



HELSINGIN KAUPUNGIN

YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA

Torjunta-aineiden esiintyminen ja käyttäytyminen kauppapuutarhojen maaperässä



Leea Fraktman

Helsinki 2002

Kannen kuva: Eija-Leena Ranta 2002
Painettu Pohjoismaisen ympäristömerkin saaneelle paperille

Leea Fraktman

**TORJUNTA-AINEIDEN ESIINTYMINEN JA KÄYTTÄYTYMINEN
KAUPPAPUUTARHOJEN MAAPERÄSSÄ**

Helsingin kaupungin ympäristökeskus
Helsinki 2002

ISSN 1235-9718
ISBN 952-473-016-2
ISBN (URL:www.hel.fi/ymk/julkaisut.html) 952-473-017-0
Painopaikka: Helsingin kaupungin hankintakeskus
Helsinki 2002

Sisältö

Tiivistelmä	1
Sammandrag	3
Summary	5
1 Johdanto	7
2 Kauppapuutarhatoiminta Suomessa	9
2.1 Historiaa	9
2.2 Ympäristöhaitat	10
3 Torjunta-aineina käytetyt yhdisteet	12
3.1 Torjunta-aineet kauppapuutarhoissa	14
3.2 Käyttötavat	16
4 Torjunta-aineiden käyttäytyminen maaperässä	17
4.1 Sitoutumismekanismit	18
4.1.1 Kationit	22
4.1.2 Anionit	25
4.1.3 Varauksettomat molekyylit	27
4.2 Hajoaminen	29
4.2.1 Tärkeimmät orgaanisten torjunta-aineiden hajoamismekanismit	31
4.2.2 Epäorgaanisten aineiden muuntumisreaktiot	35
4.3 Kulkeutuminen	36
4.4 Ilmasto- ja sääolosuhteiden vaikutus	40
5 Tutkimuksen tavoitteet	41
6 Aineisto ja menetelmät	42
6.1 Tutkitut alueet	42
6.1.1 Kumpulan kauppapuutarha	42
6.1.2 Munkkiniemen kauppapuutarha	43
6.1.3 Vartioharjun kauppapuutarha	44
6.2 Näytteenotto	44
6.3 Laboratorioanalyysit	45
6.3.1 Luotettavuustarkastelu	49
6.4 Tilastolliset testit	49
6.5 Maanäytteiden kuormittuneisuuden arviointi	49
7 Tulokset	51
7.1 Tausta-alue	51
7.2 Kumpulan kauppapuutarha	52
7.3 Munkkiniemen kauppapuutarha	54

7.4 Vartioharjun kauppapuutarha.....	56
7.5 Alueiden vertailu.....	57
8 Tulosten tarkastelu	60
8.1 Säilyneet aineet	60
8.1.1 Orgaaniset torjunta-aineet.....	60
8.1.2 Epäorgaaniset aineet.....	65
8.2 Eri alueiden kuormittuneisuus.....	67
8.2.1 Kumpulan kauppapuutarha.....	67
8.2.2 Munkkiniemen kauppapuutarha	67
8.2.3 Vartioharjun kauppapuutarha.....	68
9 Yhteenveto	69

Lähteet

Liitteet

- Taulukko 1. Suomen kauppapuutarhoissa mahdollisesti käytetyt torjunta-aineet
- Kartta 1. Kumpulan kauppapuutarhan sijainti ja näytteenottopisteet
- Kartta 2. Munkkiniemen kauppapuutarhan sijainti ja näytteenottopisteet
- Kartta 3. Vartioharjun kauppapuutarhan sijainti ja näytteenottopisteet
- Kartta 4. Tausta alueen sijainti ja näytteenottopisteet
- Kartta 5. Tutkittujen kauppapuutarha-alueiden sijainti Helsingissä

Tiivistelmä

Kauppapuutarhoissa on kautta aikojen käytetty erilaisia torjunta-aineita esimerkiksi hyönteisten, kasvitautien ja rikkakasvien torjuntaan. Torjunta-aineita on voinut kertyä puutarha-alueiden maaperään vuosikausien ajan. Kasvihuoneviljelyssä käytettiin pitkään kemiallisia torjunta-aineita, joista monet tiedetään nykyään ympäristölle ja terveydelle haitallisiksi. Kasvihuoneissa ja viljelylavojen alla kompostoitui talous- ja kaatopaikkajätettä, minkä avulla viljelmille saatiin lämpöä ja ravinteita. Orgaanisen jätteen seassa puutarhoihin kulkeutui myös metallijätettä. Jäteöljyä ja muuta palavaa jätettä käytettiin kasvihuoneiden lämmitykseen. Poltossa puutarhan ympäristöön saattoi levitä jäteöljyssä ja jätteissä esiintyviä raskasmetalleja. Lisäksi entiset kauppapuutarha-alueet ovat roskaantuneet kasvihuoneiden katelasilla. Maaperän ominaisuudet ja ilmasto vaikuttavat torjunta-aineiden säilymiseen maassa. Hajotukselle epäsuotuisissa oloissa yhdisteet voivat säilyä maassa vuosikymmeniä.

Torjunta-aineiden maaperäkäyttämiseen vaikuttavat kemiallinen, fotokemiallinen ja mikrobiologinen hajoaminen, haihtuminen, liikkuminen, kasvien ja eliöiden aineidenotto ja adsorptio. Adsorptiota maa-ainekseen voidaan yleisesti ennustaa maan orgaanisen aineksen pitoisuuden, pH:n ja saveksen pitoisuuden avulla. Kulkeutumista voidaan ennustaa aineen adsorption, maan fysikaalisten ominaisuuksien ja sääolojen perusteella. Yhdisteiden hajoamiseen vaikuttavat maaperän koostumus sekä sen reaktiivisten mineraalipintojen ja orgaanisen aineksen määrä. Ilmasto-olosuhteet, etenkin kokonaissadanta ja lämpötila, vaikuttavat oleellisesti aineiden liikkumiseen maassa. Viileässä ilmastossa torjunta-aineiden pysyvyys on suurempi kuin kuumassa ja kosteassa.

Tässä työssä tutkittiin torjunta-aineiden esiintymistä erilaisissa maissa Helsingin entisten kauppapuutarha-alueiden maaperässä. Orgaanisten yhdisteiden lisäksi maanäytteistä tutkittiin epäorgaanisten torjunta-aineiden sisältämien alkuaineiden arseenin, elohopean, kadmiumin, kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuuksia. Helsingissä on 1900-luvulla toiminut 132 kauppapuutarhaa, joista valittiin kolme aluetta tutkittaviksi. Alueet sijaitsevat Kumpulassa, Munkkiniemessä ja Vartioharjussa ja ne on kaikki kaavoitettu puistoiksi. Puutarha-alueiden lisäksi otettiin tutkittavaksi viljelemätön vertailualue Helsingin Oulunkylästä. Näytteet otettiin jokaiselta kolmelta kauppapuutarha-alueelta kasvihuoneiden sijaintipaikalta kaikilla alueilla neljästä pisteestä kahdesta maakerroksesta. Tausta-alueen näyte otettiin kokoomanäytteenä.

Maanäytteistä määritettiin orgaanisten torjunta-aineiden sekä raskasmetallien ja arseenin pitoisuuksia sekä maan kivennäisaineksen lajitekoostumus, pH, raudan (Fe), alumiinin (Al) ja mangaanin (Mn) oksidien pitoisuus, efektiivinen kationinvaihtokapasiteetti ja orgaanisen hiilen ja typen määrä. Torjunta-ainepitoisuudet määritettiin Helsingin ympäristökeskuksen laboratoriossa kaasukromatografisesti monijäämämenetelmällä.

Maanäytteiden kuormittuneisuutta arvioitiin SAMASE-arvojen perusteella. Näytteistä löytyi dikloori-difenyylitrikloorietaania (DDT), sen hajoamistuotteita dikloori-difenyylidikloorietyleniä (DDE) ja dikloori-difenyylidikloorietaania (DDD), heksaklooribentseeniä (HCB) ja kvintotseeniä sekä kaikkia tutkittuja alkuaineita. DDT:tä ja sen hajoamistuotteita löytyi kaikilta tutkituilta alueilta, HCB:tä

Munkkiniemestä ja Vartioharjusta ja kvintotseeniä vain Munkkiniemestä. Korkeimmat haitta-aineiden pitoisuudet todettiin Kumpulan kauppapuutarha-alueelta otetuista pintamaanäytteistä, joista osassa elohopean, kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuudet ylittivät raja-arvon ja arseenin, kadmiumin, DDT:n, DDE:n ja DDD:n ohjearvon. Myös osassa Vartioharjun pintamaanäytteistä lyijyn pitoisuus ylitti raja-arvon ja elohopean, sinkin, DDT:n, DDE:n ja DDD:n pitoisuudet ylittivät ohjearvon. Munkkiniemessä ei havaittu raja-arvon ylityksiä, mutta osassa pintamaanäytteistä elohopean, kadmiumin, sinkin, DDT:n ja DDE:n pitoisuudet olivat yli ohjearvon. Pohjamaanäytteissä ainepitoisuudet olivat kaikilla alueilla pienemmät kuin pintamaanäytteissä.

Maan orgaanisen aines, saves ja Fe-, Al- ja Mn-oksidit lisäsivät torjunta-aineiden pidättymistä maahan lisäämällä aineille mahdollisten sitoutumispaikkojen määrää. Suurimmat orgaanisten torjunta-aineiden ja alkuaineiden pitoisuudet todettiin kaikilla tutkituilla puutarha-alueilla pintamaanäytteistä, joissa myös orgaanisen aineksen, saveksen ja oksidien pitoisuudet olivat keskimäärin suuremmat kuin pohjamaassa. Metalleista maan pintakerrokseen olivat suurimpina pitoisuuksina pidättyneet lyijy, sinkki ja elohopea, jotka voivat pidättyä sekä maan kivennäis- että orgaaniseen ainekseen. Sorptiolla pääasiallisesti sitoutuvien organoklooriyhdisteiden affiniteetti maan orgaaniseen ainekseen on suuri, mikä selittää niiden päätyminen pintamaahan.

Suomen ilmasto on hidastanut orgaanisten torjunta-aineiden hajoamista niin, että yhdisteitä löytyy maasta vielä 30 vuotta kauppapuutarhan toiminnan loppumisen jälkeen. DDT:n säilyvyys maaperässä Suomen ilmasto-oloissa on tutkimuksen perusteella noin 20-30 vuotta. DDT ja mahdollisesti myös kvintotseeni olivat kuitenkin hajonneet ainakin osittain, koska myös niiden hajoamistuotteita löytyi maanäytteistä.

Torjunta-aineita, raskasmetalleja ja arseenia on voinut kulkeutua syvemmälle maakerrokseen veden huuhtomina tai maa-ainekseen sitoutuneina. Tutkittujen aineiden pitoisuudet olivat keskimäärin pienemmät pohja- kuin pintamaanäytteissä. Kuitenkaan kulkeutuminen ei ole varmaa, koska maata on muokattu eikä se ole luonnollisessa tilassaan välttämättä edes pohjamaakerroksessa. Maata on voitu myös vaihtaa. Aineita on kulkeutunut todennäköisesti jonkin verran myös puutarha-alueen ympäristöön maata huuhtovan sade- ja kasteluveden sekä pölyävän maa-aineksen mukana.

Haitallisia aineita saattaa joutua eliöihin ja ihmiseen hengitys- ja ruoansulatuselimistön tai ihon kautta. Ihmisen ja eliöiden altistuminen on tutkituilla puutarha-alueilla todennäköisesti vähäistä, koska alueella ei enää viljellä syötäviä kasveja, joihin aineita voisi joutua. Alueet eivät toistaiseksi myöskään ole sellaisessa käytössä, joka edistäisi ihmisten altistumista. Alueilla esiintyvien haitta-aineiden mahdolliset terveysvaikutukset tulisi kuitenkin ottaa huomioon alueiden tulevaa käyttöä suunniteltaessa. Koska alueet on kaavoitettu puistoiksi, on niiden käytössä ja kunnostamisessa otettava huomioon myös alueella leikkivät pienet lapset, jotka voivat syödä maata tai pölyyttää sitä leikkiessään ja näin altistua haitta-aineille.

Bekämpningsmedels förekomst och beteende i handelsträdgårdars jord

Resumé

I handelsträdgårdar har olika bekämpningsmedel använts genom tiderna t.ex. för bekämpning av insekter, växtsjukdomar och ogräs. Bekämpningsmedel har kunnat ackumuleras i trädgårdsområdenas jordar under årtal. Växthusodlingen använde kemiska bekämpningsmedel under lång tid. Nu vet vi att många av medlen är skadliga för miljö och hälsa. I växthus och under varmbänkar komposterades hushålls- och avstjälningsavfall. Genom komposten fick man värme och näringsämnen till odlingen. Med de organiska avfallen följde också metallavfall in i trädgårdarna. Spillolja och annat brännbart avfall användes för uppvärmning av växthus. Vid förbränningen spreds eventuellt tungmetaller i spilloljan och avfallet i trädgårdens omgivning. Dessutom är de tidigare handelsträdgårdarna förorenade av det glas som täckte växthusen. Markens beskaffenhet och klimatet påverkar hur bekämpningsmedlen bevaras i jorden. I förhållanden som är ogynnsamma för nedbrytning kan föreningarna bevaras i jorden i årtionden.

Bekämpningsmedlens beteende i jorden påverkas av kemisk, fotokemisk och mikrobiologisk nedbrytning, avdunstning, vandring, växternas och organismernas ämnesupptagning och adsorption. Adsorptionen i jordämnen kan i allmänhet förutsägas utgående från markens halt av organiska material, pH-värde och lerhalt. Spridningen kan förutses utgående från materialets adsorption, jordens fysikaliska egenskaper och väderförhållandena. Nedbrytningen av föreningarna påverkas av jordens sammansättning samt mängden reaktiva mineraler och organiska material. Klimatförhållandena, speciellt totalnederbörden och temperaturen påverkar i väsentlig utsträckning materialens spridning i jorden. I svala klimat är bekämpningsmedlens beständighet större än i värme och fukt.

I detta arbete undersöktes förekomsten av bekämpningsmedel i olika jordar inom tidigare handelsträdgårdsområden i Helsingfors. I jordprover undersöktes, förutom organiska föreningar, halterna av grundämnena arsenik, kvicksilver, kadmium, koppar, bly och zink vilka ingår i oorganiska bekämpningsmedel. Under 1900-talet fanns 132 verksamma handelsträdgårdar i Helsingfors. Tre områden av dessa valdes ut för undersökning. Områdena finns i Gumtåkt, Munksnäs och Botbyåsen och samtliga är planerade som parker. Förutom trädgårdsområdena undersöktes ett referensområde som inte är uppodlat i Åggelby i Helsingfors. Proven togs i fyra punkter ur två jordlager på de platser där växthus har funnits inom samtliga tre handelsträdgårdsområden. Referensområdets prov togs i form av ett samlingsprov.

I jordproverna bestämdes halten organiska bekämpningsmedel och metaller samt mineralämnenas kornsammansättning, pH, halten oxider av järn (Fe), aluminium (Al) och mangan (Mn), effektiv katjonbyteskapacitet och mängden organiskt kol och kväve. Halten av bekämpningsmedel bestämdes vid Helsingfors miljöcentrals laboratorium med gaskromatografi enligt multiresthaltmetoden.

Jordprovernans relativa belastning bedömdes enligt SAMASE-värdena. I proven upptäcktes diklorodifenyl-trikloroetan (DDT), dess nedbrytningsprodukter

diklorodifenyl-dikloroetylen (DDE) och diklorodifenyl-dikloroetan (DDD), hexaklorbenzen (HCB) och kvintozen samt alla undersökta grundämnen. DDT och dess nedbrytningsprodukter upptäcktes i prover från alla undersökta områden, HCB från Munksnäs och Botbyåsen samt kvintozen endast från Munksnäs. De största halterna skadliga ämnen fanns i ytjordsproven från Gumbäcks handelsträdgårdsområde. I en del av proven översteg halten kvicksilver, bly och zink gränsvärdena och halten arsenik, kadmium, DDT, DDE och DDD riktvärdena. Även i en del av Botbyåsens ytjordsprover översteg blyhalten gränsvärdet och halten kvicksilver, zink, DDT, DDE och DDD riktvärdena. I proverna från Munksnäs observerades inget överskridande av gränsvärden, men en del av ytjordproven innehöll halter av kvicksilver, kadmium, zink, DDT och DDE som översteg riktvärdena. I alvproven var ämneshalterna lägre än i ytjordsproven inom samtliga områden.

Jordens organiska beståndsdelar, lera och Fe-, Al- och Mn-oxider ökar bekämpningsmedlens beständighet genom att öka antalet möjliga bindningspunkter för ämnena. De största halterna av organiska bekämpningsmedel och grundämnen observerades i ytjordsproverna från alla undersökta trädgårdsområden. I ytjordsproven var också halterna av organiska beståndsdelar, lera och oxider i genomsnitt större än i underliggande jordlager. De största halterna absorberade metaller i ytjordlagren var bly, zink och kvicksilver som kan absorberas både i jordens mineralämnen och i organiska ämnen. Affiniteten hos organoklorföreningar, som i huvudsak binds genom sorption, till jordens organiska ämnen är stor, vilket är en förklaring till att föreningarna finns i ytjorden.

Det finska klimatet har fördröjt de organiska bekämpningsmedlens nedbrytning så att föreningar upptäckts i jorden ännu 30 år efter att verksamheten i en handelsträdgård har upphört. DDT bevaras enligt undersökningen i marken under finländska klimatförhållanden i cirka 20-30 år. DDT och eventuellt också kvintozen hade dock brutits ned åtminstone delvis eftersom nedbrytningsprodukter från dessa fanns i jordproven.

Bekämpningsmedel, tungmetaller och arsenik har eventuellt spridits till djupare jordlager nedspolade av vatten eller bundna vid jordämnen. Halten av de undersökta ämnena var i genomsnitt lägre i alvproven än i ytjordsproven. Ändå är inte spridningen säker eftersom jorden är brukad och inte i naturligt tillstånd ens i underliggande jordlager. Det är också möjligt att jorden bytts ut. Ämnen har sannolikt spridits i någon omfattning ut till trädgårdsområdets omgivning med spolande regnvatten och vid bevattning samt med jorrdamm.

Skadliga ämnen kan hamna i organismer och i en människa genom andnings- och matsmältningsorganen eller genom huden. Människans och organismernas exponering i de undersökta trädgårdsområdena är sannolikt liten eftersom inga ätbara växter som kan uppta ämnena längre odlas i områdena. Områdena är heller inte i sådan användning som ökar risken för att människor utsätts för ämnena. De eventuella hälsoeffekter hos de skadliga ämnen som förekommer i områdena bör ändå beaktas vid planeringen av områdenas kommande användning. Eftersom områdena är planerade som parker bör man även vid områdenas användning och restaurering ta hänsyn till lekande småbarn som kan äta jord eller röra runt damm när de leker och på så sätt utsätts för skadliga ämnen.

The presence and fate of pesticides in the soil of market gardens

Summary

Market gardens have used different kinds of pesticides and herbicides to protect against insects, plant disease and weeds for a very long time. These pesticides and herbicides can over time accumulate in the soil of market gardens. Chemical pesticides and herbicides were used in greenhouses for a long time. Many of which are now known to be harmful to health and the environment. Crops in greenhouses and hotbeds were heated and fertilised with compost from domestic and municipal waste. Along with organic waste came metal waste. Waste oil and other burnable wastes were used to heat the greenhouses. The burning process could spread heavy metals found in the oil and other waste products into the area around a market garden. In addition, former market gardens have been found to have glass from broken-down greenhouses in their grounds. The nature of the soil and local weather conditions affect the time pesticides and herbicides stay in the ground. In conditions unfavourable to their breakdown compounds can stay in the soil for decades.

Pesticides and herbicides used on the soil affect chemical, photochemical and microbiological dispersal, evaporation, movement, plant and animal absorption and adsorption. Referencing its organic material content, pH and clay content can usually predict adsorption into the soil. The movement of a substance through the soil can be predicted by its adsorption, the soil's physical properties and weather conditions. The breakdown of compounds affects the soils consistency and its reactive mineral and organic material content. Weather conditions, especially total rain fall and temperature, fundamentally affect a substance's movement through the soil. Pesticides and herbicides last longer in cool weather conditions than in hot or wet conditions.

This study examines the presence of pesticides and herbicides in the soil of Helsinki's former market garden areas. In addition to organic compounds, soil samples were examined for non-organic pesticides and herbicides including the elements arsenic, mercury, cadmium, copper, lead, and zinc in their make-up. In the 20th century there were 132 market gardens in Helsinki, of which three plots were chosen for study. The plots chosen were in Kumpula, Munkkiniemi and Vartioharju. All of these plots were scheduled for conversion into parkland. Control samples were taken from a non-cultivated plot in the Helsinki district of Oulunkylä. Four samples were taken from the site of each greenhouse, each sample was of two soil layers. A general sample was also taken from the background area.

The soil samples' organic pesticide and herbicide content was established along with their metal and mineral make-up, pH, iron (Fe), aluminium (Al) and manganese (Mn) oxide content, effective cation exchange capacity and organic charcoal and nitrogen content. The pesticide and herbicide content was established with the use of the gas chromatography multiple trace analysis techniques at the Helsinki Department of the Environment's laboratory.

The soil samples' contamination levels were assessed according to the SAMASE (Contaminated soil site survey and remediation project) standard. The samples were

found to contain dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), its breakdown product dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) and dichlorodiphenyldichloroethane (DDD), hexachlorobenzene (HCB) and quintozene and all the elements studied. DDT and its breakdown products were found in all the sampled plots, HCB was found in Munkkiniemi and Vartioharju and quintozene only in Munkkiniemi. The highest levels of contaminants were found in Kumpula market garden's sample taken from the top soil, where some of the mercury, copper, lead and zinc exceeded limits and arsenic, cadmium, DDT, DDE and DDD exceeded guidelines. The Vartioharju samples also exceeded limits on lead content and guidelines on mercury, zinc, DDT, DDE and DDD. The Munkkiniemi samples did not exceed any of the limits, but some of the topsoil samples were found to exceed guidelines on mercury, cadmium, zinc, DDT and DDE. All of the subsoil samples were found to have less contaminants than the topsoil samples.

The soil's organic content, clay and Fe-, Al-, and Mn-oxides extend pesticides' and herbicides' retention in the soil by increasing the amount of material they can bind onto. The major organic pesticides, herbicides and elements were found in the topsoil of all the market garden plots surveyed. The levels of organic substance, clay and oxides contained in these samples were on average higher than in samples taken from the subsoil. The topsoil contained higher levels of lead, zinc, and mercury, which can be absorbed by the soil's mineral and organic materials. Organochlorides that are mainly bound by sorption have a great affinity with the organic material found in the soil. This would explain why they stay in the topsoil.

Finnish weather conditions have slowed down the breakdown of organic pesticides and herbicides, so that compounds can be found in the soil 30 years after a market garden has stopped cultivation. According to the study, in Finnish weather conditions DDT will stay in the soil for 20-30 years. DDT and possibly quintozene have however broken down, at least in part, as both their break down products were also found in the soil samples.

Pesticides and herbicides, heavy metals and arsenic can be carried into deeper layers of the soil by water or by being absorbed by the soil constituents. On average the studied substances made up a smaller part of the subsoil samples than the topsoil samples. However, dispersal is not certain, as the soil is cultivated and even the subsoil is not necessarily in its natural state. It is also possible that the soil has been changed. Substances have probably been carried into the soil surrounding market gardens by rainfall, irrigation water and soil dust.

Hazardous substances can also find their way into animals and humans by means of the respiration system, by the digestive system or through the skin. The chances of animals or humans being exposed to these hazardous substances in the sampled market garden plots are probably minimal, as they are no longer used to cultivate consumable crops where the substances can be found. There is probably no longer the type of human activity in these areas that would lead to exposure. The presence of hazardous substances in a particular area and their possible health implications must be taken into account when new uses for the area are being planned. The areas in question are intended as parks so it should be born in mind that small children playing in the area may eat the soil or in the course of their play cause dust and in so doing be exposed to hazardous substances.

1 Johdanto

Monet käytöstä poistetut torjunta-aineet tiedetään ympäristössä pysyviksi haitalliksi aineiksi. Niitä on joutunut vuosikymmenten aikana ympäristöön kaikkialla, missä tuholaisia, rikkakasveja ja kasvitautoja on torjuttu. Joitakin yhdisteitä käytetään yhä, esimerkiksi DDT:tä (dikloori-difenyylitrikloorietaani) malariasääksen torjuntaan.

Kauppapuutarhoissa on käytetty torjunta-aineita moniin eri tarkoituksiin: insektisidejä tuhohyönteisten torjuntaan, fungisidejä kasvitautien, herbisidejä rikkakasvien, akarasidejä punkkien, nematisidejä änkyrimatojen ja sukkulamatojen, molluskisidejä nilviäisten ja rodentisidejä jyrsijöiden torjuntaan. Lisäksi on käytetty karkotteita eli repellentejä ja kasvunsäätettä. Varsinaisen tehoaineen lisäksi torjunta-ainevalmisteissa joutuu ympäristöön niiden sisältämiä liuottimia, kantoaineita ja kiinnitysaineita (Hartikainen 1992b). Torjunta-aineiden tuotannossa voi myös syntyä haitallisia sivutuotteita.

Haitallisia aineita on joutunut myös kauppapuutarhojen maaperään, johon niitä on akkumuloitunut vuosikausien ajan. Viileän ilmastonalan vanhat puutarhat ovat voimakkaimmin ja pitkäaikaisimmin saastuneita esimerkiksi DDT:llä talvisen maan jäätymisen, aineiden runsaan käytön ja epäsäännöllisen maanmuokkauksen vuoksi (Harris ym. 2000).

Torjunta-aineet päätyvät maaperään, jonka ominaisuudet vaikuttavat oleellisesti niiden säilymiseen. Hajotukselle epäsuotuisissa oloissa yhdisteet voivat säilyä maassa vuosikymmeniä. Puutarhojen maaperässä keskimäärin 21-85 % käytetystä DDT:stä säilyi ainakin 25 vuoden ajan Norjan ilmastossa (Stenersen ja Friestad 1969). Suomessa vanhojen kauppapuutarha-alueiden maaperästä on löydetty aldriniä, DDT:tä, DDE:tä (dikloori-difenyylidikloorietyleeniä), lindaania, heptaklooria, endosulfaania, elohopeaa, lyijyä, kadmiumia ja arseenia (Suomen IP-Tekniikka Oy 2000, Savelainen 2002).

Viljelymaissa muokkauskerros on tärkein torjunta-aineiden kulkeutumisen ja hajoamisen kannalta (Kördel ym. 1995). Adsorptiota maa-ainekseen voidaan yleisesti ennustaa maan orgaanisen aineksen pitoisuuden, pH:n ja savespitoisuuden avulla (Helling ym. 1971). Kulkeutumista voidaan ennustaa aineen adsorption, maan fysikaalisten ominaisuuksien ja ilmaston perusteella (Bailey ja White 1970, Weber ja Miller 1989). Orgaaniset torjunta-aineet hajoavat maassa biokemiallisissa prosesseissa, jotka koostuvat samanaikaisista mikrobiologisista ja abioottisista kemiallisista reaktioista. Yhdisteiden hajoamiseen vaikuttavat maaperän koostumus sekä sen reaktiivisten mineraalipintojen ja orgaanisen aineksen määrä (Wolfe ym. 1990).

Tässä työssä tutkittiin torjunta-aineiden esiintymistä maaperässä erityyppisissä maissa. Pyrittiin myös selvittämään miten maan ominaisuudet mahdollisesti vaikuttavat aineiden säilymiseen. Maanäytteet analysoitiin orgaanisten torjunta-aineiden toteamiseksi niin sanotulla monijäämämenetelmällä, joka mahdollisti

suuren yhdistemäärän tutkimisen samalla kertaa. Orgaanisten yhdisteiden lisäksi maanäytteistä analysoitiin epäorgaanisten torjunta-aineiden sisältämien alkuaineiden arseenin, elohopean, kadmiumin, kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuudet. Niiden avulla pyrittiin hahmottamaan epäorgaanisten torjunta-aineyhdisteiden esiintymistä maaperässä. Tutkimuksen teoriataustaa valotetaan kirjallisuusosassa, jossa tarkastellaan sekä orgaanisten että epäorgaanisten aineiden käyttäytymistä maaperässä.

Työn on tehnyt Helsingin ympäristökeskuksen toimeksiannosta mmyy Leea Fraktman. Tutkimus on samalla tekijän Helsingin yliopiston Maatalousmetsätieteellisen tiedekunnan maa- ja ympäristökemian Pro Gradu-työ. Työtä ovat ohjanneet ympäristötarkastaja Antti Salla ja professori Helinä Hartikainen. Tätä julkaisua varten opinnäytteeseen on tehty joitakin muutoksia.

2 Kauppapuutarhatoiminta Suomessa

2.1 Historiaa

Suomessa luostarilaitos aloitti puutarhatoiminnan ja 1400-luvulta alkaen myös linnoihin rakennettiin puutarhoja (Nummi 1997). Kuninkaankartanoilla ja aatelisten omistamilla veroista vapautetuilla säteritiloilla oli puutarhoja jo 1500-luvulla. Niissä viljeltiin muun muassa naurista, ohraa, kaalia, sipulia ja yrttejä. Jo 1800-luvulla kasvihuone eli orangeria kuului lähes jokaiseen kartanopuistoon. Suomessa orangeria-sanan korvasi ansari, jota käytettiin kuvaamaan pientä kasvihuonetta vielä 1930-luvulla.

Ensimmäiset kauppapuutarhat perustettiin 1840-luvulla (Laurila 1995). Vuosisadan vaihteessa kasvihuoneiden pinta-alat kasvoivat (Nummi 1997). Kauppapuutarhat olivat yhä pääosin sekaviljelmiä, mutta kukkien viljely alkoi yleistyä. Kotipuutarhaviljely yleistyi 1920-luvulla ja monista kartanopuutarhoista tuli kauppapuutarhoja. Kasvihuoneiden lisäksi puutarhoissa viljeltiin kasvilavoilla, jotka voitiin peittää lasiruuduin.

Toisen maailmansodan aikana puutarhat viljelivät vihanneksia, juureksia ja kaalia (Nummi 1997). Kukkiin ei lämmitykseen tarvittavaa polttoainetta saanut tuhлата (Laurila 1995). Polttoainepula vaikeutti viljelyä. Ennen sotia lämmitykseen käytetty kooksi ja hiili eivät riittäneet ja polttopuita ja polttoturvetakin säännösteltiin. Kasvihuoneiden välitkin otettiin viljelykäyttöön silloin, kun polttoainetta lämmitykseen oli niukasti (Laurila 1995). Vaikka tarvikkeista oli puutetta vielä sotien jälkeenkin, 1940- ja 1950-luvuilla pieniä kasvihuoneviljelmiä nousi tiuhaan suurten kaupunkien, myös Helsingin liepeille. Vuonna 1950 Suomessa oli viljeltyä kasvihuonepinta-alaa 59,2 hehtaaria, josta Uudellamaalla 3,7 hehtaaria (Puutarhakalenteri 1954, s. 113).

Ruukkukasveja lukuun ottamatta kasvihuoneissa viljeltiin 1940- ja 1950-luvuille saakka maapohjalla, joka oli usein kompostoitua peltomultaa (Laurila 1995). Toisen maailmansodan jälkeen multaseosten saanti kasvualustaksi vaikeutui (Puustjärvi 1987). Myös teollisia kasvualustoja valmistettiin, mutta niiden suosio jäi pieneksi. Vasta 1960-luvulla kasvihuoneiden keskipinta-ala nousi yli 800 neliömetrin (Nummi 1997) ja turvepohjalla viljely yleistyi (Laurila 1995). Kasvilavojen käyttö väheni 1950-luvulta alkaen ja muovi teki tuloaan kasvihuoneiden materiaaliksi. Ennen 1950-lukua kasvihuoneiden rakentaminen oli hyvin yksilöllistä; jokainen puutarhuri rakensi huoneensa itse omien mieltymystensä mukaiseksi (Kalevi 1995).

Öljyä alettiin käyttää kasvihuoneiden lämmityksessä 1950-luvulla yhä enenevässä määrin kiinteiden polttoaineiden asemesta (Laurila 1995). 1960-luvulla pääosa kasvihuoneista lämmitettiin öljyllä. Pienissä puutarhoissa käytettiin kevyttä ja suurissa halvempaa raskasta polttoöljyä. Kasvualustat kehittyivät ja kauppapuutar-

tarhat erikoistuivat tiettyihin tuotteisiin sekaviljelyn sijaan. 1970-luvulla kasvihuoneiden pinta-ala kasvoi keskimäärin kaksinkertaiseksi edelliseen vuosikymmeneen verrattuna ja pienet viljelmät alkoivat hävitä (Nummi 1997). Samalla hävisivät kasvihuoneviljelyalueet, muun muassa Pakilan alue Helsingissä.

Nykyään kasvihuoneissa käytetään kasvualustana vihannesviljelyssä yhä enemmän kivivillaa, mutta kukkaviljelyssä yhä turvetta ja multaseoksia (Puustjärvi 1987). Kasvihuoneviljelmät sijoittuvat pääosin pääkaupunkiseudun ulkopuolelle.

Helsingin kauppapuutarhat

Helsingissä toimi 1700-luvulla useita kauppapuutarhureita (Nummi 1997). Kauppapuutarhoissa viljeltiin luultavasti pääasiassa vihanneksia torilla myytäväksi. Vielä 1800-luvulla Helsingin kauppapuutarhat olivat pieniä. Pääosa niistä sijaitsi Töölössä ja nykyisen keskustan alueella. Myös Huopalahdessa viljeltiin runsaasti. Puutarhoissa oli ansareita ja avolavoja, joista osa oli lämmitettyjä. Lämpöpohja tehtiin kompostoituvasta materiaalista kuten hevosenlannasta tai oljesta (Laurila 1995, Nummi 1997). 1900-luvun vaihteessa Helsingissä oli runsaasti pieniä kauppapuutarhoja muun muassa Tapanilassa ja Pukinmäessä. Tapanilassa Puutarhantiellä eli nykyisellä Yrttimaantiellä toimi vuonna 1935 jo yhdeksäntoista viljelijää, 34 kasvihuonetta ja laajat lavatarhat (Nummi 1997). Vilkkainta kauppapuutarhatoiminta oli Helsingissä 1950- ja 1960-luvuilla (Fraktman 2001). Toiminta vähentyi huomattavasti 1980-luvulla. Nykyään Helsingissä toimii enää muutama kauppapuutarha.

2.2 Ympäristöhaitat

Kasvihuoneviljelyssä käytettiin pitkään kemiallisia torjunta-aineita, joista monet tiedetään nykyään ympäristölle ja terveydelle haitallisiksi. 1950-luvulla torjunta-aineiden ja puutarhalannoitteiden myynti nousi moninkertaiseksi aiempaan verrattuna (Laurila 1995). Torjunta-ainekäsittelyissä jopa alle 1 % torjunta-aineesta saavuttaa kohteensa ja loput 99 % päätyy muualle ympäristöön (Pimentel 1995). Katetusta kasvihuoneesta aineita ei pääse ruiskutuksissa haihtumaan kuten avoviljelmiltä. Akkumuloitumista ja kulkeutumista voi kuitenkin tapahtua myös kasvihuoneissa maapohjalla viljeltäessä aivan kuten avomaalla.

Kasvihuoneissa ja viljelylavojen alla kompostoitiin talous- ja kaatopaikkajätettä, minkä avulla viljelmille saatiin lämpöä ja ravinteita (<http://www.valt.helsinki.fi/projects/kmuisti/matapupu/malmi/PUUTAR01/html>, 18.5.2001). Jätettä haettiin kuormittain pientä maksua vastaan kaatopaikoilta. Kaatopaikoille vietiin 1900-luvun alkuvuosikymmeninä pääasiassa orgaanista kotitalousjätettä, mutta teollisen toiminnan lisääntyä myös teollisuuden jätteiden osuus kasvoi. Orgaanisen jätteen seassa puutarhoihin kulkeutui siten myös metallijätettä. Metallien lisäksi alueille saattaa esiintyä muitakin teollisista jätteistä peräisin olevia haitta-aineita esimerkiksi polyaromaattisia hiilivetyjä (PAH), joita löydettiin aiemmissa tutkimuksissa Kumpulan kauppapuutarhan alueelta (Suomen IP-Tekniikka Oy 2000). Jätteen lisäksi vanha kauppapuutarha-alueet ovat roskaantuneet kasvihuoneiden

katelasilla, joka on tavallisesti puutarhan lopetettua toimintansa hajotettu maahan. Myös kasvihuoneen rakenteet, metallikehikko, kasteluputket ja viljelyssä käytetyt istutusastiat on saatettu jättää maahan.

Jäteöljyä ja muuta palavaa jätettä käytettiin kasvihuoneiden lämmitykseen etenkin aikoina, jolloin muusta polttoaineesta oli pula. Todennäköisesti jäteöljyn käyttö oli runsainta sotien ja niitä seuranneen polttoainepulan aikana 1940- ja -50 luvuilla. Poltossa puutarhan ympäristöön saattoi levitä jäteöljyssä ja jätteissä esiintyviä raskasmetalleja esimerkiksi elohopeaa, kadmiumia, kromia ja lyijyä. Metalleja voi joutua ympäristöön sekä savukaasujen että palamisjätteiden mukana. Palamisjätettä on lisäksi voitu levittää viljelmille, jolloin sen sisältämät haitta-aineet ovat levinneet kasvualustaan.

Poltto-olosuhteet kasvihuoneiden lämmitykseen käytetyissä uuneissa ovat saattaneet olla huonot, polttolämpötilat matalia ja hapetta palamisreaktiossa vähän, minkä seurauksena ympäristöön on joutunut paljon epätäydellisen palamisen seurauksena muodostuvia yhdisteitä. Epätäydellisessä palamisreaktiossa syntyy ympäristössä haitallisia dioksiineja ja furaaneja (Rappe 1992) sekä PAH-yhdisteitä. Rikkipitoisten polttoaineiden palaessa syntyy rikkidioksidia, joka voi veden kanssa reagoidessaan muodostaa rikkihapoketta. Laurilan (1995) mukaan jäteöljyä käytettiin vielä vuonna 1984 kasvihuoneiden lämmityksessä. Meronen (1993) toteaa, että vuonna 1993 jäteöljyä ei enää käytetty.

