

247

Jouni Lehtoranta ja Vesa Gran

Sedimentistä veteen vapautuvat
ravinteet Säskylän Pyhäjärvellä

247

Jouni Lehtoranta ja Vesa Gran

Sedimentistä veteen vapautuvat ravinteet Säskylän Pyhäjärvellä

Helsinki 2002
SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS

ISBN 952-11-1116-X
ISSN 1455-0792

Taitto: Ritva Koskinen

Paino: Edita Oyj
Helsinki 2002

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää sedimentistä veteen vapautuvien liukoisten ravinteiden määrä kuljetus- ja sedimentaatiopohjalla vuoden aikajaksolla. Sedimentin huokosveden ravinnepitoisuudet mitattiin suodattamalla sedimenttinäytteet alipaineella typpikaasuilmakehässä. Vapautuvat ravinteet puolestaan mitattiin inkuboimalla sedimenttinäytteitä kiertovirtaussysteemissä.

Sedimentistä vapautui yläpuoliseen veteen vähän liukoista reaktiivista fosforia lukuunottamatta loppukesää ja alkusyksyä (sedimentaatiopohja), jolloin fosforia vapautui noin $0,5 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Sekä sedimentin kiintoaineen että huokosveden raudan pitoisuudet olivat vastaaviin fosforipitoisuuksiin verrattuna todennäköisesti riittävän korkeita, että sedimentti kykeni sitomaan hyvin liukoista reaktiivista fosforia Fe(III)-oksideihin hapellisissa oloissa.

Ammoniumtyyppiä kuljetuspohjalta vapautui keskimäärin $1,6 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalta $18,8 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Kuljetuspohjalla mitattiin matalampia huokosveden NH_4^+ pitoisuuksia kuin sedimentaatiopohjalla. Kuljetuspohjalla vapautui $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppiä sedimentistä veteen kun taas sedimentaatiopohja sitoi $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppiä. Tutkimusjakson keskiarvot $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyypin vapautumiselle olivat kuljetuspohjalla $1,0 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalla $-0,9 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Kuljetuspohjan pinta-alalle (92 km^2) laskettuna vapautuvan liukoisen reaktiivisen fosforin määrä on noin $1\,940 \text{ kg P a}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalla (3 km^2) 240 kg P a^{-1} . Yhteensä kuljetus- ja sedimentaatiopohjalta vapautuu fosforia $2\,180 \text{ kg P a}^{-1}$ (6.0 kg d^{-1}). Sedimentin hyvästä pidätyskyvystä huolimatta pohjasta vapautuva liukoinen reaktiivinen fosfori on merkittävä leville käyttökelpoisen fosforin lähde. Kuljetuspohjalta vapautui NH_4^+ -tyyppiä $52\,800 \text{ kg N a}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalta $20\,600 \text{ kg N a}^{-1}$. Yhteensä molemmilta pohjilta vapautui siis $73\,400 \text{ kg N a}^{-1}$. $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppiä vapautui kuljetuspohjalta $33\,800 \text{ kg N a}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalta $-1\,000 \text{ kg N a}^{-1}$ eli yhteensä $32\,800 \text{ kg N a}^{-1}$. Kaikenkaikkiaan epäorgaanista tyyppiä vapautui Säkylän Pyhäjärvellä $106\,000 \text{ kg N a}^{-1}$. Tämä vapautuva tyypimäärä johtaisi veden epäorgaanisen typen pitoisuuksien merkittävään kohoamiseen Pyhäjärvellä, jota järvellä ei kuitenkaan ole havaittu. Tämän vuoksi tyyppiä vesiekosysteemistä poistava denitrifikaatio on todennäköisesti tehokasta.

Sisällys

Tiivistelmä	3
I Johdanto	5
1.2 Typpi ja fosfori järvisedimentissä	5
1.3 Tutkimusalue	7
2 Menetelmät	9
2.1 Sedimentti- ja pohjaeläinnäytteiden otto	9
2.2 Sedimentistä tehdyt fysikaalis-kemialliset mittaukset ja kiintoaineesta tehdyt mittaukset	9
2.3 Sedimentin yläpuolisesta vedestä tehdyt mittaukset	10
2.4 Sedimentin huokosveden ravinnepitoisuuksien ja vapautuvien ravinteiden mittaaminen	10
3 Tulokset	12
3.1 Sedimentin yläpuolisen veden ravinnepitoisuudet	12
3.2 Sedimentin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet	12
3.3 Sedimentin kiintoaineksen kokonaisravinne-pitoisuudet	12
3.4 Sedimentin huokosveden ravinne- ja rautapitoisuudet	14
3.5 Sedimentistä veteen vapautuvan DRP:n määrä	14
3.6 Sedimentistä veteen vapautuvan typen määrä	18
4 Tulosten tarkastelu	22
4.1 Pohjan läheisen veden ravinnepitoisuuksien vaihtelu mitattuina ajankohtina	22
4.2 Sedimentin orgaanisen aineksen sekä typen ja fosforin pitoisuudet	22
4.3 DRP:n vapautuminen huokosveteen ja siihen vaikuttavat tekijät	23
4.4 Typen vapautuminen sedimentistä veteen	24
4.5 Pohjaeläinten vaikutus sedimentin ravinnepitoisuuksiin ja ravinteiden vapautumiseen	25
4.6 Sedimentistä veteen vapautuvan typen ja liukoisen reaktiivisen fosforin määrät	25
5 Johtopäätökset	27
Kirjallisuus	28
Kuvailulehti	31

Johdanto

Pääosin maatalouskuormitteisen Säskylän Pyhäjärven veden laatu heikentyi 1990-luvulla (Kirkkala ja Salmela 1996). Tämä näkyi a-klorofylli-pitoisuuksien ja sinilevien määrän kasvuna. Myös kokonaisfosforipitoisuus on vähitellen noussut, etenkin loppukesällä, vaikka ulkoinen kuormitus ei ole lisääntynyt (Ekholm 1998). On siis mahdollista, että sedimentistä veteen vapautuva fosfori (ns. sisäinen kuormitus) lisää merkittävästi yläpuolisen veden fosforin määrää. Maatalouden kuormittamissa maatalissa järvissä tämä sisäinen fosforikuormitus voi oleellisesti lisätä leville käyttökelpoisen fosforin määrää ja täten myös leväbiomassaa (Knuuttila ym. 1994).

Pyhäjärven on kuitenkin arvioitu pidättävän hyvin suuren osan ulkoisesta fosfori- ja typpikuormituksesta (87 % fosforista ja 82 % typestä, Ekholm ym. 1997). Hyvin suuri osa fosforista sitoutuu järven pohjasedimenttiin (Malve ym. 1994, Ekholm ym. 1997). Typpeä taas poistuu ajoittain huomattavia määriä denitrifikaation, pysyvän sedimentaation ja kalansaaliin mukana. Viime vuosina Pyhäjärven syvänealueelta on saatu viitteitä sisäisen fosforikuormituksen lisääntymisestä heikon happitilanteen vallitessa pitkään vallinneen kesäkerrostuneisuuden ja loppupalven aikana (Malve ym. 1994). Pyhäjärven syvänteiden alusvedestä on happikadon aikana mitattu korkeita kokonaisrauta- ja TP-pitoisuuksia (Malve ym. 1994), joka viittaa Fe(III) oksidien pelkistymisen yhteydessä tapahtuvaan liukoisen raudan ja fosforin vapautumiseen sedimentistä veteen. Myös loppukesän sinileväkukinnat ovat voimistuneet ja aiheuttajaksi on epäilty sedimentistä veteen vapautuvia ravinteita, koska ulkopuolinen kuormitus ei ole lisääntynyt kesän aikana.

Tämän hankkeen tavoitteena on selvittää sedimentistä veteen vapautuvien ravinteiden määrää kuljetus- ja sedimentaatiopohjalla vuoden aikajaksolla. Liukoisen reaktiivisen fosforin (DRP), ammoniumin (NH_4^+), nitriitin ja nitraatin ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$) sekä liukoisen kokonaistypen (DN) vapautuminen sedimentistä määritetään ja vapautuvien ravinteiden määrää verrataan järven muuhun kuormitukseen. Tuloksia verrataan ainetaselaskelmilla saatuihin arvioihin.

1.2 Typpi ja fosfori järvisedimentissä

Pääosa helposti hajotettavasta orgaanisesta aineksestä ilmeisesti hajoaa jo vesikerroksessa, sillä äskettäin kuolleesta leväaineksestä suuri osa on helposti hajoavaa ja vain pieni osuus hautautuu sedimenttiin. On arvioitu, että järvissä leväsoluista 80 ± 10 % mineralisoituu jo vesikerroksessa ja vain hitaasti hajoava aines vajoaa pohjalle (Golterman 1976). Sedimentissä sen pintakerroksessa tapahtuvat reaktiot ovat liukoisten aineiden vapautumisen kannalta tärkeimpiä. Tässä kerroksessa onkin usein sedimentin hajotuskelpoisin eloperäinen aines. Myös hapen (O_2) aiheuttamat kemialliset hapeutusreaktiot tapahtuvat aivan sedimentin pintakerroksessa. Mikro-organismien eloperäisen aineksen hajotus vapauttaa ravinteita orgaanisesta aineksestä liukoisessa muodossa huokosveteen. Sedimentissä orgaanisen aineksen hajotustehokkuuden on todettu pienenevän eksponentiaalisesti syvyyden kasvaessa sedimentissä (Aller 1980). Sedimentin eloperäinen aines muodostuu helposti hajotettavista eli labiileista ja vaikeasti hajotettavista yhdisteistä. Labiili aines on muodostunut lähinnä yksinkertaisista sokereista, rasvahapoista ja proteiineista (Fabiano ja Danovaro 1994). Humus- ja

fulvohapot sekä pitkäketjuiset ja monimutkaiset hiilihydraatit sen sijaan hajoavat hitaasti (Fry 1987). Hajotus jatkuu yli 10 cm:n syvyydellä, mutta se on hitaampaa kuin yläpuolisessa kerroksessa. Tanskan rannikkovesissä mikrobitoiminnaltaan aktiivisin sedimenttikerros on ulottunut tutkimuksissa n. 10 cm:n syvyyteen (Blackburn ja Henriksen 1983). Syvemmälle muodostuu kiinteämpi ja suuren osan mineralisaatiosta läpikäynyt sedimentti.

Suuri osa sedimentin orgaanisesta typestä on sitoutunut aminohappoihin. Elävään mikrobibiomassaan sitoutuneen hiilen (3,1 %, Fabiano ja Danovaro 1994) ja typen (Christian ja Wetzel 1978) osuuden sedimentin kokonaishiilestä ja -typestä on arvioitu olevan pieni. Koska typpi on valtaosin sitoutuneena orgaaniseen ainekseen niin typen vapautumiseen sedimentistä veteen eri olomuodoissa vaikuttavat lähinnä mikrobiologiset mineralisointiprosessit. Orgaanisen aineksen mineralisoituessa typpi vapautuu lähinnä ammoniumtyyppinä (NH_4^+). Mikäli sedimentissä on hajotuskelpoista eloperäistä ainesta ja riittävästi happea, osa ammoniumista hapetetaan mikrobiologisesti nitriitin kautta nitraatiksi (nitrifikaatio). Vedessä esiintyvää tai sedimentin nitrifikaatiossa muodostunutta nitraattia puolestaan voidaan käyttää elektroniakseptorina, jolloin muodostuu typpioksiduulia (N_2O) tai typpikaasua (N_2). Reaktiossa orgaaninen hiili hapettuu ja nitraatti pelkistyy ja reaktiota kutsutaan denitrifikaatioksi. Nitraattityyppiä pelkistävät monet heterotrofiset, yleensä fakultatiivisesti anaerobiset bakteerit (Seitzinger 1988). On arvioitu, että denitrifikaatiossa pelkistyvistä nitraatista suurin osa on muodostunut sedimentissä nitrifikaatiossa muodostuneesta nitraatista (Seitzinger 1988). Estuaarien ja rannikkovesien sedimentistä vapautuvasta typestä N_2 :n osuus on vaihdellut välillä 15-70 % (Seitzinger 1988).

Savimineraaleihin, rauta- ja alumiini(hydr)oksideihin ja kalsiumyhdisteisiin sitoutunut fosfori muodostaa suurimman osan sedimentin kiintoaineen epäorgaanisesta fosforista. Rautaan ja mangaaniin sitoutuneen fosforin on yleisesti oletettu olevan liikkuvin osa fosforia (Jensen ja Thamdrup 1993), koska Fe- ja Mn-oksidiin pelkistyessä niihin sitoutunut fosfori vapautuu huokosveteen ja diffundoituu konsentraatiogradienttinsa mukaisesti. Pelkistyneiden Fe- ja Mn-yhdisteiden hapettuminen sedimentin hapellisessa kerroksessa Fe- ja Mn-oksidiiksi puolestaan lisää fosfaatti-ionien adsorptiota näihin metallioksidiin. Suomen järvisedimenteissä heikosti kiteiset Fe- ja Al- (hydr)oksidit ovat ilmeisesti tärkeimpiä fosforia adsorboivia yhdisteitä (Hartikainen 1979). Alumiinihydroksidit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) eivät osallistu hapetus-pelkistys-reaktioihin, joten niiden pitäisi säilyttää fosforin sitomiskykynsä myös pelkistyneessä ympäristössä.

Orgaaninen fosfori muodostuu kasvijätteestä, elävistä ja kuolleista levistä, eläinplanktonista, bakteereista ja detrituksesta (Danen-Louwerse ym. 1993). Orgaanisen fosforin pitoisuus vähenee syvyyden kasvaessa sedimentissä orgaanisen aineksen mineralisoinnin vuoksi (Holtan ym. 1988). USA:ssa St. Lawrence-lahdella sedimentoituvasta orgaanisesta fosforista suuri osa on mineralisoitunut ja vapautuva fosfori on siirtynyt huokosveteen ja partikkelien adsorptiopaikoille (Sundby ym. 1992).

Huokosveden fosforin määrä sedimentin fosforin kokonaismäärästä on yleensä hyvin pieni (< 1 %, Boström ym. 1982), vaikka huokosveden DRP- pitoisuus voi olla sedimentin yläpuolista vettä huomattavastikin korkeampi. Huokosveden liukoiset fosforyhdisteet ovat suoraan vaihtokelpoisia sedimentin yläpuolisen veden kanssa (Syers ym. 1973). Huokosveden DRP- pitoisuus kuitenkin heijastaa järven trofiatasoa päinvastoin kuin sedimentin kiintoaineen TP-pitoisuus (Boström ym. 1982).

