

UNIVERSITY OF TURKU

# Littoistenjärven sedimenttitutkimus

---

Eila Varjo – Maantieteen ja Geologian laitos – Geologian osasto - maaperägeologia  
8/15/2012

## Sisällys

1. Johdanto.....	2
2. Näytteenotto.....	2
3. Sedimentin fysikaaliset ominaisuudet.....	3
3.1. Menetelmät.....	3
Vesipitoisuus .....	3
Hehkutushäviö.....	3
4. Sedimentin fosforipitoisuudet.....	3
4.1. Menetelmät.....	3
4.2. Fosforin fraktiointi.....	4
5. Tulokset .....	5
5.1. Vesipitoisuus ja hehkutushäviö.....	5
5.2. Kokonaisfosfori ja fosforin fraktiot.....	5
6. Kirjallisuus.....	8

Liite 1

## 1. Johdanto

Littoistenjärven sedimenttitutkimuksen tarkoituksena oli selvittää sedimenttiin kerrostuneen fosforin määrää eri puolilla järveä. Tavoitteena oli kartoittaa fosforipitoisuudet, fosforin sitoutumistapa ja mahdollinen vapautumisriski.

## 2. Näytteenotto

Sedimenttinäytteenotto suoritettiin 21.3.2012 Limnos-sedimenttinäytteenottimella (Kuva 1.). Näytteet otettiin kuudesta näytesteestä sedimentin pinnasta 20 cm syvyyteen 0-2; 2-4; 4-6; 6-8; 8-10; 10-15 ja 15-20 cm viipaleina. Yhteensä 42 osanäytettä pakattiin ilmatiiviisti minigrip-pusseihin ja säilytettiin viileässä analysointiin asti. Näytesteiden koordinaatit ja vesisyvydet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Littoistenjärven sedimenttinäytteenottopisteet.

Näyteste	x	y	Vesisyvyys
A	3246838	6713434	283 cm
B	3247047	6713961	250 cm
C	3246044	6714150	160 cm
D	3246381	6713569	250 cm
E	3246772	6713111	245 cm
F	3246827	6713372	270 cm



Kuva1. Littoistenjärven sedimentin pintaosaa Limnos-sedimenttinäytteenottimella nostettuna

### 3. Sedimentin fysikaaliset ominaisuudet

#### 3.1. Menetelmät

Fysikaalisista ominaisuuksista määritettiin vesipitoisuus ( $w$ ) ja hehkutushäviö (LOI) Håkansonin ja Janssonin (1983) esittämin menetelmin.

Vesipitoisuus

Vesipitoisuus määritettiin kuivatusmenetelmällä. Tuoretta homogenisoitua sedimenttiä punnittiin 2 ml, joka kuivattiin +105 °C lämpötilassa yli yön ja punnittiin uudelleen kuivatuksen jälkeen. Vesipitoisuus laskettiin veden massan osuutena tuoreen sedimentin kokonaismassasta kaavalla:

$$w = \frac{gws - gds}{gws} \times 100, \quad [ 1 ]$$

jossa  $w$  = vesipitoisuus (%)  
 $gws$  = tuoreen sedimentin massa  
 $gds$  = kuivan sedimentin massa

Hehkutushäviö

Hehkutushäviötä käytettiin kuvaamaan aineksen sisältämän orgaanisen komponentin määrää. Määrittäminen suoritettiin kuivapolttomenetelmällä, jossa homogenisoitua kuivattua näytettä hehkutettiin +550 °C lämpötilassa 2 h ajan, jolloin useimmat orgaaniset ainesosat haihtuvat. Hehkutushäviö laskettiin prosentteina kuivan sedimentin massasta kaavalla:

$$LOI = \frac{gds - gir}{gds} \times 100, \quad [ 2 ]$$

jossa LOI = hehkutushäviö (%)  
 $gds$  = kuivan sedimentin massa  
 $gir$  = epäorgaanisen jäännöksen massa

### 4. Sedimentin fosforipitoisuudet

#### 4.1. Menetelmät

Kokonaisfosforianalyysiä varten 2 ml tilavuustarkalle näytteelle suoritettiin märkäpoltto-happoliuotus -käsittely Bengtssonin (1979) ohjeiden mukaan. Menetelmässä käytettiin kuumaa typpi- ja suolahappokäsittelyä, jonka jälkeen näyte sekoitettiin ravistamalla, suodatettiin ja analysoitiin molybdeenisininen -menetelmällä (Murphy ja Riley, 1962).

