

---

GLYFOSAATTINÄYTTEENOTON KEHITTÄMINEN  
PUINTIJÄTE- JA SAVIMAANÄYTTEILLE



Kehitystyö/MTT

MTT:n henkilöstön täydennyskoulutus

Mustiala, syksy 2012

*Kirsi Puisto*

Kirsi Puisto



---

<b>Tekijä</b>	Kirsi Puisto	<b>Vuosi</b> 2012
<b>Työn nimi</b>	Glyfosaatinäytteenoton kehittäminen puintijäte- ja savimaanäytteille	

---

## TIIVISTELMÄ

Kehitystyöni on osa tutkimushanketta: Glyfosaatin käytön aiheuttamat ympäristöriskit: aineen kulkureitit savimaalla ja päätyminen vesistöön (GlyFos). Hankkeen vastaavana tutkijana ja toisena ohjaajanani toimi Jaana Uusi-Kämppä. Tilaus työlleni syntyi pellolla. Ohjaajani Sari Rämö havaitsi, että tiedot siitä, milloin näytteet ruiskutuksen jälkeen tulee ottaa olivat puutteellisia.

Oli laadittava yhtenäinen näytteenotto-ohje. Rutinoituneessa työympäristössä, jossa mukana on paljon harjoittelijoita ja ei-vakituisesti pellolla työskenteleviä, esimerkiksi työturvallisuusohjeistus oli tärkeää päivittää. Ohjeen ohella oli muutettava maakairojen mitoitus tähän tutkimukseen sopivaksi ja etsittävä kairoihin ja esikäsittelyn työstövälineisiin soveltuvat materiaalit. Tavoitteena oli kehittää jäämätutkimukseen ergonomisempi näytteenottotekniikka, joka vastaisi MTT:n tuottavuusohjelmaan, olemalla nopea ja tehokas.

Puintijätenäytteet otettiin suorakylvö- ja kyntölohkoilta. Maanäytteet otettiin pääasiassa suorakylvölohkoilta, tämän työn aikana valmistetuilla polyasetaalimännällisillä jäämänäytekairoilla. Näytteistä on tarkoitus määrittää glyfosaatti ja sen hajoamistuotteen aminofosfonimetyylihapon (AMPA:n) jäämät. Näytteistä määritettiin tilavuuspainot, jotta tuloksia voisi verrata fosforipitoisuuksiin, jotka vaikuttavat glyfosaatin sitoutumiseen maahan.

Työssä kehitettiin näytteenottotapa, joka on nopeampi ja helpompi pinta-työvälineillä. Kannettavan välineistön määrä saatiin myös minimoitua. Jos näytteenotto-ohjeistusta noudatetaan, edistää näytteenottomenetelmä työturvallisuutta ja vähentää kontaminaatoriskiä.

Pitkän tähtäimen kehittämistavoitteena on pyrkiä koneelliseen joko hydraulisesti tai sähköisesti toimivaan näytteenottoon. Syvänäytteiden ottaminen käytössä olevilla menetelmillä ei ole työntekijää säästävää.

**Avainsanat** glyfosaatti, AMPA, kontaminaatoriskit, kulkeutuminen, maamikrobiologia, työturvallisuus

**Sivut** 25 s.

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	1
2	MAAKAIROJEN JA TYÖSTÖVÄLINEISTÖN KEHITTÄMINEN .....	2
2.1	Maakairojen kehittäminen .....	2
2.1.1	Uusien kairojen valmistus .....	3
2.1.2	Uusien maakairojen vahvistaminen.....	5
2.2	Työstövälineistön kehittäminen.....	7
3	NÄYTTEENOTTO-OHJE PUINTIJÄTTEELLE JA SAVIMAALLE .....	8
3.1	Näytteenoton aikana huomioitavia seikkoja.....	9
3.1.1	Maanäytteet .....	9
3.1.2	Näytteiden jäämänäytteenotto suorakylvö- ja kyntölohkoilta.....	11
3.1.3	Maanäytteiden käsittely ja säilytys näytteenoton jälkeen .....	13
3.1.4	Välineiden huolto näytteenoton jälkeen .....	13
3.2	Maanäytteiden tilavuuspainojen ottaminen ja määrittäminen .....	14
3.2.1	Kuiva-aineen, tilavuuspainon ja kosteusprosentin määrittäminen .....	14
3.2.2	Määritettyjen kuiva-aine- % ja tilavuuspainojen vertailu .....	16
3.2.3	Sääolosuhteet.....	20
4	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	22
	KIITOKSET .....	23
	LÄHTEET .....	24
5	NÄYTTEENOTTO-OHJE MTT LIITE.....	1

## 1 JOHDANTO

GlyFos-hankkeessa pyritään välttämään turhaa rutiininomaista glyfosaatin käyttöä, jolloin ympäristöriskejä pystytään vähentämään. Hanke toteutetaan yhteistyössä Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) ja viljelijöiden kanssa. Pirkko Laitisen tutkimusryhmä on aiemmin selvittänyt glyfosaatin ympäristöriskejä hietamaalla (Laitinen ym. 2009). Glyfosaattia on tutkittu viime aikoina yleisesti maailmalla. MTT :llä glyfosaattia on tutkittu mm. Pesticide Life -hankkeessa sekä Biohiili -hankkeessa. Kasvinsuojelun ympäristöriskien vähentäminen on kasvinsuojeluaineiden kestäväen käytön puitedirektiivin tavoitteena (2009/128EY).

Glyfosaatti on rikkakasvien torjunta-aine eli herbisidi. Sitä käytetään monivuotisten heinämäisten ja syksyllä itävien rikkakasvien torjunnassa. Juolavehnan torjuntaan sitä käytetään yleisesti. Se vaikuttaa kasveihin vihreiden lehtien kautta katkaisemalla proteiinisynteesin. Glyfosaattiruiskutus mahdollistaa suorakylvömenetelmän, jossa kylvö tehdään sänkeen muokkaamatta maata välillä. Suorakylvömenetelmällä vähennetään eroosiota ja ravinnepestäjä. ( Helander ym. 2012)

Glyfosaatin on oletettu häviävän nopeasti ja olevan myrkyllinen vain kohdekasveille, ei esimerkiksi eläimistöille. Glyfosaatin päänajoamistuote maassa on aminometyylifosfonihappo (AMPA). Sen tiedetään olevan haitallisempi kuin glyfosaatin. Lyhytaikaisissa vaikutuksista tiedetään enemmän, mutta pitkäaikaisia vaikutuksia ei tarkkaan tunneta. Glyfosaatin vaikutuksia on tutkittu vain lyhytaikaisissa kenttätutkimuksissa rajatuilla maalajeilla ja ilmasto-oloissa. Biohiili -hankkeen vastuututkijan, Kari Tiilikalan mukaan Argentiinalaistutkimuksessa on havaittu viitteitä sammakkoeläinten lisääntymishäiriöistä ja sikiön kehityshäiriöistä ( Nurro, M.2011 toim.) samankaltaisia havaintoja Jyrki Aakkula esittää MTT:n 2011 vuosikertomuksessa. Seralini tutkimusryhmineen Ranskassa on havainnut muutoksia rotilla ( Seralini, G-E. ym. 2012 ). Pohjoisen ekosysteemin tutkimuksissa on havaittu, että glyfosaattia tai AMPAa voidaan määrittää maasta jopa vuosia ruiskutuksen jälkeen. Tämä johtunee lyhyestä kasvukaudesta ja mikrobien vähäisestä toiminnasta talvikaudella. (Ruuttunen, P. ja Laitinen, P. 2008 toim.) ( Helander ym. 2012).

MTT:llä ei ole ollut yhtenäistä kirjallista maan- ja puintijätenäytteiden näytteidenotto-ohjetta, joten sen laatiminen tuli kehitystyön toiseksi päätavoitteeksi. Ohjeessa keskityn työturvallisuuteen, näytteidenottoon, näytteiden käsittelyyn ja säilytykseen sekä välinehuoltoon näytteidenoton jälkeen. Kehitystyön suunnittelun edetessä havaittiin puutteita olemassa olevien maakairojen mitoituksessa ja rakenteessa. Maakairojen ja maan työstövälineiden ideoinnista käyttöön sopivammiksi tuli toinen päätavoite. Kehitystyön tarkoitus on vastata maa- ja elintarviketaloudentutkimuslaitoksen vaikuttavuus- ja tuloksellisuusohjelmaan. Pyrkimyksenä oli kehittää nopeampi ja tehokkaampi näytteenottotapa, unohtamatta, että se olisi näytteenottajille helpompi ja ergonomisempi.

## 2 MAAKAIROJEN JA TYÖSTÖVÄLINEISTÖN KEHITTÄMINEN

1992 toimin MTT:n tuhoeläinosastolla Pirkko Laitisen tutkimusapulaisena maanäytteenotossa. Nummela-projektissa pellolla savessa kahlatessa maakairojen kehittämistarve kirkastui ja konkretisoitui. Kannettavaa välineistöä oli vähennettävä. Näytteenottoon on oltava helpompi menettelytapa. Vanha järeä, jo parannelt näytteenottotapa on kuvattu mm. TOISTO-hankkeessa. ( Ruuttunen,P. ja Laitinen,P toim. 2008 )

Glyfosaattimaanäytteiden lisäksi otetaan maanäytteet tilavuuspaino- ja kuiva-ainemäärityksiä varten. Tilavuuspainoilla voidaan vertailla fosforin ja glyfosaatin pitoisuuksia. Tavoitteena on, että tilavuuspainonäytteet pystyttäisiin ottamaan maanäytteiden kanssa samalla kairalla. Nopeuden ohella tällä toiminnalla pystytään ehkäisemään myös pellon turhaa tallaamista ja kairamista. Kairoihin ja esikäsittelyn työstövälineisiin jouduttiin etsimään soveltuvampia materiaaleja glyfosaatin syövyttävien ominaisuuksien takia. ( Outokumpu Oy, Kari Moilanen 15.8.2012 henkilökohtainen konsultaatio)( Wikipedia )

### 2.1 Maakairojen kehittäminen

Savimaa aiheuttaa työskentelyyn ja kairojen rakenteeseen oman haasteensa. Kuiva maa ei pinnalta otettaessa pysy kairassa ja toisaalta vaatii erityistä kestävyyttä syvältä otettavissa näytteissä. Liian märkää näytettä ei saa ylös maasta. Aikaisemmat kairat olivat vahvoja ja raskaita. Maanäyte kaivettiin kairasta taltalla tai ruuvimeisselillä. Tästä johtuen näyte hajosi ja siitä ei pystynyt määrittämään tilavuuspainoa.

Ensimmäiset kehitysversiot kairoista tehtiin kolmelle pintasyvyydelle nopealla aikataululla. Näytteenotto tapahtui lokakuussa 2011. Vanhoihin kairoihin (kuva 1) tehtiin nailonmännät ( ETRA Oy ), jotka helpottivat kairojen tyhjentämistä. Yhtenä vaihtoehtona kokeiltiin purettua painesyylinteriä (kuva 2), jossa polkualustana oli turkkilevy. 10–25 cm näytteille se ei ollut kuitenkaan hyvä ratkaisu. Sylinterin kairaputken teroittaminen oli lähes mahdotonta, sillä se oli valmistettu alumiinista.

Männällisistä kairoista pintasyvyyksistä saatiin hyviä kokemuksia. Pintasyvyyksiin 0 – 2,5 cm, 2,5 – 5 cm ja 5–10 cm päätettiin valmistaa männälliset lieriökairat, joissa ei ole kontaminaatiota aiheuttavaa aukkoa sivussa. Vaikka en päässyt kokeilemaan näytteenottoa syvemmältä männällisillä kairoilla, heräsi kiinnostus valmistaa kairat myös syvyyksiin 10–25 cm, 25–35cm ja 35–55 cm. Syvänäytteenotto on aina ollut hankalinta ja raskainta. Nyt pyrittiin ratkaisemaan mahdollisia ongelmakohtia. Kairojen valmistus osui talviaikaan, marraskuusta helmikuulle, joten niiden testaus silloin oli vähäistä ja hankalaa. Lähteitä selatessa, internetistä löytyi tieto, että glyfosaatti syövyttää terästä ja galvanoituja metalleja ( Wikipedia ).

Vahvistuksen tietoon sain Kari Moilaselta, vieraillessani Outokumpu Oy:ssä. (15.8.2012, Outokumpu). Jotta välttyttäisiin häiriösignaaleilta nestemassakromatografia (LC-MSD) määrittämisessä, päätin kairaputkissa käyttää haponkestävää terästä (HST). HST eli austeniittinen krominikkelimolybdeeni -teräs ( CrNiMo ) eli haponkestävä teräs sisältää toisena pääainesosana nikkeliä kromin lisäksi. Tyypillinen koostumus on 18 % kromia ja 8 % nikkeliä. Molybdeeni parantaa pistesyöpymiskestävyyttä ja estää korroosiota. Tavallisissa haponkestävissä teräksissä on molybdeenia 2 % tai 2,5 %. (Outokumpu Oy, Kari Moilanen )(Wikipedia)



Kuva 1. Vanha raollinen kaira männällä

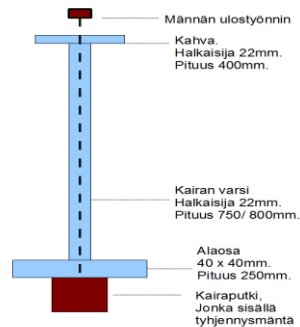


Kuva 2. Purettu painesyylinterikaira

### 2.1.1 Uusien kairojen valmistus

Uusien kairojen kehittäminen alkoi projektisuunnitelman mukaisesti. Siinä luonnosteltiin karkeasti, miltä kaira näyttää. Talvi antoi aikaa syvempään pohdintaan. Kaluston tulisi olla kevyt, mutta kestävä. Lisäksi mäntänä käytetty nailontanko oli korvattava vähemmän vettä imevällä materiaalilla. Ratkaisu löytyi teollisuus Etolan ( ETRA ) valikoimista (kuva 3). Kaupanimeltään ertacetal-, polyasetaalitanko, korvasi nailonin. Polyasetaalitanko ei turpoa näytteenotossa eikä kairaa pestäessä. Mäntä ei saanut olla liian ohut kairaputkeen, mutta ei myöskään juuttua kiinni. Näytteenoton helpottaminen ja nopeuttaminen oli suuri haaste ja siihen polyasetaalimäntäkaira toivottavasti vastaisi. Idea kairaputkesta ilman rakoa tuli vanhoista kairoista. Niihin oli valmistettu erilliset suojalieriöt. Usein näytteenottajat vain välttivät tai unohtivat niiden käytön, kun kannettavaa oli muutenkin paljon. Nyt ”suojalieriö” kairaputken muodossa kulki pakostakin mukana. Tämä pienentää kontaminaatoriskiä. Uusissa kairoissa materiaalit olivat muuten keskenään samanlaisia, mutta tilavuudet kairaputkissa vaihtelivat syvyyksittäin (Taulukko 1).


