami):

#### **Lammi:**

0-20 cm MET 2,0 %, LIN 2,4 %, FLU 6,8 %.

20-40 cm MET 0,9 %, LIN 0,8 %, FLU 2,2%

40-60 cm MET \*, LIN \*, FLU \*

#### **Köyliö:**

0-20 cm MET 3,4 %, LIN 11,8 %, FLU 3,7 %.

20-40 cm MET 2,3%, LIN 3,2 %, FLU 0,5 %.

40-60 cm MET \*, LIN \*, FLU ei havaittu.

\*-merkki tarkoittaa, että näytteessä on havaittavissa pieni jäämämäärä, mutta sen pitoisuus on aineen luotettavaa määritysrajaa pienempi. Usein tällaisessa tapauksessa jäämän määrä (massa) arvioidaan käyttäen puolta havaitsemisrajan arvosta, joten tämä jäämä oli metributsiinilla  $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$  ja linuronilla ja fluatsinamilla  $0,0025 \text{ mg kg}^{-1}$  ja se vastasi metributsiinilla noin 1-1,2 %, linuronilla noin 1,5-2 % ja fluatsinamilla noin 0,5-1 % vuotuisesta käytöstä. Ainekohtainen vaihteluväli johtui maan tilavuuspainojen eroista, fluatsinamilla myös ruiskutuskertojen määrästä.

Vaikka jäämiä havaittiin muokkauskerroksen alapuolella (20-30 cm), ei siitä voi tehdä varmoja päätelmiä aineen kulkeutuvuudesta, sillä muokkauskerroksen ja jankon rajapinta pellossa vaihtelee ja jankko-näytteessä saattaa olla mukana myös muokkauskerrosta. Lisäksi muokkausten yhteydessä torjunta-aine sekoittuu maahan ja sitä siirtyy mekaanisesti maan pinnasta jankon tuntumaan. Ylintä jankkoa onkin pidettävä siirtymäkerroksena ja vasta sen alapuolella olevat jäämät ovat todella huolestuttavia pohjavesien saastumisen kannalta.

Sitoutuminen muokkauskerrokseen hidastaa torjunta-aineiden huuhtoutumista veden mukana syvempiin kerroksiin. Lisäksi kaikilla koepaikoilla muokkauskerroksen alla oli tiivis kyntöantura, joka näyttää pidättävän torjunta-ainejäämiä ja hidastavan niiden kulkeutumista syvemmälle.

Lammilla metributsiini- ja fluatsinamijäämiä oli maassa joka kevät, linuronia vain kahtena viimeisenä keväänä. Kevättä 2007 lukuun ottamatta jäämät joko

pienenivät voimakkaasti tai hävisivät kokonaan ennen uuden ruiskutuskauden alkua kesällä. Keväällä 2007 minkään aineen jäämät eivät pienentyneet varhaiskevään varsin korkeista lukemista. Mikä aiheutti niin suuren muutoksen aineiden hajoamisessa? Lohkolla viljeltiin viljaa. Keväistä kyntöä ja kultivointia ei tehty, koska vilja kylvettiin suorakylvönä.

Kevätmuokkaukset nopeuttavat maan kuivumista ja lämpenemistä sekä lisäävät maan hapekkuutta. Kaikki nämä tekijät ovat suotuisia mikrobitoiminnan käynnistymiselle. Mutta voiko muokkauksen vaikutus olla niin suuri? Oliko kevätmuokkauksen puuttuminen syynä huolestuttavan korkeisiin jäämiin? Sama ilmiö oli joka vuosi nähtävissä Köyliössä, jossa peltoa ei kynnetty ja peruna istutettiin pian kultivoinnin jälkeen. Siellä varhaiskevään jäämät eivät yhtenäkkään keväänä vähentyneet uuteen käsittelyyn mennessä. Toinen mahdollinen ja ainakin osittainen selitys on kasvijätteen hajotessa siitä maahan vapautuva jäämä. Tämä vaihtoehto olisi luonteva fluatsinamin kohdalla, mutta ei ehkä vaikuta yhtä uskottavalta muiden aineiden osalta. Kumpakaan vaihtoehtoa ei kuitenkaan voida tutkimatta pois sulkea. Mikäli kevätmuokkaus edistää merkittävästi maan mikrobitoimintaa, sillä on merkitystä laajemminkin talven yli maassa säilyvien, mikrobiologisesti hajoavien torjunta-ainejäämien hajoamisessa.