Osoitusreaktiona käytetyssä molybdeenisininen-menetelmässä muodostuvan fosfomolybdaattikompleksin sininen väri on sitä voimakkaampi mitä enemmän fosforia näyte sisältää. Väriin voimakkuutta mitattiin spektrofotometrisesti aallonpituudella 882 nm ja verrattiin standardinäytteisiin.

## 4.2. Fosforin fraktiointi

Fosforin fraktioinnilla tarkoitetaan teoreettisesti komponenttien erottamista kokonaisfosforista toinen toisensa jälkeen selektiivisiä liuotuksia käyttämällä. Fraktiointi on välttämätöntä, mikäli halutaan tutkia sedimentissä eri tavalla sitoutuneen fosforin määrää ja arvioida fosforin kuormittavaa vaikutusta. Eri fraktioiden määrien avulla voidaan selvittää jossain määrin aineksen alkuperää ja kerrostumisoloja. Tässä tutkimuksessa fraktiointi suoritettiin Pettersonin ym. (1988) suosittelman Hjeltelin ja Lijkleman (1980) metodin mukaisesti, joka etenee Kauppilan (1993) esittämällä tavalla.

Suoritetulla fraktioinnilla saatiin eri liuottimia käyttämällä muutettua eri tavoin sitoutunut fosfori reaktiiviseen muotoon ja siten mitattavaksi. Kunkin liuotuksen jälkeen erotetun ja suodatetun liuottimen sisältämä fosforimäärä analysoitiin molybdeenisininen-menetelmällä.

Ammoniumkloridiliuotus erottaa löyhästi sitoutuneesta nk. labiilista fosforista sen osan, joka on lähinnä sedimentin huokosvedessä. Liuotus poistaa myös häiritsevän kalsium-karbonaatin, johon fosforia fraktioinnin myöhemmissä vaiheissa saattaisi kiinnittyä.

Natriumhydroksidiliuotus erottaa toisen suhteellisen labiilin fraktion, ei-apatiittisen epäorgaanisen, lähinnä rauta- ja alumiiniyhdisteiden pinnoille adsorpoituneen fosforin, joka on vaihdettavissa  $\text{HO}^-$ -ioneihin. Rautasidonnainen fosforifraktio muodostaa yleensä huomattavimman osan labiilista fosforista.

Suolahappoliuotuksella saadaan erotettua kalsiumiin sitoutunut fraktio, joka Suomen oloissa esiintyy lähinnä apatiittina. Apatiittifosfori on hyvin pysyvää.

