Paula Vuorimaa

HELSINGIN YLIOPISTON
YMPÄRISTÖEKOLOGIAN LAITOKSEN 47
TUTKIMUKSIA JA RAPORTTEJA

TORJUNTA-AINEIDEN ESIINTYMINEN POHJAVEDESSÄ–VERTAILUA KAUPUNKIEN JA KUNTIEN VÄLILLÄ

TORJUNTA-AINEIDEN ESIINTYMINEN POHJAVEDESSÄ –VERTAILUA KAUPUNKIEN JA KUNTIEN VÄLILLÄ

PAULA VUORIMAA

50.13
VUO
TYL

HELSINGIN YLIOPISTO
YMPÄRISTÖEKOLOGIAN LAITOS
PRO GRADU –TUTKIELMA
29.11.2007

LAHDEN TIEDEKIRJASTO
Lahti Science Library

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET

Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion Biotieteellinen tiedekunta		Laitos – Institution Ympäristöekologian laitos
Tekijä – Författare Paula Vuorimaa		
Työn nimi – Arbetets titel Torjunta-aineiden esiintyminen pohjavedessä – vertailua kaupunkien ja kuntien välillä		
Oppiaine – Läroämne Ympäristöekologia		
Työn laji – Arbetets art Pro-gradu työ	Aika – Datum 29.11.2007	Sivumäärä – Sidoantal 72 + liitteet

Tiivistelmä – Referat

Torjunta-aineita on käytetty Suomessa 1950-luvun alusta maa- ja metsätaloudessa, ja 1960-luvulla käyttö laajeni puutarhoissa, taimitarhoilla ja kotitalouksissa rikkakasvien, sienitautien ja tuhoeläinten torjuntaan. Radanvarsialueilla sekä maanteiden pientareilla ja liikenneväylien viheralueilla käytetään tai on käytetty 1950-luvun lopulta lähtien torjunta-aineita lähinnä rikkakasvien ja lehvästöjen torjuntaan. Torjunta-aineet saattavat pilata myös pohjavesiä. Torjunta-aineiden aiheuttamia pohjaveden pilaantumistapauksia tunnetaan Suomessa vain muutamia. Tiedossa on ainoastaan kolme ennen vuotta 2000 todettua pilaantumista. Toisaalta torjunta-aineiden säännöllistä pohjavesiseurantaa ei ole tehty. Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) koordinoimassa "Torjunta-aineiden esiintyminen pohjavedessä – TOPO-hankkeessa selvitettiin torjunta-aineiden esiintymistä pohjavedenottamoiden raakavesissä. Selvityksessä mukana olleet alueet sijaitsivat Hämeen, Kaakkois-Suomen, Uudenmaan, Lounais-Suomen, Pirkanmaan, Etelä-Savon, Länsi-Suomen, Pohjois-Savon, Keski-Suomen, Kainuun ja Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen alueilla. Hankkeessa on tutkittu vuosien 2002-2005 aikana torjunta-aineiden esiintymistä 295 näytteestä 282 havaintopisteestä 190 pohjavesialueelta.

Pro gradu-tutkimus on tehty Suomen ympäristökeskuksen TOPO-hankkeen tutkimustulosten ja Ympäristöhallinnon ja Maanmittauslaitoksen pohjavesialueiden maankäyttöä koskevasta lähdemateriaalista. Pro gradu-työni tarkoituksena oli selvittää torjunta-aineiden esiintymistä kaupunkien pohjavesialueiden raakavesissä ja verrata kuntien pohjavesialueiden veden laatuun. Lisäksi tutkin riskipohjavesialueilla sijaitsevien pohjavesialueiden maankäytön vaikutusta pohjaveden laatuun ja vertasin kaupunkien ja kuntien (maaseutukuntien) pohjavesialueiden pohjavesiä ja niiden maankäyttöä.

Tutkimuksessa selvitin korkeiden (0,10 µg/l tai ≤ 0,10 µg/l) torjunta-ainepitoisuuksien esiintymistä ja rajasin ne kahdeksan kaupunkia ja neljä kuntaa, joiden pohjavesissä todettiin korkeita torjunta-ainepitoisuuksia. Näiden alueiden tutkimustuloksia vertasin muiden alueiden torjunta-ainepitoisuuksiin pohjavesissä. Maankäytön vaikutusta pohjaveden laatuun tutkin tarkastelemalla pohjavesialueen maankäyttöä ja hydrogeologiaa. Lisäksi pohdin millä toimenpiteillä voidaan torjunta-aineiden esiintymistä vähentää tai poistaa pohjavesistä?

Tulosten mukaan torjunta-aineita esiintyi kaupunkialueiden pohjavesissä useammin ja korkeampina pitoisuuksina kuin muilla peruskuntien alueilla. Triatsiineja ja niiden hajoamistuotteita todettiin korkeina pitoisuuksina Salpausselän I harjualueilla. Hiekka- ja soravaltaisillla alueilla torjunta-aineita havaittiin useammin kaupunkien pohjavesissä kuin peruskuntien pohjavesialueilla. Maankäytön vaikutusta pohjaveden laatuun tarkasteltaessa ei voida tarkasti osoittaa yhtä haittatekijää. Alueilla, joilla esiintyi korkeita torjunta-ainepitoisuuksia, oli metsätalous, asutus ja viljely pääasiallinen maankäyttömuoto. Näissä pohjavesissä esiintyi yleisesti atratsiinia ja sen hajoamistuotteita DIA:a ja DEDIA:a. Torjunta-ainepitoisuudet vaihtelivat vuodenajan mukaan, siten, että syksyllä hajoamistuotteiden pitoisuudet olivat korkeammat kuin kesällä.

Näyttää siltä, että atratsiini ja simatsiini hajoavat melko nopeasti maan pintakerroksissa ja huuhtoutuvat sateen mukana edelleen syvempiin kerroksiin aina pohjaveteen saakka. Atratsiinin hajoamista pohjavesiolosuhteissa ei pystytä toteamaan, mutta atratsiinin hajoamistuotteita pohjavedessä todettiin. Lisäksi oli huomioitavaa, että ne pohjavesialueet, joiden pintavedet (järvi) oli hydrologissa yhteydessä vedenottamoon, niillä havaittiin korkeita BAM- pitoisuuksia.

Torjunta-aineiden esiintymistä voidaan vähentää rajoittamalla torjunta-aineiden käyttöä myös muilla kuin tärkeillä pohjavesialueilla. Kaupunkien ja laajojen taajama-alueiden kaupunkisuunnittelun merkitys tulee entistä tärkeämmäksi vaikutettaessa urbaaniin vesitalouteen ja kaupunkihydrologiaan.

Avainsanat – Nyckelord

Torjunta-aine, maankäyttö, maaperän hajotustoiminta, kulkeutuminen, pohjavesi

Säilytyspaikka – Förvaringställe

Ympäristöekologian laitoksen käsikirjasto

Muita tietoja

Työn ohjaaja Dos. Merja Kontro ja FM Juhani Gustafsson

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ.....2

SANASTO.....5

1. JOHDANTO 8

1.1 Tutkimuksen tausta 8

1.1.1 Vedenkierto ja kaupungistumisen vaikutukset pohjavesioloihin .. 11

1.1.2 Pohjavesialueet ja ihmistoiminnan vaikutus pohjavesiin.....13

1.2 Torjunta-aineet ja niiden käyttö vuosina 1950-2004 16

1.3 Torjunta-aineiden kulkeutuminen pinta- ja pohjavesiin 19

1.3.1 Kulkeutumiseen vaikuttavat tekijät 22

1.3.2 Torjunta-aineiden hajoaminen.....26

1.4 Suomessa pohjavesistä korkeissa pitoisuuksissa todetut torjunta-aineet....29

1.4.1 Symmetriset triatsiinit.....31

1.4.2 Pyrimidiinit eli urasiilit.....35

1.4.3 Luokittelemattomat heterosykliset typpiyhdisteet.....37

1.4.4 Muita heteroatomeja sisältävät sykliset yhdisteet.....38

1.4.5 Amidit.....39

1.5 Tutkimuksen tavoitteet ja tutkimuskysymykset.....40

2. AINEISTO JA MENETELMÄT 42

2.1 Näytteet 42

2.2 Torjunta-aineiden analysointi.....43

2.3 Tilastolliset analyysit.....43

3 TULOKSET.....44

3.1 Todetut torjunta-aineet.....49

3.2 Pohjavesialueiden hydrogeologinen kuvaus ja maankäyttö.....53

4 TULOSTEN TARKASTELU 55

4.1 Torjunta-aineiden esiintyminen kaupunkien ja kuntien pohjavesissä.....55

4.2 Torjunta-aineiden esiintyminen samalla pohjavesialueella.....59

4.3 Maankäytönvaikutus torjunta-aineiden esiintymiseen 61
4.4 Toimenpiteet torjunta-aineita sisältävillä pohjavesialueilla.....64

5 **KIITOKSET** 67

6 **LÄHTEET** 68

7 **LIITTEET** 73

SANASTO

Absorptio – Imeytyminen, pidättyminen.

Adheesio – Kiinnitarttuminen, liittyminen, vetovoima. Kahden toisiaan koskettavan pinnan molekyylejä yhteen vetävä voima.

Adsorptio – Torjunta-ainemolekyyli kiinnittyy maahiukkasen pinnalle adheesion vaikutuksesta.

Advektio – Liuenneiden aineiden liikkumista veden virtausten mukana.

Akarisidi – Punkkien torjunta-aine.

Akuutti myrkyllisyys kaloille (LC_{50}, mg/l) – Lyhytkestoisen altistumisen aiheuttama myrkyllisyys esim. kaloille. Pitoisuus ympäristössä, joka tappaa puolet organismeista määritellyissä koeolosuhteissa.

Alkyloida – Liittää alkaaneja alkeenien kaksoissidoksiin.

Biokertymiskerroin (BCF) – Kuvaa yhdisteen kertyvyyttä ympäristöstä eliöön.

Desorptio – Adsorption vastakohta.

Diffuusio – Hiukkasten lämpöliikkeeseen perustuva aineiden leviäminen ja sekoittuminen.

Dispersio – Hajonta, hajoaminen, hajallaan olo, leviäminen, sekoittuminen veteen.

DTT – Dikloori-difenyyli-trikloorietaani.

Hapettuminen ja pelkistyminen – Reaktioita, joissa tapahtuu elektronien siirtymistä. Elektroneja luovuttava aine hapettuu ja vastaanottava pelkistyy.

Henry´n lain vakio – Kuvaa yhdisteen jakautumista tasapainotilanteessa vesi- ja ilmafaasien välillä.

Herbisidi – Rikkakasvien torjunta-aine.

Heterosyklinen – Orgaaninen rengasrakenteinen yhdiste, jossa renkaaseen sisältyy jokin muu alkuaine esim. typpiyhdiste.

Hydrolyyttinen puoliintumisaika (d, pH 7 – 9) – Kuvaa torjunta-aineen hajoamisnopeutta vedessä.

Höyrynpaine (P_{vp}) – Kuvaa aineen kyky vapauttaa höyryä ympäröivään ilmaan.

Insektisidi – Hyönteisten torjunta-aine.

Jakautumiskerroin (K_{oc}) – Kuvaa aineen jakautumista orgaanisen hiilen ja veden välillä, esim. maaperän huokosveden ja maaperän orgaanisen hiilen välillä.

Jakautumiskerroin (K_{ow}) – Kuvaa aineen jakautumista oktanolin ja veden välillä.

Kaupunki – Kaupunkimaisia kuntia ovat kunnat, joiden väestöstä vähintään 90 prosenttia asuu taajamissa tai suurimman taajaman väkiluku on vähintään 15 000.

Lag-vaihe – Mikrobien kasvussa viivevauhe. Mikrobien eli pieneliöiden sopeutumisvaihe torjunta-aineille.

LC_{50}-arvolla (Lethal Concentration) – Kuvaa letaalipitoisuutta ilmassa ja vedessä. Pitoisuus ympäristössä, joka tappaa puolet organismeista määritetyissä koeolosuhteissa.

Metaboloitua – Muuttua eliön aineenvaihdunnassa usein vaarattomaksi ja helpoimmin erittyviksi yhdisteiksi.

Myrkyllisyys leville (EC_{50}, mg/l)– Pitoisuus, joka koeaikana aiheuttaa jonkin erikseen määritellyn myrkkyvaikutuksen puolelle koe-eliöistä. Yleisimmin käytössä olevat kokeet ovat (i) levän kasvun estyminen, EC_{50} tai IC_{50} (72 h); (ii) välitön myrkyllisyys vesikirpulle, EC_{50} (24/48 h); vaikutus vesikirpun lisääntymiseen, EC_{50} (14/21 d).

Pestisidi – Yleisnimitys torjunta-aineelle.

pH – Liuoksen happamuutta eli vetyionipitoisuutta luonnehtiva luku. Väkevän hapon pH on 0, puhtaan veden 7 ja väkevän emäksen 14.

Puoliintumisaika, DT_{50} (Duration/Dissipation Time) – Kuvaa torjunta-aineen hajoamisnopeutta. Se on laskennallinen aika, jossa puolet aineesta on muuttunut primaariksi hajoamistuotteeksi, tai joissain tapauksissa mineralisoitunut.

Rasvaliukoisuus (log K_{ow})– Aineen kyky liueta rasvaan.

Redox (hapetus-pelkistys)-**potentiaali** – laskennallinen pelkistyskyky.

Rodentisidi – Jyrsijöiden torjunta-aine.

Selektiivinen – Valikoiva, vaikutuksiltaan vain tiettyihin eliöryhmiin kohdistuva.

Substituentti – Atomi tai molekyyli, joka korvaa hiilivetyketjussa vetyatomin.

Sorptio – Adsorptio tai desorptio.

Tappava annos, LD_{50}-arvolla (Lethal Dose) – Kuvaa torjunta-aineiden myrkyllisyyttä. Se on ainemäärä eläimen painokiloa kohti, joka tappaa puolet koe-eläimistä tiettynä aikana, tavallisesti 24 tunnissa.

Tehoaine – a.i. eli active ingredient. Torjunta-ainevalmisteen sisältämä biologisesti vaikuttava aine, heterogeeninen aineryhmä.

Toksinen – Myrkyllinen.

Vesiliukoisuus (mg/l) – Aineen kyky liueta veteen.

Viskositeetti – Nesteiden ja kaasujen sisäinen kitka.

Yksi- ja kaksivalenssinen – Atomiarvo, arvoisuus. Valenssi on niiden vetyatomien lukumäärä, joiden kanssa alkuaine voi yhtyä.

1. Johdanto

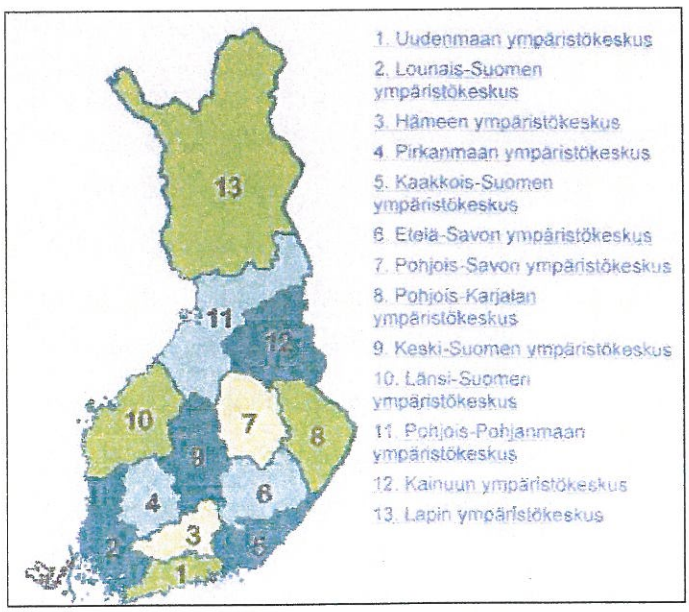
1.1 Tutkimuksen tausta

Torjunta-aineita on käytetty Suomessa 1950-luvun alusta maa- ja metsätaloudessa, ja 1960-luvulla käyttö laajeni puutarhoissa, taimitarhoilla ja kotitalouksissa rikkakasvien, sienitautien ja tuhoeläinten torjuntaan. Radanvarsialueilla sekä maanteiden pientareilla ja liikenneväylien viheralueilla käytetään tai on käytetty 1950-luvun lopulta lähtien torjunta-aineita lähinnä rikkakasvien ja lehvästöjen torjuntaan (Seppälä 1997). Torjunta-aineet on kehitetty ja niiden käyttö kohdistettu haitallisia kasveja ja eliöitä varten, mutta ne saattavat aiheuttaa haittaa myös muille eliöille ja pilata pohjavettä.

Torjunta-aineiden aiheuttamia pohjaveden pilaantumistapauksia tunnetaan Suomessa vain muutamia. Tiedossa on ainoastaan kolme ennen vuotta 2000 todettua pilaantumista. Toisaalta torjunta-aineiden säännöllistä pohjavesiseurantaa ei ole tehty. Torjunta-aineiden rekisteröinnin jälkeen ei myöskään edellytetä näiden aineiden seurantaa pohjavesissä (Gustafsson 2004). Aikaisemmat selvitykset pohjaveden torjunta-ainepitoisuuksista ovat liittyneet yksittäisiin tutkimushankkeisiin, kuten valtakunnalliseen kaivovesitutkimukseen (Korkka-Niemi ym. 1993), Tarinaharjun golfkentän pinta- ja pohjavesitutkimukseen Siilinjärven kunnassa (Suoninen 2002) ja taimitarhojen torjunta-ainetutkimuksiin pohjavesissä Suonenjoen ja Juuan kunnissa (Mälkki ym. 1988) sekä Pilot-selvitykseen torjunta-aineiden esiintymiseen Lahden ja Lahden ympäristökuntien pohjavesissä (Gustafsson ym. 2002 ja Gustafsson 2004). Lisäksi Etelä-Savon alueella on tehty tutkimus orgaanisista ja epäorgaanisista haitta-aineista Etelä-Savon tärkeimpien vedenottamoiden raaka- ja pohjavesissä (Ylönen 2005). Viime aikoina analysointimenetelmien kehittyminen ja saatavuus on parantunut huomattavasti torjunta-aineiden havaitsemisessa.

Tehtyjen tutkimusten nojalla on havaittu, ettei torjunta-aineiden esiintyminen pohjavesissä ole harvinaista. Pieniä torjunta-ainemääriä esiintyy monilla pohjavesialueilla Suomessa. Pohjavesinäytteistä on määritysmenetelmien tarkentumisen myötä löydetty yhä useampia torjunta-aineita, mm. Lahdessa, Tampereella ja Hyvinkäällä on määritetty torjunta-aineita pohjavedestä yli talousvedelle asetetun raja-arvon (0,10 µg/l). Ilmenneiden pilaantumistapausten tai esiintymistapausten vuoksi katsottiin tarpeelliseksi selvittää pohjavesien tilaa Suomessa (Gustafsson 2004).

Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) koordinoimassa "Torjunta-aineiden esiintyminen pohjavedessä – TOPO-hankkeessa selvitettiin torjunta-aineiden esiintymistä pohjavedenottamoiden raakavesissä. Selvityksessä mukana olleet alueet sijaitsivat Hämeen, Kaakkois-Suomen, Uudenmaan, Lounais-Suomen, Pirkanmaan, Etelä-Savon, Länsi-Suomen, Pohjois-Savon, Keski-Suomen, Kainuun ja Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen alueilla (Kuva 1). Hankkeessa on tutkittu vuosien 2002-2005 aikana torjunta-aineiden esiintymistä 295 näytteestä 282 havaintopisteestä 190 pohjavesialueelta.



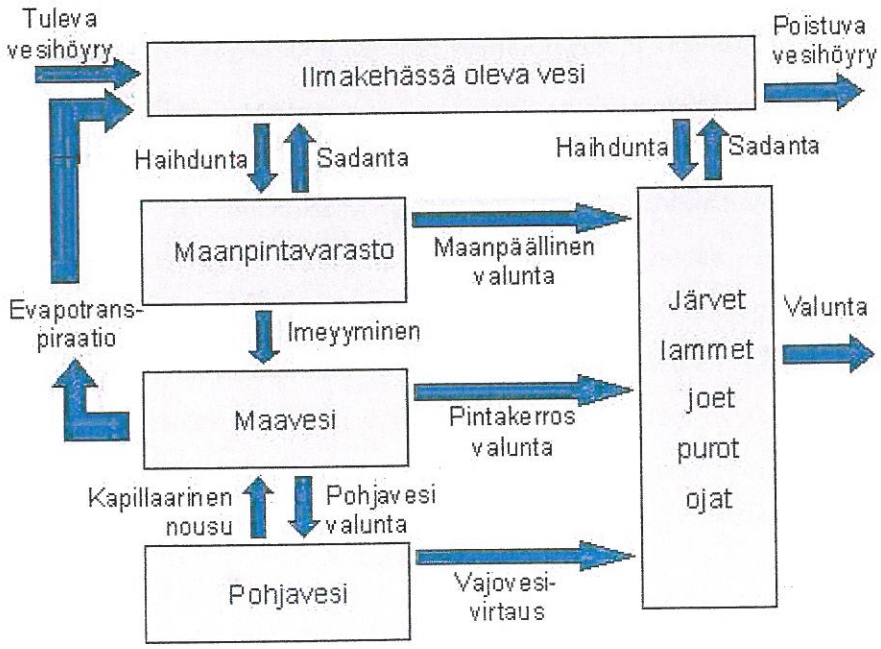
Kuva 1. Alueelliset ympäristökeskukset (Lähde http://www.ymparisto.fi).

SYKEn tehtävänä oli koordinoida hanketta, antaa tarvittavaa torjunta-aineisiin ja pohjavesiin liittyvää asiantuntija-apua sekä vastata resurssien hankkimisesta. Näytteenottokohteet valittiin alueellisissa ympäristökeskuksissa, ja valintaan vaikuttivat alueiden maankäyttö sekä mahdollinen nykyinen tai aikaisempi torjunta-aineiden käyttö. Alueelliset ympäristökeskukset ottivat vesinäytteet tai näytteet otettiin vesilaitoksen toimesta aluekeskuksen ohjeistamana. Määritysten tulokset toimitettiin kyseisille vesilaitoksille, alueellisille ympäristökeskuksille ja Suomen ympäristökeskukselle sekä kunnan terveys- ja ympäristöviranomaisille. Torjunta-aineita pohjavedenottamoiden raakavesistä kartoittavassa hankkeessa SYKEn yhteistyötahoina olivat alueellisten ympäristökeskusten lisäksi ympäristöministeriö, maa- ja metsätalousministeriö, sosiaali- ja terveysministeriö, Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus (STTV), ratahallintokeskus, Vesi- ja viemärilaitosyhdistys ry, Tiehallinto, Lahden tutkimuslaboratorio ja Helsingin yliopiston ympäristöekologian laitos. Hankkeen rahoituksesta vastasivat ympäristöministeriö, maa- ja metsätalousministeriö, tiehallinto, Ratahallintokeskus ja sosiaali- ja terveysministeriö. STTV:n ympäristöterveydenhuollon yksikkö, Helsingin ylipoisto ja SYKEn kemikaaliyksikkö on osallistunut hankkeeseen virkatyöpanoksella.