Lopella oli viljelty perunaa vuodesta 1995 lähtien. Vuonna 1997 lohko oli ollut viherkesannolla. Peruna oli ruiskutettu vuosittain fluatsinamilla (neljä kertaa vuodessa), linuronia oli käytetty vuosina 1998 ja 1999. Metributsiinia ei ollut koskaan käytetty. Lohko oli mukana vuonna 2000 tehdyssä esitutkimuksessa, jossa kesäkuun puolessa välissä tehdyssä mittauksessa fluatsinami-jäämiä löytyi  $0,062 \text{ mg kg}^{-1}$ , mikä vastasi 3 % vuosien 1995–1999 käytöstä. Syvemmillä maassa jäämiä ei havaittu. Tutkimuksen aikana Lopen perunalohekolla torjunta-aineita käytettiin vain ensimmäisenä kesänä, sillä sen jälkeen pelto siirtyi luomuviljelyyn. Seuraavia koevuosia voitiin pitää siirtymäkautena, jonka aikana seurattiin pellon puhdistumista torjunta-ainejäämistä. Vuosittain kesäkuussa havaitut jäämät havainnollistavat pellon puhdistumista. Jäämät on laskettu vuoden 2004 käytöstä:

#### **2005:**

0-20 cm      MET 1,9 %, LIN 8,3 % ja FLU 6,9 %.

20-40 cm     MET ei havaittu, LIN ei havaittu ja FLU 1,7 %.

40-60 cm     MET ei havaittu, Lin ei havaittu ja FLU ei havaittu.

#### **2006:**

0-20 cm      MET ei havaittu, LIN 3,9 % ja FLU 4,3 %.

- 20-40 cm MET ei havaittu, LIN 7,8 % ja FLU ei havaittu.
- 40-60 cm MET ei havaittu, Lin ei havaittu ja FLU ei havaittu.

**2007:**

- 0-20 cm MET ei havaittu, LIN ei havaittu ja FLU 5,3 %.
- 20-40 cm MET ei havaittu, LIN ei havaittu ja FLU 5,6 %.
- 40-60 cm MET ei havaittu, LIN ei havaittu ja FLU ei havaittu.

Lopella maan puhdistuminen metributsiinista kesti yli vuoden (tosin metributsiinin hajoamistuotetta oli maassa vielä kahden vuoden kuluttua ruiskutuksesta) ja linuronista yli kaksi vuotta eli kesään 2006 saakka. Linuronin voimakkaampi sitoutuminen runsaasti orgaanista ainesta sisältävään maahan selittää sen hitaamman hajoamisen. Vuoden 2004 jälkeen linuronia oli vain kevätnäytteissä. Talvi näyttääkin heikentävän sen sitoutumista maahan. Metributsiinin ja linuronin maa- ja vesinäytteiden tulokset ovat yhteneviä; keväällä 2005 niissä oli molempia aineita ja keväällä 2006 vain linuronia. Vesinäytteissä metributsiini oli veteen liuenneena ja linuroni kiintoaineeseen sitoutuneena.

Fluatsinami hävisi Lopella muita aineita hitaammin. Kokeen loppuessa jäämä oli suurempi kuin kevään 2004 taustapitoisuus, mutta se pienempi kuin vuonna 2000. Huhtikuussa 2007 jäämä oli 22 % ja kesäkuussa 11 % vuoden 2004 käytöstä. Jos jäämäprosentti lasketaan vuosien 1997–2005 käytön mukaan, se oli tutkimuksen loppuessa alle 2 %. Vesinäytteissä fluatsinami oli sitoutunut kiintoaineeseen.

## **Pellon puhdistuminen torjunta-ainejäämistä**

On kiinnostavaa verrata Lopella havaittua torjunta-aineiden hajoamista Lammin käsittelemättömään koealueeseen (B-ruudut). Lammilla tätä tutkimusta edelsi kolmivuotisen perunanviljelyjakson jälkeen viljavuosi. Perunanviljelyssä oli käytetty fluatsinamia ja metributsiinia, mutta ei linuronia. Tutkimuksen alkaessa ei Lammin koealueella ollut jäämiä metributsiinista, mutta siellä oli merkkejä fluatsinamista. Näitä merkkejä havaittiin siellä vielä kesällä 2006.

Lopella ennen ensimmäistä fluatsinamiruiskutusta havaittu muokkauskerroksen taustapitoisuus ( $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ) alittui vain myöhäissyksyllä 2006, jolloin pitoisuus oli  $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tästä voidaan päätellä, että molemmissa koepaikoiissa oli tiukasti maahan sitoutunut, hyvin hitaasti hajoava fluatsinamijäämä. Tällainen ns. uuttumaton jäämä on myös hyvin heikosti huuhtoutuva.