Ensimmäiseksi tehtiin pintasyvyyksien kairat, sillä niiden aikataulu oli kiireämpi. Työ aloitettiin polyasetaalitangoista. Tangot sahattiin vanhasahalla määrämittaan. Metallisorvilla (Optimum D 280x700) niihin tehtiin kierretapin avulla 8 mm kierre. Kierretangosta irrotettava mäntä helpottaa kairojen puhdistusta. Seuraavaksi siirryttiin kairan runkoon. Kairan kahva, varsi ja alaosa ( Kuva 4) hitsattiin mig -hitsauslaitteella yhteen (ESAB C250 3ph). Ennen kairaputken kiinnittämistä porattiin alaosaan ja kahvaan kierretangolle sopivat reiät. Sen jälkeen kairaputki hitsattiin alaosaan kiinni. 8mm kierretankoon kierrettiin polyasetaalimäntä kierretangonpäähän. Näytteenottosyvyys rajattiin pyörittämällä kaksi 8 mm mutteria paikoilleen. Näytesyvyys varmistettiin rullamitalla ja mutterit kiristettiin.



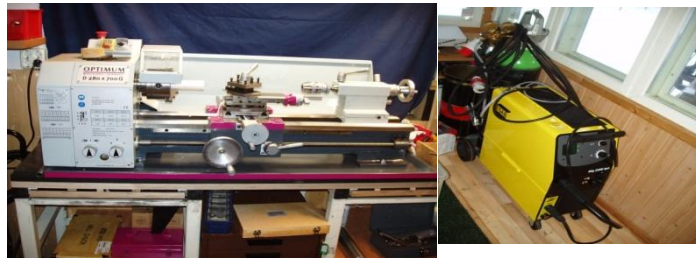
Varret yhteensä: 6kpl. X 80cm. = 480 cm.  
Kahvat yhteensä: 6kpl. X 40cm. = 240 cm.  
Alaosat yhteensä: 6kpl. X 25 cm. = 150 cm.

Kuva 3. Suunnitelma, kairaputket, ertacetal- polyasetaalimännät ja kierretanko

Taulukko 1. Polyasetaalimäntäkairojentilavuudet

syvyydet, cm	kairaputken tilavuus, cm <sup>3</sup>
 0 – 2,5	45,216
2,5–5,0	45,216
5 – 10	90,432
10– 25	105,975
25 –35	70,650
35 – 55	98,125

Kairan läpi pujotetun kierretangon yläpäähän valmistettiin männän kaltainen, mutta leveämpi polyasetaalikieliekkö. Siihen tehtiin kierteet ja se lukittiin muttereilla paikoilleen. Seuraavaksi maalattiin kairan runko. Maalinrajaus kairaputkessa tehtiin niin, että rajausta tuli näytteenotossa maan pinnan tasolle. (kuva 5) Oikea syvyys oli näin helppo löytää näytteenotossa. Entisillä kairoilla syvyyden joutui arvioimaan, sillä kairojen mitoitus eivät vastanneet näytteenoton syvyyksiä.



Kuva 4. Metallisorvi (Optimum) ja mig -hitsauslaite (ESAB)



Kuva 5. Uudet polyasetaalimännälliset kairat

### 2.1.2 Uusien maakairojen vahvistaminen

Tavoitteena oli kevyempi näytteenottokalusto ja vähemmän kannettavaa pellolla. Tämä toteutui vain osittain. Kolme pintakairaa nopeutti ja helpotti näytteenottoa huomattavasti. Näytteet pystyi ottamaan tarvittaessa yksin. Näytettä ottaessa ei tarvinnut asentaa suojalieriötä tai kaivaa maata ulos kairasta teräaseella. Näyte säilyi ehjänä ja siitä oli mahdollista tehdä tilavuuspainomääritykset.

Pintanäytekairat toimivat hyvin, mutta syvänäytekairojen kehitys oli puutteellista. Kovassa savimaassa kevään viimeisellä näytteenottokerralla männän varsi vääntyi näytettä poistettaessa ja lopulta katkesi. Tein näytteenottoryhmälle kyselyn mahdollisista parannusehdotuksista. Tulimme siihen tulokseen, että männän varsi olisi pitänyt rakentaa paksummasta materiaalista. 8 mm kierretanko ei kestänyt näytteenottoa. 10–25 cm ja 25–35 cm saatiin otettua näytteitä, kunnes savimaa kuivui. 35–55 cm maa oli niin kuivaa, ettei kairaa voitu käyttää kertaakaan. Kairat korvattiin viimeisessä näytteenotossa painavilla typpikairoilla ja taltoilla, joissa on riski, että glyfosaatti syövyttää niitä.

Vaikka kokeilin paksumpaa 10 mm kierretankoa, se ei tuonut ratkaisua syvänäytteiden ottoon. Se murtui kuten 8 mm tanko. Kotiverstaassa

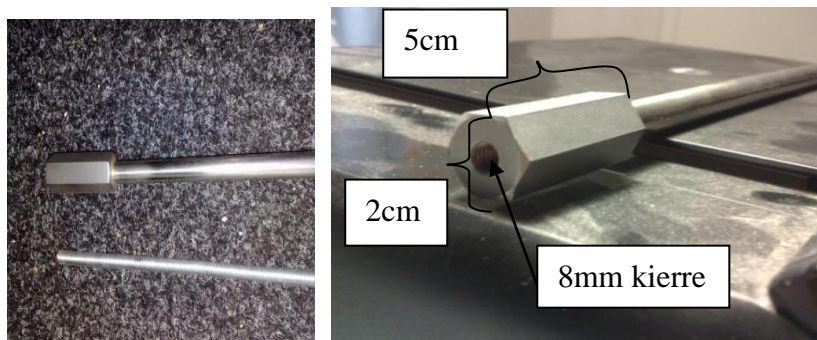


päädyimme ratkaisuun, jolla on vahvistettava erityisesti kairan yläpäätä, mutta myös alatason polkupintaa. Kolmen kairan alapäähän, 10–25 cm, 25–35 cm ja 35–55 cm, hitsattiin vahvikkeeksi lattaraudat (kuva 6). Lattaraudat helpottavat myös syvyyden arviointia, kun kaira pysähtyy oikeaan syvyyteen.



Kuva 6. Kairan alapään vahvistus lattaraudalla

Yläosan vahvistaminen oli hankalampaa. Yläosan tueksi päätettiin koota kierretangon ympärille 35 cm pitkä, irrotettava 10 mm ruostumaton teräsputki (kuva 7). Putken toisena osana oli viisi senttimetriä pitkä käsintehty mutteri. Mutteriin sorvattiin viisi millimetriä syvä kolo vahvikeputkelle. Timo Pessinen MTT :ltä juotti vahvikeputken hopealangalla mutteriin. Mutterin toiseen päähän tehtiin 8 mm kierre, josta kierretanko tulee läpi. Tähän saatiin kierrettyä polyasetaalikiekkokairan yläpääksi. Testikairauksissa näillä toimenpiteillä saatiin toimivat kairat. Aika näyttää miten kairat kestävät useamman näytteenotto kerran rasituksen. Käytännössä on päästy kokeilemaan vain 10–25 cm kairaa. Tässä syvyydessä vahvistus toimi.



Kuva 7. Yläosan irrotettava vahvikeputki

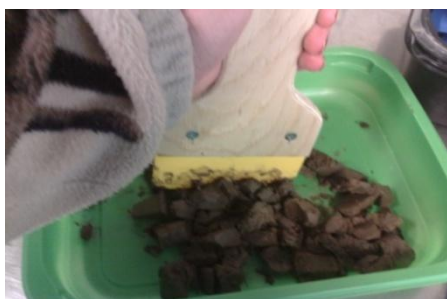
## 2.2 Työstövälineistön kehittäminen

Glyfosaatti- ja AMPA näytteitä oli määritetty aiemmin laboratoriossa ja käytetty muovisia välineitä, joihin nämä torjunta-aineet eivät jääneet kiinni. Siitä syystä tiedettiin, että muovipinnat olivat käyttökelpoiset myös työstövälineiden materiaaleiksi (Laitinen, P. et al 2006). Työstövälineistöä tarvitaan pellolta tuotavien maanäytteiden homogenointiin eli muokkaamiseen mahdollisimman tasalaatuisiksi. Savimaa asetti tähänkin omat vaatimuksensa. Se paakkuuntui liian pitkään muokattaessa ja vaati terävän työstövälineen. Maanäytteitä käsiteltiin ennen metallisilla lastoilla, jotka olivat teräviä. Lastat olivat varsin huonossa kunnossa työnsuorittamista ajatellen ja mahdollisen syövyttävyyden ja kontaminaatoriskin vuoksi päätin vaihtaa metallilastat muovisiin. Lastojen kehitysprosessi muodostui kolmivaiheiseksi. ”Pyörää ei kannata keksiä uudelleen”, tuli tässäkin todistettua. Loppujen lopuksi lastoille löytyi teollinen valmistaja.



Kuva 8. Liimalastamuokkain

Vaikka selailin internettiä ja kiertelin rautakauppoja, sopivia muokkausvälineitä ei ensin tuntunut löytyvän millään. Ensimmäinen versio tehtiin liimalastasta (kuva 8), johon kiinnitettiin pulteilla ja muttereilla vanerinen muotoiltu kahva. Ajatuksena oli, että leveäteräinen lasta nopeuttaisi näytteiden muokkaamista. Osoittautui kuitenkin, että se on savimaalle liian tylsä ja raskas. Lastan uriin tarttunut savi oli myös todella hankala puhdistaa.



Kuva 9. ”Huurreraappa” -muokkain

Toinen yksinkertaisempi versio muodostui varsin käteväksi. Muokkain oli sopiva elintarvikemuoviseen muokkauslaatikkoon ja kahva oli tarpeeksi kapea käteen. ”Huurreraappa” (kuva 9) oli kätevä pestä, koska sen pinta

oli sileä. Vaikka muokkainta yritettiin teroittaa, terävyydessä oli kuitenkin toivomisen varaa.



Kuva 10. Väriplastat/ värilapiot

Lopulta internetistä löytyi Wallun painotarvike Oy. Painoilla värin levitykseen käytetyt lapiot (kuva 10) olivat käytännölliset maan muokkaukseen. Kuin savimaan muokkausta varten tehdyt, 7 cm leveät, värilapiot muistuttavat lastaa. Ammattilaisten päivittäiseen käyttöön tarkoitetuista lastoista sai tukevan otteen sopivan levyisestä kahvasta. Muun ohella värilapiot oli terävä ja todella helppo pestä. Maan työstöväline oli löytynyt.

### 3 NÄYTTEENOTTO-OHJE PUINTIJÄTTEELLE JA SAVIMAALLE

Tähän työhöni liitin referaatin varsinaisesta käytössä olevasta näytteenotto-ohjeesta, joka valmistui projektin aikana. Siksi se osaksi sisältää samoja osia kuin muualla työssä on esitelty. En halunnut laittaa näytteenotto-ohjetta kuitenkaan liitteeksi, sillä se on toinen päätavoite työssäni. Pree-sens muotoon kirjoitettu ohje ilmentää toimintatapoja yleensä tästä lähtien. Ohjeen mukaan suoritettiin myös työn näytteenotot.

Näytteenotto-ohje suunnattiin jäämänäytteiden ottamiseen eli näytteiden, joiden pitoisuus maassa tai puintijätteessä on pieni verrattuna esimerkiksi ravinnepitoisuuksiin. Tarkoituksena on selvittää glyfosaatin kulkeutuminen maan eri kerroksiin. Laitisen (2009) mukaan glyfosaatti kilpailee maassa samoista sitoutumispaikoista kuin fosfori. Mitä enemmän maassa on helppoliukoista fosforia sitä suurempi on glyfosaatin huuhtoutumisriski.

Glyfosaattijäämänäytteiden ohella otetaan maanäytteet tilavuuspaino- ja kuiva-ainemäärityksiä varten. Puintijätteet otettiin kehällä maanpinnalta maata välttämällä. Näytteenoton lisäksi on tarkoitus etsiä ohjeistusta työturvallisuuteen. Maanäytteenottajat ovat kokeneita työssään ja siksi oli tarpeellista ulkopuolisena kemian laboranttina ravistella mahdollisia piintyneitä käytäntöjä. Tutkimukset tehtiin Kotkanojan huuhtoutumiskentällä Jokioisilla (N67°47'256 E 31°03'48). Maalajeiltaan kenttä koostuu hie-susavesta ja aitosavesta. Koekenttä sisältää sekä suorakylvö- että kyntö-lohkoja. Glyfosaatin määrittämistä varten tarvittiin erilliset ohjeet suorakylvölohkoille ja kyntölohkoille.

