

**HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI**

Kytäjärven sisäisen fosforikuormituksen selvittäminen

**Loppuraportti 2020-2021 tutkimuksista – Diffuusio- ja hautautumislaskelmat,
sedimentin ja huokosveden alkuainepitoisuudet ja fosforia sisältävät jakeet**

Helsingin yliopisto, Ekosysteemit ja ympäristö –tutkimusohjelma

Apulaisprof. Tom Jilbert, tohtorikoulutettava Siqi Zhao



Sisällysluettelo

1.	Johdanto	3
2.	Menetelmät	3
2.1	Tutkimusalue, näytteenotto ja peruskemialliset määrittymenetelmät	4
2.2	Diffuusiolaskut	6
2.3	Orgaanisen aineksen lähteet ja niiden määrittymenetelmät	7
2.4	Sedimentin ajoitus ja fosforin hautautumisnopeudet	7
3.	Tulokset ja niiden tarkastelu	8
3.1	Sondi ja vesikemiaprofiilit	8
3.2	Sedimentin vesipitoisuus ja hehkutusjäännös	9
3.3	Orgaanisen aineksen lähteet	10
3.4	Sedimentin ajoitus, sedimentaationopeudet ja massa-akkumulaatio-nopeudet	11
3.5	Sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet, fosforifraktiot, varannot ja hautautumisnopeudet	12
3.6	Huokosvesiprofiilit	15
3.7	Fosforin diffuusionopeudet ja sisäisen kuormituksen rooli Kytäjärven ravinnekiertoissa	17
3.8	Yleinen tulkinta	19
4.	Johtopäätökset	20
5.	Lähdeluettelo	21
	Liite 1. Alkuperäiset tulokset	

1. Johdanto

Tässä projektissa tutkitaan Kytäjärven sedimentin fosforidynamiikkaa osana Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry:n koordinoimaa Kytäjärven tila ja kuormitus hanketta. Hanketta rahoittaa Hyvinkään kaupunki. Sedimenttitutkimus tehdään yhteistyössä Tom Jilbertin (Helsingin yliopisto) tutkimusryhmän kanssa.

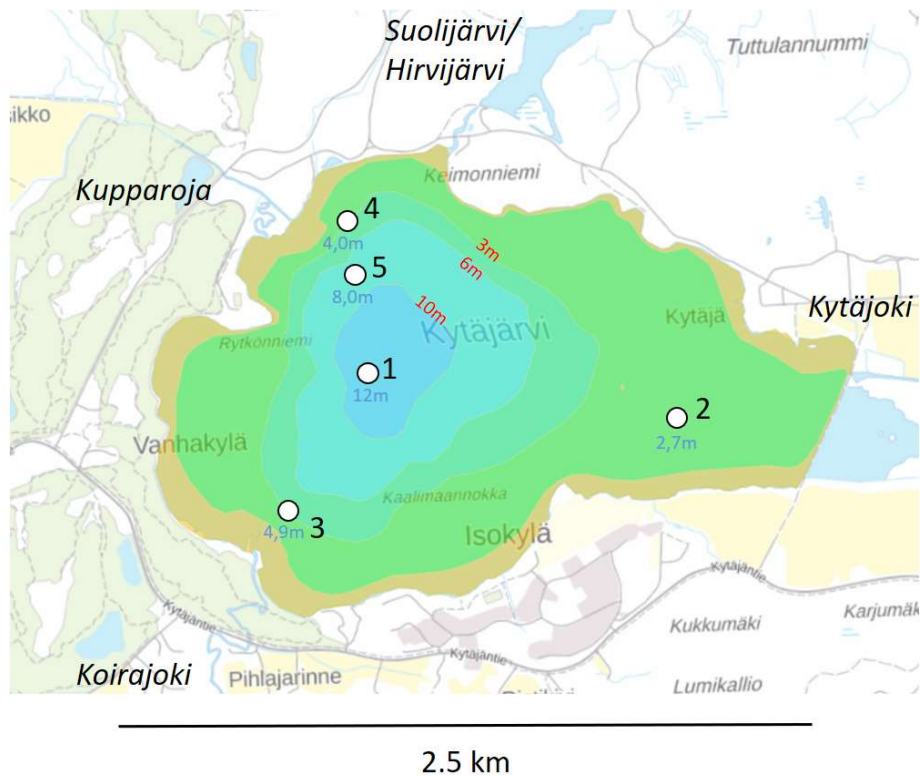
Sedimenttitutkimuksen päätavoite on selvittää, missä määrin sisäinen fosforikuormitus vaikuttaa Kytäjärven ravinnedynamiikkaan. Aiemmin tehdyt sedimentti- ja vesikemialhavainnot osoittavat, että sisäinen kuormitus on aktiivista Kytäjärvässä (Vahtera ym., 2019). Tutkimuksen lähestymistapa keskittyy sedimentissä tuotettuun liukenevaan fosforiin ja sen diffuusion huokosvesistä alusveteen. Tutkimuksessa selvitetään fosforin diffuusion suuruus viidessä näytteenotto paikassa ja seurataan sen kausiluonteista vaihtelevuutta. Lisäksi selvitetään sedimentin kuiva-aineen fosforivarannot ja niiden kemialliset jakeet.

2. Menetelmät

Sisäistä fosforikuormitusta voidaan arvioida sedimentin huokosveden fosforipitoisuuksien perusteella laskemalla sedimentti-vesi-rajapinnan diffuusionopeuksia. Sisäisen fosforikuormituksen arviointi kyseisellä menetelmällä hyödyttää myös muiden fosforin kiertoon vaikuttavien aineiden (esim. ammonium-typen, raudan) määrittämisestä huokosvedestä. Näiden tietojen avulla voidaan päätellä, mitkä prosessit sedimentissä ovat fosforin vapautumisen kannalta merkittävimpiä. Sedimentin kuiva-aineesta määritetyt fosforin jakeet ja pitoisuusprofiilit sekä muiden alkuaineiden pitoisuudet, kertovat sisäisen kuormituksen pitkäaikaisesta potentiaalista sekä historiallisista muutoksista järven biogeokemiallisissa kierroissa.

2.1 Tutkimusalue, näytteenotto ja peruskemialliset määritysmenetelmät

Tutkimuksessa otettiin sondiprofiileja sekä vesi- ja sedimenttinäytteitä viidestä näytteenottopaikasta Kytäjärvässä (kuva 1). Näytteet otettiin 3 kertaa (kesä. 2020, elo. 2020 ja maalisk. 2021). Kaikki mitatut parametrit on kirjattu taulukoon 1. Lisäksi otettiin yksi pidempi sedimenttikairaus (2 m) kuormitushistorian rekonstruoimiseksi. Tämä kairaus analysoidaan osana Helsingin yliopiston graduntekijän projektin puitteissa ja tulokset raportoidaan vuonna 2022.



Kuva 1. Kytäjärven sedimenttitutkimuksen näytteenottopaikat.

Taulukko 1. Näytteenoton aikataulu, näytteenottopaikkojen syvyydet, ja kaikki mitatut parametrit. Huom. Kaikkia tuloksia ei raportoida tässä dokumentissa ja ¹³⁷Cs-mittaukset ovat vielä kesken.