Lammilla sen pitoisuus oli arviolta 0,0025–0,005 mg kg<sup>-1</sup>. Kolmen perunavuoden jälkeen jäämä saattaisi pienentyä tälle tasolle jo yhden väli vuoden aikana. Lopella uuttumaton jäämä näyttäisi olevan hieman suurempi ja seitsemän perunanviljelyvuoden jälkeen ei edes kaksi vuotta riittänyt jäämän hajoamiseen.

## **Metributsiinin hajoamistuotteet**

Torjunta-aineiden hajoaminen on usein monivaiheista ja siinä muodostuu erilaisia yhdisteitä, hajoamistuotteita eli metaboliitteja. Tässä tutkimuksessa mitattiin vain metributsiinin hajoamistuotteita. Vaikka metaboliitteja analysoitiin lähes kaikista kenttäkokeiden maanäytteistä, havaittiin niitä vain muutamassa näytteessä, Kesällä ne pilkkoutuivat edelleen nopeasti, eikä niitä ollut maassa havaittavia määriä. Syksyllä ja keväällä viileämmässä maassa niiden edelleen hajoaminen oli hitaampaa ja niitä ehtii kertyä maahan mitattavissa olevia määriä. Tämä näkyi myös keväisissä vesinäytteistä, joissa metaboliitteja oli huomattavia määriä. Näyttää siltä, että hajoamista tapahtui myös talven aikana, sillä samanlainen tulos saatiin myös talvisimuloinneissa; metaboliitteja havaittiin vain jäätyneenä säilytetyssä maassa.

## **Talvisimuloinnit, sitoutumistestit ja jäämät vedessä – tulosten vertailua**

Lämpötilan laskiessa mikrobitoiminta hidastuu ja yleisesti ajatellaan, että maan ollessa jäässä mikrobitoiminta ja sen myötä torjunta-aineiden hajoaminen on pysähdyksissä. Talvisimuloinneissa tutkittiin talven vaikutusta torjunta-aineiden käyttäytymiseen maassa. Alhainen lämpötila ja maan jäätyminen hidastivat tutkittujen torjunta-aineiden hajoamista. Jäätymis-sulamissykli ei tehostanut merkittävästi hajotusta.

Laboratoriossa torjunta-ainejäämät uutetaan (irrotetaan) maasta tehokkailla orgaanisilla liuottimilla. Näin saatu kokonaisjäämä sisältää sekä maahan sitoutuneen että sitoutumattoman jäämän. Pellossa tilanne on toisenlainen. siellä hiukkaspinnoilla oleva torjunta-aine on kontaktissa maaveden kanssa, joka ei pysty varsinaisesti irrottamaan voimakkaasti sitoutuneita aineita. Maavedellä onkin oleellinen rooli heikommin sitoutuneiden aineiden hajoamisessa ja kulkeutumisessa. Märässä pellossa heikommin sitoutuneita aineita saattaa vapautua maaveteen pitkän ajan kuluessa ja myös tiukemmin sitoutuneita torjunta-aineita saattaa pikkuhiljaa vapautua hiukkaspinnoilta maaveteen.

Talvisimuloinnin yhteydessä mitattiin torjunta-aineiden kokonaisjäämän lisäksi maavettä jäljittelevän CaCl<sub>2</sub> –uuton kykyä irrottaa torjunta-aineita. Näin pystyttiin selvittämään sitoutuneen ja liukoisen jäämät osuudet. Tutkimukses-

sa sovellettiin jäämääriyksissä ja sitoutumistesteissä (adsorptiot) käytettyjä menetelmiä. Samaa periaatetta sovellettiin myös koealueilta otettuihin vesinäytteisiin. Näin saatiin monipuolista aineistoa todellisen, pellolla olevan tilanteen ja erilaisten testien luotettavuuden vertailuun. Vertailun tulokset on koottu taulukkoon 1. Adsorptiotesteistä ja talvisimulaatioista on laskettu sitoutuneen ja liukoisen torjunta-aineen prosenttiosuudet lisätystä torjunta-ainemäärästä. Talvisimuloinneissa näytteitä pidettiin  $+5^{\circ}\text{C}$ ,  $-7^{\circ}\text{C}/+5^{\circ}\text{C}$  syklissä tai  $-5^{\circ}\text{C}$  lämpötiloissa. Talvisimuloinnit tehtiin vain Lammin maahan.

