



Littoistenjärven osakaskuntien hoitokunta

Littoistenjärven vuoden 2019 sedimenttitutkimusten tulosten analysointi
ja vuoden 2018 sedimenttiraportin päivittäminen

Reference project: 101014586-001

Raportti

Date
27/08/2020
Reference project
101014586-001
Anneli Wichmann, FM
Juha Koskela, FM
Sofia Malmström, FK

Client
Littoistenjärven osakaskuntien hoitokunta

Sisällys

1	Johdanto	2
1.1	Taustaa	2
1.2	Erilaiset fosforifraktiot	2
2	Tutkimuspisteet ja näytteenotto	3
3	Laboratorioanalyysit ja tulosten käsittely	4
4	Tulokset ja niiden tarkastelu	4
4.1	Fosforin kokonaispitoisuus.....	6
4.2	Helppoliukoinen fosfori	6
4.3	Rautaan sitoutunut fosfori, Fe-P	7
4.4	Alumiiniin sitoutunut fosfori, Al-P.....	8
4.5	Kalsiumiin sitoutunut fosfori, Ca-P	9
4.6	Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosfori, Org.-P.....	10
5	Vertailu aiempiin tuloksiin.....	11
6	PÄÄTELMÄT	13
7	Kirjallisuusviitteet.....	14

Liitteet:

1. Analyysitulostaulukko
2. Tilastolliset tarkastelut

1 Johdanto

1.1 Taustaa

Littoistenjärvi sijaitsee Varsinais-Suomessa Kaarinan ja Liedon kuntien alueella. Järvi on pinta-alaltaan n. 1,5 km² ja sen valuma-alue on n. 3 km². Littoistenjärvi on säännöstelty, ja sen vedenkorkeus voi vaihdella välillä +35,20 - +36,05 m (N43). Littoistenjärvi kuuluu Piikkiöjoen-Aurajoen valuma-alueeseen ja on sen ainoa järvi. Littoistenjärvi laskee Väriöjan kautta Kuusistonsalmeen mereen.

Littoistenjärvellä toteutettiin 11.-12.5.2017 järven kemiallinen käsittely, jolloin fosforia ja muita aineita saostavaa kemikaalia (polyalumiinikloridi) levitettiin yhtäjaksoisesti noin 36 tuntia kahdella aluksella. Järven kemialliselle kunnostukselle on Etelä-Suomen aluehallintoviraston myöntämä ympäristölupa tarkkailuveloitteeseen (ESAVI/177/04.08/2013).

Littoistenjärvellä on tehty kaksi sedimenttitutkimusta ennen järven kemiallista kunnostamista, vuonna 1985 (Glückert et al 1992) ja vuonna 2012 (Varjo 2012). Molemmat tutkimukset on tehty Turun yliopiston maantieteen ja geologian laitoksella. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy teki sedimentin rauta- ja rikkipitoisuuksista erillisselvityksen vuonna 2015.

Tämä tutkimus on jatkoa vuonna 2018 tehdylle sedimenttitutkimukselle, jonka tavoitteena oli selvittää kemiallisen kunnostuksen jälkeinen tilanne sedimentin pintaosissa: kuinka suuri osa sedimentin fosforista on sellaisessa muodossa, että se sopivissa olosuhteissa on helposti liukenemassa uudelleen vesifaasiin ja mahdollisesti uudelleenrehevöittämissä Littoistenjärveä. Tutkimuksen avulla on myös mahdollista arvioida kunnostustoimien vaikutuksen ajallista kestoa.

Sedimentissä oleva mobiili fosfori voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri kategoriaan: huokosvedessä oleva, sedimentin löyhästi sitoutunut sekä rautaan sitoutunut fosfori. Muihin metalleihin sitoutuneesta alumiiniin ja kalsiumiin sitoutunut fosfori on huomattavasti pysyvämpää. Alumiiniin sitoutunut osio vaatii olosuhteet, joissa pohjanläheisen veden pH nousee yli 8,5 tai laskee alle 5,5; jotta alumiinin uudelleen liukeneminen ja siten myös fosforin irtoaminen vesifaasiin voisi tapahtua. Kalsiumiin sitoutunut fosfori esiintyy pääasiassa apatiittina, Ca₃(PO₄)₂, joka on tavanomaisissa olosuhteissa erittäin pysyvä. Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosfori voi olla joko mobiilia tai hitaasti vapautuvaa riippuen orgaanisen aineksen laadusta. Mikäli orgaaninen aine on helposti hajoavaa, vapautuu myös fosfori tästä osasta hajoamisen myötä.

1.2 Erilaiset fosforifraktiot

Sedimentin huokosvedessä oleva ja sedimentti heikosti adsorboitunut helposti liukeneva fosfori on myös helposti saatavilla kasvien käyttöön. Rautaan ja alumiiniin sitoutunut fosfori (Fe-P ja Al-P) on huomattavasti pysyvämpää, ja voi vapautua ainoastaan sedimentin olosuhteiden muuttuessa. Fe-P voi vapautua, mikäli pohjasedimentti esim. rehevöitymisen seurauksen joutuisi hapettomaksi. Tällöin rauta pelkistyy kahdenarvoiseksi raudaksi, joka on vesiliukoista kaikissa hapettomissa olosuhteissa. Alumiiniin sitoutunut fosfori voi mahdollisesti vapautua, mikäli pohjan läheisyydessä veden pH nousisi yli 8,5. Tällaiset olosuhteet saattavat muodostua esim. uposkasvien massaesiintymien yhteydessä, jolloin voimakkaan yhteyttämisen tuloksena veden pH saattaa olla mikroympäristössä hyvin emäksinen. Kalsiumiin sitoutunut fosfori (Ca-P) esiintyy pääasiassa apatiittina, joka on erittäin pysyvä. Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosfori (Org.-P) voi olla pysyvää tai helposti vapautuvaa riippuen orgaanisen aineksen hajoamista. Pitkällä hajonneeseen

orgaaniseen ainekseen, kuten humusaineisiin, sitoutunut fosfori on pysyvämmässä muodossa kuin pieneliöiden ravinnoksi kelpaavaan ainekseen sitoutunut fosfori.

2 Tutkimuspisteet ja näytteenotto

Sedimenttinäytteiden näytepisteitä oli 6 kpl eri puolilla Littoistenjärveä. Näytepisteiden sijainti mukaili vuoden 2012 tutkimusta, ainoastaan näytepiste F siirrettiin järven keskiosaan paremman kattavuuden saavuttamiseksi. Näytepisteiden koordinaatit on esitetty taulukossa 2-1. Pisteiden sijainti Littoistenjärvessä on esitetty kuvassa 2-1. Tarkempi kuvaus näytteenotosta ja näytepisteiden valinnasta on esitetty vuoden 2018 sedimenttiraportissa (Pöyry Finland Oy 2018).

Taulukko 2-1 Sedimenttinäytteenoton näytepisteet

Näytepiste	ETRS89 TM-35	
	E	N
A	246771	6710616
B	246980	6711142
C	245978	6711331
D	246314	6710751
E	246705	6710293
F	246576	6711032



Kuva 2-1 Näytepisteiden sijainti Littoistenjärvessä.

Näytteet otettiin marras-joulukuun vaihteessa 2019 sukeltamalla Varsinais-Suomen vesistöasaneeraus Oy. Näytteet otettiin painamalla halkaisijaltaan 50 mm oleva putki

(Niemistö-näytteenottimen sisäputki) sedimenttiin haluttuun syvyyteen saakka. Putki tulpattiin ja irrotettiin varovasti pohjasta. Putki tuettiin pohjasta tuotaessa näytettä pinnalle.

Kustakin pisteestä otettiin kahdeksasta (8) osanäytteestä koostuva profiili, joka kattoi syvyyvälän 0-30 cm lukuun ottamatta pistettä D, jossa näytteenotto päättyi syvyyteen 28,5 cm. Näyteprofiili jaettiin kahden senttimetrin paksuisiin osanäytteisiin syvyyteen -10 cm asti eli 0-2 cm, 2-4 cm, 4-6 cm, 6-8 cm ja 8-10 cm. Tämän jälkeen otettiin vielä kolme viiden cm paksuisia näytettä, 10-15 cm, 15-20 cm ja 25-30 cm (D 25-28,5 cm).

Osanäytteet pakattiin kannellisiin muovikuppeihin mahdollisimman ilmatiiviisti ja toimitettiin kylmälaukuun jääpakkauksen kanssa pakattuina kuriiripalvelulla analysoivaan laboratorioon.