Sedimentissä fosfaatti-ioni (PO_4^{3-}) esiintyy yleisesti hapetusluvulla 5 ja se itse ei osallistu hapetus-pelkistysreaktioihin. Fe(III)- ja Mn(IV)-oksidiin pelkistyminen sedimentissä tapahtuu joko suoraan tai välillisesti mikro-organismien entsyymitoiminnan kautta (Lovley 1991). Energia Fe- ja Mn- pelkistysreaktioihin on suurelta osin peräisin hajotettavasta orgaanisesta aineksestä. Mikro-organismien entsyymien avulla Fe(III)- oksidi pelkistyy Fe(II):ksi dissimilatorisessa Fe(III)-oksidiin pelkistyksessä. Tässä hapetus-pelkistys-reaktiossa Fe(III)- oksidi pelkistyy ja orgaanisen aineksen hiili

hapettuu CO₂:ksi. Epäsuorasti Fe(III)- oksidit pelkistyvät dissimilatorisen sulfaatin (SO₄²⁻) pelkistyksessä, jossa muodostuu Fe(III)- oksideja kemiallisesti pelkistävää rikkivetyä (H₂S). Tässä reaktiossa Fe(III)- oksidi pelkistyy ja H₂S hapettuu SO₄²⁻:ksi.

Fe(III)- oksidien pelkistymisen ja orgaanisen aineksen mineralisaation yhteydessä vapautuu suuria määriä Fe(III)- oksideihin adsorboitunutta ja eloperäisen aineksen sisältämää fosforia liukoisessa muodossa huokosveteen. Tämä fosfori diffundoituu konsentraatiogradienttinsa mukaisesti kohti sedimentin pintaa (huokosveden DRP-pitoisuus yleensä pienenee ylöspäin), jossa fosfori mahdollisesti adsorboituu uudelleen siellä esiintyviin tai hapellisessa kerroksessa vasta muodostuneisiin metallioksideihin. Fosfaatti-ioni voi myös sitoutua sedimentin bakteeri- tai epifyyttibiomassaan. Yksittäinen fosfaatti-ioni voi siis läpikäydä useita adsorptio-desorptioreaktioita ennenkuin se vapautuu yläpuoliseen veteen.

Järvitutkimuksissa on havaittu, että sisäinen kuormitus voi jopa ylittää ulkoisen kuormituksen (Rossi ja Premazzi 1991). Tanskassa hypereutrofisella Søbygård-järvelä sisäinen fosforikuormitus on hetkellisesti ollut jopa 40-kertainen ulkoiseen kuormitukseen verrattuna (Søndergaard ym. 1991).

1.3 Tutkimusalue

Taulukko 1. Pyhäjärven yleisiä ominaisuuksia (Söderholm 1910, Isotalo 1984, Kuusisto 1984, Sarvala ym. 1984, Sarvala ym. 1998).

Pinta-ala	154 km ²	P	17 µg l ⁻¹
Valuma-alue	615 km ²	N	440 µg l ⁻¹
Tilavuus	0,84 km ³	Fe	160 µg l ⁻¹
Keskisyvyys	5,4 m	Mn	27 µg l ⁻¹
Suurin syvyys	26,0 m	Ca	0,33 mval l ⁻¹
Viipymä	3,2 a	K	0,04 mval l ⁻¹
Keskivirtaama	4,8 m ³ s ⁻¹	Mg	0,25 mval l ⁻¹
Perustuotanto	43 g m ⁻² a ⁻¹	Na	0,16 mval l ⁻¹
Näkösyvyys	3-5 m	SO ₄ ²⁻	0,31 mval l ⁻¹

Taulukko 2. Sedimentin pintakerroksen ominaisuudet eri pohjatyypeillä Räsänen ym. (1992) tutkimuksesta (R-kirjain) ja Kauppilan (1993) tutkimuksesta (K-kirjain). Kokonaisfosforipitoisuus Kauppilan (1993) tutkimuksesta 0-2 cm:n kerroksesta. Sedimentin TFe:TP painosuhde on laskettu Räsänen ym. (1992) TFe-pitoisuuden, ja tämän tutkimuksen ja Kauppilan (1993) tutkimuksen TP-pitoisuuden avulla.

	Sedimentaatiopohja	Kuljetuspohja	Eroosiopohja
Pohjatyypin osuus pinta-alasta (%)	~ 2	~ 60	~ 38
Kuiva-ainepitoisuus (%)	16,9 (K)	-	-
Hehkutushäviö (% KA)	15,8 (K)	-	-
Kokonaisrauta (mg g ⁻¹ KA)	~37 (R)	-	-
Kokonaismangaani (mg g ⁻¹ KA)	~2,7 (R)	-	-
Kokonaiskalsium (mg g ⁻¹ KA)	~3,7 (R)	-	-
Kokonaisfosfori (mg g ⁻¹ KA)	1,87-2,05 (K)	0,87-1,36 (K)	0,69-1,63 (K)
NaOH-uuttoiainen P (%)	24,3-64,0 (K)	9,4-19,0 (K)	8,07-40,4 (K)
TFe:TP-suhde (paino)	~18-20	-	-

Pyhäjärven pohjan alasta 59 km² on eroosiopohjaa, 92 km² kuljetuspohjaa ja vain 3 km² sedimentaatiopohjaa (Suojasto 1998). Eroosiopohja on kovaa hiekka-, moreeni tai vanhaa savista merenpohjaa, joille hienojakoista sedimenttiä ei kerry. Kapeassa pääsyvänteessä on paksusti sulfidiliejuja. Kuljetuspohjalla sedimentti on nuorta ja kerrostumisnopeuden on arvioitu olevan on 2 - 4 mm a⁻¹. Sedimentin kalsium- ja mangaanipitoisuudet ovat pieniä verrattuna rautapitoisuuteen (taulukko 2). Sulfidiliejun muodostumiseen on aikanaan tarvittu suuri sulfaattimäärä, joka lienee peräisin merivaiheesta. Sulfidilieju sisältää todennäköisesti myös suuria määriä Fe(II) muodossa olevaa rautaa (FeS tai FeS₂), joka on aikoinaan saostunut dissimilatorisessa sulfaatin pelkistyksessä muodostuneen rikkivedyn sisältämän rikin kanssa.

Tuulen aiheuttamaa resuspensiota tapahtuu lähinnä alle kolmen metrin syvyisillä alueilla (Huttula 1994). Resuspensiossa hiukkasmaisesta aineksesta voi vapautua merkittäviä määriä fosforia hiukkasia ympäröivään veteen. Tosin resuspensiota jäljittelevissä laboratoriokokeissa kiintoaineen sisältämä fosfori on liuennut heikosti ympäröivään vesiliuokseen (Koski-Vähälä ja Hartikainen 2000).

2.1 Sedimentti- ja pohjaeläinnäytteiden otto

Havaintoasemien sijainnin valinnassa käytettiin apuna Pääjärveltä tehtyjä kerrostuma-karttoja (Suojasto 1998) ja valittujen asemien sijainti määritettiin GPS-paikannusjärjestelmällä (taulukko 3). Sedimentistä vapautuvien ravinteiden, kiintoaineen ja huokosveden ravinnepitoisuuksien mittauksiin näytteet otettiin Limnos-noutimella (Kansanen ym. 1991) viidellä eri näytteenotokerralla vuosina 1997-98 (taulukko 4). Pohjaeläin-näytteet (kolme rinnakkaista) otettiin Ekman-näytteenottimella (pinta-ala 296 cm²) ja näytteet seulottiin 0,5 mm:n seulalla. Säilönnässä käytettiin 75 %:sta etanolia.

Taulukko 3. Asemien sijainti (GPS-paikannusjärjestelmä) ja vesisyvytydet.

Asema	lat	lon	vesisyvyys (m)	Pohjaeläimet
Syvänne	61°01.34	22°12.25	25	lähinnä Chironomidae
Kuljetuspohja	60°58.3	22°16.6	6	lähinnä Chironomidae

Taulukko 4. Näytteenoton ajankohdat ja perustelut näytteenoton ajankohdalle.

Näytteenotokerta	päivämäärä	Peruste
1	9.9.1997	Loppukesän kokonaisfosforipitoisuuksien nousu
2	20.1.1998	Talvitilanne
3	21.4.1998	Alkukevään mahdollinen happikato syvänteellä
4	1.6.1998	Alkukesän tilanne
5	11.8.1998	Loppukesän sinileväkukinnat

2.2 Sedimentistä tehdyt fysikaalis-kemialliset mittaukset ja kiintoaineesta tehdyt mittaukset

Ravinteiden vapautumisen kannalta tärkeimmät biogeokemialliset prosessit tapahtuvat sedimentin pintakerroksessa (n. 10 cm, Boström 1982) ja tämän vuoksi sedimentin eri kerroksia tutkittiin Säskylän Pyhäjärvellä 15 cm:n syvyyteen saakka. Sedimentin pH ja redox-potentiaali mitattiin ensimmäisellä näytteenotokerralla erillisistä siivutetuista näytteistä ja muilla kerroilla asettamalla elektrodit eri syvyyksille sedimentinäytteeseen.

Taulukko 6. Tutkimuksessa tehdyt mittaukset.

Päivämäärä	Sedimentistä veteen vapautuvat liukoiset yhdisteet (<0,2 µm)	Huokosveden liukoiset yhdisteet (<0,4 µm)	Sedimentin kiintoaine
9.9.1997	DRP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄	DRP, DP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄	TN, TP, hehkutushäviö, kuiva-ainepit. %
20.1.1998	DRP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄	DRP, DP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄	-
21.4.1998	DRP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄	DRP, DP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄ , TDFe	-
1.6.1998	DRP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄	DRP, DP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄ , TDFe	-
11.8.1998	DRP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄	DRP, DP, NO ₃ + NO ₂ , NH ₄ , TDFe	-

Yksittäinen sedimentinäyte viipaloitiin 0-1, 1-3, 3-5, 5-7, 7-10 ja 10-15 cm:n jaotuksella ilmatiiviisiin pusseihin. Näytteet pakastettiin ja analysoitiin noin 2 kk:n kuluttua pakastamisesta Etelä-Savon ympäristökeskuksessa. Kuiva-ainepitoisuus ja hehkutushäviö analysoitiin SFS 3008-standardin (1981) mukaisesti. Kuiva-aine ilmoitetaan prosentteina näytteestä (%), hehkutushäviö prosentteina kuiva-aineesta (% KA). Sedimentin kokonaistyyppi- ja TP-pitoisuudet mitattiin Zink-Nielssenin (1975) menetelmällä, jossa näyte poltetaan vahvassa rikkihapossa. Katalysaattorina analyysissä käytettiin kupari- ja kaliumsulfaattiseosta. Näytteen nitraatti ja nitriitti pelkistettiin ammoniumiksi Devarda-seoksella. Yhteispoltton jälkeen fosfori- ja typpipitoisuudet analysoitiin erikseen. Epäorgaaniset fosforiyhdisteet ja orgaaninen fosfori muutettiin ortofosfaatiksi väkevällä rikkihapolla. Ortofosfaatin pitoisuus liuoksessa määritettiin SFS 3025-standardin (1986) mukaisesti. Kokonaistypen määrityksessä yhteispoltossa muodostunut ammoniumsulfaatti tislattiin ja muodostunut ammoniumtyppi titrattiin rikkihapolla. TP- ja TN-pitoisuudet ilmoitetaan milligrammoina grammassa kuiva-ainetta (mg g⁻¹ KA).

2.3 Sedimentin yläpuolisesta vedestä tehdyt mittaukset

Pohjan yläpuolinen vesi otettiin lapolla tiiviisti yläosastaan sulkeutuvasta Sandman-näytteenottimella otetusta näytteestä asettamalla lappoletkun pää veteen noin 3 cm sedimentin pinnan yläpuolelle. Tämän jälkeen lapotta vesi suodatettiin ruiskusuodattimen läpi (0,2 µm selluloosa-asettaati membraani polykarbonaattikuorella) näytepulloihin ravinneanalyysijä varten. Suodatetusta vedestä analysoitiin liukoinen reaktiivinen fosfori (DRP), liukoinen kokonaisfosfori (DP), ammonium (NH₄⁺), nitraatin ja nitriitin summa (NO₃⁻ + NO₂⁻) sekä liukoinen kokonaistyyppi (DN) SFS-standardien mukaisesti Lounais-Suomen ympäristökeskuksessa. Myös liukoisen kokonaisraudan (TDFe) pitoisuudet mitattiin kolmella viimeisellä näytteenotokerralla.

2.4 Sedimentin huokosveden ravinnepitoisuuksien ja vapautuvien ravinteiden mittaaminen

Huokosvesi erotettiin alipainesuodatuksella (0,4 µm polykarbonaattimembraani) N₂-ilmakehässä 0-1, 1-2, 2-3, 3-5, 5-7 ja 7-10 cm:n kerroksista *in situ*-lämpötilassa. Näytteistä mitattiin liukoisten epäorgaanisten ravinteiden (DRP, NH₄⁺ ja NO₃⁻ + NO₂⁻) ja liukoisen kokonaisfosforin (DP) ja liukoisen kokonaistypen (DN) pitoisuudet SFS-standardien mukaisesti Lounais-Suomen ympäristökeskuksessa. Ensimmäisellä näytteenotokerralla huokosvesinäytteet suodatettiin erillisistä huokosvesisuodatuksiin otetuista sedimentinäytteistä ja muilla kerroilla inkuboiduista näytteistä. Huokos-

vesi suodatettiin kahdesta sedimenttinäytteestä; yhdestä typpiyhdiste- ja toisesta fosfori- ja Fe-analyysistä varten. Liukoisen kokonaisraudan (TDFe) analyysiin saatiin riittävä vesitilavuus vain kolmella viimeisellä näytteenotokerralla.

Kuljetus- ja sedimentaatiopohjan sedimentistä veteen vapautuvien ravinteiden määrät mitattiin kolmesta rinnakkaisesta sedimenttinäytteestä lämpötilakontrolloidussa konttilaboratoriossa kierrättämällä vettä peristalttisen pumpun avulla koevesiastiasta sedimentin yläpuoliseen veteen ja sieltä taas koevesiastiaan. Kierrätettävä vesi oli Pyhäjärven kuljetus- ja sedimentaatiopohjien pohjanläheistä vettä, joka otettiin lapolla Sandman-näytteenottomella otettujen näytteiden sedimentin yläpuolisesta vedestä. Pohjanläheistä vettä oli noin 4 litraa.

Sedimenttiputket suljettiin yläpäästään tiiviillä, kiertovirtaus-inkubointeihin soveltuvilla Nylon-tulpilla. Rinnakkaisnäytteitä esi-inkuboitiin 60 min 8 ml min^{-1} tilavuusvirralla syöttämällä koevesi samasta pohjanläheistä vettä sisältävästä näytepullosta sedimenttinäytteisiin. Esi-inkuboinnilla pyrittiin varmistamaan, että rinnakkaisien näytteiden pohjan yläpuolisen veden ravinteiden lähtötasopitoisuudet olivat samat ennen varsinaista inkubointia. Veden tilavuusvirta säädettiin esi-inkuboinnin jälkeen 2 ml:aan min:ssa. Varsinaiset inkubointiajat olivat 12 - 24 h. Inkuboinnissa käytetyt letkut olivat Tygon-letkua ja kierrätettävän veden tilavuus rinnakkaisissa näytteissä oli 200 - 400 ml vuodenaikaisesta mittausajankohdasta riippuen. Inkubointilaitte koevesiastioineen pidettiin inkuboinnin ajan pimeässä. Vapautuvien liukoisten epäorgaanisten ravinteiden (DRP , NH_4^+ ja $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) ja liukoisen kokonaisfosforin (DP) ja liukoisen kokonaistypen (DN) pitoisuudet mitattiin ruiskusuodatetuista näytteistä ($0,2 \mu\text{m}$ selluloosa-asetatti membraani polykarbonaattikuorella). Inkubointiajan, sedimenttinäytteen pinta-alan ja inkuboinnin alku- ja lopputilanteen välisen pitoisuuseron perusteella voitiin laskea sedimentistä veteen vapautuvien ravinteiden määrät pinta-alaa ja aikayksikköä kohti.