3 Torjunta-aineina käytetyt yhdisteet

Epäorgaanisia torjunta-aineita käytettiin Suomessa paljon vielä 1940-luvulla (Talvitie 1945). Yleisimpiä olivat arseeni-, elohopea-, kupari-, kadmium-, lyijy- ja sinkkiyhdisteet. Arseeniyhdisteitä käytettiin tuholaistorjuntaan jo antiikin Roomassa ja Kiinassa 1500-luvulla, mutta runsainta niiden käyttö oli 1800-luvun lopusta 1950-luvun alkuun (Baird 1998, s. 296). Epäorgaanisista arseeniyhdisteistä siirryttiin vähitellen orgaanisiin yhdisteisiin kuten MSMA:han (mononatrium-meta-arsenaatti), DSMA:han (dinatrium-meta-arsenaatti) ja kakodyylihappoon (Helling ym. 1971). Arseeniyhdisteistä tunnetuimpia ovat herbisidit keisarin- tai Pariisin-vihreä ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$) natriumarseniitti (Na_3AsO_3) kalsiumarsenaatti ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)$) ja sinkkiarsenaatti ($\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)$) (Talvitie 1945, Baird 1998, s. 412). Myös lyijyarsenaattia käytettiin sekä triarsenaattina ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)$) että diarsenaattina (PbHAsO_4) yleisesti tuhohyönteisiä vastaan. Talliumarsenaatti ($\text{Tl}_3(\text{AsO}_4)$) toimi rodentisidina (Talvitie 1945). Suomessa lyijyarsenaattia, kalsiumarsenaattia ja sinkkiarsenaattia käytettiin erityisesti 1900-luvun alkupuoliskolla (Puutarhaka-lenteri 1954, s. 127).

Elohopeakloridilla (HgCl_2) torjuttiin muun muassa tuhosieniä kastelemalla sen liuoksella kasvien juuria ja multaa niiden tyveltä sekä maata sairaan kasvin poistopaikoissa (Talvitie 1945, Puutarhakalenteri 1951, s. 168). Samaan tarkoitukseen soveltuivat myös kadmiumsuolet, kuten kadmiumkloridi (CdCl_2). Elohopeaoksidia (HgO) käytettiin fungisidina valmisteina, jotka sisälsivät myös sinkkioksidia (ZnO) (Paasivirta ja Rytäsä 1985, s. 218). Samoin sienitauteja vastaan käytettiin myös etyylielohopeaa ja muita alkyylielohopeayhdisteitä. Metyylielohopean kiel-tämisen jälkeen sen korvasivat alkoksi-alkyylielohopeavalmisteet (Paasivirta ja Rytäsä 1985, s. 220). Kaikkiaan Suomessa kului vuosina 1953-1987 124,2 tonnia elohopeaa pääosin peittausaineena, mikä tarkoittaa 49,5 grammaa viljeltyä hehtaaria kohden (Markkula ym. 1990).

Kupariyhdisteet toimivat fungisideinä ja herbisideinä. Niistä suosituin oli kuparisulfaatti (CuSO_4), jota voitiin sekoittaa kuparikalkiksi veden ja sammuttamattoman kalkin kanssa tai kuparisoodaksi veden ja soodan kanssa (Talvitie 1945). Myös kuparioksidikloridia ($\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$) ja orgaanisia kupariyhdisteitä kuten kuparioleaatia ja kuparioksinaattia käytettiin jonkin verran (Paasivirta ja Rytsä 1985, s. 221). Kuparia jouduttiin lisäämään maahan paljon sen voimakkaan maanainekseen sitoutumisen vuoksi (McBride 1994, s. 332).

Orgaanisten torjunta-aineiden käyttö alkoi lisääntyä toisen maailmansodan jälkeen (Bailey ja White 1968). Ympäristössä hyvin pysyviä kloorattuja hiilivetyjä käytettiin Suomessa vuosina 1953-87 pelto- ja puutarhaviheryksiköillä yhteensä 333,4 tonnia (Markkula ym. 1990). Esimerkiksi DDT:tä kului 1950-luvulla runsaasti tuholaistorjuntaan puutarhoissa (Rautapää 1972). Sitä voidaan laskea joutuneen kasvillisuuteen ja maahan noin 2,5 kg viljelylle hehtaarille. DDT:n myyntimäärät olivat suurimmillaan vuosina 1960-62, noin 10-12 tonnia vuodessa (Rautapää 1972). Myyntiin tulostaan, vuodesta 1952, sitä on arvioitu Suomessa käytetyn noin 75 tonnia (Markkula ym. 1990). Lindaania käytettiin vuosien 1953 ja -87 vä-

lillä yhteensä 127,6 tonnia (Markkula ym. 1990), mikä on keskimäärin 50 - 130 grammaa viljeltyä hehtaaria kohden (Markkula ym. 1990, Rautapää 1972). Käyttö oli runsainta 1970-luvun loppuvuosina. Muita orgaanisia hiilivetyjä käytettiin Suomessa vuosina 1953-87 Markkulan ym. (1990) mukaan yhteensä 56,7 tonnia, josta endosulfaania 47,5 tonnia ja loput aldriniä, dieldriiniä ja endriiniä. Rautapää (1972) mainitsee endriiniä käytetyn puutarhoissa myyrien torjuntaan. Heptaklooria, klordaania ja toksafeenia ei lähteen kertoman mukaan käytetty Suomessa lainkaan. Vuoden 1954 Puutarhakalenterin (s. 129) mukaan klordaania, toksafeenia, aldriniä ja dieldriiniä ei ollut Suomessa yleisesti saatavana.

Markkulan ym. (1990) kokoaman tiedon mukaan Suomessa käytettiin torjunta-aineita vuosina 1953-87 kaikkiaan 48 560 tonnia. Aineista 93 % käytettiin pelto- ja puutarhaviljelyssä. Hehtaaria kohden aineita levitettiin 35 vuoden aikana keskimäärin 17,8 kg. Uudemmat tiedot eivät ole oleellisia, koska ympäristössä haitallisiksi todettuja pysyviä torjunta-aineita ei saa enää käyttää Suomessa. Niiden käyttö kauppapuutarhoissa väheni käyttö- ja myyntikieltojen vuoksi 1970-luvulla. Vuoteen 1990 mennessä Suomessa kiellettiin 20 torjunta-aineen myynti ja käyttö, mikä oli 6 % siihen mennessä hyväksyttyjen aineiden (320 kpl) määrästä (Markkula ym. 1990). Tämän jälkeen kieltöjä tuli vielä lisää. Suomessa kielletyt tai torjunta-ainerekisteristä poistetut yhdisteet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Torjunta-ainerekisteristä poistettujen yhdisteiden myynti kg tehoainetta vuosina 1953-87 sekä kieltopäätösvuosi (Markkula ym. 1990, Valtioneuvoston päätös 1361/1996, KTTK:n muistio 1996)

Yhdiste	Myyntimäärä	Kielto/poistovuosi*
aldikarbi	-	1992
aldrini	1 445	1966
alkyylielohopea	2 841	1967
amitroli	821 270	1980
arsenaatit ja arseniitit	74 185	1964
bromasiili	-	1986
CIPC ¹	299	1962
dalaponi	-	1982
DDT	237 747	1969 (lopullinen 1976)
dibromokloropropaani	-	1978
dieldriini	1 354	1969
dikloropropaani ja -propeeni	-	1988
dinosebi	374 647	1987
DNOC ²	10 421	1962
elohopeayhdisteet	-	1990
endosulfaani	-	1969
endriini	7 035	1969 (lopullinen 1978)
etyyliheksaanidioli	-	1992
folpetti	2 533	1972
heksaklooribentseeni	-	1977
kaptaani	50 747	1972
kaptafoli	-	1981

Taulukko 1. jatkuu

Yhdiste	Myyntimäärä	Kielto/poistovuosi*
kasvikarbolineumit	2 115 436	1987
klordaani	-	1969
klorobentsilaatti	1 793	1981
krimidiini	-	1988
kvintotseeni	-	1991
lindaani	181 734	1969 (lopullinen 1987)
maleiinihydratsidi	-	1979
metam-Na	-	1977
monuroni	-	1976
nestemäiset parationit	152 655	1976
nitrofeeni	37 128	1980
parakvatti	97 635	1985
parationi	-	1976
pikloraami	-	1987
syheksatiini	-	1988
2,4,5-T	809 730	1977
talliumsulfaatti	466	1976
TCA ³	-	1989
teknatseeni	-	1980
toksafeeni	-	1969
triklopyyri	-	1989
trikloronaatti	-	1979
vinklotsoliini	-	1995
*ensimmäinen kieltopäätös		
1) klorprofaami		
2) dinitro-ortokresoli		
3) trikloorietikkahappo		

3.1 Torjunta-aineet kauppapuutarhoissa

Puutarhoissa on kautta aikojen käytetty erilaisia aineita häätämään tuhohyönteisiä ja - eläimiä, ehkäisemään kasvitauteja ja sieniä ja tuhoamaan rikkakasveja. Esi-merkkejä eri ryhmien yhdisteistä on taulukossa 2. Torjunta-aineiden lisäksi puutarhoissa on käytetty karkotteita eli repellentejä ja kasvunsääteitä. Torjunta-aineita, esimerkiksi formaldehydiliuoksia, heksapölytteitä, DDT-maidosta ja kuparia sisältäviä liuoksia, käytettiin 1950-luvulla myös mullan desinfioimiseen (Puutarhakalenteri 1951, s. 165). Lisäksi kasvihuoneiden ja taimilavojen puuosia desinfioitiin ja kyllästettiin (Puutarhakalenteri 1951, s. 166).

Vuosina 1953-1987 Suomessa käytettiin rikkakasvien torjunnassa eniten fenok-sialkaanihappoja, kasvitautien torjunnassa elohopeapitoisia viljan peittausaineita, ditiokarbamaatteja, nitrobenzenejä ja dinitrofenoleja ja tuhoeläinten torjunnassa organofosoryhdisteitä, kloorattuja hiilivetyjä ja kasvikarbolineumeja (Markkula ym. 1990). Puutarhaviljelyksillä käytettiin suureksi osaksi samoja valmisteita kuin peltoviljelyksillä. Suomen puutarhoissa torjunta-aineita on kuitenkin aina käytetty suhteellisen vähän, eikä kaikkia kehitettyjä yhdisteitä ole ollut meillä lainkaan

saatavissa. Tahvosen ym. (1987) mukaan kemiallisen torjunnan tarve kasvihuoneissa on Suomessa erityisesti vihanneksilla pieni verrattuna muihin maihin, mikä johtuu viljelytavoistamme ja ilmastostamme. Avomaalla torjuntatarve on vielä vähäisempi. Suomen entisissä kauppapuutarhoissa mahdollisesti käytettyjä torjunta-aineita on esitelty liitetaulukossa 1.

Taulukko 2. Torjunta-aineiden luokittelu käyttökohteittain

Kemikaaliryhmä	Esimerkkiyhdiste
<i>INSEKTISIDIT eli hyönteisten torjunta-aineet</i>	
klooratut hiilivedyt	aldriini, dieldriini, lindaani, DDT, endosulfaani
organofosfaatit	diatsinoni, disulfotoni, parationi, malationi
karbamaatit	karbaryyli, karbofuraani
pyretriinit ja pyretroidit	permetriini, alletriini, tetrametriini, resmetriini
<i>FUNGISIDIT eli kasvitautien torjunta-aineet</i>	
tiokarbamaatit	ferbami, manebi
elohopeayhdisteet	keresan
muut	kuparisulfaatti, klorotaloniili
<i>HERBISIDIT eli rikkakasvien torjunta-aineet</i>	
fenoksialkaanihapot	2,4-D ¹ , 2,4,5-T, MCPA ²
triatsiinit	atratsiini, simatsiini, propatsiini
fenyylureat	diuroni, linuroni, fluometuroni
alifaattiset hapot	dalaponi
karbamaatit	butylaatti, vernolaatti
dinitroaniiliinit	trifluraliini, benefiini
dipyridyyli	parakvatti, dikvatti
amidit	alakloori, propakloori, propaniili
<i>AKARISIDIT eli punkkien torjunta-aineet</i>	
klooratut hiilivedyt	dikofoli, klorobentsilaatti
karbamaatit	metiokarbi, karbanolaatti, aldikarbi
organofosfaatit	sulfoteppi, atsinfossi-metyyli, dimetooatti
epäorgaaniset yhdisteet	rikkikalkki
<i>MOLLUSKISIDIT eli sienten torjunta-aineet</i>	
organofosfaatit	mevinfossi
fenyylkarbamaatit	metiokarbi
<i>NEMATISIDIT eli ankerosten torjunta-aineet</i>	
halogeenihiilivedyt	metyylibromidi, 1,2-dibromietaani
orgaaniset rikkiyhdisteet	metaami-natrium, datsometti
karbamaatit	aldikarbi, oksamyli, karbofuraani
<i>RODENTISIDIT eli jyrsijöiden torjunta-aineet</i>	
epäorgaaniset yhdisteet	arsenikki, Na-arseniitti, kupari- ja sinkkisyanidi
klooratut hiilivedyt	endriini
	1) 2,4-dikloorifenoksietikkahappo
	2) 4-kloori-2-metyylifenoksietikkahappo

Torjunta-aineiden tuotannossa saattaa varsinaisen tuotteen ohella syntyä myös sivutuotteita, joista osa on varsinaista tuotetta haitallisempia. Esimerkkinä voidaan mainita 2,4,5-trikloorifenoksietikkahapon (2,4,5-T) sisältämä karsinogeeni tetra-kloori-dibentso-*p*-dioksiini (TCDD) (Baird 1998, s. 333). Vielä 1960-luvulla 2,4,5-T -tuotteet sisälsivät sitä huomattavia määriä, jopa 1-100 µg/kg (Paasivirta ja Rytsä 1985).

3.2 Käyttötavat

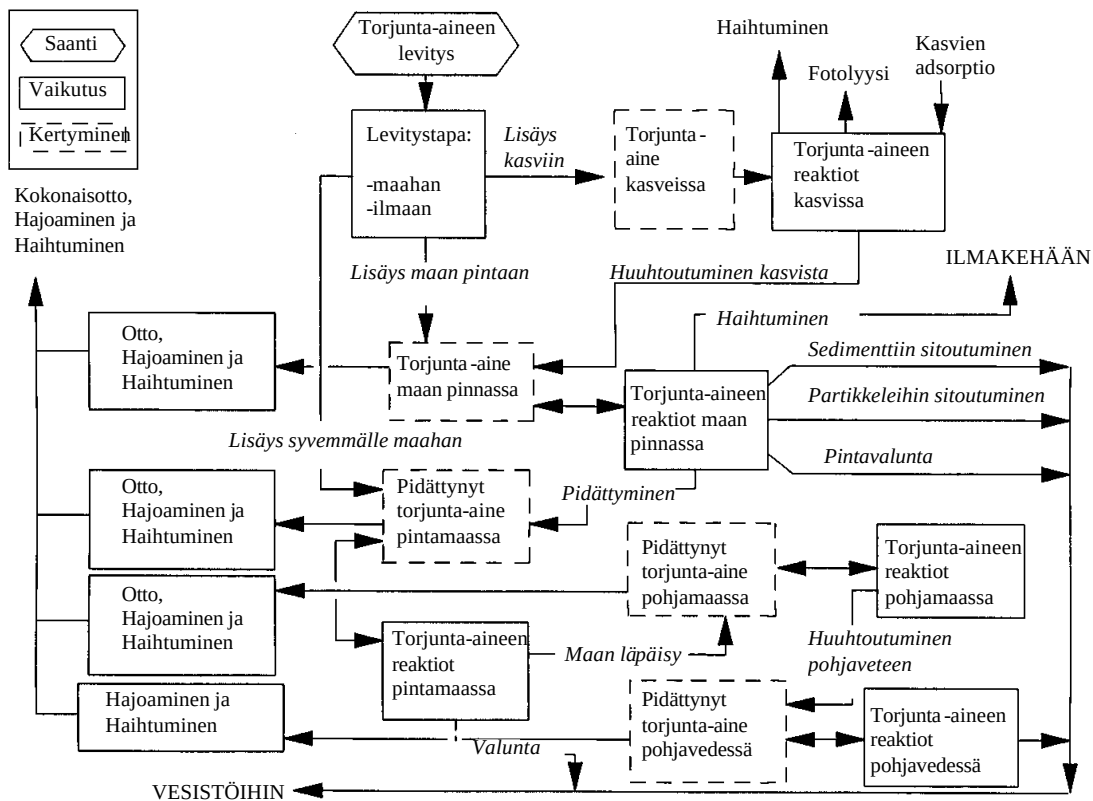
Torjunta-aineen käyttötapa vaikuttaa oleellisesti sen leviämiseen ympäristössä (Weber ja Miller 1989). Aineita voidaan käyttää eri muodoissa: aerosoleina, pölytteinä, siroteina (rakeet), vedellä tai liuottimella laimennettavina valmisteina, laimentamattomina nesteinä, savupanoksina ja salvoina (Paasivirta ja Rytsä 1987, s. 32). Pölytteissä kantoaineena on mineraalijauhe esimerkiksi talkki ja siroteissa karkearakeisempi kiinteä aine. Tarvittava levitysmäärä hehtaarille vaihtelee valmisteen väkevyyden mukaan. Esimerkiksi pölytteillä 5-20 kg/ha, siroteilla 5-200 kg/ha ja laimennetuilla nesteillä noin 50-2000 l/ha. Edwardsin (1966) mukaan valmisteiden pysyvyys noudattaa seuraavaa järjestystä: rakeet > emulsiot > liuokset > veteen sekoitettavat jauheet > pölytteet.

Torjunta-aineiden levitys tapahtui 1940-luvulla käsikäyttöisin ruiskuina ja levittimin (Laurila 1995). Niitä seurasivat moottorikäyttöiset selässä kannettavat laitteet ja ruiskuvaunut. Ympäristössä yhdisteet leviävät sitä laajemmalle, mitä kauempana maan pinnasta ruiskutus tapahtuu. Lentokonelevityksessä häviö on erittäin suuri ja aineita joutuu muuallekin kuin kohdealueelle. Myös käsiruiskuista torjunta-ainetta saattaa levitä ympäristöön esimerkiksi tuulen vaikutuksesta. Kasvihuoneissa leviämistä ei katteen vuoksi kuitenkaan tapahdu.

Haihtumis- ja fotolyysihäviöiden välttämiseksi torjunta-aineita, kuten herbisidejä ja insektisidejä, on lisätty myös suoraan maaperään (Helling ym. 1971). Maaperään lisättyjen aineiden pysyvyys on yleensä suurempi kuin kasvustoon ja maan pinnalle suihkutettujen aineiden (Edwards 1966). Tuhoeläinten torjuntaan käytettiin 1950-luvulla maahan 5-20 cm syvyyteen kasvien tyvelle lisättäviä siroteaineita esimerkiksi DDT-, heksaani- ja rikkisiroteita (Puutarhakalenteri 1951, s. 169). Rautapään (1972) mukaan Suomessa ei kuitenkaan käytetty maahan sekoittamalla suuria määriä DDT:tä tai muita yhdisteitä. Torjunta-aineita lisättiin maan tekstuurin mukaan: kevyeen, huokoiseen maahan tarvittiin vähemmän torjunta-ainetta kuin raskaaseen, runsaasti savesta sisältävään maahan (Edwards 1966).

4 Torjunta-aineiden käyttäytyminen maaperässä

Torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymiseen vaikuttavat perusprosessit ovat: 1) kemiallinen hajoaminen, 2) fotokemiallinen hajoaminen, 3) mikrobiologinen hajoaminen, 4) haihtuminen, 5) liikkuminen, 6) kasvien ja eliöiden aineidenotto ja 7) adsorptio (Bailey ym. 1968). Kuvassa 1 on esitetty kaavio torjunta-aineen mahdollisista sitoutumis-, hajoamis- ja kulkeutumisreiteistä maaperässä. Adsorptio vaikuttaa kaikkiin muihin tekijöihin, joten se on tärkein tekijä torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymistä tutkittaessa (Bailey ym. 1968, Helling ym. 1971).



Kuva 1. Torjunta-aineiden maaperäkäyttäytymiseen vaikuttavat tekijät (mukaillen Himel ym. 1990).

4.1 Sitoutumismekanismit

Orgaanisen molekyylin adsorptio-desorptio -taipumukseen vaikuttavat molekyylin kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien lisäksi maan ja pidättävän pinnan ominaisuudet. Sitoutuvan molekyylin ominaisuuksista on huomattava molekyylin funktionaaliset ryhmät, näiden ryhmien happamuus/emäksisyys, molekyylin koko ja muoto, polaarisuus ja varaus sekä molekyylin polaroitumiskyky (Bailey ja White 1970, McBride 1994, s. 342, Bohn ym. 2001, s. 253).

Torjunta-aineet voidaan ryhmitellä ionisiin/ionisoitumiskykyisiin sekä ionitto-miin, jotka ovat varauksettomia, polaarisia tai poolittomia yhdisteitä. Ioniset yhdisteet voidaan vielä jakaa kationisiin, emäksisiin ja anionisiin (happamiin) sekä yhdisteisiin, joissa on sekä emäs- että happoryhmiä. Osa varauksettomista yhdis-teistä on polaarisia. Yhdisteryhmän sisällä voi esiintyä ionisoitumistaipumuksel-taan erilaisia yhdisteitä. Jako ryhmiin on esitetty taulukossa 3. Taulukossa on esimerkkinä vain osa kunkin ryhmän yhdisteistä.

Taulukko 3. Orgaanisten torjunta-aineiden luokittelu

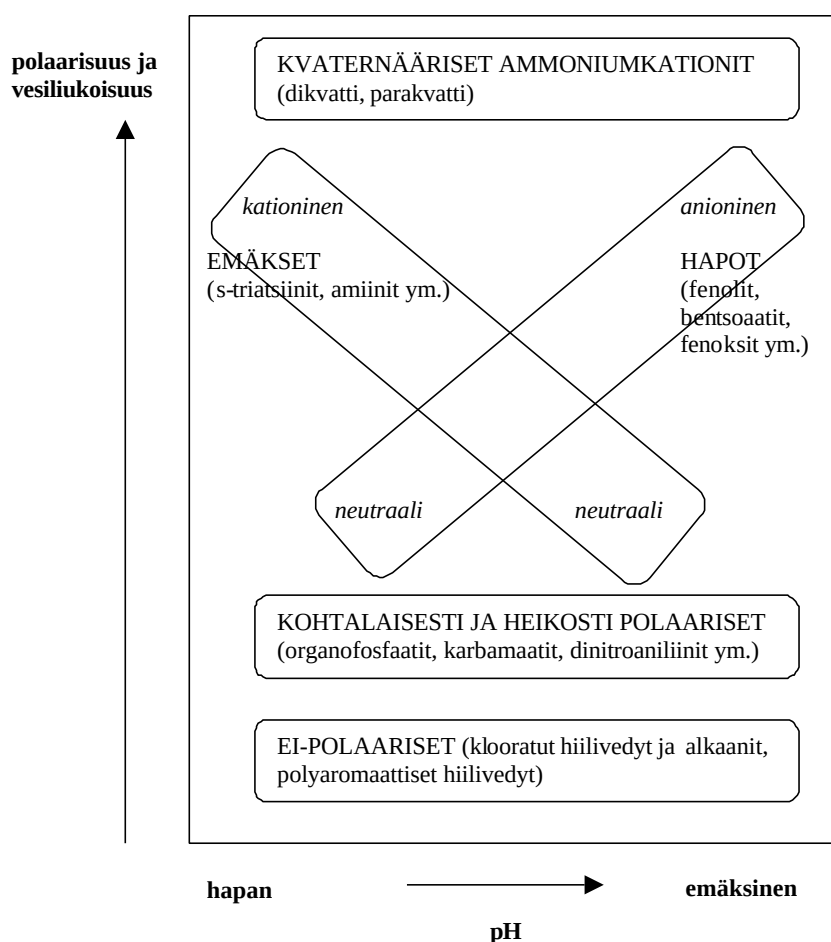
TORJUNTA-AINEET					
Ioniset		Ionittomat			
KATIONIT	EMÄKSET	KLOORATUT	ORGANO-	DINITRO-	KARBANI-
dikvatti	ametryyni	HIILIVEDYT	FOSFAATIT	ANILIDIT	LAATIT
parakvatti	atratsiini	DDT	dimetoaatti	benefiini	klorprofaami
klormekvatti-	syanatsiini	endriini	etioni	trifluraliini	sweppi
kloridi	prometroni	lindaani	parationi	orytsaliini	barbaani
	metributsiini	toksafeeni	fentioni	nitraliini	profaani
ANIONIT	propatsiini	endosulfaani	diatsinoni	isopropaliini	
dinosebi	simatsiini	heptakloori	demetoni	dinitramiini	UREAT
bentatsoni	amitroli	dieldriini	disulfuroni		norea
pikloraami				ANILIDIT	sykluroni
dikamba	MUUT	ASETAMIDIT	TIOKAR-	alakloori	linuroni
ioksyniili	bromasiili	CDAA ¹	BAMAATIT	propaniili	buturoni
mekoproppi	isosiili		metaami	propakloori	kloroksuroni
2,4,5-T	terbasiili	METYYLI-	sykloaatti	difenamidi	diuroni
2,4-D	MSMA	KARBA-	ferbami	solani	buturoni
MCPA	DSMA	MAATIT	diallaatti		kloroksuroni
dikloroproppi		karbaryyli	triallaatti	KARBO-	diuroni
		terbutoli	nabami	TIOAATIT	siduroni
		dikloromaatti	butylaatti	molinaatti	
					ESTERIT
				BENTSO-	2,4-D:n
				NITRIILIT	isopropyli-
				diklobeniili	esteri

1) *N,N*-diallyyli-2-kloroasetamidi

Alkuaineet voidaan luokitella niille tyypillisen maaperässä esiintyvän muodon mukaan kationeihin ja anioneihin. Torjunta-ainemolekyylistä (joko orgaanisesta tai epäorgaanisesta) vapauduttuaan alkuaineen ioni noudattaa sille ominaista si-toutumismekanismia, minkä vuoksi tyypillisimpien torjunta-aineissa esiintyvien

alkuaineiden sitoutumismekanismit on tässä työssä käsitelty erikseen orgaanisten yhdisteiden sitoutumisen lisäksi. On mahdollista, että yksittäiset orgaaniset yhdisteet poikkeavat yleisestä jaottelusta. Seuraavissa kappaleissa onkin käytetty esimerkkeinä yhdisteitä, jotka ovat ryhmässään tyypillisiä.

Maan pH vaikuttaa orgaanisten yhdisteiden esiintymismuotoon. Yhdisteiden jako polaarisuuden ja varauksen perusteella, kun pH otetaan huomioon on esitetty kuvassa 2. Poolittomien ja heikosti polaaristen yhdisteiden sekä polaaristen kationien varaus ei muutu maan pH:n muuttuessa. Orgaaniset emäkset sen sijaan protonoituvat matalassa ja hapot dissosioituvat korkeassa pH:ssa, mikä vaikuttaa niiden esiintymismuotoon ja sitoutumiseen. Maan ominaisuuksista sitoutumiseen vaikuttavat savimineraalien määrä ja laatu, orgaanisen aineksen määrä, pidättävien pintojen ala, maan struktuuri, veden määrä ja koostumus, pH ja lämpötila (Helling ym. 1971).

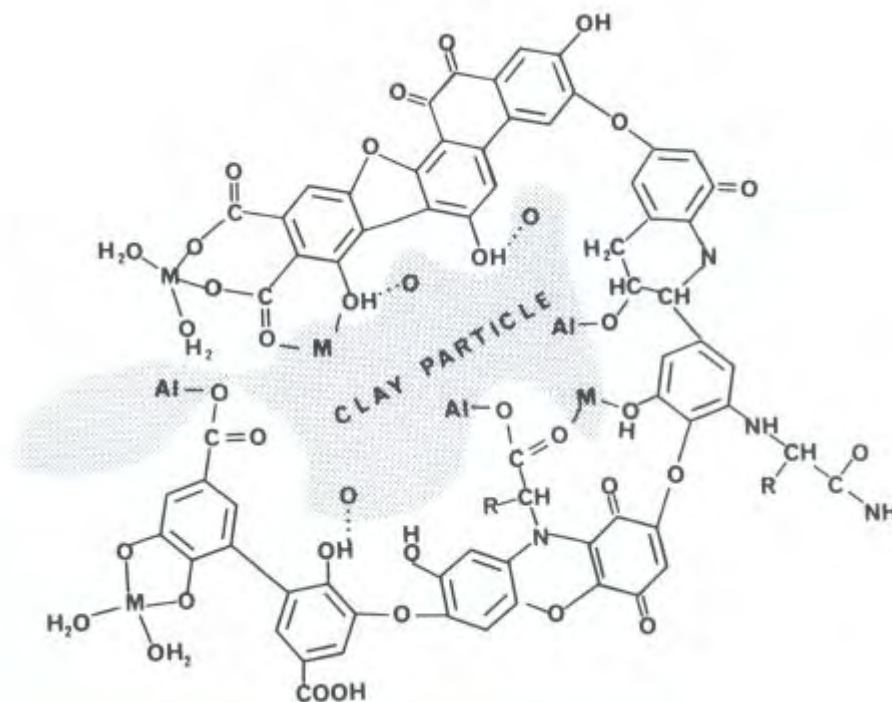


Kuva 2. Orgaanisten yhdisteiden jako polaarisuuden ja varauksen perusteella (mukaillen McBride 1994, s. 344).

Molekyylin sitoutumisvoimakkuuteen maahan vaikuttaa pidättyvän molekyylin ja pidättävän pinnan välinen vuorovaikutus, joko kemiallinen tai fysikaalinen. Näistä kemiallinen sitoutuminen (kemisorptio) on voimakkaampaa kuin fysikaalinen

(McBride 1994, s.343). Yhdisteiden sitoutuessa kemiallisesti adsorptiopinnalle muodostuu kovalenttinen tai lyhyt elektrostaattinen sidos. Myös kompleksinmuodostus on kemiallista sitoutumista. Fysikaalinen sitoutuminen tapahtuu heikoin van der Waalsin voimin eli ioni-dipoli- ja dipoli-dipoli –sidoksin. Sitoutuminen voi tapahtua myös vetysidoksin. Yleensä kaksi tai useampia sitoutumismekanismeja vaikuttaa yhtä aikaa riippuen sitoutuvan yhdisteen funktionaalisista ryhmistä ja systeemin happamuudesta (Bailey ym. 1968, Bailey ja White 1970, Gevaio ym. 2000).

Maan savesfraktio on tärkein orgaanisia molekyyliä pidättävä ja niiden reaktioihin vaikuttava mineraalifraktio maassa (Zielke ym. 1989, Gilchrist ym. 1993). Savimineraalien pinnoilla esiintyvät hydroksyyli-ryhmät (-OH) ovat yleisin torjunta-ainemolekyylien adsorptioon osallistuva funktionaalien ryhmä (Koskinen ja Harper 1990). Hydroksyyli-ryhmiä on fyllosilikaateissa, amorfisissa silikaattimineraaleissa, metallioksidoissa, oksihydroksidoissa ja hydroksidoissa. Esimerkki savimineraalin ja orgaanisen torjunta-ainemolekyylin välisestä vuorovaikutuksesta on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Torjunta-ainemolekyylin sitoutuminen savimineraaliin (Koskinen ja Harper 1990).

Saves ja orgaaninen aine muodostavat mikroaggregaatteja, joissa orgaanista aineesta on sitoutuneena savespartikkelien pinnoille. Tällöin mineraaliainekseen ja orgaaniseen ainekseen sitoutunutta torjunta-ainetta ei ole helppo erottaa toisistaan (Greenland 1965, Mortland 1970, Ahlrichs 1972, Cox ym. 1998). Savimineraalien pinnan peittävä humus voi estää torjunta-aineiden sitoutumisen mineraaliin (Sheng ym. 2001). Maan orgaanisen aineksen pitoisuuden kasvaessa kyllin suureksi ei maan mineraalipintojen toiminnalla adsorbentteina ole enää merkitystä.

Walkerin ja Crawfordin (1968) mukaan orgaanisen aineksen pitoisuuden ollessa alle kahdeksan prosenttia myös mineraalipinnat osallistuvat adsorptioon.

Monet torjunta-aineet sitoutuvat pääasiallisesti maan orgaaniseen ainekseen. Orgaanisen aineksen monimuotoisuus, geologinen tausta, hiilen pitoisuus ja hajoamisen aste tulee ottaa huomioon sitoutumista tutkittaessa (Grathwohl 1990). Adsorptio maan orgaaniseen ainekseen kasvaa orgaanisen aineksen humifioitumisasteen kasvaessa (Kozak ym. 1983, Paya-Perez ym. 1992). Orgaanisen aineksen torjunta-aineita sitovia funktionaalisia ryhmiä ovat karboksyyli-, karbonyyli-, fenyylihydroksyyli-, amino-, imidatsoli-, sulfhydryyli- ja sulfoniryhmät (Koskinen ja Harper 1990). Stevensonin (1982, s. 418) mukaan voimakkaimmin sitoutuvat kationiset ja kohtalaisen happamissa oloissa protonoituvat emäksiset yhdisteet. Seuraavina ovat yhdisteet, joilla on matala pKa-arvo, mutta ainakin yksi polaari- nen vetysidosten muodostumisen mahdollistava funktionaalinen ryhmä. Hei- koimmin sitoutuvat anioniset yhdisteet, jotka pH:sta riippuen voivat adsorboitua tai huuhtoutua. Herbisidien taipumus sitoutua maan orgaaniseen ainekseen on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Herbisidien affiniteetti maan orgaaniseen ainekseen (mukaillen Stevenson 1982, s. 417)

Fysikaalinen	H-sidoksen	
Ioninvaihto		
sitoutuminen	muodostus	
(kemisorptio)		
	dikvatti	parakvatti
s-triatsiini	prometoni	sitoutumis-
	atratori	voimakkuus
	prometryyni	
	ametryyni	
	atratsiini	
	simatsiini	
	fenyylikarbamaatit	
	substituoidut ureat	
	muut yhdisteet	
	alkaanihapot	

Torjunta-aineista jää maahan pysyvästi sitoutuneita jäämiä (bound residues). Tällä tarkoitetaan sitä osaa yhdisteestä ja sen hajoamistuotteista, jota ei saada liuotinuutolla eristettyä maasta (Khan 1982, Calderbank 1989, Celis ja Koskinen 1999). Jäämien sitoutumisen voimakkuus kasvaa ja hajoaminen heikkenee ajan myötä (Barriuso ja Koskinen 1996, Celis ja Koskinen 1999, Gevaio ym. 2000). Tämä voi johtua yhdisteiden palautumattomasta sitoutumisesta maapartikkeleihin, hitaasta diffuusiosta eristyneiltä adsorptiopaikoilta, sitoutumisesta saveksen mikrohuokosiin ja kemiallisista transformaatioista pysyvämmiin sitoutuviksi muodoksi (Celis ja Koskinen 1999). Sitoutuminen on voimakkainta orgaanisen aineksen humifioituneessa halkaisijaltaan 0,2-2 µm partikkeleita sisältävässä fraktiossa

(Barriuso ja Koskinen 1996). Maahan sitoutuu voimakkaasti arviolta 7-90 % 1-sätystä torjunta-aineesta (Khan 1982). Sitoutuvaan määrän vaikuttavat yhdisteen ominaisuudet ja maalaji. Yhdisteet menettävät sitoutuneina suurimman osan biologisesta aktiivisuudestaan, jolloin myös niiden toksisuus vähenee (Lichtenstein ym. 1977, Calderbank 1989, Gevaio ym. 2000).

4.1.1 Kationit

Orgaaniset kationit

Orgaaninen kationi on molekyyli, joka on aina positiivisesti varautunut koko maassa vallitsevalla pH-alueella. Kationit, kuten dikvatti ja parakvatti sitoutuvat voimakkaasti kationinvaihtomekanismilla smektiittiin ja heikommin kaoliniittiin ja vermikuliittiin (McBride 1994, s. 356). Baileyn ja Whiten (1964 ja 1970) mukaan suurin orgaanisten torjunta-aineiden adsorptiokapasiteetti on savimineraaleista vermikuliitilla, sitten montmorilloniitilla, illiitillä ja kloriitilla ja pienin kaoliniitilla. Lairdin ym. (1992) mukaan smektiitti on tärkeä suuren sitoutumispintansa lisäksi siksi, että sitä esiintyy runsaasti viljelysmaissa. Suomalaisissa maissa smektiittiä esiintyy kuitenkin vähän. Organokationien desorptiota kationinvaihtopaikoilta tapahtuu hyvin vähän.

Orgaaniset kationit sitoutuvat myös maan orgaaniseen ainekseen (Stevenson 1982, s. 413), joka on negatiivisesti varautunut jopa matalassa pH:ssa. Sitoutuminen on kuitenkin heikompaa kuin smektiittiin ja sen voimakkuus riippuu kationinvaihtopaikoilla ennestään olevista kationeista (esimerkiksi K, Ca, Na) (Sheng ym. 2001). Heikosti sitoutunut natrium on helposti syrjäytettävissä, kun taas kalsium ei syrjäydy yhtä helposti johtuen sen natriumia suuremmasta varauksesta ja sen vuoksi voimakkaammasta sitoutumisesta orgaanisen aineksen karboksyyliiryhmiin. Molekyyliellä, joilla on suuri varaus (Ca^{2+} , Al^{3+}) on myös enemmän elektrostaattista vuorovaikutusta maan orgaanisen aineksen makromolekyylien kanssa, mikä rajoittaa orgaanisten kationien sitoutumista makromolekyylien sisäosiin (Hayes ja Mingelgrin 1991). Matalassa pH:ssa orgaanisten kationien sitoutuminen humukseen heikkenee, koska vetyionit (H^+) sitoutuvat voimakkaasti kationinvaihtopaikoille ja humuspolymeerien hydratoitumistaipumus heikkenee. Tämän vuoksi polymeerien sisältämien sisäisten kationinvaihtopaikkojen saavutettavuus pienenee (McBride 1994, s. 357).

Orgaanisten kationien sitoutumiseen vaikuttavat myös yhdisteen molekyylipaino ja hydrataatioenergia (Bailey ja White 1970). Sitoutuminen on selektiivisempää kationeilla, joilla on suuri molekyylipaino. Ne sitoutuvat kohtalaisen voimakkaasti mineraalipinnoille, mutta eivät lainkaan savimineraalien kerrosväleihin, koska suuren ja kokonsa nähden heikosti varautuneen molekyylin sitoutumiseen ei kerrosvälissä ole tilaa. Organokationit, joiden varaus on huonosti suojattu, reagoivat voimakkaasti veden kanssa (McBride 1994, s. 358). Tällöin ne hydratoituvat ja niiden adsorptio kationinvaihtopaikoille heikkenee molekyyliä ympäröivän vesikehän vuoksi. Heikosti hydratoituneet orgaaniset kationit voivat sitoutua paisuvahilaisten savimineraalien kerrosväleihin, jolloin kerrosväli saattaa painua kasaan

ja savimineraali flokkuloituu (Mortland 1970). Ne voivat myös täyttää saviminerailin pinnan, jolloin se muuttuu hydrofiilisestä organofiiliseksi ja poolittomien yhdisteiden sitoutuminen paranee.