3 Laboratorioanalyysit ja tulosten käsittely

Näytteet analysoitiin Svenska Lantbruksuniversitetin laboratoriossa Uppsalassa. Näytteiden analysoinnista vastasi dosentti Brian Huser.

Näytteistä analysoitiin fosforin eri sitoutumismuodot peräkkäisten uuttojen menetelmällä sekä fosforin kokonaispitoisuus Hupferin kuvaamalla menetelmällä (Hupfer 1995). Sedimentin kokonaisfosforipitoisuuden määrittämistä varten hajotetusta näytteistä analysoitiin myös alumiinin kokonaispitoisuus. Näytteistä määritettiin myös vesipitoisuus sekä hehkutushäviö (550 °C).

Fosforin kokonaispitoisuuden ja eri fosforifraktioiden summana esitetyn kokonaispitoisuuden kokonaisepävarmuus on $\pm 20\%$.

Kaikki analyysitulokset raportoitiin mg/g kuiva-aineessa. Koska tilavuuspohjaisille pitoisuuksille (märkäpitoisuuksille) on tarvetta ja käytännön merkitystä, muunnettiin raportoidut pitoisuudet yhtälön (1) avulla:

$$c(P_{wv}) = c(P_{dw}) * \left(\frac{100 - \text{kosteus } \%}{100} \right) * d_{H_2O} \quad (1)$$

jossa $c(P_{wv})$ = fosforikonsentraatio märkätilavuudessa, g l⁻¹

$c(P_{dw})$ = fosforikonsentraatio kuiva-aineessa, mg g⁻¹

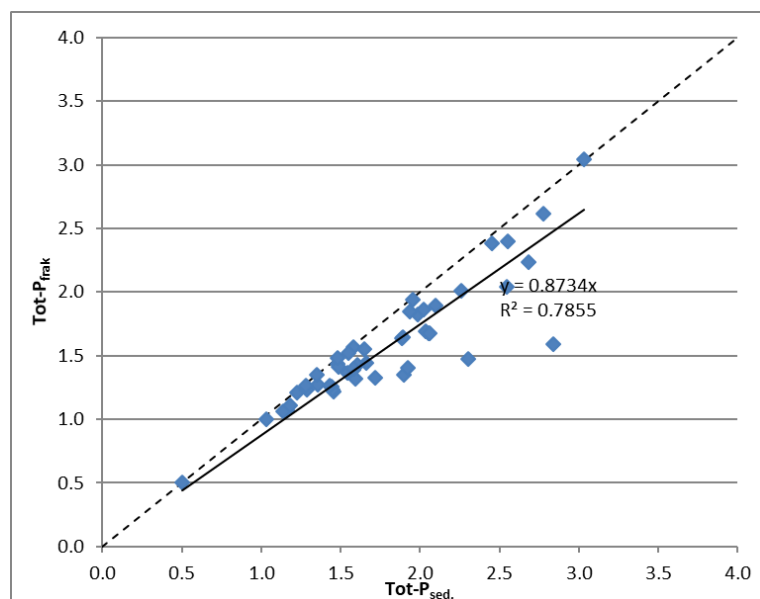
d_{H_2O} = veden tiheys, g l⁻¹

Laskennassa käytettiin veden tiheyttä 1000 g l⁻¹, koska kuiva-aineen irtotiheys ei ollut tiedossa.

4 Tulokset ja niiden tarkastelu

Taulukossa 4-1 on esitetty keskimääräiset tulokset kuiva-aineessa näytteenotto-syvyyksittäin. Taulukkoon 4-2 on muunnettu keskimääräiset pitoisuudet sedimentin märkään tilavuuteen. Kaikki analyysitulokset on esitetty raportin liitteenä 1. Kaikki tulokset ovat pitoisuuksia kuiva-aineessa. Tulosten tarkastelussa eri fraktioiden prosentiosuudet on laskettu käyttäen jakajana fraktioiden summaa. Fraktioiden summan (Tot-P_{frak}) ja sedimentin kokonaisfosforin (Tot-P_{sed}) välinen suhde on esitetty kuvassa 4-1, josta havaitaan, että fosforifraktioiden summa oli keskimäärin hieman yli 10 % pienempi kuin sedimentin kokonaisfosfori. Verrattaessa eri tavoilla laskettujen fosforin kokonaispitoisuuksien suhdetta vuoden 2018 tuloksiin, voidaan todeta, että vuonna 2018

hajonta oli suurempaa, sillä selitysaste (R^2) oli vuonna 2018 0,52; kun taas vuoden 2019 tulosten selitysaste on 0,79.



Kuva 4-1 Sedimentin kokonaisfosforin ja eri fosforifraktioiden summan suhde.

Taulukko 4-1 Keskimääräiset pitoisuudet kuiva-aineessa syvyyksittäin.

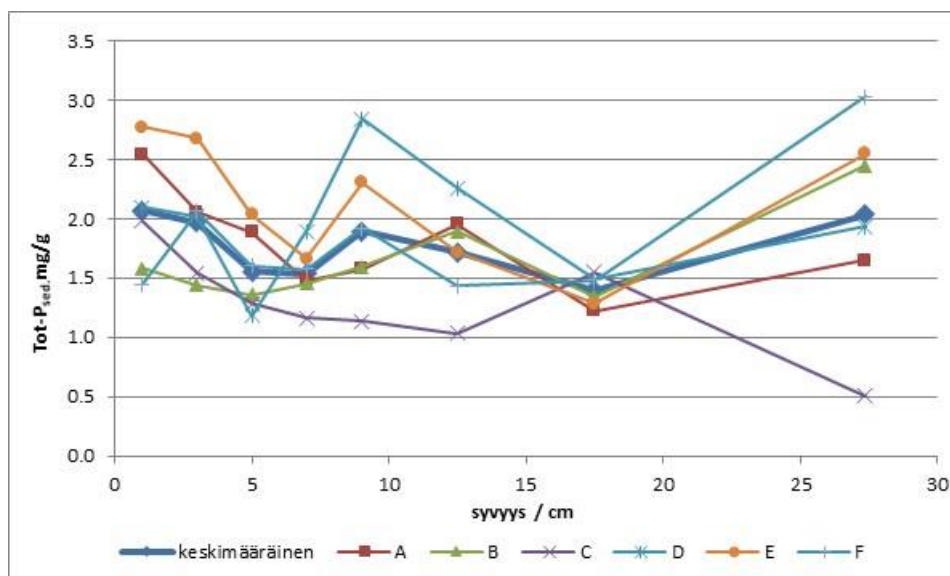
Syvyys cm	Kosteus %	Hehkutus- häviö %	Helppoliukoinen P mg/g	Fe-P mg/g	Al-P mg/g	Ca-P mg/g	Org-P mg/g	Tot-P _{frac} mg/g	Tot-P _{sed} mg/g	Residuaali P mg/g
0-2	94	25	0.006	0.34	0.64	0.20	0.65	1.8	2.1	0.2
2-4	92	24	0.005	0.26	0.60	0.18	0.63	1.7	2.0	0.3
4-6	90	26	0.003	0.21	0.50	0.16	0.52	1.4	1.6	0.2
6-8	90	23	0.003	0.20	0.53	0.17	0.46	1.4	1.5	0.2
8-10	89	22	0.004	0.23	0.51	0.18	0.48	1.4	1.9	0.5
10-15	88	26	0.005	0.19	0.49	0.17	0.63	1.5	1.7	0.2
15-20	87	22	0.006	0.14	0.42	0.15	0.66	1.4	1.4	0.02
25-30	85	31	0.016	0.12	0.86	0.2	0.77	2.0	2.0	0.1

Taulukko 4-2 Keskimääräiset pitoisuudet märässä sedimentissä syvyyksittäin.

