

LOPPURAPORTTI**GLYFOSAATIN KÄYTÖN AIHEUTTAMAT YMPÄRISTÖRISKIT: AINEEN KULKUREITIT SAVIMAALLA JA PÄÄTYMINEN VESISTÖÖN (GlyFos)****Environmental risks of glyphosate use: transport in clay soils and leaching to watercourses (GlyFos)**

(MMM Drno 2693/312/2010)

Vastuuorganisaatio	Luonnonvarakeskus (Luke), aik. MTT Luonnonvarat ja biotuotanto Jaana Uusi-Kämppä Tietotie 4 31600 JOKIOINEN puh. 029 532 6622	
Kesto	1.1.2011–31.12.2014	
Rahoitus	Kokonaiskustannukset	528 862 €
	MMM:ltä saatu rahoitus	150 000 €
	Tutkimuslaitosten oma rahoitus	338 862 €
	Muu rahoitus	40 000 €
Avainsanat	Glyfosaatti, AMPA, pintavaluma, salaojavaluma, fosfori, mallintaminen, vesiensuojelu, ympäristönsuojelu	

Tutkimusryhmä:**Yhteyshenkilö:**Jaana Uusi-Kämppä

Luke, Luonnonvarat ja biotuotanto, Jokioinen

E-mail: jaana.uusi-kamppa@luke.fi

Sari Rämö, Eila Turtola, Risto Uusitalo ja Riitta Lemola (Luke) ja Katri Siimes (SYKE)



Kuva: Heikki Jalli, Luke

1. TUTKIMUKSEN TAUSTA JA TAVOITTEET

Glyfosaatin käytön aiheuttamat ympäristöriskit: aineen kulkureitit savimaalla ja päätyminen vesistöön (GlyFos) -hanke käynnistyi keväällä 2011, kun MMM:n Makera-rahoituspäätös (2693/312/2010) oli saatu. Maa- ja valumavesinäytteitä glyfosaattimääryksiä varten oli kerätty Kotkanojan huuhtoutumiskentältä vuodesta 2008 lähtien. Näytteiden kerääminen alkoi sen jälkeen, kun kentän pitkäaikainen nurmikasvusto oli tuhottu glyfosaattia sisältävällä torjunta-aineella (Rambo®) syksyllä 2007. Seuraavana vuonna alkoi koe, jossa selvitettiin suorakylvön ja kynnön vaikutuksia maan rakenteeseen ja ravinnekuormitukseen. Samalla alkoi kiinnostaa myös glyfosaatin hajoaminen ja kulkeutuminen savimaassa. Aikaisemmin Pirkko Laitinen oli väitöskirjatyössään tutkinut glyfosaatin liikkeitä karkeilla mailla. Nyt oli mahdollisuus selvittää glyfosaatin kulkeutumista savimaalla, kun maata muokattiin perinteisesti (kyntö syksyllä ja kylvömuokkaus keväällä) tai sitä ei muokattu lainkaan (suorakylvö). Kesällä 2011 aloitettiin glyfosaatin ja sen hajoamistuotteen 3-aminometyylifosfonihapon (AMPA) kvalitatiivisen ja kvantitatiivisen määrittämenetelmän selvitystyö. Koska aiemmin käytössä ollut analyysimenetelmää ei ollut enää mahdollista käyttää, piti kehittää uusi entistä tarkempi menetelmä. Lisäksi haluttiin tutkia glyfosaatin ja AMPAn pitoisuuksia erikseen veteen liuenneena sekä valumaveden kiinto-ainekseen sitoutuneena. Aikaisemmin oli tutkittu vain liukoisia pitoisuuksia. Menetelmän kehitystyö osoittautui haasteelliseksi, ja hankkeelle jouduttiin hakemaan lisää aikaa vuoden 2014 loppuun asti. Kesällä 2013 aloitettiin vesinäytteiden analysointi ja siitä puolen vuoden kuluttua aloitettiin maanäyteanalyysien kehitystyö. Näytteet saatiin analysoitua syksyllä 2014. Joitakin lisäanalyysejä tehtiin vielä keväällä 2015. Syksyllä 2014 Suomen ympäristökeskuksessa käynnistyi mallinnustyö, jossa mallinnettiin glyfosaatin ja AMPAn kulkeutumista valuma-alueittain. MMM:n Makera-rahoituksen lisäksi hanketta rahoitettiin MTT:n budjettirahoituksella ja strategisilla määrärahoilla. Aino ja Eino Kollin säätiöltä sekä Maa- ja vesiteknikan tuelta saatiin kesällä 2014 yhteensä 80 000 euron avustus hankkeen loppuunsaattamiseksi. Säätiörahasta käytettiin 40 000 euroa ennen 31.1.2014. Tässä loppuraportissa käsitellään koko GlyFos-kokonaisuus.

GlyFos-hankkeelle nimitettiin ohjausryhmä, jonka puheenjohtajana toimi Antero Nikander MMM:stä. Ohjausryhmän jäseninä toimivat lisäksi Tommi Peltovuori (Helsingin yliopisto, varapuheenjohtaja), Sari Autio (Tukes), Sari Peltonen (ProAgraria), Harri Koivusalo (Aalto-yliopisto, varajäsenenä Lassi Warsta) ja Pirkko Laitinen. Ensimmäinen ohjausryhmän kokous järjestettiin 7.9.2011. Tämän jälkeen kokouksia on pidetty 27.10.2011 (sähköpostikokous), 21.6.2012 (sähköpostikokous), 24.10.2012 (sähköpostikokous), 18.11.2013, 27.8.2014 (sähköpostikokous), 24.11.2014 ja sähköpostikokous 25–30.3.2015.

Hankkeen ensisijaiset tavoitteet:

1. selvittää kuinka paljon glyfosaattia ja sen hajoamistuotetta AMPAa kulkeutuu liukoisena sekä maa-ainekseen sitoutuneena pinta- ja salaojavalunnan mukana savialueella sijaitsevilta suorakylvömailta
2. ennustaa huuhtoutumismallin avulla glyfosaatin kulkeutumista vesistöön pahimman vaihtoehdon skenaariossa Lounais-Suomen savimailla ottaen huomioon pellon muokkausmenetelmän (suorakylvö/kyntö), pellon vesiliukoisen fosforin, viljavuusfosforiluvun, fosforin kyllästysasteen ja metallioksidien pitoisuuden
3. systeemitason tieto eri kulkeutumisreittien (eroosio, pinta- ja salaojavalunta, kasvit, biohuokoset, lietelanta) merkityksestä ympäristön kannalta

Saatu tutkimustietoa voidaan hyödyntää riskinarvioinnissa sekä glyfosaatin ja AMPAn huuhtoutumisen ja niiden mahdollisten ympäristöhaittojen torjumisessa. Lisäksi tuloksia voidaan hyödyntää vesipuitteiden edellyttämässä haitallisten aineiden vesistöseurannan suunnittelussa.

Alkuperäisen tutkimussuunnitelman toteutuminen:

Alkuperäisen tutkimussuunnitelman mukaisesti kerättiin maa-, pintavalunta- ja salaojavesinäytteet Kotkanojan huuhtoutumiskentältä Jokioisilta. Mallinnuksessa hyödynnettiin kentältä saatuja valumatuloksia. Pellon viljavuusfosforiluvun sekä glyfosaatin mallinnustulosten avulla oli tarkoitus arvioida glyfosaatin kulkeutumisesta salaoja- ja pintavalunnan mukana Lounais-Suomen savimailla. Hanke koostui neljästä osiosta: 1) glyfosaatin ja fosforin välinen kilpailu, 2) pinta- ja salaojavalunnan merkitys glyfosaatin kulkeutumisessa, 3) glyfosaatin huuhtoutuminen kasvijätteestä ja 4) simulointimallien avulla arvioitu glyfosaatin huuhtoutuminen.

I Glyfosaatin ja fosforin välinen kilpailu: Kotkanojan huuhtoutumiskentältä Jokioisista oli otettu syksystä 2008 lähtien maanäytteitä (0–3, 3–8, 8–25, 25–37 ja 37–55 cm) glyfosaatti- ja AMPA-määrittämiin. Suorakylvöruuduilta näytteet otettiin ennen ja jälkeen glyfosaattikäsitellyn. Kontrollinäytteet olivat kyntöruuduilta. Pakastetuista maanäytteistä oli tarkoitus määrittää glyfosaatin ja AMPAn pitoisuudet vuonna 2011 LC-MS-tekniikalla (Ibañez ym. 2005, Hanke ym. 2008). Näytteenottoa jatkettiin vuosina 2011 ja 2012 siten, että syvyydet olivat 0–2,5 cm, 2,5–5 cm, 5–10 cm, 10–25 cm, 25–35 cm ja 35–55 cm.

Lisäksi oli tarkoitus selvittää Laitisen (2009) tutkimuksessa olleista maanäytteistä (12 kpl) fosforin kyllästysasteet ja maan fosforinpidätykseen vaikuttavia tekijöitä kuten metallioksidien pitoisuudet. Kotkanojan huuhtoutumiskentältä ja Laitisen tutkimuksista saatuja tuloksia oli tarkoitus käyttää hyväksi ennustettaessa maahan sitoutuneen fosforin vaikutusta glyfosaatin sitoutumiseen maahan ja kulkeutumiseen veden mukana.

II Pinta- ja salaojavalunnan merkitys glyfosaatin kulkeutumisessa: Kotkanojan huuhtoutumiskentältä oli otettu syksystä 2008 lähtien valumahuippujen aikana salaoja- ja pintavalunnasta vesinäytteitä, jotka oli säilötty pakastamalla. Vuonna 2011 oli tarkoitus määrittää niistä glyfosaatin ja AMPAn pitoisuudet eroosioaineuksessa sekä suodoksessa. Kentältä myös otettiin valunnan suhteessa vesinäytteitä, joista oli määritetty kokonaisfosforin, liuenneen fosforin ja kiintoaineen pitoisuudet.

Kenttäoloissa tehtävillä mittauksilla oli tarkoitus tutkia lierojen merkitystä glyfosaattijäämiä sisältävien korjuutähteiden hautaajina sekä lieronkäytävien merkitystä glyfosaatin huuhtoutumisreitteinä. Tutkimuksessa piti hyödyntää Kotkanojan kenttää, jossa vuonna 1996 tehdyn kokeellisen kastelieroistutuksen ansioista oli poikkeuksellisen hyvä alusta aiheen tutkimiselle. Käytävien seinämistä otettavien maanäytteiden sekä maamatriisin vertailunäytteiden avulla oli tarkoitus selvittää, missä määrin glyfosaattijäämiä on kulkeutunut maahan lierotoiminnan tuloksena. Osatutkimuksen hydrologisessa osassa oli tarkoitus tutkia erityisesti kastelierojen käytävien merkitystä glyfosaatin huuhtoutumiselle salaojiin.

III Glyfosaatin huuhtoutuminen kasvijätteestä Puintijäte sekä glyfosaatilla käsitellyt rikkakasvit estävät osittain glyfosaatin suoran kulkeutumisen maahan. Myöhemmin sadevesi huuhtoo glyfosaattia kasvimassan pinnasta maahan ja osa tästä voi huuhtoutua pintavalunnan mukana vesistöön. Kotkanojan huuhtoutumiskentältä kerättiin glyfosaatilla käsiteltyä kasvimassaa, jotta saatiin selvitettyä, kuinka paljon ruiskutetusta glyfosaatista saattaa jäädä kasvimateriaalin pintaan ja lähteä liikkeelle myöhemmin sadeveden mukana. Kasvimateriaalia huuhdeltiin laboratoriossa ioninvaihtovedellä ja huuhtoutuneen glyfosaatin määrä määritettiin huuhteluvdestä.

Glyfosaatin ja AMPAn kulkeutumista rehun ja kuivikkeiden kautta lantaan ja edelleen lannan mukana peltoon oli tarkoitus tutkia vuosina 2012–2013. Lannan oli tarkoitus olla peräisin naudoista ja sioista, jotka olivat käyttäneet ravintonaan glyfosaattijäämiä sisältäviä rehuja.

IV Simulointimallien avulla arvioitu glyfosaatin huuhtoutuminen: Simulointimallien avulla pyrittiin arvioimaan glyfosaatin kulkeutumista peltoilta valumaveden mukana ympäristöön suorakylvössä ja kyntäen viljeltäessä. Mallinnuksessa oli tarkoitus hyödyntää eri osahankkeissa tuotettua tietoa sekä pitkäaikaisia sääaineistoja.

Keskeiset tutkimussuunnitelman muutokset tutkimuksen aikana

Koska Makera-myöntö oli 30 000 euroa haettua pienempi, ensimmäisessä ohjausryhmäkokouksessa (7.9.2011) päätettiin jättää tutkimussuunnitelmasta pois lantaosio. Siinä oli tarkoitus tutkia glyfosaatin ja AMPAn kulkeutumista rehun ja kuivikkeen mukana lantaan ja edelleen pellolle. Ohjausryhmä kuitenkin totesi asian mielenkiintoiseksi ja pyysi tuomaan asian esille loppuraportissa. Ohjausryhmä myös toivoi selvitystä pitkän pakastusajan vaikutuksista näytteiden glyfosaatti- ja AMPA-jäämiin. Lierokäytävien merkitykseen glyfosaatin ja AMPAn kulkeutumiselle maaprofiilissa alaspäin ei saatu erillisrahoitusta, joten tämä osa hankkeesta jäi tekemättä. Keskeiset muutokset tutkimussuunnitelmassa on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Tutkimuksen työpaketit ja niihin tulleet muutokset tutkimuksen aikana.

<i>OSA</i>	<i>Osahanke</i>	<i>Muutokset</i>
MTT	(1) Glyfosaatin ja fosforin välinen kilpailu	Laitisen kokeiden näytteitä ei ollut saatavissa. Sen sijaan laboratoriossa inkuboitiin Yölin kentältä otettuja maanäytteitä, joihin oli lisätty eri määriä fosforia, glyfosaattia ja AMPAa. Glyfosaatti- ja AMPA-analyysit siirtyivät vuoteen 2014 pitoisuusanalyysin menetelmäkehitystyön takia. Kotkanojalla jouduttiin ruiskuttamaan kontrolleina olevia kyntöruutuja kaksi kertaa, kun juolavehne- ja rikkaongelma kasvoi liian suureksi.
	(2) Pinta- ja salaojavalunnan merkitys glyfosaatin kulkeutumisessa	Liero-osuus jätettiin pois, kun rahoitusta ei saatu muualta. Vesinäytteiden glyfosaatti- ja AMPA-analyysit siirtyivät vuosille 2013–2014 menetelmäkehitystyön takia. Vuosina 2008–2010 otettuja vesinäytteitä ei analysoitu, kun uudempia näytteitä oli runsaasti.
	(3) Glyfosaatin huuhtoutuminen kasvijätteestä	Glyfosaatin ja AMPAn kulkeutuminen rehun ja kuivikkeiden kautta lantaan ja edelleen pellolle jätettiin pois ensimmäisessä ohjausryhmän kokouksessa. Glyfosaatin ja AMPA:n menetelmäkehitystyö aloitettiin syksyllä 2011 puintijätteiden huuhtoutumiskokeilla. Tuolloin käytössä olleen LC-MS ioniloukku -instrumentin herkkyys osoittautui riittämättömäksi vesi ja maajäämien analysoimiseen. Hankitalupa uuteen UPLC-MS kolmoiskvardupoli -instrumentista myönnettiin kesällä 2012, mutta laite saatiin käyttöön vasta alkuvuodesta 2013.
SYKE	(4) Simulointimallien avulla arvioitu glyfosaatin huuhtoutuminen	Mallinnus siirtyi syksyyn 2014, kun maa- ja vesinäytteiden analysointi viivästy. Simuloinneissa käytettiin vain yhtä mallia, joka saatiin kalibroituja Kotkanojan koekentälle niin, että simuloitujen arvojen vastasivat melko hyvin havaittuja.

Muuten tutkimuksen päätavoitteet pysyivät samoina, vaikka tutkimuksen suoritus eli hankkeen aikana. Fosforin ja glyfosaatin kilpailu -osiossa tapahtui seuraavia muutoksia. Laitisen tutkimuksissa olleita 12 maanäytettä ei ollut saatavilla, joten niiden fosforin kyllästysaste ja maan fosforinpidätykseen vaikuttavat

tekijät kuten metallioksidien pitoisuudet jäivät määrittämättä. Sen sijaan Jokioisilla sijaitsevalta Yölin pellolta otettiin maanäytteitä laboratoriokokeeseen. Tutkimushankkeeseen kului suunniteltua enemmän aikaa. Syynä tähän oli uusien tutkimusmenetelmien haltuunoton osoittautuminen suunniteltua työläämmäksi. Glyfosaatti- ja AMPA-analyysimenetelmien kehitystyö vei runsaasti aikaa, mutta myös itse analyysit olivat työläitä ja arvokkaita. Tämän lisäksi MTT:n laitekantaa jouduttiin uudistamaan. SYKE:n suorittama mallinnustyö saatiin alkuun vasta syksyllä 2014, kun riittävästi maa- ja vesinäytteitä oli analysoitu. Tämän kaiken seurauksena hankkeelle jouduttiin hakemaan lisäaikaa 31.12.2014 asti.