3

Tulokset

3.1 Sedimentin yläpuolisen veden ravinnepitoisuudet

Syyskuussa koko vesipatsas oli sekoittunut ja lämpötilakerrosteisuutta ei havaittu. Pohjanläheisen veden liukoisten epäorgaanisten ravinteiden pitoisuudet olivat pieniä (kuvat 1c ja e). DN- ja DP-pitoisuuden välinen suhde oli yleisesti korkeampi kuin DIN:DIP ravinnesuhde lähinnä suuren DON-pitoisuuden vuoksi.

Tammikuussa syvänteen happipitoisuus oli alentunut syksystä, mutta DP-pitoisuus ja DRP-pitoisuus oli edelleen lähes syksyisellä tasolla. Syvänteen DN-pitoisuus ja epäorgaanisten typpiyhdisteiden pitoisuudet olivat kasvaneet voimakkaasti pohjan läheisessä vedessä syyskuun tilanteeseen nähden. Huhtikuussa pohjan läheinen vesi oli hapeton ja sedimentin pinta oli tumma ja aikaisemmin esiintynyttä ruskeata kerrosta ei havaittu. Pohjan läheisen veden ravinnepitoisuudet eivät kuitenkaan olleet poikkeuksellisen korkeita muihin ajankohtiin nähden.

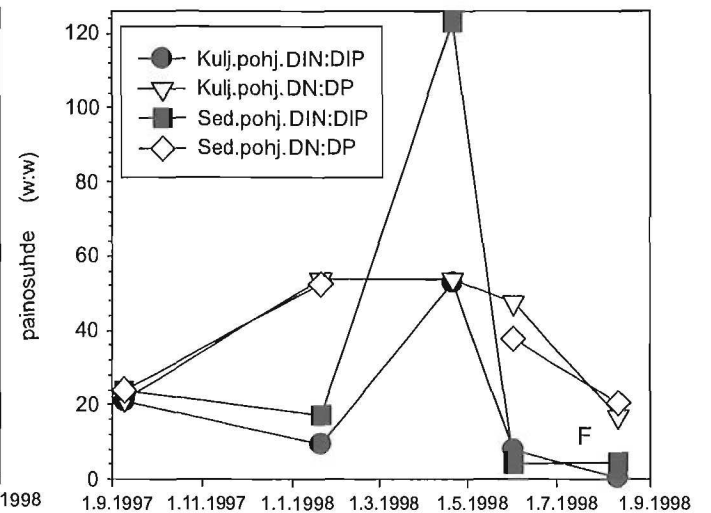
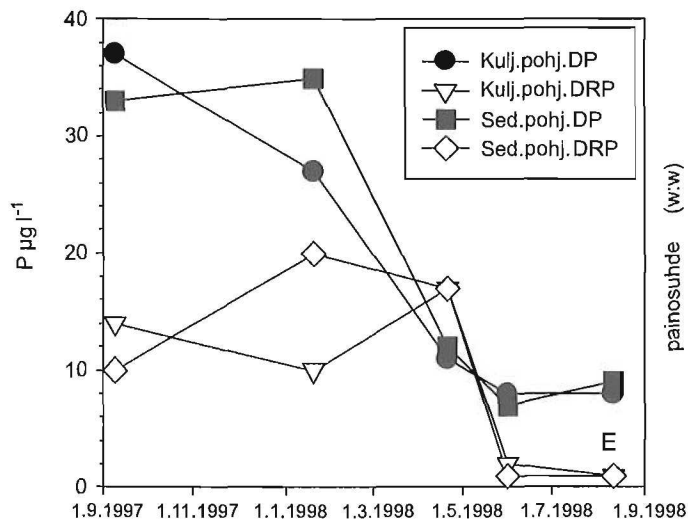
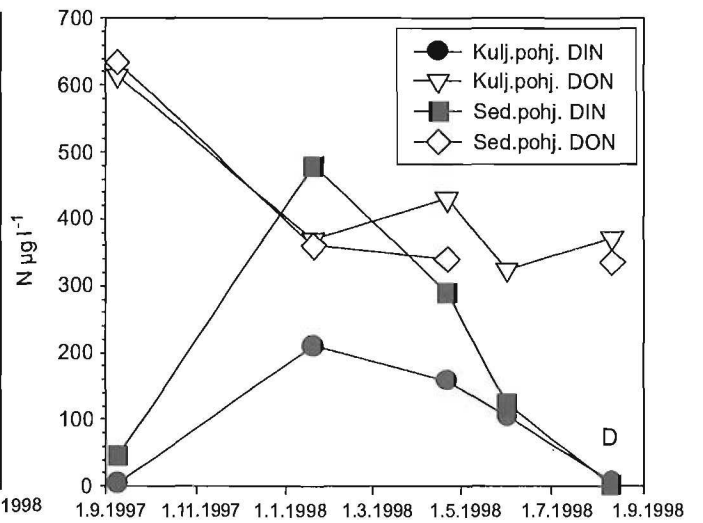
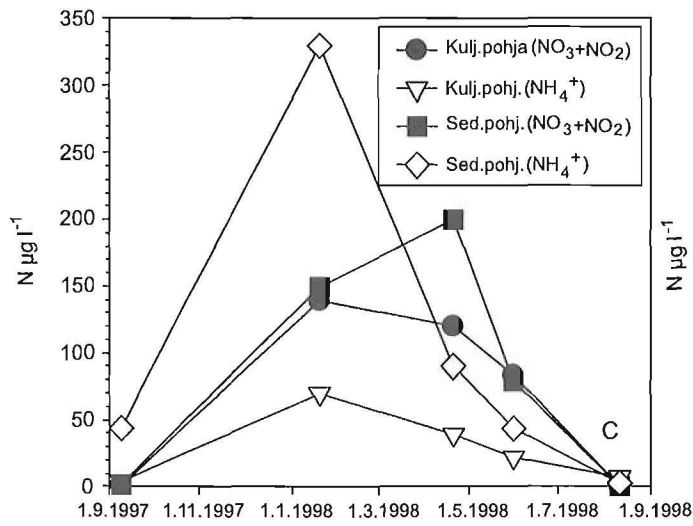
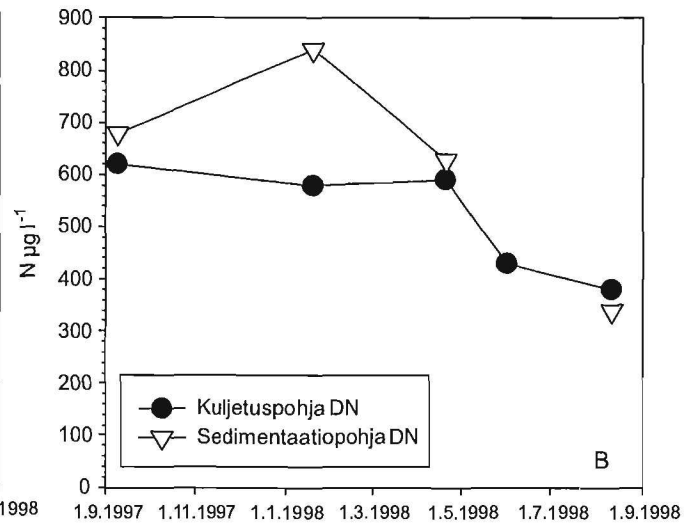
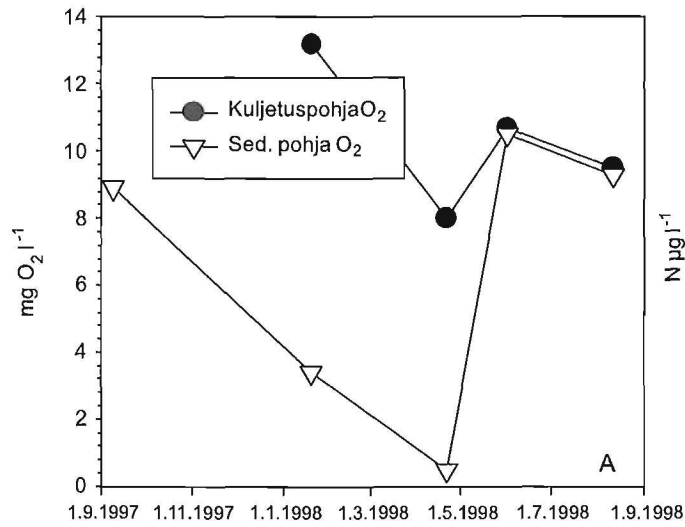
Kesä- ja elokuussa happitilanne oli hyvä ja epäorgaaniset ravinnepitoisuudet olivat pohjanläheisessä vedessä pieniä. Vaikka vuodenaikaiset DRP- ja DP-pitoisuudet vaihtelivat selvästi kuljetus- ja sedimentaatiopohjalla niin erityyppisten pohjien väliset vastaavat pitoisuudet vaihtelivat vain vähän seurantajakson aikana. Ainoastaan tammikuussa sedimentaatiopohjalla oli selvästi suurempi NH_4^+ -pitoisuus kuin kuljetuspohjalla (kuva 1c). Tämä selitti myös sedimentaatiopohjan saman ajankohdan korkeamman DN- ja DIN-pitoisuuden sedimentaatiopohjan alusvedessä (kuva 1d).

3.2 Sedimentin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

Pyhäjärven sedimentti on vesipitoista ja myös orgaanisen aineksen määrä on korkea sekä kuljetus- että sedimentaatiopohjalla (kuva 2). Sedimentaatiopohjalla orgaanisen aineksen pitoisuus alenee vain vähän syvyyden kasvaessa sedimentissä (kuva 2), kun taas kuljetuspohjalla se pienenee selvästi aina seitsemän senttimetrin syvyyteen saakka. Sekä kuljetus- että sedimentaatiopohjan pH-arvot kasvavat hieman syvyyden kasvaessa sedimentissä, mutta asemien välillä ei ole suurta eroa (kuva 3a). Redox-potentiaali puolestaan alenee voimakkaasti heti 0-1 cm:n jälkeen molemmilla asemilla (kuva 3b). Kuljetus- ja sedimentaatiopohjalla esiintyi lähinnä Chironomidae-toukkia ja Oligochaeta-lajeja.

3.3 Sedimentin kiintoaineiden kokonaisravinnepitoisuudet

Kuljetuspohjan sedimentin pintakerroksen TP-pitoisuudet ovat jopa hieman korkeampia kuin sedimentaatiopohjalla, mutta kuljetuspohjan pitoisuus pienenee jyrkästi noin yhden milligramman pitoisuuteen n. 7 cm:n syvyydellä (kuva 4). Sedimentaatiopohjan TP-pitoisuus pienenee puolestaan selvästi vasta yli 7 cm:n syvyydellä. TN-pitoisuus on suurempi kuin TP-pitoisuus, mutta TN-pitoisuuden vertikaalinen pitoisuusprofiili syvyyden kasvaessa sedimentissä on lähes samanlainen kuin fosforipitoi-



Kuvat 1a-f. Pohjanläheisen veden O_2 - (a), DON- (b), NH_4^+ - ja $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ - (c), DIN- ja DON- (d), DRP- ja DP-pitoisuudet (e) sekä DIN:DIP- ja DN:DP- painosuhteet (f) kuljetus- ja sedimentaatiopohjalla.

suuden. Sedimentin TN:TP painosuhde oli alhainen Redfieldin suhteeseen (7) verrattuna. Eloperäisen aineksen pitoisuuden ja TN- ja TP-pitoisuuksien välillä oli voimakas yhteys (kuvat 5a ja b). TP-pitoisuus pintakerroksessa oli kuljetuspohjalla 52 % ja sedimentaatiopohjalla 32 % suurempi kuin 10-15 cm:n kerroksessa. TN-pitoisuuden vastaavat arvot olivat kuljetus- ja sedimentaatiopohjan pintakerroksessa 15 % ja 38 % suurempia kuin 10-15 cm kerroksessa.

3.4 Sedimentin huokosveden ravinne- ja rautapitoisuudet

Syyskuussa huokosveden DRP-pitoisuudet olivat pieniä ($< 60 \mu\text{g l}^{-1}$, kuva 6a ja b) sekä kuljetus- että sedimentaatiopohjalla. Seuraavina näytteenottokertoina pitoisuudet olivat korkeampia kuin syyskuussa. Maksimi DRP-pitoisuus mitattiin kuljetuspohjalta kesäkuussa, jolloin 7-10 cm:n DRP-pitoisuus oli lähes $1000 \mu\text{g l}^{-1}$. Sedimentin yläpuolisen veden ja pintakerroksen (0-1 cm) huokosveden välinen DRP-pitoisuusero oli pieni koko tutkimusjakson ajan. DP-pitoisuus on vain hieman suurempi verrattuna DRP-pitoisuuteen (kuva 6c ja d), joten huokosvedessä on vain pieniä määriä liukoista ei reaktiivista fosforia (dissolved unreactive phosphorus, DUP), joka mahdollisesti muodostuu suurelta osin kolloidisista fosforia sisältäviä aineista (polyfosfaateista). On myös mahdollista, että osa DRP:sta sitoutui raudan hapettuneisiin yhdisteisiin näytteiden säilyttämisen aikana. Riippuvuus DP:n ja DRP:n pitoisuuksien välillä oli hyvin voimakas (kuva 8a).

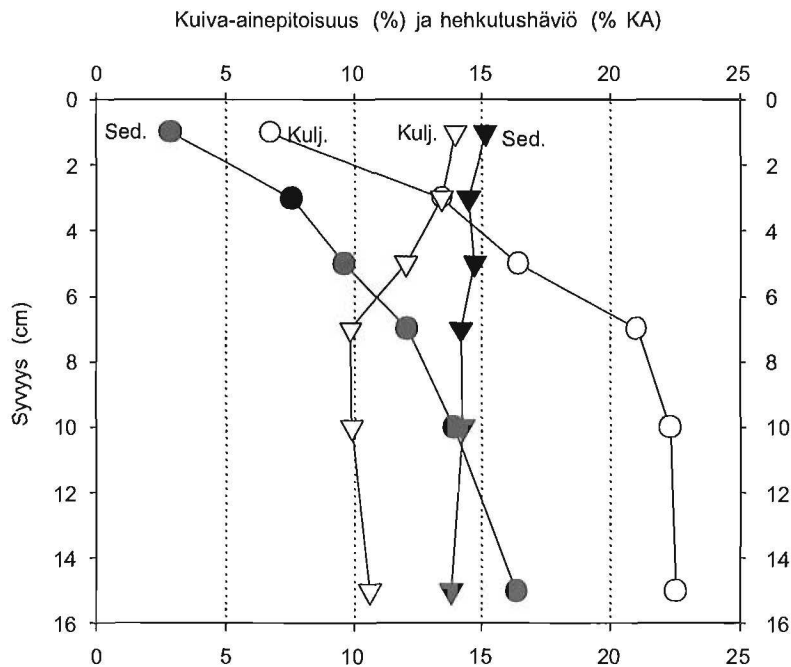
Syyskuussa huokosveden $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -pitoisuudet huokosvedessä olivat hyvin alhaisia kun taas NH_4^+ -pitoisuudet olivat korkeita (kuva 7a-d). Syyskuusta tammi-kuuhun pintakerroksen NH_4^+ -pitoisuudet olivat kasvaneet molemmilla pohjilla. Tammi-kuussa kuljetuspohjan NH_4^+ -pitoisuus syvemässä kerroksessa oli pysynyt lähes samana (noin $1000 \mu\text{g l}^{-1}$), mutta syvänteellä NH_4^+ -pitoisuus oli kasvanut alle 3000:sta g l^{-1} :ssa lähes 5000:een $\mu\text{g l}^{-1}$:ssa. Riippuvuus DN ja epäorgaanisten typpiyhdisteiden välillä oli hyvä ja kokonaistyppestä suuri osa oli liukoista orgaanista typpeä (kuva 8b).