Kaikissa kokeissa fluatsinami liukeni hyvin heikosti  $0,01\text{ M CaCl}_2$  :iin. Se sitoutui lähes täysin maahan ja siitä oli vain häviävän pieni osa liukoisessa fraktiossa. Myös vesinäytteissä se oli maa-ainekseen sitoutuneena. Linuroni sitoutui pääosin maa-ainekseen, mutta osa oli helposti uutettavissa. Talvisimulaatiokokeessa vain pieni osuus havaitusta linuronijäämästä oli liukoisessa muodossa. Vesinäytteistä päätellen se sitoutui tiukemmin maahan Lopella. Metributsiinia sitoutui maahan vähiten ja sen sidos on heikko, joten sitä vapautui helposti maaveteen. Lopella se sitoutui hieman vahvemmin kuin Lammilla.



Taulukko 1. Sitoutumistestien, talvisimulointien ja vesinäytteiden tulosten vertailua Lammilla ja Lopella vuonna 2005. Sitoutuneen ja liukaisen torjunta-ainejäämän prosenttiosuus adsorptio- ja desorptiotesteissä, talvisimuloinneissa ja kenttäkokeiden vesinäytteissä.

	Näyte	Näytteen käsittely	FLU %	LIN %	MET %	Fraktio
<b>Lammi</b>						
Adsorptio	Maa	OECD:n ohje	?	75	48-56	Sitoutunut
Liukoinen tai helppoliukoinen <sup>1</sup>		Vesi+CaCl <sub>2</sub>			73-80	Liukoinen
Talvisimulointi						
+5 °C	Maa	Org. uutto	<100	83	35	Sitoutunut
+5°C	Maa	CaCl <sub>2</sub> uutto		17	65	Liukoinen
-7/+5 °C	Maa	Org. uutto	<100	90	26	Sitoutunut
-7/+5 °C	Maa	CaCl <sub>2</sub> uutto		10	74	Liukoinen
-7 °C	Maa	Org. uutto	<100	85	33	Sitoutunut
-7 °C	Maa	CaCl <sub>2</sub> uutto		15	67	Liukoinen
Vesi						
8.4.2005	Kuravesi	Maa-aines	<100	57	18	Sitoutunut
		Vesi		43	82	Liukoinen
<b>Loppi</b>						
Adsorptio	Maa	Org. uutto	?	90	59-64	Sitoutunut
Liukoinen tai helppoliukoinen <sup>1</sup>		Vesi+CaCl <sub>2</sub>			53-72	Liukoinen
8.4.2005	Kuravesi	Maa-aines	<100	78	14	Sitoutunut
		Vesi		22	86	Liukoinen

<sup>1</sup> Sisältää adsorptiotestissä sitoutumatta jääneen ja desorptiotestissä vapautuneen mertibutsiiniin. MET = metributsiini, LIN = linuroni ja FLU = fluatsinami.

Eri menetelmillä saadut tulokset ovat sopusuunnassa keskenään. Niistä voidaan päätellä, että fluatsinami sitoutuu maahan voimakkaimmin ja metributsiini heikoimmin, joten fluatsinami on heikoimmin ja metributsiinin herkimmin huuhtoutuva ja linuroni sijoittuu niiden väliin. Fluatsinami kulkeutuisi muita aineita enemmän maa-ainekseen sitoutuneena. Koska sitoutuminen yleensä hidastaa torjunta-aineiden hajoamista, niin voimakkaimmin maa-ainekseen sitoutuvana fluatsinami hajoaisi hitaimmin, linuroni nopeammin kuin fluatsinami ja metributsiini kaikkein nopeimmin. Näin ollen jäämien kertymisriski maahan on suurin fluatsinamilla ja pienin metributsiinilla.

Peltokokeissa päädyttiin samanlaisiin tuloksiin. Voidaankin todeta, että käytetyillä menetelmillä saatiin monipuolinen kuva tutkittujen torjunta-aineiden käyttäytymisestä peltomaassa. Koska tulokset ovat yhteneviä peltokokeiden

kanssa, voidaan kalliiden kenttäkokeiden sijasta tehdä nopeampia ja halvempia laboratoriotestejä.

Viime vuosina talvet ovat etenkin eteläisessä Suomessa olleet leutoja ja pelot toistuvasti ja pitkään vetisiä. Tällaista tilannetta voidaan verrata pitkäkestoiseen uuttoon, joka vähitellen irrottaa sitoutuneita aineita. Pelloilta otetut vesinäytteet ja tällaista ”luonnon uuttoa” jäljittelevät laboratorioskokeet kuvaavat torjunta-ainejäämien hajoamista ja kulkeutumiskäyttäytymistä pinta- ja pohjaveteen.

## **Torjunta-aineiden hajoamisen ja huuhtoutumisen mallinnus**

TOISTO-hankkeessa ei ollut mahdollista mitata pelloilta salaojiin ja pohjaveteen kulkeutuvia jäämiä. Saatu tutkimusaineisto antoi mahdollisuuden arvioida (simuloida) kulkeutumista matemaattisilla malleilla.