2. TUTKIMUSOSAPUOLET JA YHTEISTYÖ

Tutkimus oli yhteistutkimus, johon osallistuivat MTT ja SYKE (Taulukko 3).

Taulukko 3. Tutkimuksen osapuolet ja tehtävät

<i>Organisaatio</i>	<i>Tehtävä</i>
MTT, Kasvintuotannon tutkimus (Jaana Uusi-Kämpä, Sari Rämö, Risto Uusitalo, Eila Turtola, Juho Välimäki, Siiri Pietilä, Miriam Kellock, Katri Senilä ja Ekaterina Petruneva)	Hankkeen koordinointi Glyfosaatti- ja AMPA-määrittämissä menetelmien kehitystyö sekä analysoiminen vesi- ja maanäytteistä sekä vesinäytteiden kiintoaineksesta. Glyfosaatin ja AMPAn kilpailu fosforin kanssa maassa olevista sitomispäikoistä. Glyfosaatin ja AMPAn huuhtoutuminen puintijätteestä, joka on ruiskutettu puinnin jälkeen. Tulosten laskeminen ja raportointi.
SYKE (Katri Siimes)	Mallintaminen, pro gradu -töiden ohjaus ja raportointi

3. TUTKIMUKSEN TULOKSET

3.1 Tutkimusmenetelmät ja aineisto

Tutkimusmenetelmiä on esitetty taulukossa 4 ja koealue kuvassa 1.



Kuva 1. Kotkanojan 16-ruutuinen huuhtoutumiskenttä Jokioisilla. Siniset viivat kuvaavat salaojia ja punaiset ruutujen rajoja. Pintavaluntaruudut on erotettu valkoisilla viivoilla. Lohkot A ja C kynnettiin syksyllä ja lohkot C ja D kylvettiin suorakylvökoneella. Pintavalunta kerättiin 4 lohkolta (A, B, C ja D) ja salaojavalunta 4 ruudulta (A3, B7, C11 ja D15).

Taulukko 4. Tutkimusmenetelmät ja aineisto

<i>Osahanke ja vastuututkija(t)</i>	<i>Menetelmä</i>
(1) Glyfosaatin ja fosforin välinen kilpailu (Risto Uusitalo ja Sari Rämö)	<u>Laboratoriokoe inkuboimalla:</u> Yönin kentältä otettuihin metsä-, niitty- ja viljelymaanäytteisiin lisättiin eri määriä fosforia (0, 300 tai 700 mg P/kg fosfaattisuolana). Näytteitä muhitettiin ensin 4 viikkoa, jonka jälkeen niitä kuivatettiin. Tämän jälkeen niistä otettiin osanäytteet isotermitutkimukseen, jossa isotermit tehtiin fosforille, glyfosaatille ja AMPAlle. Isotermien teossa glyfosaatin ja AMPAn lähtöpitoisuudet olivat 0 – 100 – 200 – 300 – 400 – 500 µg/l, ja fosfori-isotermeissä 0 – 50 – 100 – 500 – 1000–2000 µg/l. Maa-liuossuhteena käytettiin 1:50 painosuhdetta. <u>Glyfosaatti-, AMPA- ja fosforipitoisuuksien</u> analysoiminen Kotkanojan huuhtoutumiskoekentän eri maakerroksista (0–2,5; 2,5–5, 5–10, 10–25, 25–35, 35–55 cm) otetuista maanäytteistä. Glyfosaatti ja AMPA määritettiin vuosien 2011–2012 näytteistä ja fosfori syyskuussa 2011 otetuista näytteistä. (Hajoamiskertoimien laskenta) Glyfosaatti- ja AMPA-analyysien <u>menetelmäkehitystyö</u>
(2) Pinta- ja salaojavalunnan merkitys glyfosaatin kulkeutumisessa (Jaana Uusi-Kämpä ja Sari Rämö)	Kotkanojan huuhtoutumiskenttä (kyntö-/suorakylvökoe). Pintavalumanäytteet 4 lohkolta (A, B, C, D) ja salaojavalumanäytteet ruuduilta (3, 7, 11, 15) vuosina 2011–2014. Vedessä liukoisena tai vedessä olevaan kiintoainekseen sitoutuneen glyfosaatin ja AMPAn analysoiminen. Glyfosaatti- ja AMPA-analyysien <u>menetelmäkehitystyö</u>
(3) Glyfosaatin huuhtoutuminen kasvijätteestä (Jaana Uusi-Kämpä ja Sari Rämö)	Kotkanojan kentällä glyfosaattikäsitellyn saaneesta puintijätteestä veteen huuhtoutuvan glyfosaatin ja AMPAn pitoisuuksien määrittäminen.
(4) Simulointimallien avulla arvioitu glyfosaatin huuhtoutuminen (Katri Siimes)	MACRO 5.2 -huuhtoutumismalli sovitettiin Kotkanojan suorakylvö- ja kyntölohkoille. Mallin luotettavuutta arvioitiin koekentältä ja laboratoriokokeessa saatujen mittaustulosten perusteella. Pitkäaikaisen sääaineiston avulla laskettiin mallilla glyfosaattikuormitusta kynnetyltä ja suorakylvetyltä pellolta käyttäen erilaisia glyfosaatin sitoutumiskertoimia (jotka vastaavat erilaisia viljavuusfosforitasoja) ja erilaisia glyfosaatin ruiskutusmääriä.

Osahanke 1 Glyfosaatin ja fosforin välinen kilpailu – menetelmät

A. Glyfosaatin ja AMPAn sitoutuminen maahan (sorptioisotermit)

Tässä kokeessa käytetty maa oli peräisin MTT:n Yönin tilalta kolmea eri maankäyttömuotoa edustavista paikoista: metsämaan mineraalimaakerroksesta, pysyvän niityn alueelta sekä viljellystä pellostä. Maanäytteiden ottopaikat sijaitsivat hehtaarin suuruisella alueella, samalla korkeuskäyrällä, joten niiden lähtöaines oli kaikissa maankäyttömuodoissa sama. Maalaji oli kaikissa tapauksissa jäykkä savi (savespitoisuus yli 50 %), kuten Kotkanojan huuhtoumakoekentälläkin. Raudan ja alumiinin oksidien, oletettavasti tärkeimpiä fosforin, glyfosaatin ja AMPA:n pidättäjien, pitoisuus oli kaikissa maanäytteissä yhteneväinen. Kaikissa maankäyttömuodoissa maan alkuperäinen fosforitila oli alhainen, viljavuusluokassa ”huono”. Orgaanisen hiilen pitoisuus oli korkein pysyvällä nurmella olevassa maassa.

Glyfosaatin ja AMPAn pidättymistä savimaahan tutkittiin isotermitekniikalla, jossa maata ravistellaan liuksissa, joihin on lisätty eri määriä tutkittavaa yhdistettä. Ravistelun jälkeen liuksessa edelleen vapaana olevan yhdisteen pitoisuus mitataan, ja lasketaan lisätyn pitoisuuden erotuksena kuinka paljon yhdisteestä on

sitoutunut maahan kiinteään faasiin. Isotermiteknikka on laajalti käytössä tutkittaessa fosforin pidättymistä ja sitä voidaan soveltaa samalla tavoin maahan pidättyvien yhdisteiden tutkimiseen.

Kaikissa isotermeissä taustaliuoksena käytettiin maanestettä jäljittelevää 0,01 M CaCl₂-liuosta. Maa-liuossuhteena käytettiin 1:50 maa-liuos -suhdetta (1 g maata ja 50 ml liuosta). Lähtöpitoisuutena maahan lisättävässä liuoksessa käytettiin glyfosaatin tai AMPAn kasvavan pitoisuuden sarjoja: 0 – 100 – 200 – 300 – 400 – 500 µg/l. Tutkittavien yhdisteiden jäännöspitoisuus 21 tunnin mittaisen ravistelun jälkeen mitattiin sentrifugoidusta ja 0,4 µm:n suodattimen läpi imetystä liuoksesta.

Maahan pidättyneen kemikaalin määrä laskettiin kaavalla:

$$(\text{lisätyn kemikaalin pitoisuus} - \text{jäännöspitoisuus}) * \text{liuostilavuus/maan massa}$$

B. Maan fosforipitoisuuden kasvun vaikutus glyfosaatin ja AMPAn pidättymiseen

Tässä kokeessa maan fosforipitoisuutta kasvatettiin eri tasoille fosforilisäyksiin, ja määritettiin sen jälkeen glyfosaatin ja AMPAn isotermi edellä kuvatulla tavalla. Maanäyteaineistona käytettiin yllä mainittuja Yöniin maanäytteitä, jolloin voitiin tutkia samaa maata, jossa muut ominaisuudet kuin fosforipitoisuus pysyvät samoina.

Maanäytteet jaettiin laboratoriossa kolmeen osaan ja kunkin maan osanäytteisiin lisättiin 0, 300 tai 700 mg P/kg fosfaattisuolana. Tämän jälkeen näytteitä muhitettiin 4 viikon ajan huoneenlämmössä, säilyttäen koko muhituksen ajan näytteiden vesipitoisuus noin 60 %:ssa maan vedenpidätyskyvystä. Muhituksen jälkeen maanäytteiden annettiin kuivua huoneenlämmössä ja niistä määritettiin helppoliukoisen fosforin ja metallioksideihin sitoutuneen fosforin määrät, sekä fosforin kokonaispitoisuudet. Kuivauksen jälkeen näytteistä otettiin pienemmät osanäytteet, joita käytettiin isotermitutkimuksessa.

C. Maa-analyysit

Laboratoriossa tehtyjen sitoutumistutkimuksen lisäksi määritettiin maan glyfosaattipitoisuudet Kotkanojan huuhtoutumiskentän maanäytteistä. Kotkanojan maassa fosforin jakautuminen maaprofiilissa on hyvin erilaista kynnetyillä ja suorakylvetyillä ruuduilla. Eri syvyydeltä (0–2,5; 2,5–5; 5–10; 10–25; 25–35 ja 35–55 cm) otetuista maanäytteistä tehtiin glyfosaatti- ja AMPA-määrytykset ennen ja jälkeen glyfosaattiruiskutuksen. Ruiskutukset on esitetty taulukossa 2.

Maanäytteet pakastettiin, ja niistä on analysoitu 201 maanäytettä vuosilta 2011–2012. Ekaterina Petrunovan pro gradu -työssä vertaillaan glyfosaatin ja AMPAn jäämiä muokatussa maassa (syyskyntö) ja muokkaamattomassa maassa (suorakylvö). Siinä myös selvitetään glyfosaatin hajoamisnopeutta Kotkanojalla.

Taulukko 2. Ruiskutuspäivä, levitetyn glyfosaatin määrä, viljelykasvi ja vuosittainen sadesumma.

<i>Vuosi</i>	<i>Ruiskutus -päivä</i>	<i>Levitetty glyfosaattimäärä (g/ha)</i>		<i>Kasvi</i>	<i>Sadesumma (mm)</i>
		Suorakylvö	Kyntö		1.1.–31.12.
2007	9.10.	2000	2000	Nurmi	643
2008	7.10.	1440		Kaura	760
2009	8.10.	1440		Kaura	496
2010	20.9.	1080	1080	Kaura	574
2011	10.5. 26.9.	900 1080		Ohra	758
2012	25.9.	1440	1440	Ohra	779
Yhteensä		9380	4520		

Suorakylvölohkojen tuloksista oli mahdollista laskea peräkkäisistä näytteenotoista glyfosaatin häviämisnopeus kenttäolosuhteissa. Aineistosta laskettiin myös lämpötilakorjattu vertailulämpötilan hajoamisnopeus käyttäen FOCUS-ryhmän suosittelemaa menetelmää (FOCUS 2000) ja siinä EFSA:n (European Food Safety Authority) suosittelemaa lämpötilakerrointa 2.8 (EFSA 2007).

Osahanke IV Simulointimallien avulla arvoitu glyfosaatin huuhtoutuminen - Menetelmät

Malliksi valittiin MACRO v. 5.2 (Jarvis ym. 1991, Jarvis & Larsbo 2012) joka kuvaa veden ja siihen liuenneiden aineiden kulkeutumista 1D maaprofiilissa. Mallia käytetään laajasti sekä tutkimuksessa että kasvinsuojeluaineiden rekisteröinnissä Euroopan unionin alueella ja erityisesti Pohjoismaissa. MACRO-malli valittiin 2000-luvun alussa parhaaksi suomalaisia maita kuvaavaksi kasvinsuojeluaineiden huuhtoutumismalliksi, vaikka siinä havaittiin runsaasti kehitettävää (Siimes ja Kämäri 2003). Liitteenä on lyhyt kuvaus mallista.

MACRO sovitettiin Kotkanojan huuhtoutumiskentälle (Senilä 2015) hyödyntäen Toholammin huuhtoutumiskentän aineistolla tehtyä mallin tarkempaa testausta (Siimes ym.). Mallin lähtötiedot otettiin mittauksista sikäli kun niitä oli käytettävissä. Mallinnettuja tuloksia verrattiin havaittuihin ja simuloinneille laskettiin hyvyysluvut.

Kuormitussimulointien mallin parametrien valintaan liittyviä valintoja

MACRO 5.2 mallilla simuloitiin savimaan profiilia (0–210 cm), joka koostui sadasta laskentakerroksesta. Maan ominaisuudet vastasivat Kotkanojan huuhtoutumiskenttää. Suorakylvöpeltojen simuloinnissa oletettiin pintamaan makrohuokoston määrä ja vedenjohtavuus alemmiksi kuin kyntöpeltoilla. Pohjaveden oletettiin olevan simuloitavassa maaprofiilissa. Mallilla simuloitiin ohran viljelyä käyttäen 21-vuoden sääaineistoa Jokioisten observatoriolta (1/1990–5/2012). Potentiaalinen haihdunta oli laskettu mallin ulkopuolella ja annettu mallille lähtötiedoksi.

Glyfosaatin sitoutumiskertoimet

Glyfosaatin sitoutumista maaperään kuvattiin tämän hankkeen toisessa osiossa (Uusitalo ym.) saatujen Freundlichin sitoutumiskertoimien avulla. Nämä sitoutumiskertoimien arvot olivat suurempia kuin aiemmin Suomessa määritetyt arvot (esim. Autio ym. 2004 tai Laitinen ym. 2008), mutta toisaalta Freundlichin eksponenttitermit olivat alhaisempia. Erot johtuivat todennäköisesti siitä, että kokeet tehtiin erilaisilla pitoisuusalueilla. Sekä Laitinen ym. (2008) että Uusitalo ym. havaitsivat selkeän yhteyden maan fosforitason ja glyfosaatin sitoutumiskertoimen välille.

Simulointeihin valittiin neljä eri fosforitasoa (maan P-luku < 2 mg/l → >40 mg/l) ja näitä vastaavat glyfosaatin sitoutumiskertoimet (Freundlichin sorptiokertoimet 2216–300 l/kg) ja vastaavat eksponenttitermit kustakin määrittäyksestä (0,66–0,75). Lisäksi testattiin aiemmin Kotkanojalle määritettyä Freundlichin sitoutumiskerrointa 55 l/kg (Autio ym. 2004).

Simuloinneissa nopeita oikovirtausreittejä kulkevan glyfosaatin ei annettu sitoutua maahan. Tämä toteutettiin asettamalla makrohuokosissa olevien sitoutumispaikkojen osuus nollassi.

Glyfosaatin hajoamiskertoimet

MACRO-mallissa glyfosaatin hajoamiskerroin annetaan vertailuololoja vastaaviin olosuhteisiin erikseen neljään eri faasiin (sitoutuneelle ja liukoiselle mikro- ja makrohuokosissa) ja erikseen kuhunkin simuloituun maakerrokseen. Lisäksi hajoamisnopeuteen vaikuttavat mallissa maan lämpötila ja kosteus. Maan lämpötilan

ja kosteuden muutosten aiheuttamat muutokset samoin kuin syvyyden vaikutus hajoamisnopeuteen huomioitiin samalla tavalla kuin kasvinsuojeluaineiden rekisteröinnissä käytettävissä skenaarioissa (FOCUS ohjeet). Karkeasti ottaen tämä tarkoittaa muun muassa sitä, että maan lämpötilan laskiessa kymmenen astetta, hajoaminen hidastuu noin 2,8-kertaisesti ja salaojasyvyyden alapuolella aine ei enää hajoa.