### 3.1 Näytteenoton aikana huomioitavia seikkoja

Maailmalla on herännyt kiinnostus glyfosaatin terveysvaikutuksiin. Helposti hajoavaksi luultu glyfosaatti, säilyykin vuosia pohjoisissa ilmastolosuhteissa ja happamassa maassa (Laitinen,P.2009). Lyhytaikaisessa altistumisessa glyfosaatti ärsyttää voimakkaasti silmiä ja lievästi ihoa. Glyfosaattinäytteitä otettaessa ja käsiteltäessä on käytettävä nitrilikäsineitä. Jokaisella glyfosaattia sisältävälle valmisteelle on oma käyttöturvallisuustiedotteensa, jota tulee noudattaa. Ensimmäisen vuorokauden aikana ruiskutuksesta on suojauduttava ruiskutustyöstä annettujen käyttöturvallisuustiedotteen ohjeiden mukaan (Koponen 2011). On käytettävä nitrilikäsineiden lisäksi hengityssuojainta, päähihettä, pitkähihaista työvaatetta ja saappaita.”Vältä koskemista suojavaatetukseen. Varo aineen joutumista silmiin tai iholle. Vältä myös höyryn tai ruiskutussumun hengittämistä. Ennen käsineiden riisumista, pese ne vedellä ja saippualla. Saastunut vaatetus on välittömästi riisuttava ja pestävä ennen uudelleenkäyttöä. Suojavaatteet säilytetään niille tarkoitettussa tilassa. Kädet on pestävä huolellisesti vedellä ja saippualla näytteenoton jälkeen.” (käyttöturvallisuustiedote Berner Oy ) (Kasvinsuojelulaki)

#### 3.1.1 Maanäytteet

Maanäytteet glyfosaattimääritystä varten otetaan eri syvyyksistä. Pelto on jaettu Kotkanojan kokeessa neljään 5000 m<sup>2</sup> lohkoksi (A, B, C ja D). Jokainen lohko on jaettu neljään 1089 m<sup>2</sup> ruutuun (kuva 11). Kuvassa tummemmalla näkyvät kyntölohkot ja vaaleampana suorakylvölohkot. Lohkoilta on valittu neljä ruutua (3, 7, 11 ja 15), joista näytteitä otetaan enemmän. Näiltä ruuduilta kerätään myös salaojavesinäytteitä. Punaiset kepit kentällä ovat ruutujen ulkorajat. Kuvassa ne näkyvät punaisina viivoina. Näytteet otettiin sinisten viivojen välistä.



Kuva 11. Kotkanojan huuhtoutumiskenttä (kuva Pesticide Life)

Suurakylvölohkoilla glyfosaattia löytyy yleensä eniten pintakerroksesta. Glyfosaattia kulkeutuu kuitenkin syvemmälle esimerkiksi kasvin juurien kautta sekä valumaveden mukana makrohuokosten, halkeamien tai lierojen käytäviä pitkin (Laitinen, P. 2009) ( Helander et al. 2012).

Jokaiselle syvyydelle täytyy olla oma kairansa kontaminaation välttämiseksi. Syvyydet ovat 0–2,5 cm, 2,5–5 cm, 5–10 cm, 10–25 cm, 25–35 cm ja 35–55 cm. Kairat ovat umpilieriöitä, joiden halkaisija kapenee syvemmälle mentäessä. Kolme ensimmäistä syvyyttä on halkaisijaltaan yhtä suuria. Tällä estetään näytteenottoreiän reunojen sortuminen ja syvempien kerrosten kontaminoituminen. Kairat on valmistettu haponkestävästä teräksestä ja näyte poistetaan kairasta polyasetaalimännällä. Glyfosaatti voi syövyttää tavallista terästä ja galvanoitua metallia, josta aiheutuu virhesignaaleja määrittämiseen. Siksi käytettiin erikoisterästä. Männällä näyte saadaan nopeammin ulos kairasta eikä tarvita metalliesineitä näytteen uloskaivamiseksi. Näytteenotto on myös ergonomisempaa.

Näytteet otetaan kerroksittain samasta reiästä. Reiät kannattaa merkitä esimerkiksi ”sinisillä tikuilla”, jotta ruudulta tulee edustava näyte, eikä vain esimerkiksi keskeltä ruutua. Tikut helpottavat myös oikean reiän löytämistä, kun reikiä ja näytteenottajia pellolla on useita. Lisäksi osanäytteitä tulee automaattisesti oikea määrä (esimerkiksi 4 - 6 /ruutu). Näyte tulee kerätä sille varattuun ja merkittyyn muovipussiin, ei suoraan ämpäriin. Näin vältetään kontaminaatiota.

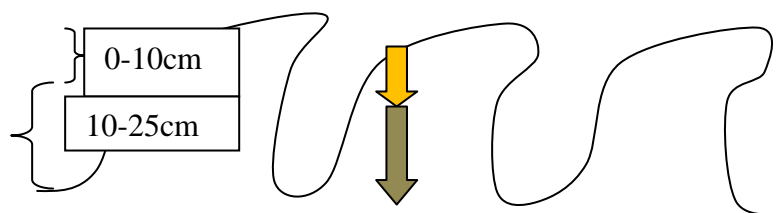
- Ennen pellolle lähtöä luodaan näytteenottosuunnitelma. Näytteenottosuunnitelmassa kartoitetaan näytteenottotarve: näytesyvyydet, ruudut/lohkot ja työturvallisuutekijät. Näytteet kirjataan LIMS-järjestelmään, tulostetaan työlistat ja näytetarrat ennen näytteenottoa. (LIMS = laboratorion tiedonhallintajärjestelmä). Näytteenottosuunnitelmassa tulee huomioida myös, että näytteenottajia on riittävästi.
- Glyfosaatti- ja tilavuuspainonäytteille tehdään näytepusseja ja -rasiat, joihin merkitään: paikannimi, lohko, ruutu, syvyys ja päivämäärä. Ruiskutuksen jälkeen tiedot merkitään näytepusseihin ja -rasioihin punaisella tussilla. Tietoihin merkitään myös sana ruiskutettu.
- Pellolle mennään ja sieltä poistutaan vain lohkojen päistä. Näin saadaan puhdistettua saappaat ruiskutetun ja ruiskuttamattoman lohkon välillä.
- Kentällä on usein yhtäaikaaisesti monia kokeita. On varmistuttava siitä, ettei tuhoa toisen koetta. Valitse sen jälkeen mahdollisimman edustava kokoomanäyte koko ruudun alueelta.
- Tikuta alue sinisillä tikuilla näytepaikkojen löytämisen helpottamiseksi.

### 3.1.2 Näytteiden jäämänäytteenotto suorakylvö- ja kyntölohkoilta

Tutkimukset tehtiin Kotkanojan huuhtoutumiskentällä Jokioisilla, joka sisältää sekä suorakylvö- että kyntölohkoja. Glyfosaatin määrittystä varten tarvitaan erilliset ohjeet suorakylvölohkoille ja kyntölohkoille. Maanäytettä otettaessa poistetaan maan pinnalta kevyesti saappaalla ylimääräiset roskat. Kaira painetaan maahan ja kierretään muutaman kerran ympäri, jotta näyte irtoaisi paremmin ja pysyisi kairassa. Vedetään kaira ylös maasta ja käännetään ylösalaisin. Se painetaan alustaa tai peltoa vasten, jolloin mäntä työntää näytteen ulos. Näytteet otetaan samasta reiästä kerroksittain. Mikäli lohkoilla suoritetaan ruiskutus, näytteille otetaan taustänäytteet ennen sitä. Jäämänäytteet otetaan muutama tunti ruiskutuksesta tai viimeistään seuraavana päivänä. Maanäytteiden otossa ollaan hieman kauempana maanpinnasta kuin puintinäytteenotossa. Suojautumisen merkitystä ei silti voi tarpeeksi korostaa.

Suorakylvölohkoilla kustakin pintakerroksesta (0–2,5 cm, 2,5–5 cm, 5–10 cm) otetaan esimerkiksi 6 näytepistoa / ruutu / syvyys. Otetaan neljä kairanpistoa näytettä muovipusseihin glyfosaattimäärittystä varten ja kaksi kairanpistoa kahteen eri näyterasiaan tilavuuspainomäärittystä varten. Yhden lohkon ruutunäytteet, esimerkiksi ruuduilta B5, B6, B7 ja B8, kootaan yhdeksi kokoomänäytteeksi. Molemmilta suorakylvölohkoilta, B -lohkolta ja D -lohkolta, otetaan siis 16 osanäytettä (= kairanpistoa). Lisäksi otetaan kahdeksan pistoa varsinaista ruutunäytettä salaojaruuduilta B7 ja D15 omaan näytepussiin. Tilavuuspainonäytteitä ei oteta enää toiseen kertaan. Alemmista kerroksista (10 - 25 cm, 25 - 35 cm ja 35 - 55 cm) otetaan kahdeksan osanäytettä / lohko eli kaksi näytettä ruutu. Edelleen otetaan kaksi tilavuuspainonäyte / ruutu.

Kyntömailla näytteenotto tapahtuu samalla lailla kuin suorakylvölohkoilla, jos peltoa ei ole kynnetty. Kynnetyltä lohkolta näytettä ei otettu kyntöharjalta vaan kohdasta, josta kynnös taittuu (kuva 12) (kuva 13). Näytteitä otettiin vaon pohjalle asti eli muokkauskerrokseen. Näytteenotossa käytetään syvyyksiä 0–10 cm ja 10–25 cm. Kynnetyillä lohkoilla ei muokkauksen tähden välttämättä tarvita glyfosaatti ruiskutusta. Siksi ruiskuttamattomien kyntölohkojen näytteet kannattaa ottaa ensin, ettei suorakylvölohkoilta siirry jäämiä ”puhtaille” lohkoille.



Kuva 12. Näytteenotto kynnetyltä lohkolta



Kuva 13. Näyte otettu kynnöksen väärältä reunalta

Myös puintijätenäytteiden kirjaus LIMS -järjestelmään etukäteen helpottaa tiedonkulkua näytteenottajien ja laboratorion välillä. Puintijätenäytteet otetaan samana tai viimeistään seuraavana päivänä ruiskutuksen jälkeen. Niille otetaan myös taustanäytteet ennen ruiskutusta. Näytteenotossa käytetään 0,25m X 0,4 m eli 0,1 m<sup>2</sup> kehää (kuva 14). Näytteitä otetaan suorakylvö- ja kyntölohkoilta kahdesta kohdasta ruutua kohti. Näytepaikka valitaan noin neljä metriä ruutujen molemmilta laidoilta keskelle päin. Näin saadaan edustavat 0,2 m<sup>2</sup>:n näytteet kuvaamaan glyfosaattipitoisuustasoja. Näytteet kerätään kultakin ruudulta erillisiin pusseihin. Näytettä otettaessa tarkistetaan, ettei mukaan tule maata. Puintijätteen kokonaismäärä punnitaan joko samana päivänä tai viimeistään seuraavana päivänä. Jos näytettä joudutaan säilyttämään yön yli, säilytys tapahtuu kylmiössä. Näyte toimitetaan kokonaismääräpunnituksen jälkeen heti jatkomittauksiin.

Kun tässä puhutaan puintijätenäytteen otosta, tarkoitetaan sekä itse puintijätteen että kehän sisäpuolelle jäävän sängin keräämistä. Näin saadaan näytettä riittävästi. Puintijätenäytteen otossa altistuminen glyfosaatille on suurinta, koska näytteet tulisi ottaa muutama tunti ruiskutuksen jälkeen tai viimeistään seuraavana päivänä. Näytteiden ottaminen tapahtuu lähellä ruiskutettua maanpintaa. Puintijätekehän alueelta leikataan saksilla analysoitava näyte. Ennen näytteenottoa on syytä tutustua ruiskutetun glyfosaattivalmisteen käyttöturvallisuustiedotteeseen. Maanäytteidenotossa ollaan hieman kauempana pinnasta, mutta suojautuminen tulisi silti tapahtua samalla huolellisuudella kuin ruiskuttaessa.

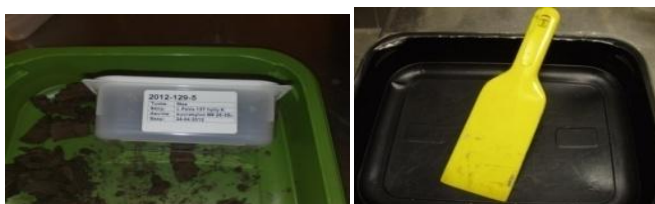


Kuva 14. Puintijätenäytteiden otto kehällä

### 3.1.3 Maanäytteiden käsittely ja säilytys näytteenoton jälkeen

Näytteenoton jälkeen näytteet on saatava nopeasti jatkokäsittelyyn. Maanäytteet homogenoidaan elintarvikemuovilaatikossa teräväkärkisellä muovilastalla. Kontaminaatiota aiheuttavaa metallilastaa ei enää käytetty. Näytteiden käsittely aloitetaan alimmasta näytteenottosyvyydestä ja edetään pintaa kohti kontaminaation välttämiseksi.

Näytelasta ja -laatikko pestään ja kuivataan joka näytteen välissä. Kun näyte on muokattu tasalaatuiseksi, se jaetaan kolmeen pakastusrasiin. (kuva 15) Purkkeihin liimataan ennen pellolle lähtöä LIMS -järjestelmästä otetut tarrat. Jäämänäytteet pakastetaan mahdollisimman nopeasti. Kahteen 0,5 litran purkkiin merkittään A ja B, joita käytetään glyfosaattijäämäanalyysissä myöhemmin. 0,3 litran pakastepurkista tehdään erikseen kuiva-aineanalyysit gravimetrisesti. Kuiva-aineet tehdään heti, jos mahdollista. Jos kuiva-ainenäytteet tehdään seuraavana päivänä, säilytetään 0,3 litran purkki kylmiössä. Jos kuiva-ainenäytteet tehdään myöhemmin, näytteet pakastetaan. Glyfosaattijäämänäytteet pakastetaan joka tapauksessa heti, kun ne on saatu purkitettua.