Alustavien simulointitulosten mukaan linuronia tai fluatsinamia ei kolmen simulointivuoden aikana huuhtoutunut koekentiltä salaojiin eikä pohjaveteen. Simulointituloksissa saatiin tosin teknisesti ottaen lukuarvot linuron kulkeutumiselle salaojiin ja fluatsinamin huuhtoutumiselle pohjaveteen, mutta määrät olivat maksimissaankin gramman triloonasosia hehtaarilta koko kolmi-vuotisen simuloinnin aikana ja toisaalta mallin laskemat massataseen virheet huomattavasti näitä suurempia.

Kenttäkokeiden, laboratoriotestien ja simulointitulosten tulokset vahvistavat toisiinsa fluatsinamin ja Linuronin osalta, mutta ovat ristiriitaisia metributsiinin kohdalla; simuloinneissa metributsiinia huuhtoutui Lammin koekentällä sekä salaojiin, että pohjaveteen, Lopella sitä huuhtoutui mitättömän pieniä määriä, mutta Köyliössä, jossa sen oletettiin kulkeutuvan helpoimmin, sen simuloitu pitoisuus maavedessä yhden metrin syvyydessä oli nolla. Tätä selittää se, että simuloidut haihdunnan arvot olivat Köyliössä suuremmat kuin muilla koepaikoilla ja kesäaikaan vesi nousi profiilissa ylöspäin eikä sitä suotautunut alaspäin. Metributsiinin levitykset olivat alkukesästä ja se ehti käytännössä hajota ennen kuin veden liike maaprofiilissa muuttui pääasiallisesti alaspäin suuntautuvaksi. Selitys tuntuu luonteelta, sillä Köyliössä kasvusto kehittyi nopeasti ja oli runsaampaa kuin muilla koepaikoilla. Torjunta-aineiden kulkeutumista kapillaariveden mukana maan pintakerrokseen ei ole pelto-oloissa tutkittu. Mielenkiintoiseksi tuloksen tekee myös se, että Köyliön koalueen läheisen kaivon vedessä ei ollut torjunta-ainejäämiä.

Vaikka käytettävissä oli poikkeuksellisen kattava mittausaineisto, simuloidut torjunta-aineiden pitoisuudet maassa vastasivat vain kohtuullisesti havaittuja arvoja, Eroja selittävät sekä mallin puutteet että kenttäkokeiden epävarmuus-

tekijät (esimerkiksi ruiskutuksissa maahan päätyneen torjunta-aineen todellinen määrä).

## **Vaikutukset mikrobiaktiivisuuteen**

TOISTO-hankkeessa tutkittiin torjunta-aineiden vaikutuksia maan mikrobeihin laboratorio-, astia- ja kenttäkokein. Tutkimuksessa mitattiin aineiden myrkyllisyyttä ja vaikutuksia mikrobibiomassan ja mikrobiaktiivisuuksiin, nitrifikaatioon ja maan entsyymiaktiivisuuksiin. EU:ssa torjunta-aineiden riskinarviointia varten vaaditaan tutkittavaksi vain hiilen kiertoon liittyvä maanhenkitys ja typen kiertoon liittyvä nitrifikaatio. Tässä tutkimuksessa mikrobivaikutuksia tutkittiin monipuolisemmin. Samalla saatiin lisätietoa uusien menetelmien (entsyymiaktiivisuus, myrkyllisyys valobakteerille ja ergosteroli) soveltuvuudesta torjunta-aineiden testaukseen.

Tutkimuksessa edettiin laboratoriotesteistä astiakokeisiin ja lopulta kenttäkenttäkokeisiin. Näin voitiin jo toteutettujen kokeiden perusteella suunnitella seuraavia kokeita. Kenttäkokeissa verrattiin torjunta-aineilla käsitellyn ja käsittelemättömään alueen mikrobiaktiivisuuksia. Koska koko koekentällä oli aiemmin käytetty tutkittuja torjunta-aineita ja maan mikrobisto muuttuu yleensä hitaasti, kenttäkokeisiin osallistuttiin vasta viimeisenä tutkimusvuotena, kesällä 2006. Näin varmistettiin se, että mahdolliset erot torjunta-aineilla käsitellyn ja käsittelemättömän koalueen olisivat havaittavissa.