Tämä pro gradu-tutkimus on tehty Suomen ympäristökeskuksen koordinoiman (vastuuhenkilö Juhani Gustafsson) TOPO-hankkeen tutkimustulosten lähdemateriaalista. Tutkimuksessa selvitetään torjunta-aineiden esiintymistä kaupunkien pohjavesialueiden pohjavesissä ja verrataan kuntien pohjavesialueiden vesien laatuun. Lisäksi tutkitaan maankäytön vaikutusta korkeiden torjunta-ainepitoisuuksien esiintymiseen kaupunkialueiden pohjavesissä ja verrataan muiden Suomen kuntien (maaseutukuntien) pohjavesialueiden pohjavesiin ja niiden maankäyttöön.

1.1.1 Vedenkierto ja kaupungistumisen vaikutukset pohjavesioloihin

Rautamäki (1989) on todennut, että vesivarojen laadun muodostumisen lähtökohtana voidaan pitää itse veden kiertokulkua. Hydrologisen kierron eri vaiheissa vesi ja siinä olevat aineet liikkuvat ilmakehän, maa- ja kallioperän, vesistöjen ja erilaisten eliöiden muodostamissa ekosysteemeissä (Kuva 2). Kierron aikana vesi joutuu mukaan fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin prosesseihin joko reaktiokomponenttina, liuottimena tai aineiden kuljettajana. Luonnontilaisella valuma-alueella ihmistoiminnan vaikutusta on vähän ja kasvipeite on melko yhtenäinen. Kasvillisuuden peittämälle valuma-alueelle sataneesta vedestä keskimäärin 40 % palautuu takaisin ilmakehään haihtumalla ja noin 50 % sataneesta vedestä imeytyy maaperään. Jäljelle jäänyt 10 % valuu maanpinnalla päätyen puroihin ja järviin (Ruth ja Vaalgamaa 2003).



Kuva 2. Veden kiertokulku valuma-alueella (Rautamäki 1989).

Rakennetuilla alueilla ihminen on muuttanut luontoa voimakkaasti. Ihmistoiminta on keskittynyt yhä enemmän taajama-alueille, jolloin päällystettyjen pintojen pinta-ala kasvaa. Ruth ja Vaalgamaa (2003) ovat esittäneet, että kaupungistuminen ja siirtyminen taajama-alueille aiheuttavat vedenkierrossa hydrologisia muutoksia. Vedenkierto on nopeutunut katujen sadevesiviemäröinnin ja ihmisen vesihuollon takia. Talojen, teiden ja pysäköintialueiden rakentaminen muuttaa veden kiertokulkua, koska maanpinta tulee monin paikoin vettä läpäisemättömäksi ja veden imeytyminen maahan vähenee (Taulukko 1). Yleensä kaupungistuminen vähentää haihduntaa, joka merkitsee kokonaisvalunnan lisääntymistä. Kaupungistuminen lisää pintavaluntaa voimakkaasti, mutta yleensä vähentää pintakerros- ja pohjavesivaluntaa. Kaupunkialueen päällystetyt (läpäisemättömät) pinnat vähentävät veden imeytymistä maaperään ja edelleen pohjaveteen. Tällöin pohjaveden pinta yleensä alenee ja pohjavesivirtaus uomiin pienenee. Laajoilla kaupunkialueilla, joita Suomessa suurimmat kaupungit edustavat, pohjaveden pinnan lasku voi vaikuttaa maaperän vesitalouteen ja kasvillisuuden elinehtoihin (Melanen 1986).

Globaalisesti ja alueellisesti pohjavesivaroihin kohdistuvat muutospaineet kasvavat jatkuvasti. Väestönmuutto taajamiin, nopea kaupungistuminen, lisääntyvät päästöt, ilmaston vaihtelut ja mahdolliset muut pysyvät muutokset lisäävät kasvavalla vauhdilla Suomen sisäisten alueiden välisiä vesivaroihin kohdistuvia paineita. Lisäksi yhtenäiset pohjavesialueet ovat meillä harvinaisia ja yksittäiset pohjavesialueet ovat melko pieniä, joiden seurauksena suomalaiselle pohjavesikartalle on leimallista pirstoutuneisuus eli ”mosaiikkimaisuus”.

Taulukko 1. Veden kiertokulku kaupungissa (Ruth & Vaalgamaa 2003).

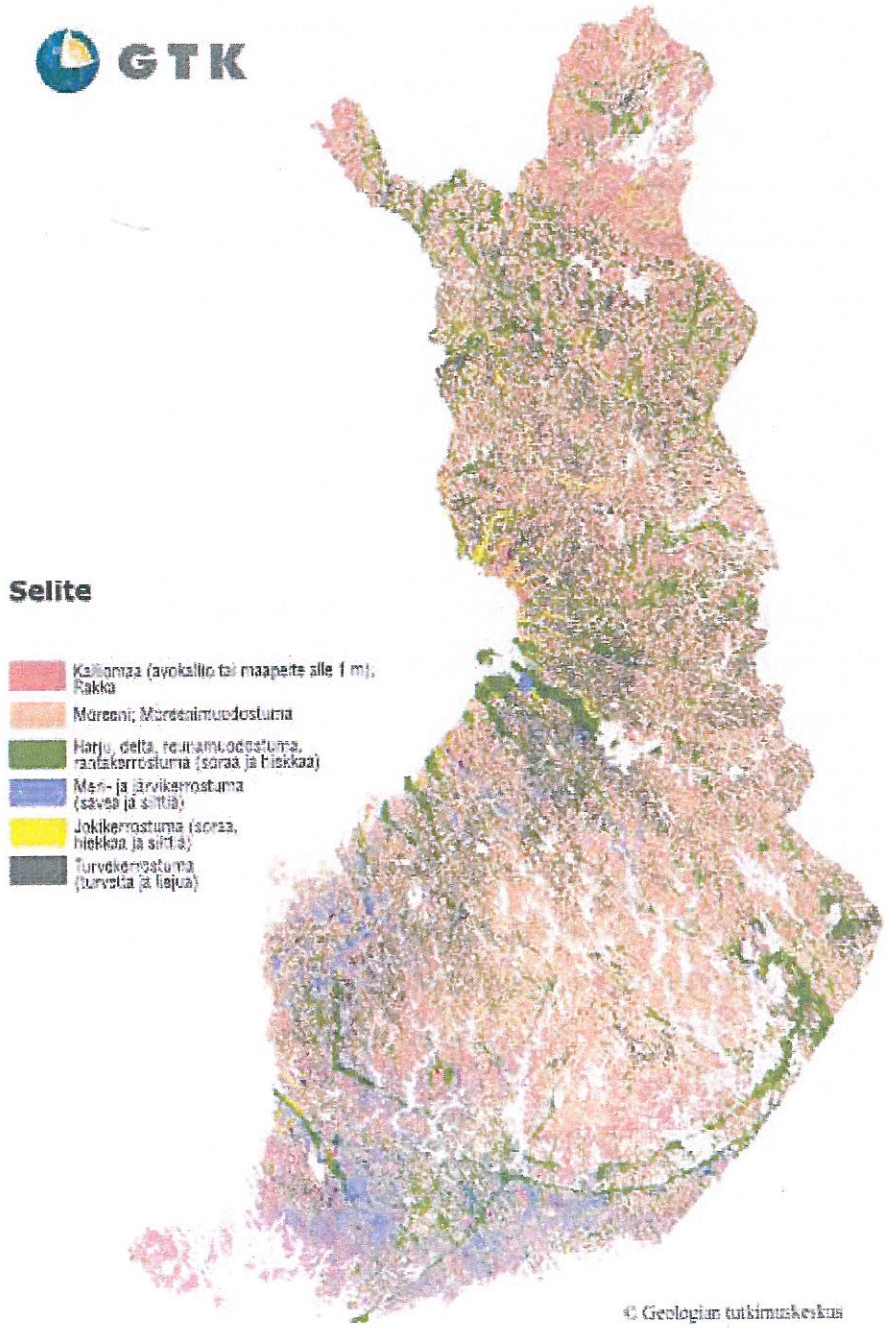
Kaupungistumisvaihe	Muutos maankäytössä	Vaikutus veden kiertokulkuun
Alkava kaupungistuminen	Kasvillisuuden poisto alueelta, melko vähän asumuksia, asumuksissa viemärit tai likakaivot, kaivoja porataan.	Huuhtoutuma ja eroosio lisääntyvät, sedimentin määrä puroissa lisääntyy, tulvien määrä voi lisääntyä, koska uomasysteemit muuttuvat.
Kiihtyvä kaupungistumien	Voimakasta maanpinnanmuotojen muokkausta, lampia täytetään, tieverkkoa parannetaan, jokiverkkoa hyödynnetään veden lähteenä ja jätevesien laskupaikkana.	Eroosio ja materiaalin sedimentaatio uomiin lisääntyvät, tulvat voimistuvat, purojen veden laatu huononee, pintavalunta lisääntyy, veden virtausta ohjataan maan alle tunneleihin, viemärivedet aiheuttavat ongelmia.
Voimakas kaupungistuminen	Rakennusten ja teiden määrä kasvaa, teollisuuden määrä lisääntyy, jätevedet lasketaan edelleen paikallisiin jokiin, uusia raakavedenlähteitä etsitään, uomia oikaistaan.	Päällystetty maanpinta estää veden suotautumisen maahan, jolloin pohjaveden pinta laskee, maaperä vajoaa ja kaivot ehtyvät, pohjavesi saattaa suolottua, joet tulvivat sadevesiviemäröinnin takia.
Haittojen korjaamisvaihe	Sadevesiviemäröintiä muutetaan luonnollisempaan suuntaan, sadeveden imeytysaltaat, jäteveden uusiokäyttö.	Tulviminen vähenee, veden aiheuttamat vahingot kellareissa, kaduilla ja pihoilla vähenevät, pohjaveden pinta nousee keinotekoisen imeytyksen ansiosta.

1.1.2 Pohjavesialueet ja ihmistoiminnan vaikutus pohjavesiin

Tämänhetkisen tiedon mukaan ympäristöhallinnon luokittelemia pohjavesialueita Suomessa on noin 6500 kappaletta (kpl), joiden yhteenlaskettu pinta-ala on noin 14 000 neliökilometriä. Pohjavesialueet on luokiteltu vedenhankinnallisten käyttökelpoisuutensa ja suojelutarpeensa perusteella kolmeen luokkaan. Luokkaan I kuuluvat vedenhankintaa varten tärkeät pohjavesialueet, luokkaan II kuuluvat vedenhankintaan soveltuvat pohjavesialueet ja luokkaan III sisältyvät muut pohjavesialueet. Suomen ympäristökeskuksen 3.4.2007 päivitetyn pohjavesitietojärjestelmän (POVET) mukaan luokkaan I kuuluvia pohjavesialueita on 2274 kpl, luokkaan II kuuluvia 1487 kpl ja luokkaan III kuuluvia 2685 kpl. Pohjavesitietojärjestelmään kootaan ympäristöhallinnon toimesta pohjaveden laatuun ja määrään liittyviä havaintotietoja sekä alueen tutkimuksiin, riskikohteisiin ja maankäyttöön liittyviä tietoja. Näitä tietoja on myös käytetty tässä pro gradu-tutkimuksessa.

Hatva ym. (1993) ovat jakaneet harjujen pohjavesialueet antikliinisiin (ympäristöön pohjavettä purkaviin) ja synkliinisiin (ympäristöstä vettä

kerääviin) pohjavesiesiintymiin. Synkliinisiä harjuja ovat useat Pohjanmaan matalat harjut ja Salpausselkien eteläpuoliset ja rannikkoseudun savipeitteiset harjut. Antikliinisiä ovat esimerkiksi Keski-Suomen kohomuotoiset harjut (Kuva 2). Mälkin (1999) mukaan pohjavesialueet sijaitsevat yleensä harjuolosuhteissa tai reunamuodostumissa. Reunamuodostumat ovat pääosiltaan jäätikön sulamisvesien muodostamia selänteitä. Merkittävimpiä reunamuodostumia Suomessa ovat kolme Salpausselkää, joiden kaarimainen kulku halki eteläisen Suomen erottuu selkeästi maaperän muotoja kuvaavassa maaperäkartassa (Kuva 3).



Kuva 3. Suomen maaperäkartan yleistys

(Lähde http://gsf.fi/aineistot/suomenmpyleistys.htm).

Näistä kolmesta Salpausselän I alueelle kohdistuvat suurimmat ihmistoiminnoista aiheutuvat muutokset ja laajeneva kaupungistuminen. Koska pohjavesialueet ovat maaperän rakennettavuudeltaan hyviä, niiden käyttö on myös intensiivistä. Näillä routimattomilla, hyvin vettä läpäisevillä sora- ja hiekka-alueilla, joissa pohjavettä muodostuu, ovat myös monet ihmistoiminnot keskittyneet. Useimmille merkittäville pohjavesialueille, jotka sijaitsevat pääliikenneväylien tuntumassa, ovat vähitellen kehittyneet laajat asutus- ja teollisuusalueet, maa- ja metsätalous- sekä maa-ainestenottoalueet ja virkistystoiminta-alueet, joista saattaa aiheutua pohjavesien pilaantumisen vaaraa. Pilaantumisriskejä aiheuttavat vuosikymmenien aikana käytetyt ja maaperässä osin hajoamattomat torjunta-aineet tai haitalliset hajoamistuotteet, jotka kulkeutuvat maaperässä aina pohjaveteen saakka. Isomäen ym. (2007) mukaan torjunta-aineita on käytetty merkittäviä määriä maanteiden varsien, liikennejakaja-alueiden sekä rautateiden rikkakasvien- ja vesakontorjunnassa. Tämänhetkisen tiedon mukaan taimi- ja kauppapuutarhoilla on varastoitu ja käytetty ja edelleen käytetään torjunta-aineita, jotka saattavat huuhtoutua pohjaveteen. Laajeneva golfkenttien määrä lisää torjunta-aineiden käyttöä golfkenttien nurmetuksen ja viheriöiden hoitoon. Käytetyt torjunta-aineet saattavat huuhtoutua helposti maaperästä pohjavesiin. Platt ym. (1994) ovat todenneet amerikkalaisissa tutkimuksissa, että maankäytössä golf-väylät ovat mahdollisia veden saastuttajia Amerikassa.

Seuraavissa kappaleissa käsitellään tarkemmin torjunta-aineita, niiden ominaisuuksia, kulkeutumista ja hajoamista maaperässä sekä niiden esiintymistä pohjavesissä.

1.2 Torjunta-aineet ja niiden käyttö vuosina 1950 – 2004

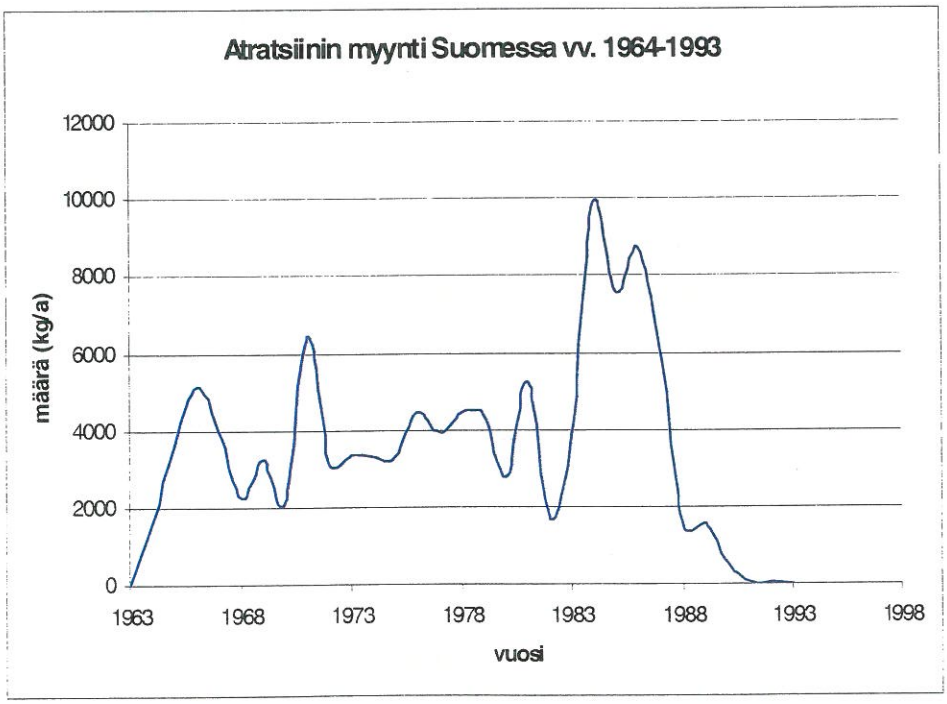
Torjunta-aineilla eli pestisideillä tarkoitetaan sellaisia aineita tai valmisteita, joita käytetään haitallisten mikrobien, kasvien ja eläinten torjuntaan maa- ja metsätaloudessa, puutarhoissa, maanteiden pientareilla ja radanvarsialueilla sekä

kotitalouksissa (Paasivirta & Rytsä 1987). Torjunta-aineiden käytön tärkeimpiä tavoitteita ovat erilaisten puutarha- ja viljelykasvien satojen parantaminen, hyötyeläinten loisten tuhoaminen ja ihmisen kannalta haitallisten tautien torjuminen (Tuomisto 2001). Yleensä torjunta-aineiden käytöllä pyritään lisäämään hyötykasveista ja -eläimistä saatavaa taloudellista hyötyä. Torjunta-aineet eli pestisidit ryhmitellään yleensä käyttökohteen (Taulukko 2) tai kemiallisen koostumuksen mukaan. Rikkakasvien torjunta-aineet ovat kuuluneet tai kuuluvat moniin kemiallisiin ryhmiin, joista tärkeimpiä ovat triatsiinit (atratsiini, simatsiini, terbutylatsiini), fenoksialkaanihapot (mekoproppi), urasiilit (bromasiili) ja tiadiatsiini (bentatsoni) (Lodenius 1995). Lisäksi rikkakasvien torjunta-aineita voidaan jakaa vaikutustavan mukaan lehti- eli kosketusvaikutteisiin, ja sisä- eli maavaikutteisiin. Kosketusmyrkyt tuhoavat välittömään kosketukseen joutuneet maanpäälliset kasvien versot, jolloin niiden vaikutus on nopea, polttava tai syövyttävä eri kasvilajien päällyskettoon. Maavaikutteiset aineet kulkeutuvat kasvin johtojänteitä pitkin lehdiltä juurakkoihin, jolloin niiden vaikutus on hitaampaa ja aiheuttaa häiriöitä kasvien elintoiminnoissa, esim. solujen jakaantuminen tai fotosynteesi estyy (Paasivirta & Rytsä 1987). Atratsiini ja simatsiini ovat sekä maavaikutteisia että kosketusvaikuttesia herbisidejä. Mekoproppi ja dikloproppi ovat sisävaikutteisia torjunta-aineita.

Taulukko 2. Torjunta-aineiden luokittelu käyttökohteen mukaan (Paasivirta & Rytsä 1987).

Torjunta-aineryhmä	Käyttökohde
Insektisidit	Hyönteiset
Fungisidit	Kasvitaudit
Herbisidit	Rikkakasvit
Akarisidit	Punkit
Molluskisidit	Sienet
Rodentisidit	Jyrsijät
Nematisidit	Ankeroiset

Torjunta-aineiden myynti kasvoi Suomessa 1950-luvulta 70-luvulle, jonka jälkeen käyttömäärät ovat vaihdelleet. Myyntimäärät nousivat huomattavasti 1980-luvulle asti ja olivat enimmillään jopa yli 2500 tehoainetonnia vuodessa. Myyntimäärät kääntyivät jälleen laskuun 1990-luvun alkupuolella, koska markkinoille alkoi tulla uusia pienannos-herbisidejä eli ns. gramma-aineet, jotka korvasivat aiempia torjunta-aineita. Esimerkiksi rikkakasvien torjuntaan näitä aineita käytetään 4-20 g/ha. Samaan tarkoitukseen tarvitaan fenoksihappobiosidejä 1-2 kg/ha (Hynninen ym. 1993). Myyntimäärät kääntyivät jälleen kasvuun 2000-luvun alkupuolella. Torjunta-aineiden käyttöä on vaikea arvioida pelkkien myyntilukujen perusteella, koska käyttäjien varastossa olevien käyttämättömien aineiden määrää ei varmuudella tiedetä. Tarkasteltaessa atratsiinin myyntiä, on huomioitavaa, että atratsiinia sisältävien torjunta-aineiden käyttö on vaihdellut 1960- ja 1970-luvuilla, mutta sen myynti kasvoi huomattavasti 1980-luvun alkupuolella ja enimmillään sitä myytiin 10 000 kilogrammaa vuodessa. Atratsiinin myynti loppui 1991 vuoden lopussa (Kuva 4).



Kuva 4. Atratsiinin myynti Suomessa vuosina 1964 – 1993.

1.3 Torjunta-aineiden kulkeutuminen pinta- ja pohjavesiin

Torjunta-aineiden kulkeutumista maaperässä säätelevät fysikaaliset ja kemialliset prosessit sekä pintaosissa biologiset toiminnot. Torjunta-aineet voivat kulkeutua maaperässä liuenneena ja suspensiossa humukseen tai maahiukkasiin kiinnittyneinä. Adsorptiossa torjunta-ainemolekyyli kiinnittyy maahiukkasen pinnalle adheesion vaikutuksesta. Tarttuminen riippuu orgaanisen aineksen eli humuksen tai epäorgaanisen aineksen eli saveksen pH:sta ja vesipitoisuudesta (Kolari ja Salkinoja-Salonen 1990). Maaperässä kulkeutuvan liukenemattoman yhdisteen liikkumiseen vaikuttavat kemikaalin tiheys ja viskositeetti. Veteen liuenneen yhdisteen kulkeutumiseen vaikuttavat advektio, dispersio (sekoittuminen veteen), sorptio sekä biologinen ja kemiallinen muuttuminen (Mackay ym. 1985). Maaperään joutuvien epäpuhtauksien vaikutukset pohjaveteen riippuvat myös kyseisen alueen hydrogeologisista olosuhteista, kuten maaperän laadusta, rakenteesta ja maakerrosten paksuudesta sekä pohjaveden määrästä ja pohjaveden virtausnopeudesta. Suomen oloissa tärkeitä tekijöitä esimerkiksi torjunta-aineiden pohjavesiin huuhtoutumisen kannalta ovat maaperän oikovirtaukset makrohuokosissa, alhainen lämpötila, sadannan jakautuminen vesi- ja lumisateeseen sekä roudan vaikutukset maaperän hydrologiaan (mm. halkeilu ja veden jäätyminen) (Seppälä ja Yli-Halla 2001). Esimerkiksi maan halkeilu sekä veden siirtyminen maan huokosia pitkin kapilaarisesti ja kasvien imuvoiman vaikutuksesta edistää maan kuivumista pohjavesitasoon asti ja lisää maahan rakoja, joita pitkin vesi pääsee liikkumaan vaikeasti vettä läpäisevissä maalajeissa (Mustonen 1986).