Syvyys cm	Helppoliukoinen P mg/l	Fe-P mg/l	Al-P mg/l	Ca-P mg/l	Org-P mg/l	Tot-P _{frac} mg/l	Tot-P _{sed} mg/l	Residuaali P mg/l
0-2	0.037	20	36	11	39	107	118	11
2-4	0.038	22	49	15	54	140	162	22
4-6	0.022	17	44	15	46	121	135	13
6-8	0.034	20	53	16	46	136	153	17
8-10	0.047	28	61	21	58	168	231	63
10-15	0.063	23	57	20	75	175	203	28
15-20	0.082	16	51	18	85	170	173	2.6
25-30	0.18	13	92	28	82	216	223	6.3

4.1 Fosforin kokonaispitoisuus

Sedimentin fosforin kokonaispitoisuus (Tot-P_{sed}) kaikkien näytteiden keskiarvona laskettuna oli 1,81 mg/g ja sedimentin eri fosforifraktioiden (Tot-P_{frak.}) summana 1,54 mg/g, keskimääräinen residuaalifosforin määrä oli 0,27 mg/g. Kuvassa 4-2 on esitetty sedimentin kokonaisfosforipitoisuus eri näytepisteissä ja keskimääräinen kokonaisfosforipitoisuus syvyyden funktiona. Fosforin kokonaispitoisuuden vaihteluväli oli 0,50–3,0. Maksimipitoisuus oli näytteessä F25–30 cm ja minimi näytteessä C25–30 cm. Fosforin kokonaispitoisuus oli aivan pinnimmaisista näytteistä lukuun ottamatta kauttaaltaan alhaisin näytepisteessä C kuten vuonna 2018. Fosforin kokonaispitoisuudessa oli huomattavasti enemmän syvyyssuuntaista hajontaa kuin vuoden 2018 näytteissä, selkeä yhteneväinen pitoisuus oli syvyydessä 15–20 cm. Yleisesti fosforin kokonaispitoisuus oli alhaisempi kuin vuonna 2018.

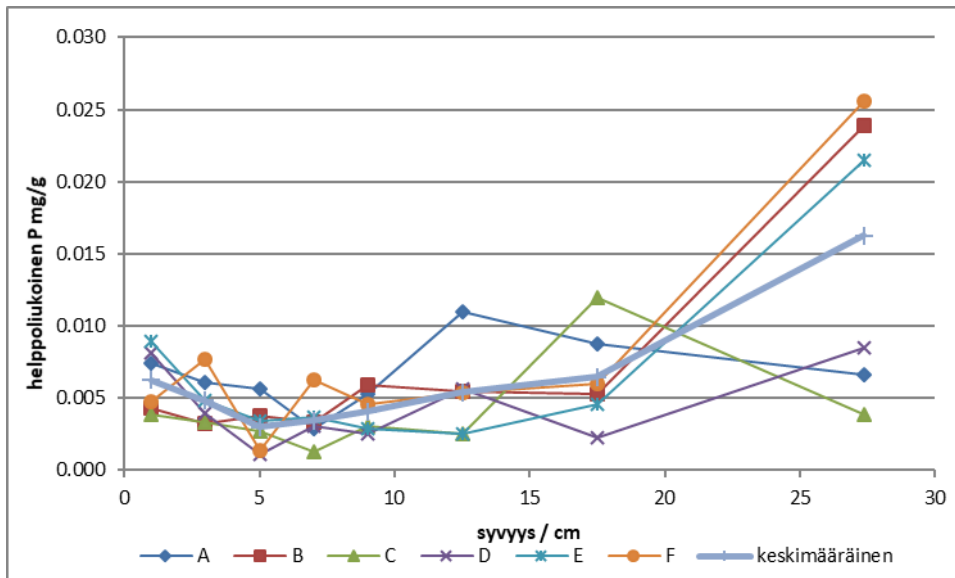


Kuva 4-2 Sedimentin kokonaisfosforipitoisuus syvyyden funktiona näytepisteissä A-F sekä keskimääräinen kokonaispitoisuus.

4.2 Helppoliukoinen fosfori

Huokosveden ja sedimenttiin erittäin löyhästi sitoutuneen fosforin määrä oli erittäin pieni kaikissa näytteissä, keskimäärin 0,01 mg/g ja vaihteluväli 0,001–0,03 mg/l (Kuva 4-3). Helppoliukoisesta fosforin osuus yhteenlasketuista fosforifraktioista oli kaikissa näytteissä <1 %. Näytepisteiden välillä oli vain vähän hajontaa, samoin näyteenottosyvyyksien välillä. Suurimmat helposti liukoisesta fosforin pitoisuudet mitattiin syvimmistä näytteistä lukuun ottamatta näytepisteitä A ja C, joissa maksimit esiintyivät syvyyksillä 10–15 cm ja 15–20 cm.

Verrattuna vuoden 2018 tuloksiin, pinnimmaisen 10 cm keskimääräinen helppoliukoisesta fosforin pitoisuus oli selvästi alhaisempi, 0,004 mg/g v. 2019 ja 0,011 mg/g vuonna 2018.

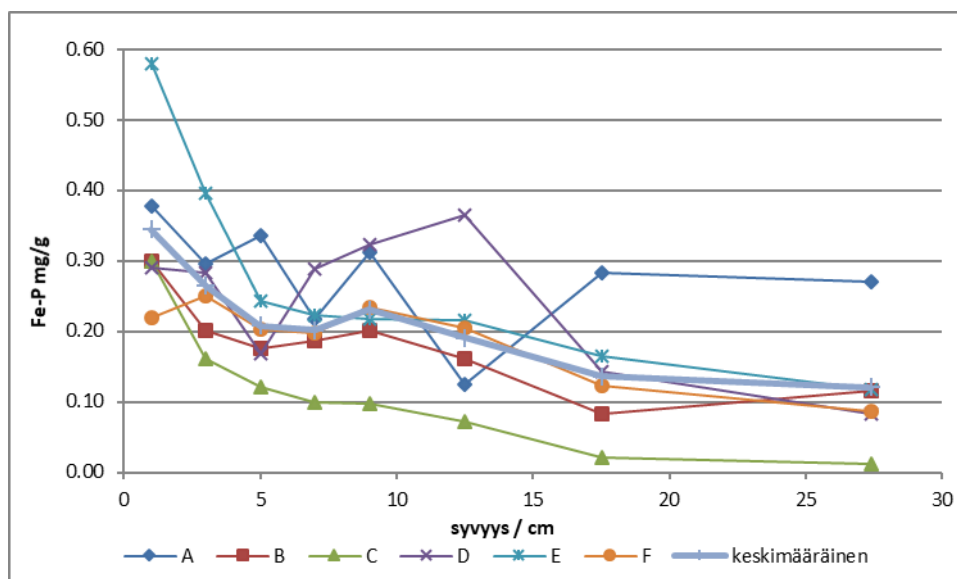


Kuva 4-3 Helppoliukoisien fosforin määrä sedimentissä näytepisteissä A-F sekä helppoliukoisien fosforin keskimääräinen pitoisuus.

4.3 Rautaan sitoutunut fosfori, Fe-P

Rautaan sitoutuneen fosforin määrässä oli vain vähän vaihtelua eri näyteprofiilien välillä. Suurin osa vaihtelusta oli 0-15 cm syvyydellä. Pisteessä A syvimpien näytteiden rautaan sitoutuneen fosforin pitoisuus oli selvästi muita pisteistä korkeampi. Maksimipitoisuudet mitattiin useimmissa pisteissä syvyydeltä 0–2 cm. Fe-P:n määrä pieneni huomattavasti 15 cm syvyydestä alkaen (Kuva 4-4) lukuun ottamatta pistettä A, jossa minimi on syvyydellä 10–15 cm. Keskimääräinen rautaan sitoutuneen fosforin määrä oli 0,21 mg/g vaihteluvälin ollessa 0,012–0,58 mg/g. Suurin pitoisuus oli näytepisteen E pintakerroksessa ja pienin pisteen C syvimmässä näytteessä (25–30 cm). Fe-P:n osuus oli keskimäärin n. 16 % syvyydellä 0-10 cm ja koko profiilissa 14 %.

Rautaan sitoutuneen fosforin pitoisuuksissa oli vain vähän muutoksia verrattuna vuoden 2018 tuloksiin. Vähäiset eroavaisuudet ovat todennäköisesti matriisin heterogeenisyydestä aiheutuvaa luonnollista vaihtelua.

