

SEURANTATUTKIMUS VIHGIN ENÄJÄRVEN FOSFORINPIDÄTYSKYVYN KEHITYKSESTÄ

Pro Gradu-tutkielma

Helsingin yliopisto

Geotieteiden ja maantieteen laitos

Geologian osasto

Tomi Varjus

Toukokuu 2015

Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty		Laitos/Institution– Department
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Geotieteiden ja maantieteen laitos
Tekijä/Författare – Author Tomi Varjus		
Työn nimi / Arbetets titel – Title Seurantatutkimus Vihdin Enäjärven fosforinpidätyskyvyn kehityksestä		
Oppiaine /Läroämne – Subject Geologia		
Työn laji/Arbetets art – Level Pro Gradu -tutkielma	Aika/Datum – Month and year 19.5.2015	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 52 + liitteet
Tiivistelmä/Referat – Abstract Vihdin Enäjärvi on matala, pitkänomainen järvi Etelä-Suomessa. Sen liikarehevyyteen johtaneita tekijöitä ovat muun muassa viime vuosisadalla tehty vedenpinnan säännöstely sekä järveen kohdistunut 25 vuotta kestänyt Nummelan jätevesien pistekuormitus. Järven tilan parantamiseen tähtäävät kunnostustoimet aloitettiin vuonna 1993. Kunnostustoimiin ovat kuuluneet muun muassa alusveden hapetus, ravintoketjukurkennostus teho- ja hoitokalastuksin sekä hajakuormituksen vähentäminen valuma-alueelle rakennettujen laskeutusaltaiden, kosteikkojen ja suojakaistojen avulla. Järvi on edelleen erittäin rehevä. Enäjärvellä on aikaisemmin tehty kaksi pintasedimenttitutkimusta, joista ensimmäinen ennen kunnostustöiden alkua vuonna 1991 ja seuraava vuonna 1999. Vuoden 1991 tutkimuksessa järven pohjaa peitti kauttaaltaan sulfidien värjäämä, huonosti ravinteita pidättävä sedimentti. Vuonna 1999 järven pintasedimentin havaittiin muuttuneen hapekkaaksi ravinteita hyvin sitovaksi nieluksi. Tämän oppinnäytetyön tarkoituksena on toistaa nämä aikaisemmat tutkimukset. Yhdessä nämä kolme tutkimusta muodostavat yli 20 vuotisen Enäjärven sedimentin fosforinpidätyskyvyn seurannan. Näytteenotto toteutettiin kevättalvella 2013 samoilta näytepisteiltä kuin aikaisemmissakin tutkimuksissa. Näytteitä otettiin kolmelta eri syvyydeltä yhteensä 30 näytepisteestä. Näytteistä analysoitiin vesipitoisuus, hehkutushäviö ja kokonaisfosfori. Edellisten lisäksi sedimentin pintakerroksesta määritettiin fosforin jakautuminen neljään fraktioon. Saatuja tuloksia verrattiin aikaisempiin tutkimustuloksiin kaavioiden, muutosprosenttivertailun, Spearmanin järjestyskorrelaation sekä lineaariregression avulla. Havaintojen tukena käytettiin myös ELY-keskuksen keräämiä vedenlaatutuloksia. Tutkimus osoittaa järvellä tehtyjen kunnostustoimien vähentäneen järveen kohdistuvaa hajakuormitusta sekä sedimentin bioturbaatiosta aiheutuvaa fosforin liukenemista. Pintasedimentin hyvä laatu ja fosforin redox-sensitiivisen metallioksideihin kiinnittyneen fraktion korkeammat pitoisuudet järven laakeassa syvänteessä osoittavat alusveden happipitoisuuden pysyneen riittävän korkeana fosforin sitomiseksi. Joillakin näytepisteillä sedimentin pinnassa olleet sulfidilaikut ovat merkki jonkin asteisesta hapettomuudesta. Nämä, sekä viimeaikaiset vedenlaadun heittelyt viittaavat korkeaan pohjanläheiseen hapenkulutukseen joka voi ilman lisähapetusta johtaa vähitellen pintasedimentin pelkistymiseen.		
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Vihti, Enäjärvi, rehevöityminen, fosfori, fraktiot, järvisedimentti, järvet		
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited		
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information 		

Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of science		Laitos/Institution– Department Department of Geosciences and geography	
Tekijä/Författare – Author Tomi Varjus			
Työn nimi / Arbetets titel – Title A follow-up study on phosphorus retention capacity in lake Enäjärvi			
Oppiaine /Läroämne – Subject Geology			
Työn laji/Arbetets art – Level MSc thesis		Aika/Datum – Month and year 19.5.2015	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 52 + appendices
Tiivistelmä/Referat – Abstract Enäjärvi is a shallow, longish lake in Southern Finland. The factors that led to its hypereutrophic state are a water level adjustment during the last century and a 25 years lasting point source nutrient load from sewage waters of Nummela. The restoration aimed at improving the status of the lake started in 1993. The improvement actions have included, inter alia, the oxidation of the hypolimnion, food chain restoration by removing roaches and the reduction of scatter load by building sedimentation basins, wetlands and border strips to the lake's catchment area. The lake is still highly eutrophic. Its surface sediment has been studied in two different years before. The first one was made in 1991, two years before the start of the restoration projects and the second one in 1999. In 1991 it was found out that the surface sediment was completely dark sulphide-colored gyttja that had poor nutrient retaining capacity. In the 1999 study the sediment had turned back to oxidized, healthy sediment that worked as a sink for nutrients. The purpose of this thesis is to repeat those two studies. Together they will account of phosphorus retention monitoring in Enäjärvi for more than 20 years. The sampling was carried out in early spring 2013 from the same sample sites as in the earlier studies. The samples were taken from three different depths from 30 sample points. They were analyzed for water content, loss on ignition and total phosphorus. In addition the sediment surface layer was also analyzed for phosphorus fractions. The results were compared to previous findings with diagrams, percent change analysis, Sperman's rank correlation coefficients and regression line analysis. The water quality data collected by Economic Development, Transport and the Environment centre was also used to support the findings The results of this study show that the restoration activities carried out on the lake have reduced the scattered loading to the lake and also bioturbation based leaching of phosphorus. The good quality of the surface sediment and the high content of redox-sensitive phosphorus fraction that increases with depth point out that the oxygen levels have remained high enough to bind phosphorus to metal oxides. Though at some sample points sediment surface had iron sulphide precipitates that point to depletion in oxygen level at the hypolimnion to some extent.			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Vihti, Enäjärvi, eutrophication, phosphorus, fractions, sediment, lakes			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	3
2.	TUTKIMUSALUE.....	5
2.1	Maaperä ja valuma-alueen yleispiirteet	7
2.2	Enäjärven luontaiseen rehevyyteen vaikuttavat tekijät	7
2.3	Ihmistoiminnan vaikutukset Enäjärven tilaan.....	8
2.4	Aikaisemmat sedimenttitutkimukset	9
3.	AINEISTO JA TUTKIMUSMENETELMÄT.....	11
3.1	Näytteenotto.....	11
3.2	Vesipitoisuus- ja hehkutushäviöanalyysi.....	13
3.3	Sedimentin fosforianalyysi	14
3.4	Fosforin osittaisuutot	14
3.5	Aineiston tilastollinen käsittely	16
3.6	Virhelähteet ja laadunvalvonta	16
4.	TULOKSET	17
4.1	Sedimentin laatu	17
4.2	Vesipitoisuus ja hehkutushäviö.....	19
4.3	Kokonaisfosfori.....	21
4.4	Fosforin fraktiot	22
4.4.1	NaOH-P.....	24
4.4.2	HCl-P	24
4.4.3	Residuaali-P	25
4.4.4	NH ₄ Cl-P	26
5.	TULOSTEN TARKASTELU	26
5.1	Sedimentin kunto ja sedimentin fosforinsitomiskyky.....	26
5.1.1	Sedimentin kenttähavainnot.....	26
5.1.2	Metallioksideihin sitoutunut fosfori (NaOH-P)	27
5.1.3	Huokosveden fosfori (NH ₄ Cl-P)	36
5.1.4	Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosfori (Residuaali-P).....	37
5.2	Valuma-alue muutosten vaikutus Enäjärven sedimenttiin.....	40
5.2.1	Kokonaisfosfori (Tot-P).....	40
5.2.2	Kalsiumsidonnainen fosfori (HCl-P).....	42
5.3	Aineiston tilastollinen tarkastelu	43
5.3.1	Fosforin ja orgaanisen aineksen välinen korrelaatio	44
5.3.2	Fosforin ja vedensyvyyden välinen korrelaatio.....	45

6.	JOHTOPÄÄTÖKSET	46
7.	KIITOKSET	48
8.	LÄHTEET	49

LIITTEET

LIITE 1. Analyysitulokset 2013

LIITE 2. Spearmanin järjestyskorrelaatiomatriisit vuosien 1991, 1999 ja 2013
pintanäytteiden tuloksille

LIITE 3. Sirontadiagrammit

1. JOHDANTO

Ihmistoiminta on kiihdyttänyt monien suomalaisten järvien rehevöitymiskehitystä. Siihen ovat vaikuttaneet varsinkin viime vuosisadalla teollistuminen, maataloudesta johtunut hajakuormitus ja vedenpinnan lasku sekä väestönkasvu ja siihen liittynyt puutteellinen talousjätevesien käsittely. Vesiensuojelutoimenpiteet sekä jätevesien käsittelyn parantuminen 1970-luvulta lähtien ovat vähentäneet suomalaisten järvien kuormitusta. Tästä huolimatta Suomessa arvioidaan nykyisin olevan yli 1500 kunnostustarpeessa olevaa järveä. Rehevöityminen heikentää järven ekologista tilaa ja haittaa sen virkistyskäyttöä. Tämä näkyy muun muassa levien määrän lisääntymisenä, veden näkösyvyyden laskuna, hajuhaittoina, kalakannan yksipuolistumisena sekä sinileväkukintojen massaesiintymien lisääntymisenä. (Sarvilinna ja Sammalkorpi 2010.) Pitkäkestoisen kuormituksen aiheuttama rehevöityminen voi muuttaa järven ravinneketjua muun muassa runsaan kasviplanktonin biomassan kautta. Biomassan hajoamisen aiheuttama hapenkulutus johtaa särkikalojen runsastumiseen, sillä toisin kuin arvokalat ne voivat menestyä myös varsin vähähappisissa oloissa (esim. särki: 1,5 – 2,2 mg l⁻¹, lahna: 0,6 – 1,2 mg l⁻¹ Koli 1984). Ulkoisen kuormituksen vähentäminen näkyy järven tilassa keskimäärin 10–15 vuoden viiveellä (Jeppesen et al. 2005). Toisinaan järvi voi kuitenkin voimakkaan kuormituksen jälkeen olla ekologiselta tilaltaan olla niin heikossa kunnossa, että sen toipuminen takaisin kuormitusta edeltävään tilaan kestää vuosikymmeniä (Søndergaard et al. 1999). Tähän vaikuttaa suuresti sisäinen kuormitus, jonka vaikutus voi olla suuri etenkin matalissa järvissä. Sisäisellä kuormituksella tarkoitetaan tilannetta, jossa sedimenttiin varastoituneita ravinteita vapautuu takaisin veteen. Ravinteiden vapautumisen voimakkuuteen vaikuttavat muun muassa sedimenttiin varastoituneiden ravinteiden määrä, sedimentin kunto sekä useat fysikaaliset, biologiset ja kemialliset prosessit (Håkansson ja Jansson 1983).

Ennen vuotta 2008 Suomen pintavedet luokiteltiin yleisen käyttökelpoisuusluokituksen mukaan. Vuodesta 2008 lähtien Suomen pintavedet on luokiteltu niiden ekologisen tilan perusteella. Pintavesien ekologisen tilan seuranta perustuu EU:n vesipuitedirektiiviin (2000/60/EY) ja on säädetty laissa (1299/2004). Luokittelu perustuu ensisijaisesti

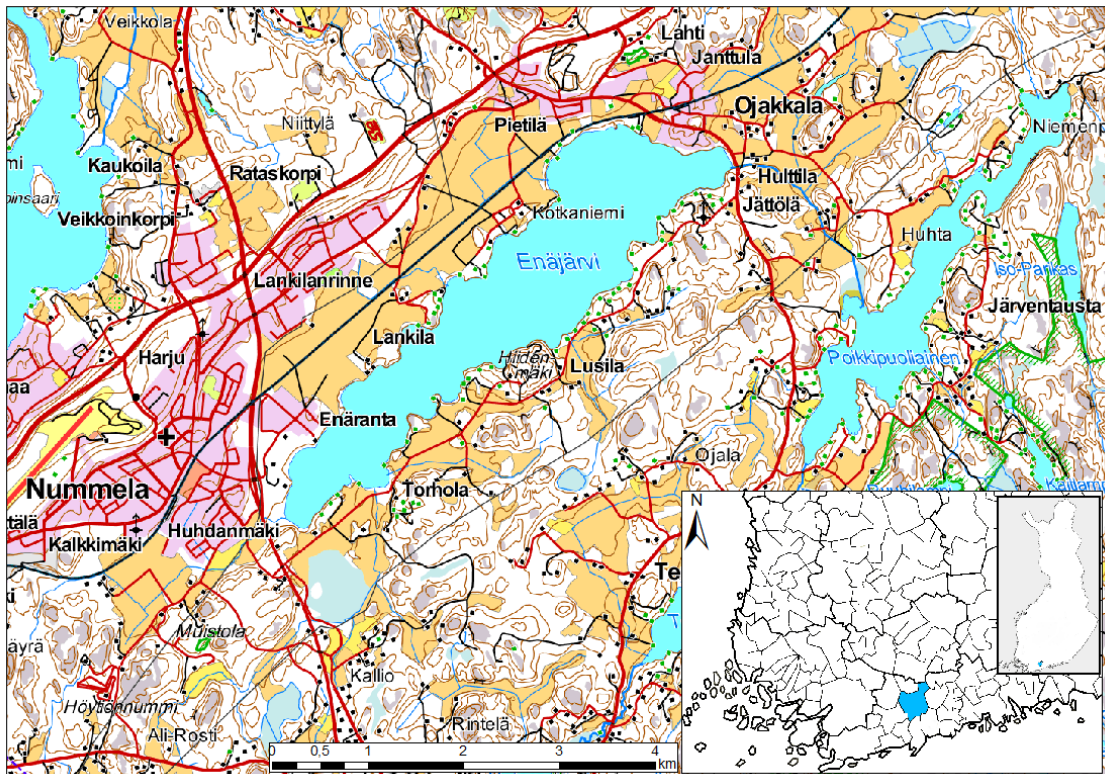
biologisiin tekijöihin, mutta huomioi myös hydrologis-morfologiset sekä fysikaaliset ja kemialliset tekijät. Luokkia on viisi: erinomainen, hyvä, tyydyttävä, välttävä ja huono. Luokittelun perusteella Suomen järvet ovat ekologiselta tilaltaan pääsääntöisesti hyväkuntoisia. Niistä 85 % kuuluu luokkaan erinomainen tai hyvä, 13 % luokkaan tyydyttävä ja ainoastaan 1,4 % prosenttia luokitellaan ekologisen luokituksen perusteella luokkiin välttävä tai huono (<http://www.ymparisto.fi/pintavesientila>).