	1 (12,0 m)	2 (2,7 m)	3 (4,9 m)	4 (4,0 m)	5 (8,0 m)
01.07.2020					
Sondi (lämpöt./happi)	x				
Vesikemia	x				
Huokosvesi ICP	x	x	x	x	x
Huokosvesi NH ₄ ⁺	x			x	
Kuiva-aine	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)
Hehkutusjäännös	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)
Fosforin fraktiot	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)
Sedimenttikemia (ICP)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)
C/N	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	
Ajoitus (¹³⁷ Cs)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)	x (koko profiili)
12.08.2020					
Sondi (lämpöt./happi)	x				
Vesikemia	x				
Huokosvesi ICP	x	x	x	x	x
Huokosvesi NH ₄ ⁺	x				
Kuiva-aine	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
Hehkutusjäännös	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
Fosforin fraktiot	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
Sedimenttikemia (ICP)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
C/N					
Ajoitus (¹³⁷ Cs)					
03-08.03.2021					
Sondi (lämpöt./happi)	x				
Vesikemia	x				
Huokosvesi ICP	x	x	x	x	x
Huokosvesi NH ₄ ⁺	x				
Kuiva-aine	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
Hehkutusjäännös	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
Fosforin fraktiot	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
Sedimenttikemia (ICP)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)	x (0-5cm)
C/N					
Ajoitus (¹³⁷ Cs)					

Veden lämpötila ja liuennan hapen pitoisuudet mitattiin CTD-sondilla (YSI-6600V2, YSI Corporation, Yellow Springs, OH, USA). Vesinäytteet otettiin metrin välein Limnos-näytteenottimella ja suodatettiin laboratoriossa ruiskusuodattimella (0,2µm). Sedimenttikairat kerättiin HTH-näytteenottimella, joista huokosvesinäytteitä ja alusvesinäyte otettiin Rhizon-suodattimilla 2,0 cm:n välein (huokoskoko 0,2 µm, Rhizosphere Research Products, Netherlands) hyödyntäen vakuumikoeputkia (Seeberg-Elverfeldt ym., 2005). Typpihapolla säilöttyjen vesi- ja huokosvesinäytteiden (10 µl 65 % HNO₃ / 1 ml näytettä) liukoisen fosforin sekä kalsiumin (Ca), raudan (Fe), mangaanin (Mn) ja rikin (S) pitoisuudet määritettiin ICP-OES -laitteella. Osasta

huokosvesinäytteitä mitattiin myös ammoniumtyppi (NH_4) spektrofotometrisesti. NH_4 -näytteet säilytettiin pakkasessa.

Sedimenttikairat siivutettiin 1-2 cm:n välein vesipitoisuuden, hehkutusjäännöksen, ja kuiva-aineen alkuainepitoisuuksien määrittämiseksi. Vesipitoisuus, joka määritettiin punnitsemalla kuivatun ja tuoreen näytteen massaero (SFS, 1990), on tärkeä tieto sedimentin huokoisuuden eli porositeetin laskemiseksi. Porositeetti vaikuttaa sedimentin huokosveden liukoisten aineiden diffuusionopeuksiin (ks. diffuusiolaskujen kaavat). Hehkutusjäännös määritetään punnitsemalla hehkutetun (550°C , 4 t.) ja kuivatun näytteen massaero (SFS, 1990), mikä osoittaa karkeasti sedimentin orgaanisen aineen pitoisuuden. Kuivatut osanäytteet sedimentistä jauhettiin myös huumareissa tasakoosteisiksi, ja niistä määritettiin hiili (C)- ja typpi (N)- pitoisuudet LECO – laitteella, sekä märkäpolton (65 % HNO_3) jälkeen P-pitoisuudet ICP-OES – laitteella.

Samoista sedimenttinäytteistä, joista määritettiin alkuaineiden kokonaispitoisuudet, määritettiin myös fosforin fraktiot (NaOH-utolla irtoava, HCl-utolla irtoava ja konsentroidu HNO_3 -utolla irtoava P). NaOH uuttaa Al/Fe-oksidiin ja hydroksidiin sitoutuneen fosforin sekä osan orgaanisesta fosforista, joten se kuvastaa melko hyvin hapettomissa oloissa kemiallisesti ja mineralisaation vuoksi potentiaalisesti vapautuvan fosforin määrää sedimentissä (Ruban ym., 1999; Psenner ym., 1984; Golterman ym. 1969).

2.2 Diffuusiolaskut

Diffuusionopeudet (F) sedimentti–vesi-rajapinnassa laskettiin perustuen Fickin I lakiin:

$$F = -\frac{\Phi \cdot D}{\theta^2} \frac{dC}{dz} \quad (\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}), \text{ jossa}$$

dC = fosfaatin konsentraatioero etäisyydellä x ($\mu\text{g cm}^{-3}$)

dx = diffuusioetäisyys (cm) (tässä lähinnä 1 cm)

D = fosfaatin diffuusiokerroin sedimentissä (sedimentin pH-oloissa, n. 6,0–7,5; fosfaatti muodossa H_2PO_4^- tai HPO_4^{2-} , lämpötila otettu huomioon) (Li ja Gregory, 1974; Lewandowski ja Hupfer, 2005)

Φ = porositeetti, Sarazin ym. (1995) mukaan,

$$\Phi = \left[1 + \frac{m_d}{2.5(m_w - m_d)} \right]^{-1}$$

θ = tortuositeetti, Boudreau (1997) mukaan, $\theta^2 = 1 - \ln(\Phi^2)$

2.3 Orgaanisen aineksen lähteet ja niiden määrittäminen

Orgaanisen aineksen lähteet määritettiin karkeasti sedimentin molaarisen N/C-suhteen perusteella käyttäen loppujäsenmallia (Jilbert ym., 2020), jossa järven ulkopuolelta tulevan (*alloktonisen*) materiaalin N/C-suhteen oletettiin olevan 0,04 ($N/C_{EM-terr.}$), ja järvessä tuotetun (*autoktonisen*) materiaalin N/C-suhteen oletettiin olevan 0,13 ($N/C_{EM-phyt}$). Sedimenttinäytteiden autoktonisen ($\%OC_{phyt.}$) sekä alloktonisen ($\%OC_{terr.}$) materiaalin osuudet laskettiin näytteiden N/C-suhteiden (N/C_{sample}) perusteella seuraavasti:

$$\%OC_{phyt} = \frac{(N/C_{sample} - N/C_{EM-terr.})}{(N/C_{EM-p} - N/C_{EM-terr.})} \times 100$$

$$\%OC_{terr} = 100 - \%OC_{phyt}$$

2.4 Sedimentin ajoitus ja fosforin hautautumisnopeudet

Fosforin hautautumisnopeudet voidaan laskea fosforin kuiva-ainepitoisuusprofiilien avulla, jos massa-akkumulaationopeudet tiedetään. Periaate on, että fosforipitoisuus *lukitussyvydessä* osoittaa fosforin määrän, joka hautautuu pysyvästi sedimenttiin. Lukitussyvyys oletetaan tavallisesti olevan reaktiivisen kerroksen pohjalla, esimerkiksi noin 10 cm sedimentin pinnan alla. Tarkempi arvio reaktiivisen fosforin hautautumisesta lasketaan NaOH-P pitoisuuden perusteella olettaen, että muut fosforifraktiot eivät vaikuta merkittävästi järven ravinnekiertoihin.

Tässä raportissa oletetaan, että keskimääräinen sedimentaationopeus (*Linear Sedimentation Rate* LSR) Kytäjärvässä on 0,25–0,75 cm/v., mikä on realistinen arvo Etelä-Suomen matalissa järvissä. Sedimenttinäytteiden ^{137}Cs pitoisuudet tullaan mittaamaan marras-joulukuussa 2021 Ortec laitteella (Model GEM-FX8530P4-RB) Lundin yliopistossa Ruotsissa. Sedimentaationopeus tarkennetaan myöhemmin näiden tulosten perusteella olettaen, että ^{137}Cs pitoisuuden maksimi on Tšernobylin ydinvoimalaitoksen onnettomuusvuosi 1986 (Klaminder ym., 2012). Massa-akkumulaationopeudet (MAR) laskettiin sedimentaationopeuden (LSR) ja kuivatiheyden (DBD) perusteella seuraavasti:

$$\text{MAR (g/cm}^2\text{/v.)} = \text{LSR (cm/v.)} \times \text{DBD (g/cm}^3\text{)}$$