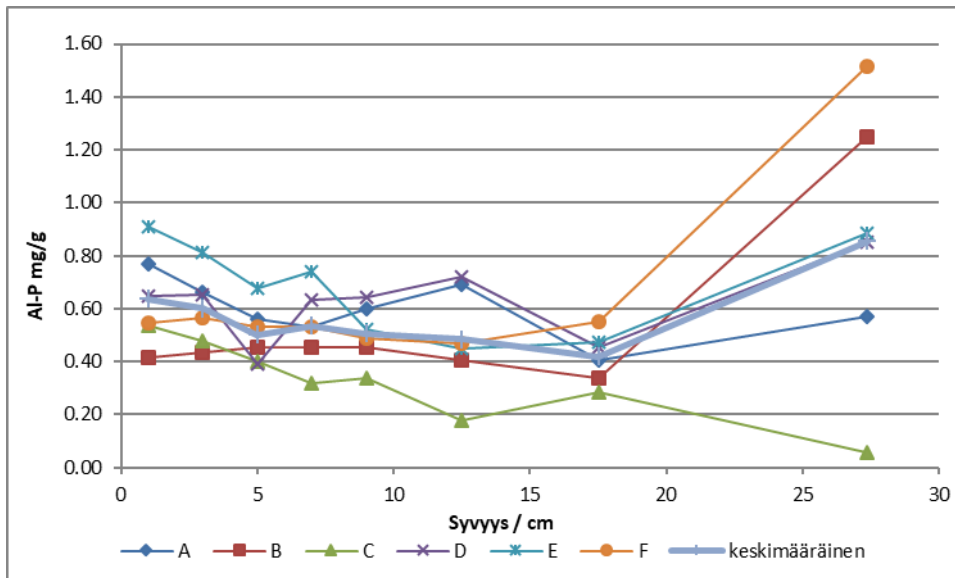


Kuva 4-4 Rautaan sitoutunut fosforipitoisuus syvyyden funktiona näytepisteissä A-F sekä keskimääräinen rautaan sitoutuneen fosforin määrä.

4.4 Alumiiniin sitoutunut fosfori, Al-P

Alumiiniin sitoutuneen fosforin määrä kuvaa parhaiten kemiallisessa saostuksessa vedestä poistettua fosforia. Al-P:n keskimääräinen pitoisuus laskee hivenen pintakerroksessa 10 cm asti, jonka jälkeen pitoisuus kasvaa (Kuva 4-5). Syvimpien näytteiden pitoisuuksissa oli huomattavaa hajontaa, ja pisteessä C Al-P osuus oli vain 11 %, kun pisteessä B vastaava osuus oli 52 %. Keskimäärin Al-P vastasi 35 % kokonaisfosforin määrästä. Keskimääräinen pitoisuus oli 0,57 mg/g ja vaihteluväli 0,06–1,51 mg/g.

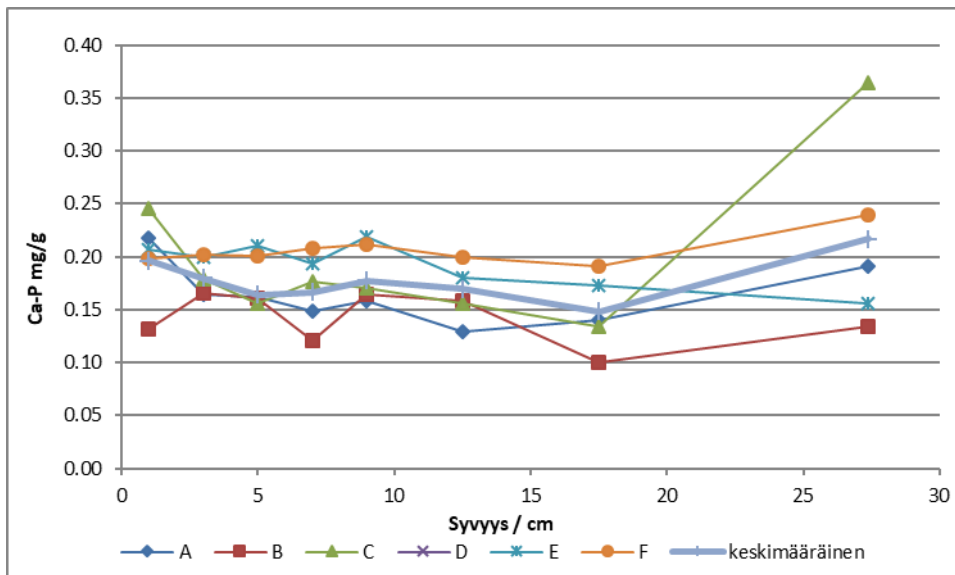
Vuoteen 2018 nähden alumiiniin sitoutuneen fosforin pitoisuuksia voidaan pitää samankaltaisina. Pintakerroksessa on hieman enemmän hajontaa kuin aiemmin ja toisaalta syvimpien näytteiden maksimipitoisuudet ovat hieman alhaisempia.



Kuva 4-5 Alumiiniin sitoutunut fosforipitoisuus syvyyden funktiona näytepisteissä A-F sekä keskimääräinen alumiiniin sitoutuneen fosforin määrä.

4.5 Kalsiumiin sitoutunut fosfori, Ca-P

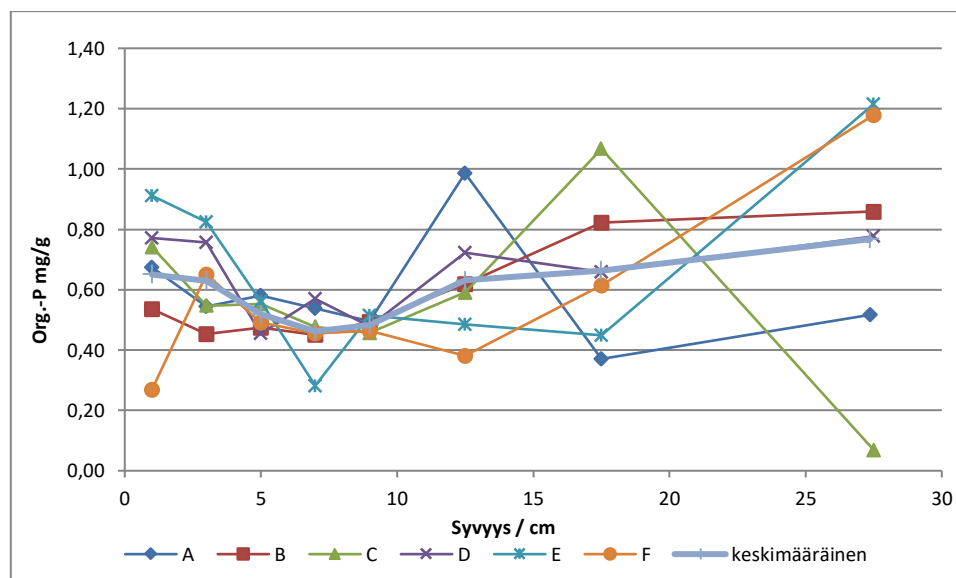
Kalsiumiin sitoutuneen fosforin määrä oli verrattain vähäinen kaikissa näyteprofileissa eikä eri syvyyksien välillä ollut vaihtelua (Kuva 4-6). Keskimääräinen Ca-P pitoisuus oli 0,18 mg/g ja vaihteluväli 0,0–0,36 mg/g. Kalsiumiin sitoutuneen fosforin osuus oli keskimäärin 38 % kaikista fosforifraktioista, suurimmillaan jopa 70 % näytteessä C 15–20 cm.



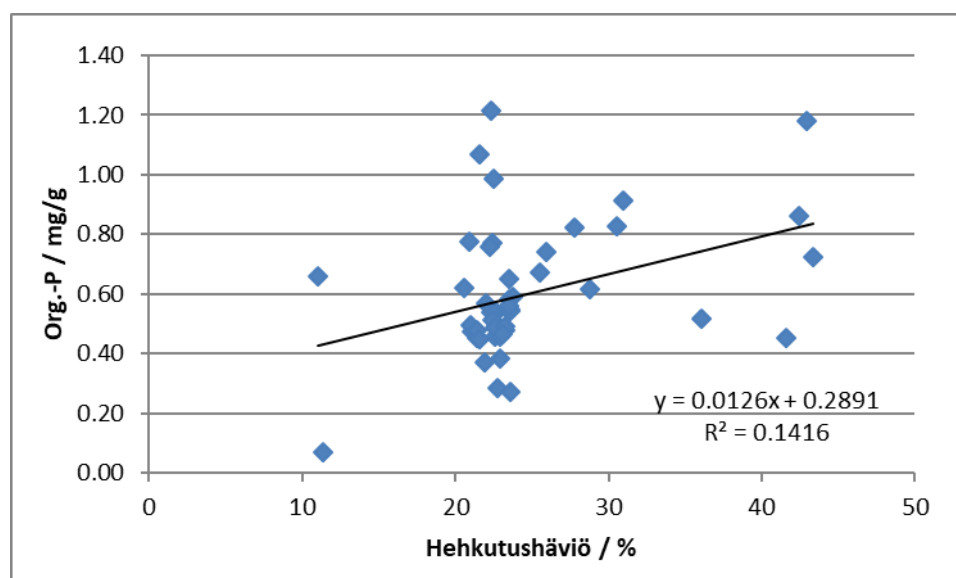
Kuva 4-6 Kalsiumiin sitoutunut fosforipitoisuus syvyyden funktiona näytepisteissä A-F sekä keskimääräinen kalsiumiin sitoutuneen fosforin määrä.