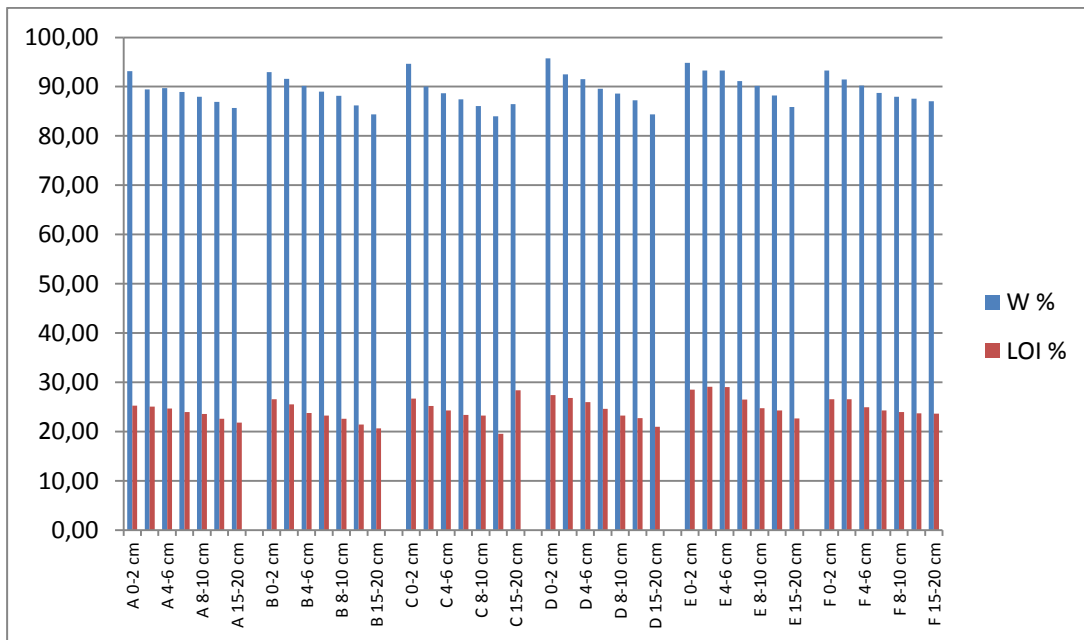
Kokonaisfosforista vähennettiin edellä mainittujen fraktioitten osuudet, jolloin jäljelle jäävä fraktio edustaa vaikealiukoista fosforia, joka kuvastaa lähinnä orgaaniseen ainekseen sitoutuneen fosforin määrää.

Hach-spektrofotometrin ilmoittamat tulokset ilmoitettiin yleisesti käytössä olevana yksikkönä suhteessa sedimentin kuiva-ainekseen: mg/g DW (DW=sedimentin kuivapano).

## 5. Tulokset

### 5.1. Vesipitoisuus ja hehkutushäviö

Sedimentin vesipitoisuus ja hehkutushäviö (kuvaava orgaanisen aineksen määrää) olivat hyvin samankaltaiset eri osissa järveä. Keskimääräinen vesipitoisuus oli 89,38 % ja hehkutushäviö 24,55 %. Tulokset on esitetty kuvassa 2 ja liitteessä 1. Molempien pitoisuudet ovat suurempia sedimentin pintaosissa johtuen orgaanisen aineksen hajoamisesta ja aineksen tiivistymisestä syvemmillä mentyessä. Korrelaatio on merkittävää (0,840) ko parametrien välillä (Taulukko 2.)

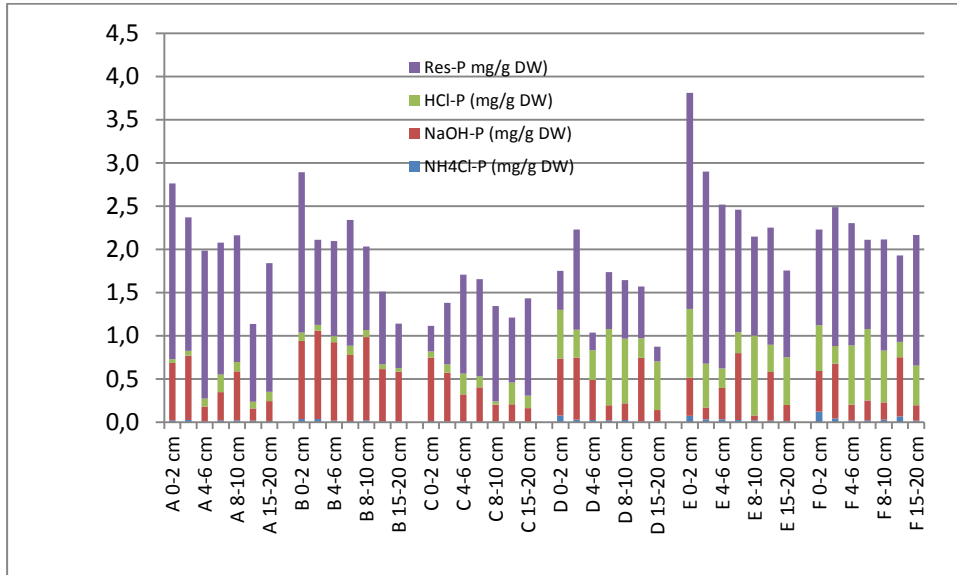


Kuva 2. Vesipitoisuus (W%) ja hehkutushäviö (LOI%) Littoistenjärven sedimenttinäytteistä.