Vihdin Enäjärvi on tyypillinen eteläsuomalainen rehevä taajamajärvi (Niinimäki 2008, Salonen ja Varjo 2000). Viime vuosisadalla väestönkasvun seurauksena lisääntynyt asumisjätevesikuormitus ja maatalous vaikuttivat merkittävästi järven rehevöitymiskehitykseen. Kuormituksen seurauksena syntynyt voimakas sisäkuormitteisuus ylläpitää yhä järven selvästi koholla olevaa perustuotantoa. Järven kunnostus alkoi särkikalojen tehokalastuksella vuonna 1993 Antti Uusitalon kansalaisaloitteesta. Aloitteen pohjalta Vihdin kunta perusti Enäjärvi-projektin. Sen tavoitteena oli muun muassa järven tilan parantaminen sekä rantakiinteistöjen arvon palauttaminen. Järvellä toimii yhä aktiivinen Vihdin Enäjärven Suojeluyhdistys (VESY ry), joka on kunnostanut järven tilaa vuodesta 1993 lähtien. Kunnostustoimiin on sisältynyt muun muassa teho- ja hoitokalastus, järveen tulevan kuorman vähentäminen kosteikkojen, laskeutusaltaiden sekä suojakaistojen avulla, sekä talviaikainen hapetus (Salomaa 1997, Uusitalo 2004).

Enäjärven pintasedimenttiä on aikaisemmin kartoitettu kahteen otteeseen. Ensimmäisen tutkimuksen tekivät Salonen ja Itkonen (1992) vuonna 1991, kaksi vuotta ennen kunnostustöiden alkua. Seuraava tutkimus (Salonen ja Varjo 2000) tehtiin vuonna 1999. Tutkimuksissa selvitettiin järven pintasedimentin laatua, fysikaalisia ominaisuuksia sekä kartoitettiin pintasedimenttiin varastoituneen fosforin määrää. Jälkimmäisessä tutkimuksessa määritettiin jokaisen näytteen osalta lisäksi fosforin jakautuminen neljään eri fraktioon. Tämän opinnäytetyön on tarkoitus toistaa nämä tutkimukset. Yhdessä nämä kolme tutkimusta muodostavat poikkeuksellisen pitkän, yli 20 vuotisen seurantatutkimuksen. Tutkimuksen pääpaino on tällä kertaa sedimentin tuoreella, aikaisemman tutkimuksen jälkeen kerrostuneella pintaosalla. Tutkimusten tuloksia vertaamalla on mahdollista havainnoida järvessä vuosien varrella tapahtuneita muutoksia

sekä kartoittaa Enäjärven pintasedimentin nykytilaa ja arvioida kunnostustoimien vaikutusta järven ravinnekiertoon.

2. TUTKIMUSALUE



Kuva 1. Enäjärven sijaintikartta. Maastokartta © Maanmittauslaitos.

Vihdin Enäjärvi (kuva 1) on Vihdin kunnassa sijaitseva pitkänomainen saareton latvajärvi. Pinta-alaltaan (4,9 km²) ja tilavuudeltaan (15,9 milj.m³) se on Siuntionjoen vesistöön kuuluvista järvistä suurin (taulukko 1). Sen teoreettinen viipymä (1,7 vuotta) on myös huomattavasti vesistöön kuuluvia muita järviä pitempiketoisempi (muiden keskiarvo on 41,5 vuorokautta). Koilliskulmassa olevan luusuan kautta vedet laskevat Hulttilanjokea pitkin Poikkipuoliaiseen. Valuma-alueella sijaitsee kaksi taajamaa, joista lounaassa on Vihdin keskuksena toimiva Nummela ja pohjoispäädys Ojakkala. Taajamien lisäksi valuma-alueella on haja-asutusta ja loma-asuntoja. Rantavyöhykkeiltään järvi on avoin. Peltoala kattaa valuma-alueesta yhteensä 23 %

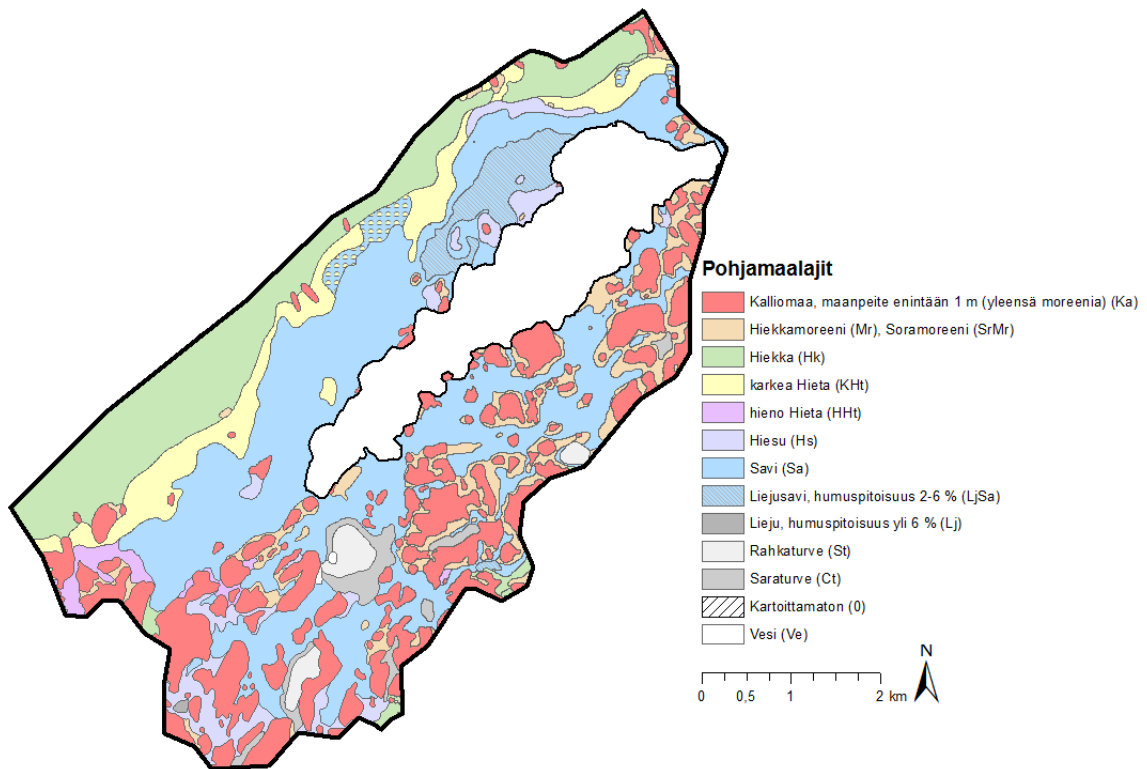
(Hagman ja Peltonen 2013), joista suurin osa sijaitsee järven luoteiskyljellä. Peltojen viettosuunta on järveen päin (Suonpää ja Miettinen 2014). Edellisten lisäksi järven ympärillä on joitakin metsäalueita, joista laajimmat ovat järven kaakkoisreunalla.

Taulukko 1. Siuntionjoen vesistöön kuuluvien järvien hydrologisia tunnuspiirteitä (Hertta-tietokanta, Niinimäki 2011, Suonpää ja Miettinen 2014).

Järvi	Pinta- ala km ²	Vesitilavuus m ³	Keskis- vyvyys m	Maksimisv- yys m	Valuma- alueen pinta-ala km ²	Teoreetti- nen viipymä	Ekologinen tila
Enäjärvi	4,93	15 861 740	3,22	9,1	34	1,7 a	Välttävä
Poikkipuoliain en	1,92	2 692 460	1,4	5	64	52 d	Välttävä
Tervalampi	0,41	800 000	n. 2	3,5	81	13 d	Välttävä
Huhmarjärvi	0,37	1 100 000	n. 3	4,5	84	17 d	Välttävä
Palojärvi	1,68	3 182 340	3,67	10,2	103	84 d	Tyydyttävä

Morfologialtaan järvi on maljamaisen tasainen ja sen pohja viettää loivasti itään. Järven keskisyvyys on 3,22 metriä ja sillä on kaksi syvännettä. Itä-/koilliskyljessä sijaitsee noin 6 metriä syvä laakea syväne ja kaakossa järven kokonaispinta-alaan nähden kapea-alainen 9,1 metrinen syväne. Pintavesityypiltään Enäjärvi luokitellaan runsasravinteisiin ja runsaskalkkisiin järviin. Ekologiselta tilaltaan se on vuonna 2013 luokiteltu välttäväksi (Hertta-tietokanta). Monet eri tahot ovat tehneet runsaasti erilaisia Enäjärveen liittyviä tutkimuksia, joista enimmäkseen on tehty 90-luvulla ja sen jälkeen. Uudenmaan ELY-keskus on toteuttanut vedenlaatusuranta Enäjärvellä jo vuodesta 1961. Seuranta on tehty yhteensä kymmenellä eri havaintoasemalla. Aluksi seuranta on tehty harvoin, vain noin joka toinen vuosi, mutta nykyisin vedenlaatua tarkkaillaan kahdeksan kertaa vuodessa. Ainoastaan Rompsinmäen havaintoasema on edelleen aktiivinen. Asemalta mitattujen veden ravinnepitoisuuksien perusteella järvi on erittäin rehevä.

2.1 Maaperä ja valuma-alueen yleispiirteet



Kuva 2. Enäjärven pohjamaalajit ja valuma-alue. Valuma-aluerajaus © SYKE. Maaperäkarta © GTK.

Enäjärven valuma-alue (kuva 2) rajautuu luonteiskyljeltään ensimmäiseen Salpausselkään kuuluvaan Lohjanharjun hiekkavaltaiseen maaperään. Itse järvi sijaitsee valuma-alueen koillisnurkassa ja on Lohjanharjun suuntainen. Valuma-alueen maaperä on pääosiltaan savivaltainen. Alueen kaakkois- ja eteläosassa on runsaasti kallio-/moreenikohoumia. Näiden lisäksi eteläosassa on muutama pienehkö suoalue.

2.2 Enäjärven luontaiseen rehevyyteen vaikuttavat tekijät

Enäjärvi kuroutui Itämerestä noin 9000 vuotta sitten (Salonen et al. 1993). Sedimentin piilevärekonstruktion perusteella se on ollut rehevä kuroutumisestaan lähtien sen luontaisen fosforipitoisuustason ollessa noin 30–40 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Kauppila 2004). Runsaskalkkinen, savikkoinen valuma-alue aiheuttaa veteen savisamenteisuutta, joka lisää järven luontaista rehevyyttä (Salonen ja Itkonen 1992). Järven mataluudesta johtuen

sen yksi merkittävimmistä luontaiseen rehevyyteen vaikuttavista tekijöistä on tuulen aiheuttama sedimentin resuspensio. Järven pituussuuntaan puhaltavat alueella vallitsevat tuulet yltävät sekoittamaan sedimentin pintaa järven matalilla alueilla, jolloin sedimenttiin varastoituneita ravinteita vapautuu takaisin veteen. (Salonen ja Varjo 2000.)

2.3 Ihmistoiminnan vaikutukset Enäjärven tilaan

Liikarehevyyteen johtaneiden ongelmien katsotaan alkaneen vuonna 1928, jolloin järven vedenpintaa laskettiin noin yhdellä metrillä. Vedenlasku pienensi järven vesitilavuutta ja uudelleensekoitti pintasedimentin. Uudelleensekoittuminen kulutti pohjan happivaroja ja aiheutti vuodesta toiseen jatkuneen hapettomuuden. (Salonen ja Itkonen 1992.) Vedenpinnan laskun lisäksi järven pinnankorkeutta säännösteltiin settipadolla 0,75 metrillä maataloustarkoitukseen vielä 1990-luvun alkupuolella (Salonen et al. 1993). Vuonna 1993 settipadon tilalle asennettiin kiinteä v-aukkoinen pohjapato (Salomaa 1997). Pinnankorkeuden laskun sekä säännöstelyn lisäksi huomattavasti merkittävämpi Enäjärven rehevyyteen vaikuttanut tapahtuma on ollut Nummelan taajaman jätevesien lasku järveen. Jätevesiä laskettiin Enäjärveen vuodesta 1950 vuoteen 1976 saakka, aluksi puhdistamattomina. Vielä 1950-luvun alussa pistekuormituksen määrä oli melko maltillinen noin 900 kg P a^{-1} , mutta kasvoi nopeasti ollen lopulta 4000 kg P a^{-1} . Väestönkasvun seurauksena lisääntynyt jätevesimäärä johti lopulta Enäjärven ravinnetasapainon ylikuormittumiseen. Pistekuormitus loppui tammikuussa 1976, kun jätevedet ohjattiin Enäjärven sijasta Risubacka-jokeen. Voimakkaan pistekuormituksen seurauksena seitsemänkymmentäluvulta yhdeksänkymmentäluvun alkuun saakka järvi kärsi paksuista leväautoista ja hajuhaitoista. Kaloissa ilmeni sairauksia ja makuhaittoja. Järvellä esiintyi toisinaan myös kalakuolemia lopputalven hapettomuusjaksojen seurauksena. (Salonen ja Itkonen 1992.) Voimakas sisäkuormitteisuus jatkuu edelleen. Runsaan kierrossa olevan fosforin takia Enäjärvi on heinä-elokuussa typpirajoitteinen (Suonpää ja Miettinen 2014).