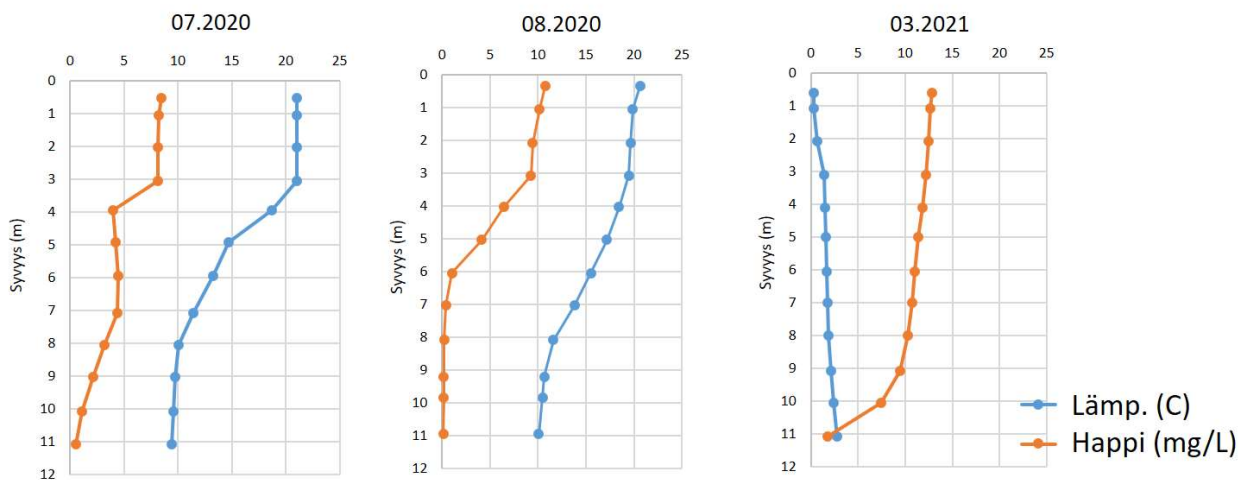
$$DBD = (1 - \Phi) \times (\text{kiinteän faasin tiheys, g/cm}^3)$$

Sedimentin kiinteän faasin kokonaistiheys laskettiin orgaanisen aineksen pitoisuuden perusteella olettaen, että orgaanisen aineen tiheys on $1,25 \text{ g/cm}^3$ ja muiden sedimenttikomponenttien tiheys on $2,65 \text{ g/cm}^3$. NaOH-P:n hautautumisnopeus lukitusyvytydessä laskettiin NaOH-P:n 10 cm-syvyyden pitoisuuden perusteella.

3. Tulokset ja niiden tarkastelu

3.1 Sondi ja vesikemiaprofiilit

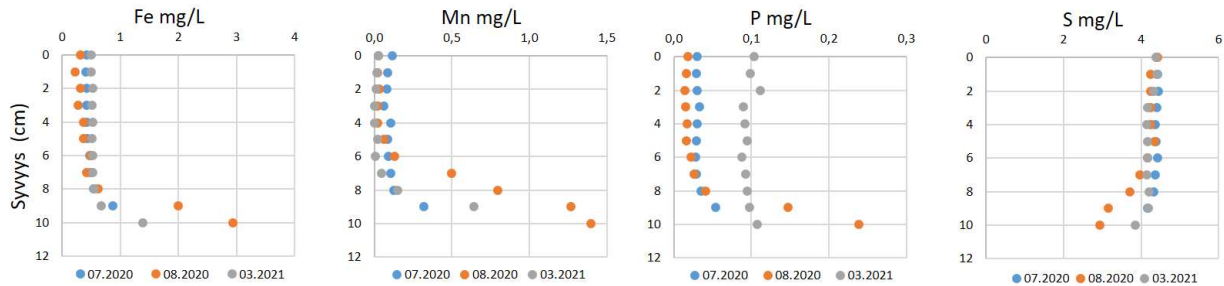
Sondiprofiilit osoittavat, että Kytäjärven syvänteen vesipatsas (näytteenottoaika 1) oli voimakkaasti kerrostunut kesällä 2020 (kuva 2). Happikato oli suurimmillaan elokuussa, jolloin koko >6 m syvyyden vesikerros oli täysin hapeton. Lievä happikato esiintyi myös syvänteessä talven aikana (maaliskuu 2021).



Kuva 2. Lämpötila- ja happipitoisuusprofiilit Kytäjärven syvänteessä (näytteenottoaika 1) 2020-2021.

Vesikemiaprofiilit sopivat hyvin järven kausiluonteiseen hydrografiseen tilanteeseen (kuva 3). Alusvedessä näkyivät kesän aikana selkeät Fe, Mn ja P-rikastumiset, osoittaen Fe-/Mn- oksidien pelkistystä pintasedimentissä ja niihin sitoneen fosforin vapautumista vesipatsaaseen. Pitoisuudet

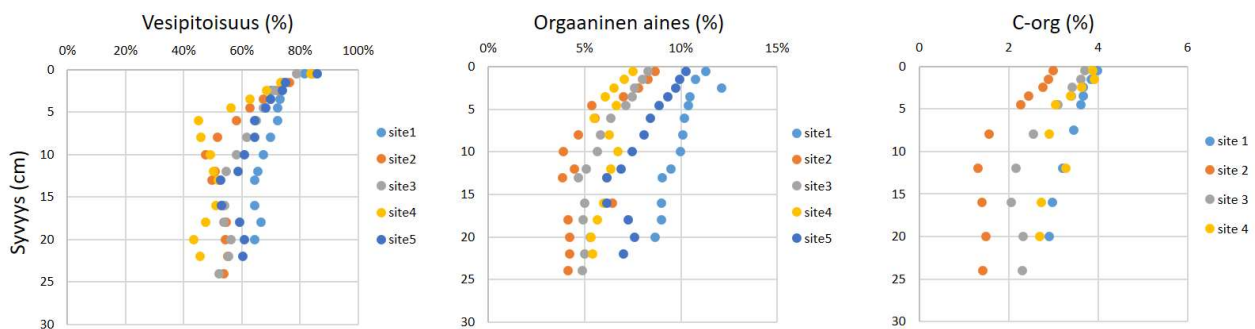
olivat korkeimmillaan elokuussa (esim. P = 239 µg/L), kun alusveden happikatokin oli maksimillaan (kuva 2). Samalla alusveden rikkipitoisuus oli minimissä (2,9 mg/L) osoittaen sulfaatin pelkistystä anaerobisissa olosuhteissa. Pintaveden P-pitoisuudet olivat kesän kasvukauden aikana < 30 µg/L mutta maaliskuussa jääpeitteen alla 104 µg/L.



Kuva 3. Vesikemiaprofiilit Kytjärven syvänteessä (näytteenottopaikka 1) 2020-2021.

3.2 Sedimentin vesipitoisuus ja hehkutusjäynnös

Märkäsedimentin vesipitoisuus, kuiva-aineen orgaanisen aineksen pitoisuus (1– hehkutusjäynnös), sekä orgaanisen hiilen pitoisuus (C-org), laskevat johdonmukaisesti kaikissa näytteenottopaikoissa sedimentin pinnalta alaspäin (kuva 4). Selkeitä eroja nähdään kuitenkin absoluuttisissa arvoissa. Syvänteessä (näytteenottopaikka 1) sedimenttipatsaan päällimmäiset 20 cm on yleisesti vesipitoisempaa (n. 60–80%), sisältää enemmän orgaanista ainetta (n. 8–12%) ja orgaanista hiiltä (3–4%) kuin muiden näytteenottopaikkojen sedimentit.



Kuva 4: Märkäsedimentin vesipitoisuus, kuiva-aineen orgaanisen aineksen pitoisuus (1– hehkutusjäynnös) ja kuiva-aineen orgaanisen hiilen pitoisuus. Näytteet otettiin heinäkuussa 2020. Huom: näytteenottopaikasta 5 ei mitattu C-org:ia.