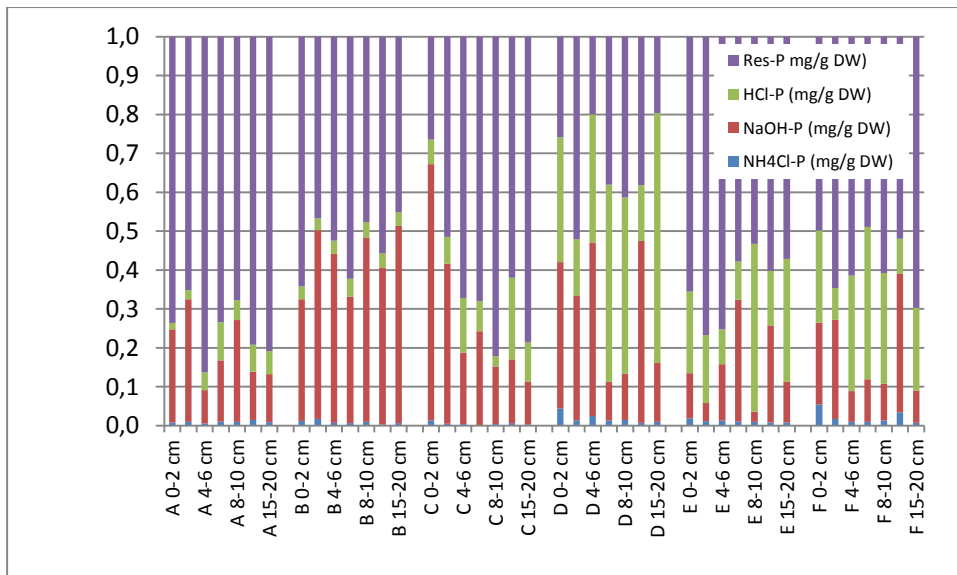
### 5.2. Kokonaisfosfori ja fosforin fraktiot

Sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet vaihtelivat välillä 0,87-3,81 mg/g DW ollen suurimmillaan pisteen E pintaosissa ja pienimmillään pisteen D alimmissa mitatussa sedimenttisyvytyksessä (15-20 cm). Pitoisuudet eivät ole poikkeuksellisen suuria. Residuaalifosforin (orgaaniseen ainekseen sitoutunut fraktio) osuus on vallitseva lähes kaikissa näytteissä (Kuva 2.), mikä selittyy runsaalla orgaanisen aineksen määrällä ( $r=0,881$  hehkutushäviön ja residuaalifraktion välillä (Taulukko 2)). Poikkeuksen muodostaa näytepiste D, jossa inertin fosforin osuus on suurempi suhteessa muihin pisteisiin (Kuva 3).

Herkkäliukoiseen ( $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ ) fosforin osuus pysyttelee alle 5% kokonaisfosforista, mikä on pitoisuutena hyvin pieni, mutta joka kuitenkin on se osa fosforista, mikä on suoraan leville käyttökelpoisessa muodossa, ja täten ”helpoimmin” rehevyyttä aiheuttava. Myös  $\text{NaOH}$ -fosfori, joka on pääasiassa raudan hydroksideihin sitoutunutta, muuttuu herkästi liukoiseen muotoon huonon happitilanteen aikana, jolloin fosforia sitovat yhdisteet (vars. hydroksidit) liukenevat. Tarkemmat tulokset on esitetty liitteessä 1.



Kuva 3. Fosforin fraktiot Littoistenjärven sedimenttinäytteissä



Kuva 4. Fosforin fraktioiden osuudet kokonaisfosforista Littoistenjärven sedimenttinäytteissä.

Taulukko 2. Pearsonin korrelaatiot Littoistenjärven aineistosta.