Myös kemialliset ilmiöt, kuten hapettuminen ja pelkistyminen, vaikuttavat torjunta-aineiden kulkeutumiseen (Hatva 1987). Niillä tarkoitetaan reaktioita, joissa tapahtuu elektronien siirtymistä (Seppälä 1997). Erityisesti metallinen sorptio (adsortio maa-ainekseen ja desorptio maa-aineksesta) riippuu pH:sta ja Redox (hapetus-pelkistys)-potentiaalista (Komulainen ja Karvonen 1996, Young ym. 1984). Aineiden kulkeutumien pohjavesialueella voi tapahtua pintaveden mukana, pohjaveden yläpuolisessa vyöhykkeessä tapahtuvan maaveden

virtausten avulla tai advektiona pohjavesivirtausten mukana (Tolppanen 1989). Advektiolla tarkoitetaan liuenneiden aineiden liikkumista veden virtausten mukana, ja se on tärkeä prosessi erityisesti hyvin vettä johtavissa maakerroksissa (Mackay ym. 1985). Tällaisia ovat hyvin lajittuneet hiekka- ja soramuodostumat. Diffuusiota ja siten myös dispersiota tapahtuu sekä virtaussuunnassa että sitä vastaan poikittaisessa suunnassa (Heikkinen 2000). Pitkittäisharjuissa pohjaveden virtausnopeudet 20 – 40 m/d ovat tavallisia. Suurimmat mitatut virtausnopeudet ovat yli 100 m/d. Ruotsissa on kyseisissä muodostumissa havaittu jopa useiden satojen metrien luokkaa olevia virtausnopeuksia vuorokaudessa (Mustonen 1986). Hienojakoisissa maalajeissa ja moreeneissa virtausnopeudet ovat pieniä (Hatva 1987).

Monet torjunta-aineet ovat suhteellisen heikkoliukoisia veteen, eivätkä ne siten huuhtoudu vesivirtausten mukana merkittävästi. Pidättyminen on kuitenkin kiinni sekä torjunta-aineen kemiallisista ominaisuuksista että maaperän ominaisuuksista. Voimakkaasti huuhtoutuviksi ryhmiksi on arvioitu organofosfaatti-insektisidit ja -akarisidit (esim. parationi, trimetyylifosfaatti, dimetoaatti), fenoksietikkahappoherbisidit (esim. mekoproppi, 2-metyyli-4-kloorifenoksietikkahappo (MCPA), 2,4-dikloorietikkahappo (2,4-D) ja diklorproppi) ja bipyriduliumherbisidit (dikvatti), jotka voivat kulkeutua biologisesti aktiivisesta maakerroksesta alempiin maakerroksiin. Sadannan vaikutus torjunta-aineiden kulkeutumiseen riippuu sekä maaperän että torjunta-aineen ominaisuuksista. Voimakkaasti maaperään sitoutunut aine voi kulkeutua eroosion ja pintavalunnan maa-aineksen mukana, kun taas maassa liukoisena esiintyvä aine voi kulkeutua pystyvirtausten mukana pohjavesiin (Seppälä 1997). Useat atratsiinilla ja simatsiinilla suoritetut tutkimukset osoittavat, että n. 0,2 – 3 % käytetystä määrästä huuhtoutuu, jos merkittävä sade sattuu 2 viikon sisällä levityksestä (Seppälä 1997). Itä- ja järvi-Suomen rakeisuudeltaan karkeammilla alueilla torjunta-aineiden huuhtoutumisen voi olla suurempi ongelma kuin Länsi- ja Lounais-Suomen savivaltaisilla mailla, jossa saveksen suuri pidätyskapasiteetti todennäköisesti estää torjunta-aineiden huuhtoutumisen pohjavesiin (Seppälä 1997). Maalajitarkastelun perusteella Mikkelin, Keski-

Suomen, Kainuun ja Kuopion maatalouskeskusten alueella saattaa moreenimailla olla torjunta-aineiden suhteen ongelmia. Heikosti pidättyvien ja hitaasti hajoavien torjunta-aineiden käyttö moreenimailla saattaa uhata siten pohjavesivarantojen laatua kuten hiekka- ja soramailla (Seppälä 1997). Torjunta-aineiden huuhtoutumiseen vaikuttavat niiden ominaisuudet (esimerkiksi hajoamisnopeus), ilmasto, kastelun runsaus ja maalaji sekä kasvien kyky sitoa vettä ja sen mukana tulevia aineita (Servomaa ym. 2001). Torjunta-aineet voivat kulkeutua vesistöön tai pohjavesiin tuulikulkeutumana ruiskutuksen yhteydessä, ilmaan haihduttuaan laskeuman mukana, maaperässä vajovesien mukana ja maasta pintavalunnan mukana. Maassa yhdisteet yleensä sitoutuvat maahiukkasiin. Sitoutumiseen vaikuttavat maan ja torjunta-aineen ominaisuudet sekä viljelystoimenpiteet. Runsaasti humusta tai savesta sisältävässä maassa aineet sitoutuvat tiukasti eivätkä kulkeudu veteen liuenneena. Maahiukkasiin sitoutuneena tällaisiakin aineita voi kuitenkin kulkeutua pintavalumana rankkasateen seurauksena. Veteen hyvin liukeneva ja maahiukkasiin heikosti sitoutunut aine voi kulkeutua maassa valuma- ja vajovesien mukana pohjavesiin asti (SYKE 1998).

Torjunta-aineen pysyvyys maaperässä riippuu aineen haihtuvuudesta, kemiallisesta pysyvyydestä erilaisia hajottavia vaikutuksia vastaan ja vesiliukoisuudesta. Pysyvyyteen vaikuttaa lisäksi joukko muitakin tekijöitä, esimerkiksi maalaji, kosteus, lämpötila, pH, ravinteet, happi sekä maaperän eliöstö (Paasivirta & Rytsä 1987). Ulkoiset tekijät voivat muuttaa samankin torjunta-aineen pysyvyyttä huomattavasti ja siksi ulkoisilla tekijöillä on vaikutusta esimerkiksi tietyn herbisidimäärän toksisuuteen. Torjunta-aineen fysikaalis-kemialliset ominaisuudet vaikuttavat sen leviämiseen, kulkeutumiseen, imeytymiseen ja myrkyllisyyteen (Lodenius 1995). Aineen maassa pysyvyyttä määritettäessä on huomioitava sen adsorptio maakolloideihin, sekä kasvien ottokyky että torjunta-aineen muutunta ja hajoaminen (Alloway 1992). Torjunta-aineiden pidättyminen eli adsorptio saveen ja orgaaniseen ainekseen vähentää aineen kulkeutumista ja yleensä myös biosaatavuutta. Toisaalta esim. sitoutuneiden simatsiinijäämien määrän ja

orgaanisen aineksen pitoisuuden on havaittu korreloivan keskenään (Hurle & Walker 1980). Kasvien otto puolestaan vähentää aineen pitoisuutta maassa, ja on riippuvainen maa-aineksen pidättymisestä. Muutunta ja hajoaminen poistavat aineen lopullisesti maasta, kasvista tai vesistöistä (Seppälä 1997). Orgaanisissa maissa karbamaatti- ja ureaherbisidit ovat selvästi vähemmän toksisia rikkakasveille kuin kevyissä hiekka- ja hietamaissa (Schepel 1996).

Torjunta-aineiden huuhtoutumisesta pohjavesiin on Suomessa tehty tutkimuksia vähän ja tiedot esiintymisestäkin perustuvat vain harvoihin ja suppeisiin tutkimuksiin. Torjunta-aineiden huuhtoutuminen riippuu sääolosuhteista, aineen ominaisuuksista (liikkuvuus, pysyvyys, myrkyllisyys), maaperän ominaisuuksista, viljelykasveista sekä käytetystä levitysmenetelmästä ja muusta viljelymenetelmästä. Erityisesti sääolosuhteiden merkitys on suuri (Rekolainen ym. 1988). Lisäksi eliökohtaiset herkkyyserot ja eri eliöiden väliset vuorovaikutukset monimutkaistavat ympäristövaikutuksen arviointia. SYKE on kehittänyt torjunta-aineiden riski-indikaattorin, joka ottaa huomioon aineiden tärkeimmät ympäristön kannalta haitalliset ominaisuudet (Nummivuori ja Seppälä 2005). Torjunta-aineiden vesiliukoisuus, heikko sitoutuminen maa-ainekseen ja hidas hajoaminen maaperässä tekevät niistä ympäristön kannalta ongelmallisia. Tutkimusten mukaan monien aineiden hajoamistuotteet ovat ympäristön kannalta haitallisempia kuin varsinainen tehoaine (Nummivuori ja Seppälä 2005). Useimmat pestisidit eivät kuitenkaan vesiliukoisina yleensä rikastu ravintoketjussa. Rikastumista tapahtuu aineen kulkeutuessa ravintoketjussa lajista toiseen, jolloin myrkkykonsentraatiot kasvavat mentäessä ravintoketjussa ylöspäin. Ekosysteemin ylimmällä trofiatasolla pitoisuudet voivat olla tuhat kertaa suuremmat kuin alatasoilla.

1.3.1 Kulkeutumiseen vaikuttavat tekijät

Suomessa pohjavedet harvoin pilaantuvat laajalta alueelta, koska meillä pohjavesiesiintymät ovat pääosin pieniä. Hatva ym. (1993) mukaan

luonnontilaisen pintakerroksen poistaminen soranoton yhteydessä lisää merkittävästi pohjaveden likaantumisriskiä ja varsinkin likaantumisvaara on suurin soranottoalueiden paljailla hiekka- ja soramailla, jotka läpäisevät veden lisäksi hyvin myös lika-aineita.

Torjunta-aineen kulkeutuvuutta kuvataan vesiliukoisuudella (S), haihtuvuudella ilmasta (höyrynpaine, P_{vp}) ja vedestä (Henryn lain vakio, K_h), pidättymisellä maaperän orgaaniseen ainekseen ja sedimenttiin (K_{oc}) sekä kertyvyydellä eliöihin (K_{ow}). Myös tiheys vaikuttaa aineen kulkeutumiseen.

Vesiliukoisuus, S

Vesiliukoisuudella (S, mg/l) kuvataan aineen kykyä liueta veteen (Taulukko 3). Vesiliukoisuus kuvaa kemikaalin poolisia ominaisuuksia ja se antaa alustavan arvion aineen kulkeutumisesta. Aineen niukkaliukoisuus ei tarkoita sitä, että sen liuennut pitoisuus ei voisi olla terveydelle tai ympäristölle haitallinen, tai ettei aine voisi kulkeutua veden mukana. Kulkeutumista voi tapahtua hiukkasiin sitoutuneena, emulsiona tai toiseen kemikaaliin liuenneena. Huono vesiliukoisuus voi viitata kemikaalin kertymiseen maahan (Nikunen ym. 2002).

Taulukko 3. Aineen vesiliukoisuus.

Vesiliukoisuus, S (mg/l)	Ryhmittely	Esimerkkiyhdiste
> 1000	hyvin liukeneva	Heksatsinoni
10 – 1000	liukeneva	Bromasiili
0.1 – 10	niukkaliukoinen	Simatsiini
< 0.1	hyvin niukkaliukoinen	MCPA

Höyrynpaine, P_{vp}

Höyrynpaine (P_{vp}), kuvaa aineen kykyä vapauttaa höyryä ympäröivään ilmaan. Mitä korkeampi höyrynpaine on, sitä haihtuvampaa aine on. Höyrynpaine

kasvaa lämpötilan kasvaessa. Vaikka höyrynpaine olisi melko korkea, aine ei haihdu helposti, jos se on hyvin vesiliukoinen (Nikunen ym. 2002). Haihtuminen on merkittävä kulkeutumismekanismi suuren höyrynpaineen omaaville aineille, kuten eräille torjunta-aineille, etenkin karkearakeisessa maaperässä (Nash ym. 1989). Höyrynpaineen ja aineen haihtuvuuden riippuvuus on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Höyrynpaineen vaikutus aineen haihtumiseen vedestä.

Höyrynpaine, P_{vp} (Pa, 20 - 25°C)	Ryhmittely	Esimerkkiyhdiste
> 100	erittäin haihtuva	-
1 – 100	haihtuva	-
10^{-2} - 1	kohtalaisen haihtuva	-
10^{-4} - 10^{-2}	heikosti haihtuva	Simatsiini
< 10^{-4}	hyvin heikosti haihtuva	Terbutylatsiini

Henry´n lain vakio, K_h

Henry´n lain vakio (K_h) kertoo yhdisteen jakautumisen tasapainotilanteessa vesi- ja ilmafaasien välillä. Henry´n lain vakio on aineen höyrynpaineen P_{vp} ja vesiliukoisuuden S suhde. Henry´n lain vakio kertoo suuntaa-antavasti yhdisteen pyrkimyksestä haihtua vedestä (Taulukko 5). Vakio kuvaa tavallisesti tilannetta 25 °C lämpötilassa (Nikunen ym. 2002).

Taulukko 5. Aineen haihtuvuus vedestä.

Henry`n lain vakio, K_h (Pa m^3mol^{-1})	Haihtuvuus vesiliuoksesta	Esimerkkiyhdiste
> 100	eritäin helposti haihtuva	-
1 –100	helposti haihtuva	-
10^{-2} - 1	heikosti haihtuva	Simatsiini
< 10^{-2}	hyvin heikosti haihtuva	Terbutylatsiini

Jakautumiskertoimet K_{oc}, ja K_{ow}, biokertymiskerroin, BCF

Jakautumiskerroin K_{oc} kuvaa aineen jakautumista orgaanisen hiilen ja veden välillä, esim. maaperän huokosveden ja maaperän orgaanisen hiilen välillä. Se kuvaa aineen pidättymistä maan orgaaniseen ainekseen (Nikunen ym. 2002). K_{oc} kuvaa karkeasti aineen kulkeutumisnopeutta maaperässä ja siitä voidaan käyttää myös nimitystä adsorptiokerroin (Taulukko 6). Mitä suurempi K_{oc} on sitä hitaammin yhdiste kulkeutuu maaperässä (SYKE, Kemikaaliyksikkö 2002). Jakautumiskerroin K_{ow} kuvaa aineen jakautumista oktanolin ja veden välillä eli n-oktanoli-vesi-jakautumiskerrointa. Se kuvaa karkeasti aineen rasvaliukoisuutta. Rasvaliukoinen aine kiinnittyy maaperään ja voi kertyä eliöihin. Kemikaalin todellinen kertyvyys eliöön ja sen rikastuminen ravintoketjussa riippuu käytännössä kemikaalin käyttäytymisestä ja erityisesti eliön aineenvaihdunnasta. Biokertymiskerroin eli BCF (bioconcentration factor) kuvaa yhdisteen kertyvyyttä ympäristössä eliöön, esimerkiksi vedestä vesieliöön pintaepiteelin, kidusten läpi. BCF saadaan jakamalla kemikaalin pitoisuus eliössä pitoisuudella ympäristössä, esimerkiksi vedessä tai maaperässä (Taulukko 7) (SYKE, Kemikaaliyksikkö 2002).

Taulukko 6. Aineen kulkeutumisnopeus maaperässä.

Jakautumiskerroin, K_{oc}	Ryhmittely	Esimerkkiyhdiste
< 50	eritäin kulkeutuva	Mekoproppi
50 – 150	helposti kulkeutuva	Atratsiini
150 – 500	kohtalaisen kulkeutuva	Terbutylatsiini
500 – 2000	hieman kulkeutuva	-
2000 – 5000	heikosti kulkeutuva	-
> 5000	kulkeutumaton	-

Taulukko 7. Aineen rasvaliukoisuus viittaa aineen mahdolliseen biokertyvyyteen.

K_{ow}	BCF	Biokertyvyys	Esimerkkiyhdiste
> 1000	> 100	hieman kertyvä	-
> 10 000	> 2000	kohtalaisen kertyvää	-
> 100 000	> 5000	erittäin kertyvää	-

Tiheys

Myös aineen tiheys vaikuttaa aineen kulkeutumiseen. Kevyet yhdisteet kulkeutuvat pohjaveden pinnalla tai kapillaarikerroksessa joko omana faasinaan tai veteen liuenneena, ja vettä raskaammat pyrkivät painumaan pohjalle. Vettä raskaampien aineiden vajoaminen pysähtyy vasta läpäisemättömän kerroksen tullessa vastaan. Vettä raskaammat yhdisteet tapaavat kertyä vesistöjen pohjasedimenttiin sekä pohjavesimuodostuman alapinnalle, jolloin ne eivät kulkeudu kovin pitkälle, mutta vapautuvat sieltä hitaasti aiheuttaen pitkäaikaista paikallista saastumista (Laitinen ja Toivonen 1994).

1.3.2 Torjunta-aineiden hajoaminen

Torjunta-aineiden käyttäytymiseen maaperässä vaikuttavat monet fysikaaliset ja kemialliset prosessit (Schepel 1996). Maanperän pintaosissa aineet hajoavat nopeiten mikrobiologisesti, valokemiallisesti ja kemiallisesti (Mustonen 1986). Torjunta-aineen kemiallisesta rakenteesta ja ympäristöoloista riippuu, kuinka altis se on erilaisille hajotusmekanismeille. Hajoamiseen vaikuttavia ympäristötekijöitä ovat paikalliset ilmasto-olot ja maaperän ominaisuudet sekä torjunta-aineiden levitystapa ja -muoto (Seppälä 1997). Pysyvyystutkimuksissa on todettu, että veteen liuotettava jauhe oli ympäristössä lyhytikäisin, kun taas rakeistettu torjunta-aine kaikkein pysyvin. Rakeistetun muodon pitkäikäisyys pätee erityisesti voimakkaasti haihtuviin herbisideihin, jotka muussa muodossa joudutaan multaamaan. Torjunta-aineen levitystapa riippuu luonnollisesti

valmisteen muodosta. Yleisesti torjuntavalmiste voi olla pölyte, sirote, vedellä laimennettava, orgaanisella liuoksella laimennettava, laimentamaton tai peittausaine (Seppälä 1997). Lisäksi torjunta-ainetta voidaan levittää aerosoli-, syötti-, savupanos- tai salvamuodossa (Paasivirta & Rytsä 1987).

Torjunta-aineen levittäminen maahan ja levitysmenetelmä vaikuttavat mm. fotokemiallisesti (valokemiallinen) tapahtuvaan hajoamiseen ja haihtumiseen. Monilla aineilla fotokemiallinen hajoaminen on merkittävää ennen kuin aine imeytyy maan sisään. Valon vaikutuksesta helposti hajoavien aineiden lisäksi voimakkaasti haihtuvat aineet on mullattava, jotta ne eivät häviäisi vaikutuskohteestaan liian nopeasti. Fotolyyttisesti hajoamattomilla tai haihtumattomilla aineilla (esim. simatsiini ja atratsiini) multaaminen ei juurikaan vaikuta aineen kulkeutumiseen (Seppälä 1997). Fotokemialliseen hajoamiseen voi liittyä muuta kemiallista ja biologista hajotusta. Esimerkiksi auringon säteily- ja lämpöenergian vaikutuksesta torjunta-aineet voivat höyrystyä maaperästä ilmakehään ja kulkeutua muualle. Maasta tai ilmasta kasvit voivat ottaa torjunta-aineita suoraan soluihinsa, tai ne voivat vaikuttaa torjunta-aineiden kulkeutumiseen ottamalla juurillaan maasta runsaasti vettä estäen tehokkaasti torjunta-aineiden huuhtoutumisen. Torjunta-aineita voi joutua pohjaveteen jos kasvusto on heikkoa tai kasvin juuret eivät ole hyvin kehittyneet, koska silloin torjunta-aineet pääsevät vajoveden mukana syvemmälle maahan, jossa niiden hajoaminen on hitaampaa kuin biologisesti aktiivisessa pintamaassa (Suoninen ym. 2002).

Torjunta-aineet hajoavat harvoin suoraan hiilidioksidiksi ja vedeksi, vaan kyseessä on yleensä lukuisia vaiheita sisältävä muutunta. Täydellinen hajoaminen edellyttää aineen mineralisoitumista maaperässä (Seppälä 1997). Monet torjunta-aineet hajoavat mikrobiologisesti melko nopeasti, jos maan olosuhteet ovat pieneliöille suotuisat. Maan on oltava ilmavaa ja kosteaa sekä happamuudeltaan ja lämpötilaltaan sopivaa (Schepel 1996). Lämpötila vaikuttaa biologisen aktiivisuuden ohella myös kemiallisiin reaktioihin kuten hydrolyysiin ja sen nopeuteen (Seppälä 1997). Tärkein edellytys mikrobiologiselle

hajoamistoiminnalle on lämpö, joka usein Suomen maaperässä on rajallista. Torjunta-aineen käyttömäärä vaikuttaa mikrobiologisen hajotuksen alkamiseen siten, että käytettävän torjunta-aineannoksen kasvu voi pidentää mikrobien lag-eli sopeutumisvaihetta. Kaikilla aineilla kyseistä sopeutumisvaihetta ennen hajotuksen alkua ei esiinny. Tutkimuksissa on esimerkiksi todettu, ettei trikloorietikkahappo (TCA) vaikuta lag-vaiheen pituuteen ollenkaan, mutta 2,4-dikloorietikkahappo (2,4-D) suurina annoksina lisättynä pidentää lag-vaihetta (Seppälä 1997). Ilmiön syyksi on epäilty maan reaktiopaikkojen vähentymistä tai mikrobeihin sekä entsymaattisiin systeemeihin kohdistuvia myrkkyvaikutuksia (Seppälä 1997). Jos maassa käytetään pitkään samaa metabolisesti hajoavaa valmistetta, mikrobit sopeutuvat siihen ja pystyvät hajottamaan sitä yhä nopeammin. Ruotsissa on mm. havaittu, että MCPA hajoamisaika on parissa kymmenessä vuodessa lyhentynyt 20 viikosta 7 viikkoon (Heinonen ym. 1992). Tätä torjunta-ainetta käytetään yleisesti Suomessa kaksisirkkaisten rikkakasvien torjuntaan. Torjunta-aineiden kemiallinen hajoaminen muistuttaa mikrobien aiheuttamaa prosessia, ja tärkeimmät kemialliset reaktiot ovat samat kuin mikrobien toiminnassa eli hydrolyysi, oksidaatio ja pelkistyminen (Suoninen ym. 2002). Kemiallinen hajoaminen on kuitenkin yleensä huomattavasti mikrobiologiasta hajoamista hitaampaa.

Torjunta-aineen hajoamisnopeutta kuvataan puoliintumisajalla, DT_{50} (Duration/Dissipation Time). Se on laskennallinen aika, jossa puolet aineesta on muuttunut primaariksi hajoamistuotteeksi, tai joissain tapauksissa mineralisoitunut (SYKE, Kemikaaliyksikkö 2002). Se on erilainen aineen ollessa vedessä, ilmassa, maassa tai kudoksessa. Kemikaali luokitellaan pysyväksi myrkyksi, jos sen puoliintumisaika maassa ylittää 90 vuorokautta. Nykyiset torjunta-aineet hajoavat ympäristössä nopeasti, kuten herbisidinen propaklori-tehoaine puoliintuu maassa biologisesti 2 – 8 vrk:ssa, kun taas aikaisemmin käytetyn torjunta-aineen, dikloori-difenyyli-trikloorietaanin (DDT) puoliintumisaika on jopa 10 vuotta (Seppälä 1997). Torjunta-aine on nopeasti hajoavaa, jos aineen puoliintumisaika maaperässä on alle viikon. Aine on

kohtalaisen nopeasti hajoavaa, mikäli sen puoliintumisaika on 1-4 viikkoa. Erittäin hitaasti hajoavaa aine on silloin, kun sen puoliintumisaika on yli 8 kuukautta (Lodenius 1995).