Yleensä kokeellisessa tutkimuksessa ei ole mahdollista päätellä, missä ”faasissa” hajoaminen tapahtuu ja sen vuoksi mallille yleensä annetaan samat arvot kaikkiin neljään faasiin. Näin tehdään yleensä kasvinsuojeluaineiden rekisteröintiin liittyvissä simuloinneissa. Skenaariosimuloinneissa käytettiin eri hajoamiskertoimia sitoutuneelle ja maavedessä liukoisena olevalle aineelle. Sitoutuneen aineen hitaampi hajoaminen vastaa nykykäsitystä siitä, että glyfosaatti hajoaa pääosin mikrobiologisesti (Boggaard ym. 2011) ja sitoutunut aine on huonommin mikrobien saatavilla kuin maavedessä oleva. Glyfosaatin hajoamis- ja sitoutumiskertoimien välille on eri tutkimuksessa laskettu erilaisia regressioyhtälöitä. Kirjallisuudesta ei kuitenkaan löytynyt tietoa siitä, että simuloinneissa olisi aiemmin käytetty erilaisia hajoamiskertoimia eri faaseissa.

Näillä arvoilla simuloitiin myös Toholammin validointikoetta. Tulokset vastasivat havaittuja maan glyfosaattipitoisuuksia hyvin ja vaikka pintavalunnan glyfosaattipitoisuudet kasvoivat aiempaan verrattuna, kuormitusarvio mahtui silti neljältä ruudulta havaitun vaihtelun sisään.

Samalla saatiin glyfosaatin sitoutuminen ja hajoaminen sidottua toisiinsa, sillä hajoamiskerroin määrittä osuuden, joka hajoaa nopeasti ja joka hajoaa hitaasti.

Glyfosaatti-käsittelyt suorakylvössä ja kyntäen viljeltäessä

Kuormitusmallinnusten perusoletuksena oli, että kynnetyt lohkot ruiskutettiin joka kolmas syksy ja suorakylvetyt joka kevät ja että käyttömäärät olivat syksyllä suurempia kuin keväällä. Mallinnuksen avulla testattiin erilaisten käyttömäärien aiheuttamaa glyfosaattikuormitusta.

3.2 Tutkimustulokset

Osahanke I: Glyfosaatin ja fosforin välinen kilpailu

Laboratoriokoe Yönin maanäytteille

Yönin kentän tulokset on raportoitu Marjatta ja Eino Kollin säätiölle syyskuussa 2014 lähetetyssä raportissa (Uusi-Kämpä ja Uusitalo 2014), tässä esitetään samoja tuloksia.

Yönin maanäytteet sisälsivät fosforia 1100–1300 mg/kg maankäyttömuodosta riippumatta. Maassa oleva fosforimäärän voidaankin katsoa olevansuunnilleen sillä tasolla, jolla se oli ennen ihmistoiminnan vaikutusta. Yönnin maiden viljely on ollut erittäin laajaperäistä, sillä suomalaisten peltomaiden fosforin kokonaispitoisuuksia on nostettu lähtötilanteesta tyypillisesti 400–600 mg/kg (maahan kertynyt fosforimäärä on lähes 1000 kg/ha). Esikäsitelyinä tehdyt fosforin lisäykset kasvattivat fosforin kokonaispitoisuuden näin ollen keskimääräisen suomalaisen peltomaan lukemiin.

Maan helppoliukoisen fosforin pitoisuus (viljavuustutkimuksessa määritettävä fosforijae, joka muodostaa muutaman prosentin osuuden fosforin kokonaispitoisuudesta) kasvoi hyvin alhaiselta alkutasolta ensin 300 mg/kg fosforilisäyksellä Suomen peltomaista keskimäärin löytyvään pitoisuuteen (7–18 mg/l maata) ja suuremmalla 700 mg/kg lisäyksellä korkeaksi tai hyvin korkeaksi (22–55 mg/l). Metallioksidien

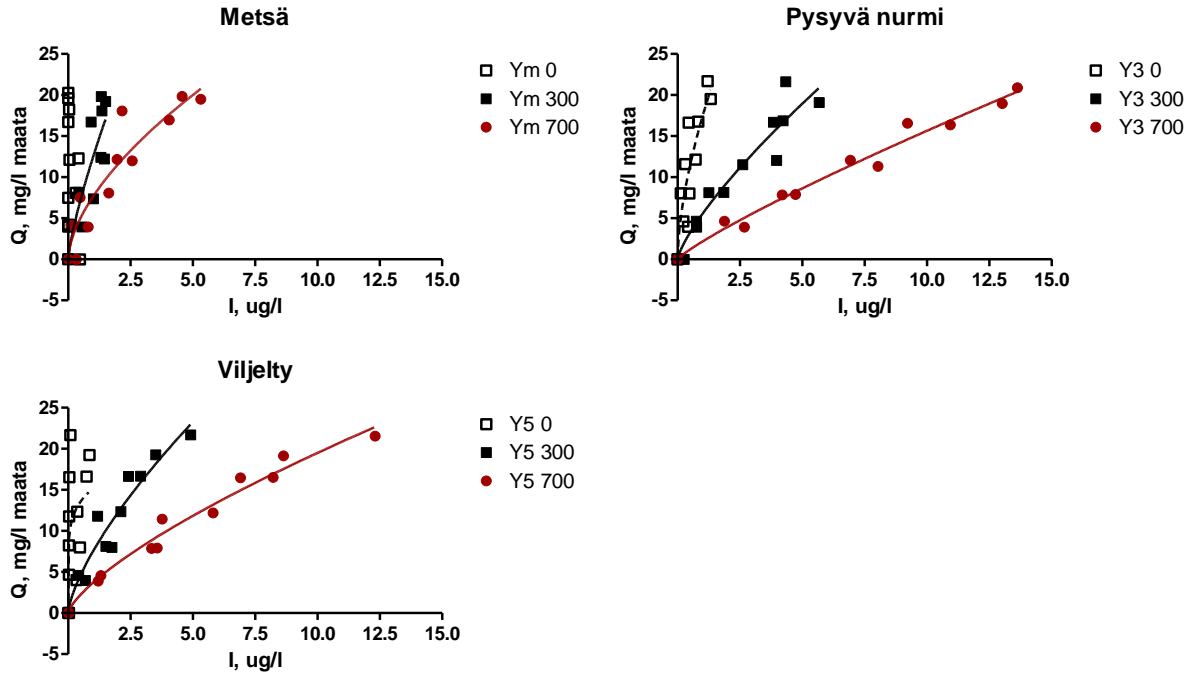
pidättämäksi päätyi analyysin mukaan 60–80 % esikäsitteilyinä lisätystä fosforista. Esikäsitteilyinä tehdyt lisäykset kasvattivat viljavuusuutossa määritettävän fosforin määrää huomattavan paljon, koska äskettäin lisätty fosfori oli tutkituissa, fosforilisäyksen saaneissa maissa vielä melko helppoliukoisessa muodossa metallioksidien pinnoilla; jos fosforia lisätään pieninä annoksina maahan vuosikymmenten kuluessa, se päätyy osin oksidien sisärakenteeseen ja näyttäytyy vähemmän helppoliukoisena.

Glyfosaatin ja AMPAn pidättyminen testisarjassa oli hyvin suurta, kaikissa tapauksissa alle 5 % lisättyjen yhdisteiden määristä säilyi liuoksessa sitoutumattomana kemikaalina. Pidättyminen maahan kuitenkin väheni säännönmukaisesti maan fosforipitoisuuden kasvaessa (Kuva 2), mikä on vahva osoitus siitä että tutkitut yhdisteet pidättyvät samoille pidätyspaikoille kuin fosfori. Metsämaanäyte, johon ei esikäsitteilyinä lisätty lainkaan fosforia, pidätti käytännössä kaiken lisätyn glyfosaatin ja AMPAn, mutta ei enää fosforilisäysten jälkeen kyennyt sitomaan aivan kaikkea lisättyä torjunta-ainetta tai sen hajoamistuotetta. Niityltä otettu maanäyte ei edes ilman fosforilisäystä sitonut aivan kaikkea lisättyä glyfosaattia tai AMPAa, mahdollisesti suuresta orgaanisen aineksen määrästä johtuen. Orgaaninen aines sitoutuu osin samoille pidätyspaikoille kuin tutkitut kemikaalit ja vähentää näin vapaana olevien pidätyspaikkojen tiheyttä maahiukkasten pinnoilla. Viljelyksessä olevalta pellolta otettu maa ei myöskään sitonut kaikkea lisättyä glyfosaattia tai AMPAa, mutta sitoutuminen näytti olevan hieman voimakkaampaa kuin niityltä otetuissa näytteissä, huolimatta jonkin verran korkeammasta fosforipitoisuudesta peltomaanäytteissä.

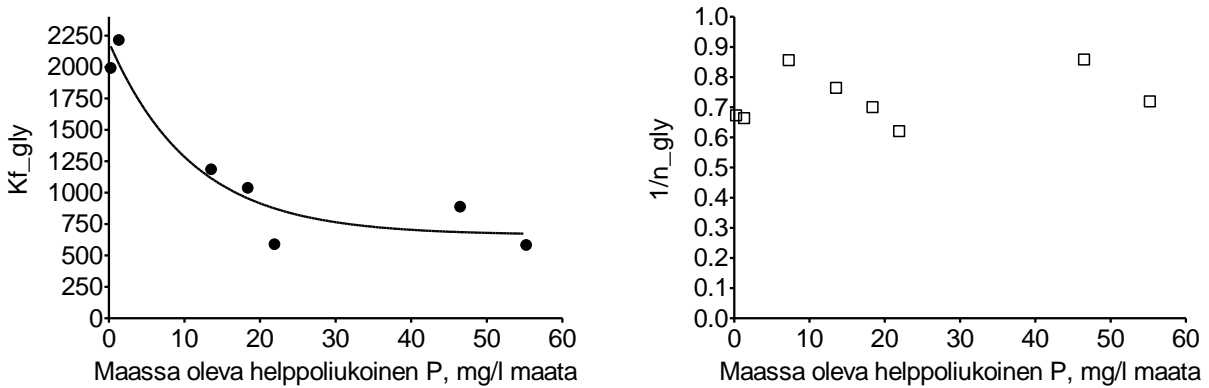
Hankkeessa käytettävä MACRO-malli tarvitsee lähtötiedokseen nk. Freundlichin yhtälön ($Y=K_f \cdot X^{(1/n)}$) mukaisen pidätyskäyrän. Mallin kalibrointia varten isotermien soviteista estimoititiin vakiot (K_f ja $1/n$), joiden avulla erilaisten maiden pidätystaivumusta ennustetaan. Näistä K_f oli selkeästi riippuvainen maan helppoliukoisen fosforin pitoisuudesta, kun taas eksponenttitermin ($1/n$) arvolla ei vastaavaa kiinteää yhteyttä löytynyt (Kuva 3).

Kuvan 3 yhteyksien perusteella voidaan mallitarkastelut laajentaa eri fosforitiloissa oleville savimaille. Saadut vakioiden arvot poikkeavat jonkin verran kirjallisuudesta löytyvistä arvoista, mutta esimerkiksi Suomessa tehtyjen vakioiden suuruutta selvittävien töiden menetelmänä on ollut suurpiirteisempi (kahden pisteen avulla tehtävä arvio), jossa on käytetty korkeita glyfosaattipitoisuuksia. Suomalaisten maiden ominaisuuksiin kuuluu suuri metallioksidien pitoisuus, joten pidättymiskertoimet ovat luonnollisesti suurempia kuin monessa ulkomaalaisessa tutkimuksessa on määritetty.

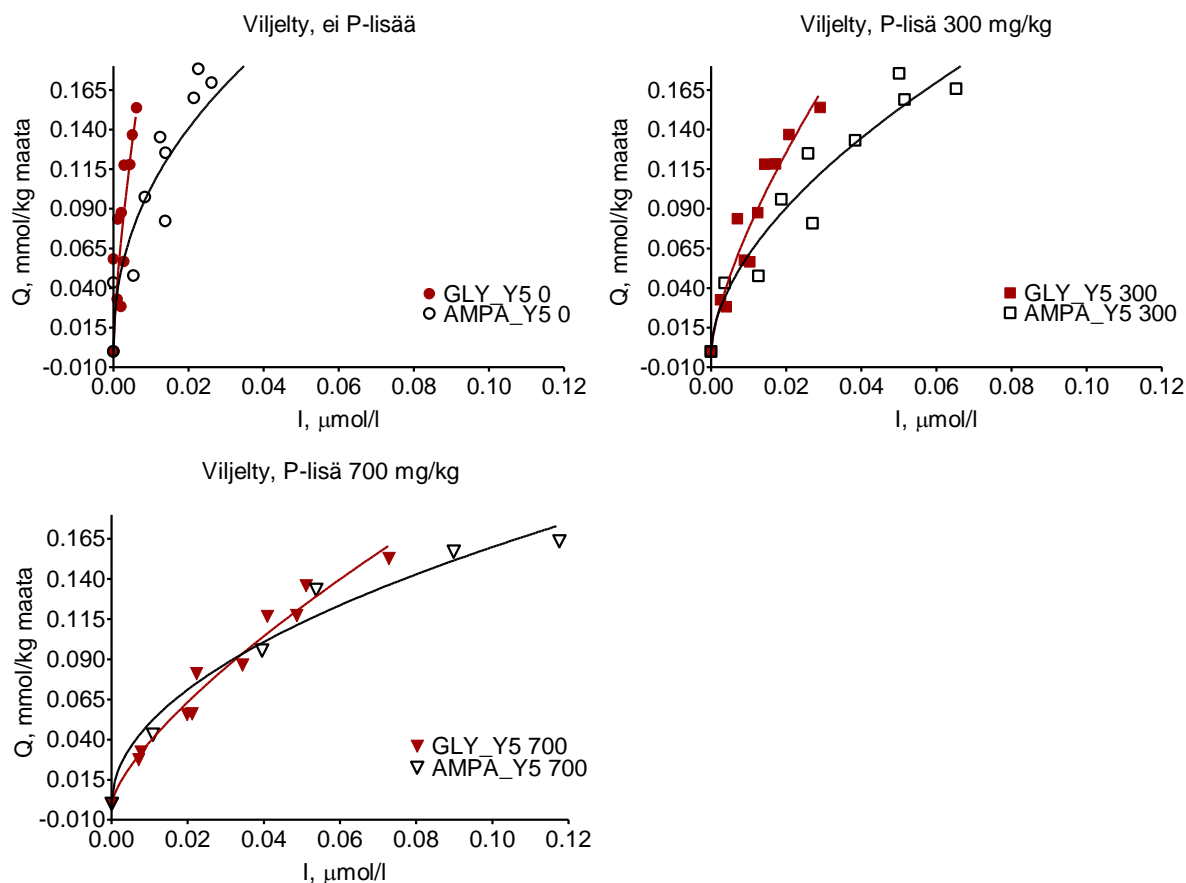
Pidättymisen puolesta AMPA käyttäytyi hyvin samalla tavoin glyfosaatin kanssa. Glyfosaatti näytti kuitenkin pidättävän hieman hajoamistuotettaan AMPAa voimakkaammin, erityisesti maissa, joihin ei lisätty fosforia tai lisättiin fosforia pienempi määrä (300 mg/kg). Tutkittujen aineiden pidättymistaivumus kuitenkin muuttui lähes yhteneväiseksi korkeammalla fosforilisäystasolla (700 mg/kg). Kuvassa 4 on esitetty pidätyskäyrät ainoastaan viljelyssä olevan maan kolmelle fosforilisäystasolle; muissa maanäytteissä havaittiin näihin kuviin nähden samanlaista käyttäytymistä.



Kuva 2. Glyfosaatin sitoutumiskäyrät eri määriä fosforia saaneissa maanäytteissä; 0 = ei fosforilisäystä, 300 = lisätty 300 mg P/kg maata, 700 = lisätty 700 mg/kg maata. X-akselin yksikkö (I = intensiteetti, $\mu\text{g/l}$) osoittaa liuoksessa ravistelun jälkeen vapaana olevan glyfosaatin pitoisuuden ja y-akselin yksikkö (Q = kvantiteetti, määrä, mg/kg maata) osoittaa maahan pidäytyneen glyfosaatin määrän.



Kuva 3. Freundlichin isotermyhtälöiden vakioiden arvojen riippuvuus maassa olevasta helppoliukoisesta fosforista. Vakio K_f vasemmanpuoleisessa kuvassa ja eksponenttitermi $1/n$ oikeanpuoleisessa kuvassa.