2.4 Aikaisemmat sedimenttitutkimukset

Vuoden 1991 tutkimuksessa näytteitä otettiin kolmelta syvyydeltä yhteensä 31. näytepisteestä. Näytesyvytydet valittiin sedimentissä havaittujen litofasiesmuutosten perusteella. Tuolloin Enäjärven pohjaa peitti 10 cm paksu kauttaaltaan sulfidien värjäämä tumma, pelkistyneissä oloissa kerrostunut sedimentti. Sen alapuolella oli 10 cm paksu sulfidiraitainen sedimentti, joka rajoittui homogeeniseen oliivinruskeaan liejuun. Näytteistä analysoitiin vesipitoisuus uunikuivatuksella, hehikutushäviö, kokonaisfosfori kolorimetrisesti sekä pelkistyneissä oloissa vapautuvaa fosforia edustava fraktio 0,1 M KCl-liuotuksella. Tutkimuksessa havaittiin sekä kokonaisfosforin, että KCl-P fraktion sedimentaation painottuvan järven koillisosaan. (Salonen ja Itkonen 1992.) Seuraava pintasedimenttitutkimus toteutettiin vuonna 1999 28. näytepisteestä. Näytteet otettiin kolmelta syvyydeltä, samoilta näytepisteiltä (lukuun ottamatta pisteitä 5., 9. ja 13.) kuin 8 vuotta aikaisemmin. Näytteenottosyvytydet oli tällä kertaa valittu edustamaan aikaisemman tutkimuksen näytesyvytyksiä vastaavia syvytyksiä huomioimalla tutkimusten aikavälin sedimentaatiolisäys (arvioitu +2 cm). Näiden kolmen syvytytason lisäksi otettiin 2 senttimetrin pinnanäyte. Tällä kertaa näytteistä analysoitiin samat muuttujat, mutta KCl-liuotuksen sijaan määritettiin fosforin jakautuminen neljään eri fraktioon Hieltesin ja Liljkleman (1980) osittaisuuttomenetelmällä. Tutkimuksessa havaittiin Enäjärven pintasedimentin muuttuneen jälleen terveeksi hapekkaita oloja kuvastavaksi hienodetritusliejuksi. Noin 8 senttimetriä paksun terveen kerroksen alapuolella oli 10 senttimetriä paksu sulfidiraitainen sedimentti ja sen alapuolella oliivinvihreä homogeeninen kerros. Tutkimustulosten (taulukot 2. ja 3.) keskinäinen vertailu osoitti Enäjärven sedimentin sisäisen kuormituksen vähentyneen ja sedimentin muuttuneen paremmin ravinteita sitovaksi nieluksi. Sedimentin fosforipitoisuus 10 senttimetrin paksuisessa pintakerroksessa oli kasvanut 57 prosenttia. Valtaosa pintasedimentin fosforista oli orgaaniseen ainekseen sekä metallioksideihin, mutta myös kalsiumiin sitoutuneissa muodoissa. Syvemmissä kerroksissa fosfori jakautui taulukon 3. mukaisesti. Fosforipitoisuuden kasvun lisäksi tutkimuksessa havaittiin myös vesipitoisuuden ja hehikutushäviön kasvaneen. Muutoksen epäiltiin olevan järven perustuotannon runsastumisen sijaan valuma-alueperäinen. (Salonen ja Varjo 2000.)

Taulukko 2. Vuoden 1991 sedimenttitutkimuksen tilastolliset tunnusluvut syvyyksiltä 0–10 cm, 10–20 cm ja 20–30 cm. Näytepiste 25. ei ole mukana. Fosforipitoisuudet mg g⁻¹.

Syvyys 0–10 cm	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
Vesipitoisuus	77,0750	79,2500	8,19809	49,50	84,90
Hehkutushäviö	13,8182	14,7100	3,43324	3,17	17,50
Kokonaisfosfori	1,0364	1,0050	0,25876	0,66	1,59
Syvyys 10–20 cm	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
Vesipitoisuus	73,3074	76,0000	7,62677	53,70	82,20
Hehkutushäviö	11,4341	12,2800	3,36844	5,42	15,47
Kokonaisfosfori	0,7874	0,7500	0,13852	0,58	1,14
Syvyys 20–30 cm	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
Vesipitoisuus	70,4154	69,2500	6,84139	54,40	80,60
Hehkutushäviö	9,8119	8,6700	3,16090	5,35	15,01
Kokonaisfosfori	0,6962	0,6900	0,7234	0,56	0,84

Taulukko 3. Vuoden 1999 sedimenttitutkimuksen tilastolliset tunnusluvut syvyyksiltä 0–2 cm, 2–10 cm ja 22–32 cm. Näytepiste 25. ei ole mukana. Fosforipitoisuudet mg g⁻¹.

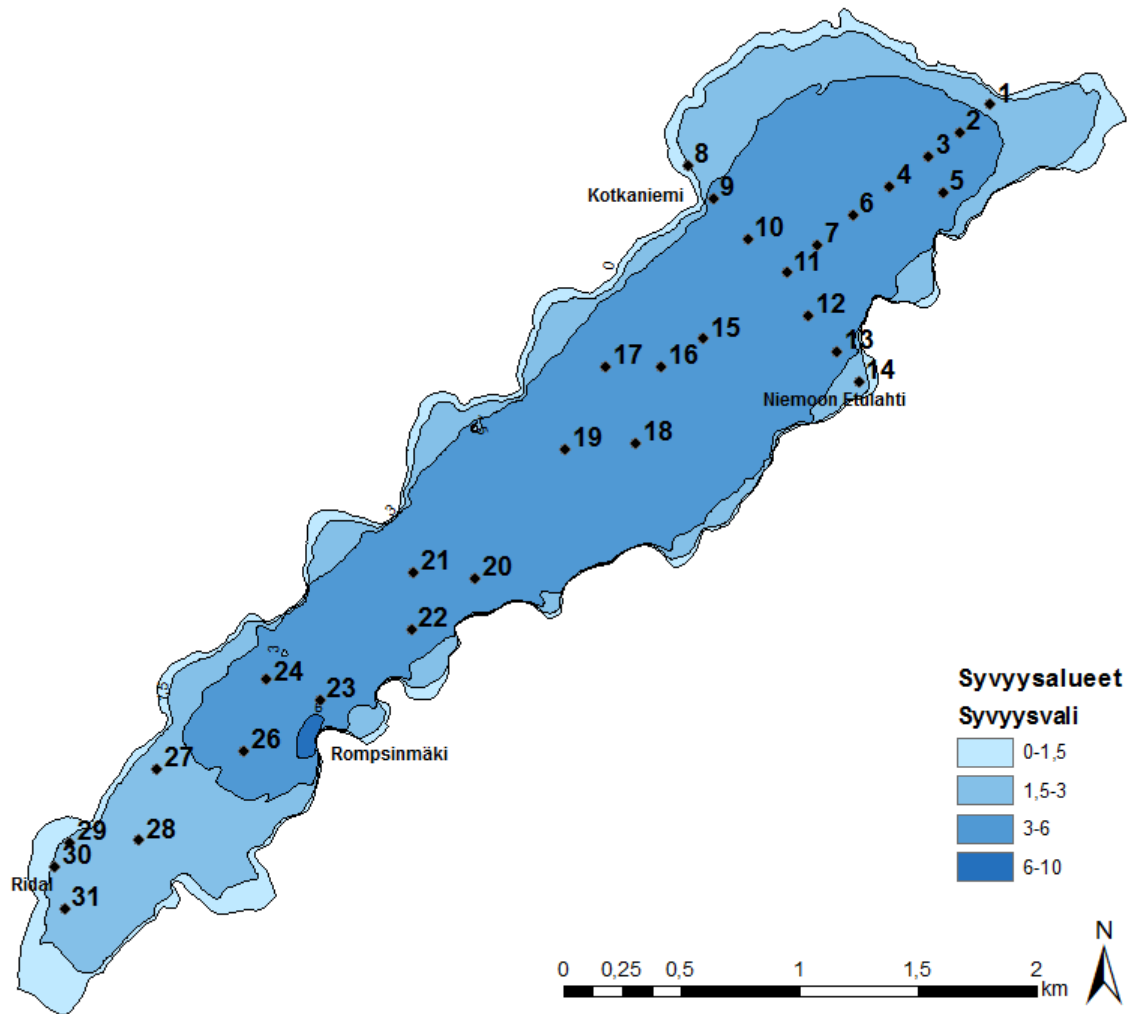
Syvyys 0–2 cm	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
Vesipitoisuus	85,5000	88,1000	7,73137	52,10	92,90
Hehkutushäviö	16,4786	17,1500	3,31689	4,50	23,50
Kokonaisfosfori	1,8861	1,8400	0,41187	0,57	2,87
NH ₄ Cl-P	0,0736	0,0800	0,02947	0,01	0,14
NaOH-P	0,5882	0,5550	0,27547	0,11	1,28
HCl-P	0,5271	0,5200	0,14424	0,31	0,93
Residuaali-P	0,6975	0,6555	0,33652	0,11	1,57
Syvyys 2–10 cm	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
Vesipitoisuus	78,5742	82,5000	9,71857	53,70	87,70
Hehkutushäviö	14,5906	16,7000	4,40005	5,42	22,80
Kokonaisfosfori	1,4304	1,6100	0,45025	0,58	1,96
NH ₄ Cl-P	0,0122	0,0115	0,00692	0,0	0,02
NaOH-P	0,5210	0,5250	0,21452	0,10	0,89
HCl-P	0,3876	0,3720	0,06489	0,27	0,56
Residuaali-P	0,5974	0,6255	0,25398	0,06	1,10
Syvyys 22–32 cm	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
Vesipitoisuus	75,9462	76,9500	5,55282	59,40	82,50
Hehkutushäviö	12,7231	13,6000	2,77378	6,10	16,10
Kokonaisfosfori	0,8412	0,8500	0,12443	0,55	1,20

NH ₄ Cl-P	0,0024	0,0020	0,0013	0,00	0,01
NaOH-P	0,1854	0,1655	0,08556	0,04	0,45
HCl-P	0,3233	0,3085	0,05806	0,23	0,45
Residuaali-P	0,3294	0,3465	0,10371	0,08	0,49

3. AINEISTO JA TUTKIMUSMENETELMÄT

3.1 Näytteenotto

Näytteenotot suoritettiin 12.2., 28.2. ja 28.3.2013. Näytteet otettiin samoilta pisteiltä kuin vuosien 1991 ja 1999 tutkimuksissa (kuva 3). Näytenumerointi noudattaa vuoden 1991 tutkimuksessa olevaa näytepistenumeroointia. Näytepisteiden löytämiseksi vuoden 1991 tutkimuksessa olleet KKJ-järjestelmän koordinaatit muunnettiin Maanmittauslaitoksen nykyisin käyttämään EUREF-FIN-järjestelmään. Näytepiste 25. jätettiin pois tästä tutkimuksesta, sillä se sijaitsee morfologialtaan melko tasapohjaisen järven kapeahkossa syvännelkohdassa, jonka sedimentaatioympäristö poikkeaa muista pisteistä suuresti. Näytepisteille suunnattiin käsikäyttöiseen GPS-laitteeseen etukäteen merkittyjen reittipisteiden avulla. GPS-laitteen koordinaattijärjestelmäksi oli asetettu WGS-89, joka vastaa melko tarkkaan EUREF-FIN-järjestelmää. Laitteen oma tarkkuus on noin 5-10 metriä. Osa näytteistä jouduttiin ottamaan heikon jäätilanteen vuoksi ennakoon asetettujen koordinaattien sijaan eri kohdasta. Näytepisteiden koordinaatit ovat liitteessä 1.



Kuva 3. Näytepisteiden sijaintikartta ja järven syvyysalueet. Syvyyskäyrät ja syvyysalueuokittelu (SYKE).

Näytteenotto tehtiin viipaloivalla Limnos-noutimella (kuva 4). Jokaiselta näytepisteeltä otettiin näyte kolmelta eri syvyystasolta. Kaikilta 30 pisteeltä otettiin 0–3 senttimetrin pintanäyte. Tämän lisäksi otettiin 3 senttimetrin näyte sulfidiraitaisesta kerroksesta sekä noin 3 senttimetrin näyte sulfidiraitaisen kerroksen alapuolelta edustamaan taustapitoisuutta. Keskimäinen ja alimmainen näytesyvyys valittiin sedimentissä havaitun värimuutoksen perusteella. Jokaiselta näytepisteeltä piirrettiin lisäksi silmämääräisten kenttähavaintojen perusteella profiili ja mitattiin vedensyvyys. Näytteet pakattiin Minigrip-pusseihin ja niistä puristettiin ilma mahdollisimman hyvin pois. Tämän jälkeen näytteet pakastettiin Helsingin yliopiston Geotieteiden ja maantieteen laitoksen kellaritiloissa.