Orgaanisten kationien sitoutumista säätelevät kationinvaihtopaikalla olevan kationin laatu (Mortland 1970, Helling ym. 1971, McBride 1994, s. 358, Sheng ym. 2001) ja saviminerailin varaustiheys (Mortland 1970, McBride 1994, s. 358). Kationinvaihtopaikalla olevan kationin varaus ja hydrataatioenergia vaikuttavat siihen, kuinka helposti kationi on syrjäytettävissä paikaltaan. Helpoimmin syrjäytyy kationi, jonka varaus on pieni ja hydrataatiotaipumus suuri (Hartikainen 1992a). Savimineraleilla, joilla on suuri varaustiheys ja paisuminen vähäisempää (vermikuliitti), jää hyvin pieni tila organokationien sitoutumiselle kerrosväleihin (Bailey ja White 1970). Vain pienimmät molekyylit mahtuvat sitoutumaan. Koska vermikuliitin varaus on sijoittunut tetraedriin lähelle mineraalin pintaa, vesimolekyylit sitoutuvat siihen voimakkaasti ja mineraali on voimakkaasti hydratoitunut. Orgaaniset kationit sitoutuvat siihen huonosti, koska vesimolekyylien syrjäyttäminen vaatii paljon energiaa (Koskinen ja Harper 1990). Smektiitin varaus taas on oktaedrisa, syvällä, jolloin varaus jakaantuu suuremmalle pinta-alalle ja mineraali hydratoituu vähemmän. Tämän vuoksi organokationien sitoutuminen smektiittiin on helpompaa.

Orgaaniset emäkset

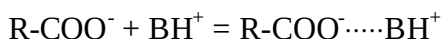
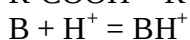
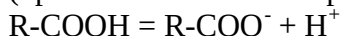
Emäksiset orgaaniset torjunta-ainemolekyylit, kuten esimerkiksi s-triatsiinit, amitroli, pyrimidiinit ja amiinit voivat adsorboitua maan kationinvaihtopaikoille (Calderbank 1989). Ne varautuvat positiivisesti ottaessaan vastaan protonin eli protonoituvat ($B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$), jolloin konjugoitu happo sitoutuu voimakkaasti kationinvaihtomekanismilla saviminerailien ja humuksen vaihtopaikoille, kun taas varaukseton muoto sitoutuu heikoin fysikaalisin voimin (McBride 1994, s. 360). Saviminerailin pinnalla tapahtuvassa protonaatioissa protonin lähde voi olla kationinvaihtopaikalle sitoutunut H^+ , kationinvaihtopaikalle sitoutuneen metallikationin hydrataatiokehän vesimolekyylit tai saviminerailin pinnalle jo sitoutuneen kationisen (protonoituneen) yhdisteen luovuttama protoni (Bailey ja White 1970, Mortland 1970). Protonoituva ryhmä voi olla amiiniryhmä, kuten alkyyliamiineissa tai karbonyyliryhmän happi, kuten amideissa ja ureayhdisteissä (Mortland 1970). Protonaatio on riippuvainen saviminerailipinnan pH:sta, jonka tulisi Baileyn ym. (1968) mukaan olla 1-2 yksikköä alhaisempi kuin yhdisteen dissosiaatiovakion arvon, jotta adsorptio olisi optimaalisin. Jos pinnan pH nousee yli kaksi yksikköä emäksen dissosiaatiovakiota suuremmaksi, protonaatiota ei tapahdu ja molekyylit sitoutuu fysikaalisin voimin (Helling ym. 1971).

Emäksisten molekyylien adsorptio kasvaa matalassa pH:ssa, kun positiivisesti varautuneen happomuodon (BH^+) määrä lisääntyy (Calderbank 1989). Emäksisten molekyylien korkea pKa-arvo lisää niiden konjugoitujen happojen adsorptiota korkeassa pH:ssa (McBride 1994, s. 360). Savimineraili adsorboi tehokkaammin molekyylin konjugoitua happo- kuin emäsmuotoa, vaikka happomuotoa on liuoksessa vähemmän. Ilmiötä selitetään saviminerailin pinnan maanestettä alhaisemmalla pH:lla, jonka seurauksena olisi tämä ns. kiihtynyt protonaatio saviminerailin pinnalla (Bailey ym. 1968, McBride 1994, s. 361). Pinnan happa-

muuteen ja protonaatioon vaikuttaa sen kationikoostumus (Mortland 1970). Emäksisten molekyylien protonaatiota on havaittu tapahtuvan savimineraalien pinnoilla, joissa vety, alumiini, siirtymämetalli- tai alkalimetallikationit täyttävät kationinvaihtopaikkoja (Bailey ja White 1970). Lairdin ja Flemingin (1999) mukaan smektiitin pinnan happamuus kasvaa sen vesipitoisuuden aletessa ja vaihtuvien metallikationien elektronegatiivisuuden kasvaessa.

Kiihtynyttä protonaatiota selitetään myös negatiivisesti varattujen mineraalipintojen kyvyllä adsorboida kationeja paremmin kuin sähköisesti neutraaleja molekyylejä, jolloin BH^+/B -suhde on paljon korkeampi mineraalipinnalla kuin liuoksessa, jossa suhdetta kontrolloi ainoastaan pH (McBride 1994, s. 361). Todennäköisintä on, että happomuoto, jota muodostuu hieman liuoksessa, poistuu liuosfaasista savimineraalin pinnalle, jolloin liuokseen muodostuu uusi BH^+ pKa-arvon edellyttämällä tavalla, ja jälleen syntynyt molekyyli poistuu liuoksesta savimineraalin pinnalle.

Myös maan orgaaninen aines voi sitoa happomuotoisia emäksisiä molekyylejä kationinvaihtomekanismilla (Stevenson 1982, s. 411). Adsorptio on riippuvainen pH:sta, joka vaikuttaa orgaanisen emäksen BH^+/B -suhteeseen ja maan orgaanisen aineksen karboksyyliyhdyntien dissosiaatioon. Adsorptio tapahtuu kolmessa vaiheessa (McBride 1994, s. 362): 1) orgaanisen aineksen karboksyyliyhdyntien dissosiaatio (optimaalinen korkeassa pH:ssa), 2) orgaanisen emäksen protonaatio (optimaalinen matalassa pH:ssa) ja 3) lopuksi konjugoidun hapon adsorptio:



Mainitun pH-ristiriidan vuoksi adsorptio kationinvaihtopaikoille (sekä orgaanisen että mineraaliaineksen) saavuttaa huippunsa suurin piirtein konjugoidun hapon pKa-arvoa vastaavassa pH:ssa (Weber 1966, Mortland 1970).

Koska orgaanisten emästen konjugoitujen happojen pKa-arvot ovat usein maan pH:ta alhaisemmat, kasvaa emäsmolekyylien adsorptio happamassa maassa (Helling ym. 1971). Tästä johtuen esimerkiksi s-triatsiinit ovat yleensä inaktiivisia (sitoutuneina) happamassa maassa. Toisaalta neutraalissa tai emäksisessä maassa savimineraalit eivät toimi enää lainkaan pidätyspintoina, koska BH^+ -muotoa ei esiinny (McBride 1994, s. 363). Humus on tällöin ainoa pidättävä pinta. Siihen orgaaniset emäkset sitoutuvat heikosti fysikaalisen adsorption avulla, ja niiden herbisidi- tai muu mahdollinen ympäristölle haitallinen vaikutus säilyy.

Epäorgaaniset kationit

Elohopea, kadmium, kupari, lyijy ja sinkki kuuluvat siirtymämetalleihin. Siirtymämetallit eivät tyypillisesti esiinny maassa vaihtuvassa muodossa lukuun ottamatta vaihtuvaa kadmiumia (Cd^{2+}) ja sinkkiä (Zn^{2+}), joiden määrä kasvaa pH:n aletessa. Metallit esiintyvät maassa hydratoituneina. Siirtymämetalleilla on taipumus lisäksi hydrolysoitua, jolloin metallin vesikehästä irtoaa H^+ ja muodostuu heikkoliukoisia hydroksioksideja: $(M)(OH)^x$, jossa M = siirtymämetalli (Bohn ym. 2001, s. 52). Tässä muodossaan metallit sitoutuvat voimakkaasti maan oksidipin-

noille. Lisäksi niillä on voimakas taipumus sitoutua vaihtumattomaan muotoon myös maan orgaaniseen ainekseen sekä sulfideihin muodostaen heikkoliukoisia sulfidimineraaleja. Sitoutuminen heikkenee matalassa pH:ssa. Aineen pKa-arvo määrää sen esiintymisen dissosioituneessa muodossa. Siksi aineet, joilla on matala pKa-arvo esiintyvät vapaina ioneina vain hyvin happamassa maassa, esimerkiksi elohopea (pKa 3,4) (Scheffer/Schachtschabel 1989, s. 102).

Elohopea esiintyy maassa pääosin hydratoituneessa muodossa ($\text{Hg}(\text{OH})_2$) (Bohn ym. 2001, s. 60). Happamassa maassa elohopea esiintyy myös kahdenarvoisena kationina (Hg^{2+}), joka adsorboituu savimineraalien ja oksidien pinnoille sekä orgaanisen aineksen fenoli- ja karboksyyli-ryhmiin (McBride 1994, s. 334). Adsorptio mineraalipinnoille kiihtyy korkeassa pH:ssa. Akkumulaatiota maa-ainekseen kontrolloivat pääosin orgaanisten kompleksien muodostus ja saostuminen (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 118) ja se on voimakkainta runsaasti orgaanista aineesta sisältävissä maissa (Renneberg ja Dudas 2001).

Kadmium esiintyy maassa kahdenarvoisena kationina (Cd^{2+}) (McBride 1994, s. 330) sekä vähäisemmin kompleksi-ioneina (CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ja $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$) ja orgaanisina kelaatteina (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 109). Se sitoutuu vaihtuvaksi savimineraalien ja oksidien pinnoille ja orgaaniseen ainekseen pH:n ollessa alle 6 (McBride 1994, s. 330) ja saostuu korkeassa pH:ssa (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 111). Kadmiumin käyttäytyminen maassa muistuttaa kalsiumin (Ca^{2+}) käyttäytymistä (Bohn ym. 2001, s. 60). Kadmium kuitenkin reagoi kalsiumia voimakkaammin maan orgaanisen aineksen ja sulfidien kanssa.

Sinkki ja kupari esiintyvät maassa pääasiassa kahdenarvoisina kationeina (Zn^{2+} ja Cu^{2+}), mutta myös kompleksi-ionimuodot ovat mahdollisia (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 100). Myös lyijy esiintyy maassa kahdenarvoisena kationina (Pb^{2+}) (McBride 1994, s. 336), kuitenkin myös hapetusaste +4 on sille mahdollinen (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 154). Sinkki, kupari ja lyijy pidätyvät kationinvaihdolla savimineraalien ja oksidien pinnoille sekä orgaaniseen ainekseen (McBride 1994, s. 339). Ne ovat kaikki kalkofiilejä eli ne reagoivat voimakkaasti sulfidien kanssa muodostaen heikkoliukoisia sulfidimineraaleja. Myös kompleksinmuodostus orgaanisen aineksen kanssa on mahdollista. Sinkki ja kupari saostuvat oksideina pH:n ollessa yli 6. Adsorptio voimistuu pH:n kasvaessa.

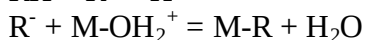
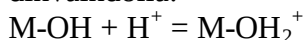
4.1.2 Anionit

Orgaaniset anionit

Happamat orgaaniset torjunta-aineyhdisteet esimerkiksi dinosebi, pikloraami, 2,4-D, bentatsoni ja dikamba, sisältävät happamia funktionaalisia ryhmiä, kuten karboksyyli- ja fenoliryhmiä. Ne dissosioituvat muodostaen anioneja. On huomattava, että orgaanisten happojen esiintyminen anionimuodossa riippuu suspension pH:sta (Bailey ym. 1968). Happamassa maassa dissosioitumista ei juurikaan tapahdu. Orgaanisten happojen anionimuodon adsorptio maa-ainekseen on kuitenkin

kin vähäistä, koska maassa ei esiinny juuri lainkaan positiivisesti varattuja sitoutumispaikkoja (Mortland 1970, Koskinen ja Harper 1990). Anioniset yhdisteet siirtyvät pois negatiivisesti varautuneiden savimineraalien läheisyydestä repulsion vaikutuksesta (negatiivinen adsorptio) (Mortland 1970, Borggaard ja Streibig 1988). Molekyylit eivät sitoudu lainkaan maan permanenteille varauspinnolle, mutta molekyylin neutraali muoto voi pidäytyä heikoin fysikaalisin voimin erityisesti humukseen (Koskinen ja Harper 1990). Myös anionimuodon adsorptio anioninvaihdolla orgaanisen aineksen positiivisesti varattuihin ryhmiin voi olla mahdollista (Stevenson 1982, s. 413).

Orgaanisten happomolekyylien liikkuvuus on suuri, joten ne ovat alttiita huuhtoutumiselle (Carrizosa ym. 2001). Poikkeuksena ovat kuitenkin allofaania ja oksidimineraaleja sisältävät maat, joiden nollavarauspiste (PZC = point of zero charge) on korkeassa pH:ssa, jolloin maahan syntyy positiivisesti varattuja paikkoja jo maan normaalilla pH-alueella (Helling ym. 1971, Calderbank 1989). Oksidipinnat voivat pidättää dissosioituneita happamia molekyylejä variaabeleille varauspinnollaan spesifisesti ligandinvaihtomekanismilla (McBride 1994, s. 364, Dubus ym. 2001). Ligandinvaihtoon osallistuvat oksidipinnan OH- ja OH₂- ryhmät (Kung ja McBride 1989, Hartikainen 1992a). Spesifisen adsorption reaktio-vaiheet ovat McBriden (1994, s. 364) mukaan 1) oksidipinnan protonoituminen, 2) orgaanisen hapon dissosioituminen ja lopuksi 3) anionin sitoutuminen ligandinvaihdolla:



Yhtälössä RH = orgaaninen happo ja M = metalliatomi. Hyvin alhaisessa ja korkeassa pH:ssa adsorptio vähenee. Alhaisessa pH:ssa hapon dissosioituminen estyy, ja korkeassa pH:ssa oksidipinnan protonoitumista ei tapahdu. Happamat orgaaniset yhdisteet adsorboituvat tehokkaimmin, kun maan pH on noin 1-1,5 yksikköä pienempi kuin yhdisteen dissosiaatiovakio (Bailey 1968).

Kelaatti on anionin ja metalli-ionin muodostama rengasrakenteinen kompleksi. Eräillä torjunta-aineilla on useita funktionaalisia ryhmiä (esimerkiksi -COOH, =O, -OH), jotka voivat muodostaa kelaatteja oksidipinnan metalli-ionien kanssa (McConnell ja Hossner 1989, Dubus ym. 2001). Eräs tällainen laajasti käytetty herbisidi on glyfosaatti, jonka molekyylirakenteessa on amiini-, karboksyyli- ja fosfonaattiryhmiä. Se voi sitoutua metalli-ioniin useista kohdista, jolloin muodostuu luja sidos. Voimakkaan sitoutumisen ansiosta kemikaalin herbisidivaikutus häviää.

Epäorgaaniset anionit

Arseeni esiintyy maassa yleensä arseniittina hapetusasteella +3 tai arsenaattina hapetusasteella +5, mutta myös hapetusasteet -3 ja 0 ovat mahdollisia voimakkaasti pelkistävässä oloissa (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 171). Yleisimmin arseeni esiintyy maassa anioneina: AsO₂⁻, AsO₄³⁻, HAsO₄²⁻ ja HAsO₃⁻. Arseniitti esiintyy joko As(OH)₃, As(OH)₄⁻, AsO₂(OH)²⁻ tai AsO₃³⁻-muodossa (McBride 1994, s. 327). Arsenaatti, joka on stabiili aerobisissa maissa esiintyy AsO₄³⁻:na ja

adsorboituu rauta- ja alumiinioksidiin sekä alumiini- ja kerrossilikaatteihin. Sitoutuminen on tehokkainta matalassa pH:ssa. Arseniitin adsorptio on heikompaa kuin arsenaatin pH:n ollessa alle 7, koska se muodostaa anionin vain korkeassa pH:ssa: $\text{As}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{As}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ (McBride 1994, s. 327).

4.1.3 Varauksettomat molekyylit

Ionittomat polaariset molekyylit eli happamien ja emäksisten molekyyliden neutraalit muodot adsorboituvat heikosti fysikaalisin voimin savimineraalien pinnoille ja orgaaniseen ainekseen (McBride 1994, s. 372). Molekyyliden polaariset funktionaaliset ryhmät mahdollistavat sitoutumisen vetysidoksen tai ioni-dipolisidoksen avulla (Mortland 1970, Helling ym. 1971). Vetysidos voi muodostua esimerkiksi protonoitumattoman emäksisen aminoryhmän ja savimineraalin pinnan hapen välille: *R-N-H^{xxxxx}O-savimineraali* (Bailey ym. 1968, Bailey ja White 1970) tai ioni-soitumattoman happaman karboksyyli-ryhmän ja orgaanisen aineksen karbonyyli-ryhmän välille: *R-COOH^{xxxxx}O=C-orgaaninen aines* (Stevenson 1982, s. 415), jossa R on hiilivetyrunko ja pisteviiva vetysidos. Ioni-dipolisidos voi muodostua esimerkiksi torjunta-ainemolekyylin ja kationinvaihtopaikalle pidättyneen kationin hydrataatiokehän vesimolekyylin välille (Helling ym. 1971). Tällöin sidos on sitä voimakkaampi, mitä suurempi on hydratoituneen kationin varaus ja mitä pienempi on hydrataatioaste. Kosteissa olosuhteissa sitoutumista ei kuitenkaan tapahdu, koska vesi polaarisempana syrjäyttää fysikaalisesti sitoutuneet molekyylit (Mortland 1970).

Ionittomien poolittomien molekyyliden sitoutuminen maahan on heikompaa kuin neutraalien polaaristen molekyyliden, koska ne eivät voi muodostaa vety- eivätkä ioni-dipolisidoksia. Tällaiset molekyylit sitoutuvat jonkin verran maan orgaaniseen ainekseen (Chiou ym. 1979, Chiou ja Shoup 1985), mutta eivät juuri lainkaan kostealle mineraalipinnalle. Heikko sitoutuminen on todennäköisesti seurausta vesimolekyyliden taipumuksesta polaarisempina syrjäyttää ionittomat, poolittomat orgaaniset molekyylit adsorptiopaikoilta muodostamalla dipolisidoksia polaaristen mineraalipintojen kanssa (Mortland 1970, Chiou 1989, Chiou ja Kile 1994). Märissä oloissa varauksettomien orgaanisten molekyyliden sorptiota säätelee pääosin maan orgaanisen aineksen pitoisuus (Bailey ja White 1964, Goring 1967, Saltzman ym. 1972, Felsot ja Dahm 1979, Chiou ym. 1979, Karickhoff 1981), kun taas kuivissa maissa maan mineraalikoostumus (Hance 1965, Yaron ja Saltzman 1972, Chiou ja Shoup 1985). Sorptio mineraalipinnoille voi olla orgaanisille varauksettomille molekyyleille todennäköinen sitoutumismuoto vain maan orgaanisen aineksen pitoisuuden ollessa alhainen (Pignatello 1989, Farran ja Chentouf 2000).

Varauksettomien torjunta-aineiden sitoutumista kuvaa paremmin termi sorptio kuin adsorptio. Siinä humukseen ajavana voimana toimii poolittomien yhdisteiden alhainen liukoisuus maanesteeseen. Varauksettomien yhdisteiden taipumus sitoutua maan orgaaniseen ainekseen johtuu humuksen hydrofobisista, organofiilisistä pinnoista (Chiou ym. 1986), joita ovat esimerkiksi rasvat, vahat ja humus- ja fulvohappojen alifaattiset hiiliketjut (Stevenson 1982, s. 416). Pidättävinä pintoina voivat mahdollisesti toimia myös mineraalipintojen -Si-O-Si- ryhmät (Hassett ja

Banwart 1989). Ilmiötä kutsutaan hydrofobiseksi attraktioksi (Stevenson 1982, s. 415). Siinä pinnan ja sorbaatin välinen attraktio liuottimessa lisääntyy, koska liuottimen ja sorbaatin välinen vetovoima on heikompi kuin liuotinmolekyylien välinen vetovoima.

Koska maassa on liuottimena aina vesi, tulee hydrofobisesta attraktiosta sorptioon ajava voima, jos sorbaatilla on pienempi affiniteetti veteen kuin vedellä itseensä. Liuenneet hydrofobiset molekyylit häiritsevät veden rakennetta, minkä vuoksi varauksettomat molekyylit pakotetaan ulos vesifaasista heikosti hydratoituvalle pinnalle. Hydrofobisen pinnan ja orgaanisen molekyylin välinen heikko vuorovaikutus saa voimansa entropian muutoksesta, joka syntyy liunneen molekyylin poistuessa liuoksesta (Hassett ja Banwart 1989). Varauksettoman yhdisteen molekyylisiin ollessa suuri ja vesiliukoisuuden pieni sen ulosajo organofiilisille pinnoille on voimakasta, jolloin sorptio kasvaa (Bailey ja White 1970). Orgaanisen aineksen happea sisältävien funktionaalisten ryhmien määrän ollessa suuri sorptio heikkenee (Gratwohl 1990).

Lämpötila ei juurikaan vaikuta poolittomien molekyylien sitoutumiseen, koska sitoutuminen on fysikaalista, jolloin aktivaatioenergiaa ei tarvita välttämättä lainkaan (Mcbride 1994, s. 378). Hellingin ym. (1971) mukaan lämpötilan nousu voi kuitenkin johtaa heikompaan adsorptioon, koska fysikaalisen sidoksen muodostuminen on eksotermisen prosessi. Molekyylien kasvava etäisyys organofiilisestä pinnasta heikentää fysikaalisen sidoksen muodostumista (Gevao ym. 2000). Sorptio on reaktiona palautuva, joskin hidas. Jos orgaanisella yhdisteellä on sekä polaarisia että poolittomia funktionaalisia ryhmiä, sen adsorptiokäyttäytyminen lähenee polaaristen yhdisteiden käyttäytymistä ja molekyylit voivat pyrkiä myös savimineraalien pinnoille.

Sorptiota voidaan ennustaa kahden yhdisteen ominaisuuden perusteella: niin kutsutun oktanoli/vesi-jakautumiskertoimen (K_{ow}) sekä veden ja maan orgaanisen hiilen välisen jakautumiskertoimen (K_{oc}) avulla (Briggs 1981, Nikunen 1994). K_{ow} -arvo on poolittomien yhdisteiden hydrofobisuuden mittari. Mitä suurempi osa yhdisteestä esiintyy oktanolifaasissa eli ei liukene veteen, sitä suurempi on yhdisteen hydrofobisuus. Yhdisteen hydrofobisuus vaikuttaa sen taipumukseen bioakkumuloitua. Yhdisteillä, joiden K_{ow} -arvo on suuri, sorptio on hidasta, mutta voimakasta verrattuna pienempiin saman aineryhmän molekyyleihin (Helling ym. 1971). Suuren molekyylin sitoutuessa organofiiliselle pinnalle syrjäytyy enemmän vesimolekyylejä, jolloin entropian kasvu on suurempi (Helling ym. 1971). Suurella molekyylillä on myös pientä molekyylillä enemmän funktionaalisia ryhmiä, joiden avulla muodostaa vetysidoksia.

K_{oc} -arvo kuvaa aineen pidättymistä maan orgaaniseen aineeseen. Se lasketaan kaavasta $K_{oc} = K_d \times 100 / \% \text{ org. C}$, jossa K_d on yhdisteen adsorptiokerroin tietylle maalajille eli $K_d = \mu\text{g ainetta/g maata} / \mu\text{g ainetta} / \text{ml vettä}$ (Nikunen 1994). Aine on voimakkaasti sitoutuva, jos sen K_{oc} -arvo on yli 5000, heikosti kulkeutuva välillä 2000-5000, kohtalaisen kulkeutuva välillä 50-2000 ja erittäin kulkeutuva, kun K_{oc} on alle 50. Ahmadin ym. (2001) näkemyksen mukaan maan keskimääräinen K_{oc} -arvo ei kuvaa tarkasti yhdisteen orgaanisen aineksen kykyä adsorboida or-

gaanisia varauksettomia yhdisteitä, koska sitoutuminen tapahtuu vain tiettyihin orgaanisen aineksen kemiallisiin komponentteihin, ei koko orgaaniseen fraktioon.

4.2 Hajoaminen

Orgaaniset torjunta-aineet hajoavat maassa biokemiallisissa prosesseissa, jotka koostuvat samanaikaisista mikrobiologisista ja abioottisista kemiallisista reaktioista (Wolfe ym. 1980). Tärkeimpiä kemiallisia muuntumisreaktioita maassa ovat hydrolyysi ja hapetusreaktiot (Helling ym. 1971). Osa yhdisteistä voi hajota täysin kemiallisesti tai valon vaikutuksesta fotokemiallisesti, mutta suurin osa hajoaa mikrobiologisesti (Helling ym. 1971, Cheng 1990). Epäorgaaniset yhdisteet hajoavat kemiallisesti. Kemiallista hajoamista tapahtuu eniten maaveden kanssa vuorovaikutuksessa olevien maahiukkasten pinnoilla (Wolfe ym. 1990). Maaperän koostumus sekä sen reaktiivisten mineraalipintojen ja orgaanisen aineksen määrä vaikuttavat ratkaisevasti orgaanisten torjunta-aineiden hajoamiseen (Wolfe ym. 1990). Savimineraalien pinnat (Mortland 1970) ja maan orgaanisen aineksen humus- ja fulvohappojen funktionaaliset ryhmät osallistuvat torjunta-aineiden kemialliseen muuntumiseen (Stevenson 1982, s. 409). Humuksen fulvohapot voivat katalysoida esimerkiksi kloorattujen s-triatsiinien kemiallista hajoamista. Abioottisen kemiallisen hajoamisen merkitys kasvaa, kun olosuhteet maassa muuttuvat mikrobeille epäsuotuisiksi esimerkiksi orgaanisen aineksen puutteen, kuivuuden tai maan jäätyminen vuoksi (Wolfe ym. 1990). Abioottisen kemiallisen hajoamisen merkitys kasvaa myös maassa syvemmälle mentäessä, kun orgaanisen aineksen pitoisuus laskee.

Mikrobiologinen hajotus voi johtaa torjunta-aineen täydelliseen hajoamiseen hiilidioksidiksi, vedeksi ja epäorgaanisiksi suoloiksi eli mineralisaatioon. Hajotukseen osallistuvat sekä solunsisäiset että solunulkoiset entsymaattiset systeemit. Mikrobiologiseenkin hajoamiseen liittyy kemiallisia reaktioita kuten hydrolyysi, redox-reaktiot ja fotolyysi (Alloway 1992). Yhdisteen hajottaminen vaatii yleensä useita reaktiovaiheita ja eri mikrobipopulaatioiden osallistumista reaktioihin. Osa torjunta-aineista jää hajoamatta tai hajoaa vain osittain (muuntuu) muodostaen jopa alkuperäistä haitallisempia hajoamistuotteita eli metaboliitteja esimerkiksi DDT → DDE (Cheng 1990). Voi myös syntyä kemiallisesti reaktiivisia välituotteita, jotka reagoivat edelleen hajoamattoman torjunta-ainemolekyylin kanssa (Stevenson 1982, s. 411). Osa torjunta-aineista ja niiden metaboliatuotteista on mikrobeille toksisia (Bollag ja Liu 1990, Gevao ym. 2000). Suotuisissa olosuhteissa jokin mikrobipopulaatio saattaa mutaatioiden kautta sopeutua hajottamaan vierasaineita.

Torjunta-aineen käyttömäärä ja lisäyskerrat vaikuttavat aineen hajoamiseen. Pienet torjunta-ainemäärät hajoavat maassa suhteellisesti nopeammin kuin suuret (Edwards 1966). Jos aiemmin on käytetty samaa yhdistettä, mikrobit voivat adaptoitua yhdisteen hajottamiseen ja hajoaminen on nopeampaa seuraavilla käyttökerroilla. Biologinen hajoaminen on kiivainta pintamaassa, jossa mikrobien määrä on orgaanisen aineksen esiintymisen vuoksi suurin (Miller 1996). Pintamaassa hajotus on pääosin aerobista, mutta anaerobisiakin alueita voi esiintyä.

Syvemmmälle maahan mentäessä hapen määrä vähenee ja anaerobisen hajotuksen osuus kasvaa.

Hajoamismekanismi ja hajoamisen nopeus riippuvat torjunta-aineen kemiallisista ominaisuuksista ja ympäristötekijöistä. Yhdisteen rakenne määrää sen kemialliset ominaisuudet ja taipumuksen hajota juuri tietyin mekanismein (Cheng 1990). Polaariset ryhmät kuten -OH, -NH₂, =N-C(O)-, -COO⁻, -NO₂ helpottavat yhdisteen mikrobiologista hajoamista (Helling ym. 1971). Esimerkiksi Redondon ym. (1997) tutkimuksessa orgaaniset emäkset atratsiini ja simatsiini hajosivat sitruksipuutarhan maaperässä kohtalaisen nopeasti, edellisen puoliintumisaajan ollessa 11 ja jälkimmäisen 12 vuorokautta. Torjunta-aineen hajoamisnopeutta kuvataan puoliintumisaajalla (T_{50} , $T_{1/2}$, DT_{50}). Sillä tarkoitetaan aikaa, jonka kuluessa yhdisteen ainemäärä on puoliintunut. Koska torjunta-aineen puoliintumisaikaan vaikuttavat torjunta-aineen ominaisuuksien lisäksi ilmasto ja maan ominaisuudet sekä käyttökertojen määrä (Gevao ym. 2000), se ei ole tietyllä aineella vakio. Kirjallisuudessa on ilmoitettu useita erilaisia puoliintumisaikoja samalle yhdisteelle eri olosuhteissa mitattuna. Keskimäärin aine on nopeasti hajoava, jos sen puoliintumisaika on alle 1 viikko ja erittäin hitaasti hajoava, kun puoliintumisaika on yli 8 kuukautta (Nikunen 1994). Suomen oloissa on puoliintumisaikoja tarkasteltaessa otettava huomioon viileän ilmaston vaikutus aineiden pysyvyyteen maassa, etenkin talvinen maan jäätyminen. Kauppapuutarhoissa käytettyjen torjunta-aineiden puoliintumisaikoja maassa on esitetty liitetaulukossa 1.

Yhdisteen rakenne määrää myös sen, voivatko mikrobit käyttää sitä energian- ja hiilenlähteenään (metabolinen hajotus) vai onko yhdisteen hajottaminen niille tuottamatonta ja kasvua ylläpitämätöntä (kometabolinen hajotus) (Bollag ja Liu 1990). Toisaalta rakenteeltaan samankaltaistenkin yhdisteiden hajoamisen nopeudessa ja mekanismeissa voi olla eroja (DeRose ja Newman 1947). Luonnonaineita muistuttavat yksinkertaiset yhdisteet hajoavat usein metabolisesti ja mikrobit sopeutuvat, mutta molekyyli-rakenteeltaan mutkikkaammat vierasaineet kometabolisesti (Hartikainen 1992b). Kometabolisen hajotusmekanismin osalta mikrobien sopeutumista ei tapahdu. Torjunta-ainemolekyylin vesiliukoisuuden kasvaessa se on paremmin mikrobien saatavissa ja alttiimpana hajotukselle, koska mikrobit käyttävät energian ja rakenneaineidensa lähteenä veteen liuenneita yhdisteitä. Varaukselliset yhdisteet liukenevat veteen paremmin kuin varauksettomat, koska vesi on poolinen liuotin. Yhdisteen biosaatavuus on sitä huonompi, mitä pienempi on sen vesiliukoisuus ja suurempi K_{ow} -arvo (Miller 1996).

Käytettävissä olevan hapen määrä vaikuttaa voimakkaasti mikrobien toimintaan; aerobisissa olosuhteissa hajoaminen on nopeampaa kuin anaerobisissa (Miller 1996). Torjunta-aineen hajoaminen nopeutuu maassa yleensä lämpötilan ja kosteuden lisääntyessä (Walker 1976). Kuivassa tai jäätyneessä maassa hajoaminen siis hidastuu. Adsorptio maapartikkeleihin voi hidastaa hajoamista (Calderbank 1989). Hajoamisreaktioita tapahtuu maan kaikissa faaseissa: kiinteässä, nesteessä ja kaasussa (Wolfe ym. 1990). Kaasufaasissa reaktioita tapahtuu vähiten, mutta sen koostumus vaikuttaa muiden faasien reaktioihin esimerkiksi O₂/CO₂-pitoisuus vaikuttaa maanesteen pH:hon ja redox-potentiaaliin. Mikrobit voivat myös polymerisoida, konjugoida ja akkumuloida torjunta-aineita sekä aiheuttaa sekundaari-

sesti aineiden hajoamista muuttamalla maassa vallitsevia olosuhteita (Bollag ja Liu 1990).

4.2.1 Tärkeimmät orgaanisten torjunta-aineiden hajoamismekanismit

Redox-reaktiot

Mikro-organismeilla on maan redox-reaktioissa eli hapetus-pelkistysreaktioissa tärkeä rooli, mutta osa torjunta-aineista hajoaa abioottisesti hapettumalla esimerkiksi metallikationien tai vapaiden radikaalien hapettamina (Wolfe ym. 1990). Mikrobit hapettavat torjunta-aineita entsyymien kuten peroksidaasien ja oksidaasien avulla. Hydroksylaatio on usein ensimmäinen vaihe torjunta-aineen hajouksessa, koska hydroksyyli-ryhmän (-OH) liittäminen molekyyliin tekee siitä polaarisemman ja siten vesiliukoisemman ja biologisesti reaktiivisemman (Bollag ja Liu 1990). Hydroksylaatioreaktiota katalysoivia entsyymejä ovat muun muassa hydroksylaasit ja mono-oksigenaasit (Madigan ym. 1997, s. 522). Hydroksylaatio voi tapahtua aromaattiseen renkaaseen, alifaattiseen ryhmään tai sivuketjuun. Hydroksylaatio ja muut torjunta-aineille tyypilliset hapetusreaktiot *N*-dealkylaatio, β -oksidaatio, dekarboksylaatio, eetterin halkaisu, epoksidaatio, hapettava parinmuodostus ja sulfoksidaatio on esitetty taulukossa 5. Kuvaukset reaktiosta on esitetty Bollagin ja Liun (1990) kokoaman tiedon mukaan. Heidän julkaisunsa on yksi harvoista torjunta-aineiden hajoamismekanismeja laajasti käsittelevistä artikkeleista.

Taulukko 5. Torjunta-aineiden hapetusreaktioita (mukaillen Bollag ja Liu 1990)

Reaktio	Reaktioyhtälö
hydroksylaatio	$\text{RCH} \rightarrow \text{RCOH}$ $\text{ArH} \rightarrow \text{ArOH}$
<i>N</i> -dealkylaatio	$\text{RNCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RNH} + \text{CH}_3\text{CHO}$ $\text{ArNRR}' \rightarrow \text{ArNH}_2$
β -oksidaatio	$\text{ArO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{ArO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$
dekarboksylaatio	$\text{RCOOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$ $\text{ArCOOH} \rightarrow \text{ArH} + \text{CO}_2$ $\text{Ar}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{Ar}_2\text{CH}_2 + \text{CO}_2$
eetterin halkaisu	$\text{ROCH}_2\text{R}' \rightarrow \text{ROH} + \text{R}'\text{COH}$ $\text{ArOCH}_2\text{R}' \rightarrow \text{ArOH} + \text{R}'\text{CHO}$
epoksidaatio	$\text{RCH}=\text{CHR}' \rightarrow \text{RCH}-\underset{\text{'O'}}{\text{CHR}}$
hapettava parinmuodostus	$\text{ArOH} \rightarrow (\text{Ar})_2(\text{OH})_2$
sulfoksidaatio	$\text{RSR}' \rightarrow \text{RS}(\text{O})\text{R}' \text{ tai } \text{RS}(\text{O}_2)\text{R}'$
R = orgaaninen ketju, Ar = aromaattinen ketju	

N-dealkylaatioissa typpeä sisältävästä yhdisteestä lohkeaa alkyyliiryhmä. Se on tärkeä detoksifikaatioreaktio fenyyliurea-, asyylianiidi-, karbamaatti-, *s*-triatsiini-, dinitroaniiliini- ja bipyridiumyhdisteille. β -oksidatio on tyypillinen aromaattisille yhdisteille, joilla on rasvahapposivuketjuja. Siinä hajoaminen alkaa aromaattisen torjunta-ainemolekyylin sivuketjun rasvahapon pilkkoutumisella. Dekarboksylaatioissa yhdisteen karboksyyliiryhmä korvautuu vedyllä. Alifaattisen yhdisteen karboksyyliiryhmän hajoaminen riippuu yhdisteen konfiguraatiosta ja substituenteista.

Eetterin halkaisu on tyypillinen reaktio bentsoehappojohdannaisilla herbisideillä kuten karbamaateilla, metoksi-*s*-triatsiineilla, fenyyliurea- ja fenoksialkanoaattiyhdisteillä. Sen tarkkaa mekanismia ei tunneta. Epoksidatio on happiatomin liittäminen $C=C$ -sidokseen. Se voi lisätä yhdisteen toksisuutta, kuten esimerkiksi aldrinin, isodriinin ja heptakloorin kohdalla, joiden hajoamistuotteena syntyy toksisia epoksijohdannaisia. Hapettavassa parinmuodostuksessa, esimerkiksi fenolin reaktiossa, hydroksyyliiryhmästä poistuu elektroni ja protoni, jolloin muodostuu fenolaattiradikaali, joka reagoi fenoli- tai muiden yhdisteiden kanssa muodostaen di- tai polymeerejä. Sulfoksidatioissa yhdisteen kahdenarvoinen rikki hapettuu entsyymaattisesti sulfoksidiksi tai sulfoniksi: $-S \rightarrow -SO \rightarrow -SO_2$. Hapetusreaktioihin kuuluu myös aromaattisen renkaan hapetus, joka on tärkeä aromaattisten yhdisteiden hajotuksessa (Miller 1996). Hajoaminen voi tapahtua esimerkiksi dihydroksylaatiomekanismilla ja se vaikeutuu halogeenisubstituenttien määrän kasvaessa ja substituentin ollessa meta- asemassa verrattuna orto- ja para-asemaan (Bollag ja Liu 1990).

Torjunta-aineille tyypillisiin pelkistysreaktioihin kuuluvat nitroryhmän, kaksois- ja kolmoissidoksen ja sulfoksidin pelkistyminen sekä pelkistävä dehalogenaatio (Bollag ja Liu 1990). Reaktiot on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Torjunta-aineiden pelkistysreaktioita (mukaillen Bollag ja Liu 1990)

Reaktio	Reaktioyhtälö
nitroryhmän pelkistyminen	$RNO_2 \rightarrow ROH$ $RNO_2 \rightarrow RNH_2$
kaksois- tai kolmoissidoksen pelkistyminen	$Ar_2C=CH_2 \rightarrow Ar_2CHCH_3$ $RC\equiv OH \rightarrow RCH=CH_2$
sulfoksidin pelkistyminen	$RS(O)R' \rightarrow RSR'$
pelkistävä dehalogenaatio	$Ar_2CHCCl_3 \rightarrow Ar_2CHCHCl_2$
R = orgaaninen ketju, Ar = aromaattinen ketju	

Organofosforiyhdisteet kuten parationi ja fenitrotioni pelkistyvät nitroryhmän pelkistysreaktiossa aminoyhdisteiksi (Bollag ja Liu 1990). Myös halogenoitujen difenyylietterien muun muassa herbisidi kloronitrofeenin (2,4,6-trikloorifenyyli-

4'-nitrofenyylietteri eli CNP) hajotessa nitroryhmä pelkistyy ja muodostuu yhdisteen aminojohdannainen (Kuhn ja Suflita 1989). Torjunta-aineiden hajoamisessa mahdollisia pelkistysreaktioita ovat myös sulfoksidin pelkistyminen sulfidiksi, kaksois- ja kolmoissidoksen tyydyttyminen, aldehydien pelkistyminen alkoholeiksi, ketonien sekundaarisiksi alkoholeiksi ja metallien pelkistymisreaktiot (Bollag ja Liu 1990).