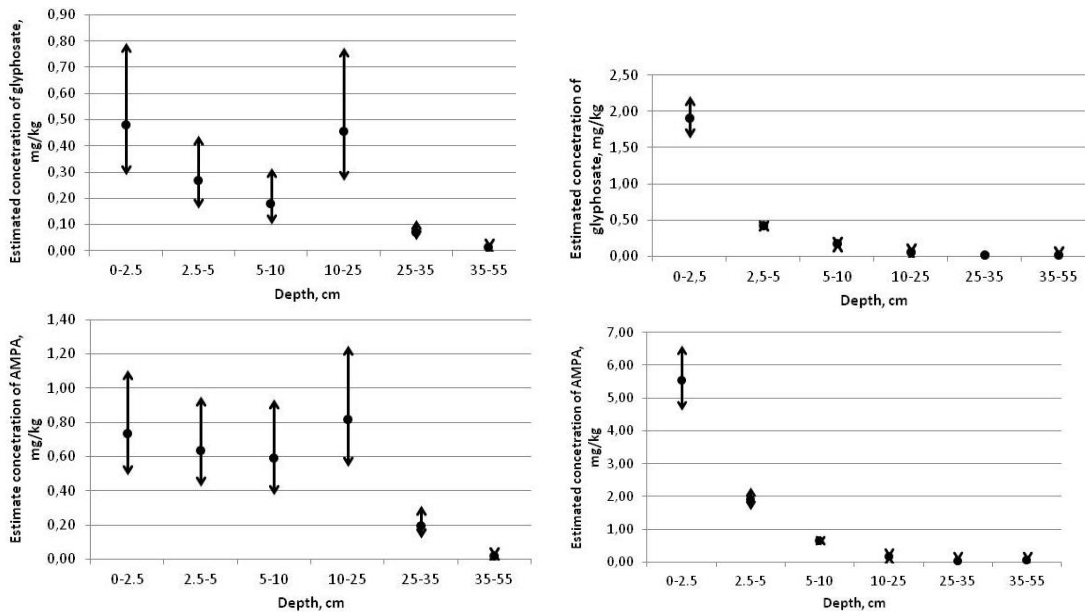
Kuva 4. Glyfosaatin ja AMPAn pidätyskäyrät viljellyn maan osanäytteille, joihin oli lisätty fosforia 0, 300 tai 700 mg/kg. Tulokset on laskettu aiemmista kuvista poiketen ainemäärää (moolia) kohden, jolloin kemikaalien molekyylien ”kappalemäärät” vastaavat toisiaan (yhdestä glyfosaattimolekyylistä muodostuu yksi molekyyli hajoamistuote AMPAa).

Aika, jonka glyfosaatti oli kontaktissa maan kanssa, aikavälillä 21 tuntia ja 3 viikkoa, ei näyttänyt vaikuttavan sen käyttäytymiseen pidätystesteissä. Näin ollen voidaan sanoa kemikaalin jakautumisen pidättyneeseen ja liukoiseen jakeeseen tapahtuvan ensimmäisen 21 tunnin aikana sen lisäyksestä maahan. Pidemmän ajan kuluessa kemikaali alkaa hajota, mutta jos glyfosaatti sitoutuu voimakkaasti maahan, voi se olla suojassa mikrobiologiselta ja fotokemialliselta hajoamiselta. Tätä oletusta pyrittiin selvittämään tekemällä yhdellä maanäytteellä pidättymiskoe steriloidulla ja steriloimattomalla maalla. Tulokset eivät antaneet viitteitä glyfosaatin sen suuremmasta hajoamisesta steriloimattomassa (mikrobit aktiivisia) kuin steriloidussakaan maassa (mikrobit tuhottu), mutta koska glyfosaatin hajoamistuote AMPA pyrkii niin ikään sitoutumaan maahan, johtopäätökset hajoamisesta sisältävät suuren määrän epävarmuutta: sekä hajoamatonta glyfosaattia että sen hajoamistuotetta on voinut sitoutua maan kiinteään faasiin. Vapaana liuoksessa AMPAa ei glyfosaatin lisäysten jälkeen kuitenkaan löytynyt koko testisarjan aikana lukuun ottamatta muutaman näytteen satunnaisia jäännöspitoisuuksia; pitoisuudet olivat kuitenkin niin pieniä, että niitä ei voitu luotettavasti määrittää.

Kotkanojan huuhtoutumiskenttä

Kotkanojan huuhtoutumiskentältä otettujen maanäytteiden glyfosaatti- AMPA-pitoisuuksista on tekeillä pro gradu -työ Helsingin yliopistoon (Petruneva 2015). Tästä osiosta on tulossa myös tieteellinen artikkeli.

Kotkanojan huuhtoutumiskentältä otetuissa suorakylvölohkon muokkauskerroksen maanäytteissä glyfosaatin ja AMPAn pitoisuudet olivat suurempia kuin kyntömaasta otetuissa näytteissä (Kuva 5). Tämä selittyy suurelta osin sillä, että suorakylvölohkoja käsiteltiin glyfosaattivalmisteilla useammin kuin kyntölohkoja. Maan muokkaaminen auttoi pitämään juolavehniä- ja kestorikkakasvustoja paremmin kurissa kuin suorakylvö, jossa maata ei muokattu. Suurimmat glyfosaattipitoisuudet olivat maan pintakerroksessa (0–2,5 cm), ja pitoisuudet laskivat alemmissa maakerroksissa (Kuva 5). Kyntömaalla glyfosaatti ja AMPA sekoittuivat kyntökerrokseen (22 cm). Maassa oli enemmän AMPAksi hajonnutta glyfosaattia kuin hajoamatonta glyfosaattia (Kuva 5).



Kuva 5. Tilastoanalyysin mukaiset glyfosaatin (ylhäällä) ja AMPAn (alhaalla) pitoisuudet (mg/kg) kynnetyssä (vasemmalla) ja suorakylvetyssä (oikealla) maassa, kun kaikki ajankohdat oli niputettu yhteen (Petruneva 2015). X-akselilla maakerrosten syvyydet. Piste kuvaa keskiarvoa ja nuolet hajontaa. Huom. y-akseli eri skaalassa kuvissa.

Glyfosaatin hajoaminen

Koska kenttäolosuhteissa on mahdoton erotella, mikä osuus häviämisestä on hajoamista ja mikä kulkeutumista, tarkasteltiin hajoamiskertoimen laskennassa syvyyksiä pintamaasta tiettyyn syvyyteen asti (0–2,5 cm, 0–5 cm, 0–10 cm ja 0–25 cm). Häviämiskertoimet olivat hyvin samanlaisia pintamaassa aina 10 cm asti.

Lasketut glyfosaatin kentältä häviämisen puoliintumisajat mahtuvat kirjallisuudessa esitettyyn laajaan vaihteluväliin ja olivat hyvin lähellä muissa pohjoismaisissa saatuja arvoja (taulukko 5). Arvot olivat lähellä ruotsalaisissa tutkimuksissa saatuja, mutta häviäminen oli hitaampaa kuin Keski-Euroopassa.

Taulukko 5. Kentältä häviämisen puoliintumisajat Kotkanojalla ja kirjallisuudessa

Kotkanojan koekentän savimaa (suorakylvö)	kirjallisuudessa
Talven yli: 229–232 vrk (0–2,5 cm, 0–5 cm ja 0–10 cm); 458 vrk (0–25 cm)	Turengin hietta- ja Perniön savimaalla (Laitinen ym. 2006): Talven yli: 7–8 kk eli noin 210–250 vrk (0–28 cm) , Kasvukaudella: 8–55 vrk (0–3 cm) ja 48–57 vrk (0–28 cm)
Lämpötilakorjattu (+20 C): 17–19 vrk (0–2,5 cm, 0–5 cm ja 0–10 cm); 44 vrk (0–25 cm)	PPDB-tietokanta hajoaminen referenssioloissa (+20 C) 4–180 vrk; tietokantaan valittu tyypillinen arvo 12 vrk. Bergström (2011) ruotsalaiset laboratoriotestit: hietamaalla 16,0 vrk (pintamaa) ja 36.5 vrk (jankko/pohjamaa); savimaalla 110 vrk (pintamaassa) ja 151 vrk syvemmillä. Ghafoor ym. 2011 ruotsalaisella valuma-alueella: 15–115 vrk (eri puolelta valuma-aluetta otettuja näytteitä, laboratoriossa tehdyt hajoamiskokeet)

Bergström, L., Börjesson, E. ja Stenström, J. 2011. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and AMPA in a sand and a clay soil. *Journal of environmental quality* 40: 98-108.

EFSA 2007. Opinion on a request from EFSA related to the default Q10 value used to describe the temperature effect on transformation rates of pesticides in soil. *EFSA Journal* (2007) 622:1-32.

FOCUS 2006. Appendix 8. Normalisation of field dissipation half-lives to reference conditions. Method 1. Time-Step Normalisation. Raportissa: Guidance document on estimation persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EU Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0, 434 pp.

Ghafoor, A., Jarvis, N., Thierfelder, T ja Stenström, J. 2011. Measurements and modeling of pesticide persistence in soil at catchment scale. *Science of the Total Environment* 409: 1900-1908.

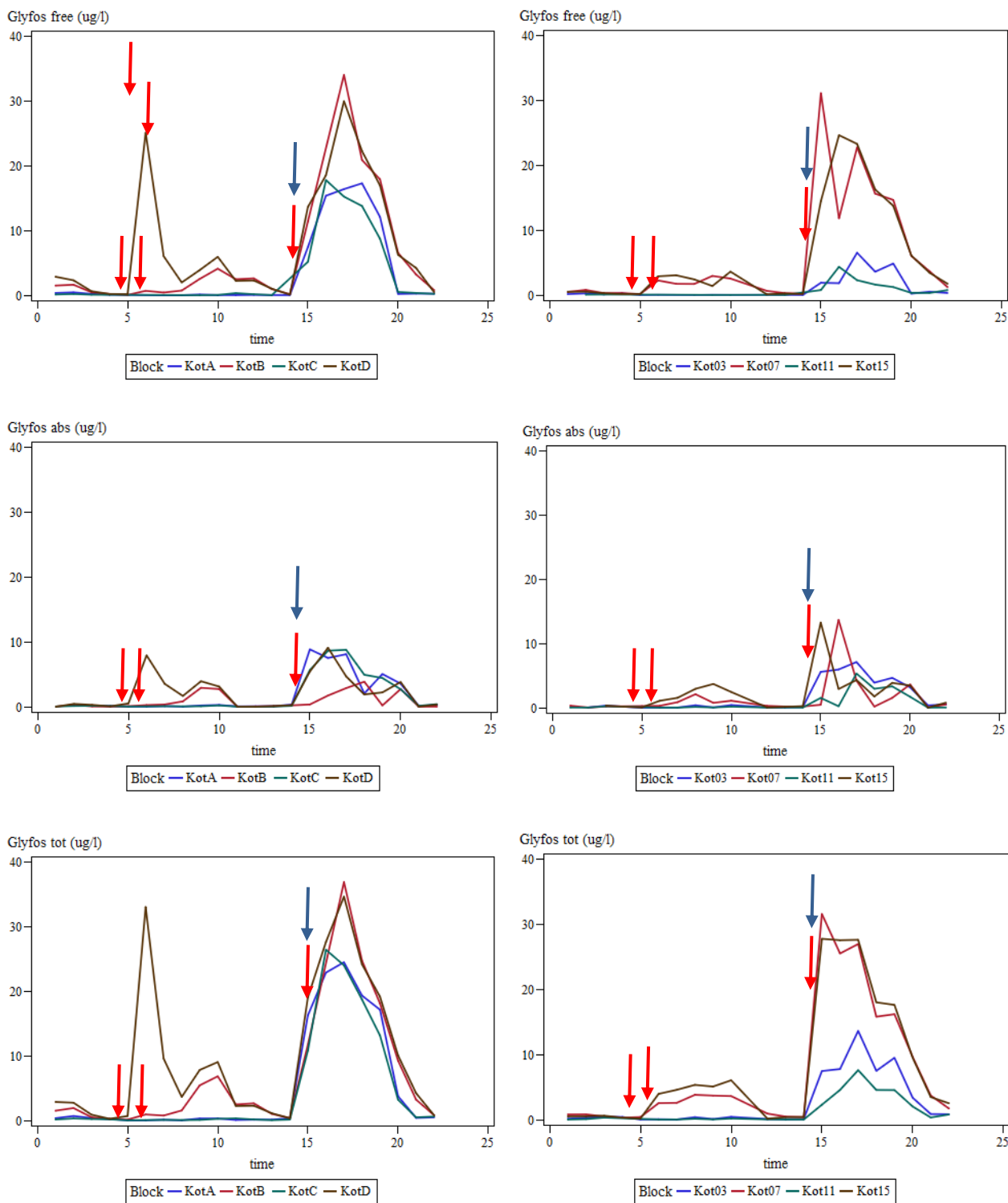
Laitinen P., Siimes, K., Eronen, L., Rämö S., Welling, L, Oinonen, S, Mattsoff, L. ja Ruohonen-Lehto, M. 2006. Fate of the herbicides glyphosate, glufosinate-ammonium, phenmedipham, ethofumesate and metamitron in two Finnish arable soils. *Pest management science* 62: 473-491.

PPDB on Hertfordshiren yliopiston ylläpitämä kasvinsuojeluaineisiin liittyvä tietokanta. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/373.htm>

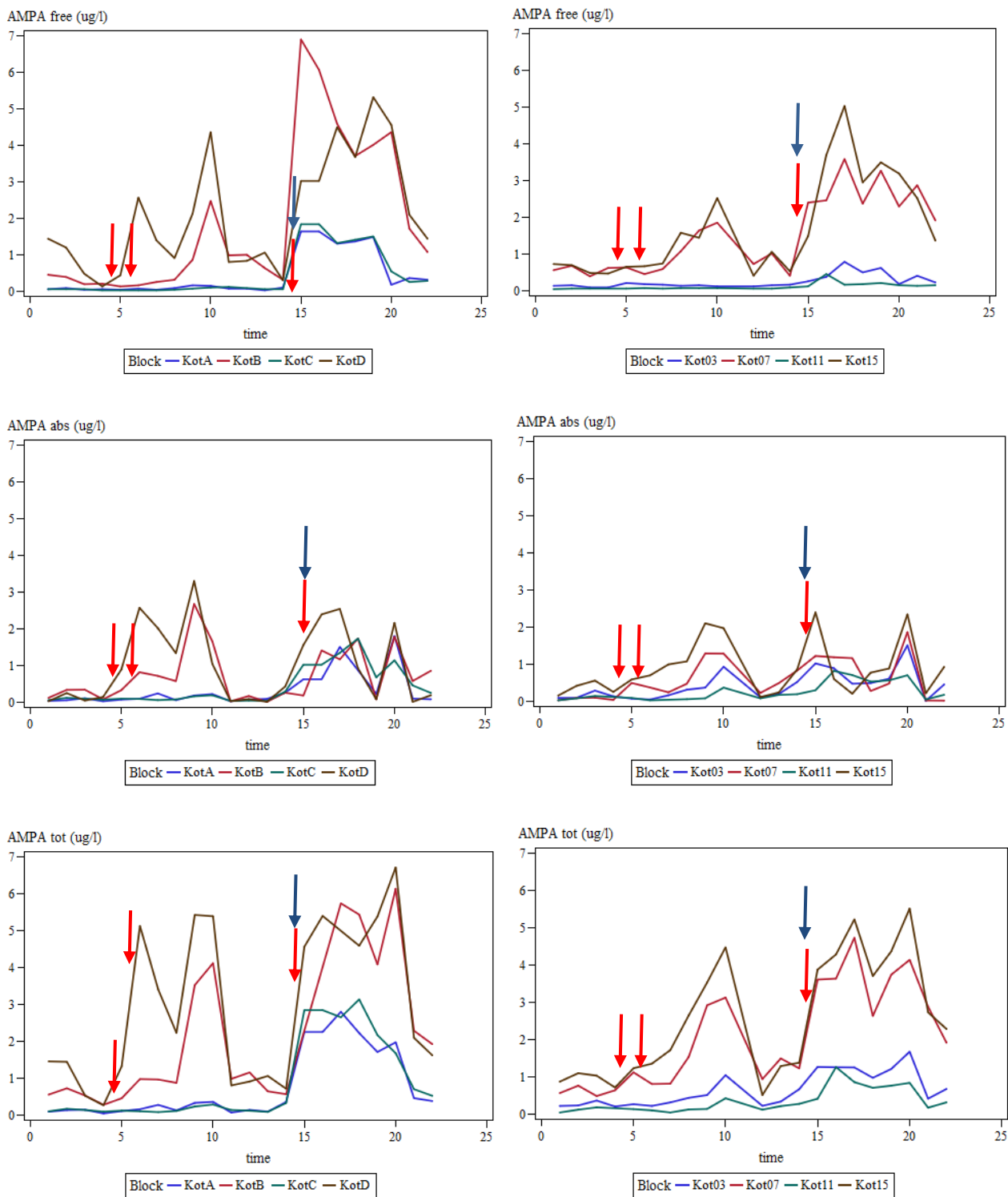
Osahanke II: Kulkeutuminen eroosioaineksen tai pinta- ja salaojavalunnan mukana

Tuloksia on esitelty mm. VIII:lla Maaperätieteiden päivillä Helsingissä 12.–13.1.2015, Maataloustieteen Päivillä Helsingissä 8.–9.1.2014, Pesticide fate in soil and water in the northern zone -workshopissa Åsissa, Norjassa 3.–4.9.2014, ja Maaseudun Tieteessä julkaistussa kirjoituksessa (15.12.2014). Tuloksia on hyödynnetty myös MACRO-mallin kalibroinnissa. Valumavesien glyfosaatti- ja AMPA-pitoisuuksista on tekeillä tieteellinen artikkeli.