Maaperässä kauan pysyviin herbisideihin kuuluvat meillä käytetyistä torjunta-aineista atratsiini ja simatsiini, jotka voivat säilyä jopa useita vuosia maassa. Hajoamistuotteet voivat joissakin tapauksissa olla jopa myrkyllisempiä kuin alkuperäiset kemikaalit, ja niillä on vastaavasti omat puoliintumisaikansa (Schepel 1996). Myös diklobeniilin hajoamistuote diklooribentsoamidi (BAM) säilyy useita vuosia. Maaperän kosteus lisää yleensä haihtuvien herbisidien häviämistä, sillä vesi syrjäyttää herbisidin, joka näin ollen ei pääse sitoutumaan maahiukkasten pintaan (Turunen 1985). Pohjavesiolosuhteissa mikrobiaktiivisuus on yleensä vähäistä (Vesi- ja ympäristöhallitus 1993).

*1.4. Suomessa **pohjavesistä** korkeissa pitoisuuksissa todetut torjunta-aineet*

Pohjavedestä Suomessa löydettyjen tehoaineiden, atratsiini, terbutylatsiini, simatsiini, heksatsinoni, bentatsoni ja bromasiili, sekä niiden hajoamistuotteiden haitallisuus riippuvat fysikaalis-kemiallisista ja ekotoksisista ominaisuuksista (Taulukko 8).

Torjunta-aineiden aiheuttamat ympäristöriskit riippuvat niiden myrkyllisyydestä ja niille altistumisesta. Ihminen voi altistua torjunta-aineille paitsi suoraan ihokosketuksen myös hengitysilman, talousveden ja elintarvikkeiden kautta. Suurimmat torjunta-aineiden aiheuttamat ympäristöongelmat ovat toistaiseksi olleet pohja- ja pintavesien saastuminen (esim. atratsiini), aineiden kertyminen ekosysteemin ylemmille trofiatasoille ja elintarvikkeissa olevat jäämät. Suomalaisten arvioiden mukaan 0,1 – 1,0 % torjunta-aineiden käyttömäärästä päätyy vesistöihin, riippuen aineesta ja olosuhteista (Laitinen ym. 1994). Rekolaisen ym. (1988) tutkimuksessa vuosilta 1985 – 1987 kahden **joen vedestä**

löydettiin 14 eri torjunta-ainetta 20 määritetystä. Tutkituista näytteistä yli 60 % oli fenolijohdannaisia (MCPA, diklorproppi, mekoproppi).

Torjunta-aineiden myrkyllisyyttä kuvataan LD_{50}-arvolla (tappava annos; Lethal Dose). Se on ainemäärä eläimen painokiloa kohti, joka tappaa puolet koe-eläimistä tiettynä aikana, tavallisesti 24 tunnissa. LC_{50}-arvolla (Lethal Concentration) kuvataan letaalipitoisuutta ilmassa ja vedessä. Näillä aineilla voi olla kahdenlaisia myrkyllisiä vaikutuksia. Akuutit vaikutukset ilmenevät lyhyen ajan kuluessa myrkyllisen aineen kerta-annoksesta. Kroonisella vaikutuksella tarkoitetaan pitkäaikaisvaikutusta, ja sen selvittäminen on vaikeampaa kuin akuuttien vaikutusten. Toistuvat ja vähäiset annokset voivat aiheuttaa kroonisia vaikutuksia (Turunen 1985).

Taulukko 8. Pohjavedessä todettujen torjunta-aineiden fysikaalis-kemiallisia ja ekotoksisia ominaisuuksia (muokattu Rapala & Gustafsson 2005).

Torjunta-aine/ Ominaisuus	Atrat-siini	Terbutyl-atsiini	Simat-siini	Heksa-tsinoni	Benta-tsoni	Broma-siili
Vesiliukoisuus (mg/l)	33-45	5,0-8,5	5,3-6,2	$3,3 \times 10^4$	490-570	807-1300
Rasvaliukoisuus (log K_{ow})	2,6	3	2,2-2,5	1,1	0,55-0,77	2,1
Puoliintumisaika maassa, DT_{50} (d, 20°C)	41-146	84-170	20-270	60-180	8-102	120-275
Hydrolyyttinen puoliintumisaika (d, pH 7 – 9)	>200	>200	ei	ei	ei	ei
Myrkyllisyys leville (EC_{50}, mg/l)	<1	0,02	<1	0,02	10	-
Myrkyllisyys vesiselkärangattomille (EC_{50}, mg/l)	3,6-39	0,1-21,2	1- >100	151	>48	-
Akuutti myrkyllisyys kaloille (LC_{50}, mg/l)	0,9-100	1,6-66	3,1- >100	274-952	>100	186
Suurin mitattu pitoisuus pohjavesissä (µg/l)	0,34	0,056	0,034	0,9	0,47	1

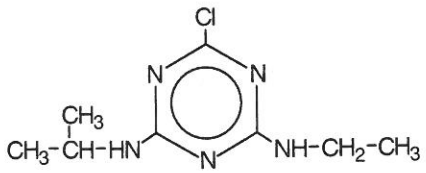
1.4.1 Symmetriset triatsiinit

Triatsiinit ovat heterosyklisiä typpiyhdisteitä, joissa bentseenirenkaan kolme hiiltä on korvattu typellä. Tavallisin triatsiini-isomeeri on symmetrinen, siis 1,3,5-triatsiini, jossa typpi ja hiili sekä yksi- ja kaksivalenssiset sidokset vuorottelevat. Symmetristen triatsiinien kasveille toksisissa johdoksissa molekyylirenkaan jokaiseen hiilijäseneen liittyy vedyn substituentti. Ensimmäisenä substituenttina on tavallisesti kloori. Toisena ja kolmantena substituenttina on alkyloitu aminoryhmä (NH_2), jonka toinen tai molemmat vedyt on korvattu $-NHC_2H_5$-ryhmällä, kuten simatsiini (Mukula 1980). Tähän torjunta-aineryhmään kuuluvat mm. simatsiini, atratsiini ja terbutylatsiini, joita käsitellään seuraavissa kappaleissa tarkemmin.

Atratsiini, ja sen hajoamistuotteet

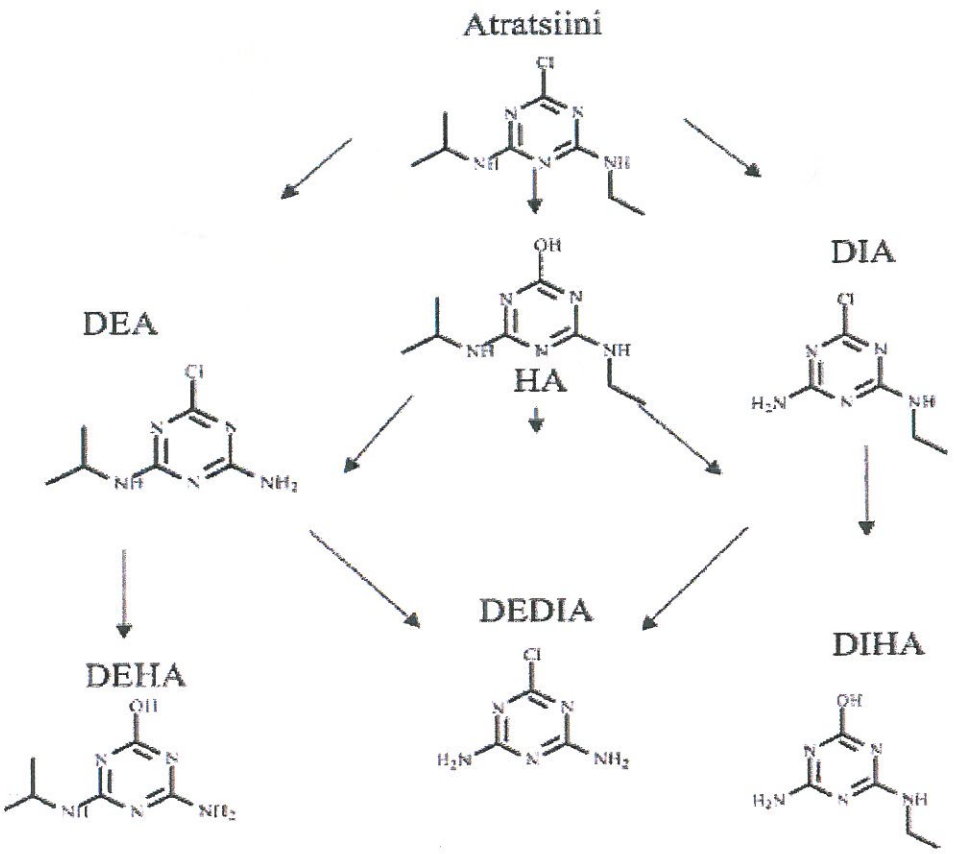
Atratsiini (2-kloori-4-etyyliamino-6-isopropyyliamino-1,3,5-triatsiini) ($C_8H_{14}ClN_5$) (Kuva 5) on rikkakasvien torjunta-aine (Mukula 1980), joka on suurina pitoisuuksina myös nisäkkäiden terveydelle haitallinen aine (LD_{50} 672 mg/kg). Myrkyllisyys kaloille ja vesiselkärangattomille vaihtelee lajista riippuen erittäin myrkyllisestä kohtalaisen myrkylliseen (LC_{50} 0,9–100 mg/l ja EC_{50} 3,6 – 39 mg/l). Leville ja vesikasveille atratsiini on erittäin myrkyllistä (EC_{50} <1 mg/l). Atratsiini on kohtalaisen (33 – 45 mg/l) vesiliukoinen yhdiste, joka maalajista riippuen hajoaa maaperässä kohtalaisen hitaasti tai hitaasti (DT_{50} 41–146 d) (Taulukko 8). Se on helposti tai erittäin helposti kulkeutuva maaperässä, mikäli sitä tarkastellaan aineen kiinnittyvyyttä maahiukkasiin kuvaavan jakautumiskertoimen (K_{oc} 2,03) perusteella. Vesiliukoisuus, hidas hajoaminen ja vähäinen taipumus kiinnittyä maahiukkasiin viittaavat suureen kulkeutumisriskiin pohjavesiin. Atratsiinin hajoamista pohjavedessä on tutkittu kokeellisesti ja tulosten perusteella yhdiste ei hajoa lainkaan pohjavesiolosuhteissa tai se hajoaa hyvin hitaasti. Suomessa atratsiinia sisältävien torjunta-aineiden myynti kiellettiin 1992 (Kansainväliset kemikaalikortit 1994, Kemikaalien ympäristötietorekisteri 2005).

LAHDEN TIEDEKIRJASTO
Lahti Science Library



Kuva 5. Atratsiinin rakennekaava.

Atratsiini metaboloituu pääasiassa kolmeksi hydroksiatratsiiniyhdisteeksi ja kolmeksi klooratuksi atratsiiniyhdisteeksi (Kuva 6). Hydroksiyhdisteet ovat vallitsevia kasveissa ja klooratut eläinkudoksissa ja vesissä. Desetyyliatratsiini (DEA) on atratsiinin hyvin vesiliukoinen hajoamistuote (3200 mg/l). Jakautumiskertoimen (K_{oc} 13 – 80) perusteella DEA luokitellaan maaperässä erittäin kulkeutuvaksi tai helposti kulkeutuvaksi. Desetyyliatratsiini on kohtalaisen hitaasti hajoava maaperässä. Alhaisen rasvaliukoisuuden perusteella DEA:n riski kertyä eliöihin näyttää pieneltä. Desetyyliatratsiini oli vesikasveille huomattavasti myrkyllisempää kuin atratsiini. Toinen atratsiinin hajoamistuote on deisopropyyli-atratsiini (DIA), joka hajoaa kohtalaisen hitaasti ja on erittäin kulkeutuvaa tai helposti kulkeutuvaa maaperässä adsorptiokertoimen (K_{oc} 13 – 80) perusteella (Gustafsson 2004).

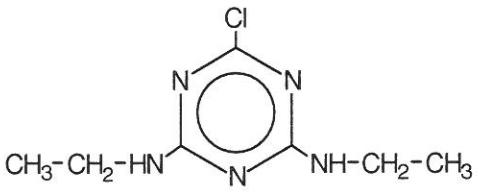


Kuva 6. Atratsiinin hajoamisreitti. Desetyyliatratsiini (DEA), hydroksiatratsiini (HA), desisopropyyliatratsiini (DIA),hydroksidesetyyliatratsiini (DEHA), desetyyli-desisopropyyliatratsiini (DEDIA) ja hydroksidesisopropyyliatratsiini (DIHA) (Gustafsson 2004).

Simatsiini

Simatsiini (2-kloori-4,6-bis(etyyliamino)-1,3,5-triatsiini) ($C_7H_{12}ClN_5$) (Mukula 1980) (Kuva 7) on veteen niukkaliukoinen yhdiste (5,3–6,2 mg/l), jonka hajoamisnopeus maaperässä vaihtelee kohtalaisen hitaasta erittäin hitaaseen (DT_{50} 20–270 d). Maalajin lisäksi simatsiinin hajoamisnopeutta säätelevät lämpötila ja maan kosteus, niin kuin kaikkien muidenkin torjunta-aineiden. Simatsiini on jakautumiskertoimen (K_{oc} 79–377) perusteella maaperässä helposti kulkeutuvaa tai vähintään kohtalaisen hitaasti kulkeutuvaa. Biokertyvyyskertoimien (BCF <1–55) perusteella arvioituna simatsiinin riski kertyä eliöihin on vähäinen. Simatsiini on kaloille ja vesirangattomille yleensä

enintään myrkyllistä tai kohtalaisen myrkyllistä (LC_{50} 3,1>100 mg/l ja EC_{50} 1 – >100 mg/l). Sen sijaan simatsiini on atratsiinin tavoin erittäin myrkyllistä leville (EC_{50} <1 mg/l) ja vesikasveille (Taulukko 8). Simatsiinia sisältäviä torjunta-aineita myytiin 1990-luvun alussa tehoaineena laskettuna yli 10000 kg vuodessa ja vielä 2000-luvun alussa vuosittaiset myyntimäärät olivat 4300 kg. Suomessa simatsiinia sisältävät valmisteet poistuivat torjunta-ainerekisteristä 30.9.2004, eli simatsiinia sisältävien torjunta-aineiden myynti kiellettiin. Sitä käytettiin rikkakasvien torjuntaan mansikkaviljelyksillä ja hedelmäpuiden, marjapensaiden ja koristepensaiden alustoilla (Kansainväliset kemikaalikortit 1999, Kemikaalien ympäristötietorekisteri 2005). DIA ja DEDIA ovat myös simatsiinin samoin kuin atratsiinin hajoamistuotteita.

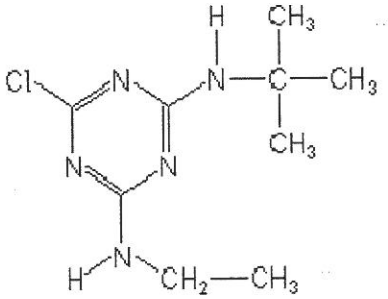


Kuva 7. Simatsiinin rakennekaava.

Terbutylatsiini

Terbutylatsiini (2-kloori-4-etyyliamino-6-tert-butyyliamino-1,3,5-triatsiini) ($C_6H_{16}ClN_5$) (Kuva 8) luokitellaan veteen niukkaliukoiseksi yhdisteeksi (5,0–8,5 mg/l). Pohjavesien kannalta terbutylatsiinin haitallisin ominaisuus on hidas hajoaminen maassa ja vesistöissä. Maaperässä yhdiste luokitellaan kohtalaisen hitaasti tai hitaasti hajoavaksi (DT_{50} 84–170 d) ja viileässä lämpötilassa (10°C) hajoaminen on erittäin hidasta, koska puoliintumisajat ovat yli vuoden. Ruotsissa on löydetty mittavia terbutylatsiinijäämiä peltomaasta 2 – 3 vuotta ruikutuksen jälkeen. Myös vesistössä yhdisteen puoliintumisajat ovat yli vuoden. Jakautumiskertoimen (K_{oc} 162–278) perusteella terbutylatsiini luokitellaan kohtalaisen kulkeutuvaksi maaperässä. Terbutylatsiinin rasvaliukoisuuden (log K_{ow} 3,04) perusteella arvioituna yhdiste on mahdollisesti eliöihin kertyvää, mutta kaloilla tehdyt testit osoittavat kertymisriskin olevan

pienen (BCF 34). Terbutylatsiini on kaloille ja vesiselkärangattomille myrkyllistä tai kohtalaisen myrkyllistä (LC_{50} 1,6–66 mg/l ja EC_{50} 0,1–21,2 mg/l) ja leville erittäin myrkyllistä (EC_{50} 0,02 mg/l) (Taulukko 8). Suomessa ei tällä hetkellä ole torjunta-ainerekisterissä yhtään terbutylatsiinia sisältävää torjunta-ainevalmistetta. Viimeisen valmisteen myynti loppui ja se poistettiin torjunta-ainerekisteristä 30.6.2004. Rekisteristä poistettua valmistetta käytettiin vuodesta 1994 lähtien rikkakasvien torjuntaan peruna- ja herneviljelyksiltä, mutta sen käyttö ei ollut sallittua pohjavesialueilla. Vielä 1990-luvun alussa terbutylatsiinia sisältäviä rikkakasvien torjunta-aineita myytiin enimmillään yli 40 000 kg (tehoainetta) vuodessa käytettäväksi mm. metsätaimitarhoilla, metsän uudistusalueilla sekä viljelemättömillä alueilla. Käyttö tähän tarkoitukseen loppui vuoteen 1998 mennessä (Kemikaalien ympäristötietorekisteri 2005). Desetyyliterbutylatsiini on terbutylatsiinin hajoamistuote, samoin kuin DIA on myös terbutylatsiinin hajoamistuote.



Kuva 8. Terbutylatsiinin rakennekaava.

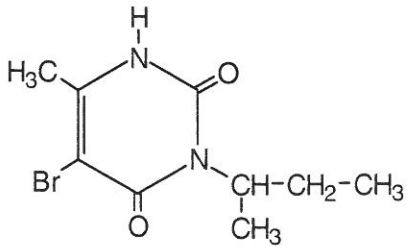
1.4.2 Pyrimidiinit eli urasiilit

Pyrimidiinit ovat bentseenistä johdettuja heterosyklisiä typpiyhdisteitä. Niiden molekyylirenkaan kuudesta hiiliatomista kahden tilalla on typpi. Pyrimidiinien typpiatomit sijoittuvat 1,3-asemiin, joten ne ovat 1,3-diatsiineja. Pyrimidiinien 2,4-dioksijohdoksia nimitetään urasiileiksi (Mukula 1980). Urasiilit, mm. Bromasiili, terbasiili ja lenasiili, ovat hyvin voimakkaita maavaikutteisia

rikkakasvien torjunta-aineita. Bromasiilia tarkastellaan seuraavassa kappaleessa tarkemmin.

Bromasiili

Bromasiili (5-bromi-3-sec-butyyli-6-metyyliurasiili) ($C_5H_{13}BrN_2O_2$) on maavaikutteinen rikkakasvien torjunta-aine. Se on pH:sta riippuen veteen hyvin liukeneva tai vähintään liukeneva yhdiste (807–1300 mg/l) (Kuva 9). Vesiliukoisuuden lisäksi bromasiilin kulkeutumisriskiä pohjavesiin lisää yhdisteen vähäinen adsorptio maahiukkasiin (K_{oc} 2–289, keskiarvo 23) ja hidas hajoaminen maaperässä (DT_{50} 120–275 d). Jakautumiskertoimen (K_{oc}) perusteella yhdiste luokitellaan maaperässä yleensä erittäin kulkeutuvaksi tai vähintään kulkeutuvaksi. Laboratoriokokeiden puoliintumisaikojen perusteella bromasiili hajoaa maassa hitaasti tai erittäin hitaasti (DT_{50} 120–275 d) ja sama on todettu tutkittaessa jäämien häviämistä maaperästä kenttäolosuhteissa. Bromasiili ei ole rasvaliukoinen yhdiste (log K_{ow} 2,11) ja sen taipumus kertyä eliöihin on kalakokeissa havaittu vähäiseksi (BCF 3–27). Bromasiilin myrkyllisyydestä eliöille on niukasti tietoa, mutta ainakin kaloille yhdiste on vain lievästi myrkyllistä (LC_{50} 186 mg/l) (Taulukko 8). Bromasiilia sisältäviä torjunta-ainevalmisteita ei ole käytetty 1990-luvulla. Vuoteen 1986 asti bromasiilia sisältävän valmisteen käyttö oli sallittua rikkakasvien torjuntaan viljelemättömillä alueilla (Kansainväliset kemikaalikortit 2003, Kemikaalien ympäristötietorekisteri 2005).



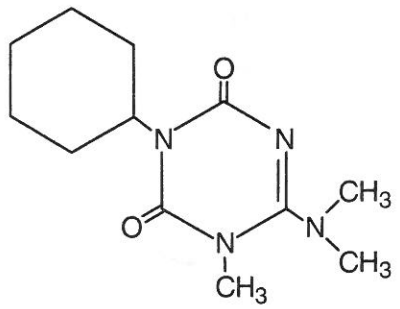
Kuva 9. Bromasiilin rakennekaava.

1.4.3 Luokittelemattomat heterosykliset typpiyhdisteet

Luokittelemattomat heterosykliset typpiyhdisteet ovat molekyylirakenteeltaan vaihtelevia. Esimerkiksi heksatsinonin triatsiinirenkaan typpiatomit ovat symmetrisesti sijoittuneet. Typpi- ja hiiliatomien välisiä kaksoissidoksia on kuitenkin kolmen asemasta vain yksi, joten tässä suhteessa rengas ei ole symmetrinen (Mukula 1980). Tähän ryhmään kuuluvat difentsokvatti, amitroli, metamitroni ja heksatsinoni.

Heksatsinoni

Heksatsinoni (3-sykloheksyyli-6-dimetyyliamino-1-metyyli-1,3,5-triatsin-2,4-dioni) ($C_3H_9N_4O_2$) (Kuva 10), on hyvin vesiliukoinen yhdiste (3,3 x 10^4 mg/l). Kiinnittyminen maahiukkasiin on vähäistä, sillä jakautumiskertoimen (K_{oc} 13–192, keskiarvo 55) perusteella heksatsinoni on keskimäärin erittäin kulkeutuvaa tai vähintään helposti kulkeutuvaa maaperässä. Vesiliukoisuus ja vähäinen adsorboituminen maahan viittaavat suureen kulkeutuvuusriskiin pohjavesiin. Erityisen suuri kulkeutumisriski on alueilla, joilla on vähän orgaanista ainesta sisältäviä karkeita maalajeja ja viileä ilmasto, sillä viileässä lämpötilassa (10 °C) yhdiste luokitellaan kohtalaisen hitaasti tai hitaasti hajoavaksi (DT_{50} 426–502 d). Heksatsinoni on heikosti rasvaliukoinen yhdiste (log K_{ow} 1,05), jonka ei ole havaittu kalakokeissa kertyvän kudoksiin. Yhdiste on vain lievästi myrkyllistä kaloille ja vesiselkärangattomille (LC_{50} 274–952 mg/l ja EC_{50} 151 mg/l), mutta rikkakasvien torjunta-aineille tyypilliseen tapaan se on erittäin myrkyllistä leville (EC_{50} 0,02 mg/l) (Taulukko 8). Suomessa ei ole käytetty heksatsinonia sisältäviä torjunta-ainevalmisteita vuoden 1999 jälkeen, mutta vielä 1990-luvun alussa valmisteita myytiin yli 1000 kg (tehoainetta) vuosittain rikkakasvien torjuntaan metsätaimitarhoilla ja viljelemättömillä alueilla (Kemikaalien ympäristötietorekisteri 2005).