Dehalogenaatioreaktiot ovat tärkeitä, koska ne vähentävät orgaanisten torjunta-aineyhdisteiden toksisuutta (Madigan ym. 1997, s. 585). Klooratut yhdisteet kuten DDT, heptakloori, lindaani ja metoksikloori voivat hajota pelkistävässä dehalogenaatiossa eri mikrobien toimesta ainakin osittain. Runsaasti klooria sisältävät yhdisteet ovat stabiilimpia aerobisissa kuin anaerobisissa oloissa, siksi suuri kloorisubstituenttien määrä suosii anaerobista dehalogenaatiota (Miller 1996). Halogenoidut karboksyylibentseenit, joihin kuuluu torjunta-aineyhdisteistä muun muassa dikamba (2-metoksi-3,6-diklooribentsoaatti) hajoavat primääristi pelkistävässä dehalogenaatioreaktiossa, jossa aryylihalidin korvaa vetyatomi (Kuhn ja Suflita 1989). Hajoaminen kestää viikoista kuukausiin hajoamisympäristöstä ja olosuhteista riippuen. Myös halogeenisubstituentin sijoittuminen molekyyllisessä joko meta-, orto- tai para-asemaan vaikuttaa reaktion etenemiseen, koska mikrobit voivat olla spesifisiä tietyille substituuille. Typpisubstituoidut bentseenit esimerkiksi diuroni ja linuroni sekä pentakloorinitrobentseeni (l. kvintotseeni) dehalogenoituvat pelkistymällä klooratuiksi anilideiksi, aniliineiksi tai anisoleiksi (Kuhn ja Suflita 1989).

Hydrolyysi

Maanesteessä tapahtuvista reaktioista yleisin on hydrolyysi (Wolfe ym. 1990), jossa yhdiste hajoaa vesimolekyylin liittyessä siihen. Hydrolyysi on yleinen reaktio torjunta-aineiden hajotuksessa (Bollag ja Liu 1990). Monille yhdisteille se on pääasiallinen hajoamisreitti (Wolfe ym. 1989). Hydrolyysin tuotteina syntyy emäksiä ja happoja, jotka ovat polaarisempia ja siten vesiliukoisempia kuin lähtöaineet. Hydrolyysin nopeuteen ja syntyviin tuotteisiin vaikuttavia tekijöitä ovat katalyytin läsnäolo, lämpötila, pH ja systeemin ionivahvuus (Faust ja Suffet 1966). Erilaisissa reaktio-olosuhteissa (esimerkiksi pH ja liuennut happi) voi syntyä eri hajoamistuotteita (Dannenberg ja Pehkonen 1998).

Torjunta-aineiden hajoamisessa yleisin hydrolyysireaktio on esterihydrolyysi (Wolfe ym. 1990), mutta myös yhdisteet, joilla on eetteri- ja amidisidoksia voivat hydrolysoitua helposti (Bollag ja Liu 1990). Heterosykliset aromaattiset yhdisteet kuten s-triatsiinit hajoavat hydrolyysissä muodostaen alkuperäistä vähemmän fytotoksisia hajoamistuotteita (Paris ja Lewis 1973). Esimerkiksi atratsiinin, simatsiinin ja syanatsiinin hajoamistuotteina syntyy hydroksiatratsiinia, hydroksisimatsiinia ja hydroksisyanatsiinia (Kuhn ja Suflita 1989).

Hydrolyysireaktiota voivat katalysoida savimineraalien kationinvaihtopaikoille pidättyneet kationit esimerkiksi Cu^{2+} (Mortland ja Raman 1967). Wein ym. (2001) mukaan montmorilloniitti katalysoi karbamaattien, karbosulfuronin ja aldikarbin hydrolyysiä. Myös rauta- ja alumiinioksidien on havaittu katalysoivan hydrolyysireaktioita (Dannenberg ja Pehkonen 1998). Hydrolyysiin osallistuvia entsyymejä

ovat esteraasit, akryyliamidaasit, fosfataasit, hydrolaasit ja lyaasit (Bollag ja Liu 1990). Maassa esiintyy myös hydrolyyttisiä solunulkoisia entsyymejä. Dehalogenaatio voi tapahtua hydrolyyttisesti reaktiossa, jossa halogeeni vaihdetaan vesimolekyylistä peräisin olevaan hydroksyyliiryhmään. Hydrolyysireaktioita on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Torjunta-aineiden hydrolyysireaktioita (mukaillen Bollag ja Liu 1990)

Reaktio	Reaktioyhtälö
eetterihydrolyysi	$\text{ROR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}'\text{OH}$
esterihydrolyysi	$\text{RC(O)OR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RC(O)OH} + \text{R}'\text{OH}$
fosforiesterihydrolyysi	$(\text{RO})_2\text{P(O)OR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{RO})_2\text{P(O)OH} + \text{R}'\text{OH}$
amidihydrolyysi	$\text{RC(O)NR}'\text{R}'' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RC(O)OH} + \text{HNR}'\text{R}''$
hydrolyyttinen dehalogenaatio	$\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{HCl}$
R = orgaaninen ketju, Ar = aromaattinen ketju	

Fotokemialliset reaktiot

Fotokemiallisia reaktioita, kuten fotolyysiä voi tapahtua vain maan noin 0,5 cm paksussa pintakerroksessa (Miller ym. 1989). Maassa orgaanisten yhdisteiden fotolyysi on hitaampaa kuin muissa väliaineissa esimerkiksi liuoksissa (Miller ym. 1989, Wolfe ym. 1990). Tämä johtuu pääasiassa maan heikosta valonläpäisystä. Maan syvempiin kerroksiin auringon säteily ei ulotu, joten vain pintakerrokseen jääneet tai pintaan maan kuivuessa kulkeutuneet aineet hajoavat fotolyyttisesti (Helling ym. 1971). Fotolyysissä molekyyli absorboi valoa ja hajoaa. Sekundaariseksi fotolyysiksi kutsutaan aineen hajoamista valon muissa yhdisteissä aikaansaamien muutosten sekundaarireaktiona (Wolfe ym. 1990).

Vaikka maa absorboi auringon säteilyä voimakkaasti, vain osa säteilylle altistuneista yhdisteistä hajoaa suoraan fotolyyttisesti. Suoran fotokemiallisen vaikutuksen lisäksi auringon lämpösäteily voi nostaa lämpötilaa maan pintakerroksessa ja näin kiihdyttää mikrobitoimintaa, muuttaa kosteusolosuhteita ja aiheuttaa muutoksia orgaanisen aineksen pitoisuuteen maassa.

Pintamaassa tapahtuvista fotokemiallisista reaktioista tärkein on foto-oksidaatio eli orgaanisten yhdisteiden hapettuminen valon katalysoidessa reaktiota (Miller ym. 1989, Wolfe ym. 1990). Myös dehalogenaatio, rikin hapetus ja isomerisaatio voivat tapahtua fotolyyttisesti (Helling ym. 1971). Sekä maan orgaaninen että epäorgaaninen fraktio voivat muodostaa valon vaikutuksesta vapaita radikaaleja esimerkiksi hydroksyyli- ja peroksyyliradikaaleja, jotka reagoiessaan molekulaarisen hapen kanssa muodostavat voimakkaasti hapettavia aineita (Slawinski ym. 1978). Hu-

musaineet voivat valon vaikutuksesta siirtää energiaa suoraan orgaanisille yhdisteille ja näin aiheuttaa yhdisteen muuntumisen tai hajoamisen (Zepp ym. 1981). Fotolyysissä maan reaktiopinnoilla syntyvät hajoamistuotteet poikkeavat liuoksissa syntyvistä (Miller ym. 1989).

4.2.2 Epäorgaanisten aineiden muuntumisreaktiot

Elohopea pelkistyy maassa metalliseksi elohopeaksi (Hg^0) sekä kemiallisesti että mikrobiologisesti (McBride 1994, s. 333). Myös metallisen elohopean hapettuminen kahdenarvoiseksi kationiksi (Hg^{2+}) on mahdollista (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 118). Erityisesti anaerobisissa oloissa mikrobit metyloivat elohopeaa (Hg^0 ja Hg^{2+}) metyylielohopeaksi ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Metylaatio voi tapahtua myös abioottisesti (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 118). Myös alkoksi-alkyylielohopea- ja fenyylielohopeavalmisteet voivat metyloitua maassa (Helling ym. 1971). Metylaatio nopeutuu alhaisessa pH:ssa (Baird 1998, s. 392). Anaerobisissa oloissa kahdenarvoinen elohopea voi muodostaa heikkoliukoista sulfidia (HgS) (Helling ym. 1971). Orgaanisten elohopeafungisidien, kuten fenyylielohopea-asetaatin, on havaittu pelkistyvän metalliseksi elohopeaksi ja poistuvan maasta haihtumalla (Kimura ja Miller 1964). Myös etyylielohopea-asetatti pelkistyy pääosin metalliseksi elohopeaksi.

Kahdenarvoinen kadmium (Cd^{2+}) voi saostua yhdessä kalsiumkarbonaatin (CaCO_3) kanssa, kadmiumkarbonaattina (CdCO_3), kadmiumoksidina (CdO) tai kadmiumfosfaatteina (esimerkiksi $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$) maan pH:n ollessa yli 7 (McBride 1994, s. 330, Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 109). Anaerobisissa oloissa kahdenarvoinen kadmium voi muodostaa heikkoliukoista sulfidia (CdS) (McBride 1994, s. 330).

Kupari ja sinkki voivat saostua hydroksideina, oksidina tai hydroksikarbonaatteina esiintyessään maassa runsaina pitoisuuksina pH:n ollessa yli 6 (McBride 1994, s. 331). Niillä on myös taipumus muodostaa maassa anaerobeissa oloissa heikkoliukoisia sulfideja (Cu_2S ja CuS , ZnS). Kahdenarvoinen kupari voi pelkistyä maassa yhdenarvoiseksi (Cu^+) tai metalliseksi kupariksi (Cu^0) (McBride 1994, s. 331).

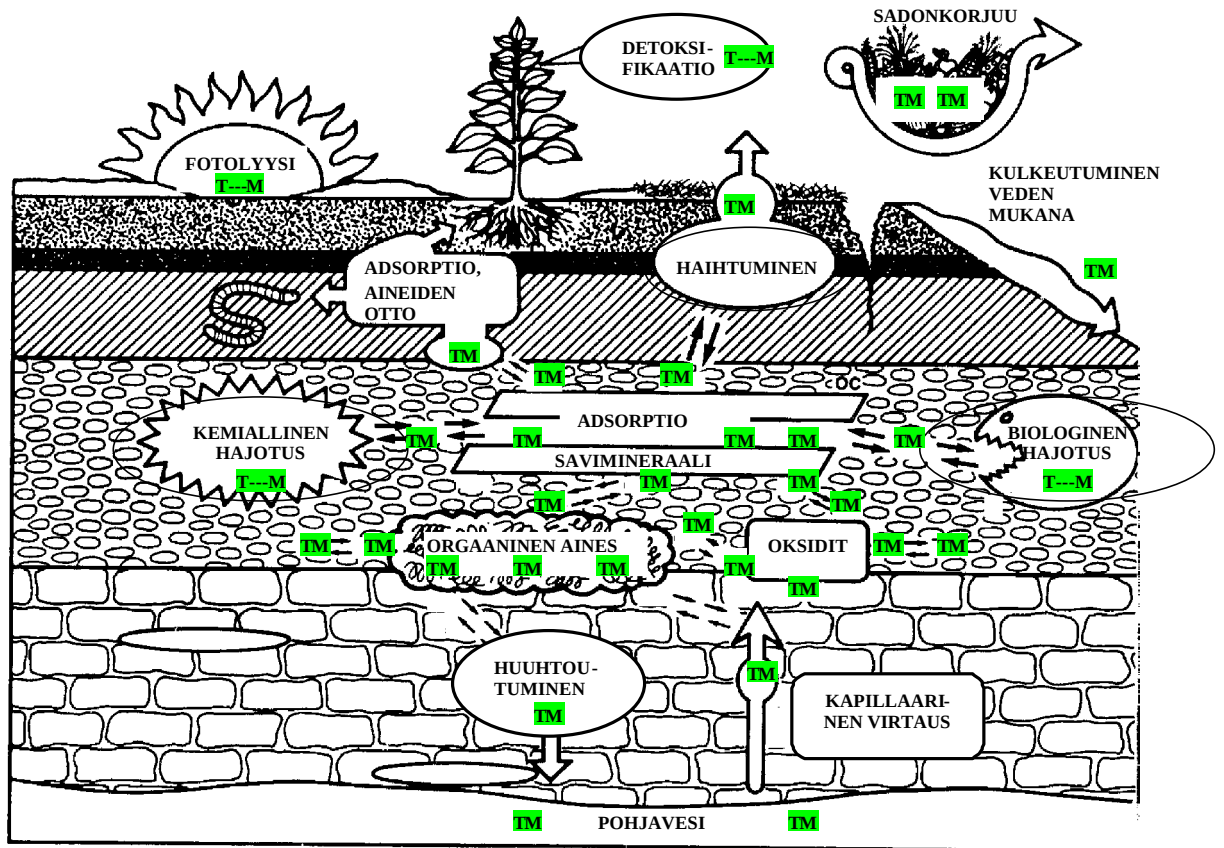
Kahdenarvoisen lyijyn (Pb^{2+}) taipumus saostua karbonaattina, hydroksidina ja fosfaattina sekä muodostaa orgaanisia komplekseja voimistuu korkeassa pH:ssa (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 155). Maassa se voi hapettua neljänarvoiseksi (Pb^{4+}), jolloin sen liukoisuus vähenee ja affiniteetti mangaanioksidien pinnoille kasvaa (McBride 1994, s. 336). Lyijy muodostaa pelkistävässä oloissa heikkoliukoista sulfidia (PbS). Myös metyloituminen voi olla mahdollista (Baird 1998, s. 404).

Arseenin hapetusaste vaikuttaa sen reaktioihin maassa. Maan mikrobit ja mangaanioksidit voivat aerobisissa oloissa hapettaa arseniittia arsenaatiksi (McBride 1994, s. 327). Märässä anaerobisessa maassa arsenaatti pelkistyy arseniitiksi. Anaerobisissa oloissa arseeni voi myös metyloitua metyyliarseeniksi ($\text{As}(\text{CH}_3)_3$).

Torjunta-aineina käytettyjen arseeniyhdisteiden biotransformaatiotuotteet voivat olla toksisia (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 172).

4.3 Kulkeutuminen

Torjunta-aineet liikkuvat maaperässä ja kulkeutuvat maaperästä muualle ympäristöön. Kulkeutumista tapahtuu maassa, maan läpi, maan pinnalla, maan pinnalta tai maan pintaa pitkin (Helling ym. 1971). Torjunta-aineet voivat 1) adsorboitua ja pidentyä kasveihin ja kasvinosiin, 2) kulkeutua pintavaluntana joko veteen liuenneina tai kiintoainekseen adsorboituneina, 3) adsorboitua/desorboitua maan orgaaniseen ainekseen ja mineraalipinnoille, 4) diffundoitua kaasufaasiin ja haihtua ilmakehään tai 5) huuhtoutua tai kulkeutua kapillaarisesti vesifaasiin liuenneina (Weber ja Miller 1989). Aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen ovat ikään kuin kaksi eri näkökulmaa samaan asiaan. Kulkeutumisreitit on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Torjunta-aineiden kulkeutuminen ympäristössä (mukaillen Weber ja Miller 1989). TM kuvaa kulkeutuvaa ja T---M hajoavaa torjunta-ainemolekyyliä.

Torjunta-aineiden kulkeutumiseen vaikuttavat samat tekijät kuin adsorptioon: torjunta-aineen ja maan ominaisuudet. Tärkeimmät kulkeutumiseen vaikuttavat tekijät ovat adsorptio, maan fysikaaliset ominaisuudet ja ilmasto (Bailey ja White 1970, Weber ja Miller 1989). Maan fysikaalisten (strukturi) ominaisuuksien vai-

kutus aineen kulkeutumiseen voi olla suurempi kuin kemiallisten (adsorptio-desorptio) tai biologisten (hajoaminen) tekijöiden (Novak ym. 2001). Hellingin ym. (1971) mukaan torjunta-aineet voidaan jakaa liikkuvuusalttiutensa mukaan viiteen luokkaan: 1) liikkumattomat, 2) heikosti liikkuvat, 3) kohtalaisen liikkuvat, 4) hyvin liikkuvat ja 5) voimakkaasti liikkuvat. Jako on esitetty taulukossa 8. Aineiden liikkuvuus pienenee taulukossa kussakin ryhmässä alaspäin mentäessä. Pysyvimpiä ovat klooratut hiilivetyinsektisidit > urea-, triatsiini- ja pikloraamiherbisidit > bentsoehappo- ja amidiherbisidit > fenoksi-, toluinidi- ja nitriliherbisidit > karbamaattiherbisidit ja alifaattiset hapot > fosfaatti-insektisidit. On kuitenkin muistettava, että orgaanisten yhdisteiden joukossa torjunta-aineet kuuluvat kohtalaisen liikkuvista huonosti liikkuviin (Helling ym. 1971).

Taulukko 8. Torjunta-aineiden liikkuvuus maassa (mukaillen Helling 1971)

Liikkuvuusluokka				
5	4	3	2	1
TCA	pikloraami	propakloori	siduroni	neburoni
Dalaponi	fenanc	fenuroni	bensulidi	kloroksuroni
2,3,6-TBA ¹	pyrikloori	prometoni	prometryyni	DCPA ³
trikamba	MCPA	naftalaami	terbutryyni	lindaani
dikamba	amitroli	2,4,5-T	propanili	foraatti
klorambeeni	dinosebi	terbasiili	diuroni	parationi
	bromasiili	profaami	linuroni	disulfotoni
		fluometuroni	pyratsoni	dikvatti
		norea	molinaatti	klorfenamidiini
		difenamidi	EPTC ²	diklormaatti
		thionatsiini	klorothiamidi	etioni
		endothaali	diklobeniili	sinebi
		monuroni	vernolaatti	nitraliini
		atratori	pebulaatti	ACNQ ⁴
		atratsiini	klorprofaami	morestan
		simatsiini	atsinfossi-metyyli	
		ipatsiini	diatsinoni	isodriini
		alakloori		benomyyli
		ametryyni		dieldriini
		propatsiini		kloronebi
		trietatsiini		parakvatti
				trifluraliini
				benefiini
				heptakloori
				endriini
				aldriini
				klordaani
				toksafeeni
				DDT

1) 2,3,6-triklooribentsoehappo

2) s-etyyli-dipropyylitiokarbamaatti

3) dimetyyli-tetraklooritereftalaatti

4) 2-amino-3-kloori-1,4-naftokinoni

Torjunta-aineista suurin osa päättyy torjuntakäsittelyssä maan pintakerrokseen, jossa pitoisuudet siten ovat suurimmat (Redondo ym. 1996). Maatalouden tutkimuskeskuksen (MTT) vuosina 1993-1998 tekemissä peltomaan torjunta-aineiden huuhtoutumistutkimuksessa useimmat orgaaniset torjunta-aineet säilyivät maan pintakerroksessa 0-5 cm syvyydellä (Laitinen 2000). Syvemmälle maahan lisätyt

kemikaalit voivat kulkeutua pintamaahan lämpötilagradientin vaikutuksesta maan huokosissa joko maanesteeseen liuenneina tai maan ilmaan haihtuneina kaasuina (Miller ym. 1989). Maan pintakerros on merkittävä toksikologiselta kannalta, koska haitalliset yhdisteet voivat joutua pintamaasta ihmiseen ja muihin eliöihin joko ihokontaktin, hengityselimistön tai ruoansulatuselimistön kautta (Paustenbach ym. 1989).

Kulkeutuminen ilmakehään

Yhdisteen höyrynpaine vaikuttaa sen haihtumiseen maasta (Farmer ym. 1972). Mitä suurempi on yhdisteen höyrynpaine, sitä helpommin se haihtuu. Henryn lain vakio kuvaa torjunta-aineiden haihtumista maasta kuitenkin paremmin kuin höyrynpaine (Jury ym. 1984). Henryn lain vakiolla (H) kuvataan aineiden jakautumista veden (maavesi) ja ilman välillä. Se on aineen höyrynpaineen (P_{vp}) ja vesiliukoisuuden (S) suhde: $H = P_{vp}(\text{Pa}) / S(\text{mol m}^{-3})$ (Nikunen 1994). Aine on vedestä erittäin helposti haihtuva, kun sen Henryn lain vakio on $> 100 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ ($> 10^{-3} \text{ atm m}^3/\text{mol}$) ja helposti haihtuva välillä $1\text{--}100 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ ($> 10^{-5}\text{--}10^{-3} \text{ atm m}^3/\text{mol}$). Goringin (1967) mukaan esimerkiksi DDT, lindaani ja trifluraliini diffundoituvat pääasiassa maan ilmaan, kun taas esimerkiksi monuronin, linuronin ja s-triaatsiinin maan veteen. Joidenkin yhdisteiden esimerkiksi diatsinonin ja parationin jakautuminen on siltä väliltä.

Torjunta-ainemolekyylit voivat diffundoitua maan ilmaan ja kulkeutua sen mukana ilmakehään (Bailey ja White 1970) ja levitä nopeasti laajalle alueelle ympäristöön (Farmer ym. 1972). Maan pintakerros on jatkuvassa vuorovaikutuksessa ilmakehän kanssa ja kaasunvaihtoa ja maahiukkasten siirtymistä ilmavirtojen kuljetettaviksi tapahtuu kaiken aikaa. Haihtuvan aineen määrä on suorassa suhteessa sen konsentraatioon maassa: mitä suurempi on pitoisuus maan ilmassa ja hiukkaspinnoilla, sitä suurempi on haihtuvuus (Farmer ym. 1972). Myös maan lajitekoostumus, vesipitoisuus, pidättävien pintojen määrä ja lämpötila vaikuttavat aineiden haihtumiseen (Helling ym. 1971). Kaasujen kulkeutumiseen maassa vaikuttavat oleellisesti maan huokoskoko ja huokosten jatkuvuus. Maan suuri kosteus ja lämpötila (Guenzi ja Beard 1970, Spencer ja Cliath 1969, 1973) sekä saveksen ja orgaanisen aineksen määrän vähyys (Helling ym. 1971) lisäävät orgaanisten yhdisteiden haihtumista maasta. Kastelluilla alueilla, joilla haihtuminen on voimakasta, voi evapotranspiraatio vaikuttaa voimakkaasti torjunta-aineiden kulkeutumiseen ilmakehään (Bailey ja White 1970). Ilmakehässä yhdisteet voivat kulkeutua pitkiäkin matkoja ns. kaukokulkeutuneina, joko hiukkasiin sitoutuneina tai aerosoleina, ja lopulta laskeutua maahan kuivana laskeutuneina tai märkälaseutuneina sateen mukana.

Kulkeutuminen vesistöihin ja pohjaveteen

Torjunta-aineet voivat kulkeutua maaprofiilissa ja päätyä pohjavesiin. Pohjavesien saastumista pidetään yhtenä haitallisimmista torjunta-aineiden runsaan käytön seurauksista (Leonard 1990, Hantush ym. 2000, Zhang ym. 2000). Vesiliukoisten yhdisteiden kulkeutumiseen vaikuttaa maan vedenjohtavuus ja siten viljelytoimenpiteet, kuten muokkaus ja kastelu, jotka vaikuttavat veden liikkeisiin maassa

ja maan vesitalouteen. Säännöllinen kastelu voi lisätä aineiden kulkeutumista (Starrett ym. 2000). Toisaalta veteen liuenneet torjunta-ainemolekyylit voivat kulkeutua maassa ylöspäin kapillaaristen virtausten mukana (Bailey ja White 1970). Kuivuvassa maassa vesi ja siihen liuenneet yhdisteet kulkeutuvat ylöspäin tai pienemmän vesipitoisuuden suuntaan esimerkiksi horisontaalisesti (Helling ym. 1971).

Orgaanisen aineksen hajoaminen, happamuuden muutokset maassa ja maanesteesä sekä veden virtausnopeus maahuokosissa ja maan pinnalla vaikuttavat siihen kuinka nopeasti sitoutunutta ainetta vapautuu. Humuksen vesiliukoisiin fulvohappoihin sitoutumisen on todettu voivan lisätä torjunta-aineiden huuhtoutumista (Stevenson 1972). Penningtonin ym. (1991) mukaan torjunta-aineiden sitoutuminen orgaanisen aineksen vesiliukoiseen fraktioon (WSSOM = water soluble soil organic matter) ei lisännyt niiden huuhtoutumista viljelymaissa, joiden orgaanisen aineksen pitoisuus oli alhainen (1-1,5 %). Mortlandin (1970) mukaan torjunta-aineen diffuusioon savimineraaleista vaikuttaa yhdisteen muodostaman sidoksen lujuus, sen ominaisuudet esimerkiksi molekyylipaino ja vesiliukoisuus, systeemin veden määrä, pidättävän pinnan ominaisuudet, lämpötila ja maan kiintotiheys.

Pohjavesistä on löydetty muun muassa alaklooria, atratsiinia, bromasiilia, karbofuraania, syanatsiinia, dinosebiä, dyfonaattia, metolaklooria, metributsiinia, simatsiinia, oksamyyliä ja albikarbua (Kuhn ja Suflita 1989). MTT:n vuosien 1993-1998 peltomaan torjunta-aineiden huuhtoutumistutkimuksen mukaan kevättalvi on kriittisintä aikaa torjunta-aineiden siirtymiselle pintavesiin ja vesistöihin, jos maata ei muokata (Laitinen 2000). Mikäli kasvualusta kynnetään, torjunta-aineita voi joutua läpäisevillä mailla salaojavesiin. Myös maahan pysyvästi sitoutuneista torjunta-ainejäämistä voi muodostua riski pohjaveden puhtaudelle, jos ne olosuhteiden muuttuessa maassa lähtevät liikkeelle jopa toksisina pitoisuuksina (Gevao ym. 2000, Nemeth-Konda ym. 2002). Jopa alle 1 % lisäystä torjunta-ainemäärästä voi joidenkin yhdisteiden kohdalla aiheuttaa uhan pohjaveden puhtaudelle (Kördel ym. 1992).

Vesistöihin torjunta-aineita joutuu huuhtoutumalla, pintavaluntana veteen liuenneina tai kiintoainekseen adsorboituneina eroosioaineksen mukana ja tuulen ja sateen kuljettamina (Weber ja Miller 1989). Tällä tavoin aineet kulkeutuvat suhteellisen lyhyitä matkoja (Helling ym. 1971). Wauchopen (1978) tutkimuksessa lisäystä torjunta-ainemäärästä joutui pintavaluntana vesistöön alle 1 %. Jos lisäyksen jälkeen satoi, saattoi vesistöön joutua torjunta-aineesta noin 5 %. Huuhtoutuminen maaprofiilissa vähentää yhdisteen kulkeutumista maan pintaa pitkin, joten pysyvät, huonosti veteen liukenevat yhdisteet ovat altteimpia pintakuljetukselle (Helling ym. 1971). Normaalioloissa pintavalunnan merkitys torjunta-aineiden kuljettajana on suhteellisen vähäinen. Kuitenkin huonosti vettä johtavissa maissa, jyrkän topografian alueella tai runsaiden sateiden vuoksi sen merkitys voi kasvaa (Helling ym. 1971, Weber ja Miller 1989). Vesistöön jouduttuaan orgaaniset torjunta-aineet voivat sitoutua sedimentteihin.

Kulkeutuminen kasveihin ja eliöihin

Torjunta-aineita voi kulkeutua kasveihin ja eliöihin. Kasveihin torjunta-aineita voi joutua torjuntakäsittelyssä kasvuston kautta tai maasta esimerkiksi veteen liuenneina. Eliöt voivat altistua hengitysteiden, ruoansulatuskanavan tai ihon kautta (Madhun ja Freed 1990). Patersonin ym. (1990) mukaan torjunta-aineiden joutuminen maasta kasveihin on todennäköisin syy torjunta-aineiden esiintymiseen ja biokertymiseen ravintoketjussa sekä eliöiden ja ihmisten altistumiseen näille yhdisteille. Molekyylipainoltaan suuret (yli 500 g/mol) yhdisteet eivät ole kertyviä, koska ne eivät suuren kokonsa vuoksi kykene läpäisemään solukalvoja.

Yhdisteen kertyvyyttä ilmentävä K_{ow} -arvo kuvaa aineen kertymistä rasvakudokseen, ei proteiineihin, joihin esimerkiksi metyylielohopea ja metalli-ionit pääasiassa kertyvät. Aine on kertyvä, jos sen log K_{ow} -arvo on välillä 4-7 (Baird 1998, s. 303). Biokertyvyys voidaan määrittää kokeellisesti eri eliölajeille BCF-arvona (bioconcentration factor). Aine on kertyvä, kun BCF on > 100 ja erittäin kertyvä, kun BCF on > 1000 (Nikunen 1994). Kasvien ja eliöiden, esimerkiksi kalojen ja hyönteisten, on havaittu säännöllisen altistumisen seurauksena voivan saavuttaa resistenssin torjunta-aineelle (Madhun ja Freed 1990).

4.4 Ilmasto- ja sääolosuhteiden vaikutus

Ilmasto-olosuhteet, etenkin kokonaissadanta ja lämpötila, vaikuttavat oleellisesti torjunta-aineiden liikkumiseen maassa (Harris ja Warren 1964). Yhdisteiden kulkeutuminen nopeutuu maan kosteuden lisääntyessä ja lämpötilan noustessa (DeRose ja Newman 1947). Hellingin ym. (1971) mukaan adsorption väheneminen lämpötilan noustessa johtuu torjunta-ainemolekyyleille yleisen sitoutumistavan, fysikaalisen adsorption, eksotermisestä luonteesta. Mitä suurempi on sadannan määrä, sitä enemmän torjunta-aineita huuhtoutuu ja sitä syvemmälle ne huuhtoutuvat maassa (Bailey ja White 1970). Kasvihuoneiden olosuhteisiin sadanta ei vaikuta, mutta ilman kosteus on siellä suurempi ja kastelu runsaampaa kuin avomaalla. Myös lämpötila on korkeampi, mikä vaikuttaa huomattavasti erityisesti talvisiin olosuhteisiin: maa ei jäädy ympärivuotisesti lämmitetyissä kasvihuoneissa. Myös haihtuminen lisääntyy maan kosteuden lisääntyessä ja lämpötilan noustessa (Spencer ja Cliath 1969), mutta katetuissa kasvihuoneissa haihtuvat yhdisteet eivät pääse kulkeutumaan ilmakehään yhtä vapaasti kuin avomaalla. Haihtumista estää myös maan tiivistäminen ja kattaminen esimerkiksi muovipeitein (Helling ym. 1971).

Viileässä ilmastossa torjunta-aineiden pysyvyys on suurempi kuin esimerkiksi tropiikissa. MTT:n vuosina 1993-1998 tekemän peltomaan torjunta-aineiden huuhtoutumistutkimuksen mukaan eräät torjunta-aineet osoittautuivat Suomen oloissa pysyvämmiksi kuin kirjallisuuden perusteella osattiin odottaa (Kurppa ja Laitinen 2000). Tutkimuksessa suurimmat päästöt ajoittuivat varhaiskevääseen ja myöhäiseen syksyyn, jolloin pintamaahan sitoutuneet torjunta-aineet huuhtoutuivat sateen tai lumen sulamisvesien mukana vesistöihin. Myös käsittelyn jälkeinen sää vaikutti torjunta-aineiden liikkeelleläähtöön; sadevesi huuhtoo juuri lisätyt torjunta-aineet kasvustosta ja pintamaasta.

5 Tutkimuksen tavoitteet

Kirjallisuustietojen perusteella voidaan todeta, että torjunta-aineiden käyttäytymistä maaperässä on tutkittu paljon, mutta ei juurikaan Suomen olosuhteissa. Myös maaperän yksittäisten ominaisuuksien, kuten orgaanisen aineksen määrän tai savimineraalin laadun, vaikutusta aineiden pysyvyyteen on tutkittu paljon, mutta laaja-alaisia tutkimuksia on tehty vähän. Tässä tutkimuksessa pyrittiin selvittämään, miten torjunta-aineet ovat säilyneet ja kulkeutuneet kauppapuutarhojen kasvihuoneiden maaperässä Suomen ilmasto-oloissa. Vuodenaikaisvaihtelut ovat vaikuttaneet kasvihuoneissakin ennen niiden ympärivuotisen lämmityksen alkua, koska aluksi kasvihuoneiden tarkoitus oli vain pidentää kasvukautta. Myös puutarhatoiminnan loputtua hylätyt kasvihuoneet ovat olleet ilman lämmitystä. Työssä pyrittiin myös tutkimaan maaperän ominaisuuksien vaikutusta aineiden pysyvyyteen maassa. Työ oli kokonaisuus, joka perustui neljään työhypoteesiin:

- I. Suomen ilmasto on hidastanut torjunta-aineiden hajoamista niin, että yhdisteitä löytyy maasta vielä kymmeniä vuosia puutarhan toiminnan lopumisen jälkeen.
- II. Suurin osa yhä jäljellä olevista aineista on kloorattuja hiilivetyjä ja raskasmetalleja sekä arseenia.
- III. Pääosa yhdisteistä on pidättynyt maan muokkauskerrokseen.
- IV. Maan orgaanisen aines, saves ja Fe-, Al- ja Mn-oksidit lisäävät torjunta-aineiden pidättymistä maahan.

6 Aineisto ja menetelmät

6.1 Tutkitut alueet

Maanäytteenottoa varten selvitettiin Helsingissä toimineiden kauppapuutarhojen historiaa. Helsingin ympäristökeskus on aiemmin kartoittanut Helsingin kauppapuutarhat (Fraktman 2001). Kaikkiaan Helsingissä on 1900-luvulla toiminut 132 kauppapuutarhaa, joista valittiin sopivimmat lähemmin tarkasteltaviksi. Valintakriteereinä olivat pitkä toiminta-aika, toiminta orgaanisten torjunta-aineiden käytön yleistyttyä 1950-luvulla ja sen jälkeen, toiminnan laajuus ja nykyinen sijainti Helsingin kaupungin omistamalla maalla. Alueiden tarkastelussa kävi ilmi, että suurin osa vanhojen kauppapuutarha-alueiden sijaintipaikoista on jo rakennettu, useimmat asumiskäyttöön. Valittaviksi jäi vain muutama alue, joista päätettiin tutkia jäljempänä kuvatut kolme aluetta. Valintaan vaikuttivat alueiden muokkaamattomuus puutarhatoiminnan jälkeen ja kasvihuoneiden sijainnin selkeys niiden rakenteiden yhä ollessa paikoillaan. Alueet sijaitsivat eri puolilla Helsinkiä ja ne on kaikki kaavoitettu puistoalueiksi. Puutarha-alueiden lisäksi otettiin vertailukohde viljelemättömältä metsäalueelta Helsingin Oulunkylästä. Kartat tutkituista alueista on esitetty karttaliitteissä 1-3 ja tausta-alueesta karttaliitteessä 4. Kauppapuutarhojen sijainti Helsingissä on esitetty karttaliitteessä 5.

6.1.1 Kumpulan kauppapuutarha

Kumpulan kauppapuutarha-alue sijaitsee nykyisen Nylanderin puiston alueella Kumpulan kasvitieteellisen puutarhan ja Kumpulan kartanon koillispuolella. Monet yrittäjät ovat harjoittaneet kaupallista puutarhatoimintaa alueella jo vuodesta 1911 alkaen (Holmqvist 2002). Alueella 1950-luvulla toimineen Holmqvistin puutarhaan kuului yksi suuri kasvihuone ja useita satoja avolavoja. Kasvihuoneen betonirunko on yhä paikallaan. Puutarhan alueelle kerättiin kaatopaikkajätettä kompostoitavaksi. Jätteen mukana alueelle kulkeutui muun muassa lasia, posliinia, luita ja metallia. Puutarhatoiminta päättyi Kumpulassa ilmeisesti jo 1970-luvulla. Varmaa tietoa viljelyn tarkasta päättymisajankohdasta ei ole. Kuvassa 5 näkyy kasvihuoneen pohja, jossa kasvaa jo puita.

Helsingin kaupungin rakennusviraston viherosasto on vuonna 2000 teettänyt Kumpulan kauppapuutarha-alueesta ympäristöteknisen selvityksen (Suomen IP-Tekniikka Oy 2000). Alueelta otetuista maanäytteistä löytyi SAMASE -raja-arvon (Ympäristöministeriö 1994) ylittäviä pitoisuuksia lyijyä, kuparia, sinkkiä ja bariumia sekä ohje-arvon ylittäviä pitoisuuksia booria, elohopeaa, vanadiinia ja kadmiumia. Myös polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) kokonaispitoisuus sekä fluorantreenin pitoisuus ylittivät ohjearvon.



Kuva 5. Kumpulan kauppapuutarhan kasvihuoneen pohja toukokuussa 2002.

6.1.2 Munkkiniemen kauppapuutarha

Munkkiniemen kauppapuutarhan perusti vuonna 1927 Perustien päähän Viktor Söderström ja hänen kuoltuaan vuonna 1934 toimintaa jatkoi kauppapuutarhuri Edvard Stenius (Helsingin Sanomat 13.2.2000). Alueen nykyinen osoite on Perustie 37-40. Puutarhatoiminta on jatkunut alueella vuoteen 1988 saakka Munkkiniemen puutarhan toiminimellä (Siniset kirjat 1946, 1956, 1966, 1976 ja 1986). Kauppapuutarhan alueella on sijainnut seitsemän kasvihuonetta, joista yhden betonirunko on vielä paikallaan. Alueella on aiemmin harjoitettu myös avolava- ja peltoviljelyä. Kuvassa 6 näkyy tutkitun kasvihuoneen sijainti. Alue on yhä aukio, jossa ei kasva puita.



Kuva 6. Munkkiniemen kauppapuutarhan kasvihuoneen pohja toukokuussa 2002.

6.1.3 Vartioharjun kauppapuutarha

Vartioharjun kauppapuutarha sijaitsee Linnanväenpolun ja Itäväylän välisellä kaistaleella. Nykyisen tonttijaon mukaan puutarhan entiset rakennukset ovat yksityisomistuksessa, mutta tontti, jolla kasvihuoneet sijaitsivat, on kaupungin puistoaluetta. Kauppapuutarhatontti on ollut laaja. Linnanväenpolku on rakennettu sen poikki ja tien alle on jäänyt myös osa yhdestä kasvihuoneesta. Kaikkiaan alueella on ollut viisi kasvihuonetta, joiden kaikkien pohjarakenteet ovat yhä ainakin osittain näkyvissä. Kuvassa 7 näkyvät hyvin yhden kasvihuoneen betonireunukset.



Kuva 7. Vartioharjun kauppapuutarhan yhden kasvihuoneen pohja toukokuussa 2002.