3.3 Orgaanisen aineksen lähteet

Loppujäsenmalliin perustuvat arviot näyttävät, että Kytäjärven sedimentin orgaaninen aines on alloktionisen ja autoktonisen materiaalista muodostuva seos (kuva 5). Selkeitä eroja nähdään kuitenkin näytteenottopaikkojen välillä. Säännöstelypadon lähellä sijaitseva sedimentti (paikka 2) sisältää mallin mukaan 100% autoktonista ainesta, kun taas Kupparojan/Suolijärven ulosvirtausten lähellä sijaitseva sedimentti (paikka 4) sisältää vain 20–40% autoktonista ainetta (ja 60–80% alloktionista). Syvänteessä (paikka 1) sekä Koirajoen ulosvirtauksen lähellä (paikka 3) autoktonisen aineen osuus on >80%.

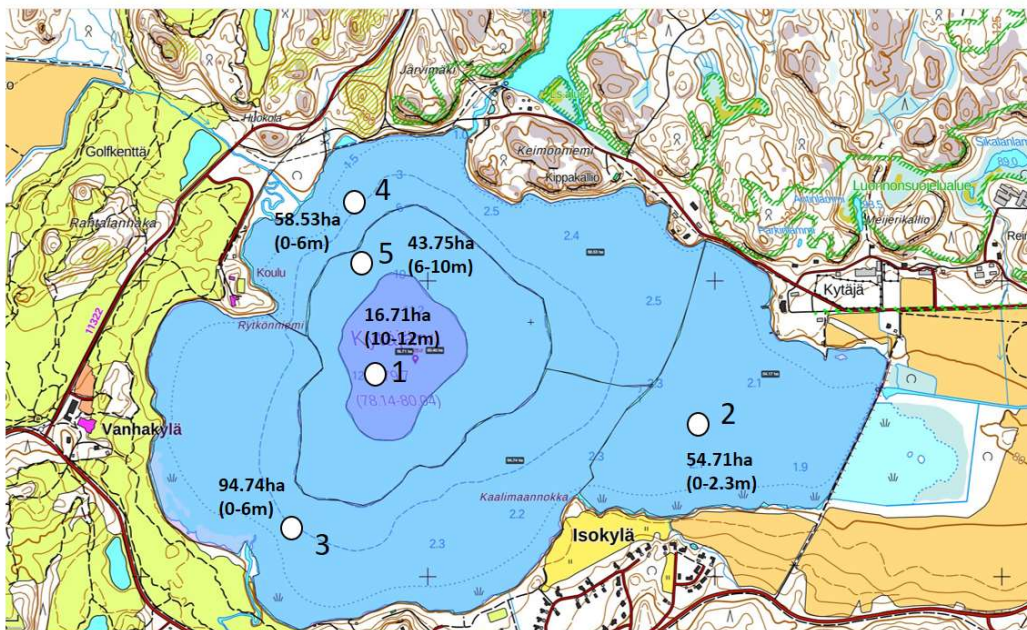


Kuva 5. Laskennalliset autoktoniset (%OC_{phyt}) ja alloktioniset (%OC_{terr}) osuudet orgaanisesta aineksesta Kytäjärven sedimentissä loppujäsenmallin perusteella. Näytteet otettiin heinäkuussa 2020. Huom: näytteenottopaikasta 5 ei mitattu C-org:ia.

3.4 Sedimentin ajoitus, sedimentaationopeudet ja massa-akkumulaatio-nopeudet

Tässä raportissa oletetaan, että sedimentaatiota tapahtuu kaikkialla Kytäjärvässä, ja että keskimääräinen sedimentaationopeus on 0,25 cm/v. (0–6 m syvyysvyöhykkeessä) ja 0,75 cm/v. (> 6 m syvyysvyöhykkeessä). Sedimenttinäytteistä mitataan marras-joulukuussa 2021 ¹³⁷Cs-aktiivisuusprofiilit, joiden perusteella nämä arviot tarkennetaan. Sedimentti massa-akkumulaationopeudet 10 cm syvyydessä perustuvat alustaviin sedimentaationopeuksiin ja mitattuun porositeettiin (kappale 2.4) ja ne ovat: Paikka 1: 0,29 g/cm²/v.; Paikka 2: 0,17 g/cm²/v.; Paikka 3: 0,13 g/cm²/v.; Paikka 4: 0,17 g/cm²/v.; Paikka 5: 0,36 g/cm²/v. (Taulukko 2).

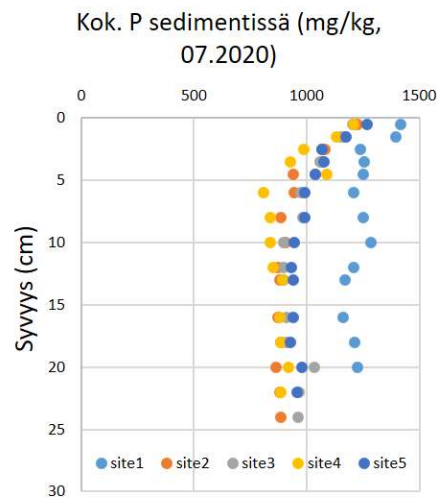
Olettaen, että sedimentaatiota tapahtuu kaikkialla Kytäjärvässä, näytteenottoaikojen sedimentaatiopinta-alat ovat Paikka 1: 16,71 ha; Paikka 2: 54,71 ha; Paikka 3: 94,74 ha; Paikka 4: 58,53 ha; Paikka 5: 43,75 ha (Kuva 7, Taulukko 2). Käyttäen näitä arvoja ja näytteenottoaikojen massa-akkumulaationopeuksia kunkin alueen kokonaisakkumulaatio 10 cm-syvyydessä sedimentissä on Paikka 1: 489278 kg/v.; Paikka 2: 949921 kg/v.; Paikka 3: 1241392 kg/v.; Paikka 4: 976064 kg/v.; Paikka 5: 1596591 kg/v. (Taulukko 2).



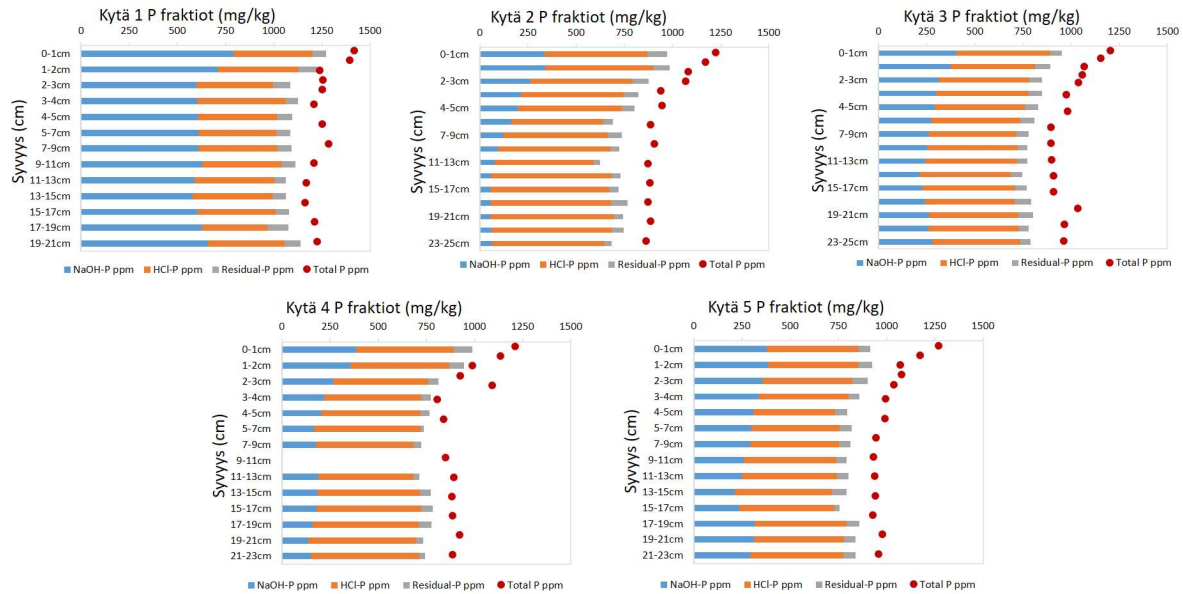
Kuva 7. Massa-akkumulaatio- ja fosforiprosessien laskelmissa käytetyt näytteenottoaikojen pinta-alat.