Tyypillistä mikrobivaikutuksille oli se, että ne olivat yleensä määrällisesti vähäisiä ja usein tilapäisiä. Selkein ja johdonmukaisin oli fluatsinamin myrkyllisyys valobakteerille ja joillekin entsyymeille laboratorio-, astia- ja kenttäkokeissa. Metributsiini oli vähiten myrkyllinen, linuroni sitä myrkyllisempi, mutta fluatsinami erittäin myrkyllinen kenttäkokeissa. Kenttäkoe myös osoitti fluatsinamin säilyvän maassa biosaatavana talven yli. Metributsiinin ja linuronin vaikutukset eivät olleet yhtä selkeitä kuin fluatsinamin. Toisaalta ne olivat myös valobakteeritestissä vähemmän myrkyllisiä kuin fluatsinami. Metributsiini oli vähiten myrkyllinen.

Metributsiini vähensi selvästi nitrifikaatiota astiakokeissa, joskin kenttäkokeissa vaikutus oli vähäisempi. Fluatsinamilla ja linuronilla ei ollut vaikutuksia nitrifikaatioon.

Erityisen mielenkiintoisia tuloksia saatiin entsyymitesteistä. Testeihin valittiin tärkeimpiä hiilen, typen, fosforin ja rikin kiertoihin osallistuvia entsyymejä, joilla on merkittävä vaikutus orgaanisen aineksen hajoamiseen ja kasvien ravinteiden saatavuuteen ja ehkäpä myös ympäristön ravinnekuormitukseen. Maan entsyymiaktiivisuus torjunta-ainetutkimuksessa on varsin uusi ja lupaava tutkimusalue.

Ergosterolianalyysi mittaa elävien sienten määrää. Sienillä on merkitystä ravinteiden kierrossa, joten torjunta-aineilla voi olla siten laajempaakin vaikutusta ravinteiden kiertoon. Tässä tutkimuksessa selvitettiin ergosterolianaalysin soveltuvuutta peltomaan torjunta-ainekuormituksen indikaattoriksi. Kenttäkokeissa muutokset olivat selkeämpiä kuin astiakokeissa, mutta ne eivät olleet täysin yksiselitteisiä. Vaikka fungisidit on tarkoitettu kasvitauteja vastaan ja ne oletettavasti vaikuttavat myös muihin sieniryhmiin, ei sienille ole hyväksyttyä testimenetelmää, joten lupaavalta vaikuttavaa menetelmä kannattaa kehittää edelleen.

Vaikka mikrobivaikutukset olivat tilapäisiä, ne voivat kuitenkin ilmentää vaikutuksia mikrobien monimuotoisuuteen ja vaikutusten ajoittumisella saattaa olla suurikin merkitys. Esimerkiksi typen oikea aikainen saanti on kasvien kasvuun tärkeää ja siten typen kierto, nitrifikaatio mukaan lukien, on merkityksellistä.

EU:n kasvinsuojelu-ainedirektiivin mukaan torjunta-aineen aiheuttama riski maan mikrobeille on hyväksyttävissä, jos aineen aiheuttama muutos on alle 25 % ja vaikutusaika on alle 3 kuukautta. Raja-arvo on ällistytävän korkea, koskeehan se oleellisen tärkeitä hiilen ja ravinteiden kiertoon liittyviä prosesseja. Tässä tutkimuksessa vaikutukset valobakteeritestissä olivat huomattavan suuria, mutta muutoin mikrobivaikutukset olivat vain suurimmillaan 20-30% ja tällöinkin ohimeneviä. On vaikea kuvitella, että nykyisin vaadittavissa testeissä saataisiin millekään torjunta-aineille niin korkeita arvoja. Teoriassa siis torjunta-aine, joka vaikutus pellon hiilidioksidin tuotantoon (maan hengitys) tai nitrifikaatioon on hieman alle 25 % suuntaan tai toiseen läpäisisi ympäristöriskin arvioinnin, jollei sillä olisi muita vaikutuksia.

Tämän tutkimuksen riskinarvioinnissa todetaan, että nitrifikaatio ja maahengitys eivät ilmeisesti ole kovin herkkiä parametreja ja niillä saadaan harvoin merkitseviä vaikutuksia esiin kasvinsuojeluaineiden normaaleilla käyttömäärillä. Lisäksi pohditaan sitä, ovatko nämä kaksi toimintoa riittävät kuvaamaan kasvinsuojeluaineiden riskejä mikrobitoiminnalle, vai tarvittaisiinko lisäksi muita vaikutuksia kuvaavia testejä? Uusia menetelmiä toki tarvitaan, mutta niiden kehittäminen vie aikansa. Eikö olisi aluksi järkevää alentaa riskirajoja ympäristön kannalta realistisemmalle tasolle? Ovathan useimmat muutkin ympäristöpäästöjä koskevat raja-arvot viime vuosina kiristyneet.