Vartioharjun kauppapuutarhan tarkka toiminta-aika ei ole tiedossa. Kasvihuoneet kuitenkin näkyvät 1940-70 -luvun kartoissa (Virastokartat 1945, 1957 ja 1965, Ulkoilukartta 1971). Alueella on erittäin runsaasti lasia. Ilmeisesti kasvihuoneet on hajotettu toiminnan loputtua niille sijoilleen. Myös muuta jätettä, kuten akkuja ja metalliromua, on kerätty alueelle. Osa jätteestä on mahdollisesti peräisin kauppapuutarhan jälkeen puutarha-alueen päärakennuksessa toimineesta autokorjaamosta.

6.2 Näytteenotto

Maanäytteet otettiin 29.-30.4.2002. Näytteet otettiin jokaiselta kolmelta kauppapuutarha-alueelta kasvihuoneiden sijaintipaikalta. Kumpulassa ja Munkkiniemessä näytteet otettiin yhden kasvihuoneen alueelta ja Vartioharjussa kolmen eri kasvihuoneen alueelta. Tällä pyrittiin varmistamaan kaikkien alueella selvästi havaittavissa olevien kasvihuoneiden sijaintipaikkojen tutkimuksi tuleminen. Näytteet otettiin kaikilla alueilla neljästä pisteestä kahdesta maakerroksesta. Kartat näytepisteiden sijainnista on esitetty karttaliitteissä 1-3.

Tavoitteena oli saada näyte sekä muokatusta maan pintakerroksesta että pohjamaasta. Näytteenottosyvyydet olivat 0-20 cm ja 40-60 cm paitsi Munkkiniemessä,

jossa pohjamaa oli 25 cm:n syvyydessä. Siellä pohjamaanäyte otettiin 25-45 cm syvyydestä. Oulunkylän taustanäytteet otettiin kuten varsinaiset näytteet, mutta pisteiden näytteet yhdistettiin yhdeksi kokoomanäytteeksi analyysikustannusten vähentämiseksi. Tausta-alueen näytepisteet on esitetty karttaliitteessä 4. Kokoomanäytteen katsottiin antavan riittävällä luotettavuudella tarvittavan informaation Helsingin viljelemättömän maaperän torjunta-aineiden pitoisuuksista ja pitoisuuseroista tutkituissa maakerroksissa.

Kaikilla puutarha-alueilla näytepisteissä oli runsaasti lasia. Kumpulassa oli lisäksi paljon muutakin jätettä: metallia, luita, rakennusjätettä, posliinia ja muovia. Näytepisteistä löytyi kokonaisia lasipulloja, jotka ovat ilmeisesti peräisin Kumpulan kartanon päärakennuksessa toimineen sairaalan ajoilta. Maaperäeliöitä oli silmin havaittavissa niukasti.

Näytteenotto noudatti Helsingin ympäristökeskuksen maanäytteenottotapaa. Näytekuopat kaivettiin metallilapiolla, minkä jälkeen lapionkoskema maapinta kuopan seinämästä kuorittiin pois. Näytteet torjunta-aineanalyysijä ja maan ominaisuuksien selvittämistä varten otettiin metalliottimella ja metallinäytteet muovioittimella. Pohjamaanäyte otettiin ennen pintamaanäytettä, jotta pintamaata ei olisi varissut kuoppaan ja sekoittunut pohjamaahan. Näytteen määrä oli noin 1 kg maata näytepistettä kohden. Näytteet homogenisoitiin ennen pussittamista.

6.3 Laboratorioanalyysit

Maanäytteistä määritettiin orgaanisten torjunta-aineiden ja alkuaineiden pitoisuuksia sekä maan kivennäisaineksen lajitekoostumus, pH, raudan (Fe) alumiinin (Al) ja mangaanin (Mn) oksidien pitoisuus, efektiivinen kationinvaihtokapasiteetti (KVK_{ef}) ja orgaanisen hiilen ja typen määrä. Analyyseistä tehtiin osa Helsingin ympäristökeskuksen laboratoriossa ja osa Helsingin yliopiston soveltavan kemian- ja mikrobiologian laitoksella.

Maan ominaisuudet

Maan ominaisuusmääritykset tehtiin Helsingin yliopistossa. Kivennäisaineksen lajitekoostumus määritettiin pipettimenetelmällä (Elonen 1971), jossa määrittäminen perustuu maahiukkasten sedimentaatioaikoihin vedessä. Ennen varsinaista sedimentaatiokoetta näytteet esikäsiteltiin 30 % H_2O_2 :lla ja 2 M HCl:lla orgaanisen aineksen tuhoamiseksi ja kivennäisaineksen erottamiseksi maanäytteestä. Analyysi tehtiin kahdesta näytteestä kultakin kaupapuutarha-alueelta. Näytteiden maalaji on ilmoitettu maataloudessa käytettävän Atterbergin luokituksen mukaan (Hartikainen 1992a, White 1997, s. 12), joka on esitetty taulukossa 9. Luokitus on tehty maalajikolmion avulla. Orgaanisen aineksen määrä on otettu huomioon nimeämällä näytteet vähämultaiseksi, vm (orgaanista ainesta alle 3 %), multavaksi, m (3-6 %), runsasmultaiseksi, rm (6-12 %) ja erittäin runsasmultaiseksi, erm (12-20 %) (ks. Hartikainen 1992a). Näytteet, joissa on orgaanista ainesta 20-40 % on nimetty multamaaksi (Mm).

Taulukko 9. Maatalouden maalajiluokituksen lajitekoot

Rakeen läpimitta	Lajite
mm	
<0,002	saves (S)
0,002-0,006	hieno hiesu (HHs)
0,006-0,02	karkea hiesu (KHs)
0,02-0,06	hieno hieta (HHt)
0,06-0,2	karkea hieta (KHt)
0,2-2	karkea hiekka (KHk)
2-6	hieno sora (HSr)
6-20	karkea sora (KSr)
20-60	pienet kivet

Maan pH (0,01 M CaCl_2) mitattiin Mettler DL 25 -titraattorilla. Oksidimääritystä varten maanäytteet uutettiin uuttosuhteella 1:20 0,029 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ja 0,021 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sisältävällä uuttoluoksella, jonka pH oli säädetty 3,3:een (Niskanen 1989a, 1989b). Näytteitä ravisteltiin ennen uuttoa kaksi tuntia ravistelijassa (250 rpm). Näytteet suodatettiin Schleicher & Schull sininauha-suodatinpaperilla. Uutteista mitattiin Fe:n, Al:n ja Mn:n pitoisuudet atomiadsorptiospektrofotometrisesti (AAS) Varian SpectrAA 200 -laitteella. Mittausepävarmuudet ovat Fe:lle $\pm 5\%$ mittausalueella 0-10,0 mg l^{-1} , Al:lle $\pm 7\%$ mittausalueella 0-10,0 mg l^{-1} ja Mn:lle $\pm 5\%$ mittausalueella 0-5,0 mg l^{-1} . Määritysrajat ovat Fe:lle ja Al:lle 0,25 mg l^{-1} ja Mn:lle 0,10 mg l^{-1} .

Efektiivisen kationinvaihtokapasiteetin (KVK_{ef}) määritystä varten näytteet uutettiin uuttosuhteella 1:5 ensin neljästi 1M NH_4Cl :lla, minkä jälkeen kationinvaihtopaikoille kiinnittymätön NH_4^+ pestiin pois 92 % teknisellä Etax-etanolilla. Pesu suoritettiin neljästi. Pesun jälkeen KVK-paikoille kiinnittyneet NH_4^+ -ionit vaihdettiin liuosfaasiin 1M KCl-liuoksella. Maata uutettiin KCl:lla neljästi ja uute kerättiin talteen mittausta varten. Näytteet suodatettiin Schleicher & Schull sininauha-suodatinpaperilla. Ennen ensimmäistä NH_4Cl - ja KCl-uuttoa näytteitä ravisteltiin tunti ravistelijassa (250 rpm) ja 2., 3. ja 4. uuton jälkeen noin minuutti käsin. Etanolipesujen välillä näytteitä ravisteltiin noin minuutti käsin. Ammoniumtyypen pitoisuus mitattiin uutteista spektrometrisesti Foss Tecator FIA-analysaattorilla, jonka mittausepävarmuus on $\pm 10\%$.

Orgaaninen hiili ja typpi määritettiin kuivapolttomenetelmällä LECO CNS-1000 -analysaattorilla. Orgaanisen hiilen määrästä laskettiin maan orgaanisen aineksen pitoisuus käyttämällä kerrointa 1,9. Orgaanisen hiilen ja typen määrien perusteella laskettiin maan C/N-suhde, jonka katsotaan kuvaavan orgaanisen aineksen mineraloituvuutta (Hartikainen 1992a). Mitä pienempi C/N-suhde on, sitä helpommin mineraloituvaa aines on. Biologisesti aktiivisissa maissa suhde on noin välillä 10-12. On huomattava, että määrittäksessä mukaan on tullut myös epäorgaanista typpeä, joten saatu tulos on hieman pienempi kuin tilanne todellisuudessa.

Alkuaineanalyysit

Alkuaineanalyysit tehtiin Helsingin kaupungin ympäristölaboratoriossa. Niiden avulla selvitettiin, onko kauppapuutarha-alueiden maaperään joutunut torjunta-aineiden mukana tai jätteessä raskasmetalleja ja arseenia. Arseeni (As), kadmium (Cd), kupari (Cu), lyijy (Pb) ja sinkki (Zn) uutettiin maanäytteistä väkevän typpihapon ja vetyperoksidin kanssa mikroaaltopoltouunissa ja suodatettiin Whatmanin Ashless 40 suodatinpaperilla, minkä jälkeen ainepitoisuudet mitattiin HP 4500 ICP-MS laitteistolla (yleisiä periaatteita ja ohjeita EPA 3051/1994). Mittausepävarmuudet on ilmoitettu taulukossa 10.

Taulukko 10. ICP-MS –menetelmän mittausepävarmuudet tutkituille alkuaineille

Alkuaine	Mittaus- alue	Määrittys- raja	Mittaus- epävarmuus
	mg/kg	mg/kg	%
As	0-1900	1	± 20
Cd	0-1700	0,1	± 20
Cu	0-1900	0,5	± 25
Pb	0-1900	0,5	± 20
Zn	0-1900	1	± 25

Elohopea (Hg) määritettiin erikseen atomiabsorptiospektrofotometrisesti (AAS) AMA-254 analysaattorilla. Menetelmässä näyte punnitaan nikkeliruuheen, joka siirretään katalyytiputkeen (lämpötila n. 550 °C). Hapettimena ja kantajakaasuna toimiva happi kuljettaa vapautuvat elohopeahöyryt amalgamaattoriin, jossa elohopea sitoutuu kultapintaan. Amalgamaattoria kuumennetaan, jolloin elohopea vapautuu ja siirtyy kaasukyvettiin, missä määrittäminen tapahtuu atomiabsorptio-periaatteella. Mittausepävarmuus on ± 25 % ja alueella $< 2,5 \mu\text{g l}^{-1} \pm 0,25 \mu\text{g l}^{-1}$.

Torjunta-aineanalyysit

Torjunta-ainepitoisuudet määritettiin Helsingin ympäristökeskuksen laboratoriossa kaasukromatografisesti monijäämämenetelmällä. Menetelmässä analysoidut yhdisteet olivat suurimmaksi osaksi varauksettomia esimerkiksi DDT, endriini ja lindaani. Joukossa oli kuitenkin myös emäksisiä varauksellisia esiintyviä yhdisteitä kuten atrasiini ja simatsiini. Kationisia ja anionisia yhdisteitä ei menetelmällä analysoitu lainkaan. Tutkitut yhdisteet on esitetty taulukossa 11.

Menetelmä perustuu Association of Official Analytical Chemists (AOAC) Official Methods of Analysis teoksen julkaisuun (AOAC 1990). Torjunta-aineet uutettiin maanäytteistä ensin asetoniin ja edelleen dikloorimetaanipetroolieetteriseokseen, josta torjunta-aineet määritettiin kaasukromatografilla.

Mittauksessa käytettiin sekä ulkoisia että sisäisiä standardeja. Mittauksessa käytettiin kahta Nordion Micromat kaasukromatografiaa, joissa toisessa oli EC- ja toisessa PN-detektori sekä molemmissa kaksi poolisuudeltaan erilaista kapillaarikolonnia (DB-1701 ja DB-5 J&W Scientific). Tarvittaessa näytteet analysoitiin vielä Hewlett Packard 5890 Series II-kaasukromatografilla, jossa on massadetektori. Massavaraussuhteen avulla kvantifioitiin DDT:n hajoamistuotteet DDE ja DDD (dikloori-difenyylidikloorietaani). Monijäämämenetelmän mittauserävarmuus vaihtelee torjunta-aineen mukaan. Keskimääräinen epävarmuus on 30 %.

Taulukko 11. Monijäämämenetelmällä analysoidut orgaaniset torjunta-aineet

Yhdisteet

aklonifeeni	etridiatsoli	klorpyrifossi-	pirimikarbi
aldrini	etrimfossi	metyyli	profaami
alfametriini	fenarimoli	klotsolinaatti	profenofossi
asefaatti	fenitrotioni	kvintotseeni	prokloratsi
atrasiini	fenmedifaami	λ -syhalotriini	prometryyni
atsinfossi-metyyli	fentioni	lenasiili	propaklori
bromofossi-etyyli	fentoaatti	lindaani	prosymidoni
bromopropylaatti	fenvaleraatti	linuroni	protiofossi
bupirimaatti	fluatsifoppi-p-	malationi	pyratsofossi
DDD	butyyli	mekarbaami	pyretriini
DDE	fluatsinami	metakksyyli	simatsiini
DDT	fludioksoniili	metamidofossi	sulfoteppi
deltametriini	fosaloni	metamitroni	sypermetriini
diatsinoni	fosmetti	metatsaklori	syprodiiniili
dieltriini	HCB ¹	metidationi	terbutryyni
difenyylimiini	heptakloori	metiokarbi	terbutylatsiini
diklobeniili	heptenofossi	metoksyklori	tetradifoni
diklofluaniidi	imatsaliili	metributsiini	thiabendatsoli
dikloraani	iprodioni	mevinfossi	toksafeeni
diklorvossi	kaptaani	monokrotofossi	tolklrofossi-metyyli
dikofoli	karbaryyli	oksamyli	tolyylifluaniidi
dimettoaatti	kinometionaatti	parationi	triadimefoni
ditalimfossi	klordaani	parationi-metyyli	triatsofossi
endosulfaani	klorfenvi nfossi	penkonatsoli	trifluraliini
endiini	klorobentsilaatti	pentakloorifenoli	triklorfoni
esfenvaleraatti	klorotaloniili	permetriini	vinklotsoliini
etioni	klorprofaami	pirimifossi-	
etoprofossi	klorpyrifossi	metyyli	

1) heksaklooribentseeni

6.3.1 Luotettavuustarkastelu

Näytteenotossa maanäytteiden edustavuus varmistettiin tekemällä jokaisen tutkitun kauppapuutarha-alueen kasvihuoneen alueelle neljä näytepistettä. Jokaiseen pisteeseen kaivettiin kuoppa, josta paljastuneesta profiilista otettiin näyte. Maata otettiin ylimäärin homogenoitavaksi ennen pussitusta. Metallinäytteet otettiin muoviottimella. Muoviottimen käytöllä pyrittiin ehkäisemään metallikontaminaatio.

Maan ominaisuuksia selvittäviä analyyskejä varten näytteistä tehtiin kaksi rinnakkaismäärittystä ja muita analyyskejä varten kolme rinnakkaismäärittystä. Lisäksi käytettiin niin sanottuja sokeita kokeita kontrolloimaan käsittelyjen näytteisiin mahdollisesti aiheuttamaa kontaminaatiota. Sokeana kokeena toimi näyte ilman maata. Se käsiteltiin samoin kuin muut näytteet.

Torjunta-aine- ja ICP-MS, Hg-, oksidi- ja $\text{KVK}_{\text{ef}}(\text{NH}_4^+)$ -näytteet mitattiin kolmena toistomittauksena. Torjunta-ainemenetelmän kaupallisista standardeista valmistettiin kantaliuokset, joiden laatu varmistettiin ajamalla uusista ja vanhoista liuoksista tehtyjä seoksia rinnakkain. Kaasukromatografian kuntoa tarkkailtiin ajamalla standardiliuoksia näytteiden joukossa ja menetelmän toimivuutta seurattiin analysoimalla näytteitä, joihin oli lisätty tunnettu määrä tutkittavia yhdisteitä. Standardien oikeellisuus varmistettiin ajamalla uusia ja vanhoja standardiseoksia rinnakkain. ICP-MS -analyysissä tehtiin kolme toistomittausta, sokea koe ja referenssinäyte. Elohopea-analysaattorilla tehtiin jokaisesta rinnakkaisnäytteestä vähintään kaksi toistomittausta ja ajettiin jokaisen näytesarjan yhteydessä referenssinäyte. AAS:lla mitattiin jokaisesta rinnakkaisnäytteestä vähintään kaksi toistomittausta. Jokaisen näytesarjan yhteydessä määritettiin kaksi tunnettua kontrolliliuosta. NH_4^+ -analysaattorilla ajettiin näytesarjan yhteydessä kontrollinäytteitä ja näytteistä tehtiin toistomittauksia.

6.4 Tilastolliset testit

Tilastolliset analyysit suoritettiin kaksisuuntaisella varianssianalyysillä merkitsevyystasolla $\alpha = 0,05$ satunnaisten lohkojen kokeena. Keskiarvojen välisten erojen paikallistamiseksi suoritettiin pareittaiset vertailut Tukeyn testillä.

6.5 Maanäytteiden kuormittuneisuuden arviointi

Maanäytteiden kuormittuneisuutta arvioitiin tässä työssä SAMASE-arvojen perusteella, jotka ovat ympäristöhallinnon saastuneiden maa-alueiden selvitys ja kunnostusprojektin eli SAMASE-projektin yhteydessä määritetyt ohje- ja raja-

arvot saastuneelle maalle (Ympäristöministeriö 1994). Niiden mukaan määritellään maan pitoisuustavoitteet ja puhdistustarve. Osalle tässä työssä tutkituista aineista on asetettu SAMASE -raja - ja ohjearvot, jotka on esitetty taulukossa 12. Ohjearvo on raja-arvoa pienempi ja osoittaa sellaista haitta-aineen pitoisuutta, jota pidetään ihmiselle ja ympäristölle vaarattomana. Alueen maankäytölle ja maamassojen siirrolle ei tällöin aseteta rajoituksia. Jos pitoisuus on ohje- ja raja-arvojen välissä, maaperä yleensä kunnostetaan asuinalueilla. Raja-arvopitoisuuden ylittyessä on maaperän yleensä kunnostettava myös teollisuusalueilla ja vastavilla.

Taulukko 12. Tutkittujen alkuaineiden ja torjunta-aineiden SAMASE-arvoja

Aine	Ohje-arvo	Raja-arvo			
	mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg
aldriini	0,004	0,4	fenitrotioni	0,005	0,5
arseeni	10	50	heptakloori	0,004	0,4
atratsiini	0,05	5	kadmium	0,5	10
atsinfossi-metyyli	0,2	35	karbaryyli	0,05	5
DDD	0,04	4	klorpyrifossi	0,002	0,2
DDE	0,04	4	kupari	100	400
DDT	0,04	4	lindaani	0,005	2
diatsinoni	0,02	0,4	lyijy	60	300
dieldriini	0,05	4	malationi	0,04	4
diklorfossi	0,07	7	mevinfossi	0,15	15
elohopea	0,2	5	sinkki	150	700
endosulfaani	0,01	1	triklorfoni	0,07	7
endriini	0,04	4			

7 Tulokset

7.1 Tausta-alue

Tausta-alueen maanäytteiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 13. Pintamaanäyte edusti metsän humuskerrosta ja suuren orgaanisen aineksen pitoisuuden vuoksi siitä ei tehty lainkaan kivennäisaineksen lajiteanalyysiä. Pohjamaanäyte oli multavaa karkeaa hietaa, jossa oli savesta yli 15 % ja pH selvästi korkeampi kuin pintamaassa. Alueen näytteiden pH oli molemmissa kerroksissa hyvin matala, kuten metsämaassa usein. Pintamaanäytteessä Fe- ja Al-oksidiin pitoisuudet olivat matalammat kuin pohjamaanäytteessä. Mn-oksidiin pitoisuus sen sijaan oli korkeampi pinnassa. Efektiivinen kationinvaihtokapasiteetti oli odotetusti suurempi pinta- kuin pohjamaanäytteessä. C/N- suhteet olivat eri kerroksista otetuissa näytteissä lähellä toisiaan.

Taulukko 13. Tausta-alueen maaperän ominaisuudet

Ominaisuus	Pintamaa	Pohjamaa
maalaji	-	mKHt
saves %	-	15,9
org.aines %	48,4	5,5
pH (CaCl ₂)	2,9	3,9
KVKef cmol(+) /kg	17,8	3,6
Fe-oksidi (mg/kg)	2190	4557
Al-oksidi (mg/kg)	2144	5519
Mn-oksidi (mg/kg)	64	11
C/N-suhde	21	28

Orgaanisia torjunta-aineita ei löytynyt tausta-alueen näytteistä lainkaan. Pintamaanäytteestä löytyi ohjearvot ylittävät pitoisuudet elohopeaa ja lyijyä, mikä on tyypillistä Helsingin alueella (Salla 1999). Tausta-alueen analyysitulokset on esitetty taulukossa 14. Muiden tutkittujen alkuaineiden pitoisuudet eivät ylittäneet ohjearvoja. Ainepitoisuudet olivat suuremmat pinta- kuin pohjamaassa. Elohopeaa ja kadmiumia ei todettu pohjamaassa lainkaan ja arsenia, kuparia, lyijyä ja sinkkiä vain hyvin pieniä pitoisuuksia. Lyijyn ja elohopean ohjearvoa korkeampaa pitoisuutta lukuun ottamatta tausta aluetta voidaan pitää luonnontilaisena. Se kuvastaa kaupunkialueella esiintyvää aineiden taustapitoisuustasoa.

Taulukko 14. Tausta-alueen kokoomanäytteen analyysitulokset

Analyysi	Pintamaa Pohjamaa	
	mg/kg	mg/kg
As	3,6	2,3
Hg	0,3	0
Cd	0,1	0
Cu	15,8	6,5
Pb	166,3	9,7
Zn	52,1	31,3

Ohjearvon ylittävät pitoisuudet on kursivoitu.

7.2 Kumpulan kauppapuutarha

Kumpulan kauppapuutarha-alueen maanäytteiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 15. Kumpulan näytepisteen 1 maalaji oli molemmista kerroksista otetuissa näytteissä karkeaa hietaa. Pintamaanäytteen 3 maalaji oli hiuesavea ja pohjamaanäytteen maalaji hiuetta. Savesta oli tutkituissa näytteissä enemmän pinta- kuin pohjamaassa. Maan pH:ssa ei ollut eroa kerrosten välillä. KVK_{ef} oli selvästi suurempi pintamaanäytteissä, joissa saveksen ja orgaanisen aineksen korkea pitoisuus lisäsi kationinvaihtopaikkojen määrää. Fe- ja Mn-oksidiin pitoisuus oli poikkeuksetta suurempi pinta- kuin pohjamaanäytteissä ja Al-oksidiin näytepisteen 2 poikkeusta lukuun ottamatta suurempi pohjamaassa. C/N- suhde oli pienempi eli orgaanisen aineksen mineraloituvuus suurempi pintamaanäytteissä.

Taulukko 15. Kumpulan puutarhan maaperän ominaisuudet

Ominaisuus		Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
maalaji	pintamaa	rmKHt	-	ermHeS	-
	pohjamaa	mKHt	-	vmHe	-
saves %	pintamaa	25,9	-	33	-
	pohjamaa	17,9	-	15,5	-
orgaaninen aines %	pintamaa	11,7	18,6	16,6	18,1
	pohjamaa	3,6	6,7	2,5	1,7
pH (CaCl ₂)	pintamaa	5,8	5,6	5,9	5,7
	pohjamaa	6,0	5,9	5,8	5,7
KVK _{ef} cmol(+)/kg	pintamaa	16,3	22,7	20,6	20,6
	pohjamaa	6,0	10,0	5,5	3,7
Fe-oksidi (mg/kg)	pintamaa	3320	5663	4960	4960
	pohjamaa	2190	2547	1923	1403
Al-oksidi (mg/kg)	pintamaa	1344	1711	1611	1514
	pohjamaa	1614	1275	2840	1982
Mn-oksidi (mg/kg)	pintamaa	195	338	353	369
	pohjamaa	77	139	45	29
C/N-suhde	pintamaa	13	13	14	14
	pohjamaa	18	13	18	31

Kumpulan kauppapuutarha-alueen näytteistä löytyi tutkituista orgaanisista torjunta-aineista vain DDT:tä ja sen hajoamistuotteita DDE:tä ja DDD:tä. Analyysitulokset on esitetty taulukossa 16. DDT:n, DDE:n ja DDD:n pitoisuudet ylittivät kaikkien näytepisteiden pintamaanäytteissä ohjearvon 0,04 mg/kg. DDT:n ohjearvo ylittyi myös pohjamaanäytteissä 1 ja 2. Orgaanisten torjunta-aineiden pitoisuudet olivat kuitenkin odotetusti suuremmat pinta- kuin pohjamaassa. Pohjamaanäytteissä 3 ja 4 ei orgaanisia torjunta-aineita esiintynyt lainkaan.

Näytteistä löytyi ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia kaikkia tutkittuja alkuaineita. Elohopean, kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuudet ylittivät osassa näytteistä myös raja-arvot. Pintamaanäytteessä 1 ylittivät arseenin, elohopean, kadmiumin, lyijyn, sinkin ja pohjamaanäytteessä elohopean ja lyijyn ohjearvot. Pintamaanäytteessä 2 ylittivät elohopean, lyijyn ja sinkin raja-arvot ja arseenin, kadmiumin ja kuparin ohjearvot. Pohjamaanäytteessä 2 ylittivät elohopean, lyijyn ja sinkin ohjearvot. Näytepisteet 3 ja 4 olivat hyvin samankaltaisia. Niissä pintamaanäytteessä ylittivät kuparin, lyijyn ja sinkin raja-arvot ja arseenin, elohopean, kadmiumin ohjearvot. Pohjamaanäytteissä 3 ja 4 ei esiintynyt lainkaan ohjearvon ylittäviä alkuaineiden pitoisuuksia.

Eri aineiden esiintymistä vertailtaessa suurimmat pitoisuudet esiintyivät näytepisteissä 1, 2 ja 4. Arseenin, kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuudet olivat suurimmat pintamaanäytteessä 4. Elohopean ja kadmiumin pitoisuudet olivat suurimmat pintamaanäytteessä 2 ja DDT:n, DDE:n ja DDD:n pintamaanäytteessä 1. Näytteiden väliset pitoisuuserot eivät kuitenkaan ole tilastollisesti merkitseviä.

Taulukko 16. Kumpulan puutarhan analyysitulokset

Analyysi		Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
TORJUNTA-AINEET (mg/kg)					
DDT	pintamaa	0,43	0,34	0,25	0,17
	pohjamaa	0,13	0,08	0	0
DDE	pintamaa	0,12	0,07	0,05	0,04
	pohjamaa	0,03	0,01	0	0
DDD	pintamaa	0,08	0,06	0,07	0,06
	pohjamaa	0,02	0,02	0	0
ALKUAIINEET (mg/kg)					
As	pintamaa	11,6	18,1	19,8	22,4
	pohjamaa	3,8	4,1	4,1	2,4
Hg	pintamaa	0,8	5,7	4,8	3,7
	pohjamaa	0,2	0,5	0,1	0,1
Cd	pintamaa	0,7	2,6	2,1	2,4
	pohjamaa	0,2	0,2	0,0	0,0
Cu	pintamaa	74,6	359,3	403,8	442,8
	pohjamaa	18,5	64,0	20,4	10,7
Pb	pintamaa	295,3	485,9	488,9	581,0
	pohjamaa	91,1	70,5	24,2	12,1
Zn	pintamaa	531,6	1298,7	1452,0	1939,7
	pohjamaa	136,3	276,7	70,6	61,1

Raja-arvon ylittävät pitoisuudet on tummennettu ja ohjearvon ylittävät kursivoitu.

7.3 Munkkiniemen kauppapuutarha

Munkkiniemen kauppapuutarha-alueen maanäytteiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 17. Näytepisteen 1 pintamaanäyte oli hiuesavea ja pohjamaanäyte hiesua. Näytepisteen 3 pintamaanäyte oli hiuesavea ja pohjamaanäyte hienoa hietaa. Savesta oli runsaasti pintamaanäytteissä 1 ja 3 ja pohjamaanäytteessä 1. Maan pH oli melko matala eikä siinä ollut selvää eroa tutkittujen maakerrosten välillä. KVK_{ef} oli suurempi pintamaanäytteissä, mikä oli oletettavaa saveksen ja orgaanisen aineksen suuren pitoisuuden vuoksi. Näytepisteissä 1 ja 2 Fe-oksidiin pitoisuus oli suurempi pintamaassa ja näytepisteissä 3 ja 4 pohjamaassa. Myös Al-oksidiin pitoisuus vaihteli ollen maakerroksista suurempi pintamaanäytteissä 1 ja 3 ja pohjamaanäytteissä 2 ja 4. Mn-oksidiin pitoisuus oli suurempi pintamaassa. C/N-suhde oli näytepisteen 1 pohjamaata lukuun ottamatta samaa suuruusluokkaa kaikissa näytteissä.

Taulukko 17. Munkkiniemen puutarhan maaperän ominaisuudet

Ominaisuus		Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
maalaji	pintamaa	rmHeS	-	ermHeS	-
	pohjamaa	vmHs	-	mHHt	-
saves %	pintamaa	39,0	-	31,3	-
	pohjamaa	29,9	-	10,8	-
orgaaninen aines %	pintamaa	11,6	12,0	12,3	11,3
	pohjamaa	0,8	1,1	3,4	4,2
pH (CaCl ₂)	pintamaa	5,3	5,6	5,5	4,9
	pohjamaa	5,3	5,4	5,5	5,1
KVK _{ef} cmol(+)/kg	pintamaa	20,3	20,5	18,1	19,9
	pohjamaa	9,2	15,1	9,6	12,0
Fe-oksidi (mg/kg)	pintamaa	4890	5093	3750	5140
	pohjamaa	3327	4780	4480	5550
Al-oksidi (mg/kg)	pintamaa	1672	1791	1596	1867
	pohjamaa	1307	2527	1489	3920
Mn-oksidi (mg/kg)	pintamaa	119	132	135	120
	pohjamaa	26	25	85	56
C/N-suhde	pintamaa	16	17	17	15
	pohjamaa	32	17	16	12

Munkkiniemen puutarha-alueen pintamaanäytteistä löytyi ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia DDT:tä ja sen hajoamistuotteita sekä HCB:tä ja kvintotseeniä. Jälkimmäisille ei ole asetettu SAMASE-arvoja. Pohjamaasta löytyi näytepisteestä 3 pieniä pitoisuuksia DDT:tä, DDE:tä ja DDD:tä. Analyysitulokset on esitetty taulukossa 18. Näytepisteen 1 pintamaassa ylittyivät DDT:n ja DDE:n ohjearvot ja pintamaanäytteissä 3 ja 4 DDT:n ohjearvo. HCB:tä oli kaikissa pintamaanäytteissä ja kvintotseeniä pintamaanäytteissä 1 ja 3. Torjunta-aineiden pitoisuudet olivat kaikkiaan suuremmat pinta- kuin pohjamaanäytteissä.

Näytteissä esiintyi ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia elohopeaa, kadmiumia ja sinkkiä. Raja-arvon ylittäviä alkuaineiden pitoisuuksia ei sen sijaan havaittu. Sinkin pitoisuus oli muista alkuaineista poiketen näytepisteessä 3 suurempi pohja- kuin pintamaanäytteessä. Tätä poikkeusta lukuun ottamatta alkuainepitoisuudet olivat suuremmat pinta- kuin pohjamaanäytteissä. Pintamaanäytteessä 1 ylittyivät elohopean ja sinkin ohjearvot. Pohjamaanäytteissä 1, 2 ja 4 ei todettu lainkaan ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia. Pintamaanäytteissä 2 ja 4 ylittyi vain elohopean ohjearvo, mutta pintamaanäytteessä 3 ylittyivät elohopean, kadmiumin ja sinkin ja pohjamaanäytteessä sinkin ohjearvot.

Eri aineiden esiintymistä vertailtaessa suurimmat pitoisuudet esiintyivät näytepisteissä 1 ja 3. Elohopean, DDT:n ja DDE:n pitoisuudet olivat suurimmat pintamaanäytteessä 1. Kadmiumin ohjearvopitoisuus ylittyi ainoastaan näytteessä 3, jossa oli myös suurin sinkin pitoisuus. Suurin HCB:n pitoisuus oli näytteessä 1. Kvintotseeniä havaittiin pieni pitoisuus pintamaanäytteissä 1 ja 3. Näytteiden väliset pitoisuuserot eivät kuitenkaan ole tilastollisesti merkitseviä.

Taulukko 18. Munkkiniemen puutarhan analyysitulokset

Analyysi		Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
TORJUNTA-AINEET (mg/kg)					
DDT	pintamaa	0,15	0,03	0,09	0,05
	pohjamaa	0	0	0,02	0
DDE	pintamaa	0,06	0,02	0,03	0,03
	pohjamaa	0	0	0,01	0
DDD	pintamaa	0,03	0,01	0,01	0,03
	pohjamaa	0	0	0,01	0
HCB	pintamaa	0,08	0,01	0,04	0,01
	pohjamaa	0	0	0	0
Kvintotseeni	pintamaa	0,02	0	0,01	0
	pohjamaa	0	0	0	0
ALKUAINEET (mg/kg)					
As	pintamaa	6,6	6,9	9,8	8,8
	pohjamaa	2,4	3,6	4,6	4,1
Hg	pintamaa	0,6	0,3	0,5	0,5
	pohjamaa	0	0	0,1	0
Cd	pintamaa	0,3	0,3	0,5	0,2
	pohjamaa	0,0	0,1	0,2	0,1
Cu	pintamaa	53,3	45,1	47,9	45,5
	pohjamaa	21,2	24,0	18,8	33,8
Pb	pintamaa	40,0	29,8	39,7	40,7
	pohjamaa	8,2	10,6	19,8	13,3
Zn	pintamaa	176,7	135,2	229,5	145,0
	pohjamaa	66,0	77,0	268,7	76,7

Raja-arvon ylittävät pitoisuudet on tummennettu ja ohjearvon ylittävät kursivoitu.

7.4 Vartioharjun kauppapuutarha

Vartioharjun kauppapuutarha-alueen maanäytteiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 19. Näytepisteiden 1 ja 3 maalaji oli molemmissa tutkituissa näytekeroissa karkeaa hietaa, jossa saveksen pitoisuus oli suurempi pinta- kuin pohjamaanäytteessä. Maan pH oli matala, eikä siinä ollut eroa näytekerojen välillä. KVK_{ef} oli suurempi pintamaanäytteissä, mikä oli oletettavaa saveksen ja orgaanisen aineksen suuren pitoisuuden vuoksi. Fe-, Al- ja Mn-oksidiin pitoisuus oli kaikissa näytepisteissä suurempi pinta- kuin pohjamaassa. C/N-suhde oli pienempi pintamaanäytteissä.

Taulukko 19. Vartioharjun puutarhan maaperän ominaisuudet

Ominaisuus		Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
maalaji	pintamaa	rmKHt	-	rmKHt	-
	pohjamaa	vmKHt	-	vmKHt	-
saves %	pintamaa	23,2	-	24,2	-
	pohjamaa	7,4	-	5,1	-
orgaaninen aines %	pintamaa	9,2	10,0	9,4	8,5
	pohjamaa	1,8	3,1	2,4	1,6
pH (CaCl ₂)	pintamaa	4,6	4,6	4,8	4,5
	pohjamaa	5,0	4,9	4,6	4,7
KVK _{ef} cmol(+)/kg	pintamaa	11,3	12,8	11,7	10,7
	pohjamaa	1,5	2,5	1,1	2,5
Fe-oksidi (mg/kg)	pintamaa	2760	2720	3007	3200
	pohjamaa	2150	1253	1137	2520
Al-oksidi (mg/kg)	pintamaa	1796	1897	1884	2011
	pohjamaa	1437	1741	1477	3850
Mn-oksidi (mg/kg)	pintamaa	101	101	125	165
	pohjamaa	32	21	9	11
C/N-suhde	pintamaa	13	14	13	14
	pohjamaa	19	16	21	24

Vartioharjun puutarha-alueen näytteistä löytyi DDT:tä ja sen hajoamistuotteita sekä yhdestä näytteestä HCB:tä. Analyysitulokset on esitetty taulukossa 20. Pintamaanäytteessä 2 ja 4 oli ohjearvon ylittävät pitoisuudet DDT:tä ja DDD:tä ja pintamaanäytteessä 3 lisäksi DDE:tä. HCB:tä oli pieni pitoisuus näytepisteessä 2 pintamaanäytteessä. Muista näytepisteistä poiketen pisteessä 1 ei havaittu lainkaan orgaanisia torjunta-aineita. Myöskään alueen pohjamaanäytteissä niitä ei esiintynyt lainkaan.

Lyijyn pitoisuus ylitti raja-arvon kahdessa alueen näytepisteessä. Näytteistä löytyi myös ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia elohopeaa, lyijyä ja sinkkiä. Pintamaanäytteessä 1 esiintyi raja-arvon ylittävä pitoisuus lyijyä ja ohjearvon ylittävä pitoisuus elohopeaa. Myös pintamaanäytteessä 2 ylittyivät lyijyn raja-arvo ja elohopean ja sinkin ohjearvot. Pintamaanäytteen 2 lyijyn pitoisuus oli erittäin suuri. Pintamaa-

näytteessä 3 ja 4 ylittyivät elohopean ja lyijyn ohjearvot. Alueen pohjamaanäytteissä ei todettu ohjearvon ylityksiä.

Eri aineiden esiintymistä vertailtaessa suurimmat pitoisuudet esiintyivät näytepisteissä 2 ja 3. Myös näytepisteessä 1 oli runsaasti lyijyä. Elohopean pitoisuus oli suurin pintamaanäytteissä 2 ja 4. Lyijyä ja sinkkiä esiintyi eniten pintamaanäytteessä 2, jossa lyijyn pitoisuus oli kolminkertainen sen raja-arvoon verrattuna. DDT:tä ja sen hajoamistuotteita oli eniten näytteessä 3, jossa DDT:n pitoisuus oli selvästi suurempi kuin muissa näytepisteissä. HCB:tä löytyi pieni pitoisuus pintamaanäytteestä 2. Näytteiden väliset pitoisuuserot eivät kuitenkaan ole tilastollisesti merkitseviä.