Huokosveden liukoiset kokonaisrautapitoisuudet (TDFe) olivat korkeita DRP-pitoisuuteen verrattuna sekä kuljetus- että sedimentaatiopohjalla (kuva 6e ja f). Sedimentaatiopohjalla pitoisuus oli korkea jo 0-1 cm kerroksessa kun taas kuljetuspohjalla TDFe-pitoisuus suureni vasta 3-4 cm kerroksessa. Sedimentaatiopohjalla TDFe-pitoisuus oli korkeimmillaan 2-3 cm:n syvyydessä, jota syvemällä pitoisuus aleni. Huhtikuussa lähes hapettoman alusveden esiintymisen aikana kaikkien mitattujen kerrosten TDFe-pitoisuudet olivat yli määritysrajan ($> 10\,000 \mu\text{g l}^{-1}$, kuva 6f). TDFe:DRP-molaarisuhde oli suuri pohjanläheisessä vedessä sekä huokosvedessä (kuva 9) kun suhdetta verrataan teoreettiseen Fe(III) oksidien fosfaatin sitomiseen, jossa yksi FeOOH -molekyylille kykenee sitomaan yhden PO_4^{3-} -molekyylin. Riippuvuus TDFe ja DRP pitoisuuksien välillä oli heikko (kuva 10), mutta se parani jos tarkasteltiin vain pintakerroksen DRP- ja TDFe-pitoisuuksia, jossa TDFe-pitoisuus ei vielä ollut kääntynyt laskuun.

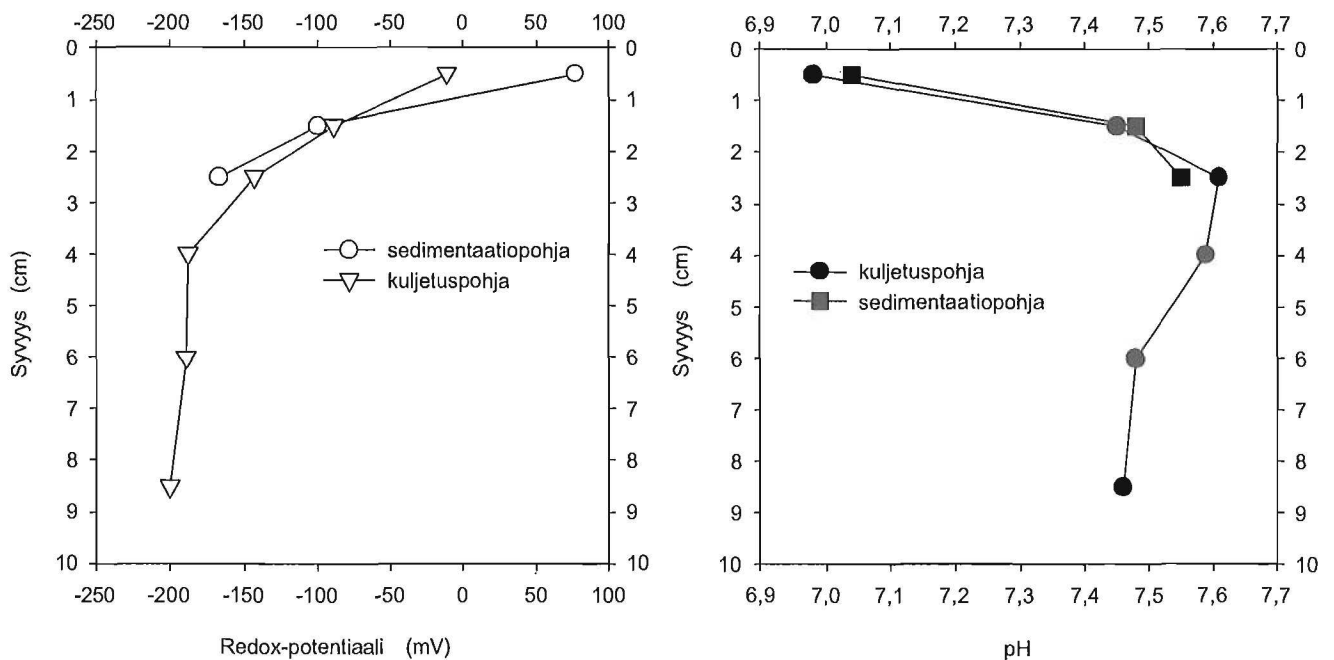
3.5 Sedimentistä veteen vapautuvan DRP:n määrä

Yhden mikrogramman ero DRP pitoisuudessa inkuboinnin alku- ja lopputilanteen välillä tuottaa tulokseksi noin $\pm 0,06 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ eron vapautuvassa tai sitoutuvassa ravinmäärässä neliömetriltä vuorokautta kohti. Tämän vuoksi esim. $0,05 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ erot mitattuna eri ajankohtina ovat hyvin pieniä ja eivät anna aiheutta pitkälle meneviin johtopäätöksiin. Todella tarkkojen vapautumismäärien selville saamiseksi Pyhäjärven sedimentin inkubointeja olisi tehtävä useiden vuorokausien ajan.

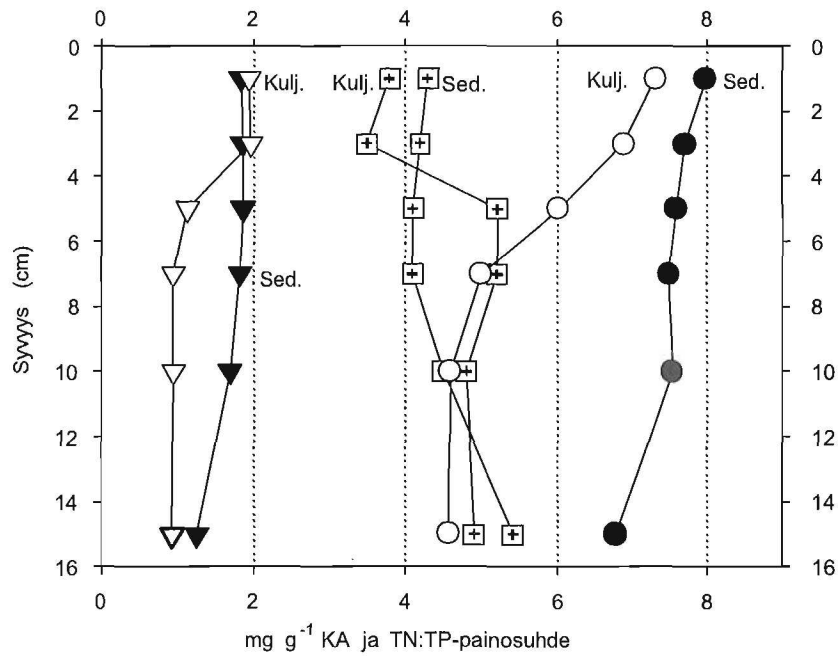
Sekä kuljetus- että sedimentaatiopohjan sedimentistä vapautuvan tai vedestä sedimenttiin sitoutuvan DRP:n määrä oli pieni koko tutkitun jakson ajan (kuva 11a ja b). Korkein sedimentistä vapautuva DRP-määrä (~0,67 mg P m⁻² d⁻¹) mitattiin syyskuussa sedimentaatiopohjalta. Tutkitulla ajanjaksolla vapautuvan DRP:n määrän keskiarvo kuljetuspohjalla oli 0,06 mg P m⁻² d⁻¹ ja sedimentaatiopohjalla 0,22 mg P m⁻² d⁻¹. Ajoittain mitattiin negatiivista fosforin vapautumista eli pohjanläheisestä vedestä sitoutui DRP:ia sedimenttiin.



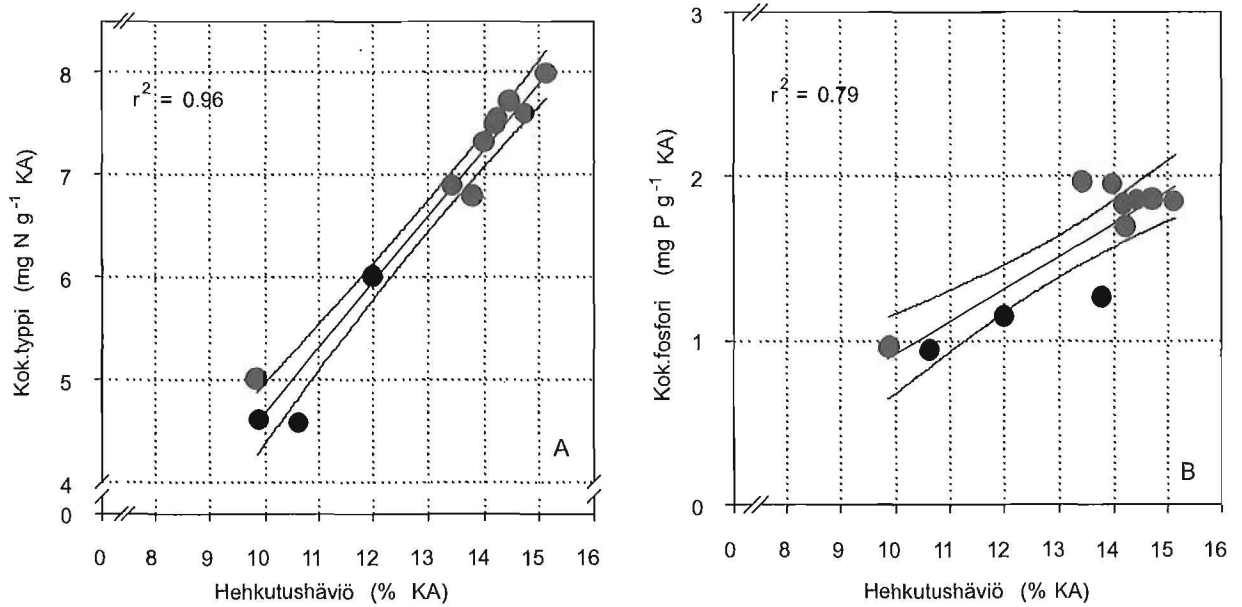
Kuva 2. Kuljetus- ja sedimentaatiopohjan sedimentin kiintoainepitoisuus (ympyrät) ja hehkutushäviöt (kolmiot).



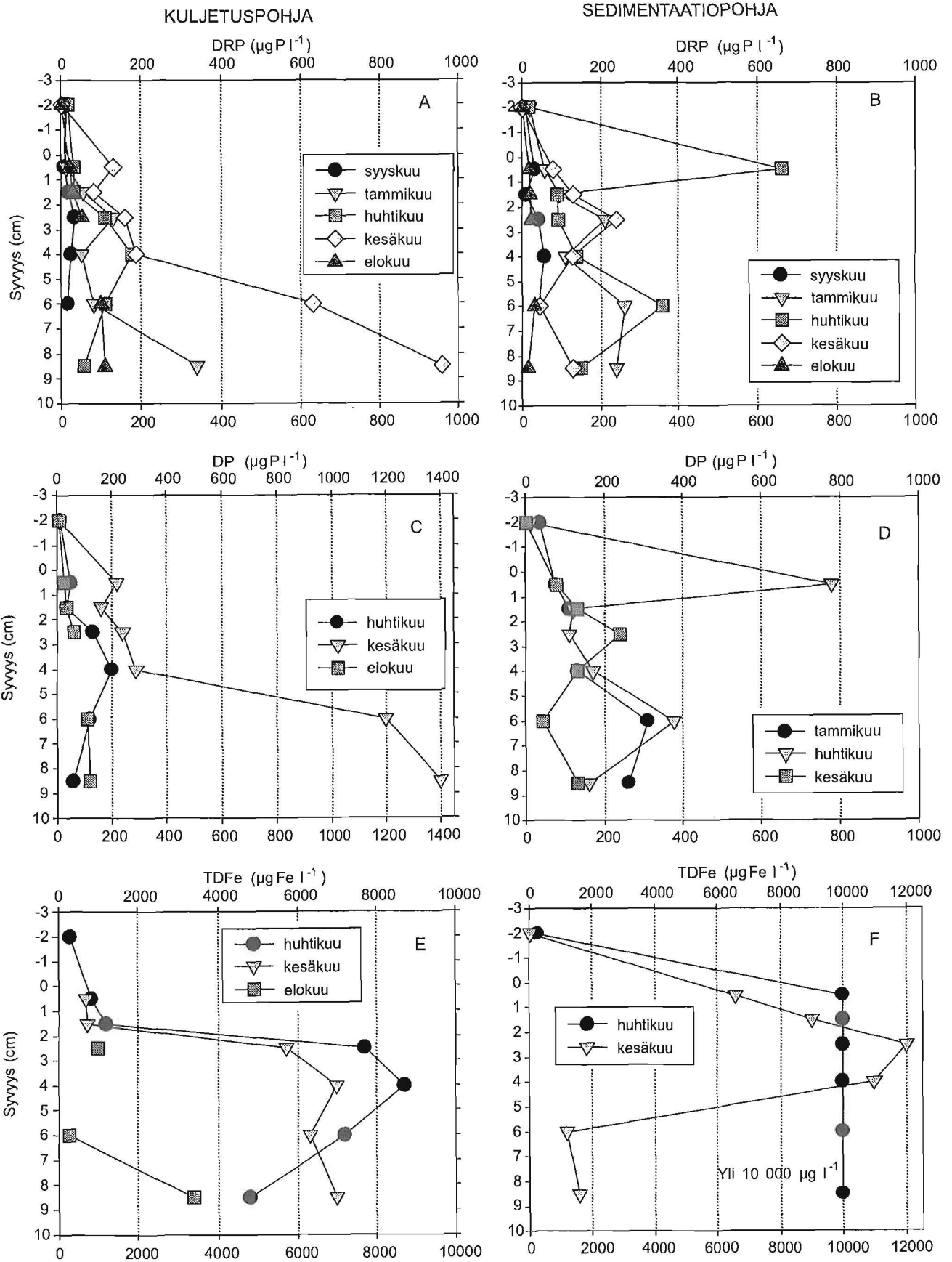
Kuvat 3a ja b. Sedimentaatio- ja kuljetuspohjan sedimentin pH-arvot (a) ja redox-potentiaali (b) syyskuussa 1997.