## **Ympäristöriskit ja niiden vähentäminen**

Torjunta-aineiden käyttöä säädellään ohjein ja rajoituksin. Rajoitusten tavoitteena on suojella ihmisen ja ympäristön terveyttä. Rajoitukset ovat kuitenkin yleistäviä, eivätkä ne mahdollista lohkokokoista tilannearviota, jossa ympäristöriskkejä arvioitaisiin pellon ominaisuuksien ja viljelytoimenpiteiden perusteella. Käytännön viljelyä helpottaisi suuresti, mikäli rajoitukset voitaisiin

kohdentaa osuvammin. Tästä tutkimuksesta toivottiinkin saatavan tietoja myös lohkokohtaisten arviointien perusteiksi. Tämä toive ei kuitenkaan toteutunut. Vaikka peltokokeissa olikin nähtävissä lohkokohtaisia eroja, ei niiden katsottu riittävän maalajikohtaiseen tilannearviointiin ja riskinhallintakeinojen (riskinvähentämiskeinojen) laatimiseen. Tutkimuksen ympäristö-riskinarvioinnissa noudatettiin EU:n direktiivejä. Käyttörajoitukset säilyivät ennallaan ja ne ovat seuraavia:

*”Metributsiinia sisältävä Senkor -valmiste ei ohjeen mukaisesti käytettynä aiheuta riskiä maaperän eliöille eikä siten tarvitse toistuvan käytön rajoitusta, mutta siitä aiheutuu riskiä pohjavesille ja sen käyttö on kielletty pohjavesialueilla. Linuronia sisältävän Afalon -neste –valmisteen toistuva käyttö aiheuttaa riskiä maaperän eliöille ja siten valmisteen toistuvan käytön rajoitus tulee säilyttää. Samoin fluatsinamia sisältävä Shirlan –valmiste aiheuttaa riskiä maaperän eliöille peräkkäisinä vuosina käytettynä, joten myös sen toistuvan käytön rajoitus tulee säilyttää.”*

Toistuvan käytön rajoituksen sanamuoto on nykyisin seuraava:

*"Maaperän eliöiden suojelemiseksi linuronia / fluatsinamia sisältäviä kasvin-suojeluaaineita ei saa käyttää useammin kuin joka toinen vuosi samalla pelto-lohkolla."*

Toistuvan käytön rajoituksen tavoitteena on antaa riittävästi aikaa aineiden hajoamiselle ja siten estää hitaasti hajoavien aineiden kertyminen maahan ja kulkeutuminen pohjavesiin. Näiden tavoitteiden toteuttaminen edellyttää hyvää viljelykiertoa, joka erikoistuneilla perunatiloilla on usein vaikea tai mahdoton järjestää.

Maalaji huomioidaan pohjavesien saastumisriskin omaavien aineiden, kuten **metributsiinin**, kohdalla ja sen sanamuoto on seuraava:

*"Kasvinsuojeluaine voi kulkeutua maassa, minkä vuoksi sitä ei saa käyttää tärkeillä tai muilla vedenhankintakäyttöön soveltuvilla pohjavesialueilla (pohjavesialue luokat I ja II). Talousveden hankintaan käytettävien kaivojen ja lähteiden ympärille tulee jättää vähintään 30 – 100 metrin levyinen kasvinsuojeluaineella käsittelemätön suojavyöhyke. Kasvinsuojeluaineen käyttöä karkeilla hietamailla ja sitä karkeammilla maalajeilla tulisi välttää."*

Käyttörajoituksia on ehdottomasti noudatettava. Niiden lisäksi on sekä pellon että ympäristön tilan kannalta mielekää pyrkiä nopeuttamaan torjunta-aineiden hajoamista pellossa ja siten vähentämään muuhun ympäristöön kohdistuvaa kuormitusta. Voimavaroja tulisi suunnata viljelytekniikkojen kehittämiseen. Tärkeimpinä tässä ovat kevät- ja syysmuokkaukset ja perunan variston käsittely.

Perunarutturouksissa suuri osa torjunta-aineesta päätyy kasvustoon. TOISTO-tutkimuksessa sitä oli sadonkorjuun aikaan kasvustossa jopa kymmeniä prosentteja kyseisen kesän käyttömäärästä.