Taulukko 20. Vartioharjun puutarhan analyysitulokset

Analyysi		Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3	Näyte 4
TORJUNTA-AINEET (mg/kg)					
DDT	pintamaa	0	0,21	0,66	0,11
	pohjamaa	0	0	0	0
DDE	pintamaa	0	0,03	0,05	0,02
	pohjamaa	0	0	0	0
DDD	pintamaa	0	0,06	0,09	0,04
	pohjamaa	0	0	0	0
HCB	pintamaa	0	0,02	0	0
	pohjamaa	0	0	0	0
ALKUAINEET (mg/kg)					
As	pintamaa	3,2	5,1	3,9	3,4
	pohjamaa	2,2	1,8	2,4	2,1
Hg	pintamaa	0,2	0,3	0,2	0,3
	pohjamaa	0	0	0	0
Cd	pintamaa	0,1	0,1	0,1	0,3
	pohjamaa	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu	pintamaa	16,3	21,1	17,3	19,0
	pohjamaa	4,7	6,9	11,8	4,3
Pb	pintamaa	371,5	946,7	266,7	124,3
	pohjamaa	12,5	23,9	11,3	5,6
Zn	pintamaa	93,4	164,6	94,6	94,7
	pohjamaa	32,9	37,0	35,1	22,9

Raja-arvon ylittävät pitoisuudet on tummennettu ja ohjearvon ylittävät kursivoitu.

7.5 Alueiden vertailu

Kauppapuutarha-alueiden analyysitulosten keskiarvot ja niiden tilastollinen tarkastelu on esitetty taulukossa 21. Arseenin, elohopean, kadmiumin, kuparin ja sinkin pitoisuuksissa oli tilastollisesti merkitsevä ero tutkittujen puutarha-alueiden välillä. Lyijyn, DDT:n, DDE:n ja DDD:n pitoisuuksissa tilastollisesti merkitseviä eroja ei alueiden välillä ollut. HCB:n ja kvintotseenin pitoisuuksien tilastollista testausta ei suoritettu vähäisen havaintoaineiston vuoksi. Pinta- ja pohjamaakerroksesta otettujen näytteiden pitoisuuksien välillä havaittiin tilastollisesti merkit-

sevä ero kaikilla tutkituilla aineilla tarkasteltaessa kaikkien alueiden kaikkia otettuja näytteitä.

Taulukko 21. Puutarha-alueiden analyysitulosten keskiarvot (mg/kg)

Analyysi	Kumpula	Munkki- niemi	Vartio- harju	Tausta
DDT				
pintamaa	0,30 ^a	0,08 ^{ab}	0,33 ^a	0 ^b
pohjamaa	0,11 ^{ab}	0,02 ^{ab}	0 ^b	0 ^b
DDE				
pintamaa	0,07 ^a	0,03 ^{ab}	0,04 ^{ab}	0 ^b
pohjamaa	0,02 ^{ab}	0,01 ^{ab}	0 ^b	0 ^b
DDD				
pintamaa	0,06 ^a	0,02 ^{ab}	0,06 ^a	0 ^b
pohjamaa	0,02 ^{ab}	0,01 ^b	0 ^b	0 ^b
HCB				
pintamaa	0	0,03	0,02	0
pohjamaa	0	0	0	0
KVINTOTSEENI				
pintamaa	0	0,02	0	0
pohjamaa	0	0	0	0
ARSEENI				
pintamaa	18,0 ^a	8,0 ^{ab}	3,9 ^b	3,6 ^b
pohjamaa	3,6 ^b	3,7 ^b	2,1 ^b	2,3 ^b
ELOHOPEA				
pintamaa	3,8 ^a	0,5 ^b	0,2 ^b	0,3 ^b
pohjamaa	0,2 ^b	0,1 ^b	0 ^b	0 ^b
KADMIUM				
pintamaa	2,0 ^a	0,3 ^b	0,2 ^b	0,1 ^b
pohjamaa	0,1 ^b	0,1 ^b	0 ^b	0 ^b
KUPARI				
pintamaa	320,1 ^a	47,9 ^b	18,4 ^b	15,8 ^b
pohjamaa	28,4 ^b	24,4 ^b	6,9 ^b	6,5 ^b
LYIJY				
pintamaa	462,8 ^a	37,5 ^{bc}	427,3 ^{ac}	166,3 ^{abc}
pohjamaa	49,5 ^{bc}	13,0 ^b	13,3 ^b	9,7 ^b
SINKKI				
pintamaa	1305,5 ^a	171,6 ^b	111,8 ^b	52,1 ^b
pohjamaa	136,2 ^b	122,1 ^b	32,0 ^b	31,3 ^b

Tilastollinen testaus tehtiin aineittain varianssianalyysillä satunnaisten lohkojen koetta käyttäen ja pareittaiset vertailut suoritettiin Tukeyn testillä. Kukin torjunta-aine ja alkuaine on testattu erikseen. Samoin yläindekseihin merkityt tulokset eivät poikkea merkitsevästi ($p = 0,05$) toisistaan. Raja-arvon ylittävät pitoisuudet on tummennettu ja ohjearvon ylittävät kursivoitu.

Ainepitoisuuksien *alueellisista keskiarvoista* erottuu lyijyn suuri pitoisuus Kumpulan ja Vartioharjun puutarha-alueilta otetuissa pintamaanäytteissä, joissa pitoisuus ylitti raja-arvon. On huomattava, että myös tausta-alueen näytteessä lyijyn pitoisuus ylitti ohjearvon. Lyijyn ohjearvon ylittävä pitoisuus on yleinen Helsingin alueen pintamaissa (Salla 1999). Lyijyn lisäksi Kumpulan alueen näytteissä ylittyi sinkin raja-arvopitoisuus lähes kaksinkertaisesti. Muita raja-arvon ylittäviä pitoisuuksia ei kauppapuutarha-alueiden keskiarvoja tarkasteltaessa ole havaittavissa.

Ohjearvon ylittäviä ainepitoisuuksia esiintyy *alueiden keskiarvoja* tarkasteltaessa useissa pintamaanäytteissä. Arseenin, kadmiumin ja kuparin ohjearvot ylittyivät vain Kumpulasta otetuissa pintamaanäytteissä. DDE:tä ja DDD:tä oli yli ohjearvon sekä Kumpulan että Vartioharjun pintamaanäytteissä. Munkkiniemen pintamaanäytteissä sinkin pitoisuus ylitti ohjearvon. Kaikkien alueiden pintamaanäytteissä oli elohopeaa yli ohjearvon, myös taustanäytteessä. Elohopean ohjearvon niukasti ylittävät pitoisuudet ovat yleisiä Helsingin pintamaissa (Salla 1999). Kumpulassa elohopean pitoisuus oli ohjearvotasolla myös pohjamaanäytteessä. Myös DDT:tä esiintyi yli ohjearvon kaikissa puutarha-alueilta otetuissa pintamaanäytteissä ja Kumpulassa myös pohjamaanäytteessä.

Keskimäärin suurimmat haitta-ainepitoisuudet todettiin Kumpulan kauppapuutarha-alueen näytteissä. Kuitenkaan HCB:tä ja kvintotseeniä ei Kumpulasta otetuista näytteistä löytynyt lainkaan. Sen sijaan Munkkiniemen ja Vartioharjun pintamaanäytteissä esiintyi HCB:tä ja Munkkiniemessä lisäksi kvintotseeniä.

8 Tulosten tarkastelu

8.1 Säilyneet aineet

Torjunta-aineiden ja alkuaineiden esiintyminen tutkittujen kauppapuutarhojen maaperässä oli hyvin epätasaista. Erot löydettyissä aineissa ja niiden pitoisuuksissa olivat selviä jopa saman alueen eri näytepisteiden välillä. Pohjamaanäytteiden ainepitoisuudet olivat pienemmät kuin pintamaanäytteiden. Vaikka puutarha-alueiden näytteenottopisteiden välillä ei ainepitoisuuksissa ilmennyt tilastollisesti merkitseviä eroja hajonnan vuoksi, oli pitoisuuseroilla eri näytepisteiden välillä käytännön merkitystä. Pitoisuudet vaihtelivat nolasta raja-arvon ylittäviin pitoisuuksiin eli osa näytteistä oli hyvin puhtaita ja osa selvästi likaantuneita ja tontin käytön muuttuessa puhdistusta vaativia. Tämä voi johtua aineiden epätasaisesta käytöstä kasvihuoneessa, eri kasvien osalta erilaisista torjunta-aineiden lisäyskäytännöistä ja myös maan heterogeenisyydestä, joka vaikuttaa aineiden säilymiseen maassa. Oleellista tällaista entistä kauppapuutarha-aluetta tutkittaessa on tehdä näytteenotto tarpeeksi tiheästi. Muuten epätasaisesti alueelle sijoittuneet haitta-aineiden ”hot spotit” voivat jäädä kokonaan huomaamatta ja tontti tulkitaan puhtaaksi.

8.1.1 Orgaaniset torjunta-aineet

Näytteistä löytyneet orgaaniset torjunta-aineet ovat pitkään Suomessa käytettyjä orgaanisia klooriyhdisteitä ja niiden hajoamistuotteita. Aineiden käyttö Suomessa on ajoittunut 1940- ja 1990-lukujen välille, mutta runsainta käyttö on todennäköisesti ollut 1960- ja 1970-luvuilla. DDT on runsaasti käytetty insektisidi ja DDE ja DDD sen hajoamistuotteita eli metaboliitteja. HCB on paitsi fungisidi, myös kvintotseenin hajoamistuote. Kvintotseeni on myös fungisidi. Löydettyjen torjunta-aineiden ominaisuuksia on esitelty taulukossa 22.

Taulukko 22. Alueilta löytyneiden orgaanisten torjunta-aineiden käyttöaika ja kemiallisia ominaisuuksia (Markkula ym. 1990, The Pesticide Manual 1994)

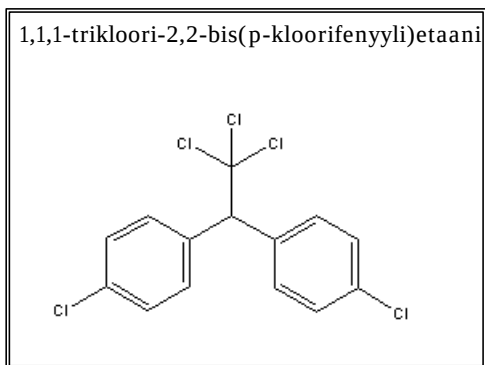
Yhdiste	CAS-nro	Käyttö	Kehitetty vuonna	Käyttöv. Suomessa	Molekyyli-kaava
DDT	50-29-3	insektisidi	1944	1946-1976	$C_{14}H_9Cl_5$
DDE	72-55-9	metaboliitti	-	-	$C_{14}H_8Cl_4$
DDD	72-54-8	metaboliitti	-	-	$C_{14}H_{10}Cl_4$
HCB	118-74-1	fungisidi	1945	1945-1996	C_6Cl_6
Kvintotseeni	82-68-8	fungisidi	1940-l	1950-l -1991	$C_6Cl_5NO_2$

Taulukko 22. jatkuu

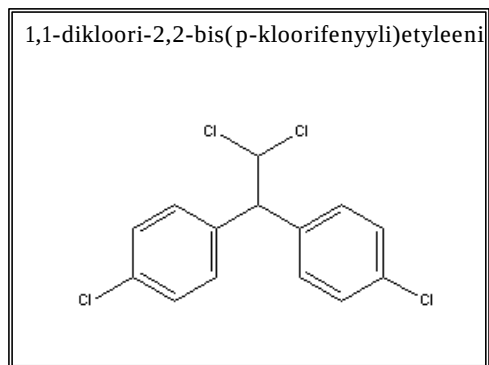
Yhdiste	Molekyyli-Vesi- paino	liukoisuus	log K_{ow}	T_{1/2}	log K_{oc}
DDT	354,5	0,003 mg/l	5,75-6,19	3-10 v	4,95-5,14
DDE	-	0,04 mg/l	4,28-5,69	-	-
DDD	320,1	0,16 mg/l	-	-	-
HCB	284,8	0,005 mg/l	4,13-7,42	n. 2-4 v	-
Kvintotseeni	295,3	0,1 mg/l	5-6	4-10 kk	3,47-3,78

Muita orgaanisia torjunta-aineita kuin organoklooriyhdisteitä ei maanäytteistä löytynyt lainkaan, mikä viittaa muiden yhdisteiden joko hajonneen tai kulkeutuneen – edellyttäen, että muita yhdisteitä on lainkaan käytetty. Tarkkojen puutarha-kohtaisten torjunta-aineiden käyttötietojen puuttuessa asiaan ei saada varmuutta. Kuitenkin jo kirjallisuustietojen perusteella (esimerkiksi Edwards 1966, Helling 1971) voitiin orgaaniset klooriyhdisteet olettaa kaikkein pysyvimmäksi ja siten ympäristössä pisimpään säilyväksi torjunta-aineryhmäksi. Niiden puoliintumisaajat, jotka on esitetty taulukossa 22, vaihtelevat DDT:n vuosikymmenestä kvintotseenin alle vuoteen. DDT:tä ja sen hajoamistuotteita löytyi odotetusti kaikilta tutkituilta puutarha-alueilta, mikä viittaa niiden runsaaseen käyttöön. Alueiden voidaan katsoa kuormittuneen orgaanisilla torjunta-aineilla, tosin lievemmin kuin raskasmetalleilla ja arseenilla, koska orgaaniset aineet ovat jo osittain ehtineet hajota maassa.

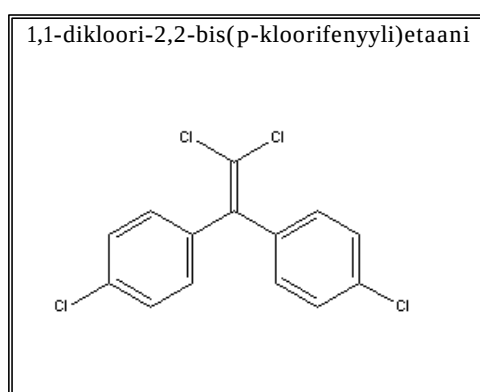
Kauppapuutarha-alueilta löydetty torjunta-aineet DDT ja mahdollisesti myös kvintotseeni olivat hajonneet ainakin osittain. DDT:n hajoamista oli tapahtunut kaikilla tutkituilla alueilla. Kuitenkin DDT:n pitoisuus oli kaikissa näytteissä suurempi kuin DDE:n ja DDD:n eli hajoaminen ei löydettyjen pitoisuuksien perusteella ollut vielä edennyt loppusuoralleen. Myös DDE:n pitoisuus oli näytteissä keskimäärin suurempi kuin DDD:n lukuun ottamatta Vartioharjun aluetta. DDT:n lisäksi sen hajoamistuotteiden esiintymistä näytteissä osattiin odottaa, koska osa DDT:stä muuntuu ajan kuluessa muodostaen alkuperäistä haitallisempaa hajoamistuotetta DDE:tä, joka on hyvin biokertyvää (Cheng 1990). Myös kvintotseenin hajoamista maassa oli mahdollisesti tapahtunut edellyttäen, että HCB:tä ei sellaisenaan ollut käytetty fungisidina vaan kaikki HCB oli syntynyt kvintotseenimolekyylien hajoamisen seurauksena. Tällöin tilanne on erilainen kuin DDT:n kohdalla, koska näytteistä löytyi enemmän HCB:tä kuin kvintotseeniä – hajoaminen oli jo edennyt pitkälle. Vartioharjun alueella vain näytepisteestä 2 pintamaasta löytyi pieni pitoisuus (0,02 mg/kg) HCB:tä eikä lainkaan kvintotseeniä. Munkkiniemen kaikissa näytepisteissä esiintyi HCB:tä pintamaassa (0,01-0,08 mg/kg) ja kvintotseeniä pieni pitoisuus näytepisteiden 1 ja 3 pintamaasta (0,02 ja 0,01 mg/kg). Näytteistä löydettyjen torjunta-aineiden molekyylirakenteet on esitetty kuvissa 8-12.



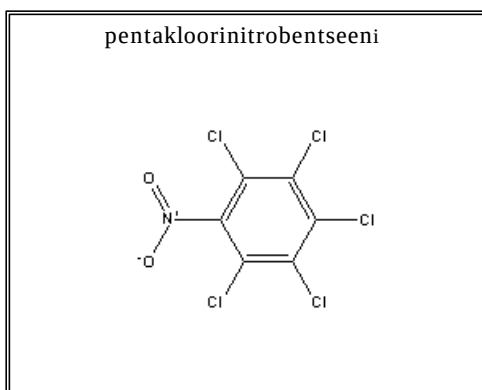
Kuva 8. DDT:n molekyyli rakenne



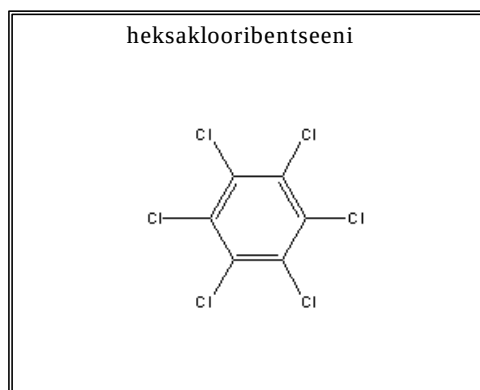
Kuva 9. DDE:n molekyyli rakenne



Kuva 10. DDD:n molekyyli rakenne



Kuva 11. Kvintotseenin molekyyli rakenne



Kuva 12. HCB:n molekyyli rakenne

Molekyyli rakenteita tarkasteltaessa näkyy kloorin määrän väheneminen molekyylissä DDT:n (kuva 8) hajotessa DDE:ksi (kuva 9) ja DDD:ksi (kuva 10). Kvintotseenin (kuva 11) hajotessa molekyylistä poistuu nitroryhmä. Nitroryhmän korvautuessa kloorilla syntyy HCB (kuva 12).

Suomen ilmasto on hidastanut orgaanisten torjunta-aineiden hajoamista niin, että yhdisteitä löytyy maasta vielä 30 vuotta kauppapuutarhan toiminnan loppumisen jälkeen. Yllättävää on se, kuinka paljon kirjallisuuden (esimerkiksi The Pesticide Manual 1994, Nikunen ym. 2000) antamaa tietoa kauemmin esimerkiksi DDT tämän tutkimuksen perusteella säilyy maaperässämme. Viimeiset torjunta-ainelisäykset on tutkituissa puutarhoissa tehty viimeistään toiminnan loppumisen aikoihin eli 1980-luvulla, jolloin DDT:n käyttö oli jo kielletty Suomessa. Tällä perusteella DDT:n säilyvyys maaperässä Suomen ilmasto-oloissa on noin 20-30 vuotta. Tarkempaa arviota löydettyjen orgaanisten aineiden pysyvyydestä Suomen maaperässä ei tämän tutkimuksen perusteella voida tehdä, koska tietoa tutkittujen puutarha-alueiden torjunta-aineiden käyttömääristä ja käytön tarkasta ajankohdasta ei ole. Ilmaperäinen laskeuma eli muualta kulkeutuminen ei toimi selityksenä maa-aineksen pitoisuuksille ainakaan DDT:n osalta, koska sitä löytyi pintamaanäytteiden lisäksi pohjamaanäytteistä. On myös otettava huomioon se, että viljelysmaata on muokattu eikä pohjamaakaan ole täysin luonnontilainen.

Suurimmat orgaanisten torjunta-aineiden pitoisuudet todettiin kaikilla tutkituilla puutarha-alueilla pintamaanäytteistä, joissa myös orgaanisen aineksen, saveksen ja oksidien pitoisuudet olivat keskimäärin suuremmat kuin pohjamaassa. Pintamaanäytteiden maa-aines tarjosi siis enemmän pidättäviä komponentteja ja sitoutumispintoja erityisesti orgaaniseen ainekseen pääasiallisesti sitoutuville orgaanisille torjunta-aineyhdisteille. Myös maan efektiivinen kationinvaihtokapasiteetti oli selvästi suurempi pinta- kuin pohjamaanäytteissä, mikä tarkoittaa sitä, että kationinvaihtopaikkoja kationisten torjunta-aineiden sitoutumiseen oli enemmän tarjolla pintamaassa. Niitä ei näytteistä kuitenkaan tutkittu analyysimenetelmän rajoitusten vuoksi. Sorptiolla pääasiallisesti sitoutuvien organoklooriyhdisteiden affiniteetti maan orgaaniseen ainekseen on suuri, mikä selittää niiden päätyminen pintamaahan Tosin orgaanista ainesta on joutunut myös pohjamaahan ilmeisesti maan muokkauksen ja kulkeutumisen seurauksena. Tästä on esimerkkinä Kumpulan puutarha-alue, jonka näytteissä oli pohjamaassa runsaasti orgaanista ainesta (jopa 6,7 %), johon DDT hajoamistuotteineen oli todennäköisesti sitoutunut. Ero on selvä Vartioharjun ja Munkkiniemen alueisiin verrattuna. Munkkiniemessä orgaanista ainesta oli pohjamaassa hieman vähemmän (alle 4,2 %) ja Vartioharjussa selvästi vähemmän kuin Kumpulan näytteissä (alle 3,1 %). Alueilla ei esiintynyt pohjamaassa lainkaan orgaanisia torjunta-aineita. Orgaanisen aineksen määrä vaikutti siis selvästi orgaanisten torjunta-aineiden säilymiseen maassa.

Kulkeutuminen

Orgaanisia torjunta-aineita on voinut kulkeutua syvemmälle maakerrokseen veden huuhtomina tai maa-ainekseen sitoutuneina, koska vaikka varauksettomat hydrofobiset molekyylit kuten organoklooriyhdisteet ovat maassa torjunta-aineista kaikkein paikallaan pysyvimpiä (Helling ym. 1971), voivat ne kosteissa oloissa huuhtoutua (Dur ym. 1998). Kuitenkaan kulkeutuminen ei ole varmaa, koska maata on muokattu eikä se ole luonnollisessa tilassaan välttämättä edes pohjamaakerroksessa. Maata on voitu myös vaihtaa. Aineet ovat siten voineet joutua syvemmälle maahan ihmisen toimesta. Tutkittujen aineiden pitoisuudet olivat kuitenkin keskimäärin pienemmät pohja- kuin pintamaanäytteissä.

Aineita on kulkeutunut todennäköisesti jonkin verran myös puutarha-alueen ympäristöön maata huuhtovan sade- ja kasteluveden sekä pölyävän maa-aineksen mukana. Pintamaahan sitoutuneet torjunta-aineet ovat voineet kulkeutua tuulen ja sateen mukana kasvihuoneen ympäristöön sen jälkeen, kun puutarhatoiminta on loppunut ja kasvihuoneen kate poistettu. Kuitenkin kasteluvettä on puutarhatoiminnan aikana käytetty runsaasti, minkä vuoksi vesiliukoisten yhdisteiden voidaan olettaa kulkeutuneen veden mukana syvemmälle maahan. Kasvihuoneiden korkeahkon lämpötilan vuoksi torjunta-aineita on myös voinut haihtua maasta puutarhan toiminta-aikana. Puutarha-alueiden haitta-aineiden pitoisuudet voivat olla taustapitoisuuksia suuremmat myös viljelyksiä ympäröivillä alueilla juuri aineiden kulkeutumisen vuoksi.

Maaperässä oleva torjunta-aine joutuu todennäköisimmin pohjaveteen, jos se täyttää yhden tai useampia seuraavista kriteereistä: 1) vesiliukoisuus $> 30 \text{ mg l}^{-1}$, 2) $\log K_{ow} < 5$, 3) puoliintumisaika hydrolyysissä > 25 viikkoa tai 4) puoliintumisaika maassa $> 2\text{--}3$ viikkoa (Creeger 1986). Taulukon 22 mukaan DDT:n vesiliukoisuus on $0,003 \text{ mg/l}$, $\log K_{ow}$ on $5,75\text{--}6,19$ ja puoliintumisaika maassa $3\text{--}10$ vuotta. DDE:n vesiliukoisuus on suurempi ($0,04 \text{ mg/l}$) ja $\log K_{ow}$ ($4,28\text{--}5,69$) pienempi kuin lähtöaineen. DDD:n vesiliukoisuus on suurempi kuin DDT:n ja DDE:n ($0,16 \text{ mg/l}$). Kaikkien yhdisteiden vesiliukoisuus on kuitenkin niin pieni, että kulkeutuminen pohjavesiin ei ole todennäköistä. HCB:n vesiliukoisuus on $0,005 \text{ mg/l}$, $\log K_{ow}$ on $4,13\text{--}7,42$ ja puoliintumisaika maassa noin $2\text{--}4$ vuotta. Kvintotseenin vesiliukoisuus on $0,1 \text{ mg/l}$, $\log K_{ow}$ on $5\text{--}6$ ja puoliintumisaika maassa $4\text{--}10$ kuukautta. Näiden kahden aineen kulkeutuminen pohjaveteen on epätodennäköistä, koska niiden vesiliukoisuus on huono ja oktanoli/vesijakautumiskertoimet suuret kuten DDT:llä ja sen hajoamistuotteilla. Riskiä pienentää myös se, että tutkitut alueet eivät sijaitse pohjavesialueilla.

Mitä suurempi on orgaanisen yhdisteen K_{ow} -arvo ja mitä suurempi maan orgaanisen aineksen pitoisuus, sitä hitaammin torjunta-aine liikkuu maan läpi (Kuhn ja Suflita 1989). Kuitenkin runsaan päästön tai voimakkaan virtauksen, joka kuljettaa aineita nopeasti maaprofiilin läpi veteen liuenneina, vaikutuksesta voi myös K_{ow} -arvoltaan suuri yhdiste kuten esimerkiksi DDT, endriini tai toksafeeni läpäistä maakerrokset nopeasti ja kulkeutua pohjaveteen (Enfield ja Bouchard 1987). Keinotekoisessa alustassa mahdollisesti esiintyvä epätavallinen virtausreitti voisi selittää Kumpulan alueen näytepisteiden 1 ja 2 pohjamaan DDT:n, DDE:n ja DDD:n pitoisuudet. Ne olivat tutkimuksessa ainoat näytepisteet, joista myös pohjamaasta löytyi orgaanista torjunta-ainetta tai sen hajoamistuotetta. Huuhtoutuminen on voimakkaampaa tekstuuriltaan kevyissä huokoisissa kuin raskaissa savesta ja orgaanista ainesta runsaasti sisältävissä maissa (Helling ym. 1971). Aineiden huuhtoutuminen olisi tällä perusteella todennäköisintä Vartioharjun puutarha-alueella, jossa maalaji oli karkeaa hietaa ja orgaanista ainesta ja savesta vähän.

DDE:n kulkeutuminen eliöihin on mahdollista entisillä kauppapuutarha-alueilla. Maanäytteiden DDE-pitoisuudet eivät kuitenkaan olleet hälyttävän suuria, koska DDE:n pitoisuus ei ylittänyt sille asetettua raja-arvoa yhdessäkään tutkitussa näytteessä. Muiden puutarha-alueiden maanäytteistä löydettyjen orgaanisten yhdisteiden taipumus biokertymiseen on DDE:tä heikompi.

8.1.2 Epäorgaaniset aineet

Tutkitut kauppapuutarha-alueet ovat otettujen näytteiden perusteella kuormittuneet erityisesti raskasmetalleilla ja arseenilla verrattuna tausta-alueen pohjamaahan, jonka voidaan katsoa edustavan Helsingin seudun maaperän luontaisia pitoisuuksia (vrt. Salla 1999). Kuormittuneisuus on ilmeistä myös verrattaessa tuloksia kirjallisuudessa esitettyihin maan keskimääräisiin luontaisiin alkuainepitoisuuksiin. Tausta-alueen ja kirjallisuuden vertailuarvot on esitetty taulukossa 23. Suurin osa haitta-aineista esiintyi kaikilla puutarha-alueilla pintamaakerroksessa. Suuressa osassa pohjamaanäytteitä alkuaineiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä. Vain Kumpulan puutarha-alueella oli pohjamaanäytteissä havaittavissa ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia. Alkuaineet eroavat orgaanisista torjunta-aineista siinä, että ne eivät hajoa maassa, ainoastaan liikkuvat.

Taulukko 23. Alkuaineiden pitoisuus tutkitun tausta-alueen pohjamaassa ja kirjallisuudessa esitetty keskimääräinen maan luontainen alkuainepitoisuus (Bohn ym. 2001, s. 56)

Alkuaine	Tausta-alueen pitoisuus	Kirjallisuuden pitoisuus
	mg/kg	mg/kg
As	2,3	1-50
Hg	0	0,02-0,2
Cd	0	0,01-7
Cu	6,5	2-100
Pb	9,7	2-100
Zn	31,3	10-300

Löydettyjen alkuaineiden arseenin, elohopean, kadmiumin, kuparin, lyijyn ja sinkin voidaan olettaa olevan pääosin peräisin epäorgaanisista ja raskasmetalleja ja arseenia sisältäneistä orgaanisista torjunta-aineyhdisteistä, koska niitä on käytetty paljon tutkittujen puutarhojen toiminta-aikana 1900-luvun alusta 1970-luvulle (Puutarhakalenterit 1951 ja 1954, Markkula ym. 1990). Kuitenkaan ei voida sanoa varmasti, etteivätkö jätteen kompostointi viljelylavojen alla ja kasvihuoneiden lämmitys jäteöljyllä ja muulla jättemateriaalilla olisi myös tuottaneet kyseisiä ainejäämiä maaperään. Mahdollinen metallien lähde on myös jätteen poltossa syntyneen tuhkan levitys viljelyksille. Lisäksi on otettava huomioon se, että pienikin metalliesineen osa näytteessä voi tuottaa näytteeseen suuren metallipitoisuuden, jos se osuu analysoitavaan näyttemäärään.

Monille kauppapuutarhoille on havaittu kertyneen metallijätettä ja romua, joten metallia on joutunut maahan myös tästä syystä. Metalliesineistä on menneinä vuosikymmeninä ollut tapana hankkiutua eroon hautaamalla ne maahan. Puutarhan toiminta-aikana mitään tuskin on haudattu ainakaan kasvihuoneeseen, mutta toiminnan loputtua romusta on ehkä haluttu eroon. Tai sitten metallitavaraa on vain unohtunut tai myöhemmin kerääntynyt alueelle ja hautautunut tai haudattu maahan.

Suurimmat alkuaineiden pitoisuudet todettiin kaikilla tutkituilla puutarha-alueilla pintamaanäytteistä, joissa myös orgaanisen aineksen, saveksen ja oksidien pitoisuudet olivat keskimäärin suuremmat kuin pohjamaassa. Myös maan efektiivinen kationinvaihtokapasiteetti oli selvästi suurempi pinta- kuin pohjamaanäytteissä, mikä tarkoittaa sitä, että kationinvaihtopaikkoja metallikationien sitoutumiseen oli enemmän tarjolla pintamaassa. Savesta ja oksideja esiintyi myös pohjamaanäytteissä, joten metalleilla oli myös siellä sitovia pintoja tarjolla, kuitenkin kationinvaihtokapasiteetin perusteella selvästi vähemmän kuin pintamaissa.

Metalleista maan pintakerrokseen olivat suurimpina pitoisuuksina pidäytyneet lyijy, sinkki ja elohopea, jotka voivat pidäytyä sekä maan kivennäis- että orgaaniseen ainekseen. Lyijyn esiintyminen pintamaassa oli odotettavissa, koska se on raskasmetalleista maassa kaikkein huonoimmin liikkuva (McBride 1994, s. 336) ja sillä on voimakas taipumus muodostaa komplekseja humuksen kanssa, minkä vuoksi se akkumuloituu maan runsaasti orgaanista ainesta sisältävään pintakerrokseen (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 156). Myös elohopea pidäytyy voimakkaasti orgaaniseen ainekseen ja esiintyy siksi runsaana maan pintakerroksessa. Kumpulan alueella, jossa maan pH oli korkein, lyijyn, sinkin ja elohopean pitoisuudet olivat korkeimmat. Sitoutumista voimistavana tekijänä on pH:n ohella todennäköisesti ollut Kumpulan alueen hyvin korkea orgaanisen aineksen pitoisuus (korkeampi kuin muilla alueilla) sekä runsas metallijätteen määrä alueen maaperässä. Lyijyä oli paljon myös Vartioharjun puutarhan näytteissä, vaikka orgaanista ainesta oli maassa noin 40 % vähemmän kuin Kumpulassa. Selityksenä saattaa olla alueelle kerätty lyijypitoinen jäte esimerkiksi akut, joita tontin alueella havaittiin näytteenoton yhteydessä. Vartioharjun pohjamaanäytteissä tutkittujen alkuaineiden pitoisuudet olivat lisäksi aivan yhtä pieniä kuin tausta-alueen pohjamaassa. Yksinkertaistettuna maan orgaanisen aines, saves ja Fe-, Al- ja Mn-oksidit lisäsivät alkuaineiden pidäytymistä maahan lisäämällä aineille mahdollisten sitoutumispaikkojen määrää.

Raskasmetalleja ja arseenia saattaa joutua kasveihin juurten ja lehtien sekä eliöihin ja ihmiseen hengitys- ja ruoansulatuselimistön tai ihon kautta. Lyijyn, sinkin ja elohopean korkea pitoisuus voi vaikuttaa tutkituilla puutarha-alueilla kasvien kasvua heikentävästi. Lyijyn fytotoksinen pitoisuus pintamaassa on 100-400 mg/kg, sinkin 70-400 mg/kg ja elohopean 0,3-5 mg/kg ja (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 11). Ihmiseen raskasmetalleja voi joutua kasveista. Kasvit voivat esimerkiksi akkumuloida liukoissa muodossa esiintyvää lyijyä (Baird 1998, s. 405) sekä elohopeaa orgaanisilla elohopeayhdisteillä (esimerkiksi metyyli-, etyyli- ja fenyylielohopea) käsitelystä maasta (Bache ym. 1973, Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 121). Tutkituilla puutarha-alueilla ihmisen ja eliöiden altistuminen on todennäköisesti vähäistä, koska alueella ei enää viljellä syötäviä kasveja, joihin aineita voisi joutua. Alueet eivät toistaiseksi myöskään ole sellaisessa käytössä, joka edistäisi ihmisten altistumista. Alueilla esiintyvien haitta-aineiden mahdolliset terveysvaikutukset tulisi kuitenkin ottaa huomioon alueiden tulevaa käyttöä suunniteltaessa. Koska alueet on kaavoitettu puistoiksi, on otettava huomioon myös alueella leikkivät pienet lapset, jotka voivat syödä maata tai pölyyttää sitä leikkiessään ja näin altistua haitta-aineille.

8.2 Eri alueiden kuormittuneisuus

8.2.1 Kumpulan kauppapuutarha

Kumpulan kauppapuutarhan näytteissä esiintyi kaikkia tutkittuja alkuaineita ja DDT:tä hajoamistuotteineen. Alueella olivat tutkituista puutarha-alueista suurimmat arseenin (22,4 mg/kg), elohopean (5,7 mg/kg), kadmiumin (2,6 mg/kg), kuparin (442,8 mg/kg), sinkin (1939,7 mg/kg) ja DDE:n (0,12 mg/kg) pitoisuudet. Kumpulan näytteissä oli tutkituista alueista ainoana arseenia yli ohjearvon. Näytteissä oli myös kohtalaisen runsaasti savimineraaleja ja rauta- ja alumiinioksiedeja, mikä alentaa arseenin liikkuvuutta ja biologista aktiivisuutta eli vähentää sen saatavuutta ja siten toksisuutta eliöille (Helling ym. 1971). Arseenista saattaa kuitenkin olla haittaa alueen kasveille, koska sen fytotoksinen pitoisuus pintamaassa on 15-50 mg/kg (Kabata-Pendias ja Pendias 1984, s. 11). Muista alueista poiketen myös kahdesta pohjamaanäytteestä löytyi elohopeaa, lyijyä, sinkkiä ja DDT:tä ohjearvon ylittävät pitoisuudet. Näytepisteessä 1 haitta-aineiden pitoisuudet olivat pintamaanäytteessä pienemmät kuin muissa näytepisteissä, mikä voi olla yhteydessä näytepisteen 1 pintamaan alhaiseen oksidien pitoisuuteen.

Näytepisteiden 1 ja 2 pohjamaan kohtalaisen korkeat raskasmetallien ja DDT:n pitoisuudet voivat olla seurausta pohjamaanäytteiden korkeista orgaanisen aineksen pitoisuuksista (3,6 % ja 6,7 %). Näytepisteissä 3 ja 4 pohjamaassa ei esiintynyt epäorgaanisia haitta-aineita ohjearvoa ylittäviä pitoisuuksia eikä orgaanisia torjunta-aineita lainkaan ja orgaanisen aineksen pitoisuus oli näytepisteitä 1 ja 2 selvästi pienempi (2,5 % ja 1,7 %). Myös kationinvaihtokapasiteetti oli suurempi näytepisteissä 1 ja 2, joissa ohjearvon ylityksiä esiintyi. Varsinaista kulkeutumista ei voida kuitenkaan sanoa tapahtuneen, koska maata on todennäköisesti muokattu myös pohjakerroksen syvyydeltä. Maan siirto saattaa selittää pohjamaan haitta-ainepitoisuuksien kohoamisen.

Kumpulassa tiedetään kompostoidun jätettä (Holmqvist 2002), mikä voi selittää muita alueita korkeammat alkuaineiden pitoisuudet. Tosin myös DDT:n kohtalaisen runsas esiintyminen maaperässä viittaa torjunta-aineiden runsaaseen käyttöön alueella. On siis mahdollista, että alkuaineetkin ovat peräisin torjunta-aineista. Alue on lisäksi kohtalaisen roskaantunut, myös kasvihuoneen pohjan alue, josta löytyi haudattuna muun muassa lasia, posliinia, luita ja metalliesineiden osia. Alue on selvästi likaantunut ja maaperä saastunut, minkä vuoksi se on kunnostettava ennen tulevaa käyttöä.

8.2.2 Munkkiniemen kauppapuutarha

Munkkiniemen puutarhasta otetut näytteet sisälsivät vain harvoja haitta-aineita ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia. Alue on pintamaanäytteiden perusteella tutkituista puutarha-alueista puhtain. Pohjamaanäytteissä epäorgaanisten aineiden pitoisuudet olivat näytepisteen 3 pohjamaan korkeaa sinkkipitoisuutta lukuun ottamatta samaa suuruusluokkaa kuin tausta-alueen luonnontilaisen pohjamaan

pitoisuudet. Pintamaanäytteissä esiintyi ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia elohopeaa, kadmiumia, sinkkiä, DDT:tä ja DDE:tä, mutta pitoisuudet olivat Kumpulan näytteisiin verrattuna pieniä. Muista Munkkiniemen alueen pohjanäytteistä poiketen pohjanäytteessä 3 esiintyi ohjearvon ylittävä sinkkipitoisuus ja pieniä määriä DDT:tä, DDE:tä ja DDD:tä. Muista näytepisteistä ei pohjamaasta löytynyt lainkaan orgaanisia torjunta-aineita. Maan ominaisuuksista ei löydy selitystä siihen, miksi juuri näytepisteessä 3 haitta-ainepitoisuudet ovat suurempia ja aineita esiintyy syvemmällä maassa kuin muissa näytteissä. Sinkin pitoisuus on jopa korkeampi pohjanäytteessä 3 kuin vastaavassa pintamaanäytteessä. Aineita on voinut joutua pohjamaahan kulkeutumisen tai maan muokkauksen seurauksena. On myös mahdollista, että näytteeseen on joutunut maasta sinkkiesineen pala, joka on aiheuttanut poikkeavan pitoisuuden. Munkkiniemen alue oli kuitenkin siistein tutkituista puutarha-alueista, eikä roskaantumista juurikaan ollut havaittavissa. Maaperän kunto ei rajoita alueen käyttöä.