Kuva 4. Kuljetus- ja sedimentaatiopohjan sedimentin kokonaistyyppi- (ympyrät) ja kokonaisfosforipitoisuudet (kolmiot) sekä sedimentin TN:TP-painosuhte (neliöt).



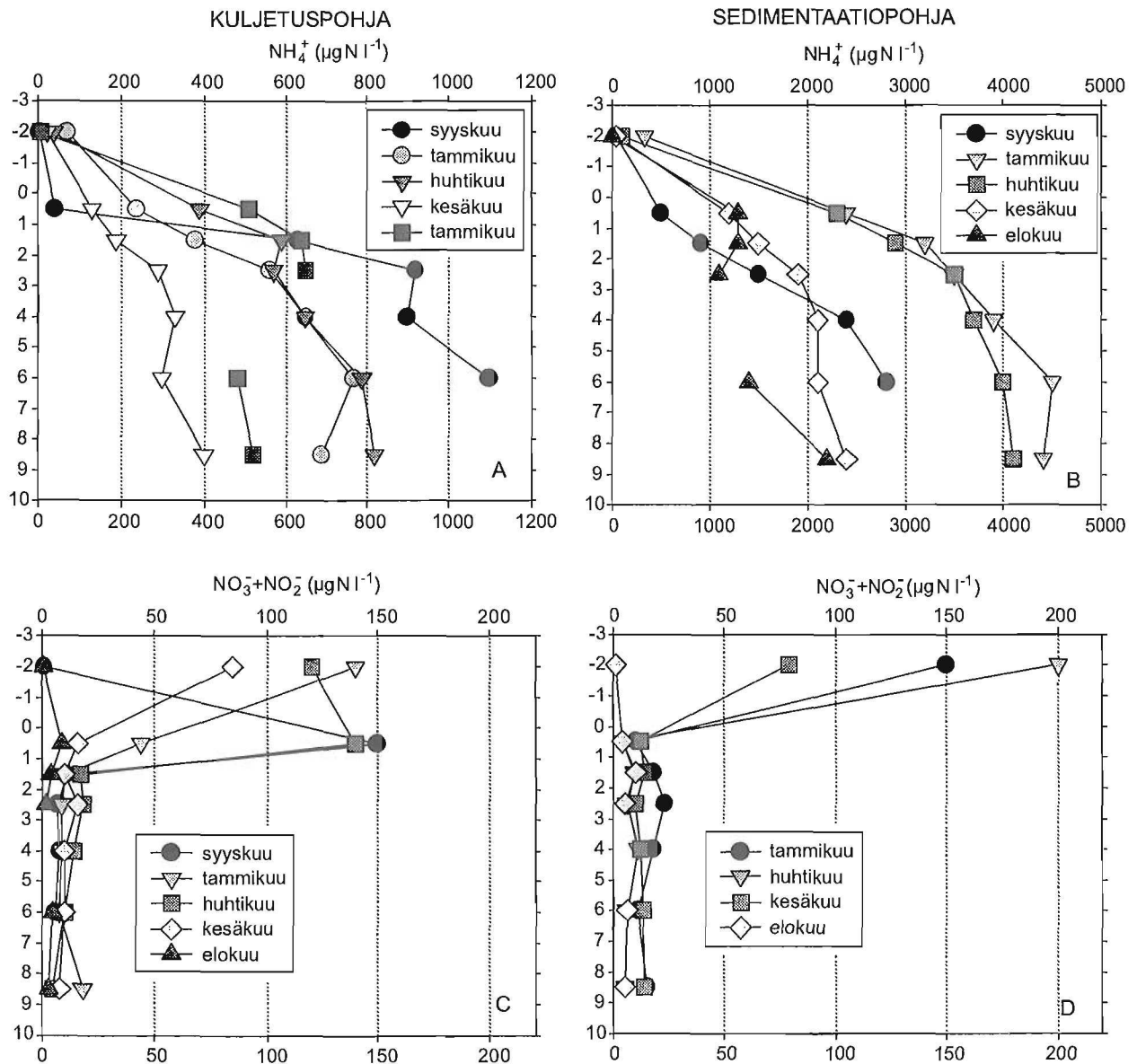
Kuvat 5a ja b. Sedimentin kokonaistyyppi- (a) ja kokonaisfosforipitoisuuden (b) riippuvuus eloperäisestä aineksesta.



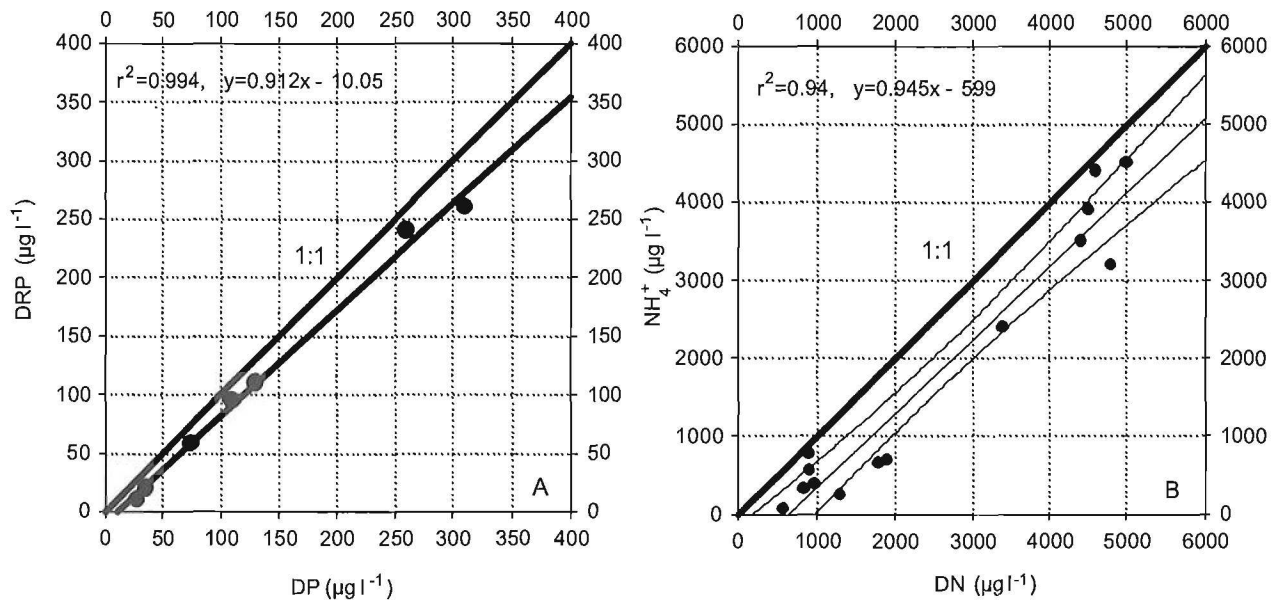
Kuvat 6a-f. Kuljetus- ja sedimentaatiopohjan huokosveden DRP- (a ja b), DP- (c ja d) ja TDFe-pitoisuudet (e ja f). Huhtikuussa sedimentaatiopohjan TDFe-pitoisuudet olivat yli määrittysrajan.

3.6 Sedimentistä veteen vapautuvan typen määrä

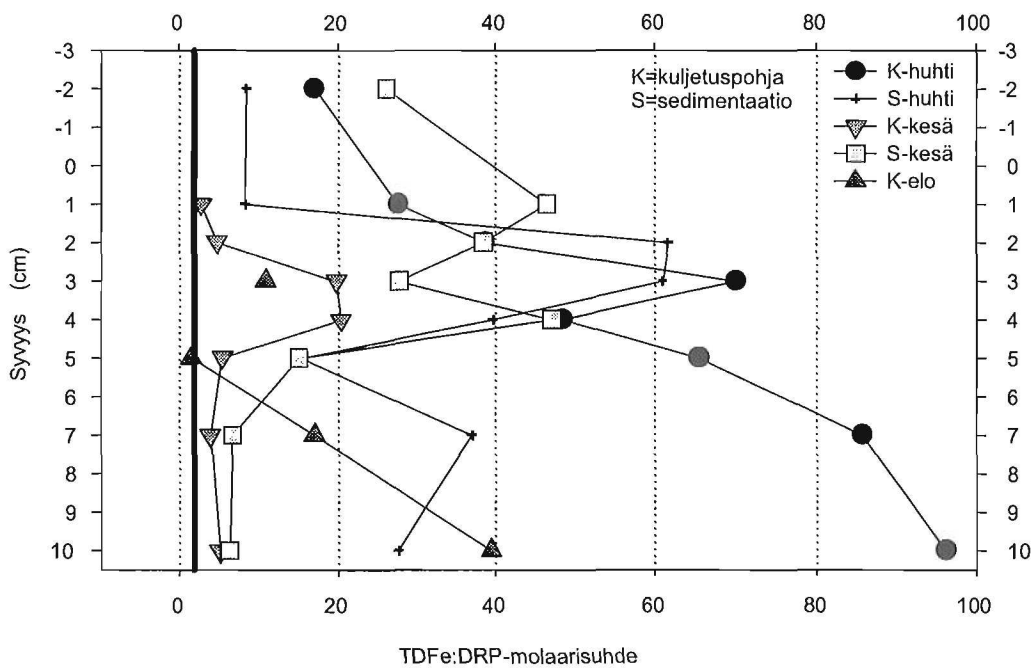
Sedimentistä veteen vapautuvan NH_4^+ -tyypen keskiarvo määrä oli suurempi sedimentaatiopohjalla ($18,8 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) kuin kuljetuspohjalla ($1,6 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, kuva 12). Sedimentaatiopohjalla mitattiin myös korkeampia huokosveden NH_4^+ pitoisuuksia. Kuljetuspohjalla NH_4^+ -tyypen vapautuminen oli suurimmillaan kesäkuussa. Kuljetuspohjalla $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppiä vapautui sedimentistä veteen kun taas sedimentaatiopohjalla suunta oli vedestä sedimenttiin päin lukuunottamatta syyskuuta. Suurimmillaan $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppiä sitoutui noin $-3,0 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Tutkimusjakson keskiarvot $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyypin vapautumiselle olivat sedimentaatiopohjalla $-0,9 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ja kuljetuspohjalla $1,0 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.



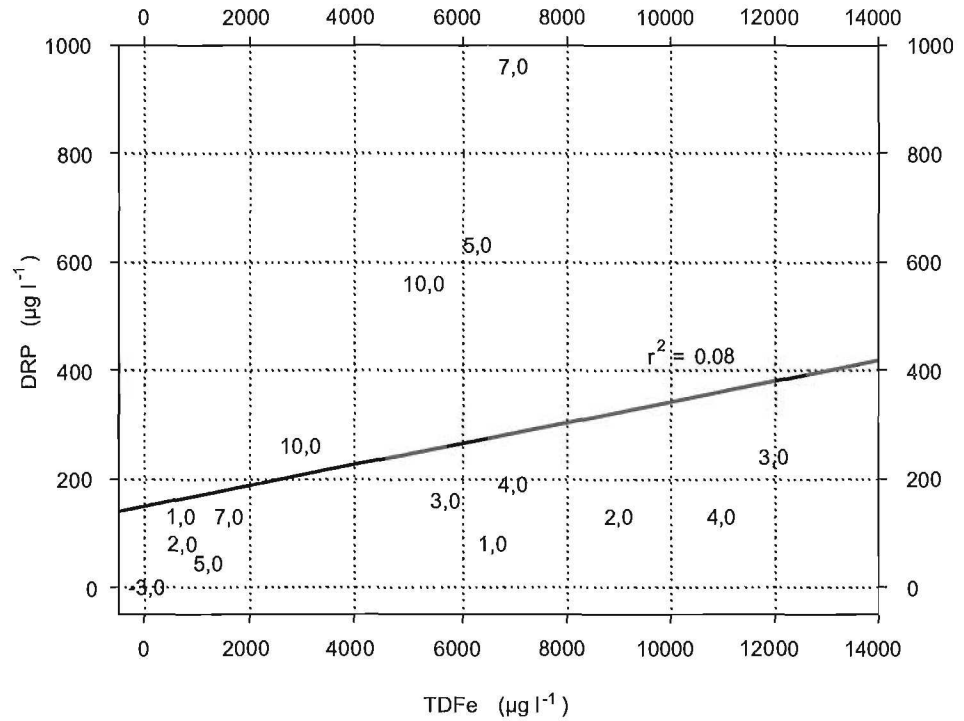
Kuvat 7a-d. Kuljetus- ja sedimentaatiopohjan huokosveden NH_4^+ (a ja b) ja $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (c ja d) pitoisuudet. Huomaa eri asteikot NH_4^+ -pitoisuuksilla.



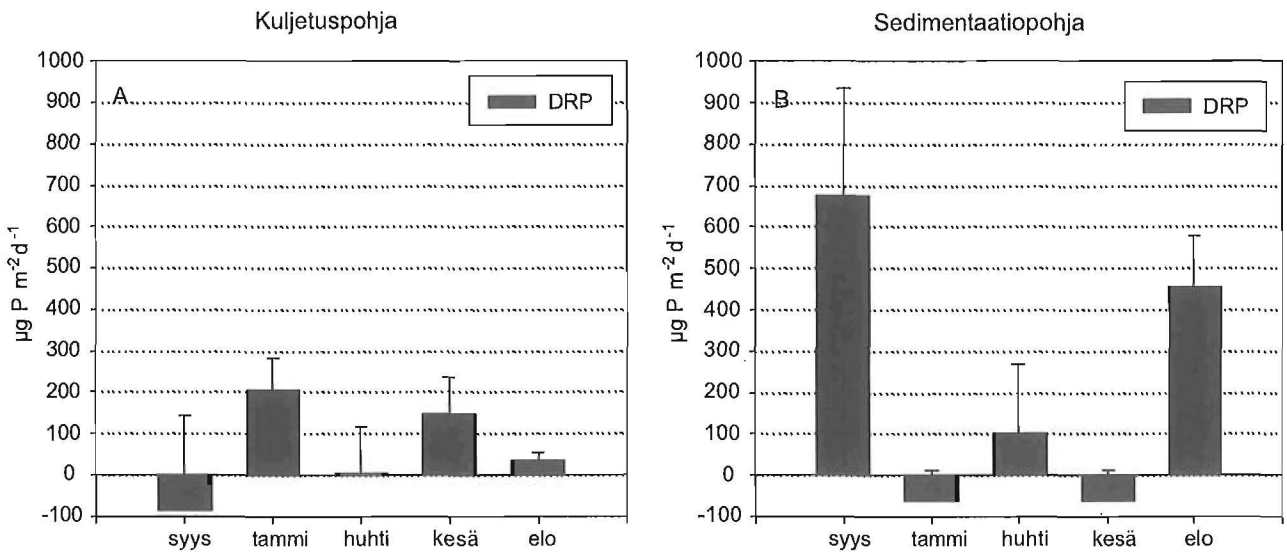
Kuvat 8a ja b. Huokosveden DP- ja DRP- (a) sekä DN- ja NH-pitoisuuksien (b) välinen riippuvuus.