Kuva 4. Näytteenottoa Limnos-noutimella. Kuva © Veli-Pekka Salonen.

Kaikista näytteistä määritettiin vesipitoisuus, hehkutushäviö ja kokonaisfosfori. Lisäksi pinnan 0–3 senttimetrin näytesyvyyden 30 näytteestä määritettiin fosforin jakautuminen neljään eri fraktioon.

3.2 Vesipitoisuus- ja hehkutushäviöanalyysi

Vesipitoisuuden selvittämiseksi pakastetut, punnitut tuoreinäytteet kuivattiin Helo Lyolab 3000 vakuumikylmäkuivaimella noin -50 °C:ssa ja punnittiin. Pakastekuivatus säilyttää näytteen muuttumattomana eikä se haihduta näytteestä mitattavia aineita (Virkanen et al. 2014). Näytteen säilytys ja käsittely helpottuu, sillä vakuumikylmäkuivattua näytettä voidaan säilyttää huoneen lämmössä ja jauhomaisena se homogenisoituu hyvin. Näytteestä on myös osittaisuuttojen näytteitä punnittaessa helppo poistaa pienet kivet sekä kasvin ja eliöstön jäänteet, jotka tuoreinäytteestä saattaisivat joutua analyysiin mukaan.

Orgaanisen aineksen osuuden selvittämiseksi 2 grammaa vakuumikyhmäkuivattua näytettä hehkutettiin 2 tuntia 550 °C:ssa, jonka jälkeen upokkaat siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään ja punnittiin. Ennen näytteiden hehkutusta upokkaat oli punnittu vakiopainoon hehkuttamalla niitä tunnin ajan 550 °C:ssa ja jäähdytetty eksikaattorissa. Hehkutushäviöanalyysi perustuu standardiin SFS 3008.

3.3 Sedimentin fosforianalyysi

Sedimenttinäytteistä analysoitiin kokonaisfosfori ja sekä fosforin jakautuminen neljään eri fraktioon. Kokonaisfosfori määritettiin hehkutetuista näytteistä. Näytteiden märkäpoltto suoritettiin mikroaaltouunissa teflon putkissa, joihin oli punnittu 250 mg näytettä ja 10 ml väkevää suolahappoa. Tämän jälkeen näytteet kaadettiin muovipulloihin ja laimennettiin automaattilaimentimella 20 kertaisiksi. Laimennetut näytteet ajettiin ICP-massaspektrometrillä ja tuloksista laskettiin laimennukset sekä punnittu näyte huomioon ottaen pitoisuudet milligrammaa grammassa kuivaa näytettä kohden.

3.4 Fosforin osittaisuutot

Osittaisuutto tehtiin Hieltjesin ja Liljkleman (1980) menetelmällä. Menetelmässä näytteestä erotetaan fosforin kolme fraktiota yksi kerrallaan uuttamalla sitä vaihtuvilla liuoksilla. Alkuperäisestä menetelmästä poiketen osittaisuutto tehtiin pakastekuivatuista näytteistä. Uuttoliuokset olivat 50 ml ammoniumkloridi (1 M NH_4Cl , pH 7), 50 ml natriumhydroksidi (0,1 M NaOH) sekä 50 ml vetykloridi (0,5 M HCl). Näytteet (50 mg, punnitustarkkuus 0,1 μg) ja uuttoliuos kaadettiin 60 ml korkillisiin muovikoeputkiin ja niitä sekoitettiin 2 tuntia NH_4Cl -uutossa, 17 tuntia NaOH -uutossa ja 24 tuntia HCl -uutossa. Ammoniumkloridiuutto tehtiin peräkkäin kahteen kertaan, jonka jälkeen liuokset yhdistettiin. Jokaisen sekoitusvaiheen jälkeen koeputkissa oleva näytesakka pakattiin kevyesti sentrifugoinnilla (2000 rpm/3 min) koeputken pohjalle. Sentrifugoinnin jälkeen uuttoliuokset imusuodatettiin 0,45 μm kalvosuodattimen läpi ja otettiin talteen. Suodattimena käytettiin kalvosuodatinta, sillä se ei itsessään sisällä fosforia eikä näin muodosta kontaminaation lähdettä. Uuttoliuokset kaadettiin imusuodattimille varovasti

siten, että mahdollisimman vähäinen määrä sakasta päätyi suodattimiin. Suodatuksen jälkeen suodattimiin jäänyt sakka kaavittiin takaisin koeputkiin. Imusuodatusvaiheen hitaudesta johtuen HCl-uuttoliuosta ei suodatettu vaan koeputket ainoastaan sentrifugoitiin (4000 rpm/5 minuuttia).

Ammoniumkloridi-liuoksella näytteestä saadaan uutettua labiili eli heikosti partikkeleihin sitoutunut sekä huokosveden fosfori. Ammoniumkloridi poistaa näytteestä myös karbonaatteja ja löyhästi sitoutunutta kalsiumia. NaOH-liuoksella näytteestä uutetaan metallioksidiin (rauta-, mangaani- ja alumiini-ioneihin) ja savipartikkeleihin sitoutunut fosfori. Yhdessä nämä kaksi fraktiota edustavat sedimentin helposti liukenevan fosforin osuutta. HCl-liuoksella näytteestä saadaan uutettua karbonaatteihin ja kalsiumiin, lähinnä apatiitteihin sitoutunut fosfori. HCl-fraktio edustaa kokonaisfosforin suhteellisen pysyvää osuutta. Vähentämällä kokonaisfosforista edellä mainittujen kolmen fraktion summa saadaan residuaalifraktio. Tämä fraktio edustaa fosforin vaikealiukoista, orgaanisiin hiukkasiin sitoutunutta osuutta. Lisäksi se sisältää myös sellaisia epäorgaanisia fosforiryhmiä, jotka joko eivät ole reagoineet uuttoliuoksiin tai ole osoitettavissa molybdeenimenetelmän avulla (Søndergaard et al. 1996, Ostrofsky, 2012).

Uuttoliuosten fosforin osoitus perustuu standardiin SFS-EN 1189. Ammoniumkloridiliuokseen uutettu fosfori mitattiin 1,25 kertaiseksi laimennetusta liuoksesta. Natriumhydroksidi- ja vetykloridiliuoksissa käytettiin 5 kertaista laimennosta. Askorbiinihapon (1 ml) ja happaman molybdeeniliuoksen (2 ml) lisäyksen jälkeen liuosten annettiin seistä 10 minuuttia, jonka jälkeen pitoisuus mitattiin Hack DR 5000 spektrofotometrillä 30 minuutin kuluessa. Spektrofotometriin oli asennettu 5 cm läpivirtauskyvetti ja mittauksessa käytettiin standardin mukaista 880 nm aallonpituutta. Laitteeseen oli valmiiksi ajettu ortofosfaatin vesiliuoksesta tehdyt standardiliuokset, joiden standardisuoraan laite vertaa näytteistä mitattuja absorbansseja automaattisesti. Tuloksista laskettiin laimennukset huomioon ottaen pitoisuudet milligrammaa grammassa kuivaa näytettä kohden.

3.5 Aineiston tilastollinen käsittely

Analyysitulosten välisiä riippuvuussuhteita tarkasteltiin kaksisuuntaisen Spearmanin järjestyskorrelaation ja lineaariregression avulla. Enäjärven sedimentaation muutostulkinnan mahdollistamiseksi samat tilastolliset analyysit ajettiin myös aikaisempien sedimenttitutkimusten tuloksille. Tilastollisiin analyysihin käytettiin SPSS-ohjelmaa. Korrelaatiokertoimet jaettiin voimakkuuden perusteella viiteen luokkaan (taulukko 4).

Taulukko 4. Käytetyt luokat Spearmanin järjestyskorrelaation tuloksille.

Korrelaatiokerroin ρ	Korrelaation voimakkuus
< 0,15	Erittäin heikko
0,15–0,25	Heikko
0,25–0,40	Kohtalainen
0,40–0,75	Vahva
>0,75	Erittäin vahva

3.6 Virhelähteet ja laadunvalvonta

Ensimmäinen virhelähde liittyy näytteiden vesipitoisuuden määrittämiseen pakastekuivatuksella, sillä se poistaa näytteistä veden ainoastaan 95–98 % prosenttisesti (Virkanen et al. 2014). Näin ollen näytteiden todelliset vesipitoisuudet voivat olla hieman mitattua korkeammat. Pakastaminen ja pakastekuivaus ovat saattaneet vaikuttaa myös jonkin verran fosforin liukoisuuteen (Zhang et al. 2014, Worsfold et al. 2005) siirtämällä metallioksidisidonnaista fosforia labiiliin fraktioon. Ideaalisinta olisi säilyttää näyte +4 °C:ssa ja analysoida mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Pakastekuivaus on kuitenkin hyvä esikäsittelymenetelmä näytteen säilymisen sekä helpon käsittelyn kannalta ja se soveltuu hyvin näytteille, joissa orgaanisen aineksen osuus on vähäinen. (Zhang et al. 2014) Kontaminaation välttämiseksi kaikissa työvaiheissa näytteenotosta lähtien näytteitä käsiteltiin kumihanskoin. Osittaisuuttoanalyysissä käytetyt astiat oli konepesty ionivaihdetulla vedellä ja 50 % sitruunahapolla. ICP-MS analyysissä käytetyt astiat ja välineet oli tämän lisäksi happopesty 5 % rikkihapon ja 5 % typpihapon seoksella sekä huuhdeltu ionivaihdetulla vedellä. Kemiaalisissa analyysissä käytettiin ainoastaan Milli Q-laitteistolla suodatettua, puhtausluokan 1 vettä. Pitoisuuksien annostelut tehtiin elektronisilla pipeteilla. Elektronisten pipettien käyttö parantaa tulosten toistotarkkuutta

ja samalla poissulkee pipetin käyttäjästä aiheutuvat mittavirheet. Analyysin laatua valvottiin hehkutushäviömäärittäyksessä rinnakkaisnäyttein, kokonaisfosforin ja fosforin fraktioiden määrityksissä rinnakkais-, nolla- ja vertailunäyttein. Kokonaisfosforianalyysissä rinnakkaisnäytteet tehtiin joka kymmenennestä näytteestä. Vertailunäytteinä käytettiin kaupallisia LKSD4- järvisedimentti- sekä HR1-sedimenttivertailunäytteitä. Joissakin pintatason näytteissä fosforin pitoisuus ylitti hieman ICP-massaspektrometriin ajetun standardikäyrän ylärajan. Laitteen standardikäyrä pysyy lineaarisena myös maksimistandardipitoisuuden yläpuolella ja näin ollen myös standardin maksimitason ylittäneiden pitoisuuksien voidaan olettaa olevan totuudenmukaisia. Nollanäytteiden perusteella kokonaisfosforin määrityksessä ei ole tapahtunut kontaminaatiota. Fosforin fraktioutoissa rinnakkaisnäytteet tehtiin joka viidennestä näytteestä. Fosforin fraktioutoissa vertailunäytteenä käytettiin LKSD4-järvisedimenttivertailunäytettä, josta tehtiin myös rinnakkaisnäyte. Fosforin fraktioanalyysissä sekä NaOH-, että HCl- nollanäytteet osoittivat hyvin pientä nollasta poikkeavaa pitoisuutta. Tämä ei välttämättä osoita kontaminaatiota vaan poikkeavuus johtuu luultavasti vesiliuoksen ja uuttoliuosten tiheyseroista joita spektrofotometri ei osaa erotella. Poikkeamat on huomioitu mittaustuloksissa. NH_4Cl -uuttovaiheessa kahden rinnakkaisnäytteen vaihtelukerroin ylitti hieman vaihtelukertoimen suositusrajan. Tämän uuttovaiheen pitoisuudet ovat niin pieniä, että pienikin heitto mittaustuloksessa voi vaikuttaa suurestikin vertailukertoimeen. Myös NaOH-uuttovaiheen yhden rinnakkaisnäytteen vaihtelukerroin ylitti vertailukertoimen raja-arvon. Tällainen on tyypillistä maanäyteanalyysissä varsinkin kun näytettä ei saa homogenoida jauhamalla. Vertailunäytteiden perusteella fosforin fraktioanalyysin tuloksia voidaan pitää luotettavina.

4. TULOKSET

4.1 Sedimentin laatu

Vihdin Enäjärven sedimentin pintaosa voidaan litologian perusteella jakaa kolmeen kerrokseen. Ylimpänä oleva pintakerros oli kauttaaltaan vihertävänruskeaa (Munsell

5Y3/2) hienodetritusliejua. Silmämääräisesti arvioituna pintakerros oli hapekkaissa oloissa kerrostunutta sedimenttiä (kuva 5) ja joillakin pisteillä sedimentin pinnassa oli nähtävissä myös hapettuneen raudan ruskeaksi värjäämiä juovia. Vaikka sedimentin pinta oli pääsääntöisesti pintaosastaan hapettunutta, esiintyi sedimentissä järven keskiosissa myös joitakin hapettomuuden merkkejä. Näistä selvimmät olivat pisteillä 3, 4, 6 sedimentin pinnassa esiintynyt tumma, ohut laikukkuus (kuva 6). Lisäksi pisteillä 16. ja 17. sedimentin pinnassa oli tummaa sakkaa. Pisteellä 7. ja 19. sedimentin seassa oli tummaa hahtuvaa. Muutamalla pisteellä (pisteet 16, 17, 21) heti näytteen oton yhteydessä sedimentin pintaosassa esiintyi vähäinen määrä kaasukuplia. Niemoon Etulahden läheisillä pisteillä (pisteet 13. ja 14.) sedimentti oli hieman muita pisteitä tummempaa. Metaanin hajua ilmeni ainoastaan pisteellä 20. Pisteillä 22, 23 ja 31 myös sedimentin pintaosassa esiintyi jonkin verran sulfidiraitoja.