8.2.3 Vartioharjun kauppapuutarha

Vartioharjun näytteissä esiintyi vain joitakin tutkituista aineista ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia. Pintamaanäytteissä ne olivat elohopea, lyijy, sinkki, DDT, DDE ja DDD. Yhdessäkään pohjanäytteessä ohjearvot eivät ylittyneet. Alueen pohjamaa oli hyvin puhdas ja vastasi ainepitoisuuksiltaan tausta-alueen luonnontilaista pohjamaata. Haitta-aineiden pitoisuudet olivat myös pintamaassa Kumpulan näytteisiin verrattuna pieniä lukuun ottamatta lyijyn pitoisuutta. Pintamaanäytteessä 2 esiintyi kaikkien alueiden korkein lyijyn pitoisuus (946,7 mg/kg), joka ylittää raja-arvon kolminkertaisesti. Pintamaanäytteessä 3 taas oli alueiden suurin DDT:n ja DDD:n pitoisuus (0,66 mg/kg ja 0,09 mg/kg). Lyijyn suuri pitoisuus näytteessä 2 voi selittyä alueelta löytyneiden akkujen mukana maahan joutuneella lyijyllä. Toisaalta pienikin lyijyn palanen näytteessä on voinut aiheuttaa pitoisuuden kasvun. Tosin muissakin Vartioharjun pintamaanäytteissä lyijyn pitoisuus ylitti ohjearvon. Myös liikenteen lyijypäästöt ovat voineet lisätä alueen lyijykuormitusta. Maanäytteiden kuormitus on ollut epätasaista, eivätkä maan ominaisuudet selittäneet löydöksiä. Alueen kunnostamiseksi riittäisi todennäköisesti lyijypitoisen ja lasilla roskaantuneen pintamaan poisto.

9 Yhteenveto

Tässä tutkimuksessa entisiltä kauppapuutarha-alueilta otetuista näytteistä löytyi torjunta-aineiden sisältämiä metalleja ja arseenia sekä organoklooriyhdisteitä ja niiden hajoamistuotteita. Löytyneet orgaaniset yhdisteet DDT, DDE, DDD, HCB ja kvintotseeni ovat tutkimuksen perusteella säilyneet Suomen ilmasto-olosuhteissa huomattavasti kauemmin kuin kirjallisuuden tiedot antavat olettaa (esimerkiksi The Pesticide Manual 1994, Nikunen ym. 2000). Suurin syy kirjallisuuden esittämien arvioiden eroavuuteen ovat erot tutkimusten suoritustavoissa, testimaissa ja ilmasto-olosuhteissa. Suomen ilmastossa orgaanisten torjunta-aineiden pysyvyyttä on tutkittu vasta vähän. Tässä työssä tutkittujen Helsingin entisten puutarhojen kasvihuoneiden maaperässä torjunta-aineet ovat säilyneet noin 20-30 vuotta - mahdollisesti pidempäänkin. Haitta-aineiden pitoisuudet olivat suuremmat maan pinta- kuin pohjakerroksessa, koska pintamaassa saveksen ja orgaanisen aineksen sekä oksidien pitoisuudet olivat suuremmat ja sitoutumispintoja enemmän tarjolla kuin pohjamaassa.

Puutarha-alueilta otetuissa maanäytteissä oli runsaasti ennen käytettyjen epäorgaanisten torjunta-aineiden sisältämiä metalleja kuten elohopeaa, kadmiumia, kuparia, lyijyä ja sinkkiä sekä arseenia. Metalleja on voinut kertyä maahan jo puutarhatoiminnan alkuvuosina 1900-luvun alussa, koska epäorgaaninen kasvin suojeleminen oli jo silloin käytössä. Metallit ja arseeni ovat siis voineet säilyä maassa lähes 100 vuotta. Myös muut puutarhojen toiminnot kuten lämmitys ja kompostointi ovat voineet lisätä metallien määrää maassa, etenkin pintakerroksessa. Pitoisuuksia tarkasteltaessa on otettava huomioon myös se, että maata on voitu muokata tai vaihtaa, jolloin haitta-aineiden sijoittuminen ja pitoisuudet maassa ovat muuttuneet puutarhan toiminta-aikana. Tämän tutkimuksen tulokset antavat siis kuvan vain entisten kauppapuutarha-alueiden kasvihuoneiden maaperän tämänhetkisestä tilasta.

Kasvihuoneiden runsaasti orgaanista ainesta sisältävä viljelysmaa on mahdollistanut aineiden voimakkaan pidättymisen maa-ainekseen tarjoamalla laajan pidättymispinnan sekä orgaanisille että epäorgaanisille yhdisteille. Orgaaniset klooriyhdisteet ovat todennäköisesti sitoutuneet tiukasti maan orgaaniseen ainekseen, mikä on vähentänyt niiden kulkeutumista. Metalleja ja arseenia esiintyi myös pohjamaanäytteissä, koska ne voivat vähitellen liikkua muun muassa jatkuvien ioninvaihtoreaktioiden, liukenemisen ja muiden prosessien seurauksena ja sitoutua myös maan kivennäisainekseen sekä kulkeutua maa-ainekseen mukana. Maan orgaaninen aines, saves ja oksidit lisäsivät torjunta-aineiden pidättymistä maahan lisäämällä aineille mahdollisten sitoutumispaikkojen määrää.

Tutkitut maanäytteet sisälsivät ohje-arvon ylittäviä pitoisuuksia organoklooriyhdisteitä ja ohje- ja raja-arvon ylittäviä pitoisuuksia metalleja ja ohjearvon ylittäviä pitoisuuksia arseenia. Eniten haitta-aineita esiintyi Kumpulan kauppapuutarha-alueella, mutta raja-arvon ylittäviä pitoisuuksia esiintyi myös Vartioharjussa. Raja-arvopitoisuuden ylittyessä alueen maankäyttöä on rajoitettava niin, ettei haitta-aineiden kohonnut pitoisuus aiheuta vaaraa terveydelle tai ympäristölle. Haitta-

aineiden toteamisen lisäksi entisten kauppapuutarhojen maaperän huomattiin roskaantuneen. Alueilla oli runsaasti lasia ja metallia sekä muuta jätettä. Jätettä on todennäköisesti kertynyt alueille myös puutarhatoiminnan jälkeen. Maaperän sisältämät haitta-aineet ja jäte on otettava huomioon alueiden tulevassa käytössä. Kumpulan ja Vartioharjun alueet on kunnostettava. Tällä hetkellä alueet on kaavoitettu puistoiksi.

Lähteet

Ahrichs, J.L. 1972. The Soil Environment. Teoksessa: Organic Chemicals In The Soil Environment. Edited by C.A.I. Goring ja J.W. Hamaker. Marcel Dekker, New York. s. 3-46.

Ahmad, R., Kookana, R.S., Alston, A.M. ja Skjemstad, J.O. 2001. The Nature of Soil Organic Matter Affects of Pesticides. 1. Relationships with Carbon Chemistry as Determined by ¹³C CPMAS NMR Spectroscopy. Environmental Science and Technology 35:878-884.

Alloway, B.J. 1992. Land contamination and reclamation. Teoksessa: Understanding our environment. Edited by R.M. Harrison. The Royal Society of Chemistry, Cambridge. s. 137-163

AOAC 1990. Association of Official Analytical Chemists (AOAC) Official Methods of Analysis. Agricultural Chemicals; Comtaminants; Drugs. Vol 1. 15. Edition. 985.22 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residues.

Bache, C.A., Gutenmann W.H., St. John, L.E. Jr., Sweet, R.D., Hatfield, H.H. ja Lisk, D.J. 1973. Mercury and Methylmercury Content of Agricultural Crops Grown on Soils Treated With Various Mercury Compounds. Journal of Agricultural and Food Chemistry 21:607-613.

Bailey, G.W. ja White, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Residue Reviews 32:29-92.

Bailey, G.W., White, J.L. ja Rothberg, T. 1968. Adsorption of Organic Herbicides by Montmorillonite: Role of pH and Chemical Character of Adsorbate. Soil Science Society of America Proceedings 32:222-234.

Bailey, G.W. ja White, J.L. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. Journal of Agricultural and Food Chemistry 12:324-332.

Barriuso, E. ja Koskinen, W.C. 1996. Incorporating Nonextractable Atrazine Residues into Soil Size Fractions as a Function of Time. Soil Science Society of America Journal 60:150-157.

Bohn, H.L., McNeal, B.L. ja O'Connor, G.A. 2001. Soil Chemistry. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York. 307 s.

Bollag, J.-M. ja Liu, S.-Y. 1990. Biological Transformation processes of Pesticides. Teoksessa: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling. Edited by H.H. Cheng. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin. s. 169-211

Borggaard, O.K. ja Streibig, J.C. 1988. Chlorosulfuron adsorption by humic acid, iron oxides and montmorillonite. Weed Science 36:530-534.

Briggs, G.G. 1981. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachlor. Journal of Agricultural and Food Chemistry 29:1050-1059.

Calderbank, A. 1989. The Occurrence of Bound Pesticide Residues in Soil. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 108:71-103.

Carrizosa, M.J., Koskinen, W.C., Hermosin, M.C. ja Cornejo, J. 2001. Dicamba adsorption-desorption on organoclays. Applied Clay Science 18:223-231.

Celis, R. ja Koskinen, W.C. 1999. Characterization of Pesticide Desorption from Soil by the Isotopic Exchange Technique. Soil Science Society of America Journal 63:1659-1666.

Cheng, H.H. 1990. Pesticides in the Soil Environment – An Overview. Teoksessa: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling. Edited by H.H. Cheng. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin. s. 1-5

Chiou, C.T. ja Kile, D.E. 1994. Effects of Polar and Nonpolar Groups on the Solubility of Organic Compounds in Soil Organic Matter. *Environmental Science and Technology* 28:1139-1144.

Chiou, C.T. 1989. Theoretical Considerations of the Partition Uptake of non-ionic organic Compounds by Soil Organic Matter. Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Edited by B.L. Sawhney ja K. Brown. SSSA Special Publication Number 22, Madison, Wisconsin. s. 1-29

Ciou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.L. ja Kile, D.E. 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environmental Science and technology* 20:502-508.

Chiou, C.T. ja Shoup, T.D. 1985. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environmental Science and Technology* 19:1196-1200.

Chiou, C.T., Peters, L.J ja Freed, V.H. 1979. A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds. *Science* 206:831-832.

Cox, L., Koskinen, W.C., Celis, R., Yen, P.Y, Hermosin, M.C. ja Cornejo, J. 1998. Sorption of Imidacloprid on Soil Clay Mineral and organic Components. *Soil Science Society of America journal* 62:911-915.

Creeger, S.M. 1986. Considering pesticide potential for reaching ground water in the registration of pesticides. Teoksessa: Evaluation of pesticides in ground water. Edited by W.Y. Garner ym. ACS Symposium Series 315. American Chemical Society, Washington, DC. s. 548-557

Dannenberg, A. ja Pehkonen, O. 1998. Investigation of the heterogeneously Catalyzed Hydrolysis of Organophosphorus Pesticides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46:325-334.

DeRose, H.R. ja Newman, A.S. 1947. The Comparison of the Persistence of Certain Plant growth-Regulators when Applied to Soil. *Soil Science Society of America Proceedings* 12:222-225.

Dubus, I.G., Barriuso, E. ja Calvet, R. 2001. Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere* 45:767-774.

Dur, J.-C., Gouy, V., Calvet, R., Belamie, R. ja Chaplain, V. 1998. Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide runoff measured under controlled conditions. *Earth & Planetary Sciences* 327:405-411.

Edwards, C.A. 1966. Insecticide residues in soils. *Residue Reviews* 13:83-132.

Elonen, P. 1971. Particle-size analysis of soil. *Acta Agriculturae Fennica* 122:1-122.

Enfield, C.G. ja Bouchard, D.C. 1987. Transport processes involving organic chemicals. *Agronomy Abstracts*. ASA, Madison, Wisconsin. 273 s.

Farmer, W.J., Igue, K., Spencer, W.F. ja Martin, J.P. 1972. Volatility of Organochlorine Insecticides from Soil: I. Effect of Concentration, Temperature, Air Flow Rate, and Vapor Pressure. *Soil Science Society of America Proceedings* 36:443-447.

Farran, A. ja Chentouf, A. 2000. Study of the behaviour of azinphos-methyl in a clay mineral by batch and column leaching. *Journal of Chromatography A* 869:481-485.

Faust, S.D. ja Suffet, I.H. 1966. Recovery, separation and identification of organic pesticides in natural waters. *Residue Reviews* 15:44-116.

- Felsot, A. ja Dahm, P.A. 1979.** Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 27:557-563.
- Fraktman, L. 2001.** Maaperän pilaantumisriskit kauppapuutarhoissa. Selvitys Helsingin kauppapuutarha-alueista ja niillä käytetyistä haitta-aineista. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen monisteita 6/2001.
- Gevao, B., Semple, K.T. ja Jones, C.K. 2000.** Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental pollution* 108:3-14.
- Goring, C.A. 1967.** Physical aspects of soil in relation to the action of soil fungicides. *Annual Review of Phytopathology* 5:285-318.
- Grathwohl, P. 1990.** Influence of Organic Matter from Soils and Sediments from Various origins on the Sorption of Some Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: implications on K_{oc} Correlations. *Environmental Science and Technology* 24:1687-1693.
- Greenland, D.J. 1965.** Interaction between clays and organic compounds in soils. Part 1. Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. *Soils and Fertilizers* 28:415-425.
- Guenzi, W.D. ja Beard, W.E. 1970.** Volatilization of lindane and DDT from soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 34:443-447.
- Hance R.J. 1965.** Observations on the relationships between the adsorption of diuron and the nature of the absorbent. *Weed Residues* 5:108-114.
- Hantush, M.M., Mariño, M.A. ja Islam, M.R. 2000.** Models for leaching of pesticides in soils and groundwater. *Journal of Hydrology* 227:66-83.
- Harris, C.I. ja Warren, G.F. 1964.** Adsorption and desorption of herbicides by soil. *Weeds* 12:120-122.
- Harris, M.L., Wolson, L.K., Elliott, J.E., Bishop, C.A., Tomlin, A.D. ja Henning, K.V. 2000.** Transfer of DDT and Metabolites from Fruit Orchard Soils to American Robins (*Turdus migatorius*) Twenty Years After Agricultural Use of DDT in Canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39:205-220.
- Hartikainen, H. 1992a.** Maaperä. Teoksessa: Maa, viljely ja ympäristö. Toim. R. Heinonen. WSOY, Porvoo. s. 9-89
- Hartikainen, H. 1992b.** Maatalous ja ympäristönsuojelu. Teoksessa: Maa, viljely ja ympäristö. Toim. R. Heinonen. WSOY, Porvoo. s. 301-334
- Hassett, J.J. ja Banwart, W.L. 1989.** The Sorption of Nonpolar Organics by Soil and Sediments. Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Edited by B.L. Sawhney ja K. Brown. SSSA Special Publication Number 22, Madison, Wisconsin. s. 31-44
- Hayes, M.B.H. ja Mingelgrin, U. 1991.** Interactions between small organic chemicals and soil colloidal constituents. Teoksessa: Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface. Edited by G.H. Bolt, M.F. DeBodt, M.H.B. Hayes and M.B. McBride. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. s. 323-407
- Helling, C.S., Kearney, P.C. ja Alexander, M. 1971.** Behaviour of pesticides in soils. *Advances in Agronomy* 23:147-240.
- Helsingin Sanomat 13.2.2000.** Kaupunki: Helsingin korttelit, osa 47. <http://www.helsinginsanomat.fi/uutisarkisto/20000213/kaup/20000213ka05.html> (18.4.2002).
- Helsingin ulkoilukartta 1971.** Mittakaava 1:25 000. Maanmittaushallitus. Kartoitus suoritettu vuosina 1965-67 ja täydennetty 1970-71.
- Helsingin kiinteistökartat 1945, 1957 ja 1965.** Mittakaava 1:10 000. Helsingin kaupungin kiinteistöviraston kaupunginmittausosasto.

Himel, C.M., Loats, H. ja Bailey, G.W. 1990. Pesticide Sources to the Soil and Principles of Spray Physics. Teoksessa: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling. Edited by H.H. Cheng. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin. s. 7- 50

Holmqvist, B. 2002. Suullinen tiedonanto. Puutarhurin poika.

Jury, W.A., Spencer, W.F. ja Farmer, W.J. 1984. Behaviour assessment model for trace organics in soil: III. Application of screening model. Journal of Environmental Quality 13:573-579.

Karickhoff, S.W. 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere 10:833-846.

Khan, S.U. 1982. Pound pesticide residues in soil and plants. Residue Reviews 84:1-25.

Kimura, Y. ja Miller, V.L. 1964. The Degradation of Organomercury Fungicides in Soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry 12:253-257.

Koskinen, W.C. ja Harper, S.S. 1990. The Retention Process: Mechanisms. Teoksessa: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling. Edited by H.H. Cheng. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin. s. 51- 77

Kozak, J., Weber, J.B. ja Sheets, T.J. 1983. Adsorption of prometryn and metolachlor by selected soil organic matter fractions. Soil Science 136:94-101.

KTTK:n muistio 1996. Kasvintuotannon tarkastuskeskus. Torjunta-aineiden toimiala. Eija-Leena Hyninen. Muistio 2.10.1996.

Kuhn, E.P. ja Suflita, J.M. 1989. Dehalogenation of Pesticides by Anaerobic Microorganisms in Soil and Groundwater – A Review. Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Edited by B.L. Sawhney ja K. Brown. SSSA Special Publication Number 22, Madison, Wisconsin. s. 111-180

Kurppa, S. ja Laitinen, P. 2000. Mitä tulokset kertovat? Toteutuvatko tavoitteet? Mitä uutta Toholammilla? Julkaisussa: Torjunta-aineet peltomaassa. Huuhtoutumiskenttätutkimukset 1993-1998. Toim. Pirkko Laitinen. 15.11.2000, Maatalouden tutkimuskeskus, Jokioinen. s. 68-70

Kuvwatsuka, S. ja Igarashi, M. 1975. Degradation of PCP in soils. II. The relationship between the degradation of PCP and the properties of soils, and the identification of the degradation products of PCP. Soil Science and Plant Nutrition 21:405-414.

Kördel, W., Wahle, U., Knoche, H. ja Hund, K. 1995. Degradation capacities of chlorotoluron and simazine in subsoil horizons. The Science of the Total Environment 171:43-50.

Kördel, W., Herrchen, M., Klein, M., Traub-Eberhard, U., Klöppel, H. ja Klein, W. 1992. Determination of the fate of pesticides in outdoor lysimeter experiments. The Science of the Total Environment 123/124:421-434.

Laird, D.A. ja Fleming, P.D. 1999. mechanisms for adsorption of organic bases on hydrated smectite surfaces. Environmental Toxicology and Chemistry 18:1668-1672.

Laird, D.A., Barriuso, E., Dowdy, R.H. ja Koskinen, W.C. 1992. Adsorption of Atrazine on Smectites. Soil Science Society of America Journal 56:62-67.

Laitinen, P. 2000. Torjunta-aineiden kulkeutuminen – Tulokset vuosilta 1993-1998. Julkaisussa: Torjunta-aineet peltomaassa. Huuhtoutumiskenttätutkimukset 1993-1998. Toim. Pirkko Laitinen. 15.11.2000, Maatalouden tutkimuskeskus, Jokioinen. s. 24-45

Laurila, E. 1995. Puutarhatalouden viisi kehityksen vuosikymmentä. Puutarhaliiton julkaisuja nro 283. 354 s.

Leonard, R.A. 1990. Movement of Pesticides into Surface Waters. Teoksessa: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling. Edited by H.H. Cheng. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin. s. 303-349.

Lichtenstein, E.P., Katan, J. ja Anderegg, B.N. 1977. Binding of "Persistent" and "Nonpersistent" ¹⁴C-Labeled Insecticides in an Agricultural Soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry 25:43-47.

Madhun, Y.A. ja Freed, V.H. 1990. Impact of Pesticides on the Environment. Teoksessa: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling. Edited by H.H. Cheng. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin. s. 429-466.

Madigan, M.T., Martinko, J.M. ja Parker, J. 1997. Brock Biology of Microorganisms. Eight Edition. Prentice-Hall International, USA. 986 s.

Markkula, M., Tiittanen, K. ja Vasarainen, A. 1990. Torjunta-aineet maa- ja metsätaloudessa 1953-1987. Maatalouden tutkimuskeskuksen tiedote 2/90. 58 s.

McBride, M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University press, New York. 406 s.

McConnell, J.S. ja Hossner, L.R. 1989. X-ray diffraction and infrared spectroscopic studies of adsorbed glyphosate. Journal of Agricultural and Food Chemistry 37:555-560.

Meronen, M. 1993. Kasvihuoneviljely ja sen ympäristövaikutukset. Vesi ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 413. 27 s.

Miller, R.M. 1996. Biological Processes Affecting Contaminant Fate and Transport. Teoksessa: Pollution Science. Edited by I.L. Pepper, C.P. Gebra ja M.L. Brusseau. CA. Academic Press, Sandiego. s. 77-91

Miller, G.C., Hebert, V.R. ja Miller, W.W. 1989. Effect of Sunlight on Organic Contaminants at the Atmosphere-Soil Interface. Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Edited by B.L. Sawhney ja K. Brown. SSSA Special Publication Number 22, Madison, Wisconsin. s. 99-110

Mortland, M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. Advances in Agronomy 22:75-117.

Mortland, M.M. ja Raman, K.V. 1967. Catalytic hydrolysis of some organic phosphate pesticides by copper (II). Journal of Agricultural and Food Chemistry 15:163-167.

Nemeth-konda, L. Füleky, G., Morovjan, G. ja Csokan, P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbenzadim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. Chemosphere in press.

Nikunen, E. 1994. Ympäristölle vaaralliset kemikaalit. Kemikaalien ympäristövaikutusten arvioiminen, ympäristölle vaarallisten kemikaalien luokittelu, toiminnan velvoitteet. Kemianteollisuus Ry. 111 s.

Nikunen, E., Leinonen, R., Kemiläinen, B. ja Kultamaa, A. 2000. Environmental Properties of Chemicals. Finnish Environmental Institute, Helsinki. 1165 s.

Niskanen, R. 1989a. Extractable aluminium, iron and manganese in mineral soils I. Dependence of extractability on the pH of oxalate, pyrophosphate and EDTA extractants. Journal of Agricultural Science in Finland 61:73-78.

Niskanen, R. 1989b. Extractable aluminium, iron and manganese in mineral soils II. Extractability by oxalate and pyrophosphate. Journal of Agricultural Science in Finland 61:79-87.

Novak, S.M., Portal, J.-M. ja Schiavon, M. 2001. Effects of soil type upon metolachlor losses in sub-surface drainage. Chemosphere 42:235-244.

Nummi, A. 1997. Puutarhakaupan historia. Siemenkauppiaitten yhdistys ry. 328 s.

- Paasivirta, J. ja Rytsä, E. 1987.** Torjunta-ainekemia 455. Kolmas painos. Otakustantamo, Helsinki. 284 s.
- Paris, D.F. ja Lewis, D.L. 1973.** Chemical and microbial degradation of ten selected pesticides in aquatic systems. *Residue Reviews* 45:95-124.
- Paterson, S., MacKay, D., Tam, D. ja Shiu, W.Y. 1990.** Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes, correlations and model. *Chemosphere* 21:297-331.
- Paustenbach, D.J., Shu, H.P. ja Murry, F.J. 1986.** A critical examination of assumptions used in risk assessment of dioxin contaminated soils. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 6:284-307.
- Paya-Perez, A.B., Cortes, A., Sala, M.N. ja Larsen, B. 1992.** Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. *Chemosphere* 25:887-898.
- Pennington, K.L., Harper, S.S. ja Koskinen, W.C. 1991.** Interaction of Herbicides with Water-Soluble Soil Organic Matter. *Weed Science* 39:667-672.
- Pignatello, J.J. 1989.** Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soils and Sediments. Teoksessa: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Special Publication Number 22. s. 45-80
- Pimentel, D. 1995.** Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics* 8:17-29.
- Puustjärvi, V. 1987.** Kasvualusta ennen, nyt ja tulevaisuudessa. *Puutarhalehti* 12/87. Vuosikerta 1987, s. 884-886.
- Puutarhakalenteri 1954.** Puutarhaviilijäinliiton julkaisuja N:o 97. Toimittanut T.P. Ketonen. Puutarhaviilijäin liitto ry., Helsinki. 327 s.
- Puutarhakalenteri 1951.** Toimittanut T. P. Ketonen. Puutarhaviilijäin liitto ry., Helsinki. 311 s.
- Rappe, C. 1992.** Sources of PCCDs and PCDF. Introduction. Reactions, levels, patterns, profiles and trends. *Chemosphere* 25:41-44.
- Rautapää, J. 1972.** DDT, lindane and endrin in some agricultural soils in Finland. *Journal of The Scientific Agricultural Society of Finland* 44:199-206.
- Redondo, M.J., Ruiz, M.J. ja Boluda, R. 1997.** Dissipation and distribution of Atrazine, Simazine, Chlorpyrifos, and Tetradifon Residues in Citrus Orchard Soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 32:346-352.
- Renneberg, A.J. ja Dudas, M.J. 2001.** Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydroxycarbon co-contaminated soils. *Chemosphere* 45:1103-1109.
- Saltzman, S., Klinger, L. ja Yaron, B. 1972.** Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 20:1224-1226.
- Savelainen, K. 2002.** Suullinen tiedonanto. Uudenmaan ympäristökeskus.
- Scheffer/Schachtschabel 1989.** Lehrbuch der Bodenkunde. Toim. Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H. ja Schwertmann, U. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart. 491 s.
- Sheng, G., Johnston, C.T., Teppen, B.J. ja Boyd, S.A. 2001.** Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:2899-2907.
- Sininen Kirja, Suomen talouselämän hakemisto.** Painokset vuosilta 1946, 1956, 1966, 1976 ja 1986. Helsinki.

- Slawinski, J., Puzyna, W. ja Slawinska, D. 1978.** Chemiluminescence in the photooxidation of humic acids. *Photochemistry and photobiology* 28:75-81.
- Spencer, W.F. ja Cliath, M.M. 1969.** Vapor density of dieldrin. *Environmental Science and technology* 3:670-674.
- Spencer, W.F. ja Cliath, M.M. 1973.** Pesticide Volatilization as Related to Water Loss From Soil. *Journal of Environmental Quality* 2:284-289.
- Starrett, S.-K., Christians, N.E. ja Austin, T.A. 2000.** Movement of herbicides under two irrigation regimes applied to turfgrass. *Advances in Environmental Research* 4:169-176.
- Stenersen, J. ja Friestad, H.O. 1969.** Residues of DDT and DDE in Soil from Norwegian Fruit Orchards. *Acta Agriculturae Scandinavica* 19:240-244.
- Stevenson, F.J. 1972.** Organic matter reactions involving herbicides in soil. *Journal of Environmental Quality* 1:333-343.
- Stevenson, E.J. 1982.** Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York.
- Suomen IP-tekniikka Oy, T. Piilo 12.4.2000.** Työ nro 17558. HKR, Viherosasto. Klematispuisto, Kumpula. Ympäristöteknillinen selvitys. 7 s.
- Talvitie, Y.K.K. 1945.** Kasvinsuojeluaineista ja niiden valmistusmahdollisuuksista Suomessa. Kemian keskusliiton julkaisuja 8. N:o 4. 39 s.
- The Pesticide Manual 1994.** Tenth Edition. Editor: Clive Tomlin. Crop Protection Publications, United Kingdom. 1341 s.
- Valtioneuvoston päätös 1361/1996.** Annettu Helsingissä 30. joulukuuta 1996. Maa- ja metsätalousministeriö.
- Walker, A. 1976.** Simulation of herbicide persistence in soil. *Pesticide Science* 7:41-49.
- Walker, A. ja Crawford, D.V. 1968.** "The Role of Organic Matter in Adsorption of the Triazine Herbicides by Soil", in *Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies*, International Atomic Energy Agency, Vienna. s. 91-108
- Wauchope, R.D. 1978.** The pesticide content of surface water drainage from agricultural fields – A Review. *Journal of Environmental Quality* 7:459-472.
- Weber, J.B. 1966.** Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13 s-triazine compounds on montmorillonite clay. *American Mineralogy* 51:1657-1659.
- Weber, J.B. ja Miller, C.T. 1989.** Organic Chemical Movement over and through the Soil. Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Edited by B.L. Sawhney ja K. Brown. SSSA Special Publication Number 22, Madison, Wisconsin. s. 305-334
- Wei, J., Furrer, G., Kaufmann, S. ja Schulin, R. 2001** Influence of Clay Minerals on the Hydrolysis of Carbamate Pesticides. *Environmental Science and Technology* 35:2226-2232.
- White, R.E. 1997.** Principles and Practice of Soil Science. Third Edition. Blackwell Science, USA.
- Wolfe, N.L., Mingelgrin, U. ja Miller, G.C. 1990.** Abiotic Transformations in Water, Sediments and Soil. Teoksessa: Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling. Edited by H.H. Cheng. Soil Science Society of America. SSSA Book Series, no. 2, Madison, Wisconsin. s. 103-168

Wolfe, N.L., Metwally, M.E. ja Moftah, A.E. 1989. Hydrolytic Transformations of Organic Chemicals in the Environment. Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Edited by B.L. Sawhney ja K. Brown. SSSA Special Publication Number 22, Madison, Wisconsin. s. 229-242

Wolfe, N.L., Paris, D.F., Steen, W.C. ja Baughman, G.L. 1980. Correlation of microbial degradation rates with chemical structure. Journal of Environmental Science 14:1143-1144.

Yaron, B. ja Saltzman, S. 1972. Influence of water and temperature on adsorption of parathion by soils. Soil Science Society of America Proceedings 36:583-586.

Ympäristöministeriö 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maa-alueiden selvitys ja kunnostusprojekti; loppuraportti. Ympäristöministeriö, ympäristönsuojeluosasto muistio 5/1994. Painatuskeskus Oy, Helsinki. 218 s.

Zepp, R.G., Baughman, G.L. ja Schlotzhauer, P.F. 1981. Comparison of photochemical behaviour of various humic substances in water: I. Sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances. Chemosphere 10:109-117.

Zhang, R., Krzyszowska-Waitkus, A.J., Vance, G.F. ja Qi, J. 2000. Pesticide transport in field soils. Advances in Environmental Research 4:59-68.

Zielke, R.C., Pinnavaia, T.J. ja Mortland, M.M. 1989. Adsorption and Reactions of Selected Organic Molecules on Clay Mineral Surfaces. Teoksessa: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Edited by B.L. Sawhney ja K. Brown. SSSA Special Publication Number 22, Madison, Wisconsin. s. 81-97

Liite 1. Suomen kauppapuutarhoissa mahdollisesti käytettyjä torjunta-aineita

Yhdiste	Yhdisteryhmä	Kehitys- vuosi	Käyttöaika Suomessa	CAS- numero	Käyttö- tarkoitus	Molekyyli- kaava	Molekyyli- paino (g/mol)	Vesiliukoi- suus (n.20 C)	log Kow	T1/2 maa
abamektiini				71751-41-2	insektisidi			< 1 ug/l		1-2 vko
aldikarbi	N-metyylikarbamaatti		1951-	116-06-3	insektisidi	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	190,3	1-10 g/l	1,13-1,36	7-70 vrk
aldriini	organokloori	1949	1959-1972	309-00-2	insektisidi	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,9	< 0,1 mg/l	5,2-7,4	20-100 vrk
alfa-sypermetriini l. alfametriini	pyretroidi			67375-30-8	insektisidi	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416,3	0,01 mg/l	6,94	
alkyylielohopea	epäorgaaninen		1956-1968		fungisidi					
alletriini	pyretroidi		1949-1985	584-79-2	insektisidi	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	302,4			
amitroli			-1980	61-82-5	herbisidi	C ₂ H ₄ N ₄	84,1	280 g/l		
arsenaatit ja arseniitit	epäorgaaninen		-1964		insektisidi					
arseenioksidi	epäorgaaninen			1327-53-3	insektisidi	As ₂ O ₃	197,8	12 g/l		
atratsiini	triatsiini	1957		1912-24-9	herbisidi	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	33-45 mg/l	2,2-2,7	35-50 vrk
atsinfossi-etyyli	organofosfaatti			2642-71-9	insektisidi	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂	345,4			
atsinfossi-metyyli	organofosfaatti	1955	1970-1 -	86-50-0	insektisidi	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	317,3	28 mg/l	2,96	viikkoja
atsobentseeni			1950-1 - 70-l	103-33-3		C ₁₂ H ₁₀ N ₂	182,2	< 10 g/l	3,82	alle vrk
benomyyli	bentsimidatsoli		1970-1 -1997	17804-35-2	fungisidi	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290,4	< 10 g/l	2,12	
bromofossi	organofosfaatti		1965-80-l	2104-96-3	insektisidi	C ₈ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	366,0	< 1 mg/l	5,21	n. 3 kk
buprofetsiini				69327-76-0	kasvunsäädä	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	305,4			
butoksikarboksiimi	N-metyylikarbamaatti		1980-1 -	34681-23-7	insektisidi	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	222,3			
daminotsidi l. aminotsidi			1970-1 -	1596-84-5	herbisidi	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₃	160,2	1-10 mg/l		3-4 vrk
datsometti			1960-1 - 1985	533-74-4	fungisidi	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂	162,3	< 1 g/l		
D-D seos	organokloori		1960-1 - 1988	8003-19-8	nematisidi	C ₆ H ₁₀ Cl ₄	224	2g/l	2,2	1-2 kk
DDD	organokloori			72-54-8	metaboliitti	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,1	0,16 mg/l		
DDE	organokloori			72-55-9	metaboliitti	C ₁₄ H ₈ Cl ₄		0,04 mg/l	4,28-5,69	
DDT	organokloori	1944	1946-1976	50-29-3	insektisidi	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,4	0,003 mg/l	4,9-6,9	3-10 v
deltametriini	pyretroidi	1974	1974-	52918-63-5	insektisidi	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	505,2	< 0,1 mg/l	4,6-6,2	21-36 vrk
demetoni	organofosfaatti			8065-48-3	insektisidi	C ₁₆ H ₃₈ O ₆ P ₂ S ₄	516,7	2 g/l	3,2	
Yhdiste	Yhdisteryhmä	Kehitys-	Käyttöaika	CAS-	Käyttö-	Molekyyli-	Molekyyli-	Vesiliukoi-	log Kow	T1/2 maa

		vuosi	Suomessa	numero	tarkoitus	kaava	paino (g/mol)	suus (n.20 C)		
demetoni-s-metyyli	organofosfaatti		1950-l - 70-l	919-86-8	insektisidi	C ₆ H ₁₅ O ₃ PS ₂	230,3	3,3 g/l		
diatsinoni	organofosfaatti	1953	1950-l - yhä	333-41-5	insektisidi	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304,3	60 mg/l	3,3	11-21 vrk
dibromi l. naled	organofosfaatti		1960-l - 90-l	300-76-5	insektisidi	C ₄ H ₇ Br ₂ Cl ₂ O ₄ P	380,8	2 g/l	1,38	1 vrk
dibromiklooripropaani (DBCP)	organohalogeeni		1960-l -1978	96-12-8	nematisidi	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl	236,3	0,3-1 g/l	2,96	
dieldriini	organokloori		1961-1969	60-57-1	insektisidi	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,9	0,2 mg/l	3,7-6,2	
dienoklori (pentac)	organokloori		1960-l - 2001	2227-17-0	insektisidi	C ₁₀ Cl ₁₀	474,6	ei liukene		
diklofluanidi	N-trihalometyylitio	1964	1960-l - 1995	1085-98-9	fungisidi	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂	333,2	1,3 mg/l	2,72-3,7	
diklorvossi	organofosfaatti	1955	1960-l - 1995	62-73-7	insektisidi	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	221,0	10 g/l	1,43-1,9	1-17 vrk
dikofoli	organokloori	1956	1960-l - 1991	155-32-2	insektisidi	C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O	370,5	0,8 mg/l	4,28	60-100 vrk
dimetooatti l. dimetoni	organofosfaatti	1951	1964-	60-51-5	insektisidi	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229,3	23,8 g/l	0,7-1,78	2-16 vrk
dinobutoni	dinitrofenolijohdann.		1970-l	973-21-7	insektisidi	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₇	326,3	1 mg/l	3,94	
dinokappi	nitrofenolijohdann.		1950-l - 1987	39300-45-3	fungisidi	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	364,4	4 mg/l		
dinosebi	dinitrofenolijohdann.		-1987	88-85-7	herbisidi					
elohopeakloridi	epäorgaaninen		-1967	7487-94-7	fungisidi	HgCl ₂	271,5	5-10 g/l		
elohopeaoksidi	epäorgaaninen		-1967	21908-53-2	fungisidi	HgO	216,6			
endosulfaani	organokloori	1956	1962- yhä	115-29-7	insektisidi	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,9	0,3 mg/l	4,7	30-70 vrk
endriini	organokloori		1958-1979	72-20-8	insektisidi			n, 0,2 mg/l	3,2-5,3	4-8 v
fenbutatinaoksidi	organotina			13356-08-6	akarisidi	C ₆₀ H ₇₈ OSn ₂	1052,7	v. 0,005 mg/l		8-30 vrk
fenitrotioni	organofosfaatti		1963-1997	122-14-5	insektisidi	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277,2	21 mg/l	3,43	4-28 vrk
fensoni				80-38-6	insektisidi	C ₁₂ H ₉ ClO ₃ S	268,7			
fentioni	organofosfaatti	1960	1960-l - 1985	55-38-9	insektisidi	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278,3	55 mg/l	4,84	1-34 vrk
fenyylielohopea-asetaat	organoelohopea		1956-1968	62-38-4	fungisidi	C ₈ H ₈ HgO ₂	336,7	4,4 g/l		
ferbam	ditiokarbamaatti		1950-l - 60-l	14484-64-1	fungisidi	C ₉ H ₁₈ FeN ₃ S ₆	416,5	0,1 g/l		
fiproniili				120068-37-3	insektisidi	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437,1			
flurprimidoli	pyrimidiini			56425-91-3	kasvunsääd	C ₁₅ H ₁₅ F ₃ N ₂ O ₂	312,3			> 26 vko
foksiimi	organofosfaatti		1970-l -	14816-18-3	insektisidi	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	298,3	< 10 mg/l	4,38	
folpetti	tioftalimidi		1960-l - 1972	133-07-3	fungisidi	C ₉ H ₄ Cl ₃ NO ₂ S	296,6	1 mg/l	2,85	n. 2-3 vko
formaldehydi	aldehydi		1940-l - 80-l	50-00-0	fungisidi	CH ₂ O	30,03	550 g/l	0,35	
formetanaatti	N-metyylikarbamaatti		1970-l	22259-30-9	insektisidi	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂	221,3			4-45 vrk
Yhdiste	Yhdisteryhmä	Kehitys- vuosi	Käyttöaika Suomessa	CAS- numero	Käyttö- tarkoitus	Molekyyli- kaava	Molekyyli- paino (g/mol)	Vesiliukoi- suus (n.20 C)	log Kow	T1/2 maa