3.5 Sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet, fosforifraktiot, varannot ja hautautumisnopeudet

Sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet näyttävät selkeitä rikastumisia (>1200 mg/kg HNO₃-uutolla irtoavaa P:tä) pintakerroksissa kaikissa näytteenottoaikoissa (kuva 8), mutta eroja on paikkojen välillä. Pitoisuudet ovat korkeimmillaan syvänteessä (Paikka 1) jossa havaitaan >1200 mg/kg HNO₃-uutolla irtoavaa P:tä koko 0–20 cm sedimenttipatsaan läpi, kun taas muiden paikkojen pitoisuudet laskevat 1000 mg/kg:n alle noin 5–10 cm syvyyden alapuolella. Paikka 1:n selkeät fosfori- ja orgaanisen aineksen rikastumiset (kuva 4, 8) osoittavat, että fosforia sisältävä hienoaines (oksidimineraalit, orgaaninen aines) fokusoituu Kytäjärven syvänteen pintasedimentteihin resuspension kautta.



Kuva 8. Sedimentin kokonaisfosforipitoisuusprofiilit (konsentroitua HNO₃-uutolla irtoava P) Kytäjärven. Näytteet otettiin heinäkuussa 2020.



Kuva 9. Sedimentin fosforifraktioiden pitoisuusprofiilit. Näytteet otettiin heinäkuussa 2020. "Residual P" = HNO_3 uutolla-irtoavaa P:tä HCl-ekstraktion jälkeen. Huom: 9–11 cm:n näyte puuttuu Paikka 4:n profiilista. Kokonaisfosforin pitoisuudet on merkitty punaisilla pisteillä.

Fosforin fraktioiden summatut pitoisuudet ovat hieman alhaisempia kuin kokonaisfosforin arvot (kuva 9). Laboratoriokokeet osoittivat, että todellinen NaOH-P fraktio voisi olla mitattua suurempi sen takia, että osa NaOH-liuennesta fosforista saostuu näytteiden hapotuksessa ennen analysointia. Lisäksi osa kokonaisfosforista voi hävitä fraktioinnin aikana, kun näyte siirretään astiasta toiseen.

Fraktiointitulokset osoittavat, että syvänteen sedimentissä (Paikka 1) suurin osa mitatuista fraktioista on NaOH-utolla irtoavaa P:tä (Fe-P, Al-P tai labiili orgaaninen P, kuva 9), kun taas muissa näytteenottopaikoissa HCl-utolla irtoavan P:n osuus (Ca-P eli apatiitti) on suurempi. Tämä havainto sopii hyvin tulkintaan, että labiili fosfori kulkeutuu syvänteeseen osana orgaanista ainesta ja näin konsentroituu syvänteen sedimentissä. HCl-P:n fraktion suuruus muualla järvessä kuitenkin osoittaa, että suuri osa kokonaisfosforista Kytäjärven sedimentissä on epäreaktiivisessä muodossa. Hyödyllinen tapa arvioida pintasedimentin potentiaalisesti mobilisoituvan fosforivarannon suuruus on laskea NaOH-P:n kokonaismassa sedimentin *aktiivisessa kerroksessa* (pintasedimentin kerros, jossa diogeneettiset prosessit voivat vapauttaa fosforia huokosveteen). Tämän kerroksen usein oletetaan olevan 10 cm (Silvonen ym., 2020). Havainto, että fosforin kuiva-ainepitoisuudet

stabilisoituvat tämän syvyyden alla (kuva 8), tukee tätä lähestymistapaa Kytäjärvässä. Näin ollen mobilisoituvan fosforivarannon lasketaan karkeasti olevan Paikka 1:n alueella 3406 kg, Paikka 2:n alueella 4300 kg, Paikka 3:n alueella 10880 kg, Paikka 4:n alueella 6935 kg ja Paikka 5:n alueella 5039 kg (Taulukko 2).

Taulukko 2. Sedimentaationopeus, massa-akkumulaationopeus, sedimentin NaOH-P varanto sekä hautautumisnopeus, P:n diffuusionopeudet sedimentti-vesi-rajapinnalla ja ulkoinen kokonaisfosforin kuormitus Kytäjärvässä. Arvot perustuvat ekstrapolaatioon viidestä näytteenottopaikasta ja siksi arvot ovat vain indikaatiivisia. *Vahtera et al. (2019).

	Oletettu sedimentaatio- nopeus (cm/v)	Massa-akkum.- nopeus (g/cm ² /v)	Massa-akkum.- nopeus (kg/v)	NaOH-P varanto 0-10 cm (kg)	NaOH-P hautautumis- nopeus (kg/v)	P diffuusio sedimentti-vesi- rajapinnalla (kg/v)	Ulkoinen P kuormitus (kok. P)*
Paikka 1, 16,71 ha	0,75	0,29	489278	3406	288	424	
Paikka 2, 54,71 ha	0,25	0,17	949921	4300	72	682	
Paikka 3, 94,74 ha	0,25	0,13	1241392	10880	300	805	
Paikka 4, 58,53 ha	0,25	0,17	976064	6935	184	289	
Paikka 5, 43,75 ha	0,75	0,36	1596591	5039	397	490	
Kytäjärvi yhteensä, 267,9 ha			5253246	30560	1241	2691	3300*

Fosforin hautautuminen on olennainen prosessi, jossa fosfori poistuu luonnollisesti järven aktiivisista biogeokemiallisista kierroista. Hautautumisnopeudet voidaan laskea fosforin kuiva-ainepitoisuusprofiilien avulla, jos massa-akkumulaationopeudet tiedetään. Periaate on, että fosforipitoisuus *lukitussyvydessä* osoittaa fosforin määrän, joka hautautuu pysyvästi sedimenttiin. Lukitussyvyys on tavallisesti oletettu olevan reaktiivisen kerroksen pohjalla, eli noin 10 cm sedimentin pinnan alla. Tarkempi arvio reaktiivisen fosforin hautautumisesta lasketaan NaOH-P pitoisuuden perusteella olettaen, että muut fosforifraktiot eivät vaikuta merkittävästi järven ravinnekiertoihin. Kytäjärvässä reaktiivisen fosforin hautautumisnopeudet ovat karkeasti Paikka 1:n

alueella: 288 kg/v.; Paikka 2:n alueella: 72 kg/v.; Paikka 3:n alueella 300 kg/v.; Paikka 4:n alueella: 184 kg/v.; ja Paikka 5:n alueella: 397 kg/v. (Taulukko 2).

3.6 Huokosvesiprofiilit

Fosforipitoisuusgradientti huokosveden ja vesipatsaan välillä määrittää diffuusiopohjaisen sisäisen kuormituksen suuruuden (kappale 2.2). Siksi biogeokemialliset prosessit päällimmäisissä sedimenttikerroksissa ovat keskeisessä roolissa sisäisen kuormituksen hallitsemisessa. Kytäjärvässä fosforipitoisuus huokosvedessä tyypillisesti nousee sedimenttisyvyyden myötä, koska fosforia mobilisoituu kemiallisissa prosesseissa. Huokosvesiprofiilit osoittavat kuitenkin selkeitä eroja näytteenottoaikkojen välillä ja myös kausiluonteisia eroja.