4.6 Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosfori, Org.-P

Keskimäärin orgaaniseen ainekseen sitoutuneen fosforin osuus oli n. 13 %. Keskimääräinen pitoisuus oli 0,60 mg/g ja vaihteluväli 0,07–1,22 mg/l (Kuva 4-7). Orgaaniseen ainekseen sitoutuneen fosforin pitoisuudet ovat keskimäärin suurempia aivan sedimentin pintaosissa ja syvemmissä kerroksissa. Eri näytepisteiden välillä on kuitenkin huomattavaa vaihtelua. Orgaanisen aineksen määrällä (hehikutushäviö) ja orgaaniseen ainekseen sitoutuneella fosforilla ei ole havaittavissa merkittävää korrelaatiota (Kuva 4-8).



Kuva 4-7 Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosforipitoisuus syvyyden funktiona näytepisteissä A-F sekä keskimääräinen orgaaniseen ainekseen sitoutuneen fosforin määrä.



Kuva 4-8 Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosfori orgaanisen aineksen määrän (hehikutushäviö) funktiona.

5 Vertailu aiempiin tuloksiin

Littoistenjärven vuoden 2012 sedimenttitutkimuksessa (Varjo 2012) käytettiin hieman erilaista fraktiointimenetelmää kuin kunnostuksen jälkeisissä sedimenttitutkimuksissa. Aiemmassa tutkimuksessa on esitetty rautaan ja alumiiniin sitoutuneet fraktiot yhdessä. Kaikkien kolmen tutkimuksen tulokset on esitetty taulukossa 5-1. Helppoliukoisen fosforin määrä oli edelleen pienentynyt, samoin kuin fosforin kokonaismäärä. Alumiiniin ja rautaan sitoutuneissa fosforifraktioissa ei sedimentin pintaosissa ollut merkittävää muutosta, syvemmissä kerroksissa myös näiden fraktioiden pitoisuudet olivat pienentyneet. Kalsiumiin sitoutuneessa fosforifraktiossa havaittiin hienoista pitoisuuksien nousua. Tämä saattaa olla seurausta kemiallisen kunnostuksen jälkeisen tilanteen palautumisesta, koska on mahdollista, että kemiallisen käsittelyn yhteydessä kalsiumiin sitoutunutta fosforia vapautui tilapäisen happamoitumisen yhteydessä.

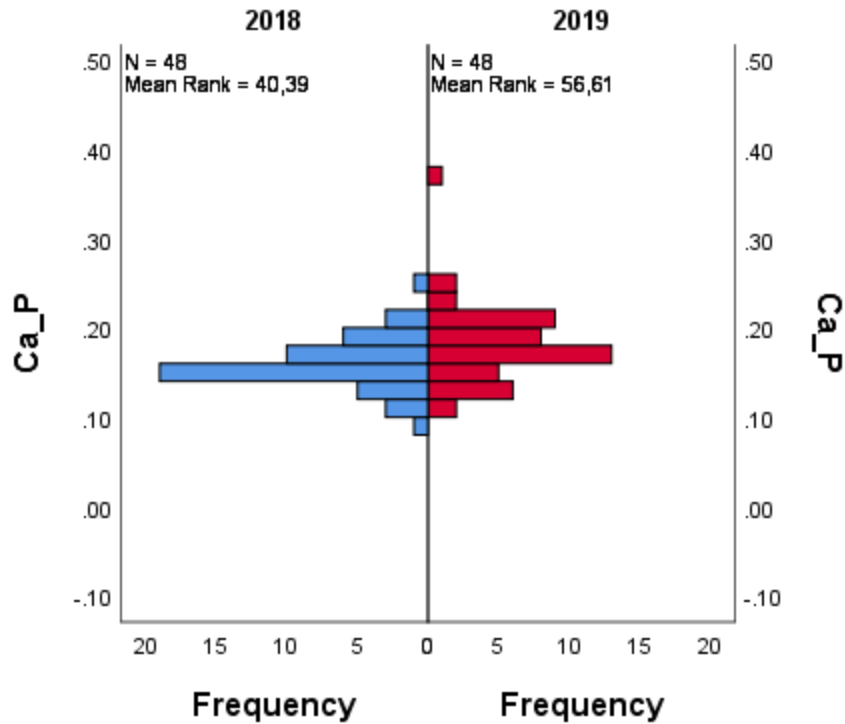
Taulukko 5-1 Vuosien 2012, 2018 ja 2019 sedimenttitutkimusten eri fosforifraktioiden keskimääräiset pitoisuudet syvyyksittäin.

Syvyys / cm	NH ₄ Cl-P mg/g			NaOH-P mg/g			HCl-P mg/g			Residuaali-P mg/g			Tot-P _{sed.} mg/g		
	2012	2018	2019	2012	2018	2019	2012	2018	2019	2012	2018	2019	2012	2018	2019
0-2	0.057	0.015	0.006	0.64	1.0	0.98	0.35	0.15	0.20	1.4	0.92	0.73	2.4	2.4	2.1
2-4	0.029	0.010	0.005	0.64	1.0	0.86	0.21	0.16	0.18	1.4	0.85	0.69	2.2	2.2	2.0
4-6	0.019	0.010	0.003	0.40	1.0	0.71	0.28	0.17	0.16	1.2	0.79	0.52	1.9	2.2	1.6
6-8	0.017	0.010	0.003	0.44	1.0	0.74	0.40	0.17	0.17	1.2	0.78	0.46	2.1	2.2	1.5
8-10	0.020	0.009	0.004	0.36	0.80	0.74	0.42	0.13	0.18	1.1	0.66	0.48	1.9	2.1	1.9
10-15	0.021	0.009	0.005	0.49	0.85	0.68	0.18	0.15	0.17	0.91	0.75	0.63	1.6	2.0	1.7
15-20	0.011	0.010	0.006	0.24	0.85	0.55	0.31	0.15	0.15	0.97	0.98	0.66	1.5	1.9	1.4
25-30		0.021	0.016		1.1	0.98		0.15	0.22		1.2	0.8		2.5	2.0

Verrattaessa vuosien 2018 ja 2019 eri fosforifraktioiden tulosjakautumaa toisiinsa ei-parametrisella Mann-Whitneyn U-testillä, voidaan todeta kaikkien fraktioiden poikkeavan tilastollisesti merkitsevästi toisistaan lukuun ottamatta jäännösfosforin määrää (Taulukko 5-2 ja Kuva 5-1). Tilastollisen tarkastelun tulokset esitetään liitteessä 2.