Kuva 15. Näytepurkki ja teräväkärkinen muovilasta muokkausastiassa

### 3.1.4 Välineiden huolto näytteenoton jälkeen

#### A) Männälliset kairat

- ✚ Isommat liat pestään ulkona ennen sisälle tuomista.
- ✚ Kairan alapäästä irrotetaan kierteillä oleva mäntä, jolloin kaira on helppo pestä pulloharjalla.
- ✚ Huuhdellaan kairaputkea, kunnes savea ja likavettä ei enää valu altaaseen.
- ✚ Suihkutetaan silikonia ulkotiloissa kairaputkeen, jotta mäntä luistaisi putkessa paremmin.
- ✚ Kierretään kairan mäntä paikoilleen. Vedetään mäntä ylös näytteenotto-asentoon ja varmistetaan rullamitalla oikea syvyys kairaputkessa. Esimerkiksi 5–10 cm kairassa mitan tulee olla sisällä olevasta männästä viisi cm kairaputken teroitettuun alapäähän. Jos syvyys ei ole oikea, sitä voidaan säätää kairan alapään kahdella mutterilla. Ne toimivat rajoittimina. Pyöritä muttereita haluttuun suuntaan. Kiristä syvyyttä säätävät kaksi mutteria.



- ✚ Kairat säilytetään omassa laatikossaan niin, etteivät ne pääse tylsymään.

#### B) Kobeckyn -lieriö

- ✚ Huuhdellaan lieriö ja katkaisuterä, kunnes savea ja likavettä ei enää valu altaaseen.
- ✚ Suihkautetaan (CRC 5-56) ruosteenestoainetta ulkotiloissa lieriöputkeen ja katkaisulevyyn.
- ✚ Asetetaan omalle paikalleen hyllykköön.

### 3.2 Maanäytteiden tilavuuspainojen ottaminen ja määrittäminen

Jotta tulokset saataisiin muodossa ng/cm<sup>3</sup>, tarvitaan näytteiden tilavuuspainot. Tilavuuspainomäärittystä varten näytteet otetaan joko kobeckyn-lieriöllä tai glyfosaattikairoilla. Myös glyfosaattikairoissa on tunnettu tilavuus syvyydestä riippuen (taulukko 1). Männällisillä kairoilla tilavuuspaino otetaan normaalin näytteen tapaan.

Kobeckyn -lieriöllä tekniikka on hieman monimutkaisempi. Lieriö koostuu kahvasta, varsinaisesta lieriöstä sekä katkaisulevystä (kuva 16). Ensin lieriö nuijitaan maahan haluttuun syvyyteen. Kahva kiinnitetään paikoilleen ja lieriö vedetään ylös maasta. Lieriön yläosaan jää pintasyvyudet. Ensin katkaisulevyllä katkaistaan pois alaosan kapeneva osa maata. Näyte työnnetään yläosaan ja katkaistaan ensimmäinen siivu tilavuuspainonäytteeksi. Näytteitä pystyy ottamaan yhdellä lieriöllisellä esimerkiksi 0–2,5 cm, 2,5–5 cm, 5–10 cm tai kyntölohkon 0–10 cm. Jos halutaan ottaa syvempiä näytteitä, peltoon on kaivettava tasainen kuoppa, josta näytteenottoa jatketaan kuopan pohjalta syvempiin kerroksiin.



Kuva 16. Kobeckyn -lieriö



#### 3.2.1 Kuiva-aineen, tilavuuspainon ja kosteusprosentin määrittäminen

Gravimetristä kuiva-ainemäärittystä varten maanäytteistä punnitaan kolme rinnakkaista näytettä kuiva-aineastioihin. Näytettä punnitaan analyyysivaa'alla 2 g / astia (Mettler Toledo A6204 Delta Range). Näytteet kuivataan lämpökaapissa 17 h 105°C:ssa. Sen jälkeen niiden annetaan

jäähtyä vähintään 1 h eksikaattorissa ja punnitaan uudelleen, jolloin saadaan kuivapaino. Puintijätteestä punnitaan kolme rinnakkaista näytettä kuiva-aineastioihin (1 g / astia). Näytteet ovat lämpökaapissa 17 h 105 °C:ssa, kuten kuiva-aineet, annetaan jäähtyä vähintään 1 h eksikaattorissa ja punnitaan uudelleen, jolloin saadaan kuivapaino ( Horwitz,W. 1980) (VTT 8.1.1991).

Tilavuuspainon määrittystä varten punnitaan analyysivaa'alla ( Sartorius LP620S ) ensin näytteen märkäpaino taara-astiassa ja sitten kuivataan näyte lämpökaapissa 17 - 24 h 105°C:ssa. Annetaan näytteen jäähtyä vähintään 1 h eksikaattorissa ja punnitaan uudelleen, jolloin saadaan kuivapaino. Kuivapainosta lasketaan tilavuuspaino. Tilavuuspainoja tarvitaan vertailtaessa glyfosaatti- ja fosforipitoisuuksia. Näytteet määritetään mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen tai pakastetaan.

Taulukko 2. Näytteenotossa käytettyjen kairojen tilavuudet

Männällisen glyfosaattikairan mitat				
syvyydet, cm	korkeus, cm	säde, cm	pinta-ala, cm <sup>2</sup>	tilavuus, cm <sup>3</sup>
 0 - 2,5	2,5	2,4	18,086	<b>45,216</b>
2,5 - 5	2,5	2,4	18,086	<b>45,216</b>
5 - 10	5,0	2,4	18,086	<b>90,432</b>
10 - 25	15	1,5	7,065	<b>105,975</b>
25 - 35	10	1,5	7,065	<b>70,650</b>
35 - 55	20	1,25	4,906	<b>98,125</b>
Kobeckyn -lieriön mitat				
syvyydet, cm	korkeus, cm	säde, cm	pinta-ala, cm <sup>2</sup>	tilavuus, cm <sup>3</sup>
 0 - 2,5	2,5	2,5	19,635	<b>49,088</b>
2,5 - 5	2,5	2,5	19,635	<b>49,088</b>
5 - 10	5,0	2,5	19,635	<b>98,175</b>
Kyntöruuduilla käytetään usein seuraavaa mittaa				
0 - 10	10	2,5	19,635	<b>196,350</b>

#### Tilavuuspainon, kosteusprosentin ja kuiva-aineen laskeminen:

Kairan ja lieriön tilavuuksia (näytteen tilavuus) tarvitaan tilavuuspainon laskemisessa (taulukko 2)

#### Kuivapaino saadaan kaavasta:

$$\text{kuivapaino} = (\text{kuiva näyte} + \text{taara}) - \text{taara} \quad (1)$$

$$\text{maan tilavuuspaino} = \text{maan kuivapaino} / \text{näytteen tilavuus} \quad (2)$$

Kosteusprosentin ja kuiva-aineen määrittäminen riippuu tilanteesta ja käyttötarkoituksesta:

$$\text{kosteus -\%} = 100 \times (\text{märkäpaino} - \text{kuivapaino}) / \text{märkäpaino} \quad \text{tai kuivapaino} \quad (3)$$

Tuloksen voi ilmoittaa esimerkiksi näin:

kosteus- % esim. 56 % kuivapainosta tai

kosteus- % esim. 56 % märkäpainosta

Käytännön tilanteissa käytetään nimittäjänä märän maan massaa. Tieteellisissä yhteyksissä nimittäjänä käytetään kuivan maan massaa.

$$\text{kuiva-aine- \%} = 100 - \text{kosteusprosentti} \quad (4)$$

$$\text{kuiva-aine- \%} = 100 \times (\text{märkäpaino} - \text{kuivapaino}) / \text{kuivapaino} \quad \text{tai märkäpaino} \quad (5)$$

Tuloksen voi ilmoittaa esimerkiksi näin:

kuiva-aine- % esim. 44 % kuivapainosta tai

kuiva-aine- % esim. 44 % märkäpainosta

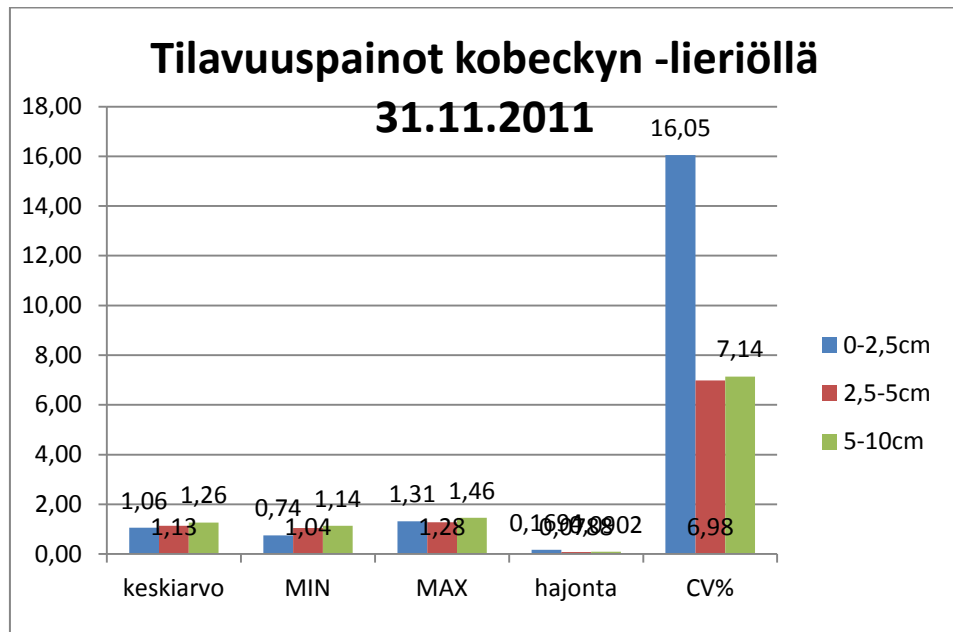
(Blake, K.R. & Hartge, K.H. 1986)

### 3.2.2 Määritettyjen kuiva-aine- % ja tilavuuspainojen vertailu

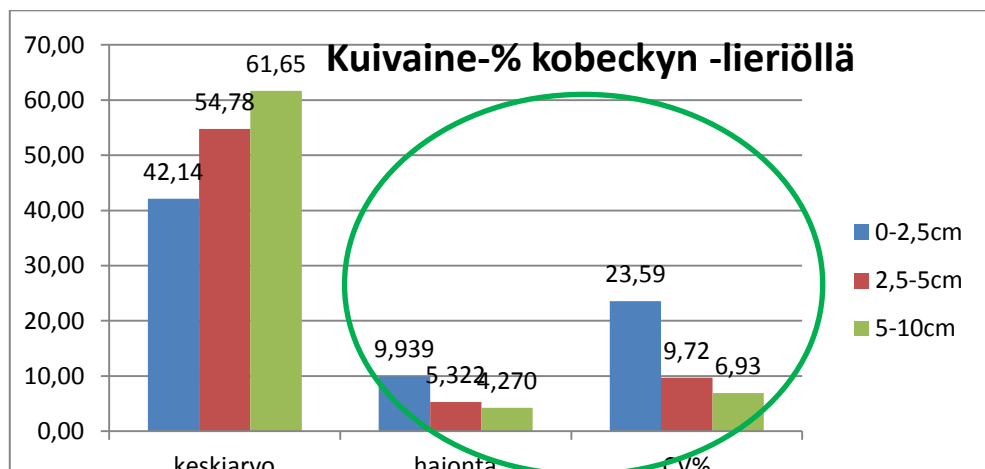
Perinteisesti jäämätulokset on laskettu kuiva-ainetta kohti. Pitoisuudet ovat pieniä ja mahdolliset heitot kuiva-aineessa tai tilavuuspainoissa vääristävät tuloksia, koska lopulliset tulokset lasketaan jompaakumpaa kohti.

Vuoden 2011 viimeisellä näytteenotto kerralla ei saatu vielä dataa uusista kairoista, mutta maaperä -tiimi otti tilavuuspainot kobeckyn -lieriöllä. Gravimetrinen kuiva-aine määrittäminen tehtiin vertailuksi sen rinnalle kolmena rinnakkaisnäytteenä. Tilavuuspainoja ja kuiva-aine -% ei voi verrata, joten kobeckyn -lieriönäytteistä laskettiin kuiva-aine -% ja verrattiin sitä. Tilavuuspaino vaihteli koko näytteenottokauden  $1,0 \text{ g/cm}^3$  molemmin puolin.