Suurimmat yksittäiset liukoisen glyfosaatin (40 µg/l) ja AMPAn (6,9 µg/l) pitoisuudet Kotkanojan valumavesistä mitattiin ruiskutuksen jälkeen syksyllä 2012 (Kuvat 6–7). Suorakylvössä oli suuremmat pitoisuudet kuin kynnössä, mutta suorakylvölohkoilla oli viiden koivuoden aikana käytetty kaksinkertainen määrä glyfosaattia verrattuna kyntölohkoihin (Taulukko 1).



Kuva 6. Vedessä liukoisena (free) ja kiintoainekseen adsorbotuneen (abs) glyfosaatin pitoisuudet sekä glyfosaatin kokonaispitoisuudet (tot; $\mu\text{g/l}$) pintavalunnassa (vasen) ja salaojavalunnassa (oikea). Lohkot A ja C: kynnetyt syksyllä, muokattu ja kylvetty keväällä; lohkot B ja D: keväällä kylvetty sänkeen suorakylvökoneella. Ruudut 03 ja 11 kyntöruutuja sekä 07 ja 15 suorakylvöruutuja. Aika-akseli: kevät 2011 (1–4), syksy 2011 (5–10), kevät 2012 (11–14), syksy 2012 (15–20) ja kevät 2013 (21–22). Ruiskutusajankohdat: punainen nuoli suorakylvössä (10.5.2011, 26.9.2011 ja 25.9.2012) ja sininen kynnössä (25.9.2012).



Kuva 7. Vedessä liukoisena (free) olevan ja kiintoineeseen adsorboituneen (abs) AMPAn pitoisuudet sekä AMPAn kokonaispitoisuus (tot; $\mu\text{g/l}$) pintavalunnassa (vasen) ja salaajavalunnassa (oikea). Lohkot A ja C: kynnetty syksyllä, muokattu ja kylvetty keväällä; lohkot B ja D: keväällä kylvetty sänkeen suorakylvökoneella. Ruudut 03 ja 11 kyntöruutuja sekä 07 ja 15 suorakylvöruutuja. Aika-akseli: kevät 2011 (1–4), syksy 2011 (5–10), kevät 2012 (11–14), syksy 2012 (15–20) ja kevät 2013 (21–22). AMPAn pitoisuus on kerrottu 1,5226:lla vastaamaan alkuperäistä glyfosaattipitoisuutta, josta AMPA on muodostunut. Huom: y-akselin skaala on eri kuin glyfosaattikuviissa. Ruiskutusajankohdat: punainen nuoli suorakylvössä (10.5.2011, 26.9.2011 ja 25.9.2012) ja sininen kynnessä (25.9.2012).

Pintavalunnassa glyfosaatti- AMPA-pitoisuudet olivat suuremmat kuin salaojavedessä, mutta pintavalunnan osuus oli pienempi kuin salaojavalunnan. Valumavesissä kiintoainekseen sitoutuneen glyfosaatin (<13,7 µg/l) ja AMPAn (<3,3 µg/l) pitoisuudet olivat noin kymmenesosa vastaavista liukoisista pitoisuuksista. Syksyllä 2012 (2.–19.10 ja 8.–16.11.) suorakylvömaalta huuhtoutui glyfosaattia yli 14 g/ha ja kyntömaalta 7 g/ha. Syynä suureen huuhtoutumaan oli todennäköisesti vuosittain toistetut käsittelyt, syksyn 2012 myöhäinen ruiskutusajankohta, märkä maa sekä käsittelyn jälkeinen vesisade (265 mm ajanjaksolla 26.9.–31.12.2012).

Torjunta-aineiden kulkeutumisesta valumavesissä arvioitiin glyfosaatin osalta vuosina 2011 ja 2012 (Taulukko 6). Vaikka näytteitä ei otettu kattavasti koko vuoden ajan, vuosittainen glyfosaattikuorma saatiin laskettua jaksoittain mitatun valunnan ja glyfosaattipitoisuuden avulla. Jos glyfosaattia ei ollut määritetty, käytettiin aikaisemmin tai/ja myöhemmin otettujen näytteiden pitoisuuksien keskiarvoja. Vuonna 2011 valunta sekä glyfosaattikuorma (kyntö 0,8 g/ha ja suorakylvö 8,5 g/ha) olivat pienempiä kuin vuonna 2012 (kyntö 12 g/ha ja suorakylvö 29 g/ha). Kuormitus oli suorakylvössä suurempi kuin kynnetyllä maalla. Vaikka glyfosaattipitoisuudet salaojavalunnassa olivat pienemmät kuin pintavalunnassa, lisäsi salaojavalunnan suuri osuus glyfosaatin huuhtoutumista salaojavalunnassa. Vuosina 2011–2012 pintavalunnan osuus kokonaisvalunnasta oli 20–25 %. AMPAn kulkeutuminen valumaveden mukana oli huomattavasti vähäisempää kuin glyfosaatin. Simulointitulosten mukaan pinta- ja salaojavalunnan mukana vesistöön päätyi 0,4–0,7 % ruiskutuksiin käytetystä glyfosaatista (Senilä 2015).

Taulukko 6. Vuosittainen glyfosaattikuorma (liukoinen + kiintoainekseen sitoutunut; g/ha) pinta- ja salaojavalunnassa vuosina 2011 ja 2012. (Mitattu koko vuoden valunta, mm)

Vuosi	Pintavalunta				Salaojavalunta			
	Kyntö		Suorakylvö		Kyntö		Suorakylvö	
	Lohko A	Lohko C	Lohko B	Lohko D	Ruutu A3	Ruutu C11	Ruutu B7	Ruutu D 15
2011	0,16 (58)	0,07 (39)	1,77 (60)	3,66 (82)	0,82 (290)	0,38 (330)	4,54 (285)	6,95 (330)
2012	6,82 (74)	5,17 (50)	14,9 (134)	12,3 (133)	7,24 (234)	5,15 (290)	13,0 (140)	17,0 (190)

Kotkanojan huuhtoutumiskentäkokeessa glyfosaattia kulkeutui veden mukana enemmän kuin esimerkiksi samantyyppisessä ruotsalaisessa tutkimuksessa (Ulen ym. 2013). Ruotsalaisessa kokeessa glyfosaattia päätyi koealueelta 0,12–0,23 % käyttömääristä ja noin puolet tästä tuli kiintoaineen sitoutuneena. Suurta eroa selittää se, että ruotsalaisten kokeessa ei käsittelyjen jälkeen sattunut suuria sateita. Suurin havaittu glyfosaattipitoisuus oli 9,7 µg/l, kun Kotkanojalla havaittiin yli kolminkertaisia pitoisuuksia syksyllä 2012. Ruotsalaisessa kokeessaan kynnettyjen ruutujen glyfosaattipäästö oli alle puolet kevennetysti muokattujen ruutujen päästöstä, vaikka käsittelymäärät olivat samat. Kaikkein pienimmät päästöt tulivat ”structure liming”-käsittelyllä.

Ulen, B., Larsbo M., Kreuger J., Svanbäck, A. 2013. Spatial variation in herbicide leaching from a marine clay soil via subsurface drains. Pest management science. doi: 10.1002/ps.3574.

Osahanke III: Glyfosaatin huuhtoutuminen kasvijätteestä

Puintijätteestä otettiin olkinäyte ennen ja jälkeen ruiskutuksen laboratoriossa järjestettyyn huuhtoutumiskokeeseen. Syksyllä 2011 (4 vrk ruiskutuksesta) puintijätteestä huuhtoutui glyfosaattia 44 µg/ha ja AMPAa glyfosaatiksi muutettuna 1,2 mg/ha. Ennen ruiskutusta vastaavat huuhtoumat olivat glyfosaatille 0,017 µg/ha ja AMPAlle 0,042 mg/ha.

Syksyllä 2012 muutaman tunti sen jälkeen, kun glyfosaatti oli ruiskutettu olkeen, glyfosaattia huuhtoutui pintavaluntaan 867 mg/ha ja AMPAa glyfosaatiksi muutettuna 17 mg/ha.

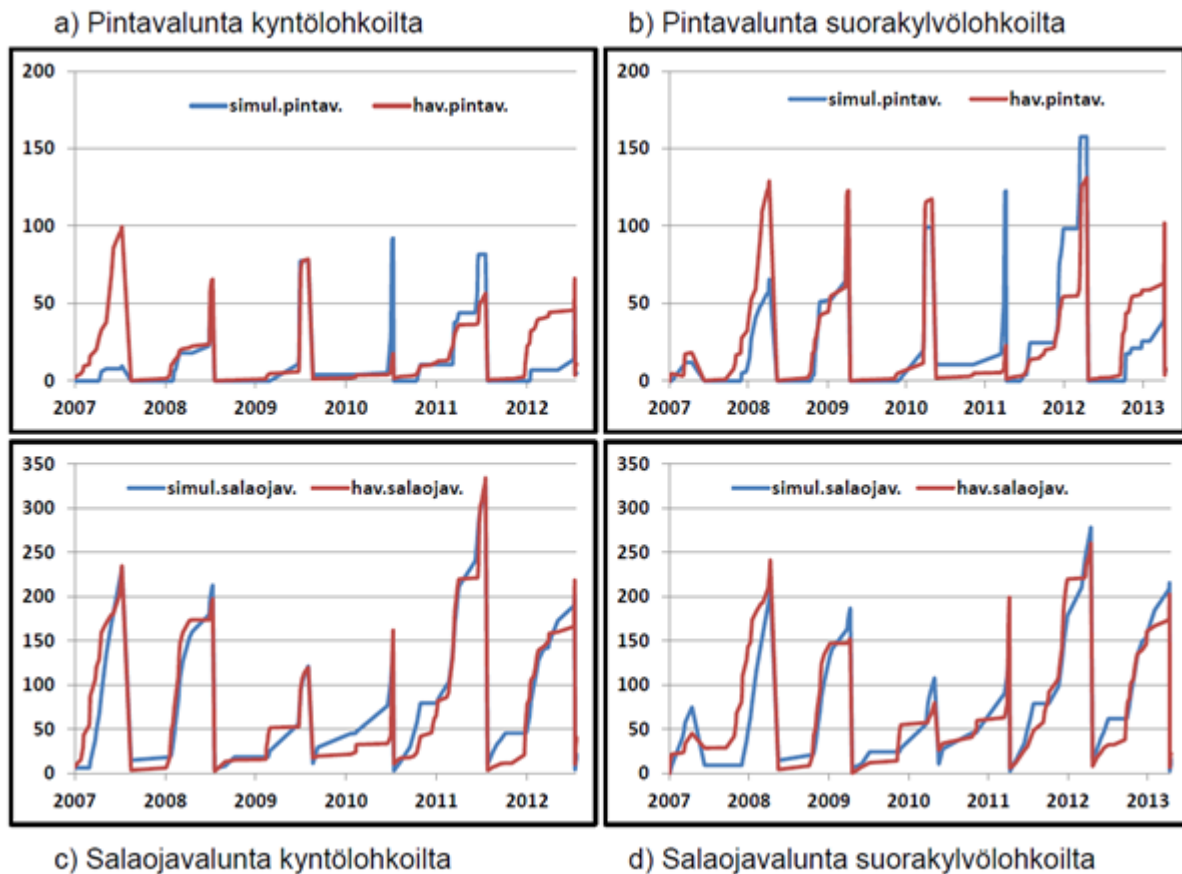
Osahanke IV: Simulointimallien avulla arvioitu glyfosaatin huuhtoutuminen

Mallin testaamisesta on esitetty posterit (Senilä ym. 2015) Maaperätieteen päivillä 12.–13.1.2015 ja Kasvinsuojelupäivillä Jokioisilla 20.1.2015 sekä pidetty esitelmiä Luken järjestemässä Vuoden 2015 Mallinussseminaarissa (Senilä 2015) ja Maaperätieteiden päivillä 12.–13.1.2015 (Uusi-Kämpä ja Siimes 2015). Mallin testauksesta tehtiin pro gradu -työ Itä-Suomen yliopistoon (Senilä 2015).

Glyfosaattisimulointien tulokset

Kynnettyjen ja suorakylvettyjenlohkojen mallinnuksessa oli käytettävä erilaisia maaperäparametrejä. Malli toimi paremmin savimaan salaojavaluntojen ennustamisessa, johon se on alunperin kehitettykin, kuin pintavalunnan ennustamisessa. Kynnetyllä savimaalla valunnasta valtaosa tuli salaojien kautta ja mallinnusten mukaan pääasiallinen reitti ojiin kulki makrohuokosten kautta, jolla mallissa kuvataan ohivirtausreittejä. Mallin sisäisillä pedontransfer-yhtälöillä saatiin kuvattua kynnettyjen lohkojen valuntoja melko hyvin (Nash-Sutcliffe hyvyysluku 2007–2013 salaojavalunnalle 0,72), kalibroimalla valittuja parametrejä tulos parani kuitenkin edelleen (Nash-Sutcliffe hyvyysluku 0,89). Suorakylvölohkojen mallinnuksessa pintamaan makrohuokosten vedenjohtavuutta ja tilavuutta pienentämällä saatiin pintavalunnan osuutta kasvatetuksi niin, että se vastasi suorakylvölohkoilta havaittua valuntaa.

Glyfosaatin käyttäytymisen simulointi oli vaikeampaa kuin veden. Glyfosaatin käyttäytymisen kuvaamisessa käytettiin Senilän gradusimulointien jälkeen valmistunutta aineistoa sekä tietämystä glyfosaatin sitoutumisesta ja hajoamisesta. Tätä on tarkemmin selostettu kuormitussimulointien yhteydessä. Skenaarioissa käytettyjä oletuksia testattiin myös simuloimalla Kotkanojan huuhtoutumiskoetta (Kuva 8).

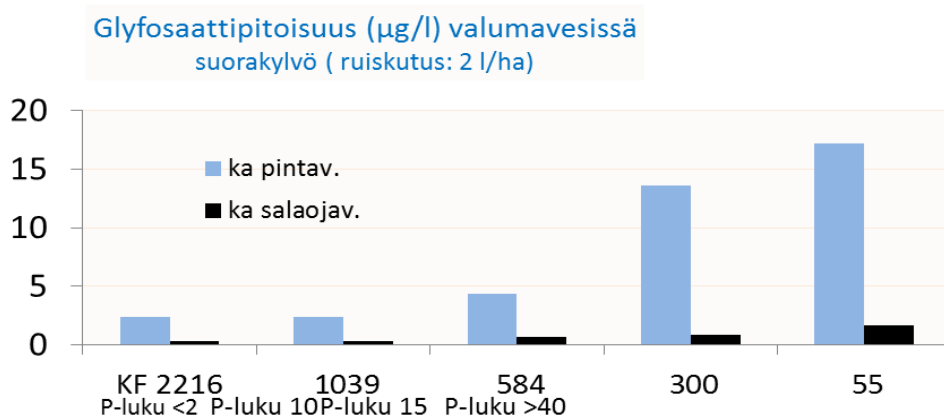


Kuva 8. Simuloidut vuotuiset kumulatiiviset valunnat ja lohkoilta mitattujen arvojen keskiarvot (Senilä 2015)

Simuloitu valumavesien glyfosaattipitoisuus vaihteli ajan suhteen suuresti. Simulointien vertailua helpottamaan laskettiin valumavesien glyfosaattipitoisuuksien keskiarvot kullekin simuloinnille, vaikka keskiarvoistaminen toisaalta hävittää osan tiedosta. Suurimmat pitoisuudet olivat 5–50 kertaa suurempia kuin keskiarvopitoisuudet. Keskiarvoja voitiin verrata paitsi muihin simulointeihin myös glyfosaatille ehdotettuun pintaveden vuosikeskiarvon ympäristölaatunormiin (AA-EQS 100 µg/l). Kaikissa simuloinneissa pitoisuudet pintavalunnassa olivat suurempia kuin salaojavalunnassa. Tosin kyntöskenaarioissa kokonaispäästöt olivat samaa suuruusluokkaa pintavalunnan ja salaojavalunnan kautta, mutta koska salaojien kautta kulki moninkertainen vesimäärä, jäivät pitoisuudet alhaisiksi.

Maan fosforitason vaikutus päästöihin

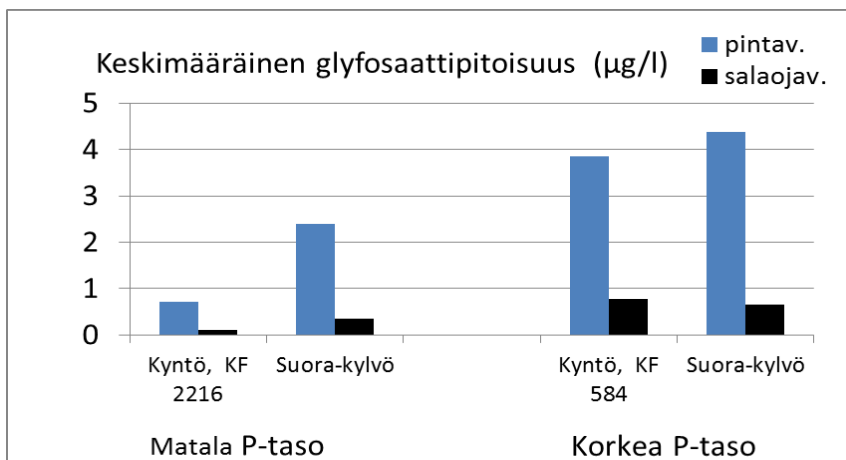
Maan fosforitaso vaikutti sitoutumiskertoimeen ja sitä kautta simuloituun glyfosaattipäästöön ratkaisevasti (Kuva 9).