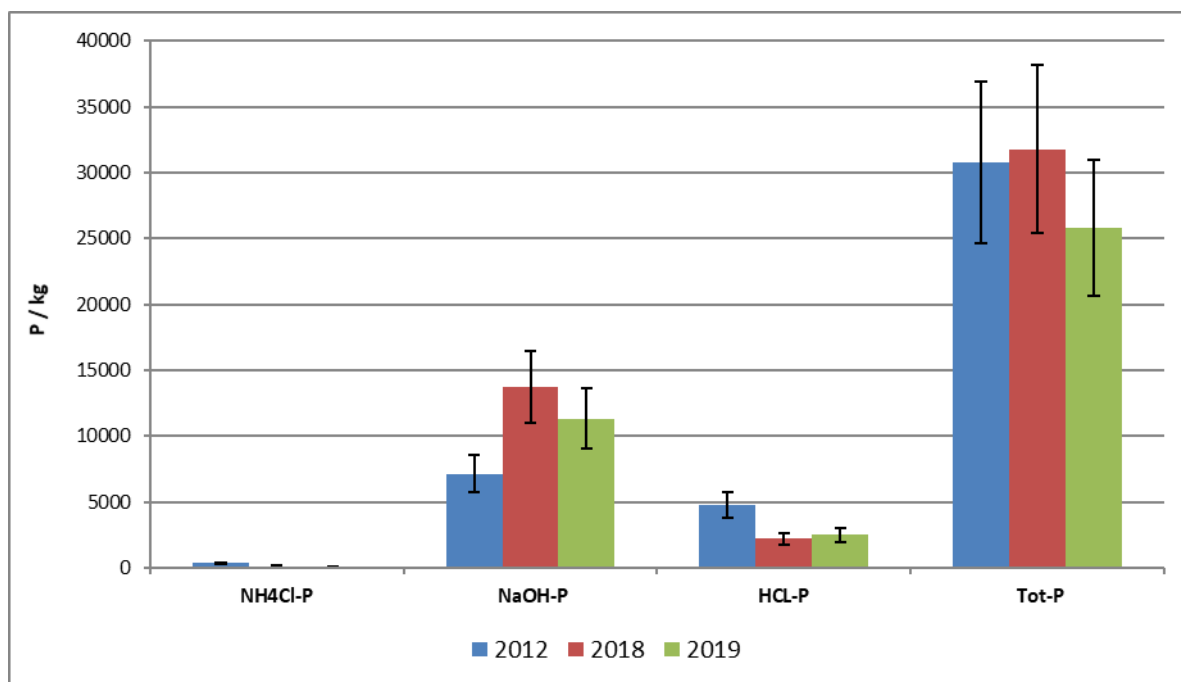
Taulukko 5-2 Mann-Whitney U-testin p-arvot vuosien 2018 ja 2019 eri fosforifraktioiden eroille.

Fraktio	p-arvo
Tot-P(sed.)	0.000
Huokosvesi	0.000
Fe-P	0.005
Al-P	0.001
Ca-P	0.004
Org. P	0.000



Kuva 5-1 Mann-Whitney U-testin kuvaaja Ca-P:n jakaumista vuosina 2018 ja 2019.

Sedimenttitutkimuksen perusteella sedimentin pinnimmaisen 10 cm:n fosforivaranto on n. 26 000 kg, analyysimenetelmän epävarmuuteen perustuva vaihteluväli 21 000–31 000 kg, mikä on selvästi alhaisempi kuin vuoden 2018 sedimenttitutkimuksen tulosten perusteella tehty arvio. Fosforivaranto on jakautunut seuraavasti: helppoliukoista fosfori n. 60 kg (50–70 kg), rautaan sitoutunutta fosforia 3500 kg (2800–4200 kg) ja alumiiniin sitoutunutta n. 7900 kg (6300–9400 kg) (Kuva 5-2).



Kuva 5-2 Fosforin laskennallinen määrä sedimentin pintakerroksessa (0-10 cm) vuosina 2012, 2018 ja 2019. Analyysinmenetelmän mittausepävarmuuteen ($\pm 20\%$) perustuva vaihteluväli on esitetty janoilla.

6 PÄÄTELMÄT

Littoistenjärven kemiallinen kunnostuksen vaikutus näkyy edelleen sedimentin tilan parantumisena. Helppoliukoisen fosforin määrän pieneneminen vuonna 2019 lienee ensisijaisesti seurausta vuosien 2018 ja 2019 runsaasta kasvillisuuden määrän lisääntymisestä. Järvestä mitatut alumiinipitoisuudet ovat olleet n. 20–30 $\mu\text{g/l}$ loppuvuodesta 2018 alkaen, eikä kunnostuksen yhteydessä järveen lisätyllä alumiinilla vaikuttaisi enää olevan merkitystä helppoliukoisen fosforin pitoisuuden pienemiseen.

Uposkasvillisuus näytti jäättömän talven 2019-20 jälkeen taantuneen, mutta loppukesää kohden varsinkin vesiruttokasvillisuus on jälleen runsastunut. Fosforin kokonaismäärä näyttäisi pienentyneen merkittävästi, mutta pieneminen saattaa olla myös seurausta tuulen aiheuttamasta sedimenttikerroksien sekoittumisesta. Vuoden 2019 sedimenttitutkimusten tulosten perusteella Littoistenjärven positiivinen kehitys kunnostuksen jälkeen on jatkunut.

Alumiiniin sitoutuneen fosforin osuus oli merkittävä kaikissa tutkituissa syvyyksissä, vaikka kokonaisuutena pitoisuudet olivatkin alhaisempi kuin vuonna 2018. Al-P on myös Fe-P:tä pysyvämpi esiintymismuoto eikä niin helposti mobilisoituva esim. hapettomissa oloissa.

7 Kirjallisuusviitteet

Glückert, G., Illmer, K., Kankainen, T., Rantala, P., Räsänen, M. Littoistenjärven ympäristön kasvillisuuden kehitys jääkauden jälkeen ja järven luonnollinen happamoituminen. Turun yliopiston maaperägeologian osaston julkaisuja 75. 1992.

Hupfer, M., Gächter, R., Giovanoli, R. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. Aquatic Sciences 57/4. 1995.

Pöyry Finland Oy 2018. Littoistenjärven hoitokunta. Littoistenjärven sedimenttitutkimus.

Varjo E. Littoistenjärven sedimenttitutkimus. Turun yliopisto, Maantieteen ja Geologian laitos, Geologian osasto – maaperägeologia. 2012.

Liite 1. Sedimenttinäytteiden analyysitulokset

Core	Interval (cm)	H2O (%)	Org% (%)	Extraction step P fraction	Porewater/loosly				NaOHtp- NaOHrp	HCl	Sum P fractions	Sediment digested P	TP- TPfractions
					DDI	BD	NaOHrp	NaOHtp	NaOHtp- NaOHrp	HCl	TPfractions	TPsed	Residual P
					bound (mg/g)	Fe-P (mg/g)	Al-P (mg/g)	Tot P (mg/g)	organic P (mg/g)	Ca-P (mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)
A	0-2	93.3	25.5		0.007	0.38	0.77	1.44	0.67	0.22	2.0	2.5	0.50
	2-4	92.1	23.6		0.006	0.30	0.66	1.21	0.54	0.16	1.7	2.1	0.38
	4-6	91.2	23.5		0.006	0.34	0.56	1.14	0.58	0.16	1.6	1.9	0.24
	6-8	90.4	22.7		0.003	0.22	0.53	1.07	0.54	0.15	1.4	1.5	0.04
	8-10	89.8	22.7		0.005	0.31	0.60	1.09	0.50	0.16	1.6	1.6	0.01
	10-15	89.0	22.5		0.011	0.13	0.69	1.68	0.99	0.13	1.9	2.0	0.01
	15-20	86.9	22.0		0.009	0.28	0.40	0.78	0.37	0.14	1.2	1.2	0.02
	25-30	89.2	36.0		0.007	0.27	0.57	1.09	0.52	0.19	1.6	1.6	0.09
B	0-2	92.7	22.3		0.004	0.30	0.41	0.95	0.54	0.13	1.4	1.6	0.20
	2-4	90.2	21.5		0.003	0.20	0.43	0.89	0.45	0.17	1.3	1.4	0.19
	4-6	89.7	21.1		0.004	0.18	0.45	0.93	0.48	0.16	1.3	1.4	0.09
	6-8	88.2	21.4		0.003	0.19	0.46	0.91	0.45	0.12	1.2	1.5	0.24
	8-10	87.7	21.0		0.006	0.20	0.45	0.95	0.49	0.16	1.3	1.6	0.27
	10-15	86.8	20.5		0.005	0.16	0.40	1.02	0.62	0.16	1.3	1.9	0.55
	15-20	86.7	27.8		0.005	0.08	0.34	1.16	0.82	0.10	1.3	1.3	0.00
	25-30	89.6	42.4		0.024	0.12	1.25	2.11	0.86	0.13	2.4	2.4	0.06
C	0-2	94.0	25.9		0.004	0.30	0.53	1.28	0.74	0.25	1.8	2.0	0.16
	2-4	91.6	23.5		0.003	0.16	0.48	1.02	0.55	0.18	1.4	1.5	0.18
	4-6	90.5	23.3		0.003	0.12	0.40	0.95	0.55	0.16	1.2	1.3	0.05
	6-8	89.1	23.3		0.001	0.10	0.32	0.80	0.48	0.18	1.1	1.2	0.09
	8-10	88.4	22.6		0.003	0.10	0.34	0.79	0.46	0.17	1.1	1.1	0.07
	10-15	87.3	23.8		0.003	0.07	0.18	0.77	0.59	0.16	1.0	1.0	0.03
	15-20	85.7	21.6		0.012	0.02	0.29	1.35	1.07	0.13	1.5	1.5	0.03
	25-30	71.5	11.4		0.004	0.01	0.06	0.12	0.07	0.36	0.5	0.5	0.00
D	0-2	94.6	22.4		0.008	0.29	0.65	1.42	0.77	0.18	1.9	2.1	0.20
	2-4	92.0	22.3		0.004	0.28	0.65	1.41	0.76	0.17	1.9	2.0	0.16
	4-6	87.4	41.6		0.001	0.17	0.39	0.84	0.45	0.10	1.1	1.2	0.07
	6-8	89.6	22.0		0.003	0.29	0.63	1.20	0.57	0.15	1.6	1.9	0.24
	8-10	88.5	21.4		0.003	0.32	0.64	1.12	0.48	0.14	1.6	2.8	1.26
	10-15	90.9	43.3		0.006	0.36	0.72	1.44	0.72	0.19	2.0	2.3	0.25
	15-20	86.3	11.0		0.002	0.14	0.45	1.11	0.66	0.15	1.4	1.5	0.07
	25-30	86.8	20.9		0.009	0.08	0.85	1.63	0.78	0.13	1.8	1.9	0.09
E	0-2	95.5	31.0		0.009	0.58	0.91	1.82	0.91	0.21	2.6	2.8	0.16
	2-4	94.3	30.6		0.005	0.40	0.81	1.64	0.83	0.20	2.2	2.7	0.44
	4-6	92.8	23.5		0.003	0.24	0.67	1.24	0.56	0.21	1.7	2.0	0.34