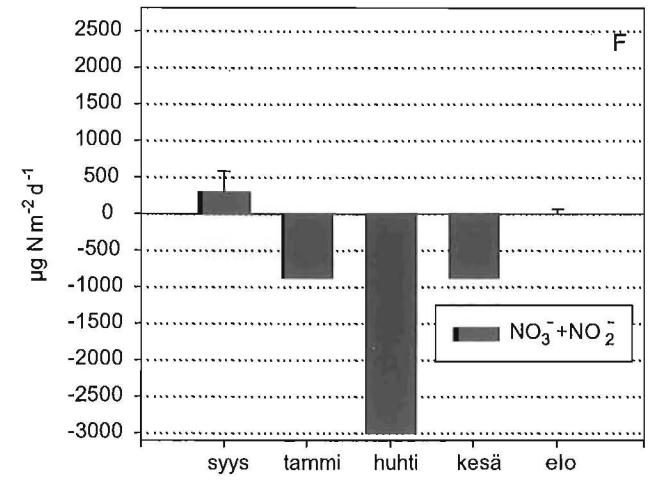
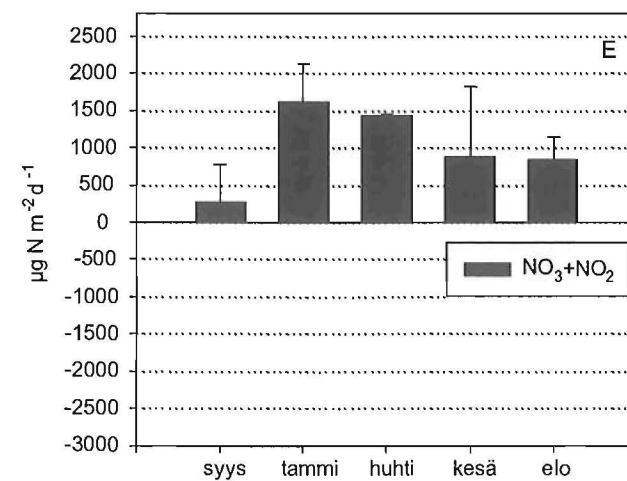
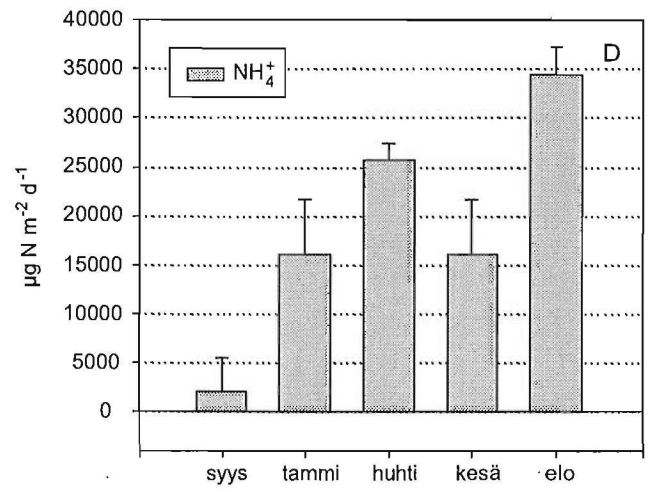
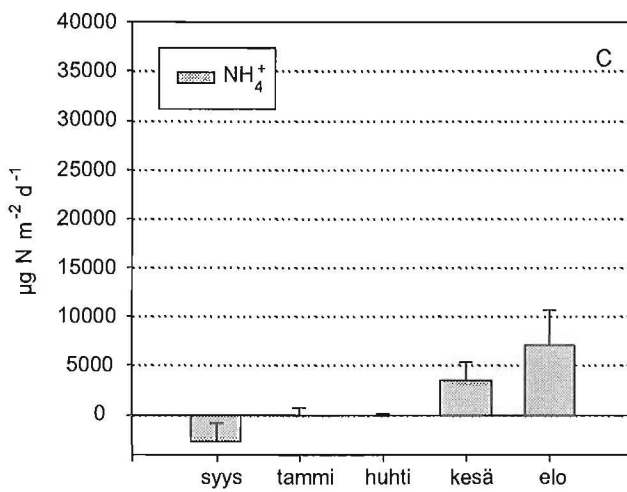
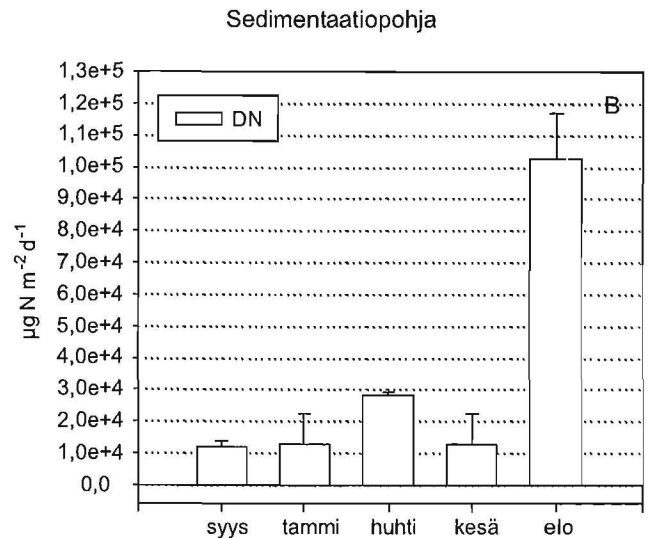
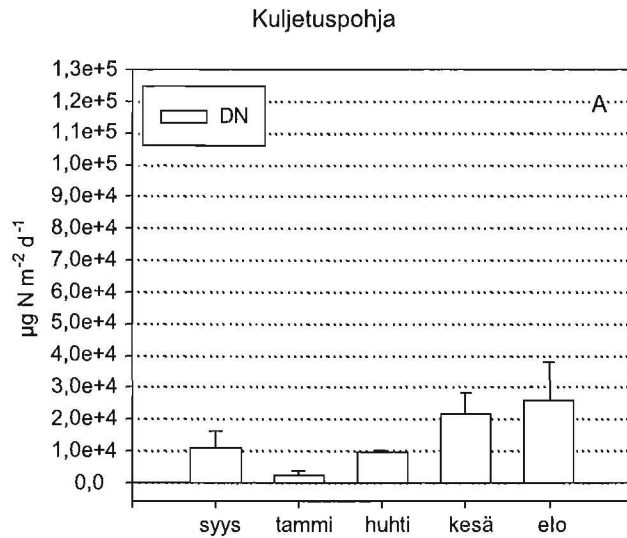
Kuva 9. Pohjan läheisen veden ja huokosveden TDFe:DRP-molaarisuhde. Molaarisuhde 2:1 merkitty paksulla mustalla viivalla.



Kuva 10. Huokosveden liukoisen kokonaisraudan (TDFe) ja liukoisen reaktiivisen fosforin (DRP) välinen riippuvuus. Kuvan sisällä oleva luku kertoo syvyyden (cm) sedimentissä.



Kuva 11. Pohjasta veteen vapautuvan DRP:n määrä (keskiarvo ja keskivirhe) kuljetuspohjalla (a) ja sedimentaatiopohjalla (b).



Kuvat 12a-f. Pohjalta veteen vapautuvan DN:n (a ja b), NH₄⁺:n (c ja d) ja NO₃⁻+NO₂⁻:n (e ja f) määrä (keskiarvo ja keskivirhe) kuljetus- (vasemmalla) ja sedimentaatiopohjalla (oikealla).

4

Tulosten tarkastelu

4.1 Pohjan läheisen veden ravinnepitoisuuksien vaihtelu mitattuina ajankohtina

DRP-pitoisuudet olivat pieniä koko tutkimusjakson ajan ja tämä viittasi siihen, että sedimentistä ei vapaudu suuria määriä DRP:ia pohjanläheiseen veteen. Mikäli raudan ja fosforin välillä on riippuvuussuhde niin Fe(III) oksidien pelkistymisen ja sen yhteydessä tapahtuvan fosforin vapautumisen pitäisi johtaa sekä rauta- että fosforipitoisuuksien nousuun alusvedessä. Säkylän Pyhäjärven alusveden TFe- ja TP-pitoisuudet ovatkin nousseet heikon happitilanteen aikana. Jos sedimentin pH:n nousu tai orgaanisen aineksen hajotus lisäisivät alusveden fosforin määrää, niin alusveden rautapitoisuuden ei pitäisi nousta. Tämän vuoksi on todennäköistä, että Pyhäjärven sedimentissä ja sedimentti-vesi-rajapinnassa tapahtuva raudan hapetus-pelkistysreaktioihin perustuva raudan kierto on merkittävässä yhteydessä sedimentin fosforin kiertoon.

4.2 Sedimentin orgaanisen aineksen sekä typen ja fosforin pitoisuudet

Pyhäjärven eloperäisen aineksen ja TN-pitoisuuden välillä olevan voimakkaan yhteyden perusteella typpi on todennäköisesti sitoutunut orgaaniseen ainekseen. Tosin hehkutushäviö sisältää hieman kidevettä, joka aiheuttaa epätarkkuutta orgaanisen aineen määrittelyyn. Useiden muiden tutkimusten (esim. Keeney ym. 1970, Golterman 1984) mukaan valtaosa (90-99 %) järvisedimentin typestä on sitoutuneena orgaaniseen ainekseen. Myös Pyhäjärven sedimentissä typen prosessit ovat siis todennäköisesti biologisia. Aleneva TN-pitoisuus ja suureneva NH_4^+ -pitoisuus syvyyden kasvaessa sedimentissä mahdollisesti todistivat, että kiintoaineen orgaaninen typpi mineralisoitui lähinnä NH_4^+ -typeksi. Syvänteen huokosveden korkea NH_4^+ -pitoisuus osoitti hajotusta tapahtuvan vielä 10-15 cm:n kerroksessa. Säkylän Pyhäjärvestäkin mikro-organismien orgaanisen typen mineralisointi ja sen nitrifikaatio- ja ammonifikaatio ja denitrifikaatio prosessit organismien typen sidonnan ohella selittävät todennäköisesti valtaosan sedimentin typen kierrosta. Tosin NH_4^+ -typen tiedetään sitoutuvan jonkin verran savipartikkelien pinnoille (Mackin and Aller 1984).

Pyhäjärvellä sedimentaatiokeräimiin kertyneen kiintoaineen eloperäisen aineksen pitoisuus (Kauppila 1993) ja keskimääräinen typpipitoisuus ($8,7 \text{ mg g}^{-1}$, Malve ym. 1994) oli tämän tutkimuksen sedimentin pintakerroksen pitoisuuksia korkeampi. Pintakerroksen TP-pitoisuus puolestaan oli suurempi kuin keskimääräinen TP-pitoisuus keräystelineisiin laskeutuneessa kiintoaineessa ($1,6 \text{ mg g}^{-1}$, Malve ym. 1994). Tämän perusteella on mahdollista, että pintakerroksen TP-pitoisuus nousi laskeutuvan aineksen pitoisuutta korkeammaksi alemmista kerroksista vapautuvan fosfaatin saavuttaessa metallioksidien pinnoilla olevat vapaat sitoutumispaikat. Typellä vastaavaa kemiallista sitoutumista ei tapahdu ja laskeutuvan kiintoaineen TN-pitoisuus on suurempi kuin sedimentin pintakerroksen.

Syvänteen 10-15 cm:n kerroksen TP-pitoisuus ($1,26 \text{ mg g}^{-1} \text{ KA}$) on 32 % pienempi verrattuna pintakerroksen pitoisuuteen ja se on myös laskeutuvan kiintoaineksen pitoisuutta pienempi. Vaikka pintakerroksen pitoisuus voi olla laskeutuvaa ainesta korkeampi edellä esitetystä syystä niin se selittää pitoisuuseron 0-1 cm:n ja 10-15 cm:n kerroksen välillä vain osittain. Pintakerroksen hajotuskelpoisen orgaanisen fosforin ja myös pohjan pinnan saavuttavan aineksen metallioksideihin sitoutuneen fosforin osuus on mahdollisesti suurempi verrattuna syvempään 10-15 cm kerrokseen. Pintakerroksen hautautuessa syvemmälle näihin yhdisteisiin sitoutunut fosfori todennäköisesti vapautuu huokosveteen mineralisaatiossa ja metallioksidien pelkistytessä. Pelkistyneiden metallien fosforinsidontakyky on merkittävästi heikompi kuin metallioksidien. Mineralisoitunut ja metallioksidien pelkistymisen yhteydessä vapautunut fosfori diffundoituu ylöspäin ja TP-pitoisuus pienenee syvyyden kasvaessa sedimentissä.

Sedimentin TN:TP-painosuhte on pieni, koska osa TP:sta on sitoutuneena myös epäorgaaniseen ainekseen orgaanisen aineksen ohella. Kuljetuspohjan pintakerroksen TP-pitoisuus ($1,95 \text{ mg g}^{-1} \text{ KA}$) oli suurempi kuin Kauppilan (1993) tutkimuksessa (taulukko 2) ja se vastasi aiemmin mitattuja syvänteen pitoisuuksia. Syvänteen TP-pitoisuus ($1,85 \text{ mg g}^{-1} \text{ KA}$) oli vain hieman pienempi kuin Kauppilan (1993) tutkimuksessa. TP-pitoisuuden ja orgaanisen aineksen välinen korrelaatio oli vain hieman heikompi kuin Kauppilan (1993) tutkimuksessa. Orgaanisen fosforin osuus sedimentissä voi täten olla merkittävä. Sekä kuljetuspohjan että sedimentaatiopohjan TP-pitoisuus syvällä sedimentissä on lähellä maankuoren TP-pitoisuutta (0.10 - 0.12 %, Van Wazer 1961).

Tanskalaisissa matalissa järvissä on havaittu, että kun sedimentin pintakerroksen Fe:P painosuhte on suurempi kuin ~ 15 , niin sedimentti kykenee kontrolloimaan liukoisien reaktiivisen fosforin vapautumista sedimentistä hapelliseen veteen (Jensen ym. 1992). Pyhäjärven syvänteelle laskettu sedimentin kiintoaineen Fe:P painosuhte on noin 18 - 20 (taulukko 1). Tämän perusteella syvänteen sedimentti kykenee todennäköisesti sitomaan suuren osan liukoisesta fosforista rautayhdisteisiin kun yläpuolinen vesi on hapellista. Kokonaisrautapitoisuus ei kuitenkaan paljasta sitä, kuinka suuri osa raudasta on Fe(III)-oksideja, jotka adsorboivat tehokkaasti fosfaatti-ioneja. Eri alueiden ja eri sedimenttisyvyyksien Fe(III)-oksidien määrä voidaan kuitenkin selvittää esim. oksalaatti- tai biditioniittiuuttojen avulla.