Kuva 5. Hyvälaatuinen pintasedimentti. Kuva © Veli-Pekka Salonen.



Kuva 6. Pintasedimentti jossa tummia sulfidilaikkuja sekä kaasunmuodostuksesta kertova kraatteri. Kuvassa on nähtävissä myös raudan punaruskeaksi värjäämää pintaa. Kuva © Veli-Pekka Salonen.

Noin 7–8 cm:n syvyydellä sedimentti vaihtui kaikilla pisteillä tummemmaksi (Munsell 5Y3/1) sulfidiraitaiseksi liejuksi. Sulfidiraitaisuus oli voimakkaampaa järven lounaisosassa ja väheni koillispään suuntaan lukuun ottamatta Ojakkalan rannanläheistä pistettä 2. jolla sedimentti tällä syvyystasolla oli kauttaaltaan sulfidiraitojen peitossa. Nummelan jätevesiputken lähellä olevilla pisteillä (pisteet 28., 29., 30. ja 31.) sulfidiraitaisuus oli hyvin runsasta. Tällä alueella esiintyi myös eniten kaasurakkuloita. Jokaisella näytepisteellä noin 18–21 cm:n syvyydellä sulfidiraitainen kerros vaihtui oliivinvihreäksi hienodetritusliejuksi (Munsell 5Y4/2). Paikoitellen myös tämän kerroksen alkuosassa esiintyi vähäinen määrä sulfidiraitoja, mutta syvemmälle mentäessä sedimentin väri vaaleni ja sedimentti muuttui homogeenisemmaksi.

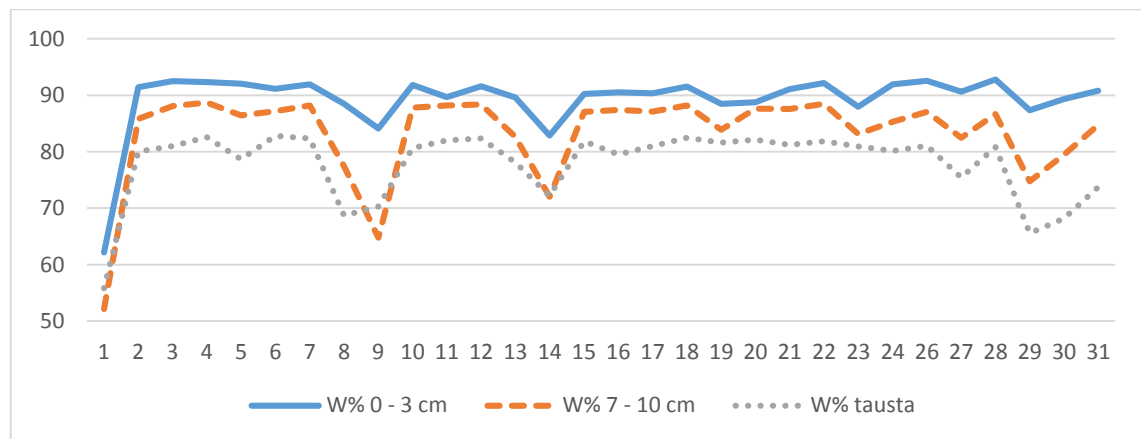
4.2 Vesipitoisuus ja hehkutushäviö

Sedimentin pintatasolla (syvyydellä 0–3 cm) vesipitoisuus on keskimäärin 89 % (Taulukko 5). Sulfidiraitaisessa kerroksessa (n. 7–10 cm) vesipitoisuus on keskimäärin

83 % ja alimmalla, taustatasolla (n. 18–21 cm) 78 %. Vesipitoisuuden määrässä ei juurikaan ole vaihtelua näytepisteiden kesken millään syvyydellä (kuva 7). Ainoastaan rannanläheisillä pisteillä (1., 9., 14.), joissa sedimentti on koostumukseltaan karkeampaa, vesipitoisuus on selvästi muita saman näytesyvyyden pisteitä pienempi. Vesipitoisuus laskee syvyyden mukaan. Tästä kuitenkin poikkeuksena ovat pisteet 1. ja 9., joissa vesipitoisuus on sulfiditasolla hieman taustatasoa alhaisempi.

Taulukko 5. Pintatason näytteiden vesipitoisuuden tunnuslukuja.

Syvyys	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
0 – 3 cm	89,2640	90,7300	5,62715	62,17	92,79
7 – 10 cm	83,2873	86,8350	8,09763	52,17	88,69
18 – 21 cm	77,8347	80,8900	6,42509	55,82	82,78



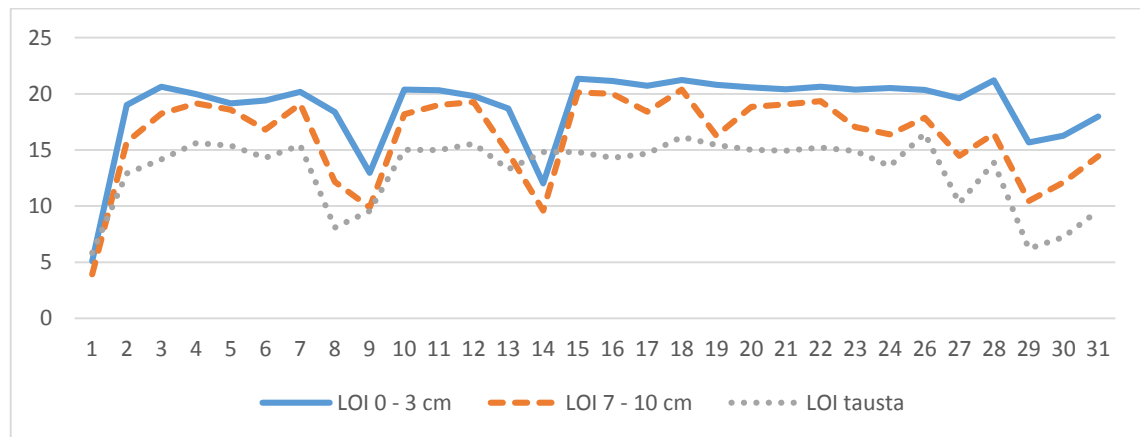
Kuva 7. Näytepistekohtaiset vesipitoisuusarvot kolmelta eri näytesyvyydeltä.

Vesipitoisuuden tavoin myös hehkutushäviö on pääsääntöisesti korkeampi sedimentin pintatasossa, jossa se on keskimäärin 18,8 % (Taulukko 6). Syvyydellä 7–10 cm hehkutushäviön keskiarvo on 16,2 % ja taustatasolla 13,3 %. Poikkeuksena pisteillä 14. ja 1. hehkutushäviö on taustatasolla korkeampaa kuin pinnassa (Kuva 8). Muilla kuin rannan läheisillä pisteillä hehkutushäviö on sedimentin pintaosassa tasaisen korkea. Korkein piikki on pisteellä 28. Syvyydellä 7–10 cm ja taustatasolla on myös nähtävissä vastaava piikki pisteellä 28 sekä myös pisteellä 26. Taustatasolla lounaispäädyn arvot

ovat huomattavan alhaiset muihin pisteisiin nähden. Piste 1. hehkutushäviö on selvästi muita pisteitä pienempi.

Taulukko 6. Näytteiden hehkutushäviön tunnuslukuja.

Syvyys	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
0–3 cm	18,8263	20,2500	3,45788	5,10	21,36
7–10 cm	16,1977	17,4500	3,88470	3,94	20,37
18–21 cm	13,2473	14,7350	3,08695	5,82	16,46



Kuva 8. Näytepistekohtaiset hehkutushäviöarvot kolmelta eri näytesyvyydeltä.

4.3 Kokonaisfosfori

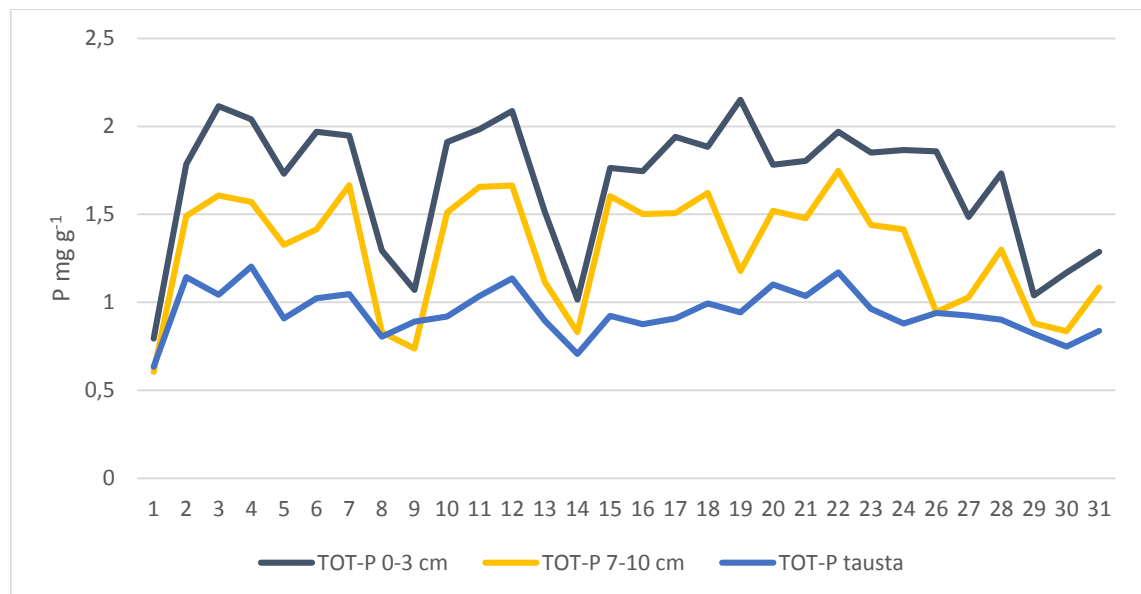
Kuvassa 9 on esitetty kokonaisfosforin pitoisuudet. Sedimentin pintatasolla (0–3 cm) kokonaisfosforin kaikkien näytepisteiden keskiarvo on $1,69 \text{ mg g}^{-1}$ (Taulukko 7). Näytesyvyydellä 7–10 cm keskiarvo on $1,30 \text{ mg g}^{-1}$ ja taustatasolla $0,95 \text{ mg g}^{-1}$. Pintatasolla pitoisuudet ovat järven koillisosassa jonkin verran lounaisosaa korkeammat. Pääsääntöisesti pistekohtainen vaihtelu on kuitenkin melko pientä ja ainoastaan rannan läheisillä pisteillä pitoisuudet ovat selvästi muita pisteitä alhaisemmat. Näytesyvyydellä 7–10 cm pitoisuuksien pistekohtainen vaihtelu on pintatasoa suurempaa, mutta myös tällä syvyydellä on nähtävissä matalikoilla sijaitsevien pisteiden selvästi muita pisteitä alhaisemmat pitoisuudet. Järven keski- ja koillisosissa arvot ovat lounaispäättä korkeammat. Pintatasolla pitoisuudeltaan korkein piste 19. on sulfiditasolla

pitoisuudeltaan melko matala muiden saman tason pisteiden pitoisuuksiin verrattaessa. Piste 28 erottuu hehkutushäviön tavoin viereisiä pisteitä korkeampana piikkinä.

Taustatasolla kokonaisfosforin pitoisuuksien pistekohtainen vaihtelu ei ole niin suurta kuin ylemmillä tasoilla. Järven koillispuoleen arvot ovat jälleen lounaispuoleen arvoja korkeammat. Selvästi muita pisteitä alemmat pitoisuudet ovat lähinnä rantavyöhykkeiden pisteillä.

Taulukko 7. Näytteiden kokonaisfosforin pitoisuuksien (mg g^{-1}) tunnuslukuja.

Syvyys	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
0–3 cm	1,6860	1,7950	0,37118	0,79	2,15
7–10 cm	1,3037	1,4250	0,33143	0,60	1,75
18–21 cm	0,9453	0,9250	0,13408	0,63	1,20

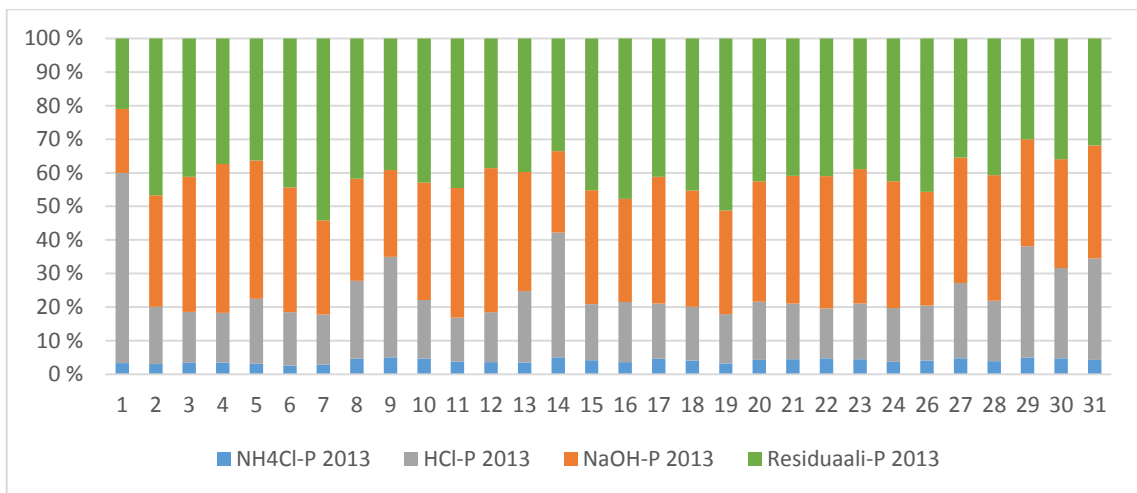


Kuva 9. Näytepistekohtaiset kokonaisfosforipitoisuudet kolmelta eri näytesyvyydeltä.