Core	Interval (cm)	H2O (%)	Org% (%)	P fraction	Extraction				NaOHtp- NaOHrp	HCl	Sum P	Sediment	TP-
					step	DDI	BD	NaOHrp	NaOHtp	NaOHtp- NaOHrp	HCl	fractions	digested P
					Porewater/loosly								
					bound	Fe-P	Al-P	Tot P	organic P	Ca-P	TPfractions	TPsed	Residual P
					(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)
	6-8	90.6	22.7		0.004	0.22	0.74	1.02	0.28	0.19	1.4	1.7	0.22
	8-10	89.4	22.4		0.003	0.22	0.52	1.04	0.51	0.22	1.5	2.3	0.83
	10-15	88.7	22.6		0.003	0.21	0.45	0.93	0.49	0.18	1.3	1.7	0.39
	15-20	86.6	21.6		0.005	0.16	0.47	0.92	0.45	0.17	1.3	1.3	0.02
	25-30	84.8	22.3		0.022	0.12	0.88	2.10	1.22	0.16	2.4	2.5	0.15
F	0-2	92.8	23.6		0.005	0.22	0.54	0.81	0.27	0.20	1.2	1.4	0.21
	2-4	91.1	23.5		0.008	0.25	0.57	1.22	0.65	0.20	1.7	2.1	0.38
	4-6	90.5	23.2		0.001	0.20	0.53	1.02	0.49	0.20	1.4	1.6	0.18
	6-8	89.6	22.9		0.006	0.20	0.53	0.99	0.46	0.21	1.4	1.6	0.18
	8-10	89.0	23.1		0.005	0.23	0.49	0.95	0.46	0.21	1.4	1.9	0.52
	10-15	88.2	22.9		0.005	0.20	0.47	0.85	0.38	0.20	1.3	1.4	0.17
	15-20	88.2	28.8		0.006	0.12	0.55	1.17	0.62	0.19	1.5	1.5	0.00
	25-30	90.0	42.9		0.026	0.09	1.51	2.69	1.18	0.24	3.0	3.0	-0.01

Liite 2 Tilastollinen tarkastelu

Käytetty ohjelmisto IBM SPSS versio 26

Mann-Whitney'n U-testi

Ca_P across Year

Hypothesis Test Summary

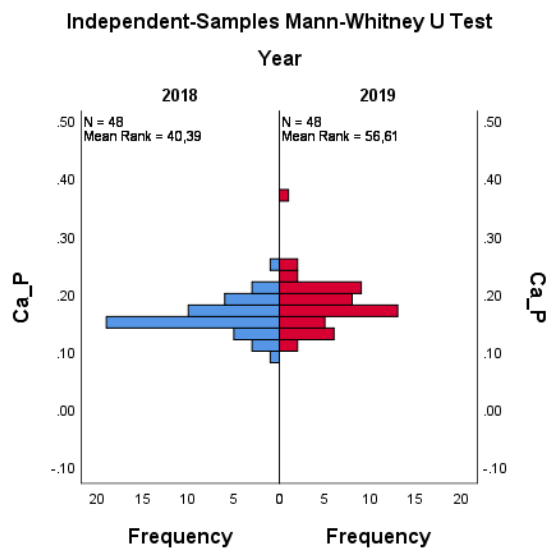
	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
1	The distribution of Ca_P is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,004	Reject the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,050.

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	1541,500
Wilcoxon W	2717,500
Test Statistic	1541,500
Standard Error	135,615
Standardized Test Statistic	2,872
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,004



Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
1	The distribution of Porewater is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,000	Reject the null hypothesis.
2	The distribution of Fe_P is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,005	Reject the null hypothesis.
3	The distribution of Al_P is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,001	Reject the null hypothesis.
4	The distribution of Tot_P is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,000	Reject the null hypothesis.
5	The distribution of Org_P is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,000	Reject the null hypothesis.
6	The distribution of P_tots is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,000	Reject the null hypothesis.
7	The distribution of Res_P is the same across categories of Year.	Independent-Samples Mann-Whitney U Test	,758	Retain the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,050.

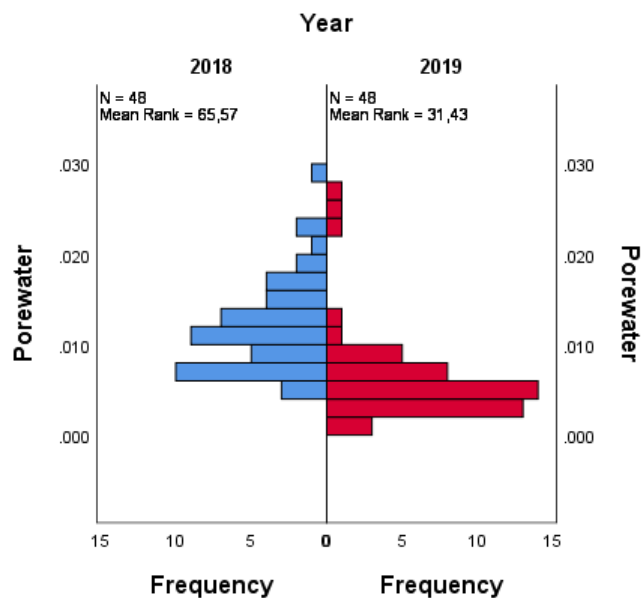
Porewater across Year

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	332,500
Wilcoxon W	1508,500
Test Statistic	332,500
Standard Error	136,054
Standardized Test Statistic	-6,023
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,000

Independent-Samples Mann-Whitney U Test



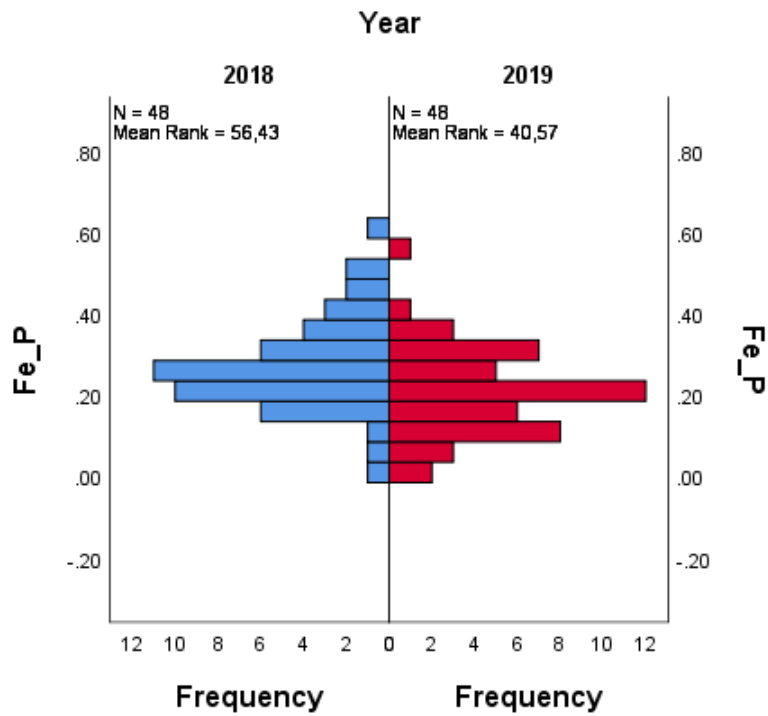
Fe_P across Year

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	771,500
Wilcoxon W	1947,500
Test Statistic	771,500
Standard Error	136,313
Standardized Test Statistic	-2,791
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,005