4.3 DRP:n vapautuminen huokosveteen ja siihen vaikuttavat tekijät

Syyskuussa Pyhäjärven huokosveden reaktiivisen fosforin pitoisuudet olivat alhaisia. Ruotsalaisilta oligotrofisilta järviltä huokosveden 0-5 cm kerroksen fosforipitoisuudeksi on mitattu vuoden aikana keskimäärin $40 - 90 \mu\text{g l}^{-1}$, minimipitoisuuksien ollessa $< 10 - 20 \mu\text{g l}^{-1}$ (Enell ja Löfgren 1988). Syyskuussa Pyhäjärven pintakerroksen huokosveden DRP-pitoisuudet vastasivat oligo- ja mesotrofisen järven vastaavia pitoisuuksia. Muina ajankohtina mitattiin korkeampia pitoisuuksia. Pyhäjärvellä sedimentaatiopohjan huokosveden DRP-pitoisuudet olivat yleensä hieman kuljetuspohjaa korkeampia todennäköisesti kuljetuspohjaa orgaanisempimman sedimenttiaineksen ja korkean fosforipitoisuuden vuoksi (Holdren ym. 1977; Enell 1980).

Sedimentin pH:n nousun aiheuttama lisääntynyt fosfaatin vapautuminen perustuu metallioksidien pinnoilla tapahtuvaan OH^- -ionien ja PO_4^{3-} -ionien vaihtoon (Andersen 1975) ja samalla metallioksidien negatiivinen varaus lisääntyy. Veden pH:n nousu voi täten lisätä fosforin vapautumista sedimentistä ei-kalkkipitoisissa järvissä, koska OH^- -ionien määrä lisääntyy. Sedimentti on kuitenkin hyvin puskuroitu pH:n muutoksille (Drake ja Heaney 1987), joten veden pH:n nousun vaikutus ulottuu to-

dennäköisesti vain sedimentin pintakerrokseen. Sedimentin pintakerroksen (alle millimetri) pH voi kuitenkin nousta voimakkaan epifyyttisen tuotannon aikana (Carlton ja Wetzel 1988) lisäten sedimentistä veteen vapautuvan DRP:n määrää. Pyhäjärven sedimentin pintakerroksen pH arvot (n. 6) olivat matalahkoja tutkittuina ajankohtina, mutta hienoinen pH:n nousu syvyyden kasvaessa sedimentissä voi hieman lisätä DRP:n vapautumista huokosveteen.

Pyhäjärven pintakerroksen (0-2 cm) pohja-aineksen on todettu sitovan hapellisissa oloissa tehokkaasti fosforia tasapainopitoisuutta korkeammassa fosforipitoisuuksissa (Krogerus ja Ekholm julkaisematon tulos). Koska mitatut tasapainopitoisuudet ($0-1 \mu\text{g P l}^{-1}$) eivät olleet sedimentin yläpuolisen veden pitoisuutta korkeampia niin sedimentti on potentiaalinen fosforin sitoja pohjanläheisen veden DRP-pitoisuuden noustessa. Pohja-aineksen kyky puskuroida veden fosforipitoisuutta on täten suuri. Myös sedimentin korkean kiintoaineen Fe:TP-suhteen ja huokosveden TDFe:DRP suhteen perusteella sedimentillä pitäisi olla kyky sitoa DRP:ia hapellisissa oloissa. Huokosveden DRP-pitoisuudet olivat syvemmällä sedimentissä yleisesti yli $100 \mu\text{g l}^{-1}$. Kun sedimentin fosforia fraktoidaan pitäisi huokosveden DRP:n tulla esiin NH_4Cl -uutossa. Pyhäjärven ammoniumkloriduuutossa ei kuitenkaan ole saatu lainkaan irtoamaan reaktiivista fosforia ja syyksi on epäilty labiiliin fosforin sitoutumista pitkän säilytyksen aikana hapettuviin rautayhdisteisiin (Kauppila 1993).

Säkylän Pyhäjärven ohella korkeita huokosveden TDFe-pitoisuuksia (useita mg Fe l^{-1}) on mitattu Siilinjärven Kevättömän, Nilsiä Postilammen ja Mikkelin Likolammen sedimenteistä (Lehtoranta ym. julkaisematon). Suomenlahdelta mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna Pyhäjärven huokosveden TDFe-pitoisuus on korkea (Lehtoranta ym. lähetetty käsikirjoitus). Suomenlahdella todennäköisesti rautasulfidien muodostuminen (Jensen ym. 1995) sedimentin pelkistyneessä kerroksessa pitää huokosveden liukoisena raudan konsentraation alhaisena. Pyhäjärven TDFe-pitoisuus aleni joinakin mittauskertoina syvällä sedimentissä ja tämä saattoi johtua FeS/FeS_2 -yhdisteiden muodostumisesta. Tämä rautasulfidien muodostus voi selittää myös havaitun heikon riippuvuuden TDFe:n ja DRP:n välillä. Tosin heikko riippuvuus näiden kahden välillä voi osittain johtua myös mineralisaatiossa vapautuneesta DRP:sta.

Koska Pyhäjärven huokosveden TDFe-pitoisuudet olivat korkeita niin rautasulfidien muodostuminen pintakerroksessa ei ilmeisesti ole kovin tehokasta ja täten liukoinen rauta pääsee diffundoitumaan ylöspäin. Huokosveden TDFe diffundoituu ylöspäin saostuen hapellisessa kerroksessa uudelleen Fe(III)-oksideiksi, jotka sitovat tehokkaasti fosfaatti-ioneja. Jos TDFe:DRP molaarisuhde anoksisissa oloissa on suurempi kuin kaksi niin huokosvesi ja pohjanläheinen vesi sisältävät riittävästi pelkistynyttä rautaa, joka hapettuessaan Fe(III)-oksideiksi kykenee sitomaan tehokkaasti huokosveden tai pohjanläheisen veden DRP:n kiinteään muotoon (Gunnars ja Blomqvist 1997). Pyhäjärven pohjanläheisen veden ja huokosveden TDFe:DRP-molaarisuhde oli tutkimusjakson aikana aina suurempi kuin 2 ja yleisesti yli 20. Täten syvemmistä kerroksista diffundoitua rauta hapettuessaan Fe(III)-oksideiksi hapellisessa kerroksessa sitoo todennäköisesti tehokkaasti DRP:ia.

4.4 Typen vapautuminen sedimentistä veteen

Sedimentaatiopohjalla orgaanisen aineksen pitoisuus sedimentissä on korkeampi ja sen hajotuksessa muodostuu ilmeisesti enemmän NH_4^+ -tyyppiä kuin kuljetuspohjalla. Tämä havaittiin korkeana huokosveden NH_4^+ -tyypipitoisuutena sedimentaatiopohjalla, joka johtaa voimakkaampaan diffuusion kohti sedimentin pintaa. Ilmeisesti voimakkaamman diffuusion vuoksi sedimentaatiopohjalla tyyppiä vapautui pohjalta enemmän kuin kuljetuspohjalla. Sedimentaatiopohjalla valtaosa epäorgaanisesta tyypestä vapautui NH_4^+ tyyppinä sedimentistä veteen samalla kun $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -typ-

peä sitoutui sedimenttiin. Kesäkuussa molemmilta pohjilta mitattiin korkein NH_4^+ -tyypin vapautuminen sedimentistä veteen, joka saattoi johtua muihin ajankohtiin nähden korkeammasta lämpötilasta ja siitä aiheutuneesta mineralisaation kiihtymisestä.

Kuljetuspohjalla merkittävä osa epäorgaanisesta tyypestä vapautui $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppinä sedimentistä veteen. Sedimentaatiopohjalla suurin $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyypin sitoutuminen vedestä sedimenttiin mitattiin syksyllä ja erityisesti talvikautena. Tämä viittasi siihen, että syvänteen sedimentin denitrifikaatio kiihtyi kun happitilanne heikkeni. Tosin on muistettava, että osa $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppistä voi myös ammonifioitua NH_4^+ -tyypeksi, joten kaikki sitoutuva $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -typpi ei välttämättä denitrifoidu N_2 -kaasuksi. Lisäksi osa denitrifioituneesta typpikaasusta voi olla peräisin sedimentistä difundoituvasta NH_4^+ -tyyppistä, joka sedimentin hapellisessa kerroksessa nitrifoidaan ja tämän jälkeen denitrifoidaan N_2 -kaasuksi.

Sedimentin pH oli sedimentin pintakerroksessa alhainen. Nitrifioivien bakteerien pH optimi on 7,0-7,5. Alhainen pH voi selittää mahdollisen alhaisen nitrifikaatiopotentiaalin ja myös alhaiset nitraattipitoisuudet pohjanläheisessä vedessä ja huokosvedessä. Tosin nitrifikaatio ja denitrifikaatio voivat olla niin kiinteässä yhteydessä toisiinsa, että nitraattipitoisuudet jäävät alhaisiksi voimakkaan denitrifikaation vuoksi. Nitraatin vähäisyys voi jopa rajoittaa ammonifikaatiota ja denitrifikaatiota.

4.5 Pohjaeläinten vaikutus sedimentin ravinnepitoisuuksiin ja ravinteiden vapautumiseen

Voimakas bioturbaatio aiheuttaa sedimentin sekoittumista ja samalla happipitoisen veden siirtymisen syvemmälle sedimenttiin eläinten tuulettaessa kaivamiaan koloja. Toisaalta eläinten sedimentistä veteen siirtämä happipitoisen veden korvaava huokosvesi sisältää pohjanläheistä vettä korkeampia TDFe-, DRP- ja NH-pitoisuuksia. Pyhäjärven Chironomide-toukkien lukumäärät ovat riittävän suuria, että niillä on todennäköisesti vaikutusta liukoisten aineiden liikkeisiin sedimentti-vesi rajapinnassa. Tutkimuksessa ei kuitenkaan havaittu, että pohjaeläinten liikkuminen sedimentissä ja kaivautumiskolojen tuulettaminen happipitoisella vedellä vapauttaisi runsaasti DRP:ia sedimentistä veteen. Vähäinen vaikutus DRP vapautumiseen johtui mahdollisesti pohjaeläinten vähäisestä merkityksestä liukoisten aineiden siirtäjänä sedimentti-vesi-rajapinnassa muihin tekijöihin verrattuna. Tosin on mahdollista, että pohjaeläimet siirsivät hapelliseen kerrokseen ylimäärän liukoista rautaa DRP:iin verrattuna. Vastamuodostuneet Fe(III)-oksidit pystyivät täten sitomaan tehokkaasti DRP:in. Tarkempia tuloksia saataisiin laboratoriokokeilla, joissa pohjaeläinten määrää pystytään kontrolloimaan.

4.6 Sedimentistä veteen vapautuvan tyyppien ja liukoisen reaktiivisen fosforin määrät

Taselaskelmissa koko järven pohja-alueen DRP kuormitukseksi on arvioitu $<0,008-0,299 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ arviointimenetelmästä riippuen (Malve ym. 1994). Taselaskelmarviot sisäisestä kuormituksesta vastasivat hyvin tässä tutkimuksessa sedimentaatio- ja kuljetuspohjalta saatuja DRP:n vapautumisen keskiarvoja (syväne $\sim 0,220 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, kuljetuspohja $\sim 0,060 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Nämä arvot puolestaan vastasivat hyvin muista oligo- ja mesotrofisista järivistä mitattuja vapautuvan DRP:n määriä (Nürnberg ym. 1986; Quigley ja Robbins 1986; Conley ym. 1988). Vapautuvan DRP:n määrät hapellisissa oloissa olivat pieniä sedimentin hyvän DRP:n pidätyskyvyn vuoksi. Se-

dimentaatioalueen hapettomuus, joka johtaa nitraatin loputtua Fe(III)-oksidien pelkistymiseen ja pelkistyneen raudan hapettumisen estymiseen voi johtaa Pyhäjärven kannalta merkittävään fosforin vapautumiseen.

Huhtikuussa sedimentaatiopohjalla pohjan läheinen vesi oli hapetonta, mutta vapautuvan DRP:n määrä oli pieni. Inkubointikokeessa sedimentin yläpuolinen vesi oli kuitenkin hapettui ja inkuboinnin aikana sedimentin pintaan muodostui mahdollisesti Fe(III)-oksideja sisältävä ruskea kerros. Tämä kerros todennäköisesti kykeni sitomaan tehokkaasti vapautuvan DRP:n. Toinen mahdollinen syy voi olla nitraatissa, koska nitraatti inhiboi Fe(III)-oksidien dissimilatorista pelkistymistä (Lovley 1991). On mahdollista, että $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -pitoisuus oli kiertovedessä niin korkea, että mikrobiologinen Fe(III)-oksidien pelkistys inhiboitui ja DRP:ia vapautui tämän vuoksi vähän.

Kuljetuspohjan pinta-alalle (92 km^2) laskettuna vapautuvan DRP:n määrä on noin $1\,940 \text{ kg P a}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalla (3 km^2) 240 kg P a^{-1} . Yhteensä kuljetus- ja sedimentaatiopohjalta vapautuu fosforia $2\,180 \text{ kg P a}^{-1}$ (6.0 kg d^{-1}). Pyhäjärven fosforin kokonaiskuormitukseksi on arvioitu noin $20\,000 \text{ kg P a}^{-1}$ (Malve ym. 1994). On arvioitu, että 26 % kokonaiskuormituksesta on leville käyttökelpoista (Malve ym. 1994). Sedimentistä veteen vapautuva fosfori on mitattu DRP:ina ja se on täysin leville käyttökelpoisessa muodossa (Ekholm 1998).

Kuljetuspohjalta vapautui NH_4^+ -tyyppiä $52\,800 \text{ kg N a}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalta $20\,600 \text{ kg N a}^{-1}$ ja yhteensä molemmilta pohjilta vapautui siis $73\,400 \text{ kg N a}^{-1}$. $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppiä vapautui kuljetuspohjalta $33\,800 \text{ kg N a}^{-1}$ ja sedimentaatiopohjalta $1\,000 \text{ kg N a}^{-1}$ eli yhteensä $32\,800 \text{ kg N a}^{-1}$. Yhteensä epäorgaanista tyyppiä vapautui Säkylän Pyhäjärvellä $106\,000 \text{ kg N a}^{-1}$. Tämä vapautuva tyypimäärä johtaisi veden epäorgaanisen typen pitoisuuksien merkittävään kohoamiseen Pyhäjärvellä, jota järvellä ei kuitenkaan ole havaittu. Tämän vuoksi tyyppiä vesiekosysteemistä poistavan denitrifikaation on oltava tehokasta. Tätä puoltavat myös Pyhäjärveltä tehdyt typpitase-laskelmat (Malve ym. 1994).

Valtaosa sedimentistä vapautuvasta epäorgaanisesta tyypestä oli NH_4^+ -tyyppiä sekä kuljetus- että sedimentaatiopohjalla, joten nitrifikaatio ei pysty hapettamaan kaikkea tyyppiä nitraatiksi kun NH_4^+ -typpi diffundoituu sedimentin yläpuoliseen veteen. Toisin kuljetuspohjalla merkittävä osa tyypestä vapautui myös $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppinä. Sedimentaatiopohjalla $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ -tyyppiä sitoutui sedimenttiin, joka mahdollisesti osoittaa sedimentaatiopohjalla olevan edullisemmat olosuhteet denitrifikaatiolle.