4.4 Fosforin fraktiot

Kuvassa 10 on esitetty pintasedimentin fosforin fraktioiden suhteelliset osuudet ja taulukossa 8 fraktioiden tilastolliset tunnusluvut. Kuvista voidaan havaita NaOH- ja residuaali-P fraktioiden muodostavan selvästi suurimmat fraktiot. Näiden fraktioiden

osuudet ovat pienimmillään rantavyöhykkeillä sekä niiden läheisyydessä olevilla pisteillä. NaOH-P fraktion suurimmat piikit ovat järven koillisosan syvissä pisteissä. Kuvasta 7 voidaan havaita, että eri näytepisteiden kesken fraktion pitoisuuksissa on huomattavan suurta vaihtelua. Löyhästi maapartikkeleihin sitoutunutta ja huokosveden fosforia edustavan $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ fraktion osuus kokonaisfosforista on kaikilla pistellä vain muutaman prosentin luokkaa. Samoin lähinnä valuma-alueelta peräisin olevaa fosforia kuvastavan HCl-P fraktion osuudet ovat melko alhaiset lähes joka pisteellä. Pistekohtaiset erot ovat hyvin pieniä. Fraktion suurimmat osuudet ovat rantavyöhykkeiden lähetyillä. Tämä käy ilmi varsinkin tarkasteltaessa pistettä 1, jossa HCl-P fraktion osuus on huomattavan suuri.



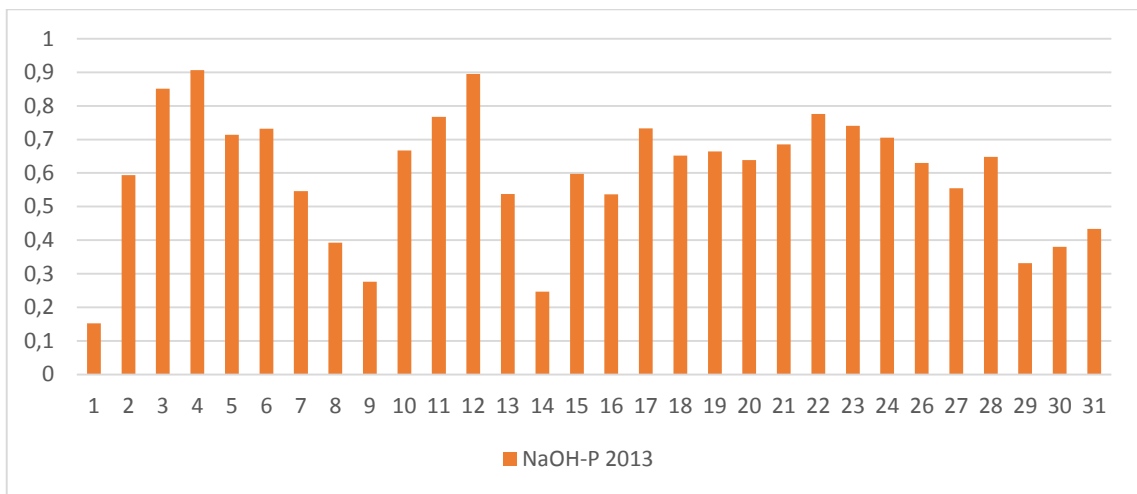
Kuva 10. Pintasedimentin fosforin fraktioiden näytepistekohtaiset suhteelliset osuudet kokonaisfosforin pitoisuuksista.

Taulukko 8. Pintasedimentin fosforin fraktioiden pitoisuuksien (mg g^{-1}) tilastolliset tunnusluvut.

Fraktio 0–3 cm	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi
NaOH-P	0,5975	0,6500	0,19247	0,14	0,90
HCl-P	0,3158	0,3080	0,03473	0,25	0,45
Residuaali-P	0,7065	0,7885	0,21876	0,18	1,11
$\text{NH}_4\text{Cl-P}$	0,664	0,0690	0,01462	0,03	0,09

4.4.1 NaOH-P

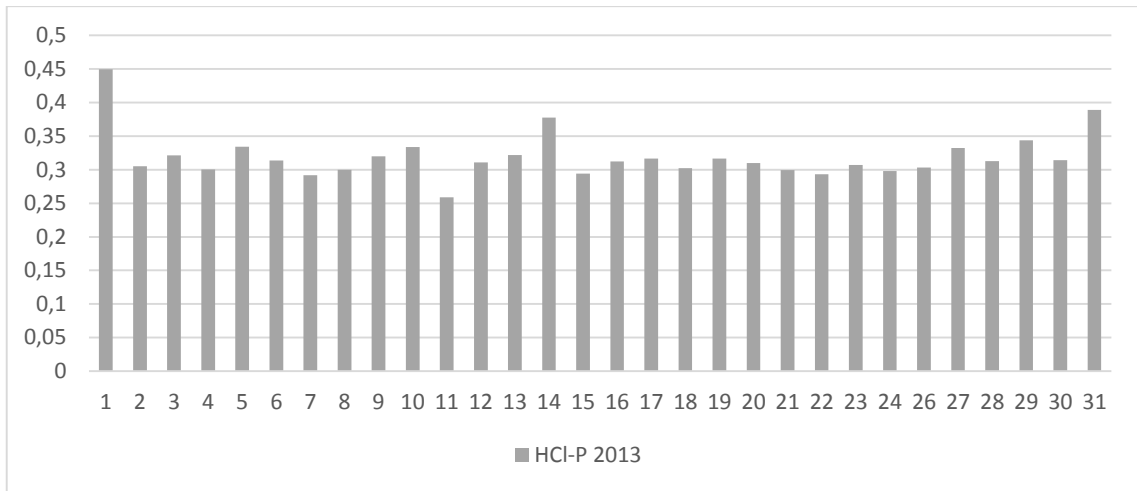
Neljästä fraktiosta NaOH-P:n pitoisuuksissa on pistekohtaisesti eniten vaihtelua (kuva 11). Arvot ovat lähes poikkeuksetta korkeita järven keskiselän läheisyydessä ja vastaavasti matalia keskiselältä etäännyttäessä. Tämä käy ilmi varsinkin koillisosassa rannan läheisillä pisteillä, joissa pitoisuudet ovat hyvin matalia. Yleisesti ottaen koillispäässä pitoisuudet ovat vain hieman lounaispään pisteitä korkeammat.



Kuva 11. NaOH-P:n näytepistekohtaiset pitoisuudet (mg g⁻¹).

4.4.2 HCl-P

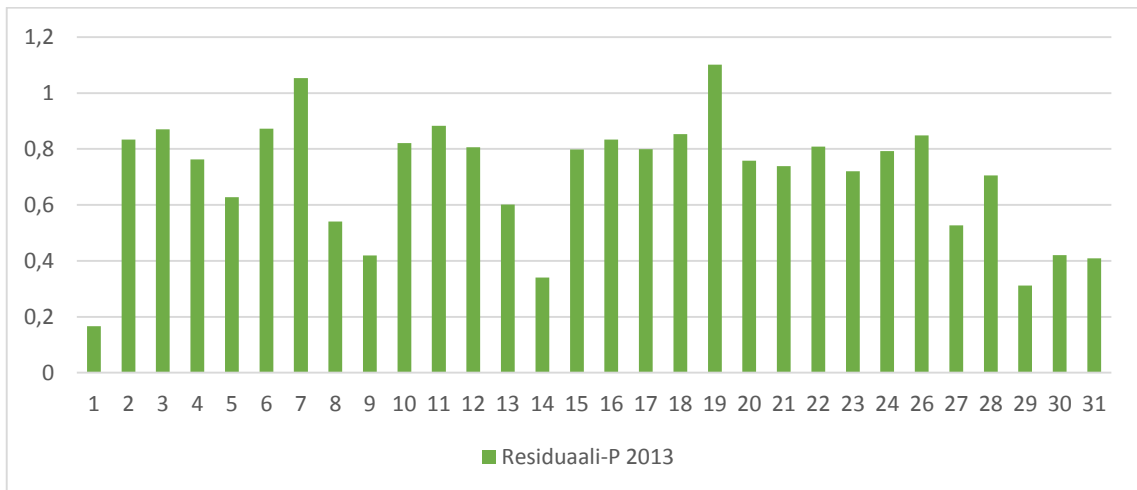
HCl-P:n pitoisuudet (kuva 12) ovat kaikilla pisteillä melko matalat. Rannan läheisillä pisteillä arvot ovat korkeimmillaan. Tästä poikkeuksena tosin ovat Kotkaniemen läheisyydessä olevat pisteet 8. ja 9., sekä Ridalin läheisyydessä piste 30. Pistekohtaiset pitoisuuserot ovat pistettä 1., 11., 14. ja 31. lukuun ottamatta hyvin pieniä.



Kuva 12. HCl-P:n näytepistekohtaiset pitoisuudet (mg g⁻¹).

4.4.3 Residuaali-P

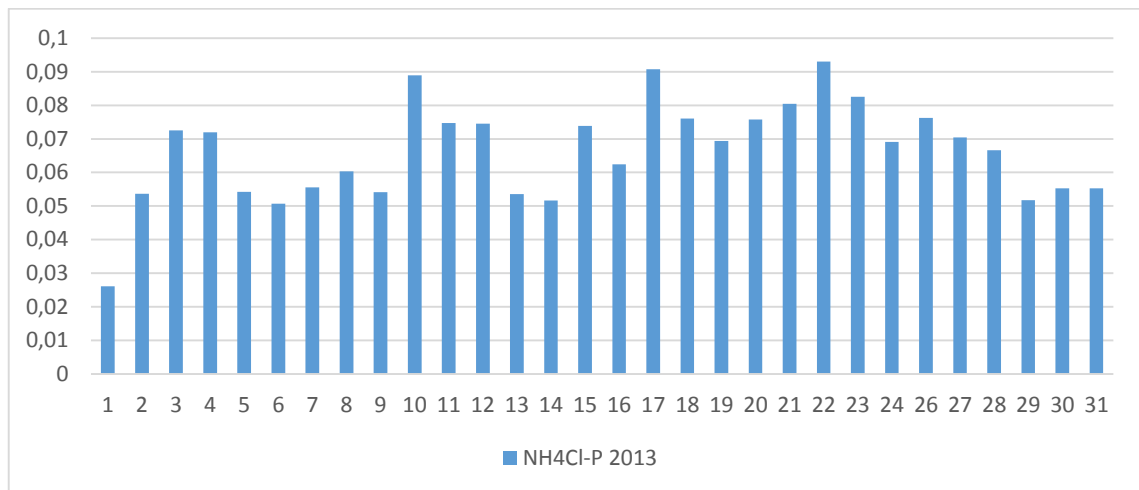
Residuaali-P fraktion (kuva 13) korkeimmat piikit ovat järven keskiselällä sijaitsevilla pisteillä. Tämä käy ilmi varsinkin pisteillä 7. ja 19. Tästä poikkeuksena pisteellä 4. pitoisuus on selvästi sen viereisiä pisteitä 3. ja 6. alhaisempi.



Kuva 13. Residuaali-P:n näytepistekohtaiset pitoisuudet (mg g⁻¹).

4.4.4 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$

Tarkasteltaessa yksittäisiä $\text{NH}_4\text{Cl-P}$:n pisteitä voidaan havaita suurimpien pitoisuuksien painottuvat järven lounaisosien syville pisteille (kuva 14). Huomionarvoista on varsinkin Kotkaniemen ja Hietaniemen välille sijoittuvien pisteiden 10., 11. ja 12. muihin pisteisiin nähden korkeat pitoisuudet. Piste 1. erottuu selvästi muita pisteitä alhaisempana pitoisuutena. Muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta arvot noudattelevat järven lounaispäässä NaOH-P :n pitoisuuksia siten, että NaOH-P :n kasvaessa myös $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ kasvaa ja vastaavasti vähenee siellä missä NaOH-P :tä ei ole paljon.



Kuva 14. $\text{NH}_4\text{Cl-P}$:n näytekohdekohtaiset pitoisuudet (mg g⁻¹).

5. TULOSTEN TARKASTELU

5.1 Sedimentin kunto ja sedimentin fosforinsitomiskyky

5.1.1 Sedimentin kenttähavainnot

Kenttähavaintojen perusteella Enäjärven sedimentti oli kauttaaltaan varsin tasalaatuista, hapekasta ympäristöä kuvastavaa vihertävänruskeaa hienodetritusliejua. Sedimentissä oli nähtävissä vuonna 1999 tehtyjen havaintojen mukainen kerrosrakenne, jossa pinnassa

olevan noin 8 cm paksun vaalean kerroksen alapuolella oli sulfidiraitainen, paikoitellen hyvin tumma kerros. Tässä kerroksessa esiintyi varsinkin järven lounaispäässä paljon sedimentin käymisestä kertovia kaasurakkuloita. Sen sijaan järven koillisosassa kerroksessa oli paljon surviaissääsken (*Chironomus plumosus*) toukkien rakoja. Surviaissääsken toukilla on myönteinen vaikutus sedimentin kuntoon, sillä niiden kaivamat tunnelit altistavat sedimentin pintakerroksen alapuolista sedimenttiä hapekkaalle alusvedelle edistäten tällä tavoin orgaanisen aineksen hajoamista (Hansen et al. 1998). Sellaisilla pisteillä, joilla surviaissääsken toukkien rakoja esiintyi, oli sedimentin sulfidikerros selvästi parempilaatuisempaa ja siinä olevia kaasurakkuloita oli vähemmän. Myöskään näillä pisteillä ei sedimentin pintaosassa ilmennyt kaasunmuodostusta.