		Correlations						
		W %	LOI %	TP mg/g dw	NH4Cl-P (mg/g dw)	NaOH-P (mg/g dw)	HCl-P (mg/g dw)	Residuaali
W %	Pearson Correlation	1	,840**	,571*	,599**	,359**	,164	,340*
	Sig. (1-tailed)		,000	,000	,000	,010	,149	,014
	N	42	42	42	42	42	42	42
LOI %	Pearson Correlation	,840**	1	,554*	,480**	,132	,166	,445**
	Sig. (1-tailed)	,000		,000	,001	,202	,147	,002
	N	42	42	42	42	42	42	42
TP mg/g dw	Pearson Correlation	,571**	,554**	1	,453**	,221	,201	,881**
	Sig. (1-tailed)	,000	,000		,001	,080	,100	,000
	N	42	42	42	42	42	42	42
NH4Cl-P (mg/g dw)	Pearson Correlation	,599**	,480**	,453**	1	,197	,314*	,198
	Sig. (1-tailed)	,000	,001	,001		,105	,021	,104
	N	42	42	42	42	42	42	42
NaOH-P (mg/g dw)	Pearson Correlation	,359**	,132	,221	,197	1	-,527**	-,017
	Sig. (1-tailed)	,010	,202	,080	,105		,000	,457
	N	42	42	42	42	42	42	42
HCl-P (mg/g DW)	Pearson Correlation	,164	,166	,201	,314*	-,527**	1	-,024
	Sig. (1-tailed)	,149	,147	,100	,021	,000		,439
	N	42	42	42	42	42	42	42
Residuaali	Pearson Correlation	,340*	,445**	,881**	,198	-,017	-,024	1
	Sig. (1-tailed)	,014	,002	,000	,104	,457	,439	
	N	42	42	42	42	42	42	42

\*\* . Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed).

\* . Correlation is significant at the 0.05 level (1-tailed).



## 6. Kirjallisuus

Bengtsson, L., 1979. Chemical analysis. Teoksessa: Berglund, B. (toim.): Palaeohydrological changes in the temperate zone in the last 15 000 years. Subproject B. Lake and mire environments. International geological correlation programme. Project 158. vol II. Specific methods. pp. 113-133.

Hjeltes, A. ja Lijklema, L., 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *Journal of Environmental Quality* 9:3. pp. 405-407.

Håkanson, L. ja Jansson, M., 1983: Principles of Lake Sedimentology. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio. Ss. 73-80.

Kauppila, T., 1993. Säskylän Pyhäjärven eri sedimenttityyppien fosforifraktioista. Turun yliopisto, Maaperägeologian osasto. Geocenter raportti 4. 18 s.

Murphy, J. ja Riley, J., 1962: A modified single solution method for the determination of phosphorus in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27. Ss. 31-36.

Pettersson, K., Boström, B. ja Jacobsen, O.-S., 1988. Phosphorus in sediments - speciation and analysis. *Hydrobiologia* 170. pp. 91-101.