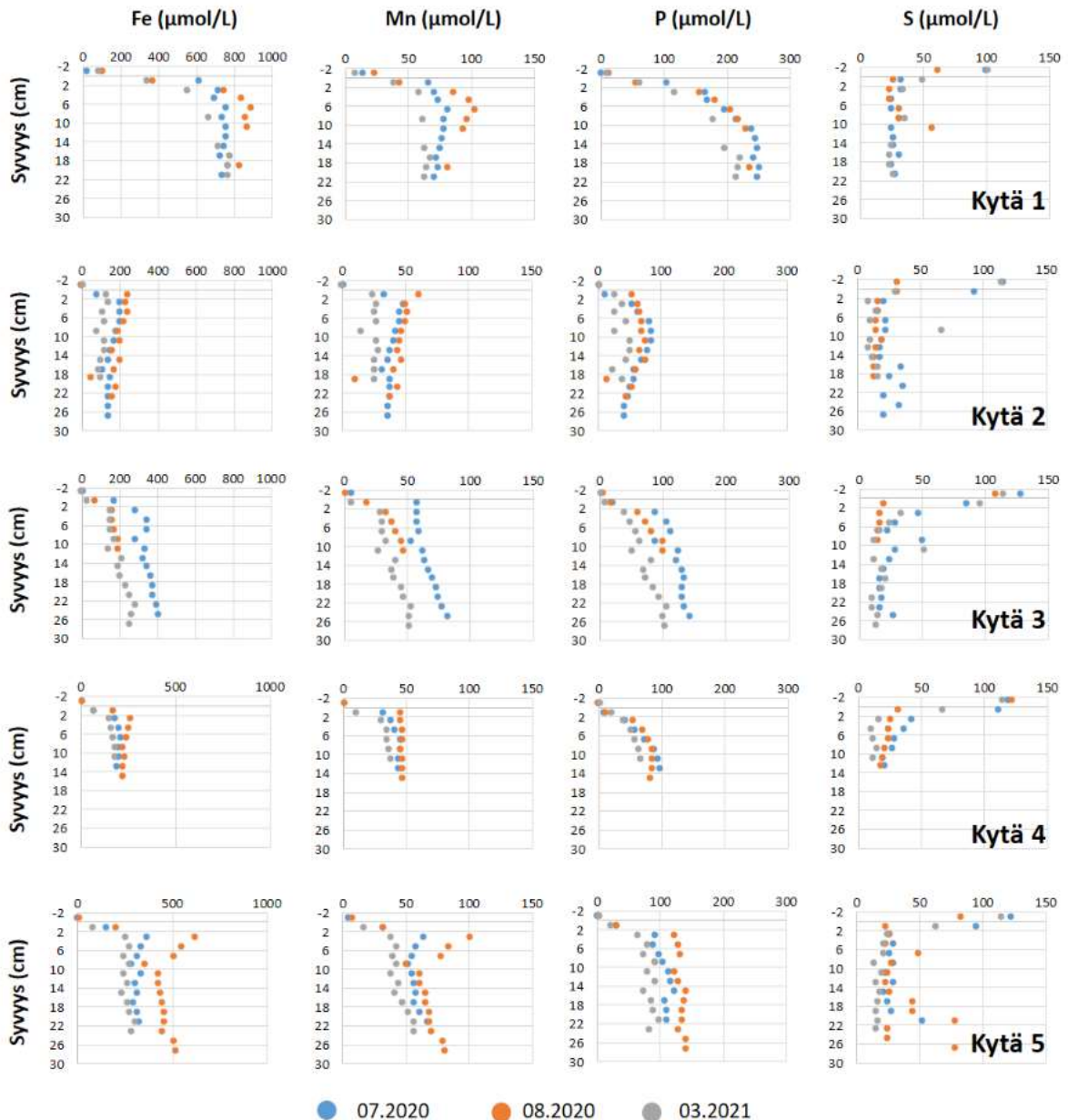
Aktiivisin näytteenottoaika fosforiprosessien kannalta on Paikka 1 (kuva 10), jossa huokosveden fosforipitoisuudet ovat päällimmäisissä 30 cm:ssä >200 µmol/L:aan (>6200 µg/L), kun taas muiden paikkojen pitoisuudet ovat maksimillaan 150 µmol/L:aan. Fosforin tuotanto johtuu sekä orgaanisen aineksen hajoamisesta että rautaoksidien pelkistymisestä. Seuraavaan kaavaan perustuen (Jilbert ym 2020) on mahdollista laskea suoran hajoamisen aiheuttama osuus fosforipitoisuudesta:

$$\frac{d\Delta[NH_4^+]}{d\Delta[H_2PO_4^-]} = -r_{N:P} \frac{DH_2PO_4^-}{DNH_4^+}$$

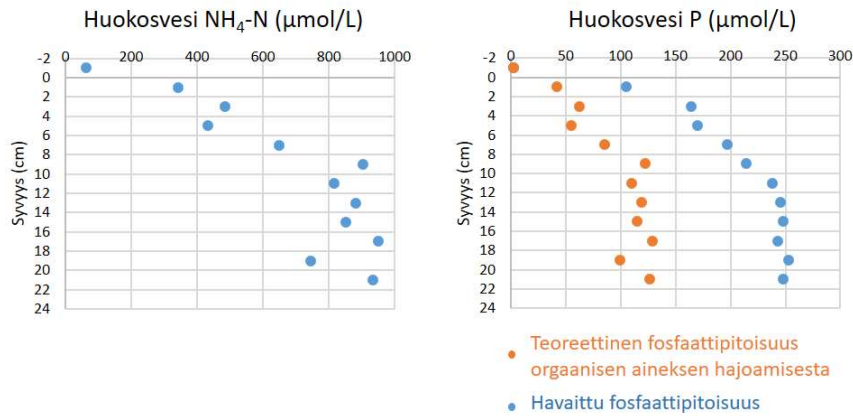
Kaavassa $d\Delta[\text{aine}]$ on aineen pitoisuusgradientti huokosvedessä ja $r_{N:P}$ on orgaanisen aineksen molaarinen N:P suhde. Kaavan perusteella noin puolet mitatusta fosforista näytteenottoaikalla 1 vapautuu suoraan orgaanisen aineen hajoamisesta ja puolet vapautuu oletettavasti rautaoksidien pelkistymisestä (kuva 11).

Muiden alkuaineiden pitoisuusprofiilit huokosvedessä osoittavat, että monia anaerobisia prosesseja, kuten rauta- ja mangaani-oksidien pelkistys, sekä sulfaatin pelkistys, ovat aktiivisia sedimentissä. Huokosveden Fe ja Mn maksimi arvot profiilien päällimmäisissä 10 cm:ssä johtuvat oksidien pelkistymiseen, kun taas rikin pitoisuudet vastaavasti laskevat syvemmällä sedimentissä johtuen sulfaatin kulutuksesta huokosvedestä (kuva 10). Raudan ja mangaanin korkeimmat pitoisuudet havaitaan näytteenottoaikalla 1 vahvistaen, että biogeokemialliset prosessit ovat aktiivisempia syvänteen sedimentissä, jossa orgaanisen aineen pitoisuudetkin ovat korkeimmillaan.

Lieviä kausiluonteisia muutoksia on näkyvissä kaikkien näytteenottoaikkojen fosfori- ja rautapitoisuuksissa. Pitoisuudet ovat yleisesti korkeampia heinä/elokuussa osoittaen, että orgaanisen aineksen hajoaminen sedimentissä on maksimillaan kesällä, jolloin korkeammat lämpötilat nopeuttavat mm. mikrobiprosesseja.



Kuva 10. Huokosveden pitoisuusprofiilit. Kaikki alkuaineet mitattiin ICP-OES-laitteella.