Johtopäätökset

Pyhäjärven sedimentti pidatti hyvin fosforia hapellisten olosuhteiden vallitessa ja vapautuvan DRP:n määrä oli pieni koko tutkimusjakson ajan. Hyvästä pidätyskyvystä huolimatta pohjasta vapautuva DRP on merkittävä leville käyttökelpoisen fosforin lähde. Koska typpi ei sitoudu kemiallisesti merkittävässä määrin pintakerroksessa sen sedimentistä veteen vapautuva määrä oli suuri verrattuna DRP:iin.

Sekä sedimentin että huokosveden raudan pitoisuudet olivat vastaaviin fosforipitoisuuksiin verrattuna todennäköisesti riittävän korkeita, että sedimentti kykeni sitomaan hyvin DRP:ia Fe(III)-oksideihin hapellisissa oloissa. Pyhäjärven korkean huokosveden TDFe:DRP-molaarisuhteen perusteella liukoista rautaa on molaarisesti ylimäärin sitomaan huokosveden liukoista fosfaattia. Teoreettisen TDFe:DRP-molaarisuhteen perusteella pelkästään ylöspäin diffundoitua liukoinen rauta muodostaa hapellisessa kerroksessa riittävästi Fe(III)-oksiedeja, jotka kykenevät sitomaan kaikki liukoiset fosfaatti-ionit. Mahdollisesti jo tämän kemiallisen sitoutumisen vuoksi pohjanläheisen veden ja sedimentin hapellisen pintakerroksen huokosveden DRP-pitoisuudet ovat hyvin pieniä ja näin myös DRP:n vapautuminen on hyvin vähäistä.

Orgaaninen aine on pääasiallinen energianlähde sedimentissä tapahtuville hapetus-pelkistysreaktioille. Pyhäjärven veden sulfaattipitoisuus on edelleen korkea mm. Itä- ja Pohjois-Suomen järviin verrattuna (pintaveden SO_4 11,00 mg l⁻¹ maaliskuu 1999). Jos Pyhäjärvi rehevöityy ja sedimentin pinnalle kohdistuu aikaisempaa suurempi eloperäisen aineksen kuormitus, on mahdollista, että aikaisempaa suurempi osa eloperäisen aineksen hajotuksesta tapahtuu mikrobiologisen dissimilatorisen Fe(III)-oksidien ja H₂S:n muodostukseen johtavan sulfaatin pelkistyksen kautta. Fe(III)-oksidien tehostunut mikrobiologinen ja kemiallinen pelkistyminen voi johtaa lisääntyneeseen fosforin vapautumiseen pelkistyvistä Fe(III) oksideista. Myös pelkistyneen raudan diffundoituminen hapelliseen kerrokseen voi heikentyä jos pelkistynyt rauta saostuu tehokkaasti rautasulfideiksi rikin kanssa (FeS, FeS₂). Pyhäjärven huokosveden TDFe:DRP-molaarisuhde voi tällöin laskea niin pieneksi, että Fe(III) oksiedeja muodostuukin hapellisessa kerroksessa liian vähän sitomaan ylöspäin diffundoituvaa DRP:ia. Tämä voi johtaa lisääntyneeseen fosforin vapautumiseen sedimentistä veteen, jolloin sisäisen kuormituksen osuus muusta kuormituksesta kasvaa oleellisesti.

Kirjallisuus

- Aller, R.C. 1980. Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. 1. Decomposition and nutrient element geochemistry (S, N, P). *Adv. Geophysics* 22: 237-350.
- Andersen, F. ja Jensen H. 1991. The influence of chironomids on decomposition of organic matter and nutrient exchange in a lake sediment. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 24: 3052-3055.
- Andersen, J.M. 1975. Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments. *Arch. Hydrobiol.* 76:411-419.
- Blacburn, T.H. & Henriksen, K. 1983. Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. *Limnol. Ocenogr.* 28: 477-493.
- Boström, B., Jansson, M. ja Forsberg, 1982. Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 18: 5-59.
- Carlton, R.G. ja Wetzel, R.G. 1988. Phosphorus flux from lake sediments: Effect of epipelagic algal oxygen production. *Limnol. Oceanogr.* 33(4):562-570.
- Christian, R. ja Wetzel, R.L. 1978. Interaction between substrate, microbes and consumers of *Spartina* detritus in estuaries. Teoksessa: Wiley, M.L. (toim.). *Estuarine interactions*. Academic Press, New York. ss. 377-402.
- Conley, D.J., Quigley, M.A. ja Schelske, C.L. 1988. Silica and phosphorus flux from sediments: importance of internal recycling in Lake Michigan. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45:1030-1035.
- Danen-Louwse, H., Lijklema, L. & Coenraats, M. 1993. Iron content of sediment and phosphate adsorption properties. Teoksessa: Boers, P.C.M., Cappenberg, T.E. & van Raaphorst, W. (toim.). *Proceedings of the third international workshop on phosphorus in sediments*. *Hydrobiol.* 253: 323-335.
- Drake, J.C. and Heaney, I. 1987. Occurrence of phosphorus and its potential remobilization in the littoral sediments of a productive English lake. *Freshwater Biol.* 17:513-523.
- Ekholm, P. 1998. Algal-available phosphorus originating from agriculture and municipalities. *Monographs of the Boreal Environment Research*. No. 11. 60 pp.
- Ekholm, P., Malve, O. ja Kirkkala, T. 1997. Internal and external loading as regulators of nutrient concentrations in the agriculturally loaded Lake Pyhäjärvi (Southwest Finland). *Hydrobiologia* 345:3-14.
- Enell, M. 1980. The phosphorus economy of a hypertrophic seepage lake in Scania, South Sweden, Inst. Of Limnology, Univ. Lund. Ph.D thesis. ISSN 0348-0798.
- Enell, M. ja Löfgren, S. 1988. Phosphorus in interstitial water: methods and dynamics. *Hydrobiologia* 170: 103-132.
- Fabiano, M. & Danovaro, R. 1994. Composition of organic matter in sediments facing a river estuary (Tyrrhenian Sea): relationships with bacteria and microphytobenthic biomass. *Hydrobiol.* 277: 71-84.
- Fry, J.C. 1987. Detritus and microbial ecology in aquaculture. Teoksessa: Moriarty, D.J.W. & Pullin, R.S.V. (toim.) *ICLARM Conference Proceedings*. 14:83-122.
- Golterman, H.L. 1976. *Zonation of mineralization in stratifying lakes*. Teoksessa: Anderson, J.M. ja Macfayden, A. (toim.). *The role of terrestrial and aquatic organisms in decomposition processes*. Blackwell Sci. Publ., Oxford. London. Edinburgh. Melbourne. 3-32.
- Golterman, H.L. 1984. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22: 23-59.
- Gunnars, A. ja Blomqvist, S. 1997. Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions - an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems. *Biogeochemistry* 37:203-226.
- Hartikainen, H. 1979. Phosphorus and its reactions in terrestrial soils and lake sediments. *J. Scient. Agric. Soc. Finl.* 51(8):537-624.
- Holdren, G.C., Armstrong, D.E. ja Harris, R.F. 1977. Interstitial inorganic phosphorus concentrations in Lakes Mendota and Wingra. *Wat.Res.* 11:1041-1047.
- Holtan, H., Kamp-Nielsen, L. & Stuanes, A.O. 1988. Phosphorus in soil, water and sediment: an overview. *Hydrobiol.* 170: 19-34.

- Huttula, T. 1994. Suspended sediment transport in lake Säkylän Pyhäjärvi. *Aqua Fennica* 24:171-185.
- Isotalo, I., 1984. Veden laatu Pyhäjärvässä. Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistys r.y. Julkaisu 60:9-14.
- Jensen, H.S. ja Andersen, F.Ø. 1992. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 37(3):577-589.
- Jensen, H.S., Mortensen, P.B., Andersen, F.O., Rasmussen, E., Jensen, A. 1995. Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Limnol. Oceanogr.* 40 (5): 908-917.
- Jensen, H.S., Kristensen, P., Jeppesen, E. ja Skytthe, A. 1992. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiol.* 235/236:731-743.
- Jensen, H.S. and Thamdrup, B. 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia* 253:47-59.
- Kansanen, P.H., Jaakkola, T., Kulmala, S. and Suutarinen, R. 1991. Sedimentation and distribution of gamma emitting radionuclides in bottom sediments of southern Lake Päijänne, Finland after the Chernobyl accident. *Hydrobiologia* 222:121-140.
- Kauppi, T. 1993. Säkylän Pyhäjärven eri sedimentityyppien fosforifraktioista. Geocenter raportti no. 4. Turun yliopisto, Maaperägeologian osasto.
- Keeney, D.R., Konrad, J.G. & Chesters, G. 1970. Nitrogen distribution in some Wisconsin lake sediments. *J. Water Poll. Control Fed.* 42:411-417.
- Knuutila, S., Kallio, K. ja Salo, S. 1992. Ravinnetaset ja rehevöityminen maatalouden kuormittamisessa järvissä. Teoksessa: Rekolainen, S. ja Kauppi, L. (toim.). Maatalous ja vesien kuormitus. Yhteistutkimusprojektin tutkimusraportit, Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsinki, Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja 359:51-66.
- Koski-Vähälä, J. ja Hartikainen H. 2000. Resuspended sediment as a source and sink for soluble phosphorus. *Verh. Int. Ver. Limnol.* (painossa).
- Kuusisto, E. 1984. Pyhäjärven hydrologia ja vesitalous. Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistys r.y. Julkaisu 60:1-8.
- Lovley, D.R. 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Reviews.* 55(2):259-287.
- Mackin, J.E. and Aller, R.C. 1984. Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 29(2): 250-257.
- Malve, O., Ekholm, P., Kirkkala, T., Huttula, T. ja Krogerus, K. 1994. Säkylän Pyhäjärven ravinnekuormitus ja rehevyytaso. Vesi- ja ympäristöhallituksen julkaisuja-sarja A 181. 108 s.
- Nürnberg, G.K., Dillon, P.J. ja McQueen, D.J. 1986. Internal phosphorus load in an oligotrophic precambrian shield lake with an anoxic hypolimnion. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43:574-580.
- Quigley, M.A. and Robbins, J.A. 1986. Phosphorus release processes in nearshore Southern Lake Michigan. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43:1201-1207.
- Räsänen, M., Salonen, V.-P., Salo, J., Walls, M. ja Sarvala, J. 1992. Recent history of sedimentation and biotic communities in Lake Pyhäjärvi, SW Finland. *Journal of Paleolimnology* 7:107-126.
- Rossi, G., Premazzi, G. 1991. Delay in lake recovery caused by internal loading. *Wat. Res.* 5: 567-575.
- Salonen, Veli-Pekka ja Itkonen, Arto 1992. Vihdin Enäjärven ja Säkylän Pyhäjärven Pyhäjärven sedimentit sekä niistä johtuva sisäinen fosforikuormitus. Geologian tutkimuskeskus, Maaperäosasto, Raportti P 36.4.001, 20.1.1992, 33 s.
- Salonen, V.-P., Matinpoika Ketola, J. ja Laine, S.-L. 1997. Pyhäjärven pohjasedimenttitutkimukset. Vesitalous 3.
- Sarvala, J., Aulio, K. Mölsä, H., Rajasilta, M., Salo, J. ja Vuorinen, I. 1984. Factors behind the exceptionally high fish yield in the lake Pyhäjärvi, southwestern Finland - hypotheses on the biological regulation of fish production. *Aqua Fennica* 14:49-57.
- Sarvala, J., Helminen, H., Saarikivi, V., Salonen, S. ja Vuorio, K. 1998. Relations between planktivorous fish abundance, zooplankton and phytoplankton in three lakes of differing productivity. *Hydrobiologia* 363:81-95.
- Seitzinger, S.P. 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance. *Limnol. Oceanogr.* 33. (4. osa 2): 702-724.

- SFS 3008. 1981. Determination of total residue and total fixed residue in water sludge and sediment. Suomen Standardisoimisliitto. 4 s.
- SFS 3025. 1986. Determination of phosphate in water. Suomen Standardisoimisliitto. 10 s.
- Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N. and Mucci, A. 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37(6):1129-1145.
- Suojasto, S.-L. 1998. Säkylän Pyhäjärven rantojen eroosio ja järven pohjasedimentit. Pro Graduatutkielma, Turun yliopisto, Maaperägeologian osasto.
- Syers, J.K., Harris, R.F ja Armstrong, D.E. 1973. Phosphate chemistry in lake sediments. *J. envir. Qual.* 2: 1-14.
- Söderholm, K. 1910. Nivellingskarta öfver Pyhäjärvi insjö Åbo och Björneborgs län, 1:250 000.
- Søndergaard, M., Jeppesen, E., Kristensen, P., Sortkjær, O. 1991. Interactions between sediment and water in a shallow and hypertrophic lake: a study on phytoplankton collapses in lake Søbygård, Denmark. *Hydrobiologia* 191: 139-148.
- Van Wazer, R. 1961. Phosphorus and its compounds. II: Technology, biological functions and applications. Interscience, NY. 250 pp.
- Zink-Nielsen, I. 1975. Intercalibration of chemical sediment analyses. Nordforsk Miljövårdssekretariatet. Publication no.6: 1-19.

Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisu-aika	Maaliskuu 2002
Tekijä(t)	Jouni Lehtoranta ja Vesa Gran		
Julkaisun nimi	Sedimentistä veteen vapautuvat ravinteet Säkylän Pyhäjärvellä		
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut			
Tiivistelmä	<p>Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää sedimentistä veteen vapautuvien liukoisten ravinteiden määrää ja vuodenaikaista vaihtelua Säkylän Pyhäjärvellä. Tutkimusalueiksi valittiin Pyhäjärven syvännealue (ns. sedimentaatiopohja) ja matalampi kuljetuspohja-alue.</p> <p>Molempien alueiden huokosveden rauta- ja fosforipitoisuuksien perusteella raudan ja fosforin välinen molaarisuhde on riittävän suuri, että fosfori pidättyy tehokkaasti sedimentin hapellisessa kerroksessa syntyneisiin rautaoksidiin. Todennäköisesti tämän vuoksi sedimentti pidätti hyvin fosforia tutkimuksen vapautumiskokeissa.</p> <p>Hyvästä pidätyskyvystä huolimatta vapautuvan fosforin määrä muodostaa merkittävän osuuden Pyhäjärven kokonaisfosforikuormituksesta. Pohjasedimentistä vapautui huomattavasti enemmän tyyppiä kuin fosforia. Sedimentistä veteen vapautuvan tyypimäärän perusteella Pyhäjärven veden tyypipitoisuuden pitäisi kohota merkittävästi. Tätä ei kuitenkaan ole havaittu, joten on todennäköistä, että järven tyyppiä poistavat prosessit toimivat tehokkaasti.</p>		
Asiasanat	Säkylän Pyhäjärvi, fosfori, typpi, sedimentti, rauta		
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 247		
Julkaisun teema			
Projektihankkeen nimi ja projektinumero			
Rahoittaja/ toimeksiantaja			
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot			
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1116-X	
	Sivuja 31	Kieli Suomi	
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta	
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus / asiakaspalvelu, PL 140, 00251 Helsinki Puh. 09 40300 100, fax 09 40300 190		
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki		
Painopaikka ja -aika	Edita Oyj, Helsinki 2002		

ISBN 952-11-1116-X
ISSN 1455-0792