Location	W %	LOI %	NH4Cl-P (mg/g DW)	NaOH-P (mg/g DW)	HCl-P (mg/g DW)	Res-P mg/g DW)	TP mg/g DW
A 0-2 cm	93.16	25.26	0.0228070	0.6614035	0.0456140	2.0333333	2.7631579
A 2-4 cm	89.42	25.05	0.0235365	0.7453229	0.0549185	1.5449608	2.3687387
A 4-6 cm	89.69	24.66	0.0113290	0.1699346	0.0906318	1.7106754	1.9825708
A 6-8 cm	88.91	23.93	0.0217513	0.3262688	0.2030117	1.5264919	2.0775237
A 8-10 cm	87.94	23.54	0.0206787	0.5652174	0.1102863	1.4644751	2.1606575
A 10-15 cm	86.90	22.60	0.0168539	0.1404494	0.0786517	0.8984443	1.1343993
A 15-20 cm	85.70	21.81	0.0155193	0.2276164	0.1086351	1.4886590	1.8404298
B 0-2 cm	92.93	26.55	0.0360777	0.9019426	0.0962072	1.8566142	2.8908418
B 2-4 cm	91.56	25.51	0.0365425	1.0231904	0.0639494	0.9845397	2.1082221
B 4-6 cm	90.13	23.77	0.0155689	0.9107784	0.0700599	1.0994012	2.0958084
B 6-8 cm	88.99	23.26	0.0155039	0.7596899	0.1085271	1.4567680	2.3404890
B 8-10 cm	88.16	22.61	0.0199488	0.9641944	0.0797954	0.9693095	2.0332481
B 10-15 cm	86.23	21.41	0.0046779	0.6081324	0.0561353	0.8423893	1.5113350
B 15-20 cm	84.38	20.64	0.0072222	0.5777778	0.0397222	0.5141667	1.1388889
C 0-2 cm	94.67	26.68	0.0140998	0.7331887	0.0704989	0.2939262	1.1117137
C 2-4 cm	90.00	25.20	0.0068385	0.5675960	0.0957391	0.7106786	1.3808522
C 4-6 cm	88.68	24.28	0.0066735	0.3136550	0.2402464	1.1463039	1.7068789
C 6-8 cm	87.45	23.37	0.0000000	0.4008043	0.1277927	1.1246649	1.6532618
C 8-10 cm	86.08	23.20	0.0051040	0.1990577	0.0357283	1.1048292	1.3447193
C 10-15 cm	84.01	19.53	0.0080620	0.1975194	0.2539535	0.7497674	1.2093023
C 15-20 cm	86.44	28.39	0.0043786	0.1576288	0.1444931	1.1249579	1.4314584
D 0-2 cm	95.76	27.42	0.0774963	0.6587183	0.5618480	0.4530551	1.7511177
D 2-4 cm	92.47	26.82	0.0302326	0.7155039	0.3224806	1.1604651	2.2286822
D 4-6 cm	91.52	25.96	0.0256917	0.4624506	0.3425560	0.2068511	1.0375494
D 6-8 cm	89.55	24.58	0.0225564	0.1729323	0.8796992	0.6599190	1.7351070
D 8-10 cm	88.62	23.22	0.0242424	0.1939394	0.7454545	0.6797203	1.6433566
D 10-15 cm	87.24	22.70	0.0109520	0.7337826	0.2245156	0.5998315	1.5690817
D 15-20 cm	84.36	20.96	0.0082435	0.1318960	0.5605580	0.1712112	0.8719087

E 0-2 cm	94.84	28.51	0.0712719	0.4418860	0.7982456	2.4989035	3.8103070
E 2-4 cm	93.25	29.07	0.0337370	0.1349481	0.5060554	2.2231834	2.8979239
E 4-6 cm	93.28	29.04	0.0321782	0.3646865	0.2252475	1.8943894	2.5165017
E 6-8 cm	91.15	26.50	0.0249042	0.7720307	0.2407407	1.4208174	2.4584930
E 8-10 cm	90.17	24.74	0.0212072	0.0565525	0.9260468	1.1441001	2.1479065
E 10-15 cm	88.20	24.24	0.0179063	0.5610652	0.3163453	1.3544536	2.2497704
E 15-20 cm	85.87	22.62	0.0140947	0.1832309	0.5543910	1.0010842	1.7528009
F 0-2 cm	93.26	26.52	0.1199078	0.4696387	0.5295926	1.1099154	2.2290546
F 2-4 cm	91.45	26.53	0.0422627	0.6339402	0.2028609	1.6079324	2.4869961
F 4-6 cm	90.22	24.90	0.0225825	0.1806601	0.6850029	1.4134337	2.3016792
F 6-8 cm	88.75	24.30	0.0198271	0.2313167	0.8261312	1.0325369	2.1098119
F 8-10 cm	87.95	23.94	0.0276596	0.2005319	0.6015957	1.2845745	2.1143617
F 10-15 cm	87.59	23.69	0.0654088	0.6867925	0.1744235	1.0020964	1.9287212
<u>F 15-20 cm</u>	<u>87.02</u>	<u>23.63</u>	<u>0.0162500</u>	<u>0.1787500</u>	<u>0.4604167</u>	<u>1.5112500</u>	<u>2.1666667</u>
average	89.38	24.55	0.0248045	0.4599196	0.3061620	1.1684543	1.9593404
max	95.76	29.07	0.1199078	1.0231904	0.9260468	2.4989035	3.8103070
min	84.01	19.53	0.0000000	0.0565525	0.0357283	0.1712112	0.8719087