Independent-Samples Mann-Whitney U Test



Al_P across Year

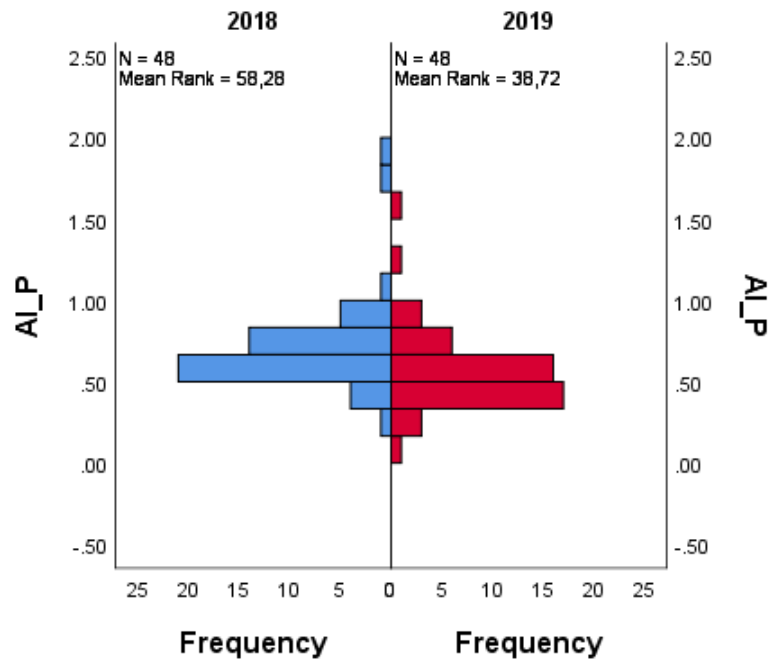
Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	682,500
Wilcoxon W	1858,500
Test Statistic	682,500
Standard Error	136,409
Standardized Test Statistic	-3,442
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,001

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Year



Tot_P across Year

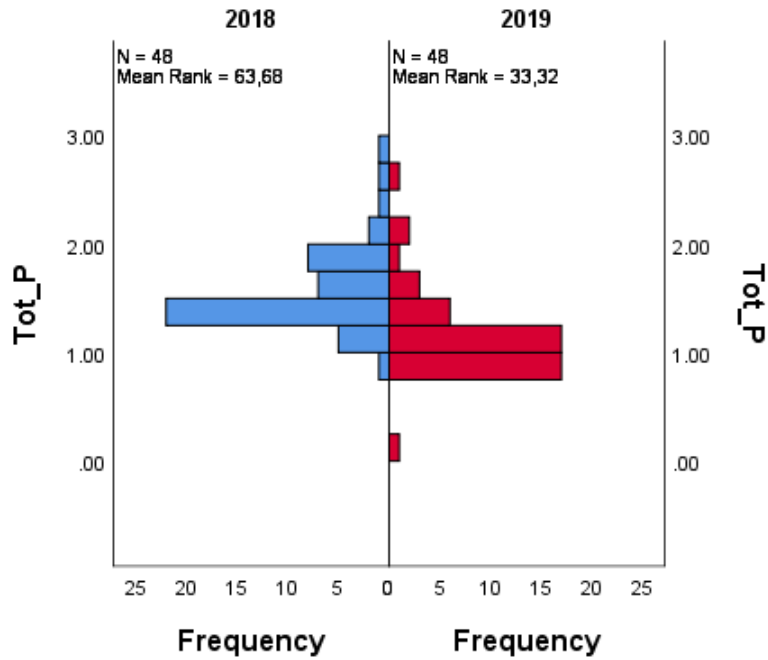
Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	423,500
Wilcoxon W	1599,500
Test Statistic	423,500
Standard Error	136,437
Standardized Test Statistic	-5,339
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,000

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Year



Org_P across Year

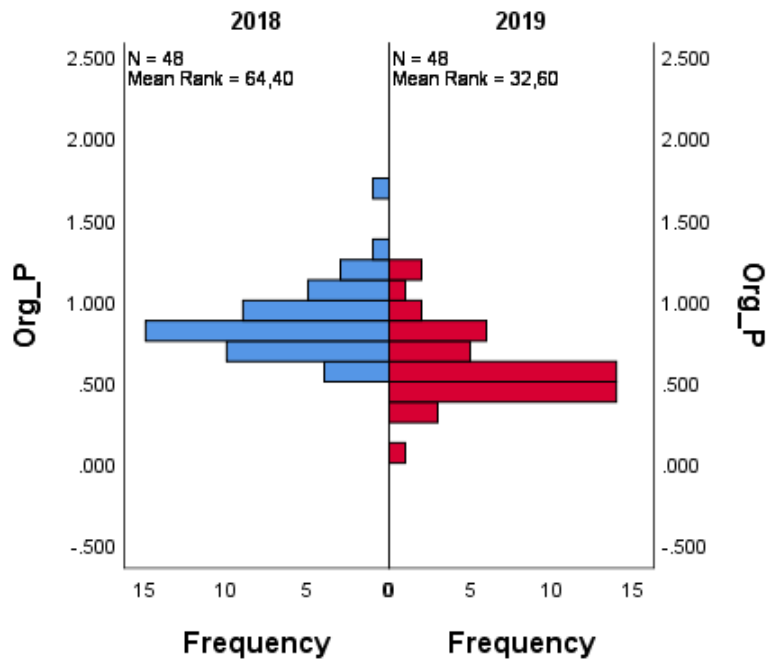
Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	389,000
Wilcoxon W	1565,000
Test Statistic	389,000
Standard Error	136,438
Standardized Test Statistic	-5,592
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,000

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Year



P_tots across Year

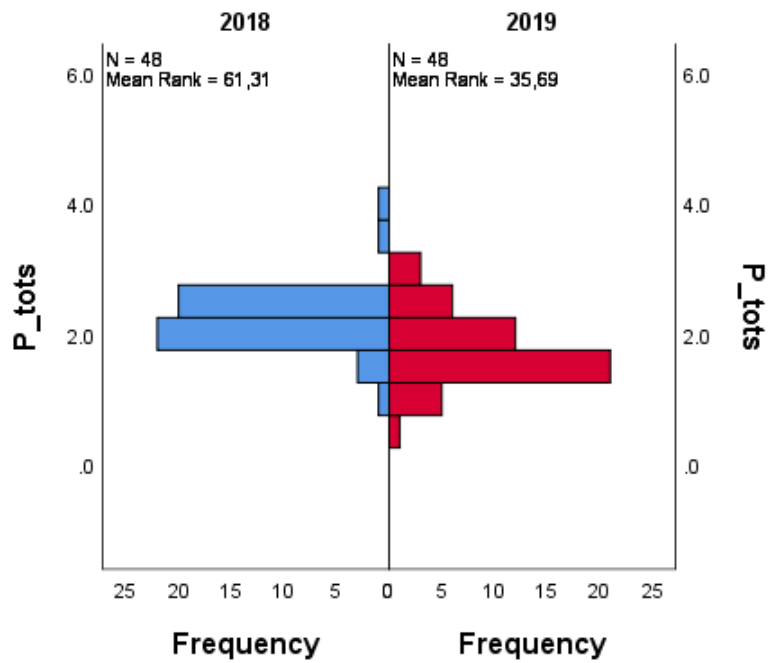
Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	537,000
Wilcoxon W	1713,000
Test Statistic	537,000
Standard Error	136,057
Standardized Test Statistic	-4,520
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,000

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Year



Res_P across Year

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Summary

Total N	96
Mann-Whitney U	1110,000
Wilcoxon W	2286,000
Test Statistic	1110,000
Standard Error	136,239
Standardized Test Statistic	-,308
Asymptotic Sig.(2-sided test)	,758

Independent-Samples Mann-Whitney U Test

Year