Rutontorjunnan tarve on viime vuosina kasvanut ja sen ennustetaan kasvavan vielä nykyisestäkin tasosta. Yleensä suositellaan, että samaan käyttötarkoitukseen hyväksytyjä torjunta-aineita käytetään vaihtelevasti. Täten ainekohdainen ympäristökuormitus ja kertymisriski pienenee. Toisaalta ei tiedetä, onko yhden torjunta-aineen aineen suurempi jäämä haitallisempi kuin kahden aineen pienemmät jäämät yhteensä. Käytettiinpä syksyllä rutontorjuntaan mitä ainetta tahansa, se ei todennäköisesti ehdi hajota kokonaan ennen talven tuloa. Onkin oleellista selvittää, voidaanko kasvijätteessä ja maassa olevien jäämien hajoamista nopeuttaa viljelyteknisin keinoin.

Perunasta valtaosa korjataan, kun varsisto on puolittain tai kokonaan tuleentunut. Poikkeuksena siitä on varhaisperuna. Siemenperunasta varsisto hävitetään tuleentumisen alkuvaiheessa tai puolittain tuleentuneena. Menetelmänä on murskaus ja kemikaaliruiskutus tai -ruiskutus ilman murskausta. Myös ruokaperunasta varsisto saatetaan hävittää, mutta kasvusto on silloin tuleentuneempi kuin siemenperunan käsittelyvaiheessa. Toisinaan varsistonhävityksen hoitaa syyshalla. Murskaus rikkoo kasvin rakenteita ja soluja. Maahan sekoittuessaan tällainen massa on helpommin mikrobien hyödynnettävissä, joten voisi olettaa sen nopeuttavan myös torjunta-aineiden hajotusta.

Pellon fungisidikuormitusta olisi mahdollista pienentää, jos varsimassa kuljetettaisiin pois pellolta. Ehdotus ei tunnu kovin realistiselta, sillä poistettava massa on määrältään suuri ja sen jatkokäsittely muodostaa oman ongelmansa. Jos varsisto haluttaisiin poistaa, pitäisi kyseinen toimenpide lisätä ympäristötukiehtojen toimenpiteisiin.

Peruna on tyypillinen riviviljelykasvi, jonka viljelyssä maata käsitellään mekaanisesti paljon enemmän kuin viljan yms. viljelyssä. Pääsääntöisesti maa kynnetään syksyllä tai keväällä. Istutusmuokkaus tehdään 15 – 17 cm syvyyteen eli huomattavasti syvempään kuin viljoilla. Kyntö on mahdollista korvata jyrinnällä tai lapiorullamuokkauksella, millä maa saadaan möyhittyä em. syvyyteen.

Ravinnehuuhtoutumien vähentämiseksi viljelijöitä on ympäristötukiehdoin ohjattu luopumaan syksyisestä muokkauksesta. Myös kevätmuokkauksia on pyritty keventämään. Kevennettyjen muokkausmenetelmien osuus onkin viime vuosina kasvanut.

Sopivaan aikaan tehty mekaaninen käsittely vilkastuttaa pieneliötoimintaa, mikä edistää torjunta-ainejäämien hajoamista. Samalla mekaaninen käsittely kuluttaa maan eloperäistä ainesta ja vapauttaa ravinteita kiertoon ja kasvattaa myös ravinteiden huuhtoutumisriskiä

Tässä tutkimuksessa saatiin viitteitä siitä, että kevätkuokkaukset edistävät talven yli säilyneiden torjunta-ainejäämien hajoamista ja siten vähentävät niiden kertymistä peltoon. Keväällä kevyemmät muokkausmenetelmät eivät todennäköisesti edistä riittävästi torjunta-aineiden hajoamista. Jos näin on, niin seuraavaksi on löydettävä ne keinot joilla samanaikaisesti vähennetään ravinnekuormitusta ja nopeutetaan torjunta-aineiden hajoamista pellossa.

Ympäristötukiehdot olisivat kätevä tapa ohjata viljelijöitä myös torjunta-aineiden käytön ja jäämien suhteen toivottuihin toimintatapoihin. Ensin on kuitenkin löydettävä yhteisymmärrys siitä, mikä kokonaisuuden (erilaisten ympäristötavoitteiden ja viljelyn talouden) kannalta on paras toimintamalli.

Tutkimus osoitti, että useana peräkkäisenä vuotena toistuva torjunta-aineiden käyttö lisää aineiden kertymisriskiä peltoon ja vaikuttaa tilapäisesti joihinkin maan mikrobitoimintoihin. Tutkimuksessa saatiin monipuolista ja sovellettavissa olevaa tietoa torjunta-aineiden käyttäytymisestä ja vaikutuksista maassa, mutta se herätti myös monia maa-aineksen ominaisuuksiin, testausmenetelmiin, riskinarviointiin ja viljelymenetelmiin liittyviä kysymyksiä ja tutkimustarpeita.