Kuva 10. Heksatsinonin rakennekaava

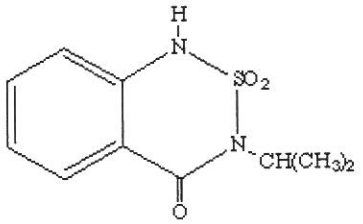
1.4.4 Muita heteroatomeja sisältävät sykliset yhdisteet

Tähän ryhmään luetaan ne herbisideinä käytetyt heterosykliset yhdisteet, joiden molekyylirenkaaseen sisältyy muitakin heteroatomeja kuin typpeä (Mukula 1980). Tämän ryhmän torjunta-aineita ovat etofumesaatti, metatsoni ja bentatsoni.

Bentatsoni

Bentatsoni (3-isopropyyli-(1H)-bentso-2,1,3-tiadiatsin-4-oni-2,2-dioksidi) ($C_{10}H_{12}N_2O_3S$) (Kuva 11) on veteen liukeneva yhdiste, jonka kiinnittyminen maahiukkasiin on vähäistä ja jakautumiskertoimen (K_{oc} 13–78) perusteella yhdiste luokitellaankin erittäin kulkeutuvaksi tai vähintään helposti kulkeutuvaksi maaperässä. Bentatsonin hajoamisnopeus maaperässä vaihtelee maalajista riippuen kohtalaisen nopeasta hitaaseen (DT_{50} 8–102 d). Vesistöissä bentatsoni pysyy pääosin vesifaasissa, mutta hajoaminen on erittäin hidasta. Bentatsonin rasvaliukoisuus on hyvin alhainen (log K_{ow} 0,55–0,77) eikä yhdisteen ole kalakokeissa havaittu kertyvän eliöihin (BCF <6). Bentatsoni on kaloille vain lievästi myrkyllistä (LC_{50} >100 mg/l) ja vesiselkärangattomille kohtalaisen myrkyllistä (EC_{50} >48 mg/l). Leville ja vesikasveille yhdiste on myrkyllistä (EC_{50} 10 mg/l) (Taulukko 8). Bentatsoni kuuluu EU:n kasvinsuojeludirektiivin hyväksyttyjen tehoaineiden listalle (ns. Annex I-lista) ja yhdisteen hyväksymisdirektiivissä jäsenmaita velvoitetaan huomioimaan

pohjavesien suojelu bentatsonia sisältävien torjunta-ainevalmisteiden käyttöluvissa. Suomessa on tällä hetkellä rekisteröitynä rikkakasvien torjuntaan peltoviljelyssä kaksi bentatsonia sisältävää torjunta-ainevalmistetta, joiden kummankin käyttö pohjavesialueilla on kuitenkin kielletty. Valmisteita myytiin 1990-luvun alussa enimmillään 14 000 kg (tehoainetta) vuodessa, mutta 2000-luvun alussa vuosittaiset myyntimäärät olivat laskeneet hieman yli 3000 kg:aan tehoainetta (Kansainväliset kemikaalikortit 1997, Kemikaalien ympäristötietorekisteri 2005).



Kuva 11. Bentatsonin rakennekaava.

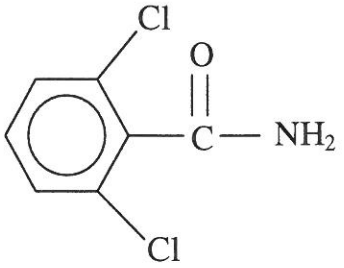
1.4.5 Amidit

Tämän ryhmän torjunta-aineiden molekyylirunkoon sisältyy vaikuttavana osana amidiryhmä (-CO-NH_2) tai nitriili- eli syanidi-ryhmä (-C=N). Ryhmään kuuluvia torjunta-aineita ovat bentsonitriilit diklobeniili ja klooritiamidi (Mukula 1980).

2,6 – diklooribetsoamidi (BAM)

2,6–diklooribentsoamidi (Kuva 12) on kasvientorjunta-aineina käytettyjen klooritiamidin (2,6-diklooribentsotiamidi) ja diklobeniilin (2,6-diklooribentsonitriili) hajoamistuote. Klooritiamidi ja diklobeniili hajoavat maaperässä nopeasti BAM:ksi. Myös BAM hajoaa mikrobiologisesti, mutta sekä vedessä että maaperässä hajoaminen on erittäin hidasta ja olosuhteiden on oltava mikrobeille suotuisat. Lyhimmät BAM:n puoliintumisajat, 3–9 vuotta, on saavutettu 0–0,50 m maan pinnasta. Syvemmällä maaperässä ja anaerobisissa

olosuhteissa BAM on lähes hajoamatonta. BAM liukenee hyvin veteen (vesiliukoisuus noin 2,7 g/l 20–25 °C) ja kulkeutuu helposti maaperässä. Pidättyminen erityisesti hiekka- ja soramoreeneihin on vähäistä (Harkki ja Kuivamäki 2005).



Kuva 12. 2,6-diklooribentsoamidin (BAM) rakennekaava.

1.5 Tutkimuksen tavoitteet ja tutkimuskysymykset

Pro-gradu työni tarkoituksena oli selvittää torjunta-aineiden esiintymistä ensisijaisesti kaupunkien pohjavesialueiden raakavesissä. Tutkimuksen tavoitteena on selvittää mahdollisilla riskipohjavesialueilla sijaitsevien pohjavesialueiden maankäytön vaikutus pohjaveden laatuun. Tutkimusaineistona on käytetty Suomen ympäristökeskuksen toimesta kartoitettuja pohjavesialueita ja niiden alueilla sijaitsevien vedenottamoiden pohjavesinäytteiden tutkimustuloksia. Ympäristöhallinnon ja Maanmittauslaitoksen pohjavesialueiden maankäyttöä koskevia tietoja on käytetty tässä tutkimuksessa hyödyksi.

Tutkimuskysymykset:

1) Mitä torjunta-aineita esiintyy 44 kaupungin pohjavesialueilla ja kuinka suurina pitoisuuksina verrattuna 86 kunnan pohjavesialueiden pohjavesiin?

2) Onko saman pohjavesialueen havaintopisteiden välillä eroavuuksia pohjaveden laadussa torjunta-aineiden suhteen?

3) Miten maankäyttö vaikuttaa torjunta-aineiden esiintymiseen kaupunkialueilla verrattuna muilla alueilla Suomessa?

4) Millä toimenpiteillä voidaan torjunta-aineiden esiintymistä vähentää tai poistaa pohjavesistä?

2. *Aineisto ja menetelmät*

2.1 Näytteet

Pohjaveden torjunta-ainepitoisuuksia selvitettiin Suomessa 11 alueellisen ympäristökeskuksen alueella. Kaiken kaikkiaan torjunta-aineita tutkittiin 86 kunnan ja 44 kaupungin alueilla. Pohjavesinäytteitä otettiin 275 havaintopaikalta, joista kaupunkialueella oli 120. Tutkimuksessa mukana oli 189 pohjavesialueetta, joista kaupunkialueilla sijaitsi 75. Näytteitä analysoitiin yhteensä 295 kappaletta, joista kaupunkialueelta oli 141 kappaletta. Näytteet otettiin toukokuun ja lokakuun välisenä aikana vuosina 2002-2005 pääosin pohjavedenottamoiden käsittelemättömästä vedestä eli raakavedestä.

Näytteenotto suunnattiin riskialueille, ja kohteita valittaessa otettiin huomioon vedenottamon merkittävyys vedenoton kannalta ja painotettiin tärkeiden vedenottamoiden tutkimista. Pohjavesialueita pitkin kulkevan rautatien läheisyydessä sijaitsevat vedenottamot pyrittiin ottamaan mukaan etenkin silloin, kun pohjaveden virtaussuunta oli rautatieltä ottamolle päin. Lisäksi valintoihin vaikuttivat muut riskitekijät, kuten pellot, suurten teiden läheisyys ja runsas asutuksen määrä. Valinnassa käytettiin maaperäkarttojen antamaa tietoa maalajien läpäisevyydestä.

Raakavesinäytteet otettiin vedenottamoiden kaivojen hanoista tai ottamoiden raakavesihanoista kahteen tummaan yhden litran lasiseen vesinäytepulloon ja yhteen yhden litran muoviseen näytepulloon. Näytteet otettiin 3–5 minuutin veden juoksutuksen jälkeen tai kunnes veden lämpötila oli vakio. Veden annettiin virrata näytepulloihin hitaasti välttäen veden kuplimista. Näytteet toimitettiin viileässä ja valolta suojattuna välittömästi näytteiden oton jälkeen laboratorioon.

2.2 *Torjunta-aineiden analysointi*

Torjunta-ainepitoisuuksia selvitettiin Uudenmaan ympäristökeskuksen alueella vuonna 2002, jolloin otetut vesinäytteet analysointiin valtion Teknisen Tutkimuskeskuksen (VTT) laboratoriossa. Vuodesta 2003 lähtien näytteet analysoitiin Lahden tutkimuslaboratoriossa kaasukromatografisesti (GC/MS) neutraalin kiinteäfaasiuuton jälkeen tai nestekromatografisesti (LC/MS/MS) happaman (pH 3) kiinteäfaasiuuton jälkeen. Molemmissa tekniikoissa torjunta-aineet detektoitiin massadetektorilla. Nollanäyte,vertailunäytteet ja standardit esikäsiteltiin jokaisen näytesarjan yhteydessä kuten näytteet. Menetelmät oli akkreditoitu osalle tutkituista näytteistä (Liite 1) (FINAS, Finnish Accreditation Service, T039 EN/ISO/IEC 17025). Lahden tutkimuslaboratorio analysoi kustakin näytteestä 100 eri torjunta-ainetta tai niiden hajoamistuotetta. Lista tutkituista torjunta-aineista, niiiden määritysrajoista ja akkreditoiduista määritysmenetelmistä on Liitteenä 1. Myös luotettavasti todetut, mutta alle menetelmien kvantitointirajojen jääneet torjunta-ainehavainnot kirjattiin. Virherajat pohjavesistä havaituille torjunta-aineille ja niiden hajoamistuotteille olivat atratsiini, terbutylatsiini ja DEDIA, 25 %; simatsiini, mekoproppi, DEA ja BAM, 30 %; DIA, 35 %; sekä bromasiili, heksatsinoni ja bentatsoni, 40 %.

2.3 *Tilastolliset analyysit*

Pohjavesialueiden maankäytön ja torjunta-ainepitoisuuksien välisien yhteyksien selvittämiseksi tulokset käsiteltiin tilastollisesti pääkomponenttianalyysillä (PCA) ja Pearsonin korrelaatioanalyysillä (Windows SPSS 11 ohjelmistolla, SPSS Inc, Chicago, IL).

3. *Tulokset*

Torjunta-aineita ja niiden hajoamistuotteita todettiin korkeissa pitoisuuksissa Hämeen, Keski-Suomen, Lounais-Suomen, Pirkanmaan ja Uudenmaan alueellisten ympäristökeskusten pohjavesialueiden pohjavesissä. Todetut torjunta-aineet ja pitoisuudet vaihtelivat kaupunkien (Taulukko 9) ja kuntien kesken (Taulukko 10). Kaupunkien pohjavesissä todettiin korkeita 0,10 µg/l tai sen yli torjunta-ainepitoisuuksia Hangon, Hyvinkään, Karjaan, Keuruun, Lahden, Lohjan, Tampereen ja Turun pohjavesialueilla (Taulukko 11).

Kuntien alueilla pohjavesissä esiintyi korkeita torjunta-ainepitoisuuksia Euran, Kylmäkosken, Maskun ja Piikkiön kuntien alueilla olevilla pohjavesialueilla (Taulukot 12).

Taulukko 9. Kaupunkien pohjavesissä tutkitut torjunta-aineet ja niiden pitoisuudet.

Torjunta-aine	Näytteitä	Ei todettu	Todettu		Pitoisuus 0,10 ug/l	
	(kpl)	(kpl)	(kpl)	(%)	(kpl)	(%)
AMPA	2	2	0	0	0	0
Atratsiini	141	80	61	43	10	7
BAM	64	51	13	20	3	5
Bentatsoni	123	123	0	0	0	0
Bromasiili	120	115	5	4	1	1
DEA	141	98	43	31	6	4
DEDIA	141	116	25	18	5	4
Desetyyliterbutylatsiini	31	28	3	10	0	0
DIA	141	123	18	13	0	0
Dikloproppi	141	140	1	1	0	0
Glyfosaatti	2	2	0	0	0	0
Heksatsinoni	124	110	14	11	4	3
Mekoproppi	141	139	2	1	0	0
Propatsiini	141	140	1	1	0	0
Simatsiini	141	104	37	26	0	0
Terbutylatsiini	123	105	18	15	0	0

Taulukko 10. Kuntien pohjavesialueilta tutkitut torjunta-aineet ja niiden pitoisuudet.

Torjunta-aine	Näytteitä	Ei todettu	Todettu		Pitoisuus	0,10 ug/l
	(kpl)	(kpl)	(kpl)	(%)	(kpl)	(%)
AMPA	4	4	0	0	0	0
Atratsiini	154	137	17	11	1	1
BAM	104	89	15	14	2	2
Bentatsoni	154	151	3	2	1	1
Bromasiili	154	151	3	2	0	0
DEA	154	139	15	10	0	0
DEDIA	154	151	3	2	0	0
Desetyyliterbutylatsiini	59	56	3	5	0	0
DIA	154	146	8	5	0	0
Dikloproppi	154	152	2	1	0	0
Glyfosaatti	4	4	0	0	0	0
Heksatsinoni	154	150	4	3	0	0
Mekoproppi	154	149	5	3	0	0
Propatsiini	154	154	0	0	0	0
Simatsiini	154	144	10	7	0	0
Terbutylatsiini	154	152	2	1	0	0

Taulukko 11. Kaupunkien pohjavesialueiden pohjavesissä todetut korkeat torjunta-ainepitoisuudet.

Kaupunki/ Pohjavesialue	Havaintopaikka	pvm	Atratsiini	BAM	DEA	DEDIA	DIA	Heksatsinoni	Simatsiini	Terbutylatsiini	Bromasiili	Desetyyli-terbutylatsiini
			µg/l									
Hanko												
0107803 Isolähde	Isolähde	3.7.2002	< 0,005	-	0	< 0,01	0	-	< 0,005	-	-	-
	Koverhar	3.7.2002	< 0,005	-	0	< 0,01	0	-	< 0,005	-	-	-
	Lappohjan vo, kaivo 1	17.6.2003	0,006	-	< 0,02	0	0	0	0	0	0	-
	Lappohjan vo, kaivo 1	22.9.2003	0,019	-	< 0,02	0	0	**0,26**	0	0	0	-
	Lappohjan vo, kaivo 1	29.10.2003	0,008	-	<0,02	<0,1	<0,02	0	<0,01	-	0	-
Hyvinkää												
0110651 Hyvinkää	Sveitsin vo, kaivo 2	8.10.2002	< 0,005	-	0	0	0	0	<0,01	0	0	-
	Sveitsin vo, kaivo 38	8.10.2002	< 0,005	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Sveitsin vo, kuilukaivo	8.10.2002	**0,11**	-	0,04	0	0	0	0	0	0	-
	Hyvinkäänkylä, kaivo 100	8.10.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Hyvinkäänkylä, kaivo 306	8.10.2002	0,07	-	**0,13**	0	< 0,02	0	0	0	0	-
	Hyvinkäänkylä, kaivo 311	8.10.2002	0,07	-	**0,15**	0	< 0,02	0	< 0,01	0,005	0,07	-
	Hyvinkäänkylä, kuilukaivo	8.10.2002	0,06	-	0,08	0	< 0,02	0	< 0,01	< 0,005	0	-
Karjaa												
0122051 B Meltola-Mustio B	**Ingvalsby, lähde**	17.6.2003	**0,12**	-	0,06	0	0	< 0,02	< 0,01	< 0,005	0	-
	Ingvalsby, lähde	22.9.2003	**0,1**	-	0,07	< 0,1	< 0,02	0,03	0	0	0	-
	Lindnäsin vo	17.6.2003	< 0,005	-	0	0	0	0	< 0,01	< 0,005	0	-
	Lindnäsin vo	22.9.2003	0,007	-	0	0	0	0	0	0	0	-
0122051 C Meltola-Mustio C	**Mjölnarby**	17.6.2003	**0,34**	-	0,09	0	<0,02	0,08	< 0,01	0,03	0	-
	Mjölnarby	22.9.2003	**0,28**	-	**0,1**	< 0,1	0,04	**0,13**	< 0,01	0,02	0	-
Keuruu												
0924905 Kaleton	**Kalettoman vedenottamo**	12.09.2005	0,03	0	0,02	0	0	**0,1**	0	0,04	0	0,02

Taulukko 11. Jatkuu.

Kaupunki/ Pohjavesialue	Havaintopaikka	pvm	Atratsiini	BAM	DEA	DEDIA	DIA	Heksatsinoni	Simatsiini	Terbutylatsiini	Bromasiili	Desetyyli-terbutylatsiini
			µg/l									
Lahti												
0439801 Lahti	111 Jalkaranta, kokooma	5.5.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	121 Urheilukeskus, kaivo 1	5.5.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	122 Urheilukeskus, kaivo 2	5.5.2002	0	-	**0,14**	0	0,022	0	0	0	**1,0**	-
	131 Paasivaara Oy, kaivo 1	13.5.2002	**0,24**	-	**0,16**	**0,15**	0,09	**0,9**	0,03	0,05	0,07	-
	132 Laune, kaivo 2	13.5.2002	**0,1**	-	**0,11**	<0,1	<0,02	0,07	0	0	0	-
	151 Riihelä, kaivo 1	8.5.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	152 Riihelä, kaivo 2	8.5.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	161 Kärpänen, kaivo 1	8.5.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
Lohja												
0142851 B Lohjanharju	Kaivola, kaivo 1	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Kaivola, kaivo 2	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Lehmijärvi	8.7.2002	**0,15**	-	0	**0,35**	0	-	< 0,005	-	-	-
	Lehmijärvi	2.10.2002	0,02	-	0,088	0,011	0	-	< 0,001	-	-	-
	Lehmijärvi	2.10.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	-	-
	Lempola, kaivo 1	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Lempola, kaivo 2	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 1	11.6.2003	0	-	0,02	0	0	0	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 1	22.9.2003	0,005	-	0,03	0	0	< 0,02	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 2	11.6.2003	0	-	< 0,02	0	0	0	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 2	22.9.2003	0	-	< 0,02	0	0	0	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 3	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 4	11.6.2003	0	-	0,03	0	0	0	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 4	22.9.2003	< 0,005	-	0,05	0	0	< 0,02	0	0	0	-
	Moisionpelto, kaivo 5	11.6.2003	0,009	-	0,03	0	0	0	0	0	0,02	-
	Moisionpelto, kaivo 5	22.9.2003	0,009	-	0,07	0	0	0	0	0	0	-
	Pappilankorpi, kaivo 1	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Pappilankorpi, kaivo 2	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-

Taulukko 11. Jatkuu.

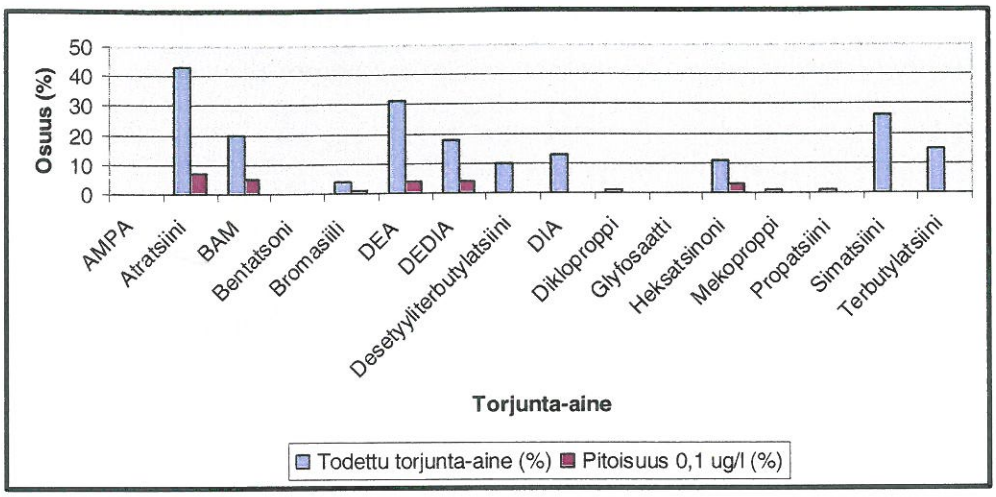
Kaupunki/ Pohjavesialue	Havaintopaikka	pvm	Atratsiini	BAM	DEA	DEDIA	DIA	Heksatsinoni	Simatsiini	Terbutylatsiini	Bromasiili	Desetyyli-terbutylatsiini
			µg/l									
	Takaharju	8.7.2002	< 0,005	-	0	**0,2**	0	-	< 0,005	-	-	-
	Takaharju	2.10.2002	< 0,001	-	< 0,005	< 0,005	0	-	< 0,001	-	-	-
	Takaharju	2.10.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	-	-
	Uusniitty	8.7.2002	< 0,005	-	0	< 0,01	0	-	0,025	-	-	-
	Uusniitty	2.10.2002	**0,14**	-	0,012	< 0,005	0	-	0,001	-	-	-
	Uusniitty	2.10.2002	**0,26**	-	0,087	**0,13**	0,059	0	0,034	0,056	-	-
0142851 A Lohjanharju A	Porla, kaivo 1	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Porla, kaivo 2	11.6.2003	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-
	Myllylampi	8.7.2002	< 0,005	-	0	**0,43**	0	-	0,015	-	-	-
	Myllylampi	2.10.2002	< 0,001	-	0,012	< 0,005	0	-	< 0,001	-	-	-
	Myllylampi	2.10.2002	0	-	0	0	0	0	0	0	-	-
Tampere												
0483701 Aakkulanharju	**Messukylän vo**	28.7.2004	0	**0,22**	0	0	0	< 0,02	0	0	0	-
	Hyhkyn vo	28.7.2004	< 0,005	**0,1**	< 0,02	< 0,1	< 0,02	0,02	< 0,01	< 0,005	0	-
Turku												
0285352 Kaarnikko	**Kaarnikko**	26.8.2004	0	**1,3**	0	0	0	0	0	0	0	-

Taulukko 12. Kuntien pohjavesialueiden pohjavesistä todetut korkeat torjunta-ainepitoisuudet.