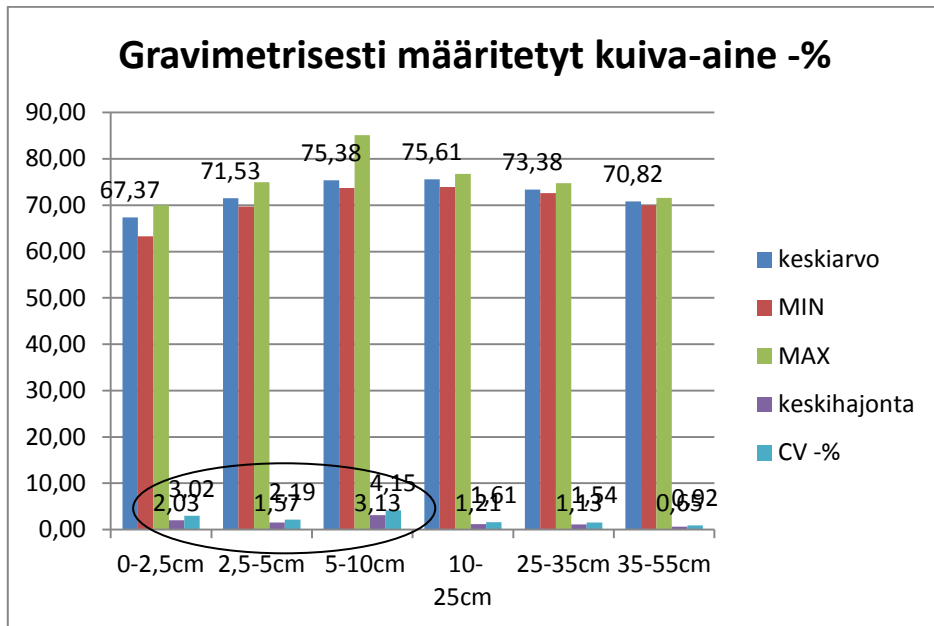
Esitetyt tulokset ovat suorakylvölohkoilta, koska maa oli ehditty jo kyntää. Samoja syvyyskerroksia ei voitu enää ottaa, joten vertailu kyntö- ja suorakylvölohkojen välillä oli mahdotonta. Vertailu siirrettiin syksyyn 2012.



Kuvio 1. Kobeckyn-lieriön tilavuuspainon  $\text{g/cm}^3$  keskiarvo, minimi, maksimi, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta (CV -%) 31.11.2011



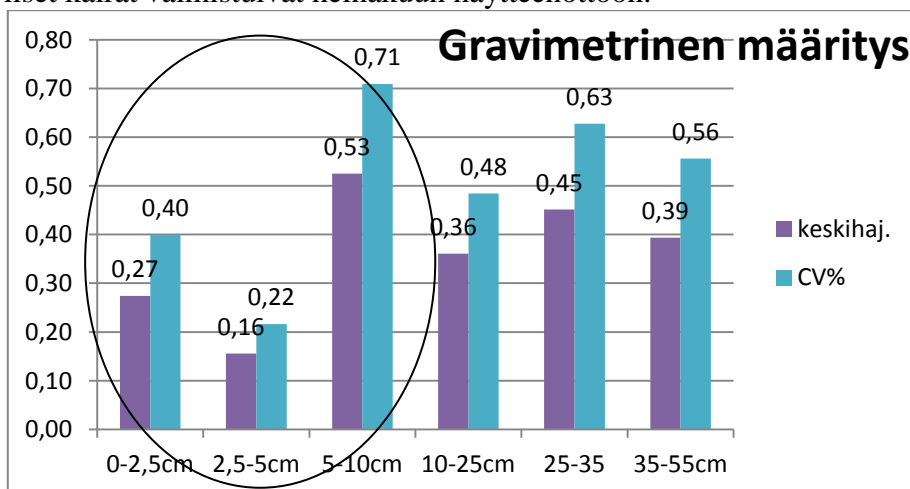
Kuvio 2. Kobeckyn -lieriöllä määritetty kuiva-aine -% keskiarvo, keskihajonta ja CV -% 31.11.2011.



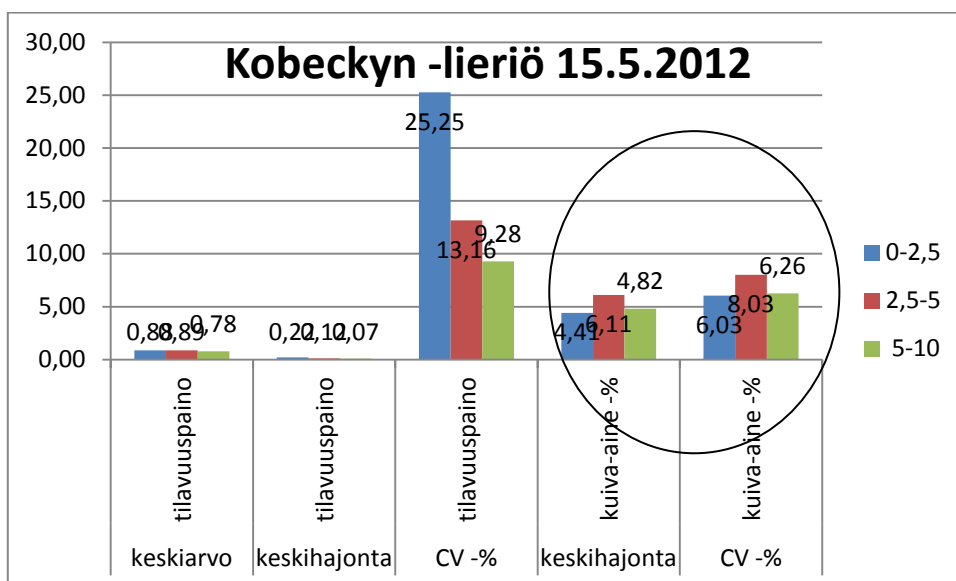
Kuvio 3. Kaikista näytteistä gravimetrisesti määritetyt vertailuarvot 0–2,5cm, 2,5–5cm ja 5–10cm syvyydet vertailtavissa muihin. Näytteenotto 31.11.2011.

Sääolosuhteet huomioiden keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat (CV-%) olivat hyväksyttävällä tasolla. Keskiarvot sen sijaan erosivat toisistaan aika lailla. Sateilla oli varmasti oma merkityksensä, sillä kesän näytteissä erot olivat pienemmät.

Kobeckyn -lieriö näytteitä otettiin vain 10 cm asti. Tämän jälkeen peltoon olisi joutunut kaivamaan kuopan syvänäytteitä varten. Gravimetrisessä määrittämisessä on mukana kaikki tutkitut syvyydet. Gravimetrisen määrittäminen antoi tarkemman tuloksen kuiva-aine -% määrittämisestä. Keskihajonnat ja CV-% olivat pienempiä kuin kobeckyn -lieriöntuloksilla. Tulokset ovat syksyiltä 2011, jolloin uusia mäntä kairoja ei ollut vielä kehitetty. Männäliset kairat valmistuivat heinäkuun näytteenottoon.

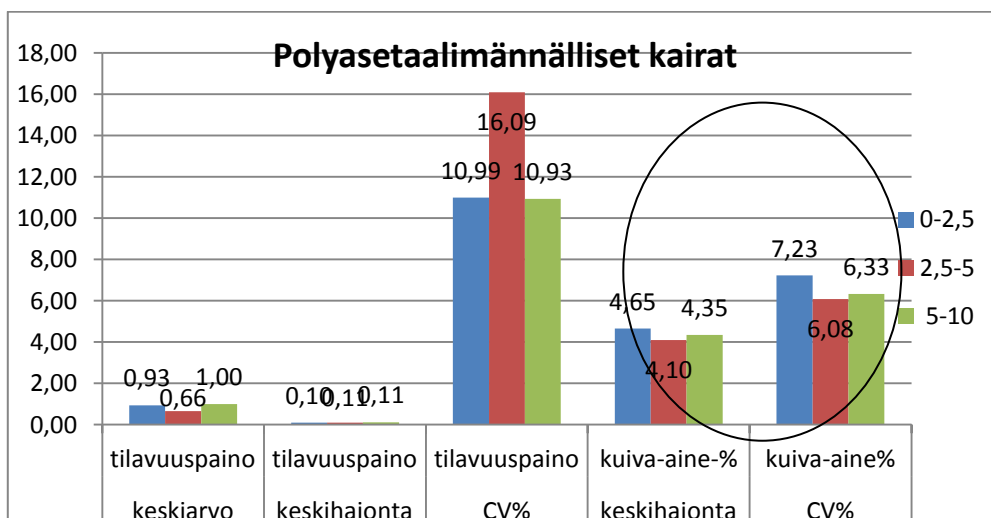


Kuvio 4. Gravimetrisen **kuiva-aine -%** määrittäksen keskihajonnat ja CV-%. Ellipsissä samat syvyydet kuin kobeckyn -lieriöllä. Näytteet 15.5.2012.



Kuvio 5. Kobeckyn -lieriöllä otetut tilavuuspainonäytteet g/cm<sup>3</sup>. Ellipsissä laskennalliset kuiva-aine -% keskihajonta ja CV-%.

Laskettaessa kuiva-aine -% kobeckyn -lieriönäytteistä tai mäntäkairanäytteistä, keskihajonta ja CV -% olivat samankaltaiset. Tilavuuspainojen keskihajonnoissa ei ollut suuria eroja. Kobeckyn -lieriöllä pintasyvyydellä CV -% oli suurempi kuin mäntäkairoilla. Männällisellä kairalla 2,5–5 cm näytteillä tilavuuspainojen CV-% oli hieman suurempi kuin kobeckyn -lieriöllä. Mainittavia eroja tuloksissa ei ollut, kun sademäärät olivat olleet näytteenotto hetkellä samaa luokkaa. Tämä vertailu tehtiin kevään kobeckyn -lieriö näytteillä ja kesäkuun lopun heinäkuun alun gravimetrisillä ja mäntäkairanäytteillä. Näytteet ehdittiin ottamaan ennen heinäkuun lopun sateita. Tästä syystä vertailu toukokuun kobeckyn -näytteiden ja heinäkuun alun kairanäytteiden sekä kuiva-aineprosenttien välillä voitiin suorittaa.



Kuvio 6. Männällisellä kairalla otetut tilavuuspainonäytteet. Ellipsissä laskennalliset kuiva-aine -% keskihajonnat ja CV-%.

Keskihajonnat ja CV -% on laskettu 10-16 näytteen (n) tuloksesta tietokoneella, käyttämällä kaavoja:

Keskiarvo lasketaan käyttäen kaavaa:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{(x_1 + \dots + x_n)}{n},$$

jossa n on havaintojen lukumäärä.

(6)

keskihajonta, standardipoikkeama

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

missä x on keskiarvo ja n on havaintoarvojen lukumäärä.

(7)

( Tilastollisia menetelmiä: Opetushallitus )

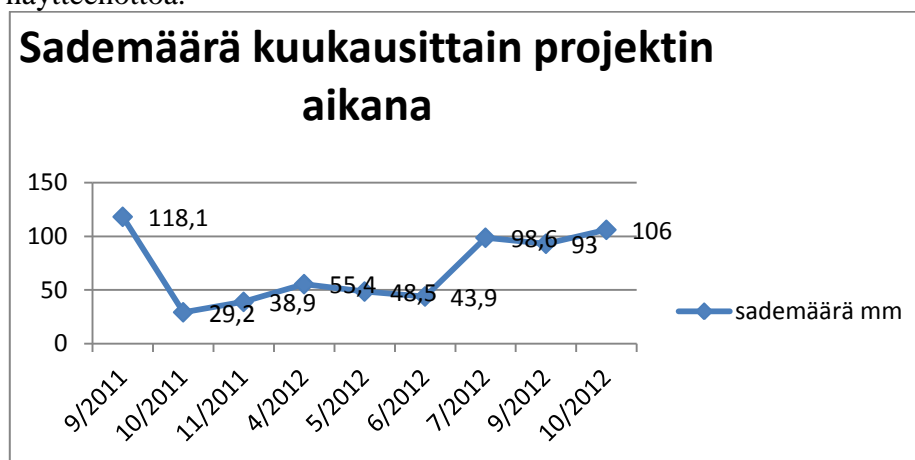
Suhteellinen keskihajonta

$$CV\% = ( \text{keskihajonta} / \text{keskiarvolla} ) * 100$$

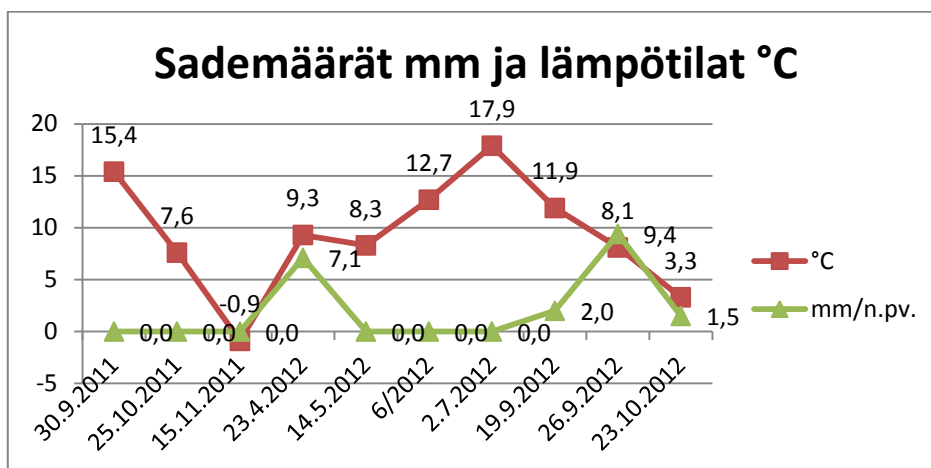
(8)

### 3.2.3 Sääolosuhteet

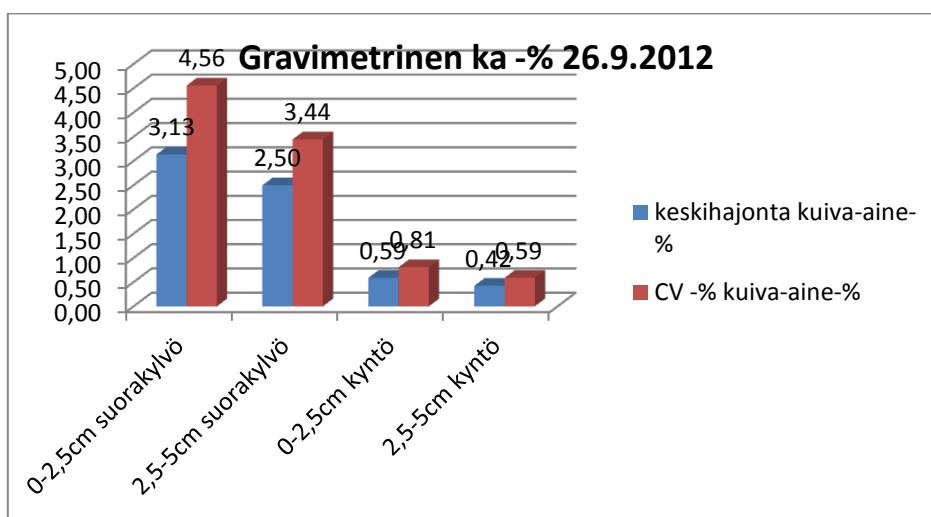
Vuosi, jonka aikana suoritin kairojen kehitystyötä oli sateinen. Sade ei kuitenkaan tullut tasaisesti vaan rankkoina kuuroina. Esimerkiksi kuvion kuukausittainen sademäärä 5/2012 – 7/2012 eivät oikeuttaisi tulosten vertailuun keskenään. Toukokuun näytteet otettiin 15.5.2012 ja seuraavat näytteet 2.7.2012. Molemmilla kerroilla osui sateettomat päivät ennen näytteenottoa.