5.1.2 Metallioksideihin sitoutunut fosfori (NaOH-P)

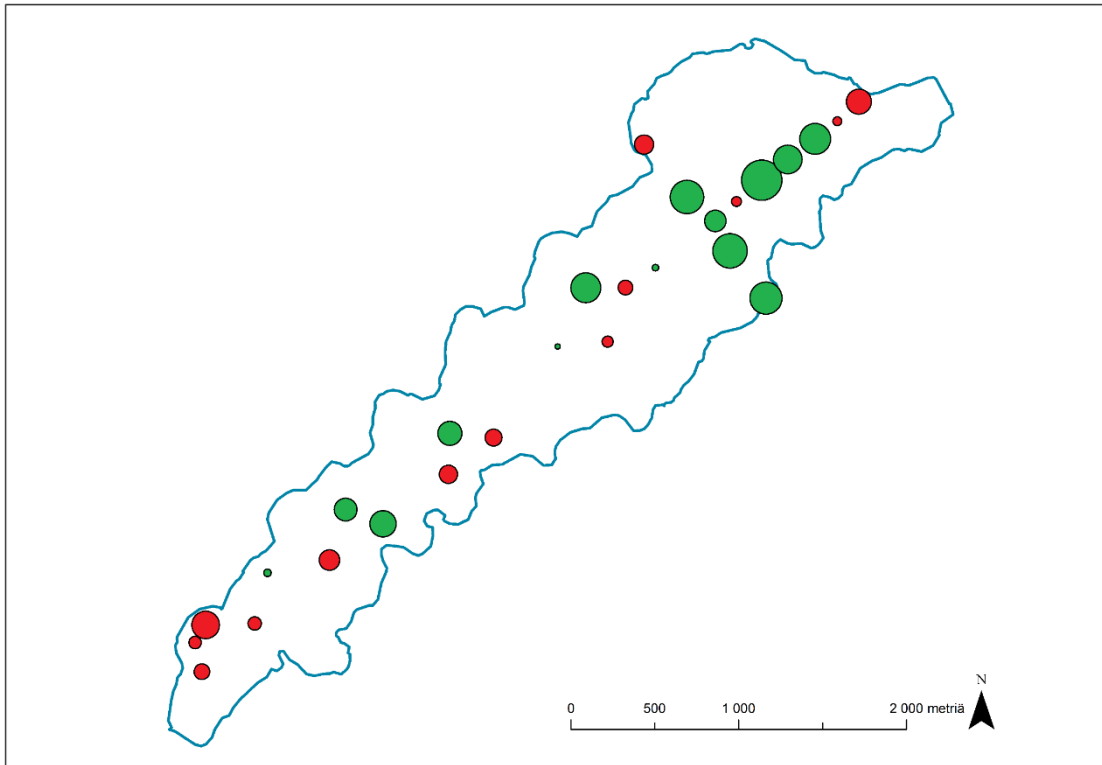
Hapekkaissa oloissa veteen lienneet rauta, alumiini ja mangaani saostuvat järven pohjalle metallioksideina. Nämä metallioksidit muodostavat järven pintaan eräänlaisen puskurin joka kykenee tehokkaasti sitomaan fosforia sedimentin pintaan ja siten hidastamaan fosforin liukenemisesta johtuvia järven ravinnetasapainon muutoksia. (Wang et al. 2003). Puskurikerros on kuitenkin hyvin ohut, sillä hapen tunkeutuvuus sedimenttiin on tavallisesti vain muutamia millimetrejä (Carlton & Wetzel 1988, Moore ja Reddy 1994, Melton et al. 2014). Hapen lisäksi myös typpi nitraattina pystyy ylläpitämään sedimentin redox-potentiaalia. Nitraatin tunkeutuvuus sedimenttiin on jonkin verran happea parempi. (Melton et al. 2014) Alumiini ei juurikaan reagoi redox-potentiaalin muutoksiin (Olila ja Reddy 1997), mutta rauta sen sijaan alkaa liueta redox-potentiaalin laskiessa +200 mV:iin, joka lienneen hapen pitoisuutena vastaa noin 0,1 milligrammaa litrassa (Håkansson ja Jansson 1983). Raudan redox-sensitiivisyyden vuoksi metallioksidisidonnaisen fosforin pitoisuudet ovat tyypillisesti paljon korkeammat sedimentin pintaosassa kuin syvemmillä sedimentissä (Søndergaard et al. 1996, Ostrofsky 2012). Riittävän korkean redox-potentiaalin lisäksi metallioksidien sitomiskyky on kriittinen myös sopivan pH-tason suhteen. Fosforin pysyvyyden kannalta ideaalisin veden pH on noin 7 (Huang et al. 2005, Wu et al. 2014).

Myös tuuli voi vaikuttaa huomattavan paljon järvien sisäiseen ravinnekuormitukseen sekoittamalla pintasedimenttiä takaisin vesimassaan. Sedimentin resuspension onkin todettu olevan yksi merkittävimmistä Enäjärven sisäiseen ravinnekuormitukseen vaikuttavista tekijöistä. Resuspensio voi vaikuttaa myös myönteisesti sedimentin ravinteidensitomiskykyyn, sillä se lisää fosforin kiinnittymispaikkoja sekä parantaa hapen tunkeutumista sedimentin pintakerroksen alapuolisiin kerroksiin (Li ja Huang 2013). Kasvukaudella levien päiväsaikainen yhteyttäminen nostaa pintaveden pH:ta tuottamalla veteen runsaasti vapaita OH^- -ioneja (Watts 2000). Tuulen sekoittaessa vesipatsasta myös pohjanläheisen vesikerroksen pH nousee, jolloin suspendoituneesta sedimentistä vapautuu metallioksideihin sitoutunutta fosforia. Tämä vastaavasti kiihdyttää perustuotantoa ja sitä kautta nostaa edelleen pH:ta sekä lisää fosforin liukenemista. Resuspension vaikutus fosforin liukenemiseen on voimakkaimmillaan kesällä, silloin kun veden pH on korkeimmillaan (Holmroos et al. 2009). Resuspensio vapauttaa sedimenttiin sitoutunutta fosforia pH:n ylittäessä arvon 7 ja yli 9 pH:n arvoilla fosforin liukeneminen lisääntyy huomattavan paljon (Koski-Vähälä ja Hartikainen 2001, Wu et al. 2014). Enäjärvellä pintaveden pH on alimmillaan talvisin, jolloin se on hieman alle seitsemän, kun taas kesällä se voi nousta lähelle kymmentä (Hertta-tietokanta) ja toisinaan olla vielä 4 metrin syvyydessäkin yli 9. Vertailtaessa metallioksideihin sitoutuneen fosforin pitoisuuksia vuosilta 1999 ja 2013 voidaan fosforin havaita vähentyneen järven matalasta lounaispäästä (kuva 15). Tämä mahdollisesti saattaisi viitata juuri järven kesäisen perustuotannon kasvun nostaman pH:n sekä tuuliperäisen sedimentin resuspension yhteisvaikutukseen, jonka myötä sedimentistä on vapautunut liukoista fosforia levien käyttöön. Järven koillisosassa pitoisuudet ovat sen sijaan kasvaneet runsaasti lähes jokaisella pisteellä. Huomionarvoista on pitoisuuksien kasvu varsinkin järven syvänealueella. Tästä huolimatta fraktion keskimääräinen pitoisuusero tutkimusvuosien välillä on silti häviävän pieni ($+0,09 \text{ mg g}^{-1}$). Kokonaisfosforista NaOH-P fraktio kattaa kolmasosan. Taulukossa 9 on esitetty joidenkin suomalaisten järvien kokonaisfosfori- ja NaOH-P pitoisuuksia pintasedimenttien osalta (Forsell. et al. 2003, Hynynen et al. 2004, Uusiniitty-Kivimäki ja Vaarala 2003). Näistä Lukujärvellä, Särkijärvellä ja Taipaleenjärvellä pintasedimentti on redox-mittausten perusteella pelkistävää. Myös Liesjärven ja Katumajärven sedimentin pintaosien sulfidiraitaisuus viittaa ainakin toisinaan pelkistäviin sedimentaatio-oloihin. Taulukosta voidaan havaita Enäjärven metallioksidifraktion kattavan melko suuren osuuden kokonaisfosforista.

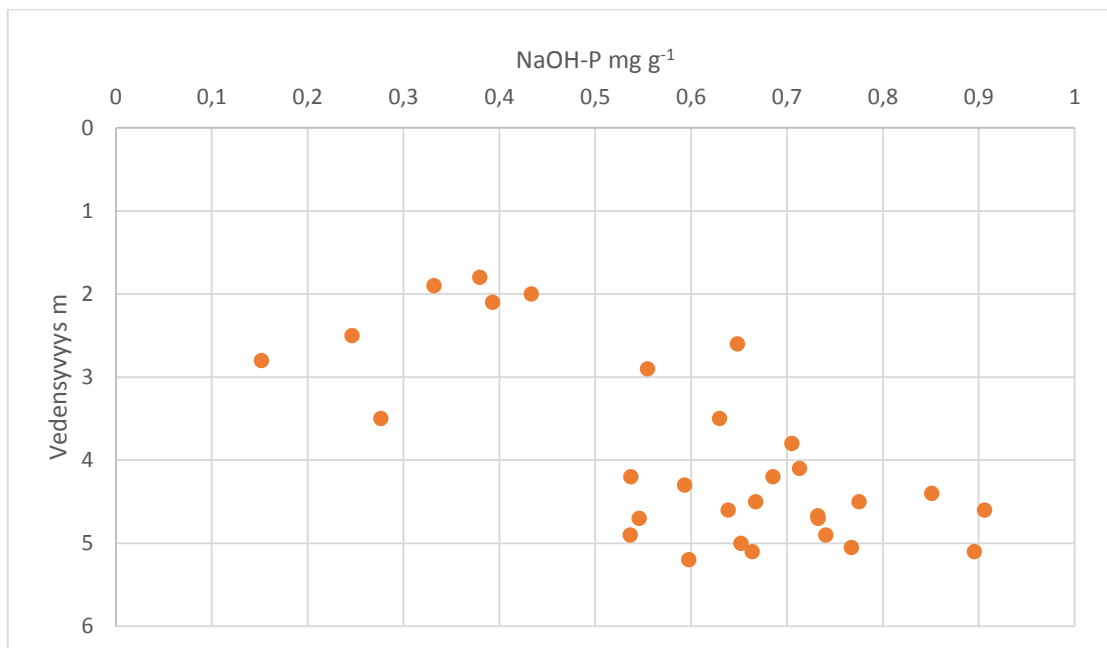
Taulukko 9. Enäjärven pintasedimentin NaOH-P fraktion pitoisuuksien vertailua muihin järviin. Tähdellä merkityt ovat silmämääräisesti kaaviokuvista tulkittuja noin arvoja. Näytteenottosyvyydet <5 cm.

Järvi (n=)	Kokonaisfosfori mg g ⁻¹	NaOH-P mg g ⁻¹	NaOH:n osuus %
Vihdin Enäjärvi (30)	1,7	0,60	35 %
Laitilan Lukujärvi (10)	1,9*	0,22*	12 %
Laitilan Särkijärvi (7)	2,0*	0,28*	14 %
Uusikaupunki, Taipaleenjärvi (6)	1,7*	0,35*	21 %
Tammela, Liesjärvi (2)	2,9	0,23	8 %
Riihimäki, Paalijärvi (4)	1,2*	0,36*	30 %
Janakkala, Joutjärvi (2)	1,2*	0,4*	33 %
Katumajärvi (2)	8,3	1,7	20 %

Huomionarvoista on myös se, että metallioksidifraktion pitoisuudet Enäjärvellä ovat pääsääntöisesti korkeammat syvemmissä osissa (kuva 16). Tämän perusteella järven pohjanläheiset redox-olot ovat toistaiseksi olleet riittävän korkeat ylläpitämään sedimentin metallioksidien fosforinsitomiskapasiteettia, sillä syvemmillä vesi on kerrostuneempaa ja siten myös happivarat vähäisemmät.