Kuva 9. Glyfosaattipitoisuuden keskiarvo valumavesissä suorakylvösimuloinneissa (melko suuri käyttömäärä) erilaisilla maan viljavuusfosforiarvoilla (P-luku).

Suorakylvön ja kyntäen viljelyn ero

Samalla pellolla (sama P-luku) viljellessä glyfosaattikuormitus oli simulointien mukaan suurempaa suorakylvössä kuin kyntäen viljeltäessä. Kun vertaili erilaisia maita ja viljelymenetelmiä, fosforitila vaikutti kuitenkin kuormitukseen enemmän kuin viljelymenetelmä (Kuva 10). Tarkastellut erot liittyivät toisaalta pintavalunnan lisääntymiseen suorakylvössä ja toisaalta käyttömäärien eroihin. Fosforin kertymistä muokkaamattoman maan pintakerrokseen ei näissä simuloinneissa huomioitu eikä siten sitoutumisen vähenemistä pintakerroksessa. Jos sen ottaisi huomioon, pintakuormitus kasvaisi edelleen suorakylvössä.



Kuva 10. Glyfosaattipitoisuuden keskiarvot valumavesissä suorakylvö- ja kyntösimuloinneissa matalan ja korkean fosforitilan mailla. Tässä oletuksena on suorakylvöruuduille vuosittainen kevät käsittely ja kyntöpelloilla taas joka kolmas vuosi tehty syyskäsittely.

Käyttömäärien vaikutus

Mitä vähemmän glyfosaattia käytettiin, sitä pienemmät päästöt olivat, jos ruiskutuspäivät olivat samat.

Testisimuloinneissa ei havaittu epälineaarisuutta, joka teoriassa syntyy siitä, että suhteellinen sitoutuminen vähenee, kun pitoisuus kasvaa (Freundlichin eksponenttitermi <1).

Levitysajankohdalla on suuri vaikutus päästöihin. Keväällä annetun käsittelyn jälkeen sateiden riski on vähäisempi ja kesän aikana glyfosaatti ehtii hajota. Kevät ruiskutuksen jälkeen levitetystä aineesta huuhtoutuu pienempi osuus kuin syysruiskutuksen jälkeen. Toisaalta vuosittainen käyttö johtaa nopeasti suurempiin kokonaiskäyttömääriin.

Mallinnusosion yhteenveto

Käyttämällä erillisiä hajoamiskertoimia sitoutuneelle ja liuoksessa olevalle glyfosaatille, saatiin liitettyä hajoaminen ja sitoutuminen toisiinsa. Uusitalo ym. osoittivat tässä hankkeessa, että sitoutumiskerroin voitiin laskea maan fosforitilasta. Näin voitiin laskea maaperän vaikutuksia glyfosaatin sitoutumiseen ja hajoamiseen.

Suorakylvössä pintamaa tiivistyi, josta seurasi veden varastointikyvyn ja vedenjohtavuuden heikkeneminen maassa. Tämä havaittiin sekä Toholammin että Kotkanojan huuhtoutumiskentillä. Kun pintavalunnan määrä kasvoi, myös pintavalunnan mukana tuleva glyfosaattikuormitus kasvoi. Salaojavesien glyfosaattipitoisuudet olivat sekä simuloinneissa että huuhtoutumiskenttäkokeissa paljon pienempiä kuin pintavalunnan.

Samaan aikaan levitetyillä aineilla käyttömäärän kasvu lisäsi lähes lineaarisesti päästöjä testatulla alueella, vaikka teoriassa Freundlichin sorptioisotermin eksponenttitermi (0,6–0,75) aiheuttaa epälineaarisuutta. Teoriassa ruiskutusmäärän laskun pitäisi vähentää päästöjä hiukan enemmän kuin samassa suhteessa.

Levitysajankohta on kuitenkin merkittävä tekijä. Kevätlevityksen jälkeen päästöt olivat pienempiä kuin syyslevityksen jälkeen. Tyypillisten käsittelyaikojen ja -määrien selvittäminen oli hankalaa. Oletus, että suorakylvöpellot käsitellään tyypillisesti keväisin, ei kaikkien viljelijöiden mukaan ollut oikea.

Testatuissa skenaarioissa suorakylvöstä syntyi suuremmat glyfosaattipäästöt kuin kyntäen viljeltäessä. Tämä johtui sekä kasvaneesta pintavalunnasta että useammista käsittelyistä. Ero oli kuitenkin huomattavasti pienempi kuin maan fosforitasosta johtuvat erot. Korkean fosforiluokan mailla glyfosaattipäästöt olivat suurempia kuin fosforitilaltaan heikossa tilassa olevat.

Simulointitulosten epävarmuutta ja luotettavuutta ei voi skenaariosimuloinneissa tarkasti arvioida. Huuhtoutumiskenttäkokeiden simulointi onnistui kuitenkin kohtuullisesti. Pääolettamusta, kuinka fosforitaso vaikuttaa kuormitukseen ei kuitenkaan ole voitu testata huuhtoutumiskenttäaineiston avulla, sillä sekä Kotkanojan että Toholammin huuhtoutumiskentillä on alhainen P-luku.

Tuloksista on tarkoitus kirjoittaa tieteellinen artikkeli.

Viitteet

Autio S, Siimes K, Laitinen P, Rämö S, Oinonen S ja Eronen L. 2004. Adsorption of sugar beet herbicides to Finnish soils. Chemosphere 55:215-226.

Boggaard O. 2011. Does phosphate affect soil sorption and degradation of glyphosate? - A review. Trends in Soil Science and Plant Nutrition 2:16–27.

Hanke, I. & Singer, H. 2007. Residue determination of glyphosate and aminomethyl-phosphonic acid in surface and groundwater by SPE-LC-MS/MS. Re, A.A. et al. (eds.). In: 13th Symposium Pesticide Chemistry. Italy: p. 856-863.

Ibañez, M., Pozo, Ó.J., Sancho, J.V., López, F.J. & Hernández, F. 2005 Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid

chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1081: 145-155

Jarvis N, Jansson P-E, Dik P.E. ja Messing I. 1991. Modelling water and solute transport in macroporous soil. I. Model description and sensitivity analysis. European Journal of Soil Science 42: 59-70.

Jarvis N ja Larsbo M. 2012. MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description. Emergo 2003:6. Report ISSN 1651-7210.

Laitinen P, Siimes K, Rämö S, Jauhiainen L, Oinonen S, Eronen L ja Hartikainen H. 2008. Soil phosphorus status in environmental risks assessment for glyphosate and glufosinate-ammonium. Journal of Environmental Quality 37:830-838.

Senilä K. 2015. Mallin testaus: glyfosaatin kulkeutuminen savimaalta vesistöön. Itä-Suomen yliopisto, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta, Biologian laitos.

Siimes K, Koivusalo H, Turtola E ja Lemola R. (käsikirjoitus) Application of MACRO 5.2 to simulate field-scale herbicide export under wintry climate.

Siimes K ja 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.

Uusi-Kämpä J, Rämö S, Senilä K, Uusitalo R, Lemola R, Turtola E ja Siimes K. 2014. Muokkaustapa voi vaikuttaa glyfosaatin kulkeutumiseen. Maaseudun tiede 4/2014:9.

3.3 Johtopäätöksiä

- a) Laboratoriokokeessa käytetyillä liukoisen glyfosaatin tai AMPA:n pitoisuuksilla (500 µg/l asti) valtaosa maahan lisätyistä kemikaaleista sitoutui maahan. Sitoutuminen näytti tapahtuvan ensimmäisen vuorokauden aikana kemikaalien lisäyksestä ja tämän jälkeen muutoksia ei enää tapahtunut kolmen viikon aikana niiden lisäyksestä.
- b) Maan fosforipitoisuuden kasvu vähensi systemaattisesti glyfosaatin ja AMPAn sitoutumista maahan ja suurempi osa kemikaaleista pysyi liukoisessa muodossa. Tämä voi lisätä riskiä niiden kulkeutumisesta valumavesien mukana.
- c) Myös orgaaninen aines saattaa vähentää glyfosaatin ja AMPAn pidättymistä maahan, koska orgaaninen aines pidättyy metallioksidien pinnoille ja pienentää muiden niille pidättyvien aineiden käytettävissä olevaa pidätyspintaa.
- d) Glyfosaatin nopea pidättyminen maahan voi hidastaa sen hajoamista ja glyfosaattia saattaa säilyä maassa hitaasti hajoavana kemikaalijäämänä. Käyttämällä sitoutuneelle glyfosaatille pienempää hajoamiskerrointa (hitaampi hajoaminen) kuin maavedessä olevalle, mallinnettu glyfosaatin pitoisuus vastasi paremmin havaittua.
- e) Glyfosaatti näyttäisi pidättyvän maahan hieman hanakammin kuin AMPA, erityisesti jos maassa on runsaasti metallioksiedeja, joihin ei ole pidättynyt fosforia.
- f) Tämän työn tulokset mahdollistavat maan viljavuustutkimusten tulosten hyödyntämisen mallin lähtötietojen valinnassa, koska Freundlichin yhtälön mukaiset kertoimet ovat vakion Kf osalta läheisessä yhteydessä maan helppoliukoisen fosforin pitoisuuteen.
- g) Suorakylvössä pintamaan korkea fosforipitoisuus voi lisätä riskiä glyfosaatin ja AMPAn kulkeutumiselle pintavalunnassa. Korkean fosforipitoisuuden lisäksi maan pinnalla oleva suuri orgaanisen aineksen määrä suorakylvössä saattoi vähentää glyfosaatin ja AMPAn pidättymistä maahan.
- h) Glyfosaatin häviäminen Kotkanojan savimaassa oli lähinnä hajoamista. Häviämiskerroin mahtui kirjallisuudessa esitettyyn haarukkaan ja vastasi pohjoismaisissa kokeissa havaittuja arvoja. Suuresta sitoutumisesta ja tavanomaisesta hajoamisesta huolimatta glyfosaattia huuhtoutui kirjallisuuteen verrattuna korkeina pitoisuuksina syksyllä 2012. Tämä havainnollistaa ruiskutusajankohdan merkitystä suhteessa tuleviin sateisiin.

Glyfosaatti (kuten myös sen hajoamistuote AMPA) sitoutuu maassa metallioksidien pinnoille, esimerkiksi alumiini- ja rautaoksidiin. Nämä oksidit ovat myös fosforin tärkeimpiä pidätyspaikkoja happamammissa maissa, minkä lisäksi metallioksidit pidättävät myös orgaanisia molekyyliä. Oksidien pidätyspintojen määrä maassa on rajallinen, minkä vuoksi niille pyrkivät molekyylit kilpailevat toistensa kanssa pidätyspinnasta. Fosfori on, erityisesti happamassa ympäristössä, spesifisen pidätysmekanisminsa vuoksi vahvoilla tässä kilpailussa ja oksidipinnalle pidättyttyään se ei ole helposti syrjäytettävissä sieltä heikomman kilpailijan toimesta.

Glyfosaatin huuhtoumariski kasvaa sitä suuremmaksi mitä suurempi osa sitä pidättävien yhdisteiden pinnoista on jo varattu. Riski kasvaa siten maan fosforitilan (P-luvun) ja orgaanisen aineksen määrän kasvaessa. Suorakylvössä molemmat mainitut glyfosaatin kanssa pidätyspaikoista kilpailevat yhdisteet rikastuvat maan pintakerrokseen, koska muokkaus ei niitä sekoita suurempaan maatilavuuteen (koko kyntökerrokseen). Fosforin rikastumista suorakylvetyyn maan (kuten myös muiden muokkaamattomien maiden) pintaan tapahtuu juurten pumpatessa fosforia kasvien maanpäällisiin osiin, joista ainakin osa jää korjaamattomana maan pinnalle hajoamaan. Kasviaineksen hajotessa vapautuva fosfori pidättyy maan

pintaan metallioksidien pinnoille. Orgaanisen aineksen kertymistä tapahtuu samasta syystä, joskin sen alkuperä on ilmakehä.

Vesistöön päädyttyään glyfosaatti on haitallista erityisesti leville ja vesikasveille. Se voi myös sitoutua vedessä olevaan kiintoainekseen, jolloin sen fytotoksisuus vähenee. Eräiden glyfosaattivalmisteiden lisäaineiden on havaittu lisäävän glyfosaatin myrkyllisyyttä sammakkoeläimille. Havaitut glyfosaattipitoisuudet olivat kuitenkin alhaisia verrattuna niihin pitoisuuksiin, joissa näitä vaikutuksia on havaittu. Vesieliöiden myrkyllisyystesteihin ja turvakertoimiin perustuen glyfosaatille on ehdotettu pintavesille vuosikeskiarvon ympäristölaatu normiksi 100 µg/l (perustuu korkeimpaan NOEC- eli ei-vaikutusta-pitoisuuteen ja turvakertoimeen) ja hetkellisen pitoisuuden ympäristölaatu normiksi 400 µg/l (Kontiokari ja Mattsoff 2011). Arvio ei kuitenkaan huomioi esimerkiksi WHO:n vastikään toteamaa glyfosaatin aiheuttamaa syöpävaaraa. Glyfosaatti hajoaa vedessä melko nopeasti (DT50 1–4 vrk PPDB) AMPAksi.

3.4 Toteutusvaiheen arviointi

Hankkeessa saatiin ensiarvoisen tarpeellista tietoa glyfosaatin hajoamisesta, sitoutumisesta maahan ja kulkeutumisesta veden mukana savimaalla. Lisäksi saatiin tietoa glyfosaatin käyttötarpeesta suorakylvössä, joka on yleistynyt viljelytapa Etelä-Suomen pelloilla. Glyfosaatin ja AMPAn pitoisuudet valumavesissä ja huuhtoutuneet määrät olivat pieniä, kun valunta pysyi kohtuullisella tasolla. Ongelmia syntyi, kun ruiskutus tehtiin syys–lokakuun vaihteessa ja sen jälkeen satoi runsaasti. Tällöin pitoisuudet valumavedessä saattoivat kasvaa moninkertaisiksi. Kokeen kannalta myöhäinen ruiskutusajankohta yhdessä runsaiden sateiden kanssa oli sattuma, jossa saatiin tietoa jäämistä epäsuotuisissa olosuhteissa. Normaalioloissa tällaisia tuloksia ei olisi saatu. Huuhtoutumiskentällä tutkimuksen täytyy olla tarpeeksi pitkäkestoista, jotta saadaan tietoa huuhtoutumista erilaisissa sääoloissa.

Hankkeen kustannusarvio ja aikataulu ylittyivät. Hankkeen alkaessa jouduttiin kehittämään uudelleen glyfosaatin ja AMPAn analysointimenetelmät MTT:ssä: Pirkko Laitisen tutkimuksissa käytetty laitekanta, joka perustui nestekromatografiaan (LC) ja fluoresenssitekniikkaan (FLD), oli poistettu käytöstä kalliin ylläpidon vuoksi. Lisäksi tiedettiin, että maanäytteiden osalta vanha uuttomenetelmä oli liian monivaiheinen, menetelmän takaisinsaanto oli huono, ja heikkeni, mitä syvemmästä maakerroksesta oli kyse. Luotettavimman tuloksen torjunta-aineiden analytiikassa saadaan massaspektrometriaan (MS) perustuvalla tekniikalla. Siinä kukin yhdiste tunnistetaan sille ominaisen massahajoamisen perusteella, kun yhdiste saatetaan ioniseen muotoon esim. sähkösumua käyttäen. Menetelmäkehitystyö osoittautui hankalammaksi kuin oletettiin. Hankkeen alussa MTT:llä oli käytettävissä LC-MS ioniloukku -laite ja menetelmäkehitys aloitettiin hankkeen helpoimmasta näytematriisista, puintijätteestä. Syksyn 2011 puintijäteutteita analysoinnissa käytettiin MS-SIM -tekniikkaa, mutta uutteita oli konsentroitava kvantitatiivisten tulosten aikaansaamiseksi. Kesällä 2012 saatiin hankintalupa uuteen LC-MS -instrumenttiin: U(H)PLC-MS kolmoiskvardupoli -massaspektrometriin, jonka MRM-tekniikalla voitiin analysoida glyfosaatin ja AMPAn pitoisuudet vesi- ja maanäytteistä ilman työläitä ja menetelmän takaisinsaantoa heikentäviä puhdistusvaiheita. Uudella menetelmällä saatiin myös analysoitua pienempiä pitoisuuksia kuin aikaisemmin: nyt alhaisimmat kvantitoidut pitoisuudet olivat 0,5 ng/ml, kun ne olivat aikaisemmin n. 0,5 µg/ml -luokkaa. Samalla kehitettiin menetelmä, jolla voitiin analysoida vesinäytteistä liukoinen glyfosaatti ja AMPA sekä kiintoainekseen sitoutunut glyfosaatti ja AMPA. Maailmalla vesistä yleensä on analysoitu vain liukoiset pitoisuudet. Nyt saatiin tietoa myös kiintoaineksen mukana kulkeutuvista glyfosaatti- ja AMPA määristä..