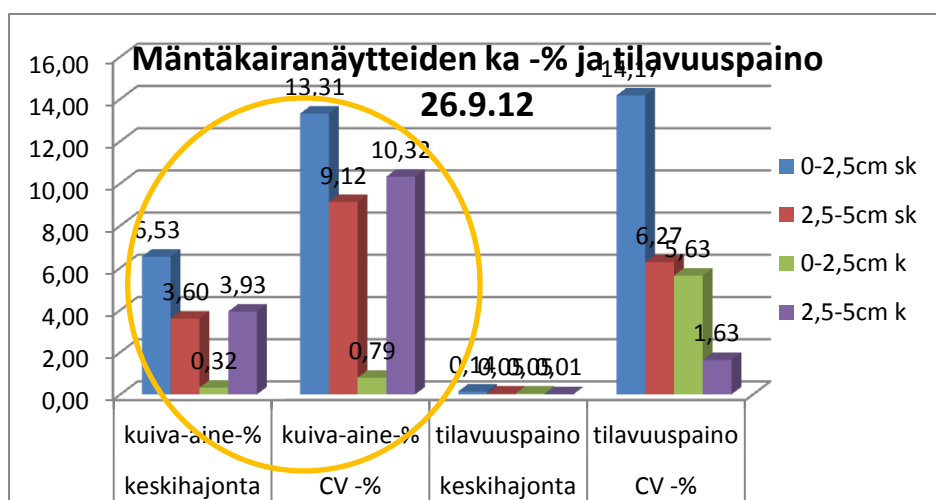
Kuvio 7. DAVIS Vantage Pro 2 Weather Haisio sademäärä mm (LAT60°48'00"N LONG: 23° 36'00" E )



Kuvio 8. Sademäärät ja keskilämpötilat näytteenotto päivinä



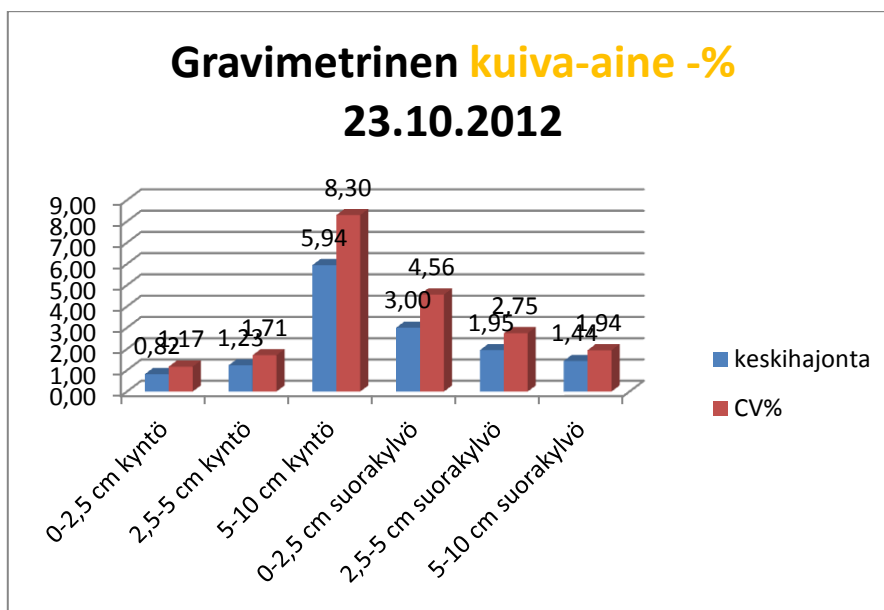
Kuvio 9. Gravimetrinen kuiva-aine -% kosteissa olosuhteissa suorakylvö- ja kyntölohkoilta



Kuvio 10. Mäntäkairalla otettu **kuiva-aine** -% ja tilavuuspainon keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta (CV -%)



Kyntölohkon näytteet otettiin kyntämättömältä pellolta. Gravimetristen näytteiden keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat ( CV -%) näissä olosuhteissa olivat saamaa luokkaa kuin heinäkuun näytteenotossa. Kyntölohkon näytteiden keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat olivat äärettömän pienet. Tosin kaatosateen johdosta kyntölohkolta ei saatu niin edustavaa otantaa. Suorakylvölohkoilla myös tiheä juuristo aiheutti ongelmia, vaikka näytteitä otettaessa ja muokattaessa suurin osa saatiin poistetuksi.



Kuvio 11. Gravimetrisesti määritettyjen näytteiden kuiva-aineprosenttien keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta (CV -%) kyntö- ja suorakylvölohkoilta

Viimeinen näytteenotto tapahtui 23.10.2012. Kun kairattiin näytettä 5–10 cm, kontaminaatoriski oli ilmeinen. Maa oli niin kosteaa, että vesi nousi kairausreiässä lähes maan pinnan tasalla.

#### 4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Glyfosaatin pitoisuudet maassa ja puintijätteessä ovat hyvin pieniä fosforipitoisuuksiin verrattuna, joten kontaminaatoriskiä oli mietittävä joka työvaiheessa. Määritykset on aloitettu puintijätteistä Sari Rämön toimesta, joista ruiskutuksen jälkeen löytyi glyfosaattia.

Toimin ”työnjohtajana”, jokaisessa näytteenotossa ja pyrin valvomaan, että näytteenotto ja suojautuminen suoritettiin kehitetyn näytteenotto-ohjeistuksen mukaan. Otetuista näytteistä tutkittiin ja havaittiin, että glyfosaatin ja fosforin tuloksia laskettaessa tarvittavat maantilavuuspainonäytteet voidaan ottaa samoilla kairoilla ja samalla näytteenottokerralla kuin jäämänäytteet. Tämä nopeutti näytteenottoa huomattavasti ja pellolla tarvittiin vähemmän väkeä. Tarvittaessa pintasyvyudet voi mäntäkairalla ottaa jopa yksin. Tilavuuspainonäytteenottoa kokeiltiin ensin vanhalla ja uudella tavalla rinnakkain. Kobeckyn -lieriöllä ja mäntäkairalla otetuissa

tilavuusnäytteissä ei ollut merkittäviä eroja, niin kuin yllä olevat kuvat osoittavat .

Kehitetyistä jäämäkairoista tuli kätevä vaihtoehto jäämänäytteenottoon. Jokaiselle syvyydelle on oma kairansa, jonka mitoitus ja materiaali on oikea . Näytteenotto on työntekijöille helpompi, kun pellolla ei tarvitse kantaa ylimääräisiä tavaroita vaan välineistön määrä on minimoitu ja niillä on monta käyttötarkoitusta. Myös näytteiden esikäsittelyyn löytyi oikea muokausväline. Vaikka näytteenottotapa vaikuttaa pätevältä, syvänäytteenottoon on kehitettävä uusia vaihtoehtoja. Savimaalla näytteenotto syvemmälle kuin 25 cm, ei ihmisvoimin missään olosuhteissa ole ergonomista.

## KIITOKSET

Työnantajalleni MTT:lle, Aarne Kurpalle ja Pentti Ruuttuselle koulutusmahdollisuudesta. Kiitos ohjaajilleni Sari Rämölle sekä HAMK: n ohjaajalleni Heikki Pietilälle eteenpäin auttamisesta.

Jaana Uusi-Kämpä, Katri Siimes, Sanni Junnila ja Merja Myllys ansaitsevat kiitoksen konsultaatioavusta.

Tahdon kiittää työtoveriani Leena Holkeria joustavuudesta töiden jaossa laboratoriossa. Kiitos sparrausparilleni Eija Jaakkolalle, joka on jaksanut muistuttaa aikatauluista.

Kiitokset näytteenottotiimeille ja erityisesti Ari Seppäselle, joka oli mukana lähes jokaisessa näytteenotossa.

Haluan antaa lämpimät kiitokset puolisololleni teknisestä avusta kairojen valmistuksessa ja jaksamisesta opiskeluni aikana.

Lopuksi haluan kiittää Pirkko Laitista, joka 20 vuotta sitten perehdytti minut savimaan saloihin Nummela -projektin yhteydessä. Savimaalla tallessa idea helpommasta näytteenotosta alun perin lähti. Nyt sain sen toteuttaa.

**KIITOS KAIKILLE!**

## LÄHTEET

- Berner oy, Kasvinsuojelu ja puutarhanhoito. Käyttöturvallisuustiedote RAMBO 360S. Päivitetty 8.3.2005. Viitattu 25.9.2012. Saatavissa internetistä: [http://kasvinsuojelu.berner.fi/uploads/pdf/ktt/RAMBO\\_360\\_S\\_-\\_fi-fin.PDF](http://kasvinsuojelu.berner.fi/uploads/pdf/ktt/RAMBO_360_S_-_fi-fin.PDF)
- Blake, K.R. & Hartge, K.H. 1986. Bulk density. Teoksessa: Klute, A.K. (toim.). Methods of soil analysis. Agronomy 9, Part 1: 363-375. 2.painos
- Glyfosaatti. Wikipedia. Päivitetty 28.8.2012. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä: [http://fi.wikipedia.org/wiki/Glyfosaatti#Aiheesta\\_muualla](http://fi.wikipedia.org/wiki/Glyfosaatti#Aiheesta_muualla)
- Helander, M., Saloniemi, I., Saikkonen K. (2012) Glyphosate in northern ecosystems. Trends in Plant Science – 979 (2012) 1 - 6
- Horwitz, W. Official Methods of Analysis of the AOAC, 13th ed. (1980) 7.007 ja 14.004 Valtion maatalouskemian laitoksen tutkimusmenetelmät (1968) B1.1
- Kasvinsuojelulaki. Päivitetty 29.12.2011. Viitattu: 11.11.2012. Saatavissa internetistä: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20111563>
- Kasvinsuojelunpuitedirektiivi. Päivitetty: 24.11.2009. Viitattu: 11.11.2012. Saatavissa internetistä: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0071:0086:FI:PDF>
- Koponen, M. 2011. Kasvinsuojeluaineet ja työturvallisuus. Kasvinsuojelulehti 2/2011 s. 43
- Laitinen, P., Rämö, S., Nikunen, U., Jauhiainen, L., Siimes, K., Turtola, E. (2009) Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. Plant Soil 323, 267–283
- Laitinen, P. 2009. Fate of the organophosphate herbicide glyphosate in arable soils and its relationship to soil phosphorus status. Doctoral Dissertation. MTT Science 3. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä: <http://orgprints.org/1610h5/1/mtttiede3.pdf>
- Nurro, M. 2011. toim. Glyfosaatti herättää kysymyksiä. MTT Elo. Päivitetty 17.11.2011. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä: <http://mttelo.mtt.fi/glyfosaatti-herattaa-kysymyksia>
- Opetushallitus: tilastollisia menetelmiä. Viitattu 11.11.2012. Saatavilla internetissä: [http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/tilastomatikka/haj\\_5.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/tilastomatikka/haj_5.html)

Ruostumaton teräs. Koostumuksen mukaan luokittelu. Wikipedia. Päivitetty 27.8.2012. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä: [http://fi.wikipedia.org/wiki/Ruostumaton\\_ter%C3%A4s#Koostumuksen\\_mukainen\\_luokittelu](http://fi.wikipedia.org/wiki/Ruostumaton_ter%C3%A4s#Koostumuksen_mukainen_luokittelu)

Ruuttunen,P. ja Laitinen,P. 2008 (toim.) Torjunta-aineiden toistuvan käytön ympäristöriskit perunanviljelyssä. Maa- ja elintarviketalous 119.190s. Osa Torjunta-aineet perunamailla–kenttäkokeet Ruuttunen,P., Laitinen,P., Rahkonen,A., Alakukku,L., Wellig,L. ja Mäntykoski,K. s.26-40. Viitattu 11.11.2011. Saatavissa internetissä <http://mtt.fi/met/pdf/met119.pdf>

Séralini,G-E., Clair,E., Mesnage, R., Gress,S., Defarge,N., Malatesta,M., Hennequin,D., de Vendômois,J.S (2012) Long term toxicity of a Roundup herbicide and a Roundup-tolerant genetically modified maize. Food and Chemical Toxicology Volume 50, Issue 11, November 2012, Pages 4221-4221. Päivitetty 19.9.2012. Viitattu: 26.9.2012. Saatavissa internetistä: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691512005637>. Artikkelisi esitelty Maaseudun Tulevaisuudessa 26.9.2012.

VTT. Elintarvikelaboratorio. 8.1.1991. Elintarvikkeet. Kosteuspitoisuuden määrittäminen. VTT-4235-83.