Kunta/ Pohjavesialue	Havaintopaikka	pvm	Atratsiini	BAM	DEA	DIA	Simatsiini	Bentatsoni
			µg/l					
Eura								
0205051								
Vaani	**Mölsin ottamo**	1.9.2004	0	0	0	0	0	**0,47**
Kylmäkoski								
0431001 B								
Kylmäkoski	**Pappilan vo**	1.9.2004	0	**0,13**	0	0	0	0
Masku								
0248101								
Humikkala-Alho	**Humikkalan ot.**	26.8.2004	**0,1**	0	**0,03**	< 0,02	< 0,01	0
Piikkiö								
0260204								
Puutarhantutkimuslaitos	**Puutarhantutkimuslaitoksen ottamo**	26.8.2004	< 0,005	**2,4**	0	0	< 0,01	0

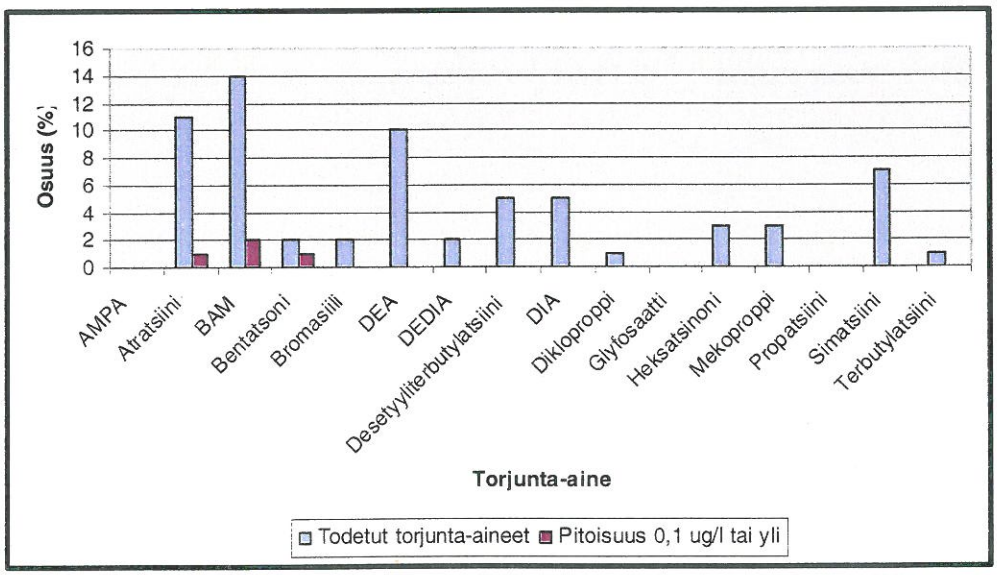
3.1 Todetut torjunta-aineet

Todetuista torjunta-aineista kaupunkien pohjavesissä esiintyi tutkituissa näytteissä yleisimmin atratsiinia (43 %) ja simatsiinia (26 %) sekä niiden hajoamistuotteita DEA (31 %), DEDIA (18 %) ja DIA (13 %). Lisäksi näytteissä esiintyi BAM:a (20 %) ja terbutylatsiinia (15 %). Talousvedelle asetettu raja-arvo 0,10 ug/l ylittyi kuuden tutkitun torjunta-aineen tai hajoamistuotteen osalta, joita olivat BAM (5 %), bromasiili (1 %), heksatsinoni (3 %), atratsiini (7 %) ja sen hajoamistuotteet DEA (4 %) ja DEDIA (4 %) (Kuva 11).



Kuva 11. Kaupunkien pohjavesialueilta otettujen vesinäytteiden torjunta-aineet ja niiden pitoisuudet pohjavedessä.

Kuntien alueilla pohjavesissä on todettu samoja torjunta-aineita kuin kaupunkien pohjavesissä. Näillä alueilla kaikista tutkituista pohjavesinäytteistä esiintyi yleisimmin atratsiinia (11 %), simatsiinia (7 %) ja näiden hajoamistuotteita DEA:a (10 %) ja DIA:a (5 %). BAM:a esiintyi varsin yleisesti (14 %). Talousvedelle asetettu raja-arvo 0,10 ug/l ylittyi atratsiinin (1 %), BAM:n (2 %) ja bentatsonin (1 %) osalta (Kuva 12).



Kuva 12. Kuntien pohjavesialueilta otettujen vesinäytteiden torjunta-aineet ja niiden pitoisuudet pohjavedessä.

Seuraavissa kappaleissa on käsitelty tarkemmin pohjavesissä todettuja korkeita (0,10 ug/l tai sen yli) torjunta-ainepitoisuuksia sekä niiden hajoamistuotteiden pitoisuuksia.

Symmetriset triarsiinit ja niiden hajoamistuotteet

Atratsiinia esiintyi talousvedelle asetetun raja-arvon 0,10 µg/l tai sen yli Lahden, Hyvinkään, Karjaan ja Lohjan kaupunkien pohjavesialueilla. Näiden pohjavesialueiden korkeimmat pitoisuudet analysoitiin Karjaan Meltola-Mustion (0,34 µg/l), Lahden (0,24 µg/l) ja Lohjan Uusniityn (0,26 µg/l) pohjavesistä (Taulukko 11). Kuntien alueilla *atratsiinia* todettiin vain yhdellä, Maskun Humikka-Alhon pohjavesialueen pohjavedessä 0,10 µg/l pitoisuus (Taulukko 12).

DEA:a esiintyi asetetun raja-arvon 0,10 µg/l tai sen yli Hyvinkään, Lahden ja Karjaan pohjavesialueilla. DEA todettiin korkeina pitoisuuksina Hyvinkään Hyvinkäänkylän vedenottamon kahdessa eri kaivossa (0,15 ja 0,13 µg/l), Lahden Paasivaara Oy:n kaivossa (0,16 µg/l), Lahden Urheilupuiston kaivossa (0,14 µg/l) ja Launeen kaivossa (0,11 µg/l) sekä Karjaan Meltola-Mustio C:n Mjölnarbyn havaintopaikassa (0,10 µg/l) (Taulukko 11). *DEA:a* ei todettu esiintyvän 0,10 µg/l-pitoisuudessa yhdenkään peruskunnan alueen pohjavesialueilla.

DEDIA:a esiintyi talousvedelle asetetun raja-arvon 0,10 µg/l tai sen yli Lahden Paasivaara Oy:n kaivossa 0,16 µg/l pitoisuudessa. Lohjan Lohjanharju B:n pohjavesialueen pohjavedessä esiintyi kolmella vedenottamolla DEDIA:a eri pitoisuuksina. Lehmijärven vedenottamon vedessä oli 0,35 µg/l, Takaharjun vedessä oli 0,20 µg/l ja Uusniityn vedessä 0,13 µg/l (Taulukko 11). Kuntien pohjavesialueilta *DEDIA:a* ei todettu.

Pyrimidiinit eli urasiilit

Bromasiilia havaittiin Lahden pohjavesialueen Urheilukeskuksen vedenottamon vedessä varsin korkea 1,0 µg/l pitoisuus (Taulukko 11). *Bromasiilia* ei esiintynyt kuntien pohjavesissä talousveden raja-arvon 0,10 µg/l tai sen ylittävinä pitoisuuksina yhtään kappaletta.

Luokittelemattomat heterosykliset typpiyhdisteet

Heksatsinonia analysoitiin raja-arvon 0,10 µg/l tai sen yli neljältä kaupunkialueiden pohjavesialueilta. Hangon Isolähteen, Lahden, Karjaan Meltola-Mustio C:n ja Keuruun Kalettoman pohjavesialueiden pohjavesissä. Korkein heksatsinoni-pitoisuus oli Lahden Paasivaara Oy:n kaivovedessä 0,90 µg/l. Isolähteen Lappohjan vedenottamon vedessä heksatsonin pitoisuus oli 0,26 µg/l ja Karjaan Mjölnarbyn vedenottamon pohjavedessä oli pitoisuus 0,13 µg/l. Keuruun Kalettoman vedenottamon pohjavedessä todettiin 0,10 µg/l heksatsinonia (Taulukko 11). *Heksatsinonia* ei esiintynyt peruskuntien pohjavesissä talousveden raja-arvon 0,10 µg/l tai sen ylittävinä pitoisuuksina yhtään kappaletta.

Muita heteroatomeja sisältävät sykliset yhdisteet

Bentatsoni todettiin Euran kunnan Vaanin pohjavesialueella sijaitsevan Mölsin vedenottamon pohjavedestä, josta analysoitiin korkea 0,47 µg/l pitoisuus (Taulukko 12).

Amidit

2,6 –diklooribentsoamidi (BAM) on kasvientorjunta-aineina käytettyjen klooritiamidin (2,6-diklooribentsotiamidi) ja diklobeniilin (2,6-diklooribentsonitriili) hajoamistuote, jota on tutkittu kaikilta muilta

ympäristökeskusten alueilta paitsi Uudenmaan, Kaakkois-Suomen ja osasta Hämeen ympäristökeskusten pohjavesialueita.

BAM:a esiintyi talousvedelle asetetun raja-arvon 0,10 µg/l tai sen yli Turun Kaarnikon, Tampereen Aakkulanharjun ja Epilänharju-Villilän pohjavesialueilla. Kaarnikon vedenottamon vedessä oli BAM:a 1,3 µg/l, Aakkulanharjun Messukylän vedenottamon vedessä havaittiin 0,22 µg/l ja Epilänharju-Villilän Hyyhkyn vedenottamosta mitattiin 0,1 µg/l (Taulukko 11). *BAM:a* todettiin korkeita pitoisuuksia kahden kunnan Piikkiön ja Kylmäkosken kuntien pohjavesialueilla. Piikkiössä puutarhantutkimuslaitoksien vedenottamolla BAM pitoisuus oli 2,4 µg/l ja Kylmäkosken Pappilan vedenottamon vedessä 0,13 µg/l (Taulukko 12).

3.2 Pohjavesialueiden hydrogeologinen kuvaus ja maankäyttö

Pohjavesialueiden maankäytön tarkastelu on rajattu niille pohjavesialueille, joilla esiintyi torjunta-aineita pohjavedessä Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen (461/2000) talousveden laatuvaatimuksista talousvedelle asetetun raja-arvon 0,10 µg/l tai sen yli. Tarkasteltaessa pohjavesialueiden hydrogeologiaa on huomioitavaa, että pohjavesialueiden pääasiallisena maa-aineksena esiintyi eri paksuisia hiekka- tai sorakerroksia. Muodostuman hydrologista yhteyttä pintaveteen on todettu kahdella pohjavesialueella, Tampereen Aakkulanharju ja Epilänharju-Villilä. Aakkulanharjuun suotautuu vettä Kaukajärvestä ja Epilänharju-Villilään Näsijärvestä. Suotautunut vesi lisää muodostuman antoisuutta pohjavesialueella. Pohjaveden laatuun vaikuttavat rakennetussa ja rakentamattomassa ympäristössä monet tekijät, joista merkittävämpänä voidaan pitää ihmistoiminnan aiheuttamia muutoksia. Pohjavesialueiden riskitoimintoja ovat mm. hautausmaa, golf- ja urheilukentät, sekä tiet ja rautatie (Taulukko 13). Ympäristökeskusten pohjavesialueiden pääasiallinen luokiteltu maankäyttö on metsätalous, asutus ja peltoviljely, joiden merkitystä pohjaveden laatuun on tarkasteltu jäljempänä (Taulukko 14).

Taulukko 13. Pohjavesialueiden hydrogeologia ja riskitoiminnot (Ympäristöhallinto, 2005 sekä Lapinlampi ja Raassina, 2002).

Kunta/ Pohjavesialue	Kokonais-pinta-ala	Pääasiallinen maa-aines	Verkostoon johdettu vesimäärä	Tiet	Rauta-tie	Muita riskitoimintoja
	ha		m³/d	km	km	
Hanko						
Isolähde	750	Hieno hiekka	1110	8,6	3,2	Ampumarata, hautausmaa, teollisuus
Hyvinkää						
Hyvinkää	2906	Hiekka	5779	23,8	23,5	Kaupunkikeskus, jäähalli
Karjaa						
Meltola-Mustio B	608	Hiekka	0	8,3	4,3	Soranottoalue
Meltola-Mustio C	478	Hiekka	92	1,4	3,2	
Keuruu						
Kaleton	220		475	2,7	0,9	Rata-alue
Lahti						
Lahti	4036	Hiekka ja sora	18869	29,7	20	Rautatieasema, urheilukeskus, virkistysalue, kaupunkialue
Lohja						
Lohjanharju A	865	Hiekka	1426	5,9	3,1	
Lohjanharju B	2302	Hiekka	4005	26,6	16	Teollisuus
Tampere						
Aakkulanhrju	266	Lajittunut hiekka	5598	0,8	0	Golfkenttä, hautausmaa, PIMA, huoltamoja
Epilänharju-Villilä	284	Lajittunut hiekka ja sora	1943	3,8	5	Huoltoasema, ratapiha, risteysalueet, moottoritie
Turku						
Kaarnikko	221	Tasalaatuinen hiekka	788	2,4	0	Hautausmaa
Eura						
Vaani	738	Hiekka ja sora	487	10,3	4	Maatalous (mm. kaalin ja sokerijuurikkaan viljely)
Kylmäkoski						
Kylmäkoski	96	Sora ja hiekka	130	2,8	0	Hautausmaa
Masku						
Humikkala-Alho	211	Savi	830	6,8	0,7	Golfkenttä, hautausmaa, pohjavesilammikot
Piikkiö						
Puutarhantutkimus-laitos	98	Moreeni ja hiekka	0	1,4	0	Puutarhantutkimuslaitos

Taulukko 14. Tutkittujen pohjavesialueiden pääasiallinen luokiteltu maankäyttö (Ympäristöhallinto ja Maanmittauslaitos 2000).

Pohjavesi-alue	Pinta-ala	Metsä-talous	Asutus	Vesistöt	Pelto-viljely	Virkistys-alue	Teollisuus- tai varastoalue	Maa-ainesten otto
	(ha)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Lahti	4036	32,9	23,9	18,5	1,5	2,8	6,5	0
Hanko*	750	87,9	0,9	1,3	1	0	0,3	0
Hyvinkää	2906	56,6	19,6	0	5,1	0	4,3	3,2
Karjaa B**	608	66,8	5,9	0	17,8	0	0,2	1,6
Karjaa C**	478	46,6	5,8	0	7,2	0	0,6	0,1
Keuruu	220	83	3,3	4,6	2,6	0,6	0,2	0,1
Lohja A	865	83,6	34,2	1,8	15,5	0	7	0
Lohja B	2302	40,7	10,4	1	6,1	0	2,3	1,6
Tampere A***	266	42,7	31,2	3,5	0	0	8	0
Tampere E***	284	26,6	35,9	6,7	1,1	0	6,2	0
Turku	221	50,4	21,2	0,8	10,8	0	9,5	0
Eura	738	26	12,3	1,4	49,3	0	3,6	0
Kylmäkoski	96	43,3	11,4	2,7	36,1	0	1,4	0,3
Masku	211	37,8	21	4,3	12,3	0	3,1	0,8
Piikkiö	98	63,3	3,7	16,8	16,3	0	0	0

*Hangon Isolähde
**Karjaa B on Meltola-Mustio B ja **Karjaa C on Meltola-Mustio C
***Tampere A on Aakkulanharju ja ***Tampere E on Epilänharju-Villillä A.

4 *Tulosten tarkastelu*

Tulosten tarkastelu on rajattu torjunta-ainepitoisuuksiin, jotka ovat talousvedelle asetetun raja-arvon 0,1 µg/l tai sen yli.

4.1 *Torjunta-aineiden esiintyminen kaupunkien ja kuntien pohjavesissä*

Verrattaessa kaupunkien ja kuntien alueilla sijaitsevien vedenottamoiden vedenlaatua, yleisesti korkeina torjunta-ainepitoisuuksina (0,10 µg/l) esiintyi atratsiini ja BAM molempien alueiden pohjavesissä. Kaupunkialueiden pohjavesissä atratsiinia esiintyi 7 prosentissa, kun sitä peruskuntien pohjavesissä oli 1 prosentissa kaikista tutkituista näytteistä.

BAM:a esiintyi kaupunkien pohjavesissä 5 prosentissa ja kuntien pohjavesissä sitä oli 2 prosentissa kaikista analysoiduista näytteistä. Kaupunkien pohjavesissä todettiin lisäksi bromasiilia (1 %), heksatsinonia (3 %), DEA:a (4 %) ja DEDIA:a (4 %), joita ei kuntien pohjavesissä ollut korkeina pitoisuuksina. Kuntien pohjavesissä oli bentatsonia (1 %), jota ei kaupunkien pohjavesissä esiintynyt yli 0,1 µg/l pitoisuudessa.

Tulosten mukaan *symmetrisia triatsiineja* ja niiden hajoamistuotteita esiintyi yleisemmin kaupunkien pohjavesissä. *Atratsiini*, joka on vesiliukoinen, kohtalaisen hitaasti maaperässä hajoava ja erittäin helposti kulkeutuva oli kaupunkien pohjavesissä useimmin vaihtelevina pitoisuuksina esiintyvä torjunta-aine.

Maantieteellisesti atratsiinia esiintyi neljän Etelä-Suomen kaupungin pohjavesialueella, jotka sijaitsevat Salpausselän harjualueilla. Hyvinkää, Karjaa ja Lohja, jotka sijaitsevat Uudenmaan ympäristökeskuksen alueella sekä Lahti, joka on Hämeen ympäristökeskuksen alueella. Uudenmaan ympäristökeskuksen pohjavesialueiden korkein atratsiini-pitoisuus analysoitiin Karjaan Meltola-Mustion pohjavesialueella sijaitsevasta Ingvalsbyn lähdevedestä (0,34 µg/l). Kahdella muulla pohjavesialueella pitoisuudet olivat alempia. Lohjan Lohjanharju B:n pohjavesialueen Uusniityn vedenottamon pohjavesien atratsiini-pitoisuudet olivat 0,14 µg/l ja 0,26 µg/l sekä Hyvinkään Sveitsin vedenottamon kuilukaivon veden atratsiini-pitoisuus oli 0,11 µg/l. Hämeen ympäristökeskuksen alueella oli yksi korkea atratsiini-pitoisuus, joka oli Lahden pohjavesialueella sijaitseva Paasivaara Oy:n kaivo 1 (0,24 µg/l). Kuntien alueilla atratsiinia esiintyi Lounais-Suomen ympäristökeskuksen alueella sijaitsevalla Maskun kunnan Humikka-Alhon pohjavesialueella. Humikkalan vedenottamon pohjavedestä analysoitiin atratsiinia 0,1 µg/l. Muilta kuntien pohjavesialueilta ei todettu korkeita atratsiinipitoisuuksia.

Atratsiinin ja *simatsiinin* hajoamistuotetta *DEA:a* esiintyi useammin niillä pohjavesialueilla, joilta myös analysoitiin symmetria triatsiineja vähäisinäkin

pitoisuuksina. Atratsiinin vesiliukoista hajoamistuotetta DEA:a, joka on kohtalaisen hitaasti hajoava, esiintyi ainoastaan kaupunkialueiden pohjavesissä korkeissa pitoisuuksissa. DEA:a analysoitiin kolmen kaupungin pohjavesistä. Uudenmaan ympäristökeskuksen alueella DEA todettiin Hyvinkään pohjavesialueella sijaitsevalta Hyvinkäänkylän vedenottamon kahden kaivon pohjavedestä (0,13 µg/ja 0,15 µg/l) ja Karjaan Meltola-Mustio C:n pohjavesialueella sijaitsevasta Mjölnarbyn vedenottamon vedestä 0,1 µg/l. Kuntien pohjavesissä ei todettu raja-arvon 0,1 µg/l ylittäviä DEA -pitoisuuksia.

Atratsiinin vesiliukoista hajoamistuotetta *DEDIA:a* todettiin kahden kaupungin pohjavedessä. Lahden pohjavesialueella sijaitseva Paasivaara Oy:n kaivo, jonka vedestä mitattiin 0,15 µg/l pitoisuus ja Lohjan Lohjanharju B:n pohjavesialueella sijaitsevalta Lehmijärven vedenottamon vedestä 0,35 µg/l. Kuntien pohjavesissä ei todettu raja-arvon 0,1 µg/l ylittäviä DEDIA -pitoisuuksia.

Bromasiili, joka on maavaikutteinen urasiili, on hitaasti maaperässä hajoava, jolla on vähäinen adsorptio maahiukkasiin, esiintyi ainoastaan kaupunkialueen pohjavedessä. Vuoden 1986 jälkeen Suomessa bromasiilia ei ole käytetty torjunta-aineena. *Bromasiilia* todettiin Lahden pohjavesialueelta. Urheilupuiston kaivon 2 vedestä mitattiin 1,0 µg/l. pitoisuus. Kuntien pohjavesissä ei todettu raja-arvon 0,10 µg/l ylittäviä bromasiili -pitoisuuksia.

Heksatsinoni on erittäin helposti maaperässä kulkeutuva, hitaasti hajoava, jolla on vähäinen adsorptio maahiukkasiin, esiintyi ainoastaan kaupunkialueiden pohjavesissä. Vuoden 1999 jälkeen heksatsinonia ei ole käytetty torjunta-aineena. Heksatsinonia esiintyi kuitenkin neljän kaupungin pohjavedessä. Hangon Isolahteen pohjavesialueen Lappohjan vedenottamon vedessä oli heksatsinonia 0,26 µg/l. Lahden alueella Paasivaara Oy:n kaivovedessä sitä analysoitiin 0,90 µg/l. Karjaan Meltola-Mustio C:n pohjavesialueen Mjölnarbyn vedessä mitattiin sen pitoisuudeksi 0,13 µg/l. Keski-Suomen ympäristökeskuksen alueella sijaitseva Keuruu, jonka Kalettoman pohjavesialueen vedenottamon vedessä todettiin heksatsinonia 0,10 µg/l.

Kuntien pohjavesissä ei todettu raja-arvon 0,10 µg/l ylittäviä heksatsinoni - pitoisuuksia.

Bentatsoni on erittäin kulkeutuva tai helposti kulkeutuva torjunta-aine, jonka hajoaminen riippuu maalajista maaperässä. Tällä hetkellä on käytössä kaksi rekisteröityä torjunta-ainevalmistetta, joita käytetään peltoviljelyssä. Bentatsonia ei todettu raja-arvon 0,10 µg/l ylittäviä pitoisuuksia kaupunkien pohjavesissä. Bentatsonia todettiin Lounais-Suomen ympäristökeskuksen alueella. Euran kunnan Vaanin pohjavesialueen Mölsin vedenottamon vedessä oli bentatsonia 0,47 µg/l.

BAM, joka on klooritiamidin ja diklobeniilin hajoamistuote, on erittäin hitaasti hajoava ja liukenee veteen hyvin sekä kulkeutuu helposti maaperässä. Pidättyminen hiekka- ja soramoreeniin on vähäistä, jonka takia sitä esiintyy edellä mainittujen maannosten pohjavesissä. BAM:a analysoitiin kahden kaupungin pohjavesistä. Tampere, joka sijaitsee Pirkanmaan ympäristökeskuksen alueella ja Turku, joka on Lounais-Suomen ympäristökeskuksen alueella. Tampereen Akkulanharjun pohjavesialueelta löytyi Messukylän vedenottamon vedestä BAM:a 0,22 µg/l ja Epilänharju-Villilän pohjavesialueelta Hyyhkyn vedenottamon vedestä 0,1 µg/l. Turun Kaarnikon pohjavesialueen vedenottamon vedestä analysoitiin 1,3 µg/l. Peruskuntien alueilta korkeita *BAM* pitoisuuksia todettiin kahden kunnan alueella sijaitsevilla pohjavesialueella Lounais-Suomen ympäristökeskuksen alueella. Piikkiön Puutarhantutkimuslaitoksen pohjavesialueen pohjavedessä analysoitiin varsin korkea 2,4 µg/l BAM-pitoisuus. Pirkanmaan ympäristökeskuksen alueella BAM:a todettiin Kylmäkosken Pappilan vedenottamon pohjavedessä 0,13 µg/l. BAM:a ei ole analysoitu Uudenmaan, Kaakkois-Suomen ja osasta Hämeen ympäristökeskusten pohjavesialueita. Näiden Salpausselän harju-alueiden osalta ei ole pohjavesien BAM:n tutkimustietoja käytössä.