Hankkeessa oli erittäin antoisaa työskentely opiskelijoiden kanssa, sillä heillä oli tietoa ja taitoja tutkimuksessa käytetyistä menetelmistä. Glyfosaatin ja AMPAn analysointimenetelmää kehitettiin yhdessä kemian opiskelijan Juho Välimäen kanssa. Hän teki hankkeen ulkopuolella pro gradu -työn glyfosaatti- ja AMPA-jäämien analysoinnista Turun yliopistoon (kirjoitustyö on vielä kesken). Turun yliopistossa oli päädytty analysoimaan glyfosaatti- ja sen hajoamistuotteet (AMPA ja muut) sellaisenaan ilman mitään

johdannaisen muodostusta. Juholta saadun tiedon mukaan AMPA on glyfosaatin pääasiallinen hajoamistuote, joten oli perusteltua pitäytyä Sari Rämön hyväksi havaitsemissa glyfosaatin ja AMPAn FMOC-johdannaisissa, joita käytettiin jo glyfosaatin ja AMPAn adsorptiomäärityksissä Pirkko Laitisen tutkimuksissa (Autio ym. 2004). Kemian opiskelija Siiri Pietilä Tampereen teknillisestä yliopistosta osallistui maanäytteiden glyfosaatti- ja AMPA-analyysiin, erityisesti menetelmän validointiin erilaisia matriisikalibraatioita valmistamalla ja mittaamalla. Hän suoritti myös Miriam Kellockin isotermikokeisiin liittyneet mittaukset. Mallinnuksesta Katri Senilä teki pro gradu -työn Itä-Suomen yliopistoon. Hän käytti MACRO-mallia kuvaamaan glyfosaatin kulkeutumista savimaalta. Helsingin yliopiston opiskelija Ekatarina Petruneva laski maanäytteiden glyfosaatti- ja AMPA-pitoisuuksien aikasarjojen avulla glyfosaatin hajoamisnopeutta ja sitoutumiskertoimen savimaalla.

Analyysien viivästyessä menetelmäkehityksessä vastaan tulleiden haasteiden takia, tuli huoli analysoitavien yhdisteiden säilymisestä pakastetuissa näytteissä. Koska hankkeessa oli käytössä sisäisen standardin menetelmä sekä glyfosaatille ja AMPAlle (13C, 15N -analogit) ja yhdisteille valmistettiin usean pisteen matriisikalibraatio, maanäytteiden takaisinsaanto oli käytännössä 100 %. Glyfosaatti- ja AMPA-vapaa maanäyte kalibrointia varten saatiin Juho Välimäen kotitalta, kokemäkiseltä luonnonhoitopellolta. Kalibraation luotettavuus Kotkanojan savimaalle varmistettiin matriisikalibraatiolla Kotkanojan syvimpään maakerrokseen, josta ei havaittu glyfosaatin ja AMPAn jäämiä. Helmi-maaliskuussa päätettiin lisäksi analysoida Pirkko Laitisen tutkimuksen savi- ja hietamaiden taustamaanäytteet (0–10 cm), joita oli käytetty 2004 SYKEN tilaamiin takaisinsaantojen varmistusanalyysiin. Lisäksi analysoitiin heinä- ja elokuulta 2001 savi- ja hietamailta otetut pintamaanäytteet. Nyt taustamaista kvantitoidut glyfosaatti- ja AMPA-pitoisuuksia olivat yhtenevät vuoden 2004 tulosten kanssa, jolloin takaisinsaanto oli alle 50 %. Vuoden 2001 pintamaista mitatut pitoisuudet olivat nyt noin viisinkertaiset vuonna 2001 mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna. Johtopäätöksenä voidaan todeta, että glyfosaatin ja AMPAn pitoisuudet säilyvät maanäytteessä, kun se säilytetään pakastettuna. Miksi sitten vuonna 2001 todellisten pintamaanäytteiden takaisinsaanto oli heikompi kuin taustamaihien tehdyistä standardilisäyksistä vuonna 2004 Pirkon tutkimusten aikaan menetelmä oli monivaiheinen uutto- ja puhdistusvaiheen osalta eikä lasiastioiden käyttöä voitu kokonaan välttää (glyfosaatti ja AMPA sitoutuvat lasipintoihin), jolloin takaisinsaantoon voi tulla hävikkiä. Myös uuttoliuksena käytetty kaliumhydroksidisidiliuos oli uutto-ominaisuudeltaan heikompi kuin Glyfos-hankkeessa käytetty, eikä se ehkä kyennyt uuttamaan maanäytteeseen voimakkaasti sitoutunutta glyfosaattia ja AMPAa. Siiri Pietilän valmistamissa matriisikalibraatioissa uutto suoritettiin heti standardilisäyksen jälkeen, sekä 10 vrk:n kylmiö- että 10 vrk:n pakastinsäilytyksen jälkeen. Näiden mittausten vasteet olivat hyvin yhtenevät ja kaikkia olisi voinut käyttää varsinaisten näytteiden kvantitoimiseen.

3.5 Julkaisut

Suomenkieliset julkaisut

1. **Rämö, S., Uusi-Kämpä, J.** 2014. Glyfosaatin ja AMPAn jäämäanalyysit pellon valumavesistä ja kiintoaineksesta. In: Kuisma, R., Schulman, N., Kymäläinen, H.-R., Alakukku, L. (toim.). Maataloustieteen Päivät 2014, 8.–9.1.2014 Viikki, Helsinki : esitelmät- ja posteritivistelmät. Suomen maataloustieteellisen seuran tiedote 31: p. 116.
2. **Uusi-Kämpä, J., Rämö, S., Senilä, K., Uusitalo, R., Lemola, R., Turtola, E. Siimes, K.** 2014. Muokkaustapa voi vaikuttaa glyfosaatin kulkeutumiseen. *Maaseudun Tiede* 71 (4):9.
3. **Senilä, K., Siimes, K., Uusitalo, R.** 2015. Mallin testaus: Glyfosaatin kulkeutuminen savimaalta vesistöön. Model testing: Leaching of glyphosate from cultivated clay soil to surface water. In: Leppälampi-Kujansuu, J., Pennanen, T., Rankinen, K., Salo, T., Soinne, H., Hänninen, P. (toim.). *Maaperä – maapallon elävä iho, VIII Maaperätieteiden päivien abstraktit*. Suomen maaperätieteiden seura, Helsingin yliopisto. *Pro Terra* 67: 06–97.
4. **Siimes, K., Senilä, K., Uusi-Kämpä, J., Lemola, R.** 2015. Glyfosaatin simuloitu huuhtoutuminen suorakylvetyiltä ja kynnytyiltä pelloilta. Simulated losses of glyphosate from direct drilled and autumn ploughed field plots. In: Leppälampi-Kujansuu, J., Pennanen, T., Rankinen, K., Salo, T., Soinne, H., Hänninen, P. (toim.). *Maaperä – maapallon elävä iho, VIII Maaperätieteiden päivien abstraktit*. Suomen maaperätieteiden seura, Helsingin yliopisto. *Pro Terra* 67: 29–30.

- 5. Uusi-Kämpä, J., Rämö, S., Uusitalo, R., Petruneva, E., Lemola, R., Turtola, E.** 2015. Glyfosaatin kulkeutuminen muokatulla ja muokkamattomalla savimaalla. Transport of glyphosate on directly and conventionally drilled clay soils. In: Leppälampi-Kujansuu, J., Pennanen, T., Rankinen, K., Salo, T., Soenne, H., Hänninen, P. (toim.). Maaperä – maapallon elävä iho, VIII Maaperätieteiden päivien abstraktit. Suomen maaperätieteiden seura, Helsingin yliopisto. Pro Terra 67: 27–28.

Pro Gradu -työt

- 6. Petruneva, E.** 2015. Comparison of glyphosate transport in clay soil on no-tilled and autumn ploughed plots. Master's thesis. University of Helsinki, Department of Agricultural Sciences, Environmental Engineering in Agriculture.
- 7. Senilä, K.** 2015. Mallin testaus: glyfosaatin kulkeutuminen savimaalta vesistöön. Itä-Suomen yliopisto, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta, Biologian laitos.

Muut julkaisut

- 8. Petruneva, E., Rämö, S., Lemola, R., Kaseva, J., Siimes K., Uusi-Kämpä, J.** 2015. Glyphosate Transport in Clay Soil on Conventional and Direct Drilling Plots. Baltic Sea Day' 15. Saint Petersburg.
- 9. Uusi-Kämpä, J., Uusitalo, R.** 2014. Maa-analyysit ja isotermit: Glyfosaatin ja sen hajoamistuote AMPA:n sitoutuminen savimaahan. Hanke: Glyfosaatin käytön aiheuttamat ympäristöriskit: aineen kulkureitit savimaalla ja päätyminen vesistöön. Raportti Marjatta ja Eino Kollin säätiö.

Suulliset esitykset ja posterit

- 10. Rämö, S.** 2014. Glyfosaatin ja AMPAn jäämäanalyysit pellon valumavesistä ja kiintoaineksesta. Maataloustieteen Päivät 2014, Viikki, Helsinki. (Esitelmä)
- 11. Senilä, K.** 2014. Mallinnus: Glyfosaatin kulkeutuminen savimaalta vesistöön. KTJ-seminaari. MTT, Jokioinen 19.11.2014. (Esitelmä)
- 12. Senilä, K.** 2015. MACRO-huuhtoutumismallin kyky kuvata glyfosaatin kulkeutumista suomalaiselta savimaalta vesistöön. Vuoden 2015 mallinussseminaari, Teema Biotalous ja Vesi. Luonnonvarakeskus, Vantaa 1.4.2015 (Esitelmä)
- 13. Siimes, K.** 2015. MACRO-mallin testaus; vesitase ja herbisidien käyttäytyminen Toholammin hietamaalla. Vuoden 2015 mallinussseminaari, Teema Biotalous ja Vesi. Luonnonvarakeskus, Vantaa 1.4.2015 (Esitelmä)
- 14. Siimes, K.** 2014. Inventory of MCPA losses in Finland. Pesticide fate in soil and water in the Northern zone. Nordic-Baltic Pesticide Fate Network. Workshop 3.–4. September 2014, Ås, Norway. http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/prosjekt/hovedtema?p_dimension_id=97594&p_menu_id=97604&p_sub_id=97595&p_dim2=97599 (Esitelmä)
- 15. Uusi-Kämpä, J.** 2014. Transport of glyphosate and AMPA in drainage flow and in surface runoff. Pesticide fate in soil and water in the Northern zone. Nordic-Baltic Pesticide Fate Network. Workshop 3.–4. September 2014, Ås, Norway. http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/prosjekt/hovedtema?p_dimension_id=97594&p_menu_id=97604&p_sub_id=97595&p_dim2=97599 (Esitelmä)
- 16. Senilä, K., Siimes, K., Uusitalo, R.** 2015. Mallin testaus: Glyfosaatin kulkeutuminen savimaalta vesistöön. VIII Maaperätieteiden Päivät. (Poster)
- 17. Uusi-Kämpä ja Siimes, K.** 2015. Glyfosaatin kulkeutuminen muokatulta ja muokkamattomalta maalta koetulosten ja mallinnuksen valossa. VIII Maaperätieteiden Päivät. (Esitelmä)

Tekeillä/suunnitteilla olevat tieteelliset julkaisut

- 18. Rämö, S., Välimäki, J., Pietilä, S., Uusi-Kämpä, J.** Työnimi: Menetelmävertailu
- 19. Siimes et al.** Modelling of glyphosate Siimes, Lemola, Koivusalo ja Turtola. 2015. (Työnimi: Application of MACRO 5.2 to boreal condition in a field where surface runoff is important; mallin

sovitus & yksinkertainen epävarmuusanalyysi Toholammin huuhtoutumiskentälle vedelle + 3 aineelle ja validoinnin erillisellä glyfosaattiaineistolla). *Agricultural water management*

20. Siimes ym. Simulated losses of glyphosate from direct drilled and autumn ploughed field plots
21. Uusi-Kämpä, J., Rämö S., Lemola R., Kaseva, J., Räsänen, K., Uusitalo R., Turtola, E. Environmental risks of glyphosate use: transport and leaching to watercourses. *Water Research*.
22. Uusi-Kämpä, J., Petruneva, K., Kaseva, J. et al. Comparison of glyphosate transport in clay soil on direct and conventional drilling plots.

4. TULOSTEN ARVIOINTI

4.1 Tulosten käytännön sovelluskelpoisuus

Kokeen aikana saatiin pystytettyä glyfosaatin ja AMPAn kvantitatiiviset analyysimenetelmät maa- ja vesinäytteille. Vesinäytteistä voidaan analysoida erikseen liukoisena oleva glyfosaatti tai AMPA sekä kiintoainekseen sitoutunut glyfosaatti tai AMPA. Näin saadaan selville, kuinka suuri merkitys eroosiolla on glyfosaatti- ja AMPA-jäämiin. Näiden määritysmenetelmien käyttö tulisi turvata jatkossakin, jotta jatkossa voitaisiin selvittää esim. glyfosaatti- ja AMPA-jäämiä viljelijöiden pelloilla.

Tulosten mukaan glyfosaatti ja AMPA sitoutuvat nopeasti maahan, jossa ne saattavat säilyä pitkänkin aikaa. Glyfosaatin ja AMPAn sitoutumista savimaahan heikensi maan suuri P-luku sekä orgaanisen aineksen kertyminen maan pintakerrokseen. Suorakylvössä tulee mieltä glyfosaatin ruiskutusajankohta (kevät/syky) sekä annoksen suuruus, jotta tarpeettomilta ruiskutuksilta vältyttäisiin. Valumavesien glyfosaatti- ja AMPA-pitoisuudet olivat pienempiä kuin niille ehdotetut ympäristölaatu-normit, jotka perustuvat myrkyllisyystesteihin: glyfosaatin vuosikeskiarvon ympäristölaatu-normiehdotus 100 µg/l, hetkellisen pitoisuuden 450 µg/l, AMPAn vuosikeskiarvo 96 µg/l, hetkellisen pitoisuuden 18 000 µg/l, (Kontio-kari ja Mattsoff 2011). Tuloksista tulisi keskustella laajasti viljelijöiden, neuvojien, kaupan- ja teollisuuden edustajien sekä tutkijoiden kanssa. Myös kansainvälistä keskustelua varsinkin Pohjoismaiden ja Baltian maiden asiantuntijoiden kesken tarvitaan. Sitä voidaan käydä mm. Nordic-Baltic Pesticide Fate Networkin tiimoilta.

4.2 Tulosten tieteellinen merkitys

Savialueelle sijoittuva hanke on jatkoa Pirkko Laitisen aloittamille glyfosaatti- AMPA-tutkimuksille karkeammilla mailla. Hanke on tuottanut kansallisesti ja kansainvälisesti merkityksellistä tietoa glyfosaatin hajoamisesta, sitoutumismekanismista maassa sekä salaoja- ja pintavalunnan merkityksestä suorakylvömailla ja sen mallintamisesta. Lisäksi on saatu tietoa glyfosaatin ja AMPAn kulkeutumisesta vedessä kiintoaineksen mukana, mikä aikaisemmissa tutkimuksissa usein on jäänyt huomioimatta.

Valumaveden mukana kulkeutuvan glyfosaatin ja AMPAn alustavia pitoisuustuloksia esiteltiin Pesticide fate in soil and water in northern zone -workshopissa syyskuussa 2014 Åsissa, Norjassa. Syksyn 2012 glyfosaattipitoisuuksia pidettiin melko suurina, mutta ne eivät kuitenkaan ylittäneet ruotsalaisten myrkyllisyystesteihin perustuvaa raja-arvoa (100 µg/l).

Hanke on herättänyt kiinnostuneita kysymyksiä glyfosaatin käyttäytymisestä savimaillamme. Alustavat tulokset ovat herättäneet myös viljelijöiden mielenkiinnon. Maaseudun Tieteessä julkaistu kirjoitus sai viljelijöitä soittamaan ja kirjoittamaan omia kokemuksiaan glyfosaatin käytöstä suorakylvömailla. Aiheesta käytiin puhelinkeskusteluja ja vaihdettiin sähköposteja. Tutkijoiden lähettämää vastausta Maaseudun Tulevaisuuden mielipidepalstalla ei kuitenkaan julkaistu.

Hankkeen ansiosta Katri Senilä haki jatko-opiskelupaikkaa pestisidimallintajana Bioforskissa, Norjassa. Hän pääsi neljän parhaan joukkoon, kun hakijoita oli useita kymmeniä.