## 5 NÄYTTEENOTTO-OHJE MTT LIITE



17.9.2012

### **Glyfosaattinäytteen ottaminen maasta ja puintijätteestä**

#### **1. Johdanto**

Tässä ohjeessa keskitytään maanäytteenottoon glyfosaattianalyysiä varten. Glyfosaatti on rikkakasvien torjunta-aine eli herbisidi. Sitä käytetään heinämaiden ja syksyllä itävi-en rikkakasvien torjunnassa erityisesti suorakylvömailla. Glyfosaatti vaikuttaa kasveihin vihreiden lehtien kautta katkaisemalla proteiinisynteesin. Glyfosaattiruiskutus mahdollistaa suorakylvömenetelmän, jossa kylvö tehdään sänkeen muokkaamatta maata välillä. Suorakylvömenetelmällä vähennetään eroosiota ja ravinnepestöjä. Glyfosaatin on oletettu häviävän nopeasti ja olevan myrkyllinen vain kohdekasveille, ei esimerkiksi eläimistöille. Glyfosaatin päähajoamistuote maassa on aminometyylifosfonihappo eli 2-amino-3-(5-methyl-3-oxo-1,2-oxazol-4yl) (AMPA). Sen tiedetään olevan myrkyllisempi kuin glyfosaatin. Lyhytaikaisessa vaikutuksessa glyfosaatti ärsyttää silmiä ja ihoa. Pitkäaikaisia vaikutuksia ei tarkkaan tunneta. Argentiinalais tutkimuksessa on havaittu viitteitä sammakkoeläinten lisääntymishäiriöistä ja sikiön kehityshäiriöistä (Nurro). Seralini tutkimusryhmineen on havainnut rotilla muutoksia (Seralini, G-E ym. 2012) Glyfosaatin vaikutuksia on tutkittu vain lyhytaikaisissa kenttätutkimuksissa rajatuilla maa-lajeilla ja ilmasto-oloissa. Pohjoisen ekosysteemin tutkimuksissa on havaittu, että glyfosaattia tai AMPAa voidaan määrittää maasta jopa vuosia ruiskutuksen jälkeen. Tämä johtunee lyhyestä kasvukaudesta ja mikrobien vähäisestä toiminnasta talvikaudella. (Helander ym. 2012)

#### **2. Periaate**

Ohjeessa on tarkoitus kuvata glyfosaatin määrittystä varten maa- ja puintijätenäytteiden otto suorakylvölohkoilta ja kynnytyiltä lohkoilta. Ohjeessa keskitytään myös työturvallisuuteen, näytteiden käsittelyyn ja säilytykseen sekä välineiden käsittelyyn näytteenoton jälkeen. Näytteenotto-ohje on tarkoitettu jäämänäytteiden ottamiseen eli näytteiden, joiden glyfosaattipitoisuus maassa tai puintijätteessä on pieni verrattuna esimerkiksi ravinnepitoisuuksiin. Tarkoituksena on selvittää glyfosaatin kulkeutuminen maan eri kerroksiin. Laitisen (2009) mukaan glyfosaatti kilpailee maassa samoista sitoutumispaikoista kuin fosfori. Mitä enemmän maassa on helppoliukoista fosforia sitä suurempi on glyfosaatin huuhtoutumisriski. Maanäytteitä otetaan kuudella glyfosaattikairalla kuudesta eri syvyydestä. Lisäksi otetaan maanäytteet tilavuuspaino- ja kuiva-ainemäärittäystä varten. Puintijätteet otetaan kehällä maanpinnalta maata välttäen.

### 3. Työturvallisuus

Lyhytaikaisessa altistumisessa glyfosaatti ärsyttää voimakkaasti silmiä ja lievästi ihoa. Glyfosaattinäytteitä otettaessa ja käsiteltäessä on käytettävä nitrilikäsineitä. Otettaessa näytteitä ensimmäisen vuorokauden kuluessa ruiskutuksesta, nitriikäsineiden lisäksi hengityssuojain, päähine ja pitkähihainen työvaate ovat tarpeellisia.

Jokaisella glyfosaattia sisältävällä valmisteella on oma käyttöturvallisuustiedotteensa, jota tulee noudattaa. Ensimmäisen vuorokauden aikana ruiskutuksesta on suojauduttava ruiskutustyöstä annettujen käyttöturvallisuustiedotteen ohjeiden mukaan. **Vältä koskemista suojavaatetukseen. Varo aineen joutumista silmiin tai iholle. Vältä myös höyryn tai ruiskutussumun hengittämistä. Ennen käsineiden riisumista, pese ne vedellä ja saippualla. Saastunut vaatetus on välittömästi riisuttava ja pestävä ennen uudelleenkäyttöä. Suojavaatteet säilytetään niille tarkoitettussa tilassa. Kädet on pestävä huolellisesti vedellä ja saippualla näytteenoton jälkeen.**

(Koponen 2011), (käyttöturvallisuustiedote Berner Oy )

### 4. Laitteet, välineet ja lohko-/ruutukartta

- maakairat (keltaiset)
- 8-10 l:n sanko
- maanäytepussit (5-6 kg)
- tilavuuspainonäyterasiat
- tussi
- lohko-/ ruutukartta
- (siniset) merkkaukset
- Kobeckyn-lieriö (tilavuuspainomääritys)
- puintijätekehä (0,25 X 0,4 m)
- puintijätepussit
- maanäytteiden homogenointilaatikat
- maahakkurit
- vaaka :Mettler Toledo A6204 Delta Range (kuiva-aineet)
- kuiva-aineastiat, taara-astiat
- lämpökaappi (105 °C)
- rullamitta



Kuva.1.Kotkanojan huuhtoutumiskenttä



## 5. Näytteenoton aikana huomioitavia seikkoja

### 5.1 Maanäytteet

Maanäytteet glyfosaattimääritystä varten otetaan eri syvyyksistä. Pelto on jaettu Kotkanojan kokeessa neljään lohkokoon (A, B, C ja D). Jokainen lohko on jaettu neljään ruutuun (Kuva 1). Kuvassa tummemmalla näkyvät kyntölohkot ja vaaleampana suorakylvölohkot. Lohkoilta on valittu neljä ruutua (3, 7, 11 ja 15), joista otetaan enemmän näytteitä. Näiltä ruuduilta kerätään myös salaojavesinäytteitä. Punaiset kepit kentällä ovat ruutujen ulkorajat. Kuvassa ne näkyvät punaisina viivoina. Näytteet otetaan kullakin ruudulla salaojien välistä (siniset viivat).

Suorakylvölohkoilla glyfosaattia löytyy yleensä eniten pintakerroksesta, koska maata ei muokata. Glyfosaattia kulkeutuu kuitenkin syvemmälle esimerkiksi kasvin juurien kautta sekä valumaveden mukana makrohuokosten, halkeamien tai lierojen käyttäviä pitkin. Jokaiselle syvyydelle täytyy olla oma kairansa kontaminaation välttämiseksi. Syvyydet ovat 0 - 2,5 cm, 2,5 - 5 cm, 5 - 10 cm, 10 - 25 cm, 25 - 35 cm ja 35 - 55 cm. Kairat ovat umpilieriöitä, joiden halkaisija kapenee syvemmälle mentäessä. Kolme ensimmäistä syvyyttä on halkaisijaltaan yhtä suuria. Tällä estetään näytteenottoreiän reunojen sortuminen ja syvempien kerrosten kontaminoituminen. Kairat on valmistettu haponkestävästä teräksestä ja näyte poistetaan kairasta polyasetaalimännällä. Glyfosaatti voi syövyttää tavallista terästä ja galvanoitua metallia, josta aiheutuu virhesignaaleja määrittämiseen. Männällä näyte saadaan nopeammin ulos kairasta eikä tarvita metalliesineitä näytteen ulos kaivamiseksi. Näytteenotto on myös ergonomisempaa.

Näytteet otetaan kerroksittain samasta reiästä. Reiät kannattaa merkitä esimerkiksi ”sinisillä tikuilla”, jotta ruudulta tulee edustava näyte, eikä vain esimerkiksi keskeltä ruutua. Tikut helpottavat myös oikean reiän löytämistä, kun reikiä ja näytteenottajia pellolla on useita. Lisäksi osanäytteitä tulee automaattisesti oikea määrä (esimerkiksi 4 - 6 /ruutu). Näyte tulee kerätä sille varattuun ja merkittyyn muovipussiin, ei suoraan ämpäriin. Näin vältetään kontaminaatiota.

1. Luodaan näytteenottosuunnitelma. Näytteet kirjataan LIMS-järjestelmään, tulostetaan työlistat ja näytetarrat ennen pellolle lähtöä (LIMS = laboratorion tiedonhallintajärjestelmä). Näytteenottosuunnitelmassa tulee huomioida myös, että näytteenottajia on riittävästi.
2. Glyfosaatti- ja tilavuuspainonäytteille tehdään näytepusseja ja -rasiat, joihin merkitään: paikannimi, lohko, ruutu, syvyys ja päivämäärä. Ruiskutuksen jälkeen tiedot merkitään näytepusseihin ja -rasioihin punaisella tussilla. Tietoihin merkitään sana ruiskutettu.
3. Pellolle mennään ja sieltä poistutaan vain lohkojen päistä.
4. Kentällä on usein yhtäaikaista monia kokeita. Varmistu siitä, ettet tuhoa toisen koetta. Valitse sen jälkeen mahdollisimman edustava kokoomanäyte koko ruudun alueelta.
5. Tikuta alue sinisillä tikuilla näytepaikkojen löytämisen helpottamiseksi

### 5.1.1 Näytteenotto suorakylvöruudulta, näytteenkäsittely ja säilytys näytteenoton jälkeen

1. Suorakylvölohkoille ruiskutetaan tarpeen mukaan glyfosaattivalmistetta estämään rikkakasvien kasvua. Jos maanäytteen keräys tapahtuu samana tai ruiskutuksen jälkeisenä päivänä, myös hengityssuojain, päähine, kumisaappaat ja pitkähihainen asuste ovat tarpeellisia nitriliikäsineiden lisäksi.
2. Maanäytettä otettaessa poistetaan maan pinnalta kevyesti saappaalla ylimääräiset roskat.
3. Kaira painetaan maahan ja kierretään muutaman kerran ympäri, jotta näyte irtoaisi paremmin ja pysyisi kairassa.
4. Vedetään kaira ylös maasta ja käännetään ylösalaisin, painetaan alustaa tai peltoa vasten, jolloin mäntä työntää näytteen ulos.
5. Näytteet otetaan samasta reiästä kerroksittain.
6. Kustakin pintakerroksesta (0 - 2,5 cm, 2,5 - 5 cm, 5 - 10 cm) otetaan esimerkiksi 4 - 6 näytepistoa / ruutu / syvyys. Neljä kairanpistoa näytettä muovipusseihin glyfosaattimääritystä varten ja kaksi kairanpistoa kahteen eri näyterasiaan tilavuuspainomääritystä varten. Yhden lohkon ruutunäytteet kootaan yhdeksi kokoomanäytteeksi.
7. Kultakin ruudulta (ruudut B7 ja D15) otetaan 12 osanäytettä (= kairanpistoa). Oteetaan neljä pistoa lohkon kokoomanäytteeseen ja lisäksi kahdeksan pistoa varsinaista ruutunäytettä varten omaan näytepussiin. HUOM! Tilavuuspainonäytteitä ei oteta enää toiseen kertaan.
8. Alemmista kerroksista (10 - 25 cm, 25 - 35 cm ja 35 - 55 cm) otetaan puolet vähemmän osanäytteitä kuin pintakerroksesta. Lisäksi otetaan yksi tilavuuspainonäyte / ruutu.

#### Näytteenoton jälkeen näytteet on saatava nopeasti jatkokäsittelyyn.

- a) Maanäytteet homogenoidaan elintarvikemuovilaatikossa teräväkärkisellä muovilastalla (Kuvat 2 ja 3). Älä käytä metallilastaa!
- b) Näytteiden käsittely kannattaa aloittaa alimmasta näytteenottosyvyydestä ja edetä pintaa kohti kontaminaation välttämiseksi.
- c) Näytelasta ja -laatikko pestään ja kuivataan joka näytteen välissä.
- d) Kun näyte on muokattu tasalaatuiseksi, se jaetaan kolmeen pakastusrasiaan. Purkkeihin on ennen pellolle lähtöä liimattu LIMS-järjestelmästä otetut tarrat.

Näytteet tulee pakastaa mahdollisimman nopeasti. Kahteen 0,5 litran purkkiin merkitään A ja B, joita käytetään glyfosaattijäämäanalyysissä. 0,3 litran pakastepurkista tehdään erikseen kuiva-aine analyysit. Kuiva-aineet tehdään heti, jos mahdollista. Jos kuiva-ainenäytteet tehdään seuraavana päivänä säilytä, 0,3 litran purkki kylmiössä. Jos kuiva-ainenäytteet tehdään myöhemmin, pakasta



- e) Glyfosaattinäytteet **pakastetaan** heti, kun ne on saatu purkitettua.