4.2 Torjunta-aineiden esiintyminen samalla pohjavesialueella

Saman pohjavesialueen eri havaintopaikkojen yhtäläisyyden ja eroavuuden tarkastelu torjunta-aineiden esiintymisessä on tehty kaupunkien pohjavesialueilla. Tarkasteluun on rajattu ne kaupungit, joiden pohjavesialueilla on useampia vedenottamoja. Kuntien alueelta näytteitä oli vain yksi niiltä pohjavesialueilta, joiden vedenottamon pohjavedessä oli korkea torjunta-ainepitoisuus. Ne pohjavesialueet eivät ole mukana tarkastelussa.

Hangon Isolähteen (0107803) pohjavesialueen Lappohjan vedenottamon vedessä havaittiin korkea heksatsinoni (0,26 µg/l) pitoisuus, kun kahden muun vedenottamon pohjavedessä sitä ei todettu. Heksatsinoni esiintyi syyskuussa otetussa näytteessä, kun sitä kesäkuun ja lokakuun näytteessä ei todettu. Suomen ympäristökeskuksen hydrologisten kuukausitiedotteiden (2003) mukaan Uudenmaan ympäristökeskuksen alueella oli pohjavedenkorkeus alimmillaan syyskuussa 2003, jonka jälkeen se alkoi kohota. Vaikka vuoden 1999 heksatsinonia ei ole käytetty torjunta-aineena, voidaan todeta, että sitä kuitenkin maaperässä hajoamattomana vielä esiintyy ja kulkeutuu todennäköisesti veden virtauksen mukana pohjavesiin.

Hyvinkään (0110651) pohjavesialueen Sveitsin vedenottamon kuilukaivossa analysoitiin korkea 0,11 µg/l atratsiinipitoisuus, jota saman pohjavesialueen Hyvinkäänkylän vedenottamon kahdessa muussa kaivossa ei todettu. Näiden kaivojen vedessä atratsiinipitoisuudet olivat alhaisemmat (0,06 µg/l ja 0,07 µg/l). Tällä pohjavesialueella tai sen lähialueella on käytetty atratsiinia, koska molempien vedenottamoiden vedessä sitä esiintyi ja sen hajoamistuotetta DEA:a. Hyvinkäänkylän vedenottamon vedessä oli havaittavissa, että DEA esiintyi korkeimmissa pitoisuuksissa kuin atratsiini. DEA:n esiintyminen ilmentää, että alueella vuosikymmenien aikana käytetty atratsiini ja/tai simatsiini hajoaa ja kulkeutuu maaperässä pohjaveteen.

Karjaan (0122051 B) pohjavesialueen molemmilla vedenottamoilla esiintyi atratsiinia. Invalsbyn lähteen vedessä todettiin atratsiinia 0,12 µg/l kesäkuussa ja syyskuussa 0,1 µg/l. Lindnäsin vedenottamon atratsiinipitoisuudet olivat alle 0,1 µg/l. Invallsbyn lähteen vedessä oli havaittavissa, että syyskuun tutkimustuloksessa atratsiinipitoisuus on hieman alempi ja vedessä todettiin DEA:a, DEDIA:a ja DIA:a, mikä kuvannee sitä, että atratsiinin ja simatsiinin hidasta hajoamista tapahtuu maaperässä ja niiden hajoamistuotteiden kulkeutumista sulan maan aikana pohjaveteen.

Lahden pohjavesialueen (439801) kolmella (Jalkaranta, Kärpänen ja Riihelä) vedenottamolla ei havaittu torjunta-aineita, kun taas kolmen vedenottamon vedessä niitä esiintyi. Korkeimmat pitoisuudet todettiin Paasivaara Oy:n kaivovedessä, josta analysoitiin atratsiinia (0,24 µg/l), DEA (0,16 µg/l) ja heksatsinonia (0,9 µg/l). Urheilupuiston kaivossa 2 ei havaittu atratsiinia eikä simatsiinia, kuitenkin sieltä löydettiin näiden hajoamistuotteita DEA:a (0,14 µg/l), DEDIA:a (0,15 µg/l) ja DIA:a (0,022 µg/l). Launeen vedenottamon vedessä oli atratsiinia (0,1 µg/l) ja DEA:a (0,11 µg/l). Korkeat triatsiinipitoisuudet kuvannee sitä, että pohjavesialueella tai sen lähialueilla on käytetty torjunta-aineita varsin yleisesti ja pitkällä aikavälillä. Näiden torjunta-aineiden lopullinen hajoaminen on maaperässä hidasta ja ne kulkeutuvat helposti sade- ja pintavesien mukana pohjaveteen. Lahtivesi Oy:n (2005) mukaan edellä mainituilta vedenottamoilta ei pohjavettä pumpata kulutukseen, ainoastaan suoritetaan puhdistuspumppausta pohjavedessä olevien epäpuhtauksien poistamiseksi muodostumasta.

Lohjan Lohjanharju A:n (0142851A) pohjavesialueen Porlan vedenottamon vedessä ei havaittu torjunta-aineita, mutta saman pohjavesialueen Myllylammen vedenottamon vedessä todettiin DEDIA:a huomattavan korkea 0,43 µg/l pitoisuus. Atratsiinia ja simatsiinia esiintyi pohjavedessä pieninä pitoisuuksina. Huomioitavaa on, että maaperässä DEDIA:n lopullinen hajoaminen on melko hidasta.

Lohjan Lohjaharju B:n (0142851 B) pohjavesialueen seitsemästä vedenottamosta Kaivolan, Lempolan ja Pappilankorven vedenottamoilta ei todettu esiintyvän torjunta-aineita. Muilta alueen neljältä vedenottamolta analysoitiin korkeita torjunta-ainepitoisuuksia ja niiden hajoamistuotteiden pitoisuuksia. Atratsiinia oli Lehmiharjun (0,15 µg/l) ja Uusniityn (0,14 µg/l ja 0,26 µg/l) vedenottamoiden vedessä. DEDIA:a esiintyi Lehmiharjun (0,35 µg/l), Takaharjun (0,2 µg/l) ja Uusniityn (0,13 µg/l) vedenottamoiden vedessä. Tällä pohjavesialueella on tehty laajamittaisia maa-ainestenottotoimenpiteitä, joiden seurauksena maa-ainesten ottoalueilla todennäköinen riski veden laadun heikentymiselle on kasvanut, koska suojaavat maakerrokset on kaivettu pois.

Kaupunkialueiden kaikkien pohjavesialueiden tutkimustuloksista oli havaittavissa, että torjunta-aineita esiintyi alkukesän näytteissä useammin kuin syksyllä otetuissa näytteissä. Torjunta-aineiden hajoamistuotteita esiintyi useammin kuin varsinaisia torjunta-aineita. Saman pohjavesialueen eri vedenottamoilla todettiin sekä puhtaita pohjavedenottamoita että samanaikaisesti likaantuneita, joiden veden torjunta-ainepitoisuudet vaihtelivat huomattavasti pohjavesialueittain.

4.3 Maankäytönvaikutus torjunta-aineiden esiintymiseen

Tässä kappaleessa käsitellään tarkemmin maankäytön vaikutusta torjunta-aineiden esiintymiseen kaupunkialueilla ja verrataan tuloksia haja-asutusalueiden maankäyttöön. Kaupungeista tarkasteluun on valittu Hanko, Hyvinkää, Karjaa, Lahti, Lohja, Tampere ja Turku, joiden pohjavesialueilla esiintyy torjunta-aineita useimmilla vedenottamoilla korkeina pitoisuuksina. Keruun ainoa Kalettoman pohjavedenottamo on otettu myös tarkasteluun mukaan. Kunnista vertailussa on mukana Eura, Kylmäkoski, Masku ja Piikkiö, joiden pohjavesialueiden vedenottamoiden pohjavedessä on todettu korkeita torjunta-ainepitoisuuksia. Ympäristöhallinnon ja Maanmittauslaitoksen pohjavesialueiden maankäyttöä koskevia tietoja on käytetty tässä vertailussa

hyödyksi. Taajama-, haja- ja loma-asutus on yhdistetty yhdeksi asutuskokonaisuudeksi (Taulukko 14).

Kaupunkien ja kuntien pohjavesialueilla on tehty jako kolmeen yleisimpään maankäyttömuotoon. Kaikilla pohjavesialueilla ensisijainen maankäyttömuoto oli metsätalous, paitsi Euran kunnan pohjavesialueella, jossa oli peltoviljely laajinta sekä Tampereen Epilänharju-Villilän pohjavesialueella, jossa asutusta oli hieman enemmän kuin metsätaloutta. Lahden ja Hangon pohjavesialueilla oli metsätalouden jälkeen vesistöjen osuus toiseksi suurin ja kolmanneksi muodostui asutus. Hyvinkään, Karjaan ja Lohjan alueilla toiseksi yleisin maankäyttömuoto vaihteli kaupunkien välillä siten, että Hyvinkään ja Lohja B:n pohjavesialueilla oli asutusta enemmän kuin peltoviljelyä, joka oli kolmantena maankäytössä. Karjaan pohjavesialueella maankäyttö metsätalouden jälkeen oli peltoviljely ja asutus. Lohja A:n pohjavesialueen ensisijainen maankäyttömuotona oli edellä mainittu metsätalous, toiseksi yleisintä oli asutus ja kolmanneksi peltoviljely. Keuruun pohjavesialueella maankäyttö muodostui metsätaloudesta, vesistöstä ja asutuksesta.

Kuntien alueilla metsätaloutta harjoitettiin ensisijaisesti kaikilla kolmella pohjavesialueilla lukuun ottamatta Euran kuntaa. Kylmäkosken ja Piikkiön kuntien pohjavesialueilla toiseksi laajinta oli peltoviljely ja kolmanneksi yleisintä pohjavesialueilla oli asutus Kylmäkoskella ja vesistöt Piikkiössä. Maskun kunnan alueella oleva pohjavesialueen maankäyttö muodostui metsätaloudesta, asutuksesta ja peltoviljelystä. Kun taas Euran kunnan alueella peltoviljely oli yleisintä maankäytössä, jonka jälkeen tuli metsätalous ja asutus.
Kaikilla kaupunkien ja kuntien pohjavesialueilla oli rakennettua tietä. Teiden pituudet vaihtelivat pohjavesialueittain siten, että pisimmät tie- ja rautatieverkostot olivat Lahden, Lohja B:n ja Hyvinkään pohjavesialueilla. Rautatietä oli kaikkien muiden paitsi Kylmäkosken ja Piikkiön kuntien pohjavesialueilla.

Torjunta-aineiden hajoamiseen, kulkeutumiseen ja esiintymiseen pohjavedessä vaikuttavat monet tekijät. Näillä tutkituilla kaupunkien pohjavesialueilla, joilla esiintyi korkeita torjunta-ainepitoisuuksia, vedenottamot sijoittuivat maantieteellisesti I Salpausselän reunamuodostuman hiekka- ja sora-alueilla. Pohjavesialueen hydrogeologia ja alueen maankäyttö todennäköisesti vaikuttavat torjunta-aineiden yleisyyteen ja esiintymiseen pohjavesissä. Lisäksi kaupunkien pohjavesialueilla esiintyi useita riskitoimintoja mm. hautausmaa, golf- ja urheilukentät sekä taimitarhat. Kaupunkimetsät, asutus ja vesistöt ovat alueita, joiden likaavasta toiminnasta voi myös aiheutua kaupunkien pohjavesien pilaantumista joko suoraan tai välillisesti. Metsätaloudessa, peltoviljelyssä, tienpientareiden ja rautatie-alueiden hoidossa torjunta-aineiden käyttö on kohdistunut vuosikymmenien aikana vesakkojen, rikkakasvien ja tuhoeläinten torjuntaan. Metsätaloudessa ja peltoviljelyssä lisäksi torjunta-aineita on käytetty tai käytetään kasvitautien torjuntaan. Kaupunkialueilla torjunta-aineiden esiintyminen pohjavesissä korkeina pitoisuuksina oli yleisempää kuin kuntien alueilla. Pohjavesialueen kokonaispinta-alalla ei liene suurtakaan merkitystä torjunta-aineiden esiintymiseen. Varsinkin helposti kulkeutuvat ja hitaasti maaperässä hajoavat triatsiinit ja niiden hajoamistuotteet esiintyivät mm. Lahden, Lohjan ja Hyvinkään pohjavesialueilla yleisesti.

Kaupunkialueilla veden hydrologinen kierto on nopeutunut ja muuttunut, jonka seurauksena veden imeytyminen maahan on vähentynyt ja pintavalunta on lisääntynyt päällystettyjen pintojen vuoksi. Seurauksena on, että päällystetyt pinnat estävät veden suotautumisen maahan, jolloin pohjaveden pinta laskee. Alentunut pohjaveden pinta ja vähentynyt veden suotautuminen pohjaveteen saattaa todennäköisesti vaikuttaa torjunta-ainepitoisuuden nousuun vähäsateisena aikana. Hangon Isolähteen vedenottamon vedessä heksatsinoni-pitoisuus kohosi vähäsateisena aikana syyskuussa 2002.

Klooritiamidia ja diklobeniilia on käytetty mm. maataloudessa rikkakasvien torjuntaan. Näiden torjunta-aineiden hajoamistuotetta BAM:a esiintyi sekä kaupunkialueiden että peruskuntien pohjavesissä. Korkeimmat pitoisuudet

analysoitiin Pirkanmaan ja Lounais-Suomen ympäristökeskusten alueilla. Tampereella on mahdollista, että BAM:a suotautuu järvivedestä pohjaveteen, koska muodostumat ovat hydraulisessa yhteydessä järveen. Saumamuodostumien pohjavesistä osa on suotautunut Aakkulanharjuun Kaukajärvestä ja Epilänharju-Villilän muodostumaan Näsijärvestä. Turussa Kaarnikon pohjavesialueella on ollut runsasta soranottoa, joka on vähentänyt pohjavettä suojaavia kerroksia, jopa pohjavedenpinta on paikoitellen paljastettu. Metsätalous, peltoviljely ja asutus yhdessä muiden riskitoimintojen ja soranoton haitallisten vaikutusten kanssa voivat vaikuttaa todennäköisemmin BAM:n esiintymiseen juuri tällä pohjavesialueella. Korkeita BAM:n pitoisuuksia esiintyi niillä peruskuntien alueilla, joilla oli laajoja peltoviljelyalueita kuten Kylmäkoskella ja Piikkiössä. Bentatsonin esiintyminen Euran pohjavedessä kuvannee sitä, että sitä on käytetty maataloudessa mm. kaalin- ja sokerijuurikasviljelyssä, koska sitä ei todettu korkeina pitoisuuksina kaupunkien pohjavesissä. Savelan mukaan bentatsonia myytiin tehoaineena v. 1992 noin 14 000 kilogrammaa, jonka jälkeen myynti on puolittunut ja vuonna 2004 se oli vain 349 kg. Bentatsoni on erittäin helposti maaperässä kulkeutuva, jonka hajoaminen riippuu maalajista. Pohjavesiolosuhteissa sen hajoaminen on erittäin hidasta. Euran Vaaniin pohjavesialueen muodostuma on synkliininen eli kokoaa vettä myös ympäröiviltä alueilta, jolloin bentatsonia todennäköisesti kulkeutuu pohjaveteen laajemmilta alueilta. Bentatsonin käyttö on kielletty pohjavesialueilla.

4.4 Toimenpiteet pohjavesialueilla, joilla on todettu torjunta-aineita

Torjunta-aineiden käyttö on lisääntynyt viimeisten vuosien aikana muun muassa glyfosaatin ja mekopropin osalta (Savela 2004). Käyttäjien ja käyttökohteiden määrän kasvaessa, lisääntyy myös torjunta-aineiden saastuttava vaikutus maaperään. Aineet, joiden hajoaminen on hidasta ja kulkeutuminen helppoa maaperässä, tulee olla mahdollisuus rajoittaa niiden käyttöä. Näitä alueita ei tulisi olla vain tärkeät pohjavesialueet, vaan myös sellaiset alueet, joiden

maannoksessa torjunta-aineet helposti liikkuvat. Varsinkin kaupunkialueilla rikkakasvien ja tuhoeläinten torjunnassa tulee lisätä ja suosia mekaanisten torjuntatoimenpiteiden kehittämistä ja niiden menetelmien käyttöä kaikilla toimialoilla. Kaupunkisuunnittelussa tulee kiinnittää enemmän huomiota edistää ja kannustaa alueelle tyypillisten kasvien kasvattamisessa ja viljelyssä. Alueiden hoidossa on tärkeää luokittelu, jolloin viheralueita voidaan hoitaa erillisen hoitotason että rakennusvaiheen mukaan, tällöin voidaan myös rajoittaa osittain torjunta-aineiden käyttöä urbaanissa ympäristössä.
Kaavoituksen, kaupunkisuunnitelun ja –rakentamisen avulla kaupungeista veden virtaus pyritään ohjaamaan erillisten sadevesijärjestelmien avulla suoraan vesistöön. Ongelmana on vedenpuhdistus. Rankkasateet huuhtovat laajoja alueita aiheuttaen vedenlikaantumista epäpuhtauksilla, torjunta-aineilla ja viemäreiden tulvimisella. Yleensä katujen ja talojen sadevesijärjestelmistä vesi ohjataan suoraan vesistöön, jolloin torjunta-aineet kulkeutuvat laajoille alueille vesifaasissa kuten atratsiini. Suomessa sadevesijärjestelmien hallittua ohjausta on vähän, useimmissa paikoissa on vain avo-ojat ja –viemärit. Rakennetuilla alueilla veden maahanimeyttämiseen ei ole kiinnitetty riittävästi huomiota. Etelä- Suomessa lisääntyneet rankkasateet ja useimmin esiintyvät tulvat luovat kaupunkisuunniteluun haastetta parantaa kaupunkirakennetta ja sitä kautta vaikuttaa alueen hydrologiaan ja vesitalouteen.

Niillä pohjavesialueilla, joilla pohjavesissä esiintyy torjunta-aineita, puhdistusmenetelmän valinta on tehtävä tapauskohtaisesti. Rantalan (1999) mukaan yleisin pohjaveden puhdistustoimenpide Suomessa on suojapumppaus. Sen tarkoituksena on estää lika-aineen tai likaantuneen pohjaveden leviäminen ympäristöön. Pumppauksella muutetaan pohjavedenvirtaus kohti pumppauskaivoa. Pumppauksella voidaan myös poistaa likaantunutta vettä, lika-ainetta muodostumasta. Toimenpiteellä voidaan myös alentaa pohjavedenpintaa likaantuneella alueella, jolloin likaantuneesta maasta saadaan poistettua lika-aineita muilla tekniikoilla, esim. huokosilmatekniikalla. Suojapumppausta on myös käytetty Lahden pohjavesialueella Launeen ja Urheilukeskuksen toisen kaivon puhdistuksessa.

Likaantunutta pohjavettä voidaan puhdistaa pumppauksen ja käsittelyn sijasta myös itse pohjavesimuodostumasssa. In-situ puhdistusmenetelmiä ovat esim. air-sparging tai pohjavesikerrokseen asennettavat reaktiiviset seinät, esim. permeable reactive barrier ja funnel and gate-mentelmät (Rantala, 1999).

Lähteet:

Alloway, B.J. 1992. Land contamination and reclamation. Teoksessa: Harrison, R.M. (toim.) Understanding our environment. An introduction to environment chemistry and pollution. The Royal Society of Chemistry. London. s 137-163.

Alueelliset ympäristökeskukset. (http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=68&lan=fi)

Gustafsson, J., Waris, R. ja Rönkä, E. 2002. Vesipolitiikan puitedirektiiviin perustuva pohjavesivarojen hallinta – selvitys Lahden ja Nurmijärven alueelta. Suomen ympäristökeskuksen moniste 270. 91 s.

Gustafsson, J. 2004. Torjunta-aineiden esiintyminen pohjavedessä, väliraportti, Suomen ympäristökeskuksen moniste 299, Suomen ympäristökeskus, 113 s.

Harkki, H. ja Kuivamäki, R. 2005. 2.6-diklooribentsoamidi (BAM) pohjavedessä – kulkeutuminen, vaikutukset, poistaminen, Case: Tampere. (http://WWW.vvy.fi/koulvhpv/vhpv/2005/Vesihuolto 2005/)

Hatva, T., Hyyppä, J., Ikäheimo, J., Penttinen, H. ja Sandborg, M. 1993. Soranoton vaikutus pohjaveteen. Raportti V:Soranotto ja pohjaveden suojelu. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja-sarja B. Painatuskeskus Oy.Helsinki. 120 s.

Hatva, T. 1987. Maaperän epäpuhtauksien kulkeutuminen pohjaveteen. Ympäristö- ja terveys 1/1987, vsk 18, s. 16-20.

Heikkinen, P. 2000. Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä. Geologian tutkimuskeskus, tutkimusraportti 150. Espoo 2000. 75 s.

Heinonen, R., Hartikainen, H., Aura, E., Jaakkola, A. ja Kemppainen, E. 1992. Maa, viljely ja ympäristö. Helsinki.1992. 334 s.

Hurle, K. ja Walker, A. 1980. Persistence and its prediction. In: Hance, R.J. (ed): Interactions between herbicides and the soil. Academic press. s., 83-123.

Hynninen, E-L ja Blomqvist, H. 1994. Pesticide Sales in Finland 1993. Kemia-Kemi Vol. 21 (1994) 6:529-531.

Isomäki, E., Valve, M., Kivimäki, A-L. ja Lahti, K. 2006. Pienten pohjavesilaitosten ylläpito ja valvonta. Ympäristöopas. Suomen ympäristökeskus. Vammalan Kirjapaino Oy. Vammala. 133 s.

Kansainväliset kemikaalikortit ICSC 0699. Simatsiini. Maaliskuu 1999. Sivulla vierailtu 19.12.2005. (http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin0699.pdf)

Kansainväliset kemikaalikortit ICSC 0828. Bentatsoni. Huhtikuu 1997. Sivulla vierailtu 19.12.2005. (http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin0828.pdf)

Kansainväliset kemikaalikortit ICSC 1448. Bromasiili. Toukokuu 2003. Sivulla vierailtu 19.12.2005. (http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin1448.pdf)

Kansainväliset kemikaalikortit ICSC 0055. Mekoproppi. Huhtikuu 1994b. Sivuilla vierailtu 19.12.2005. (http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin0055.pdf)

Kansainväliset kemikaalikortit ICSC 0099. Atratsiini. Huhtikuu 1994a. Sivuilla vierailtu 19.12.2005. (http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin0099.pdf)

Kasvintuotannon tarkastuskeskus, KTTK. 2006. Torjunta-aineet/tilastotietoja. Torjunta-aineiden myynti Suomessa/Pesticide Sales of Finland 2004. (hhtp://www.kttk.fi)

Kolari, M. ja Salkinoja-Salonen, M. 1993. Klooratut eteenit pohjavesien pilaajana. Vesitalous 1993, n:o 2:8-13.

Komulainen, H. ja Karvonen, T. 1996. Haitallisten polttoaineyhdisteiden käyttäyminen ja kulkeutuminen maassa ja pohjavedessä. Vesitalous 6/1996, s.9-15.