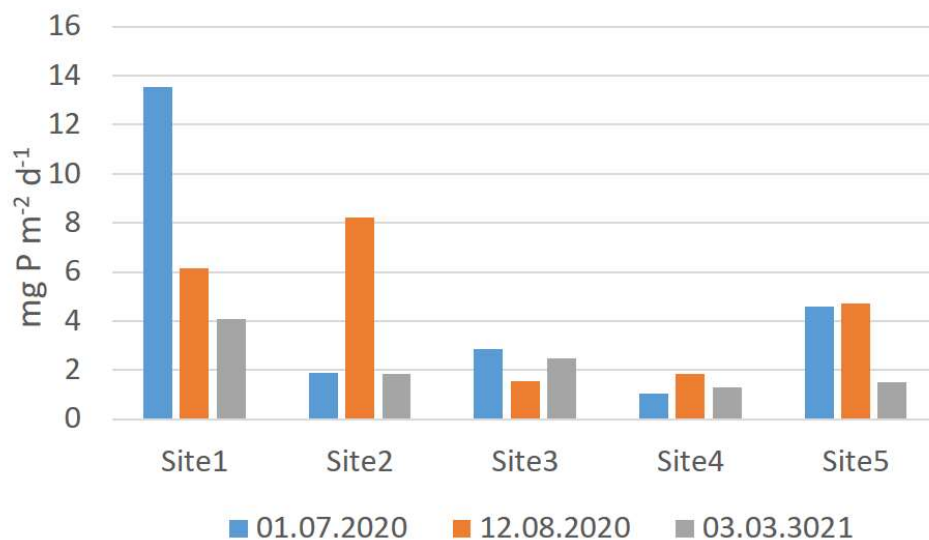
Kuva 11. (vasemmalla) Näytteenottoaika 1:n huokosveden ammonium-typpi pitoisuus heinäkuussa 2020. (oikealla) Huokosveden P-pitoisuus (sininen) ja laskennallinen osuus orgaanisen aineksen hajoamisesta (oranssi).

3.7 Fosforin diffuusionopeudet ja sisäisen kuormituksen rooli Kytäjärven ravinnekierröissa

Diffuusionopeudet laskettiin käyttäen pitoisuusgradientteja sedimentti–vesi-rajapinnassa (Taulukko 3, kuva 12). Näissä laskelmissa pitoisuusgradientit määritettiin alusvesinäytteiden ja päällimmäisten huokosvesinäytteiden välillä. Hetkelliset diffuusionopeudet olivat maksimillaan näytteenottoaika 1:llä heinäkuussa 2020 (13,55 mg P/m²/vrk). Elokuun suurin arvo mitattiin näytteenottoaika 2:lla (8,23 mg P/m²/vrk). Diffuusionopeudet olivat maaliskuussa yleisesti alhaisempia kuin kesällä. Sekä pitoisuusgradientti että lämpötila vaikuttavat diffuusionopeuteen (kappale 2.2) ja näin kesäkauden aktiivisemmat hajoamisprosessit ja lämpimämmät olosuhteet johtavat fosforin tehokkaampaan vapautumiseen sedimentistä alusveteen. Diffuusionopeuksien absoluuttiset määrät Kytäjärvässä ovat samassa suuruusluokassa kuin muissa rehevissä järvissä etelässä Suomessa (esim. Lahden Kymijärven syvänteessä mitattiin vuonna 2017 1,0–9,0 mg P/m²/vrk, Silvonen ym., 2020).

Taulukko 3. Fosforin hetkelliset diffuusionopeudet ($\text{mg P/m}^2/\text{vrk}$) sedimentti–vesi-rajapinnalla.

	Paikka 1	Paikka 2	Paikka 3	Paikka 4	Paikka 5
Heinä. 2020	13,55	1,88	2,86	1,02	4,58
Elo. 2020	6,13	8,23	1,53	1,82	4,72
Maalis. 2021	4,08	1,85	2,46	1,29	1,49

**Kuva 12. Hetkelliset P-diffuusionopeudet perustuen Fick:n I lakiin.**

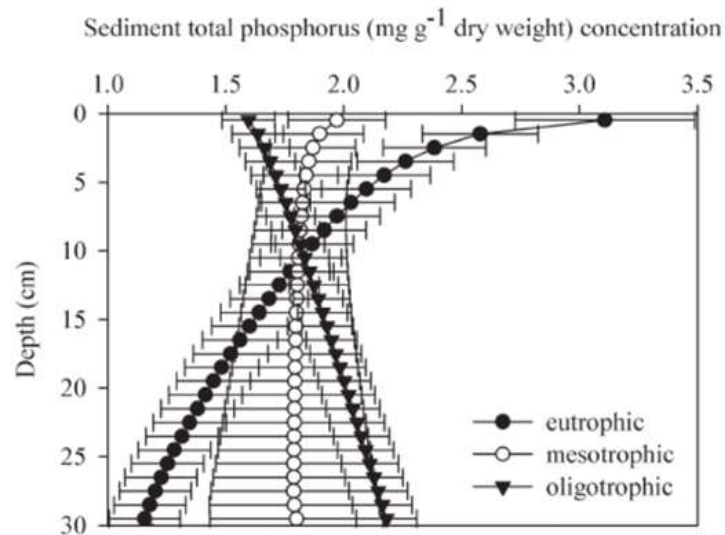
Sisäinen vuosikuormitus arvioitiin käyttäen fosforin diffuusionopeuksia (Taulukko 2). Laskelmissa heinäkuun ja elokuun keskiarvo oletettiin edustavan 6 kk:n periodia (touko-lokakuuhun) ja maaliskuun arvo toisen 6 kk:n periodia (marras-huhtikuuhun). Tulokset näyttävät, että sisäisen kuormituksen kokonaismäärä on samassa suuruusluokassa kuin ulkoinen kokonaisfosforin kuormitus (2691 kg/v. vs. 3300 kg/v.). Tässä vertailussa pitää ottaa huomioon, että ulkoisesta kokonaisfosforin kuormituksesta vain osa on reaktiivisessa $\text{PO}_4\text{-P}$ -muodossa, kun taas sedimentistä diffundoituvasta P:sta melkein koko määrä on biologisesti käyttökelpoista $\text{PO}_4\text{-P}$:tä. Reaktiivinen osuus järveen tulevasta ulkoisesta kokonaisfosforista on vaikea arvioida, sillä valuma-alueen fosforikiertoon vaikuttaa monta tekijää, mutta muissa vesistöissä Etelä Suomessa on havaittu, että 10%-30% kokonaisfosforista on $\text{PO}_4\text{-P}$:tä. Näin ollen voi todeta, että suurin osa reaktiivisesta

fosforista Kytäjärvässä tulee todennäköisesti sisäisestä kuormituksesta. Sisäinen kuormitus mobilisoi vuosittain noin 9,7% pintasedimentin NaOH:P varannosta vesipatsaaseen (Taulukko 2).

3.8 Yleinen tulkinta

Tulokset osoittavat, että sisäinen kuormitus on merkittävä tekijä tuoden suurimman osan vuotuisesta reaktiivisen fosforin kuormituksesta Kytäjärven vesipatsaaseen. Siksi tämä tutkimus vahvistaa aikaisempaa tulkintaa, että sisäinen kuormitus on aktiivista Kytäjärvässä (Vahtera, 2019). Vesipatsaan kerrostuneisuus ja siihen liittyvä happikato mahdollistaa jatkuvaa fosforin vapautumista pintasedimentin Fe-Mn oksidikerroksista Kytäjärven syvänteessä. Sen lisäksi orgaanisen aineksen hajoaminen syvänteessä on merkittävässä roolissa fosforin vapautumiseen vesipatsaaseen. Osa kokonaiskuormituksesta tulee myös matalilta alueilta, joissa happikato on suhteellisen lievä (Taulukko 2). Laskelmissamme pitää ottaa huomioon, että sedimentaatio (ja siksi sisäinen kuormitus) oletetaan tapahtuvan kaikkialla Kytäjärvässä. Matalien näyteenottoaikojen tulokset tukevat tätä oletusta, mutta ilman geofysikaalisia tietoja tuloksia on vaikea varmistaa. Jos sedimentaatiota tapahtuisi vain osasta alueita, sisäisen kuormituksen sekä sedimentin NaOH-P-varannon suuruuden ja hautautumisnopeuden arviot supistuisivat hieman.