Julkaisutoiminta on tuottanut hankkeelle tähän mennessä yhteensä 9 kpl, joista 2 pro gradu -työtä valmistuu kevään aikana. Suullisia esityksiä tai postereita on esitetty 5 kertaa. Tekeillä tai suunnitteilla on useita tieteellisiä kirjoituksia. Tuloksia tullaan julkaisemaan myös hankkeen päättymisen jälkeen.

5. LOPPURAPORTIN TIIVISTELMÄ

Suomen tärkeimmät suorakylvöalueet sijaitsevat Etelä- ja Lounais-Suomessa. Suorakylvössä joudutaan pitämään rikkakasvustoja kurissa kemiallisella torjunnan avulla, kun peltoa ei muokata. Glyfosaatista onkin tullut verraton apuväline suorakylvössä. Syyslevityksellä saadaan tuhottua juolavehneä ja muita kestorikkakasveja. Keväällä ennen kylvöä voidaan myös käsitellä rikkakasvustoja, mutta teho saattaa olla heikompi kuin syksyllä. Kasvukauden alussa ruiskutettu glyfosaatti hajoaa kuitenkin nopeammin kuin syksyllä ruiskutettu. Kevätlevitys saattaisi olla ympäristön kannalta parempi vaihtoehto, mutta tehon kannalta syyskäsitely on parempi.

Valumavesien glyfosaatti- ja AMPA-pitoisuudet olivat korkeita syyskuun lopulla tehdyn ruiskutuksen jälkeen. Suuriin pitoisuuksiin oli todennäköisesti syynä myöhäinen ruiskutusajankohta sekä runsaat sateet ruiskutuksen jälkeen. Pitoisuudet eivät kuitenkaan ylittäneet ruotsalaisten myrkyllisyystesteihin perustuvaa raja-arvoa 100 µg/l. Suorakylvössä esiintyi suurempia pitoisuuksia kuin kynnetyllä maalla, mutta kynnettäessä käytettiin harvemmin glyfosaattia kuin suorakylvössä. Yleensä pintavalunnan pitoisuudet olivat suurempia kuin salaojavalunnan, jos maata ei muokattu. Tästä huolimatta myös salaojavalunnan mukana kulkeutui paljon glyfosaatti- ja AMPA-jäämiä. Syynä tähän oli salaojavalunnan suuri osuus kokonaisvalunnasta.

Syksyllä puinnin jälkeen tehdyssä ruiskutuksessa jäi pieni osa glyfosaatista puintijätteeseen, josta sitä huuhtoutui sadevesien mukana. Paksu puintijäte- tai olkikerros saattaa heikentää torjuntatulosta. Saksasta oli havainto, että kylmän talven jälkeen suorakylvetyssä vehnänoraassa oli vioitusta seuraavana keväänä. Syyksi epäiltiin glyfosaatin säilymistä puintijätteessä tai maassa ja sen mahdollisia vioitusvaikutuksia.

Glyfosaatti saattaa säilyä pitkään suomalaisessa savimaassa varsinkin syksyllä tehdyn ruiskutuksen jälkeen.

Liite 1: Tietoa MACRO-mallista

MACRO-mallin lähtötiedot annetaan maakerrokseen, jotka jaetaan edelleen laskentakerrokseen. Sää tiedot (sade, ilman lämpötila, potentiaalinen haihdunta tai sen laskentaan tarvittavat suureet) annetaan mallille vuorokauden aikaresoluutiolla, sateen osalta voi käyttää tarkempaakin aineistoa. Malli ylläpitää vesi- ja ainetaseita. Sadanta jaetaan vesisateeksi ja lumisateeksi ilman lämpötilan avulla. Mallissa on yksinkertainen lumen kertymisfunktio ja astepäivämalliin perustuva lumen sulamisyhtälö. Maaperä jaetaan mikrohuokosiin, joissa veden liikkeitä kuvataan Richardsin yhtälön avulla, ja makrohuokosiin, joissa veden liike perustuu painovoimaan. Nämä kaksi systeemiä ovat vuorovaikutuksessa ja vaihtavat ainetta. Kasvit ottavat juuristovyöhykkeestään vettä ja haihduttavat sitä. Kasvin kasvu perustuu käyttäjän antamiin aikaan sidottuihin parametreihin, eikä kasvu riipu ympäristökijöistä. Käyttäjä voi säätää parametrien avulla myös lehvästöön jäävän veden määrää ja kiihdyttää sen haihtumista. Vettä voi haihtua myös maaperästä. Se osuu sateesta, joka ei mahdu infiltroitumaan maahan (mikro- ja makrohuokosiin), lasketaan pintavalunnaksi ja poistetaan simulointisysteemistä. Simulointiprofiilin alareunan hydrologiselle reunaehdolle on useita vaihtoehtoja, joista suomalaisia pelto-oloja kuvaa yleensä parhaiten se, jossa pohjavesi on simulointiprofiilissa. Vettä voi suotautua pohjan läpi pohjan läpäisevyyttä kuvaavan parametrin mukaisesti, mutta nykyversiossa vesi ei nouse pohjan läpi profiiliin. Kun, Salaojavalunta alkaa, kun pohjaveden pinta on salaojasyvyyden yläpuolella. Salaojaveden alapuolelta vesi siirtyy salaojiin Hooghoudtin yhtälön mukaisesti. Kasvinsuojeluaineet voidaan levittää suoraan maahan tai lehvästöön, jossa aineet hajoavat ja josta ne voivat huuhtoutua maahan. Maaperässä aineet sitoutuvat maahiukkasiin käyttäjän määrittämän Freundlichin sorptioisotermin mukaisesti. Mallilla voisi simuloida myös kineettistä sorptiota. Makrohuokostossa olevien sitoutumispaikkojen osuutta säädellään kertoimella. Hajoamista kuvataan ensimmäisen asteen funktiolla, mutta hajoamiskertoimet annetaan erillisesti neljään eri faasiin: liuenneeseen ja sitoutuneeseen erikseen mikro- ja makrohuokosiin; ja erikseen kuhunkin maakerrokseen. Kukin näistä hajoamiskertoimista muuttuu lisäksi maan lämpötilasta ja kosteuden mukaan. Aineet kulkeutuvat veden mukana (advektio) ja siroavat (dispersio) sekä nopeita ohivirtausreittejä pitkin että hitaammin mikrohuokosissa. Kasvit voivat juurillaan ottaa maavedestä ainetta samassa suhteessa kuin sitä on tai aktiivisesti estäen tai ainetta suosien.

GLYFOSAATIN KÄYTÖN AIHEUTTAMAT YMPÄRISTÖRISKIT: AINEEN KULKUREIITIT SAVIMAALLA JA PÄÄTYMINEN VESISTÖÖN (GLYFOS)

ENVIRONMENTAL RISKS OF GLYPHOSATE USE: TRANSPORT IN CLAY SOILS AND LEACHING TO WATERCOURSES (GLYFOS)

Vastuuorganisaatio	Luonnonvarakeskus (Luke) Luonnonvarat ja biotalous Jaana Uusi-Kämpä Tietotie 4 31600 Jokioinen puh. 029 532 6622
Kesto	2011–2014
Rahoitus	Kokonaiskustannukset 528 862 euroa MMM:lta saatu rahoitus 150 000 euroa Tutkimuslaitoksen oma rahoitus 338 862 euroa Muu rahoitus 40 000 euroa
Avainsanat	Glyfosaatti, AMPA, pintavaluma, salaojavaluma, fosfori, mallintaminen, vesiensuojelu, ympäristönsuojelu

Tiivistelmä

GLYFOSAATIN KÄYTÖN AIHEUTTAMAT YMPÄRISTÖRISKIT: AINEEN KULKUREIITIT SAVIMAALLA JA PÄÄTYMINEN VESISTÖÖN (GLYFOS)

Tutkimusryhmä:

Sari Rämö, Eila Turtola, Risto Uusitalo, Riitta Lemola; Luke
Katri Siimes; SYKE

Yhteyshenkilö:

Jaana Uusi-Kämpä
Luonnonvarakeskus Luke,
Luonnonvarat ja biotalous
Tietotie 4
31600 Jokioinen
Puh. 029 532 6622
E-mail: jaana.uusi-kamppa@luke.fi

TAVOITTEET

1. Selvittää kuinka paljon glyfosaattia ja sen hajoamistuotetta AMPAa kulkeutuu liukoisena sekä maa-ainekseen sitoutuneena pinta- ja salaojavalunnan mukana savialueella sijaitsevilta suorakylvömailta
2. Ennustaa huuhtoutumismallin avulla glyfosaatin kulkeutumista vesistöön pahimman vaihtoehdon skenaariossa Lounais-Suomen savimailla ottaen huomioon pellon muokkausmenetelmän (suorakylvö/kyntö), pellon vesiliukoisien fosforin, viljavuusfosforiluvun, fosforin kyllästysasteen ja metallioksidien pitoisuuden
3. Systeemitason tieto eri kulkeutumisreittien (eroosio, pinta- ja salaojavalunta, kasvit, biohuokokset, lietelanta) merkityksestä ympäristön kannalta

TULOKSET

Hankkeessa saatiin kehitettyä menetelmät, joilla voidaan analysoida glyfosaatin ja sen hajoamistuotteen AMPAn pitoisuudet vesi- ja maanäytteistä. Vesinäytteistä voidaan analysoida sekä liukoinen glyfosaatti ja AMPA että kiintoainekseen sitoutunut glyfosaatti ja AMPA.

Kuormitus oli suurempaa suorakylvössä kuin kynnössä, koska suorakylvössä jouduttiin käyttämään kaksinkertainen määrä glyfosaattia verrattuna kynnetyyn maahan. Kyntö ja kylvömuokkaus osaltaan pitivät rikkakasvustoja kurissa. Koekentällä glyfosaattia kulkeutui veteen liunneena enemmän kuin kiintoainekseen sitoutuneena. Glyfosaattipitoisuudet olivat moninkertaisia verrattuna AMPA-pitoisuuksiin. Valumavesien mukana vesistöön päätyi noin 0,4–0,7 % ruiskutuksiin käytetystä glyfosaattimäärästä. Salaojaveden glyfosaattipitoisuudet olivat pienempiä kuin pintavalunnan, mutta koska suuri osa valunnasta tuli salaojien kautta, myös glyfosaattikuormitus salaojien kautta oli samaa suuruusluokkaa (suorakylvössä) tai jopa suurempaa (kynnetyllä) kuin pintavalunnan kautta. Mallinnuksen perusteella reitti salaojiin kulki nopeita ohivirtausreittejä pitkin.

Glyfosaatti (kuten myös sen hajoamistuote AMPA) sitoutuu maassa metallioksidien pinnoille, esimerkiksi alumiini- ja rautaoksidiin. Glyfosaatin huuhtoumariski kasvaa sitä suuremmaksi mitä suurempi osa sitä pidättävien yhdisteiden pinnoista on jo varattu. Riski kasvaa siten maan fosforitilan (P-luvun) ja orgaanisen aineksen määrän kasvaessa. Suorakylvössä molemmat mainitut glyfosaatin kanssa pidätyspaikoista kilpailevat yhdisteet rikastuvat maan pintakerrokseen, koska muokkaus ei niitä sekoita suurempaan maatilavuuteen (koko kyntökerrokseen). Fosforin rikastumista suorakylvetyyn maan (kuten myös muiden muokkaamattomien maiden) pintaan tapahtuu juurten pumpatessa fosforia kasvien maanpäällisiin osiin, joista ainakin osa jää korjaamattomana maan pinnalle hajoamaan. Kasviaineksen hajotessa vapautuva fosfori pidättyy maan pintaan metallioksidien pinnoille. Orgaanisen aineksen kertymistä tapahtuu samasta syystä, joskin sen alkuperä on ilmakehä.

Myös puintijätteeseen voi jäädä glyfosaattia, kun käsittely tehdään puinnin jälkeen. Glyfosaatti voi huuhtoutua ojista sadeveden mukana tai muuttua AMPAksi. Ruiskutusteho saattaa kärsiä, jos puintijätettä on paljon rikkakasvuston päällä.

TULOSTEN ARVIOINTI

Pintaveden glyfosaattipitoisuudelle on ehdotettu 100 µg/l vuosikeskiarvon ympäristölaatu normiksi ja hetkellisen pitoisuuden ympäristölaatu normiksi 450 µg/l (Kontiokari ja Mattsoff 2011), kanadalainen kasteluveden ympäristölaatu normi on 65 µg/l. Tässä tutkimuksessa glyfosaatin ja AMPAn pitoisuudet vedessä jäivät selvästi näiden alle. Huomattavaa on myös, että edellä esitetyissä raja-arvoissa ei ole huomioitu esim. glyfosaatin karsinogeenisyyttä (WHO 2015).

Eliöihin kohdistuvat haittavaikutukset ovat silti mahdollisia. Tässä kokeessa ei selvitetty viljakasvuston ruiskuttamista glyfosaatilla ennen puintia tai sen aiheuttamia jäämäpitoisuuksia viljassa, eläinten rehussa ja mahdollisesti lannassa.

Suuria glyfosaatin ja AMPAn pitoisuuksia valumavedessä mitattiin syksyllä, kun ruiskutus oli tehty syyskuun lopulla ja sen jälkeen satoi runsaasti. Glyfosaatti ei ilmeisesti sitoutunut maahan eikä hajonnut kylmissä olosuhteissa AMPAksi. Tulisikin arvioida, missä olosuhteissa käsittely tehoa parhaiten rikkoihin. Turhia, väärään aikaan ja heikosti tehoavia glyfosaattikäsittelyjä ei kannata tehdä taloudellista eikä ympäristöllisistä syistä.

Jos valumavedessä on paljon eroosioainesta, niin myös glyfosaattia ja AMPAa voi kulkeutua sen mukana. Sen takia tulisikin eroosioainesta sisältävistä vesistä analysoida myös kiintoaineksen mukana kulkeutuva glyfosaatti ja AMPA. Myös eroosioaineksen pääsyn estäminen vesistöön on tarpeellinen toimenpide.

Tärkeimmät julkaisut

1. **Petruneva, E.** 2015. Comparison of glyphosate transport in clay soil on no-tilled and autumn ploughed plots. Master's thesis. University of Helsinki, Department of Agricultural Sciences, Environmental Engineering in Agriculture.
2. **Senilä, K.** 2015. Mallin testaus: glyfosaatin kulkeutuminen savimaalta vesistöön. Pro gradu, Itä-Suomen yliopisto, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta, Biologian laitos.
3. **Uusi-Kämppä, J., Rämö, S., Senilä, K., Uusitalo, R., Lemola, R., Turtola, E. Siimes, K.** 2014. Muokkaustapa voi vaikuttaa glyfosaatin kulkeutumiseen. *Maaseudun Tiede* 71 (4):9.
4. **Rämö, S., Uusi-Kämppä, J.** 2014. Glyfosaatin ja AMPAn jäämäanalyysit pellon valumavesistä ja kiintoaineksesta. In: Kuisma, R., Schulman, N., Kymäläinen, H.-R., Alakukku, L. (toim.). *Maataloustieteen Päivät 2014, 8.–9.1.2014 Viikki, Helsinki : esitelmät- ja posteritiivistelmät.* Suomen maataloustieteellisen seuran tiedote 31: p. 116.
5. **Senilä, K., Siimes, K., Uusitalo, R.** 2015. Mallin testaus: Glyfosaatin kulkeutuminen savimaalta vesistöön. Model testing: Leaching of glyphosate from cultivated clay soil to surface water. In: In: Leppälampi-Kujansuu, J., Pennanen, T., Rankinen, K., Salo, T., Soinne, H., Hänninen, P. (toim.). *Maaperä – maapallon elävä iho, VIII Maaperätieteiden päivien abstraktit.* Suomen maaperätieteiden seura, Helsingin yliopisto. *Pro Terra* 67: 06–97.
6. **Siimes, K., Senilä, K., Uusi-Kämppä, J., Lemola, R.** 2015. Glyfosaatin simuloitu huuhtoutuminen suorakylvetyiltä ja kynnetyiltä pelloilta. Simulated losses of glyphosate from direct drilled and autumn ploughed field plots. In: Leppälampi-Kujansuu, J., Pennanen, T., Rankinen, K., Salo, T., Soinne, H., Hänninen, P. (toim.). *Maaperä – maapallon elävä iho, VIII Maaperätieteiden päivien abstraktit.* Suomen maaperätieteiden seura, Helsingin yliopisto. *Pro Terra* 67: 29–30.
7. **Uusi-Kämppä, J., Rämö, S., Uusitalo, R., Petruneva, E., Lemola, R., Turtola, E.** 2015. Glyfosaatin kulkeutuminen muokatulla ja muokkamattomalla savimaalla. Transport of glyphosate on directly and conventionally drilled clay soils. In: Leppälampi-Kujansuu, J., Pennanen, T., Rankinen, K., Salo, T., Soinne, H., Hänninen, P. (toim.). *Maaperä – maapallon elävä iho, VIII Maaperätieteiden päivien abstraktit.* Suomen maaperätieteiden seura, Helsingin yliopisto. *Pro Terra* 67: 27–28.