formotioni	organofosfaatti		1960-l	2540-82-1	insektisidi	$C_6H_{12}NO_4PS_2$	257,3	2,6 g/l		1-14 vrk
fosetyyli-alumiini				39148-24-8	fungisidi	$C_6H_{18}AlO_9P_3$	354,1			
fosfamidoni	organofosfaatti		1960-l	13171-21-6	insektisidi	$C_{10}H_{19}ClNO_5P$	299,7	n. 100 g/l	0,38	1-4 vko
glutaraldehydi	aldehydi		1980-l	111-30-8	limantorjunta	$C_5H_8O_2$	100,1			
glyfosaatti	organofosfaatti		1971-	1071-83-6	herbisidi	$C_3H_8NO_5P$	169,1	12 g/l	-3	2 vrk-2 v
heksaetyylitetrafosraatti (HETP)	organofosfaatti		1940-l - 60-l	757-58-4		$C_{12}H_{30}O_{13}P_4$	506,3			
heksaklooribentseeni	organokloori	1945	1945-1996	118-74-1	fungisidi	C_6Cl_6	284,8	0,0032 mg/l	4,13-7,42	n. 2-4 v
heksakloorisykloheksaani	organokloori			608-73-1	insektisidi	$C_6H_6Cl_6$	290,8	8 mg/l		
heksytiatsoki				78587-05-0	kasvunsäädä	$C_{17}H_{21}ClN_2O_2S$	352,9			
heptakloori	organokloori	1951	1952-1996	76-44-8	insektisidi	$C_{10}H_5Cl_7$	373,3	0,18 mg/l	5,44-6,13	9-10 kk
imidaklopridi	kloronikotinidi			138261-41-3	insektisidi	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	255,7			
iprodioni	dikarboksimidi	1974	1980-l -	36734-19-7	fungisidi	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330,2	13 mg/l	3	20-160 vrk
kalsiumarsenaatti	epäorgaaninen		-1964	7778-44-1	insektisidi	$As_2Ca_3O_8$	398,1	0,1 g/l		
kalsiumsyaniidi	epäorgaaninen			592-01-8	fumigantti	C_2CaN_2	92,1			
kaptaani	N-trihalometyylitio	1952	1950-l - 1972	133-06-2	fungisidi	$C_9H_8Cl_3NO_2S$	300,6	3,3 mg/l	2,8	1 vrk
karbaryyli	karbamaatti	1957	1950-l-	63-25-2	insektisidi	$C_{12}H_{11}NO_2$	201,2	120 mg/l	1,59	n. 7-28 vrk
karbofuraani	karbamaatti		1951-1985	1563-66-2	insektisidi	$C_{12}H_{15}NO_3$	221,3	320 mg/l		11-75 vrk
karboksiini	karboksimidi			5234-68-4	fungisidi	$C_{12}H_{13}NO_2S$	235,3	20 mg/l		
kasvikarbolineumit			-1987							
kinometionaatti		1960	1970-l -	22439-01-2	fungisidi	$C_{10}H_6N_2OS_2$	234,3	1 mg/l	3,8	1-3 vrk
klooribentsylaatti				510-15-6	insektisidi	$C_{16}H_{14}Cl_2O_3$	325,2	13 mg/l		
klooripikriini			1940-l - 60-l	76-06-2	fungisidi	CCl_3NO_2	164,4	2 g/l	2,09-2,38	
klordaani	organokloori	1945	1945-1972	57-74-9	insektisidi	$C_{10}H_6Cl_8$	409,8	0,1 mg/l	6	> 1v
klordimeformi			1970-l	6164-98-3	insektisidi	$C_{10}H_{13}ClN_2$	196,7	270 mg/l	2,89	
klorfenvinfossi	organofosfaatti	1962	1970-l	470-90-6	insektisidi	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	359,6	145 mg/l	3,85	10-161 vrk
klorfoniumkloridi			1970-l - 80-l	115-78-6	kasvunsäädä	$C_{19}H_{32}Cl_3P$	397,8			
klormekvattikloridi	kvatern. ammonium		1967-	999-81-5	kasvunsäädä	$C_5H_{13}Cl_2N$	158,1	> 100 g/l	3,8-5	
klorobentsilaatti	organokloori		1950-l - 1981	510-15-6	insektisidi	$C_{16}H_{14}Cl_2O_3$	325,2	13 mg/l	4,74	
kloroksuroni	urea		1980-l - 1992	1982-47-4	herbisidi	$C_{15}H_{15}ClN_2O_2$	290,7	n. 3,7 mg/l		30-110 vrk
Yhdiste	Yhdisteryhmä	Kehitys- vuosi	Käyttöaika Suomessa	CAS- numero	Käyttö- tarkoitus	Molekyyli- kaava	Molekyyli- paino (g/mol)	Vesiliukoi- suus (n.20 C)	log Kow	T1/2 maa
klorpyrifossi	organofosfaatti			2921-88-2	insektisidi	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	350,6	1,39 mg/l		113-136 vrk

kupariarsenaatti (Pariisin vihreä)	epäorgaaninen			12002-03-8	larvisidi	$C_4H_6As_6Cu_4O_{16}$	1013,8	< 1g/l		
kuparihydroksidi	epäorgaaninen			20427-59-2	fungisidi	CuH_2O_2	97,6			
kuparioksidikloridi	epäorgaaninen		1940-l -	1332-40-7	fungisidi					
kuparisulfaatti	epäorgaaninen		1940-l - 60-l	7758-98-7	fungisidi	$CuSO_4$	159,6	31,6 g/l		
kvassia			1940-l - 1950-	68915-32-2						
kvintotseeni	nitrokloorihiilivety		1950-l - 1991	82-68-8	fungisidi	$C_6Cl_5NO_2$	295,3	0,1 mg/l	5-6	4-10 kk
lambda-syhalotriini	pyretroidi			91465-08-6				0,005 mg/l		4-12 vko
lindaani	organokloori	1945	1940-l - 1969	58-89-9	insektisidi	$C_6H_6Cl_6$	290,8	7,3 mg/l	3,29-3,85	3-10 v
linuroni	urea	1962	1963-	330-55-2	herbisidi	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	249,1	81 mg/l	3	38-67 vrk
lyijyarsenaatti	epäorgaaninen		1920-1964	7784-40-9	insektisidi	$AsHO_4Pb$	347,1			
malationi	organofosfaatti	1952	1955-	121-75-5	insektisidi	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330,3	145 mg/l	2,7	1-6 vrk
manebi	ditiokarbamaatti		1960-l - 1991	12427-38-2	fungisidi	$C_4H_6MnN_2S_4$	265,3	6 mg/l	0,62	3-36 vrk
mankotsebi	ditiokarbamaatti		1960-l - 1991	8018-01-7	fungisidi	$C_4H_6MnN_2S_4$	541,0	16 mg/l	1,34	1-40 vrk
						$C_4H_6N_2S_4Zn$				
metaldehydi	aldehydi		1950-l - 90-l	108-62-3	insektisidi	$C_8H_{16}O_4$	176,2	260 mg/l		
metamitroni	triatsinoni	1975	1978-	41394-05-2	herbisidi	$C_{10}H_{10}N_4O$	202,2	1,7 g/l	0,83	n. 4-6 vko
metam-Na	ditiokarbamaatti		1960-l - 70-l	137-42-8	fungisidi	$C_2H_4NNaS_2$	129,2	>700 g/l		
metiokarbi l. markaptodimetuuri	karbamaatti		1960-l-	2032-65-7	insektisidi	$C_{11}H_{15}NO_2S$	225,3	30 mg/l	2,92	1 kk-> v
metoksikloori	organokloori		1960-l - 90-l	72-43-5	insektisidi	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345,7	0,04 mg/l	4,3	1 vko-> kk
metributsiini	triatsinoni	1968	1975-	21087-64-9	herbisidi	$C_8H_{14}N_4OS$	214,3	1,05 mg/l	1,58	1-2 kk
metyylibromidi	organohalogeneeni			74-83-9	fumigantti	CH_3Br	94,9	n. 15 g/l	1,08-1,19	20-30 vrk
metyylidemetoni	organofosfaatti		1950-l - 60-l	8022-00-2	insektisidi	$C_{12}H_{30}O_6P_2S_4$	460,6	3,3 g/l	1,02	n. 26 vrk
metyylietyyli-kloorietyylisulfaatti			1950-l	140-57-8	insektisidi	$C_{15}H_{23}ClO_4S$	334,9	0,1 mg/l		
metyyli-isotiosyanaatti			1960-l - 70-l	556-61-6	fungisidi	C_2H_3NS	73,1	7,6 g/l	0,94	1-50 vrk
mevinfossi	organofosfaatti	1953	1960-l - 2001	7786-34-7	insektisidi	$C_7H_{13}O_6P$	224,1	n. 600 g/l	0,13-1,34	3-13 vrk
naftaleeni	hiilivety		1940-l	91-20-3	insektisidi	$C_{10}H_8$	128,2	n. 30 mg/l	3,01-4,70	
nemafossi	organofosfaatti			297-97-2	insektisidi	$C_8H_{13}N_2O_3PS$	248,2	n. 1g/l		2-6 vko
nikotiini			1950-l -	54-11-5	insektisidi	$C_{10}H_{14}N_2$	162,2		1,17	
Yhdiste	Yhdisteryhmä	Kehitys- vuosi	Käyttöaika Suomessa	CAS- numero	Käyttö- tarkoitus	Molekyyli- kaava	Molekyyli- paino (g/mol)	Vesiliukoi- suus (n.20 C)	log Kow	T1/2 maa
natriumarseniitti	epäorgaaninen			7784-46-5	rodentisidi	$AsNaO_2$	129,9			
nitrofenoli			1950-l	100-02-7	fungisidi	$C_6H_5NO_3$	139,1	16 g/l	2,91	2-10 vrk

oksidemetoni-metyyli	organofosfaatti		1970-l -	301-12-2	insektisidi	C ₆ H ₁₅ O ₄ PS ₂	246,3	10-50 g/l	0,18-1,03	27-45 vrk
oksikarboksiini	karboksimidi		1970-l -80-l	5259-88-1	fungisidi	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄ S	267,3	1 g/l	0,9	
paradiklooribentseeni	organokloori		1960-l	106-46-7	insektisidi	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	n. 80 mg/l	2,4-3,62	
parakvatti	kvatern. Ammonium		1980-l - 1986	1910-42-5	herbisidi	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂	257,2	> 100 g/l	-4,22	vuosia
parationi-etyyli	organofosfaatti		1950-l - 1976	56-38-2	insektisidi	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291,3	24 mg/l	3,8	18 vrk
parationi-metyyli	organofosfaatti			298-00-0	insektisidi	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	263,2	50 mg/l	2,86	15 vrk
pentakloorifenoli	organokloori			87-86-5	fungisidi	C ₆ HCl ₅ O	266,3	14 mg/l	3,32-5,86	48 vrk
penkonatsoli	atsoli			66246-88-6	fungisidi	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	284,2			
permetriini	pyretroidi		1980-l -	52645-53-1	insektisidi	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	391,3	0,2 mg/l	6,5	6-106 vrk
pikloraami	pyridiinikarboksilyylihapo			1918-02-1	herbisidi	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	241,5	430 mg/l		100 vrk
piperynylibutoksidi			1950-l -	51-03-6	insektisidi	C ₁₉ H ₃₀ O ₅	338,4	< 1g/l	4,29	
pirimikarbi	N-metyylikarbamaatti	1969	1970-l -	23103-98-2	insektisidi	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238,3	3 g/l	1,7	7-234 vrk
propamokarbi (-hydrokloridi)	karbamaatti		1980-l -	24579-73-5	fungisidi	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂	188,3			
propoksuuri	N-metyylikarbamaatti		1970-l -1994	114-26-1	insektisidi	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209,2	2 g/l	1,52	
protiokarbi l. dynone	tiokarbamaatti		1980-l	19622-08-3	fungisidi	C ₈ H ₁₉ ClN ₂ OS	226,8			
pymetrotsiini	triatsiini			123312-89-0	insektisidi	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	217,2			
pyretriini		1820-l	1950-l -	8003-34-7	insektisidi			ei liukene		
resmetriini	pyretroidi		1967-1985	10453-86-8	insektisidi	C ₂₂ H ₂₆ O ₃	338,4			
rikki (kalkki)	epäorgaaninen		1940-l -1980-l	7704-34-9	fungisidi	S ₈	256,5			
rotenoni			1940-l -1970-l	83-79-4	insektisidi	C ₂₃ H ₂₂ O ₆	394,4	15 mg/l	4,1	3 vrk
salisyylaniliidi	anilidi		1950-l -60-l	87-17-2	fungisidi	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂	213,2			
simatsiini	triatsiini	1956	195-l-	122-34-9	herbisidi	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	6,2 mg/l	2,10	70-110 vrk
sinebi tai zinebi	ditiokarbamaatti		1950-l - 80-l	12122-67-7	fungisidi	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn	275,7	10 mg/l		23-43 vrk
sinkkiarsenaatti	epäorgaaninen		-1964		insektisidi					
sinkkimetyyllitiokarbamaatti	karbamaatti			137-30-4	fungisidi	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	305,8	65 mg/l		
sulfoteppi (TEDP)	organofosfaatti	1944	1950-l -	3689-24-5	insektisidi	C ₈ H ₂₀ O ₅ P ₂ S ₂	322,3	10 mg/l	3,99	
syaniidi (syaanivety)	epäorgaaninen		1940-l - 50-l	74-90-8	fumigantti	HCN	27,0	1000 g/l	-0,25	
Yhdiste	Yhdisteryhmä	Kehitys- vuosi	Käyttöaika Suomessa	CAS- numero	Käyttö- tarkoitus	Molekyyli- kaava	Molekyyli- paino (g/mol)	Vesiliukoi- suus (n.20 C)	log Kow	T1/2 maa
sykloheksimidi			1960-l - 70-l	66-81-9		C ₁₅ H ₂₃ NO ₄	281,4	10-50 g/l	0,85	
sypermetriini	pyretroidi	1975	1980-l - 1998	52315-07-8	insektisidi	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416,3	0,004 mg/l	6,6	n. 16 vko
talliumsulfaatti	epäorgaaninen		1940-l - 1976	7446-18-6	rodentisidi	O ₄ STl ₂	504,8	n. 50 mg/l		

teknatseeni (TCNB)			1940-1 - 1980	117-18-0	fungisidi	$C_6HCl_4NO_2$	260,9	< 0,1 g/l		
terbutryyni	triatsiini	1965	1972-	886-50-0	herbisidi	$C_{10}H_{19}N_5S$	241,4	22 mg/l	3,65	3-10 vko
tetraetyylipyrofosfaatti (TEPP)	organofosfaatti		1940-1 - 1960-	107-49-3	insektisidi	$C_8H_{20}O_7P_2$	290,2			
tetradifoni			1950-1 - 1960-	116-29-0	insektisidi	$C_{12}H_6Cl_4O_2S$	356,1	0,08 mg/l	4,72	
tetrametriini	pyretroidi		1964-	7696-12-0	fungisidi	$C_{19}H_{25}NO_4$	331,4			
tiofanaattimetyyli			1970-1 -	23564-05-8	fungisidi	$C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$	342,4	< 10 g/l		
tiokinoksi			1960-1 - 1979	93-75-4		$C_9H_4N_2S_3$	236,3			
tiometoni	organofosfaatti		1960-1	640-15-3	insektisidi	$C_6H_{15}O_2PS_3$	246,3	200 mg/l		n. 230 vrk
tiraami	ditiokarbamaatti		1940-1 -	137-26-8	fungisidi	$C_6H_{12}N_2S_4$	240,4	30 mg/l	1,82	1-21 vrk
toksafeeni	organokloori	1947	1949-1969	8001-35-2	insektisidi	n. $C_{10}H_{10}Cl_8$	301,1	n. 1 ug/l	3-6,4	2-44 vrk
tolyylifluanidi	N-trihalometyylitio			731-27-1	fungisidi	$C_{10}H_{13}Cl_2FN_2O_2S$ 2	347,2		3,9	
triallaatti	tiokarbamaatti		1969-1985	2303-17-5	herbisidi	$C_{10}H_{16}Cl_3NOS$	304,7	40 g/l		
trifluraliini	dinitroaniliini		1973-	1582-09-8	herbisidi	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	335,3	4 mg/l	5,07-5,34	21-132 vrk
triforiini			1980-1 -	26644-46-2	fungisidi	$C_{10}H_{14}Cl_6N_4O_2$	435,0	30 mg/l		3 vko
triklorofoni	organofosfaatti	1957	1960-1 - 1980-	52-68-6	insektisidi	$C_4H_8Cl_3O_4P$	257,4	120 g/l	0,43	1-27 vrk
trikloronaatti	organofosfaatti		1970-1 - 1979	327-98-0	insektisidi	$C_{10}H_{12}Cl_3O_2PS$	333,6	n. 50 mg/l	5,23	n. 141 vrk
vinklotsoliini	dikarboksimidi	1975	1970-1 - 1996	50471-44-8	fungisidi	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	286,1	3,4 mg/l	3	1-75 vrk

Lähteet:

Baird, C. 1998. Environmental Chemistry. W.H. Freeman and Company, New York.

Chemfinder: <http://chemfinder.cambridgesoft.com/> (10.9.2002)

IPCS. The WHO Recommended classification of Pesticides by Hazard and guidelines to classification 2000-2002.

Jaakkonen, S. Kasvihuoneprojekti, Julkaisematon.

Markkula, M., Tiittanen, K. ja Vasarainen, A. 1990. Torjunta-aineet maa- ja metsätaloudessa 1953-1987. Maatalouden tutkimuskeskuksen tiedote. Jokioinen.

Nikunen ym. 2001. Environmental Properties of Chemicals. Finnish Environmental Institute, Helsinki.

Paasivirta, J. ja Rytsä, E. 1987. Torjunta-ainekemia 455. Otakustantamo, Helsinki.

Pesticide Action Network Pesticide Database: http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.html (25.9.2002)

Puutarhakalenteri 1954. Puutarhaliiton julkaisuja N:o 97. Puutarhaviilijäin liitto r.y.

Suomen ympäristökeskus: www.vyh.fi/ympsuo/kemik/pops/12pops (3.12.2001)

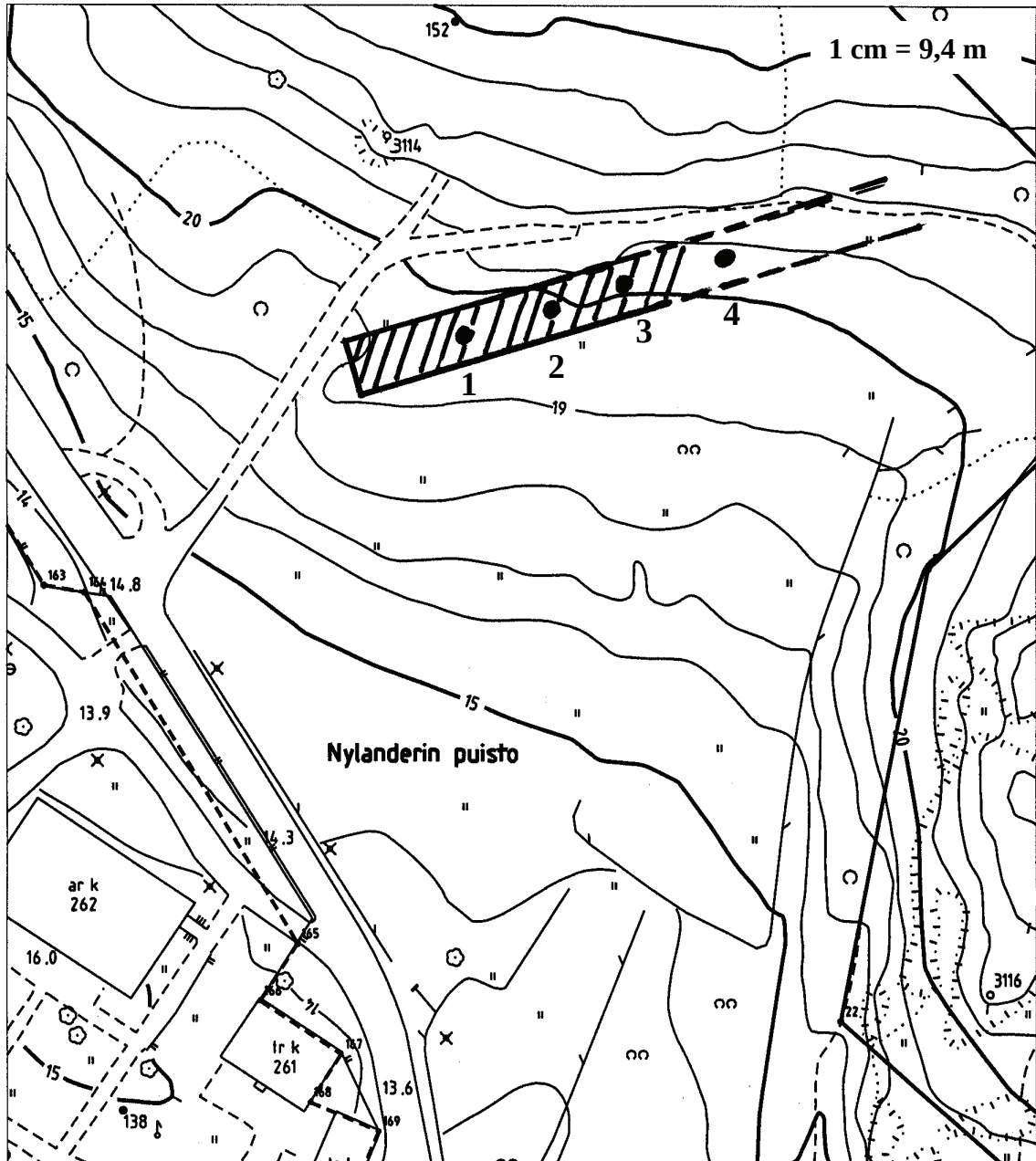
Turunen, S. Eläintieteen laitos, Helsingin yliopisto. 1985. Torjunta-aineiden vaikutustavat kasveissa ja eläimissä. Kasvinsuojeluseuran julkaisuja N:o 75. Mänttä.

The Pesticide Manual 1994. Tenth Edition. Editor: Clive Tomlin. Crop Protection Publications, United kingdom.

Toxnet: <http://toxnet.nlm.nih.gov/> (25.9.2002)

Karttaliite 1.

Kumpulan kauppapuutarhan sijainti ja näytteenottopisteet



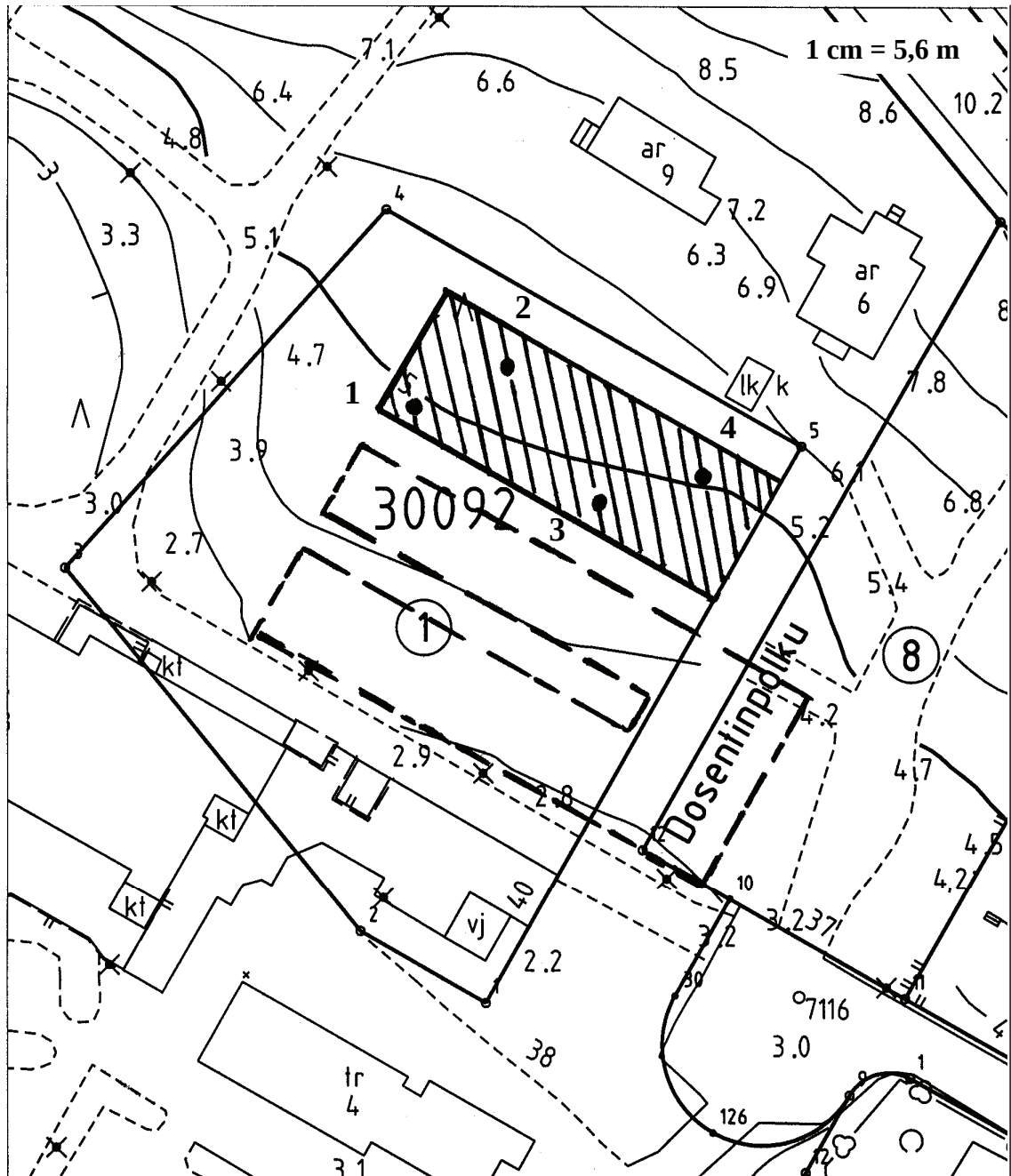
© Kaupunkimittausosasto, Helsinki 082/2002

Kasvihuoneiden pohjasta on jäljellä rajattu viivoitettu alue. Katkoviivalla merkitty kasvihuoneen reuna ei ole enää paikallaan. Sijainti on merkitty karttaan vuoden 1956 kiinteistökartan mukaan. Kauppapuutarhan osoite on Jyrängöntie, Nylanderin puisto. Mittakaava on ilmoitettu kartan oikeassa yläkulmassa.

Lähde: Helsingin kiinteistökartta 1956. Mittakaava 1:10 000. Helsingin kaupungin kiinteistöviraston kaupunginmittausosasto.

Karttaliite 2.

Munkkiniemen kauppapuutarhan sijainti ja näytteenottopisteet



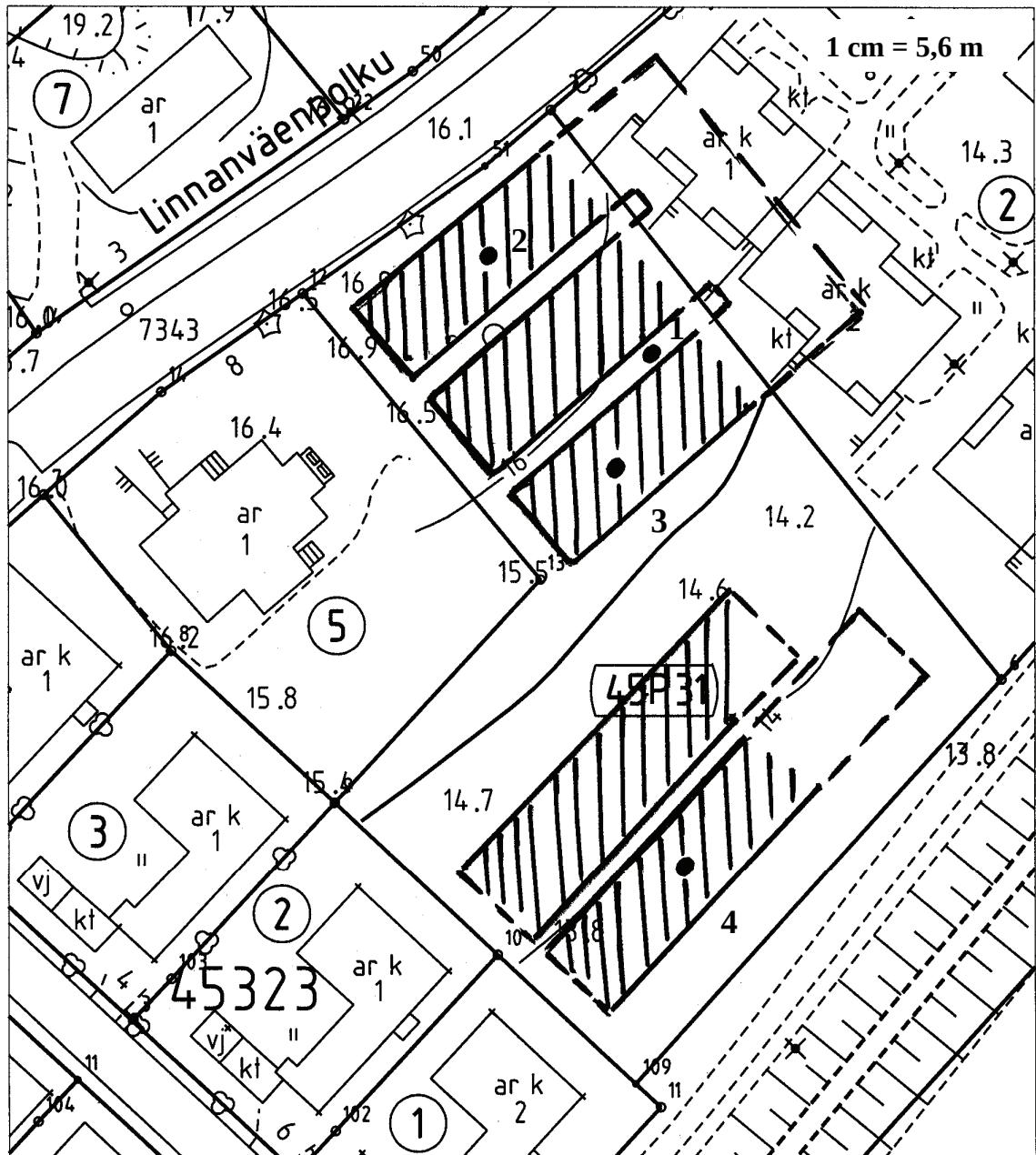
© Kaupunkimittausosasto, Helsinki 082/2002

Kasvihuoneiden pohjasta on jäljellä rajattu viivoitettu alue. Katkoviivalla merkitty kasvihuoneen reuna ei ole enää paikallaan. Sijainti on merkitty karttaan vuoden 1956 kiinteistökartan mukaan. Kauppapuutarhan soite on Perustie 37 ja 40. Mittakaava on ilmoitettu kartan oikeassa yläkulmassa.

Lähde: Helsingin kiinteistökartta 1956. Mittakaava 1:10 000. Helsingin kaupungin kiinteistöviraston kaupunkimittausosasto.

Karttaliite 3.

Vartioharjun kauppapuutarhan sijainti ja näytteenottopisteet



© Kaupunkimittausosasto, Helsinki 082/2002

Kasvihuoneiden pohjasta on jäljellä rajattu viivoitettu alue. Katkoviivalla merkitty kasvihuoneen reuna ei ole enää paikallaan. Sijainti on merkitty karttaan vuoden 1956 kiinteistökartan mukaan. Kauppapuutarhan osoite on Linnanväenpolku 4 ja 8. Mittakaava on ilmoitettu kartan oikeassa yläkulmassa.

Lähde: Helsingin kiinteistökartta 1956. Mittakaava 1:10 000. Helsingin kaupungin kiinteistöviraston kaupunginmittausosasto.

Karttaliite 4.

Tausta-alueen (Oulunkylä) sijainti ja näytteenottopisteet



© Kaupunkimittausosasto, Helsinki 082/2002

Karttaan merkityistä näytteenottopisteistä on koostettu yksi kokoomanäyte analyysyä varten. Mittakaava on ilmoitettu kartan oikeassa yläkulmassa.

KUVAILULEHTI / PRESENTATIONSBLAD / DOCUMENTATION PAGE		
Tekijä(t)/Författare/Author(s) Leea Fraktman		
Julkaisun nimi/Publikationens titel/Title of publication <i>Torjunta-aineiden esiintyminen ja käyttäytyminen kauppapuutarhojen maaperässä</i> <i>Bekämpningsmedels förekomst och beteende i handelsträdgårdars jord</i> <i>The presence and fate of pesticides in the soil of market gardens</i>		
Julkaisija/Utgivare/Publisher Helsingin kaupungin ympäristökeskus Helsingfors stads miljöcentral City of Helsinki Environment Centre	Julkaisuaika/Utgivningstid/ Publication time 2002	
Sarja /Serie /Series Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja Helsingfors stads miljöcentral's publikationer Publications by City of Helsinki Environment Centre	Numero/Nummer/No. 8/2002	
ISSN 1235-9718	ISBN 952-473-016-2	ISBN (URL: www.hel.fi/ymk/julkaisu.html) 952-473-017-0
Kieli/Språk/Language <i>Koko teos/Hela verket/The work in full</i> fin <i>Yhteenveto/Sammandrag/Summary</i> fin, sve, eng <i>Taulukot/Tabeller/Tables</i> fin <i>Kuvatestit/Bildtexter/Captions</i> fin		
Asiasanat/Nyckelord/Keywords <i>Kauppapuutarha, torjunta-aine, raskasmetalli, maaperä, Helsinki,</i> <i>Handelsträdgård, bekämpningsmedel, tungmetall, mark, Helsingfors</i> <i>Market garden, pesticide, heavy metal, soil, Helsinki</i>		
Lisätietoja/Närmare upplysningar/Further information <i>Antti Salla, puh/tfn +358 9 7312 2772, antti.salla@hel.fi</i> <i>Helsingin kaupungin ympäristökeskus, PL 510, 00099 Helsingin kaupunki</i> <i>http://www.hel.fi/ymk</i>		

HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 2000

1. **Kemikaalionnettomuustyöryhmä.** Vaarallisten aineiden onnettomuuksiin varautuminen
2. **Hiltunen K.** Sisäilman ammoniakki suomalaisissa asunnoissa
3. **Paavola T, Huotari H, Pönkä A, Kalso S.** Riisin ja lihan hygieeninen laatu Helsingin aasialaisissa ravintoloissa
4. **Pellikka K, Viljamaa H.** Alg@line-seurantatutkimus Helsingin merialueella vuonna 1999
5. **Pönkä A, Virtanen M.** Yhdyskuntailman hiilimonoksidin vaikutus kuolleisuuteen ja sydäntautisairastavuuteen Helsingissä 1987–1995
6. **Pönkä A.** Omavalvonta helsinkiläisissä myymälöissä, kioskeissa ja ravitsemisliikkeissä
7. **Pönkä A, Pukkala E.** Syöpä ja krooniset sairaudet Myllypuron entisen kaatopaikan alueella asuneilla
8. **Puttonen J.** Asunnontarkastuksen toimenpidepyynnöt 1994–1998
9. **Lyly O, Riki V, Syrjälä V.** Haihtuvien hiilivetyjen (VOC) vuosipäästöt Helsingissä 1998–1999
10. **Salo J.** Onko kuulo vaarassa? Melutasot konserteissa, elokuvissa ja ravintoloissa Helsingissä kesällä 2000
11. **Airo J, Laakso T, Pönkä A.** Matkustaja-alusten uima- ja porealtaiden veden laatu vuosina 1996–1999

HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 2001

1. **Airaksinen T, Nyberg A, Huotari H, Partanen M, Suominen P, Heikkinen T, Siltanen I, Antman S-L, Rintamäki A, Airaksinen L, Aminoff I, Tikkanen P, Weber T, Pönkä A.** Kolmas- ja viidesluokkalaisten ravinnon saanti koulussa ja kotona
2. **Toivola T.** Kaatopaikkojen ympäristövaikutuksia ja Helsingin entisten kaatopaikkojen nykytilanne
3. **Haapanen E (toim.).** Vanhankaupunginlahti–Helsingin lintuparatiisi. EU Life -projekti vuosina 1997–2000
4. **Pellikka K.** Alg@line-seurantatutkimus Suomenlahdella vuonna 2000
5. **Jaakkonen S.** Kartoitus mahdollisesti saastuneista alueista Helsingissä
6. **Koskimies P.** Vuosaaren satamahankkeen luontovaikutusten seurantaohjelma.
Osa I. Linnustovaikutusten seurantaohjelma
7. **Immonen K.** Helsingin täyttömaa-alueet. Kartoitus ja ympäristövaikutusten esiselvitys
- 8.
9. **Räsänen M, Mustakallio L ja Pellikka K.** Sinilevät ja levämyrkyt Helsingin uimarannoilla ja merialueella kesällä 2001
10. **Viitanen S, Blomqvist R, Tuominen M-L, Lehto T, Kuhmonen Aimo ja Pönkä A.** Naudanlihan jäljitettävyyys ja alkuperämerkintöjen oikeellisuus Helsingissä
11. **Pönkä A, Poussa T ja Laosmaa M.** Tehostetun hygienian vaikutus päiväkotilasten sairastavuuteen
12. **Pönkä A, Heikkinen T, Parviainen M, Rintamäki A, Suur-Uski I, Airaksinen T.** Oppilaiden suhtautuminen kouluruokailuun kolmessa helsinkiläisessä koulussa
13. **Koimäki T, Kalso S, Kuhmonen A ja Pönkä A.** Kaupanpidettävän kalanmädin laatu Helsingissä vuonna 2000
14. **Hosiaislouma V.** Puiden jäkälät Helsingin kantakaupungin ilmanlaadun kuvaajina vuonna 2000
15. **Laakso T, Peltola J, Kalso S, Vartiala T ja Ahonen S.** Asuntojen rakennusmateriaalien sekä niiden ja sisäilman mikrobien myrkyllisyys karjun siittiötestissä

HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 2002

1. **Vuolli V, Blomqvist R, Kultanen L.** Ravitsemisliikkeiden keittiöiden puhtaus Helsingissä
2. **Fraktman L.** Bromatut palonestoaineet ympäristössä
3. **Lammi E.** Viikin-Vanhankaupunginlahden Natura-alueen vesikasvillisuus
4. **Viitasalo I, Hyytiäinen U-M, Pekuri S, Saarnio S-P, Toppinen H.** Rantavyöhykkeen uposkasvillisuuden tila Helsingin ja Espoon merialueilla vuosina 1998-99
5. **Hokkanen P, Kalso S, Aminoff I, Pönkä A.** Jauhelihan laatu helsinkiläisissä vähittäismyymälöissä
6. **Risco N, Pellikka K.** Piileväyhteisöt Helsingin purojen veden laadun kuvaajana
7. **Tuominen M-L, Tikkanen P.** Värit makeisissa, virvoitusjuomissa ja irtojäätelöissä
8. **Fraktman L.** Torjunta-aineiden esiintyminen ja käyttäytyminen kauppapuutarhojen maaperässä