Korkeat pintasedimenttien fosforipitoisuudet (kuva 8) periaatteessa osoittavat, että järveen tuleva ulkoinen kuormitus on jossain vaiheessa lisääntynyt verrattuna luonnolliseen tilanteeseen. Profiilit muistuttavat muodoltaan tyypillisiä mesotrofisten/rehevien järvien sedimenttien fosforipitoisuuksia, kuten on kuvattu yli sadan Euroopan ja Pohjois-Amerikan järven tutkimuksessa (Carey & Rydin, 2011, kuva 13). Mesotrofisissa sekä rehevissä järvissä fosfori mobilisoidaan sedimentissä tehokkaasti orgaanisen aineksen hajoamisessa, ja siten se jää sedimentin pintaan eikä hautaudu.



Kuva 13. Rehevien ("eutrophic") ja mesotrofisten järvien sedimenttifosforiprofiilit ovat muodoltaan samanlaisia kuin Kytäjärven profiilit (vertaa kuva 8). Kuva kopioitu Carey:n & Rydin:n (2011) tutkimuksesta.

Kun fosforin hautautumisnopeuksia verrataan ulkoiseen kokonaisfosforin kuormitukseen on mahdollista arvioida karkeasti, mihin suuntaan järven pitkäaikainen tila on kehittymässä. Esimerkiksi 1970-luvulla voimakkaasti rehevöityneen Lahden Vesijärven tila on nykyään selvästi paranemassa, sillä kokonaisfosforin hautautuminen on suuruusluokkaa korkeampi kuin nykyinen ulkoinen kuormitus (Jilbert ym. 2020). Tässä tutkimuksessa käytämme NaOH-P:n hautautumisnopeuksia (Taulukko 2), jotka vastaavat vain osaan kokonaisfosforin hautautumiseen, kun taas ulkoinen kuormitus on raportoitu kokonaisfosforina. Silti Kytäjärven tilanne on selvästi erilainen kuin Vesijärvessä. Laskemamme NaOH-P:n hautautumisnopeus on Kytäjärvessä 1241 kg/v. kun taas ulkoisen kuormituksen määrä on 3300 kg/v. (Taulukko 2). Ottaen huomioon myös epäreaktiivisen fosforin osuus hautautumisnopeudet ovat samassa suuruusluokassa kuin ulkoinen kuormitus osoittaen, että Kytäjärven pitkäaikainen tila ei ole dramaattisesti paranemassa. Näiden tulosten perusteella olisi tärkeää jatkaa kunnostustoimenpiteitä Kytäjärvessä ja sen valuma-alueella sekä ulkoisen että sisäisen fosforikuormituksen vähentämiseksi.

4. Johtopäätökset

Tästä tutkimuksesta voidaan päätellä, että:

- Sisäinen fosforikuormitus on aktiivinen prosessi Kytäjärvässä. Fosfori vapautuu orgaanisen aineksen hajoamisessa sedimentin päällimmäisissä kerroksissa, ja diffundoituu fosfaattina ($\text{PO}_4\text{-P}$) ylöspäin sedimentin pinnan läpi alusveteen.
- Diffuusiopohjainen sisäinen kuormitus tuo laskennallisesti 2691 kg/v. fosforia fosfaattina ($\text{PO}_4\text{-P}$) vesipatsaaseen. Ulkoinen kokonaisfosforikuormitus tuo 3300 kg/v., vaikka luultavasti vain pieni osa tästä (10-30 %) tulee fosfaattina. Näin ollen sisäinen kuormitus on järven tärkein suora fosfaatin lähde.
- Diffuusiopohjainen sisäinen kuormitus on suurimmillaan syvänteessä, jossa orgaanisen aineksen hajoaminen on maksimillaan ja vähähappiset olosuhteet alusvedessä stimuloivat fosforin vapautumista rauta-oksidoista, mutta myös matalilta alueilta tulee merkittävä määrä. Diffuusionopeudet ovat maksimillaan kesällä korkeampien alusveden lämpötilojen vuoksi.
- Pintasedimentin korkeat fosfori pitoisuudet osoittavat, että Kytäjärvi on rehevöitynyt verrattuna luonnolliseen tilanteeseen. Rehevöityminen ja siihen liittyvät pelkistävämät olosuhteet selittäisivät fosforin jatkuvan mobilisaation sedimentin pintaan.
- Pintasedimentin (0-10 cm) NaOH-P varanto lasketaan olevan noin 30560 kg. Tästä varannosta noin 10% vapautuu vuosittain vesipatsaaseen.
- Fosforin hautautumisnopeudet ovat samassa suuruusluokassa kuin ulkoinen kuormitus ja näin järvien tila on tällä hetkellä suhteellisen vakaa. Jotta järven tila tulevaisuudessa paranisi ja rehevöityminen saataisiin kuriin, täytyy ulkoisen kuormituksen pienentyä. Lisäksi muita kunnostustoimia voidaan tarvita.

5. Lähdeluettelo

Boudreau, B. P. (1997). Diagenetic models and their implementation. Springer.

Carey, C.C., Rydin, E. (2011). Lake trophic status can be determined by the depth distribution of sediment phosphorus. *Limnology and Oceanography* 56(6): 2051–2063.

Golterman, H. L., Bakels, C. C., & Jakobs-Mögelin, J. (1969). Availability of mud phosphates for the growth of algae. *Internationale Vereinigung Für Theoretische Und Angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 17(1): 467–479.

Jilbert, T., Jokinen, S., Saarinen, T., Mattus-Kumpunen, U., Simojoki, A., Saarni, S., Salminen, S., Niemistö, J. and Horppila, J. (2020). Impacts of a deep reactive layer on sedimentary

- phosphorus dynamics in a boreal lake recovering from eutrophication. *Hydrobiologia*. DOI: 10.1007/s10750-020-04289-9.
- Klaminder, J., Appleby, P., Crook, P., & Renberg, I. (2012). Post-depositional diffusion of ^{137}Cs in lake sediment: Implications for radiocaesium dating. *Sedimentology*. doi: 10.1111/j.1365-3091.2012.01343.x.
- Lewandowski, J., & Hupfer, M. (2005). Effect of macrozoobenthos on two-dimensional small-scale heterogeneity of pore water phosphorus concentrations in lake sediments: A laboratory study. *Limnology and Oceanography*, 50(4): 1106–1118.
- Li, Y.-H., and S. Gregory (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 708–714.
- Psenner, V.R., Pucsko, R. & Sager, M. (1984). Fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds in lake sediments - An attempt to characterize ecologically important fractions. *Arch. Hydrobiol/Suppl.*, 70(1): 111–155.
- Ruban, V., López-Sánchez, J. F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., & Quevauviller, P. (1999). Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(1): 51–56. <https://doi.org/10.1039/a807778i>
- Sarazin, G., cois Gaillard, J. F., Philippe, L., & Rabouille, C. (1995). Organic matter mineralization in the pore water of a eutrophic lake (Aydat Lake, Puy de Dôme, France). *Hydrobiologia* 315(2): 95–118.
- Seeberg-Elverfeldt, J., Schlüter, M., Feseker, T. & Kölling, M. (2005). Rhizon sampling of porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems. *Limnology and Oceanography: Methods* 3: 361–371.
- Silvonen, S., Niemistö, J., Csibrán, A., Jilbert, T., Torma, P., Krámer, T., Nurminen, L. & Horppila, J. (2020). A biogeochemical approach to evaluate the optimization and effectiveness of hypolimnetic withdrawal. *Science of the total environment*, 2020.
- SFS 3008, Suomen standardisoimisliitto. (1990). Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen.

Vahtera, H., Luodeslampi, P., Kujansuu, M., Valkama, P., Särkelä, A. & Männynsalo, J. (2019).
Kytäjärven tila ja kuormitus. Raportti, Vantaanjoen ja Helsingin seudun
vesiensuojeluyhdistys ry.