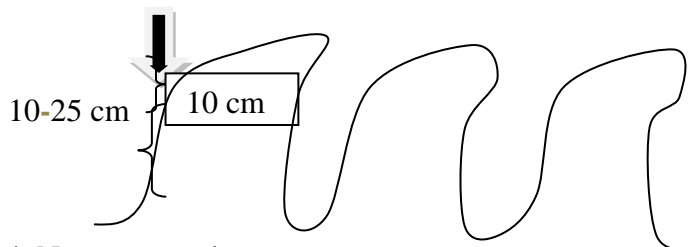
Kuva 2. Näytepurkki



Kuva 3. Teräväkärkinen muovilasta

### 5.1.2 Näytteenotto kyntölohkoilta, näytteenkäsittely ja säilytys näytteenoton jälkeen

1. Näytteenotto tapahtuu samalla lailla kuin suorakylvölohkoilla, jos peltoa ei ole kynnetyt.
2. Kynnetyiltä pellolta näytettä ei oteta kyntöharjalta vaan kohdasta, josta kynnös taittuu (Kuva 4). Näytteenotossa käytetään usein syvyyksiä 0 - 10 cm ja 10 - 25 cm.
3. Kynnetyillä lohkoilla ei muokkauksen johdosta yleensä tarvita glyfosaattiruiskutusta. Siksi kyntölohkojen näytteet kannattaa ottaa ensin, ettei suorakylvölohkoilta siirry jäämiä ”puhtaille” lohkoille.
4. Kynnetyiltä lohkoilta otettujen maanäytteiden jälkikäsittely tapahtuu kuten suorakylvölohkoilta otettujen näytteiden.



Kuva 4. Näytteenotto kyntömaasta

### 5.2 Kasvipuintijätteen näytteenotto ennen ja jälkeen ruiskutuksen, käsittely ja säilytys näytteenoton jälkeen

- a) Näytteet kirjataan LIMS- järjestelmään ennen pellolle menoa. Tämä helpottaa tiedonkulkua näytteenottajien ja laboratorion välillä.
- b) Näytteet otetaan samana tai viimeistään seuraavana päivänä ruiskutuksen jälkeen.
- c) Näytteenotossa käytetään 0,25 m X 0,4 m kehää (0,1 m<sup>2</sup>; Kuva 5).
- d) Näytteitä otetaan suorakylvö- ja kyntölohkoilta kahdesta kohdasta. Näytepaikka valitaan noin neljä metriä ruutujen mo



Kuva 5. Puintijätteen näytteenotto kehän avulla

lemmitä laidoilta keskelle päin. Näin saadaan edustavat 0,2 m<sup>2</sup>:n näytteet ku- vaa- maan glyfosaatin pitoisuustasojen. Näytteet kerätään kultakin ruudulta erilliseen pussiin.

- e) Näytettä otettaessa on huomioitava, ettei mukaan tule maata.
- f) Punnitaan puintijätteen kokonaismäärä joko samana päivänä tai viimeistään seuraavana päivänä. Jos näytettä joudutaan säilyttämään yön yli, säilytys tapahtuu kylmiössä.
- g) Näyte on toimitettava kokonaismääräpunnituksen jälkeen heti jatkomittauksiin.

Puintinäytteen otossa altistuminen glyfosaatille on suurinta, koska näytteet tulisi ottaa muutama tunti ruiskutuksen jälkeen tai viimeistään seuraavana päivänä. Ennen näytteenottoa on syytä tutustua ruiskutetun glyfosaattivalmisteen käyttöturvallisuustiedotteeseen.

**Jos puintijätteen keräys tapahtuu ruiskutuspäivänä, nitrilikäsineet, hengityssuojain, pähkinä, kumisaappaat ja pitkähihainen asuste ovat tarpeellisia. Suojautuminen tulisi tapahtua samalla huolellisuudella kuin ruiskutettaessa.**

## 6. Maanäytteiden tilavuuspainojen ottaminen ja määrittäminen

Jotta tulokset saataisiin muodossa ng /cm<sup>3</sup>, tarvitaan näytteiden tilavuuspainot. Tilavuuspainomäärittämistä varten näytteet otetaan joko Kobeckyn lieriöllä tai glyfosaattikairoilla. Myös glyfosaattikairoissa on tunnettu tilavuus syvyydestä riippuen (Taulukko 1).

1. **Männällisillä kairoilla** tilavuuspaino otetaan normaalin näytteen tapaan.
2. **Kobeckyn lieriöllä** tekniikka on hieman monimutkaisempi. Lieriö koostuu kah-



Kuva 6.  
Kobeckyn  
lieriö

vasta, varsinaisesta lieriöstä sekä katkaisulevystä (Kuva 6).

– Ensin lieriö nuijitaan maahan haluttuun syvyyteen. Kahva kiinnitetään paikoilleen ja lieriö vedetään ylös maasta. Lieriön yläosaan jää pintasyvyydet. Ensin katkaisulevyllä katkaistaan pois alaosan kapeneva osa maata. Näyte työnnetään yläosaan ja katkaistaan ensimmäinen siivu tilavuuspainonäytteeksi. Näytteitä pystyy ottamaan yhdellä lieriöllisellä esimerkiksi 0 - 2,5 cm, 2,5 - 5 cm, 5 - 10 cm tai kyntölohkon 0 - 10 cm. Jos halutaan ottaa syvempiä näytteitä, peltoon on kaivettava tasainen kuoppa, josta näytteenottoa jatketaan kuopan pohjalta syvempiin kerroksiin.

## 7. Kuiva-aineen, tilavuuspainon ja kosteusprosentin määrittäminen ja laskeminen

### 1. Kuiva-aineen määrittäminen maasta ja puintijätteestä

Kuiva-ainemäärittämistä varten maanäytteistä punnitaan kolme rinnakkaista näytettä kuiva-ainestioihin. Näytettä punnitaan 2 g / astia. Näytteet pidetään uunissa 17 h 105°



C:ssa, annetaan jäähtyä 1 h eksikaattorissa ja punnitaan uudelleen, jolloin saadaan kuivapaino.

Puintijätteestä punnitaan kolme rinnakkaista näytettä kuiva-aineastioihin (1 g / astia). Näytteet pidetään uunissa 17 h 105° C:ssa, annetaan jäähtyä 1 h eksikaattorissa ja punnitaan uudelleen, jolloin saadaan kuivapaino.

## 2. Tilavuuspainon määrittäminen

Tilavuuspainon määrittämistä varten punnitaan ensin näytteen märkäpaino taara-astiassa ja sitten pidetään näytettä uunissa 17 - 24 h 105° C:ssa. Annetaan näytteen jäähtyä 1 h eksikaattorissa ja punnitaan uudelleen, jolloin saadaan kuivapaino.

Tilavuuspainoja tarvitaan vertailtaessa glyfosaatti- ja fosforipitoisuuksia. Näytteet määritetään mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen tai pakastetaan.

Taulukko 1. Näytteenotossa käytettyjen kairojen tilavuudet

Männällisen glyfosaattikairan mitat				
syvyydet, cm	korkeus, cm	säde, cm	pinta-ala, cm <sup>2</sup>	tilavuus, cm <sup>3</sup>
				
<b>0 - 2,5</b>	2,5	2,4	18,086	<b>45,216</b>
<b>2,5 - 5</b>	2,5	2,4	18,086	<b>45,216</b>
<b>5 - 10</b>	5	2,4	18,086	<b>90,432</b>
<b>10 - 25</b>	15	1,5	7,065	<b>105,975</b>
<b>25 - 35</b>	10	1,5	7,065	<b>70,65</b>
<b>35 - 55</b>	20	1,25	4,906	<b>98,125</b>
Kobeckyn lieriön mitat				
syvyydet, cm	korkeus, cm	säde, cm	pinta-ala, cm <sup>2</sup>	tilavuus, cm <sup>3</sup>
				
<b>0 - 2,5</b>	2,5	2,5	19,635	<b>49,088</b>
<b>2,5 - 5</b>	2,5	2,5	19,635	<b>49,088</b>
<b>5 - 10</b>	5	2,5	19,635	<b>98,175</b>
Kyntöruuduilla käytetään usein seuraavaa mittaa				
<b>0 - 10</b>	10	2,5	19,635	<b>196,35</b>



### **Tilavuuspainon, kosteusprosentin ja kuiva-aineen laskeminen**

**maan tilavuuspaino = maan kuivapaino / näytteen tilavuus**

Kosteusprosentin ja kuiva-aineen määrittäminen riippuu tilanteesta ja käyttötarkoituksesta:

**kosteus -% =  $100 \times (\text{märkäpaino} - \text{kuivapaino}) / \text{märkäpaino}$  tai  $100 \times (\text{märkäpaino} - \text{kuivapaino}) / \text{kuivapaino}$**

Tuloksen voi ilmoittaa esimerkiksi näin:

kosteus- % esim. 56 % kuivapainosta tai

kosteus- % esim. 56 % märkäpainosta

**Käytännön tilanteissa käytetään nimittäjänä märän maan massaa. Tieteellisissä yhteyksissä nimittäjänä käytetään kuivan maan massaa.**

**kuiva-aine- % =  $100 - \text{kosteusprosentti}$  tai**

**kuiva-aine- % =  $100 \times (\text{märkäpaino} - \text{kuivapaino}) / \text{kuivapaino}$  tai  $100 \times (\text{märkäpaino} - \text{kuivapaino}) / \text{märkäpaino}$**

Tuloksen voi ilmoittaa esimerkiksi näin:

kuiva-aine- % esim. 44 % kuivapainosta tai

kuiva-aine- % esim. 44 % märkäpainosta

(Blake, K.R. & Hartge, K.H. 1986) (Horwitz, W. 1980) (VTT. Elintarvikelaboratorio 1991)

## **8. Välineiden käsittely näytteenoton jälkeen**

### **C) Männälliset kairat**

- ✚ Isommat liat pestään ulkona ennen sisälle tuomista.
- ✚ Kairan alapäästä irrotetaan kierteillä oleva mäntä, jolloin kaira on helpompi pestä pulloharjalla.
- ✚ Huuhtelee kairaputkea, kunnes savea ja likavettä ei enää valu altaaseen.
- ✚ Suihkauta silikonia ulkotiloissa kairaputkeen, jotta mäntä luistaa putkessa paremmin.
- ✚ Kierrä kairan mäntä paikoilleen. Vedä mäntä ylös näytteenottoasentoon ja varmista rullamitalla oikea syvyys kairaputkessa. Esimerkiksi 5 - 10 cm kairassa mitan tulee olla sisällä olevasta männästä viisi cm kairaputken teroitettuun alapäähän. Jos syvyys ei ole oikea, sitä voi säätää kairan alapään kahdella mutterilla. Ne toimivat rajoittimina. Pyöritä muttereita haluttuun suuntaan. Kiristä syvyyttä säätävät kaksi mutteria.
- ✚ Säilytä kairat niin, etteivät ne pääse tylsymään.



#### D) Kobeckyn lieriö

- ✚ Huuhtelee lieriö ja katkaisuterä, kunnes savea ja likavettä ei enää valu altaaseen.
- ✚ Suihkauta silikonia ulkotiloissa lieriöputkeen ja katkaisijaan ruostumisen estämiseksi.
- ✚ Aseta omalle paikalleen hyllykköön.

#### LÄHTEET :

Berner oy, Kasvinsuojelu ja puutarhanhoito. Käyttöturvallisuustiedote RAMBO 360S. Päivitetty 8.3.2005. Viitattu 25.9.2012. Saatavissa internetistä: [http://kasvinsuojelu.berner.fi/uploads/pdf/ktt/RAMBO\\_360\\_S\\_-\\_fi-fin.PDF](http://kasvinsuojelu.berner.fi/uploads/pdf/ktt/RAMBO_360_S_-_fi-fin.PDF)

Blake, K.R. & Hartge, K.H. 1986. Bulk density. Teoksessa: Klute, A.K. (toim.). Methods of soil analysis. Agronomy 9, Part 1: 363-375. 2.painos

Glyfosaatti. Wikipedia. Päivitetty 28.8.2012. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä: [http://fi.wikipedia.org/wiki/Glyfosaatti#Aiheesta\\_muualla](http://fi.wikipedia.org/wiki/Glyfosaatti#Aiheesta_muualla)

Helander, M.,Saloniemi,I., Saikkonen K. ( 2012 ) Glyphosate in northern ecosystems. Trends in Plant Science – 979 (2012) 1 - 6

Horwitz, W. Official Methods of Analysis of the AOAC, 13<sup>th</sup> ed. (1980) 7.007 ja 14.004 Valtion maatalouskemian laitoksen tutkimusmenetelmät (1968) B1.1

Koponen, M. 2011. Kasvinsuojeluaineet ja työturvallisuus. Kasvinsuojelulehti 2/2011 s. 43

Laitinen, P. et al. ( 2009 ) Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. Plant Soil 323, 267 – 283

Laitinen, P. 2009. Fate of the organophosphate herbicide glyphosate in arable soils and its relationship to soil phosphorus status. Doctoral Dissertation. MTT Science 3. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä: <http://orgprints.org/16105/1/mtttiede3.pdf>

Nurro, M. 2011. Glyfosaatti herättää kysymyksiä. MTT Elo. Päivitetty 17.11.2011. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä: <http://mttelo.mtt.fi/glyfosaatti-herattaa-kysymyksia>

Richard, S. et al. ( 2005 ) Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells and aromatase. Environ. Health Perspect. 113, 716 – 720

Ruostumaton teräs. Koostumuksen mukaan luokittelu. Wikipedia. Päivitetty 27.8.2012. Viitattu 21.9.2012. Saatavissa internetistä:



[http://fi.wikipedia.org/wiki/Ruostumaton\\_ter%C3%A4s#Koostumuksen\\_mukainen\\_luokittelu](http://fi.wikipedia.org/wiki/Ruostumaton_ter%C3%A4s#Koostumuksen_mukainen_luokittelu)

Séralini,G-E., Clair,E., Mesnage, R., Gress,S., Defarge,N., Malatesta,M., Hennequin, D., de Vendômois,J.S (2012) Long term toxicity of a Roundup herbicide and a Roundup-tolerant geneticallymodified maize. Food and Chemical Toxicology Volume 50, Issue 11, November 2012, Pages 4221 4221.Saatavissa internetistä:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691512005637>.

VTT. Elintarvikelaboratorio. 8.1.1991. Elintarvikkeet. Kosteuspitoisuuden määrittäminen. VTT-4235-83