Korkka-Niemi, K., ym. 1993. Valtakunnallinen kaivovesitutkimus. Talousveden laatu ja siihen vaikuttavat tekijät, 1993. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisusarja A 146, Sosiaali- ja terveysministeriön selvityksiä 2/93. Vesi- ja ympäristöhallitus & Sosiaali- ja terveysministeriö, Helsinki, 1993.

Lahtivesi Oy. 2005. Toimintakertomus 2004. Sivuilla vierailtu 10.10.2007. (http://www.lahtivesi.fi/pdf/Toimintakertomus2004.pdf)

Laitinen, R. ja Toivonen, J. 1994. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Otatieto Oy. Hämeenlinna. 339 s.

Lapiniemi, T. ja Raassina, S. 2002. Vesihuoltolaitokset 1998 – 2000 Vesilaitokset. Suomen ympäristö n:o 541. Suomen ympäristökeskus. Helsinki. 480 s.

Littunen, I. Britschgi, R. ja Gustafsson, J.1995. Tarinaharjun golfkentän vaikutukset pohja-ja pintavesiin. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja n:o 615. Helsinki. 73 s.

Lodenius, M. 1995. Ympäristömyrkyt. Ympäristönsuojelun opetusmoniste n:o 3. Helsingin yliopisto. Limnologian ja ympäristönsuojelun laitos. Helsinki.54 s.

Mackay, D.M., Roberts, P.V. ja Chetty, J.A. 1985. Transport of organic contaminants in groundwater. Distribution and fate of chemicals in sand and

gravel aquifers. Environmental Science and Teknology, vol. 19, No 5, 1985. s. 384-392.

Melanen, M. 1986. [Luku 14.5:] *Kaupungistuminen*. Teoksessa: Mustonen, S. (toim.) *Sovellettu hydrologia*. Helsinki: Vesiyhdistys r.y. S. 408-411. ISBN 951-95555-1-X.

Mukula, J. 1980. Herbisidit. Rikkakasvien torjunta-aineet ja niiden käyttö. Kasvinsuojeluseuran julkaisuja n:o 63. Helsinki. 111 s.

Mustonen, S. 1986. Sovellettu hydrologia. Vesiyhdistys r.y. Helsinki 1986. 503 s.

Mälkki, E., Sihvonen, K ja Suokko, T. 1988. Ihmistoiminnan vaikutus pohjaveteen II Taimitarhat. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja n:o 50. Vesi- ja ympäristöhallitus. Helsinki. 1988.

Mälkki, E. 1999. Pohjavesi ja pohjaveden ympäristö. Tammer-paino Oy. Tampere. 304 s.

Nash, R. G. ja Gish, T. J. 1989. Halogenated pesticide volatilization and dissipation from soil under controlled conditions. Chesmophere, vol, 18, n:o 11/12, s. 2353-2362. Julkaisussa Assmuth et al. 1990, sivu 136.

Nikunen, E. 1999. Ympäristölle vaaralliset kemikaalit. Chemas Oy. Helsinki.118 s. Julkaisussa Servomaa ym. 2001. s.12.

Nikunen, E. ja Leinonen, R., 2002. Ympäristölle vaaralliset kemikaalit, riskiarviointi ja luokitus. Kemianteollisuus ry. Hakapaino Oy, 3/2002. 139 s.

Nummivuori, S. ja Seppälä, T. 2005. Torjunta-aineiden ympäristökuormitus vuonna 2004. Ympäristö-lehti 5/2005.

Paasivirta, J. ja Rytsä, E. 1980. Torjunta-ainekemia. Espoo. 284 s.

Platt, R.H., Rowntree, R.A. ja Muick, P.C. 1994. The Ecological City. The University of Massachusetts Press. Amherst. USA. 291 s.

Rantala, J. 1999. Pohjaveden pumppaus ja in situ-puhdistus. Teoksessa Itkonen A. (toim.). Ympäristöekologian päivät 23.-24.3.1999. Turun yliopiston maaperägeologian osaston julkaisuja 82. Turku. 59 s.

Rapala, J. ja Gustafsson, J. 2005. Pohjavedestä todetut torjunta-ainepitoisuudet vesilaitosten ongelmana. Ympäristö ja terveys-lehti 4/2005, s.57-63.

Rautamäki, M. 1989. Maisema rakentamisen perustana. Ympäristöministeriö. Valtion painatuskeskus. Helsinki. 48 s.

Rekolainen, S., Erkomaa, K., Korhonen, K., Huovinen, J. 1988. Eräiden maataloudessa yleisesti käytettyjen torjunta-aineiden esiintyminen vesistöissä ja huuhtoutuminen maatalousalueilta. Vesitalous 6/1988. s. 11 –17.

Ruth, O. & Vaalgamaa, S. 2003. Wet City – veden kiertokulku kaupungissa. Helsingin yliopiston maantieteellinen laitos. Helsinki. 50 s.

Savela, M-L.& Hynninen, E-L.2004. Pesticide Sales in Finland 2003. Kemia-Kemi Vol. 31 (2004) 6:57 - 59.

Schepel, I. 1996. Torjunnan teho? Kemiallisen kasvinsuojelun vaikutus ympäristökuormitukseen ja luonnon monimuotoisuuteen. Maaseudun tutkimus- ja koulutuskeskuksen julkaisuja n:o 49. Mikkeli. 54 s.

Seppälä, T. 1997. Torjunta-aineiden käyttäytyminen Suomen ympäristöoloissa. Suomen ympäristökeskuksen monistesarja n:o 140. Helsinki. 78 s.

Seppälä. T. ja Yli-Halla, M. 2001. Pesticide groundwater leaching modelling in risk assessment in Finland-interim report. Suomen ympäristökeskuksen moniste no 219. Helsinki 2001. ISBN 952-11-0883-5. 99 s.

Servomaa, K., Tuomainen, A., Ahokas, A., Sojakka, P., Breilin, O. ja Kangas, J., 2001. Torjunta-aineiden ja ravinteiden kulkeutuminen kasvihuoneesta maaperään ja pohjaveteen. Suomen ympäristö 516, Ympäristönsuojelu. Pohjois-Savon ympäristökeskus, Kuopio, 2001. ISBN 952-11-0998-X.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus (461/2000) talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Sivuilla vierailtu 20.12.2005. (http://www.finlex.fi/fi).

Suomen maaperäkartan yleistys. (http://gsf.fi/aineistot/suomenmpyleistys.htm).

Suomen ympäristökeskus 1998. Torjunta-aineet ja ympäristö. Esite, 2.painos. Helsinki 1998. 19 s.

Suomen ympäristökeskus. Hydrologinen kuukausitiedote syyskuu 2003. Sivuilla vierailtu25.10.2007. (http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=54879&lan=FI).

Suomen ympäristökeskus. Pohjavesitietojärjestelmä. Sivuilla vierailtu 25.10.2007. (http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=55949&lan=fi).

Suomen ympäristökeskus, Kemikaaliyksikkö. 2002. Kemikaaliluetteloiden ja tietokorttien käyttäjän opas.

Suoninen, T., Porttikivi, R., Särkioja, A. ja Taipalinen, I. 2002. Tarinaharjun golfkentän pinta- ja pohjavesivaikutukset: loppuraportti. Pohjois-Savon ympäristökeskus 2002, Suomen ympäristö, nro 590. 82 s.

Tolppanen. J. 1989. Saastuneiden maa-alueiden aiheuttaman pohjavesien likaantumisriskin arviointi. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja 197. 72 s.

Tuomisto, J. 2001. Torjunta-aineet. Orgaaniset ympäristömyrkyt. – Teoksessa:Koulu, M. & Tuomisto, J. (toim.), Farmalogia ja toksikologia: s. 1081-1096. Kustannusosakeyhtiö Medicina Oy. Kuopio.

Turunen, S. 1985. Torjunta-aineiden vaikutustavat kasveissa ja eläimissä. Helsingin yliopisto. Eläintieteen laitos. Kasvinsuojelulaitoksen julkaisuja n:o 75. Mänttä.175 s.

Vesi- ja ympäristöhallitus 1993. Ympäristön tila 1993. Pohjois-Savon ympäristön tila 1990-luvun alussa. Helsinki. 104 s.

Ylönen, K. 2005. Eräät orgaaniset ja epäorgaaniset haitta-aineet Etelä-Savon tärkeimpien vedenottamoiden raaka- ja pohjavesissä. Etelä-Savon ympäristökeskuksen moniste n:o 65. Mikkeli. 84 s.

Ympäristöhallinto ja maanmittauslaitos 2000. Tieto tuotettu HERTTA-tietojärjestelmästä.

Young, P., Baldwin, G. ja Wilson, D.1984. Attenuation of heavy metals within municipal waste landfill sitesn Jackson, L. Rohlik, A. ja Conway, R. (toim.). Hazardous and industrial waste management and testintg: 3 ASTM Symp. Philadelphia, American Society for Testing and materials. S. 193-212- ASTM STP 851. Julkaisusta Assmuth et al. 1990. s.105.

Taulukko 16. Tutkitut torjunta-aineyhdisteet sekä käytetyt määritysmenetelmät ja –rajat. GC/MSD on kaasukromatografinen menetelmä, LC/MSD on nestekromatografinen menetelmä. Tähdellä (*) merkittyjen yhdisteiden osalta menetelmä on akkreditoitu.

Torjunta-aineyhdiste	Määritysraja µg/l	Menetelmä
2,4,5-T	0,01	LC/MSD
2,4′-DDT	0,01	GC/MSD
2,4-D	0,01	LC/MSD
4,4′-DDD	0,01	GC/MSD
4,4′-DDE	0,01	GC/MSD
4,4′-DDT	0,01	GC/MSD
Aklonifeeni	0,02	GC/MSD
Alakloori	0,01	GC/MSD
Aldriini*	0,01	GC/MSD
Amidosulfuroni	0,1	LC/MSD
Atratsiini*	0,005	GC/MSD
Atsoksistropiini	0,1	GC/MSD
Bentatsoni	0,01	LC/MSD
Bromasiili*	0,01	GC/MSD
DEA (desetyyli-atratsiini)	0,02	GC/MSD
DEDIA (desetyyli desisopropyyli-atratsiini)	0,1	GC/MSD
Deltametriini	0,1	GC/MSD
DIA (desisopropyyli-atratsiini)*	0,02	GC/MSD
Dieldriini*	0,02	GC/MSD
Diflufenikaani	0,01	GC/MSD
Dikamba	0,02	LC/MSD
Diklobeniili	0,02	GC/MSD
Diklofluanidi	0,01	GC/MSD
Diklorproppi	0,01	LC/MSD
Diklorvossi	0,01	GC/MSD
Dimetoaatti	0,05	GC/MSD
Dimetomorfi	0,1	GC/MSD
Diuroni	0,005	LC/MSD
ekso-Heptakloriepoksidi*	0,02	GC/MSD
endo-Heptakloriepoksidi*	0,02	GC/MSD
Endosulfaanisulfaatti*	0,02	GC/MSD
α-endosulfaani*	0,02	GC/MSD
β-endosulfaani*	0,02	GC/MSD
Endriini	0,02	GC/MSD
Etofumesaatti	0,01	GC/MSD
Etyyliparationi	0,02	GC/MSD
Fenitrotioni	0,05	GC/MSD
Fenvaleraatti	0,05	GC/MSD
Flamproppi-isopropyyli	0,01	GC/MSD
Fluatsifoppi-p-butyyli	0,01	GC/MSD
Fluatsinami	0,02	GC/MSD
Furatiokarbi	0,02	GC/MSD
HCB	0,01	GC/MSD
Heksatsinoni*	0,02	GC/MSD
Heptaklori*	0,02	GC/MSD

Taulukko 16. Jatkuu.

Torjunta-aineyhdiste	Määritysraja µg/l	Menetelmä
Iprodioni	0,2	GC/MSD
Isoproturoni	0,005	LC/MSD
Karboksiini	0,01	GC/MSD
Kinometionaatti	0,01	GC/MSD
Klorfensoni	0,01	GC/MSD
Klorfenvinfossi	0,02	GC/MSD
Klormefossi	0,05	GC/MSD
Klormekvattikloridi	0,04	LC/MSD
Kloroksuroni	0,005	LC/MSD
Klorotaloniili	0,01	GC/MSD
Klorprofaami	0,02	GC/MSD
Klorpyrifossi	0,02	GC/MSD
Klorsulfuroni	0,02	LC/MSD
Kvintotseeni	0,01	GC/MSD
lambda-Syhalotriini	0,02	GC/MSD
Lindaani*	0,01	GC/MSD
Linuroni	0,005	LC/MSD
Malationi	0,05	GC/MSD
MCPA	0,01	LC/MSD
Mekoproppi	0,01	LC/MSD
Metabentstiatsuroni	0,005	LC/MSD
Metalaksyyli	0,02	GC/MSD
Metamitroni	0,05	GC/MSD
Metoksiuroni	0,005	LC/MSD
Mentributsiini	0,1	GC/MSD
Metsulfuroni-metyyli	0,02	LC/MSD
Metyyliatsinfossi	0,02	GC/MSD
Metyyliparationi	0,01	GC/MSD
Mevinfossi	0,02	GC/MSD
Penkonatsoli	0,01	GC/MSD
Pentakloorianisoli	0,01	GC/MSD
Permetriini	0,05	GC/MSD
Pirimikarbi	0,01	GC/MSD
Primsulfuroni-metyyli	0,05	LC/MSD
Prokloratsi	0,5	GC/MSD
Prometryyni	0,02	GC/MSD
Propaklori	0,01	GC/MSD
Propatsiini	0,01	GC/MSD
Propikonatsoli	0,01	GC/MSD
Rimsulfuroni	0,1	LC/MSD
Simatsiini*	0,01	GC/MSD
Sulfosulfuroni	0,05	LC/MSD
α-Sypermetriini	0,05	GC/MSD
Syprodiniili	0,05	GC/MSD
Teknatseeni	0,02	GC/MSD
Terbutryyni	0,01	GC/MSD
Terbutylatsiini*	0,005	GC/MSD
Tifensulfuroni-metyyli	0,02	LC/MSD
Tolyylifluanidi	0,01	GC/MSD
Triadimefoni	0,1	GC/MSD
Triadimenoli	0,1	GC/MSD

Taulukko 16. Jatkuu.

Torjunta-aineyhdiste	Määritysraja µg/l	Menetelmä
Triasulfuroni	0,01	LC/MSD
Trifluraliini	0,02	GC/MSD
Triflusulfuroni-metyyli	0,05	LC/MSD
Vinklotsoliini	0,01	GC/MSD

HELSINGIN YLIOPISTON YMPÄRISTÖEKOLOGIAN LAITOKSEN TUTKIMUKSIA JA RAPORTTEJA (1.-17. RAPORTTEJA JA SELVITYKSIÄ)

No. 1 1999 TURPEINEN RIINA: Mikrobiston vaikutus arseenin metylaatioon ja liikkuvuuteen maaperässä sekä mikrobiston arseeniresistenttiys. (pro gradu)

No. 2 2000 RAILO HELENA: Kaatopaikkojen ympäristövaikutukset, esimerkkinä Pasilan kaatopaikka. (pro gradu)

No. 3 2001 ONKILA HANNU: Tuhkan ja sen sisältämän kadmiumin vaikutukset metsämaan änkyrimato-populaatioihin. (pro gradu)

No. 4 2001 TÖRN ANNE: Kohotetun hiilidioksidipitoisuuden ja typpilannoituksen vaikutukset ombrotrofiseen suokasvillisuuteen. (pro gradu)
Effects of elevanted CO2 and increased N deposition on ombrotrofic bog vegetation

No. 5 2001 HOVI SANNA: Valuma-alueen metsätaloustoimenpiteiden vaikutukset pieniin järviin - paleo-limnologinen selvitys. (pro gradu)

No. 6 2001 ANTTILA SAKU: Päällyslevästön biomassan kertyminen eri ravinnetasoilla sekä vaikutukset veden ravinnepitoisuuksiin. (pro gradu)

No. 7 2002 KOSKINEN SARI: Hiilidioksidialtistuksen vaikutukset järvikortteen (Equisetum fluviatile) ja järvikaislan (Schoeneplectus lacustris) aerobiseen ja anaerobiseen hajoamiseen. (pro gradu)

No. 8 2002 KORKAMA TIINA: Maaperän hajottajaeliöyhteisön vuorovaikutussuhteet ja hajotustoiminta lyijyllä saastuneessa maassa. (pro gradu)

No. 9 2002 LEHTIMÄKI ELENA: Auringonkukan vaikutus atratsiinin ja simantsiinin hajoamiseen kaupunkimaaperässä. (pro gradu)

No. 10 2003 KAJALA SAIJA: Rihmamaisten syanobakteerien ja niiden toksiinien ravintoketjuvaikutukset. (pro gradu)

No. 11 2003 TAHVANAINEN JUULIA: Elisa-konsernin ympäristökuormitustekijöiden nykytilan kartoitus.. (pro gradu)

No. 12 2003 SUSILUOTO SANNAMAIJA: Comparison of drought avoidance and tolerance strategies in Eucalyptus microtheca. (pro gradu)

No. 13 2003 KUUKKA HANNA: Särjen ravinnon käytön vaikutus vedenlaatuun ja kasviplanktoniin. (pro gradu)

No. 14 2003 FLYKT ENNI: Mineraaliöljy- ja bioöljypohjaisten hydrauliikkaöljyjen vaikutukset boreaalisen metsämaan hajottajaravintoverkkoon. (pro gradu)

No. 15 2003 HOLMA ANNE: Tuhkan ja typen vaikutukset kuusen (Picea abies L. Karst) ektomykorritsaan. (pro gradu)

No. 16 2003 LATTUNEN PETRA: Yritysten ympäristöjärjestelmät – erilaisten indikaattorimenetelmien vertailu. (pro gradu)

No. 17 2003 TAIPALE SAMI: Lipidimarkkerit kompostin mikrobisukkession määrityksessä. (pro gradu)

No. 18 2003 KÄKI TIINA: Boreaalisen järven rantavyöhykkeen metaaniemissiot sekä niiden suhde ympäristöoloihin ja kasvillisuuden kehitykseen. (lis.tutkimus)

No. 19 2004 JÄRVI ANNE: Populaatiotiheyden vaikutus pentakloorifenolin myrkyllisyyteen änkyrimadolla. (pro gradu)

No. 20 2004 HÖLSÄ JENNI: Kompostin sieniyhteisön kehittyminen ja karakterisointi molekyylibiologisin menetelmin (pro gradu)

No. 21 2004 MÄKINEN JUSSI: Vesijärven kilpiäistenpohjan ekologinen tila ja hoitosuunnitelma (pro gradu)

No. 22 2004 LÖNNGREN HANNA: Ympäristöasioiden hallinta kaupunkikuntien toimintayksiköissä – Tapaustutkimuksena Hyvinkään kaupungin tilapalvelu (pro gradu)

No. 23 2004 HUOTARI JUSSI : *DAPHNIA LONGISPINA* ja *D. PULEX*- vesikirppujen lisääntyminen simuloiduissa ilmastonmuutos olosuhteissa: ekosysteemitason co_2-altistus (pro gradu)

No. 24 2004 SAARINEN TUOMAS: Petoäyriäisen merkitys Vesijärven ulappavyöhykkeen eläinplanktonyhteisössä (pro gradu)

No. 25 2004 VAKKILAINEN KIRSI: The role of zooplankton in controlling phytoplankton biomass in lake littoral (lis.tutkimus)

No. 26 2004 HAGNER MARLEENA: Koivutisle torjunta-aineena: vaikutukset lehtokotiloon (Arianta arbustorum) ja maaperään (pro gradu)

No. 27 2004 JÄRVINEN KIRSI: Vesikasvien pintojen ja pehmeiden pohjien päällys- ja pohjaeläimistöt matalien järvien tilan kuvaajina (pro gradu)

No. 28 2004 SUUTARI MILLA: Kasviplanktonin ravinnerajoitteisuus Lahden Vesijärvessä kesällä 2000 (pro gradu)

No. 29 2005 VAURAMO SAARA: Decomposition of chitinase transgenic silver birch (Betula pendula) leaf litter and effects on decomposer populations in a field trial (pro gradu)

No. 30 2005 IKONEN SUVI: Kasvukauden aikaiset muutokset ravinnonkäytössä kahdessa jäännehalkoisjalkaisen populaatiossa (pro gradu)

No. 31 2005 PARTANEN PASI: Bakteeridiversiteetin määrittäminen molekyylibiologisin menetelmin kompostointiprosessin eri vaiheissa (pro gradu)

No. 32 2005 MÄNTYLÄ MINNA: Humuskuormituksen vaikutus nuottaruohon (Lobelia Dortmanna L.) fotosynteesiaktiivisuuteen sekä sedimentin happioloihin ja bakteerien entsyymiaktiivisuuksiin (pro gradu)

No. 33 2005 TAIPALE TIINA: Lahopuu luonnonmetsäsukkessiossa (pro gradu)

No. 34 2006 VALENTINI MARCO: The assessment of toxicity in lead contaminated soils (master science thesis)

No. 35 2005 AALTONEN HERMANNI: Kohonneiden alailmakehän otsoni- ja hiilidioksidipitoisuuksien vaikutukset maaperän mikrobiyhteisön rakenteeseen (pro gradu)

No .36 2006 ENBERG EIJA: Ympäristö- ja laatujärjestelmän liittäminen yhteiseksi toimintajärjestelmäksi julkisen hallinnon organisaatiossa, Kymenlaakson sairaanhoitopiirin kuntayhtymässä (pro gradu)

No. 37 2006 NIITTYMIES HEIDI: Ympäristövaikutukset ja –vastuu: esimerkkinä suolakyllästämön alue (pro gradu)

No. 38 2006 KOSKINEN KAISA: Öljyvuotojen puhdistus tupasvillan avulla ja öljyn bioremediaatio Itämeren rannikkoalueilla (pro gradu)

No. 39 2006 KAUPPI SARI: Öljyllä pilaantuneen maan biologisen hajotuksen tehostaminen (pro gradu)

No. 40 2006 PASANEN TIINA: Koivutisle lehtokotiloiden (Arianta arbustorum) karkotteena ja sen käytön ympäristövaikutukset maaperässä ja vesieliöissä

No. 41 2006 KARJALAINEN ANNE-MARI: Ecotoxicity and Bioavailability of CCA in Soils at an Old Wood Impregnation Site (pro gradu)

No. 42 2007 LJUNGBERG REETTA: Vuollejokisimpukan elinympäristövaatimukset ja liikkuminen Nummenjoen yläosassa

No. 43 2007 HANNULA EMILIA: The effect of diesel and its removal on the population dynamics of the bacteria in the Baltic Sea (pro gradu)

No. 44 2007 PELTOMAA ELINA: Kasviplanktonin vuotuiset ja vuosienväliset vaihtelut pienessä humuspitoisessa metsäjärvessä vv. 1990-2003 (pro gradu)

No. 45 2007 FINGERROOS TERO: Biosensoribakteerin käyttö raskasmetallin pitoisuuden määrityksessä maaperästä – lyijyn ekotoksisuus suhteessa sen biosaatavuuteen (pro gradu)

No. 46 2007 TORKKELI MINNA: Lyijysaastumisen vaikutukset maaperäekosysteemin toimintaan ja eliöyhteisön rakenteeseen entisellä ampumarata-alueella (pro gradu)

LAHDEN TIEDEKIRJASTO
Lahti Science Library