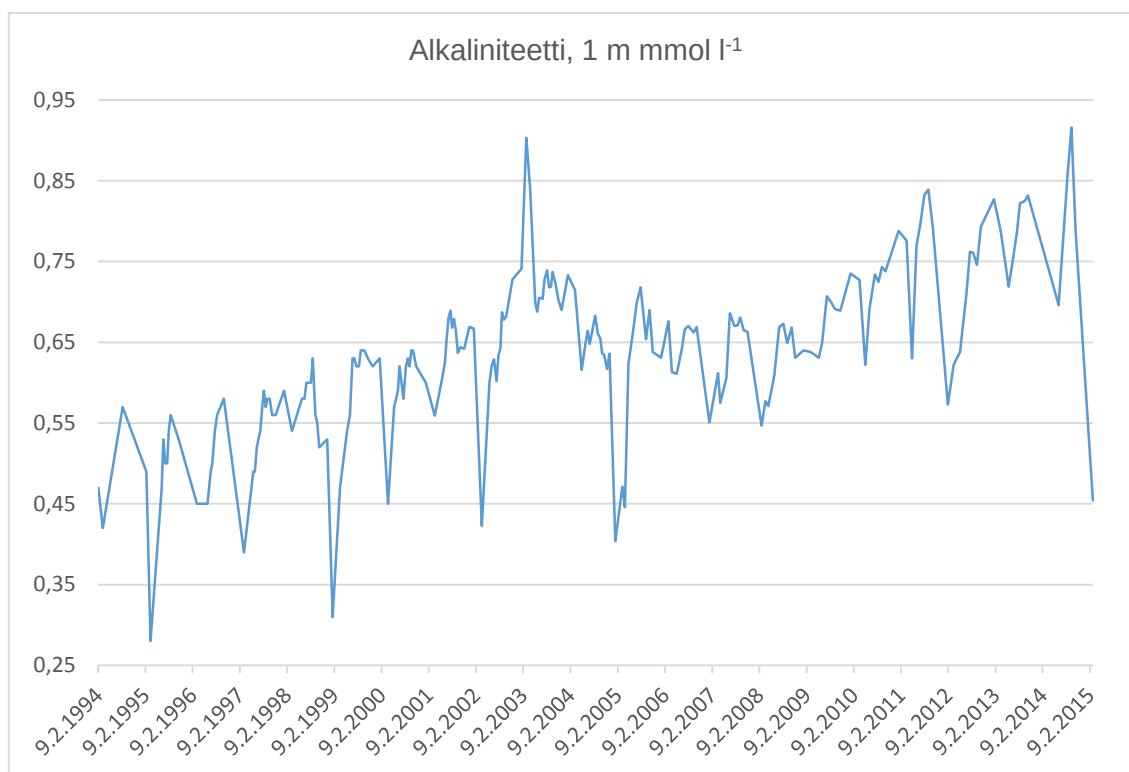


Kuva 15. Vuosien 1999 ja 2013 NaOH-P fraktion pitoisuuksien muutosprosenttiverailu. Pallojen koot kasvavat nollan suhteen sekä positiiviseen, että negatiiviseen suuntaan. Vihreät pallot merkitsevät pitoisuuden kasvua, punaiset pallot pitoisuuden laskua. Muutosprosentit on laskettu kaavalla $((X_1 - X)/X) \cdot 100$, jossa X_1 on vuoden 2013 pitoisuus ja X on vuoden 1999 pitoisuus. Muutosprosentit ovat liitteessä 1.



Kuva 16. Fosforin pintasedimentin (0–3 cm) metallioksidifraktion pitoisuusvaihtelu vedensyvyyden mukaan.

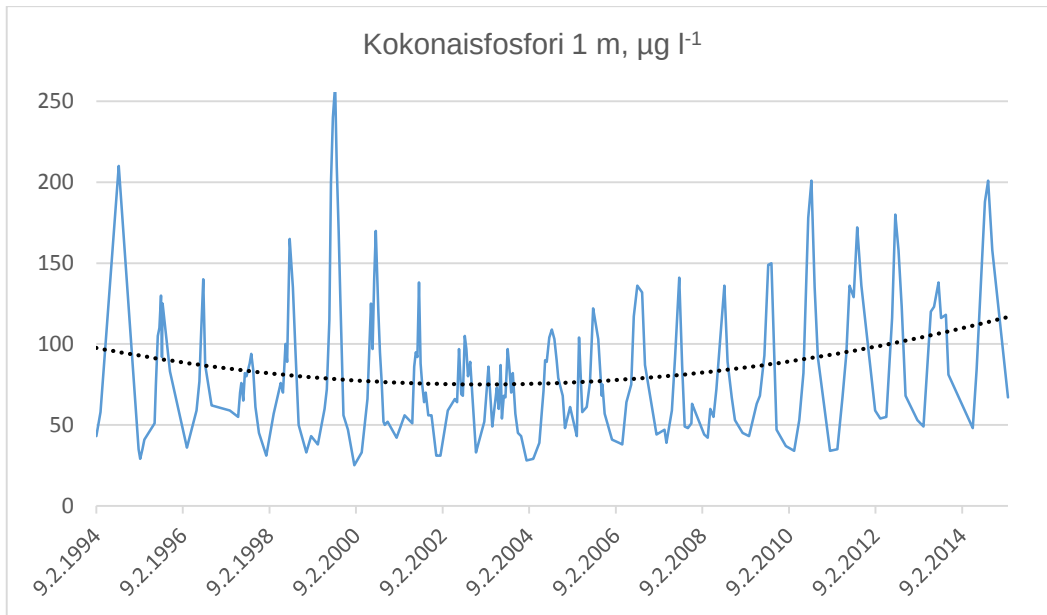
Järvellä tehtyjen mittausten perusteella alusveteen liuenneen hapen määrä on kuitenkin ollut hyvin vähäinen sekä talven loppuvaiheessa, että keskikesän aikana. Hapen vähyteen viittaavat myös sedimentin pinnassa laajoilla alueilla esiintyneet tummat laikut sekä tumma sakka. Tällaiset tummentumat ovat syntyneet rikkiä pelkistävän bakteeritoiminnan vaikutuksesta (Salonen et al. 2006). Prosessissa sedimentin pinnalle muodostuu tummaa rautasulfidia, jonka muodostus edellyttää hapettomia oloja ja alle - 100 mV redox-potentiaalia. Rautasulfidi on erittäin vaikealiukoista ja sen saostuminen vähentää vapaan raudan määrää ja siten myös sedimentin fosforinsitomiskapasiteettia. (Håkansson ja Jansson 1983) Sulfidilaikut ovat mahdollisesti syntyneet, kun järven pinta on jäänyt jo ennen kunnollista täyskiertoa ja pitkittyneen jäätilanteen aikana alusveden happi on ehtinyt kulua niiltä kohdin loppuun. Sulfidien muodostuminen ajoittuu talvi- tai kevätjaksoihin, sillä kesäisin ja syksyisin sedimentaationopeus on liian korkea sulfaatin määrään nähden (Sinke et al. 1992). Kyse voi olla joko yksittäisestä pitkän talvijakson mukanaan tuomasta ilmiöstä tai sitten merkki pohjasedimentin tilan jo pitempään jatkuneesta huonontumisesta. Sulfaatin pelkistyminen tuottaa veteen alkaliniteettia lisääviä karbonaatti-ioneja (Siver et al. 2003). Rompsinmäen tarkkailuaseman vedenlaatu seuranta-aineiston perusteella veden alkaliniteetti on kasvanut 1 metrin syvyydellä melko tasaisesti vuodesta 2005 lähtien (kuva 17). Tämä voisi olla merkki sulfaattien pelkistymisestä ja siten myös järven pohjanläheisestä anoksisuudesta. Toisaalta alkaliniteetti on ollut koholla myös vuosien 2002 – 2004 välillä. Rompsin syvänteiden pohjanläheisessä vesikerroksessa happi kuluu talvisin lähes kokonaan loppuun helmi-maaliskuun aikana (Hertta-tietokanta). Rompsin kapea-alainen syväne on kuitenkin muuta järveä selvästi syvämpi ja täten pohjanläheisen syvyyden liuenneen hapen pitoisuudet todennäköisesti matalammat kuin muualla järvessä. Vastaavasti myös Niemoon etulahden syvänteellä tehtyjen mittausten perusteella vuodesta 2006 lähtien on pohjanläheisessä kerroksessa esiintynyt toisinaan hapettomia jaksoja (Antti Uusitalon happiseuranta, suullinen tiedonanto).



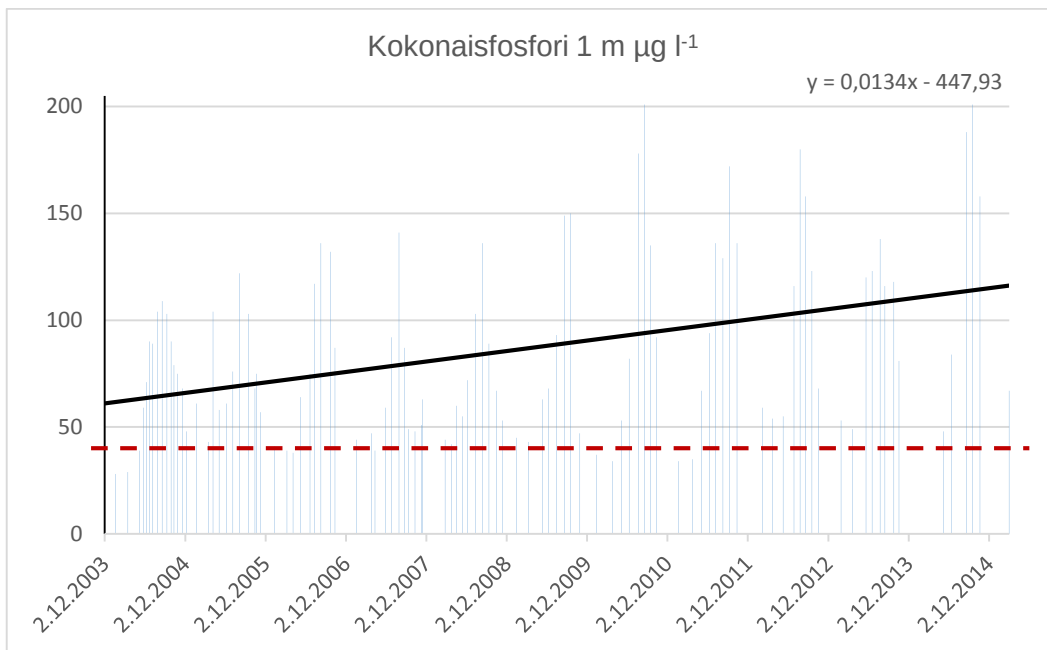
Kuva 17. Rompsinmäen tarkkailuaseman alkaliniteetin pitoisuuksia aikavälillä 9.2.1994–2.3.2015. Näytteenottosyvyys 1 metri. Hertta-tietokanta.

Enäjärvellä hapetettiin Niemoon Etulahden syvännettä koeluontoisesti vuosina 1986 – 1989. Syvänteellä aloitettiin pitkäkestoisempi talviaikainen hapetus uudelleen vuonna 1994 ja vuodesta 1995 lähtien käytössä oli kaksi hapetinlaitetta. Näiden kahden hapetinlaitteen lisäksi Rompsin syvänteellä aloitettiin ympärivuotinen hapetus vuonna 1998. Hapetinlaitteet poistettiin käytöstä syksyllä 2004. (Heitto ja Saarijärvi 2005) Hertta-tietokannan vedenlaatuaineiston perusteella veden fosforipitoisuudet laskivat tasaisesti vuoteen 2003 asti, jolloin veden fosforipitoisuus 1 metrin syvyydellä oli kesähuippuinakin jo $100 \mu\text{g l}^{-1}$ tuntumassa (kuvat 18 ja 19). Tämän jälkeen veden fosforipitoisuudet ovat jälleen vuosi vuodelta kohonneet lähemmäs hapetusta edeltävälle tasolle, jolloin kesän huippuina vedessä on ollut fosforia jopa yli $200 \mu\text{g l}^{-1}$. Pintavesien yleisen käyttökelpoisuuden luokkarajat kokonaisfosforin osalta ovat tyydyttävälle luokitukselle alle $50 \mu\text{g l}^{-1}$ ja välttävälle $50\text{--}100 \mu\text{g l}^{-1}$ (Vuori et al. 2006). Vastaava muutos voidaan nähdä myös lehtivihreiden plaktonlevien määrästä kertovan klorofylli a:n pitoisuusvaihtelun suhteen, jonka hapetuksen lopettamisen jälkeiset pitoisuudet ovat lähes kolminkertaistuneet (kuvat 20 ja 21). Myös tämän tutkimuksen pintaosan

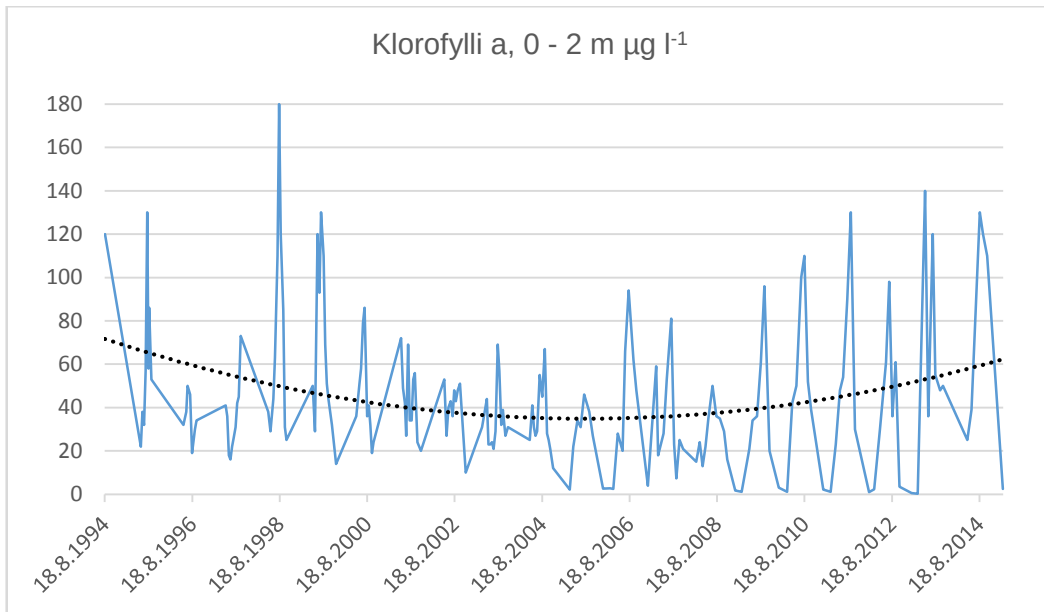
hehkutushäviön määrän kasvu (+14 %) aikaisempaan tutkimukseen nähden voisi osaltaan viitata rehevyytason kasvuun. Orgaanisen aineksen hajoaminen lisää merkittävästi pohjanläheistä hapenkulutusta (Zhu et al. 2013). Mikäli alusveden happipitoisuustaso pysyy riittävän korkealla, pystyy happi ylläpitämään sedimentin redox-potentiaalia ja ehkäisemään siten metallioksideihin sitoutuneen fosforin liukenemista (Wu et al. 2014). Näin ollen hapetinlaitteiden uudelleen käyttöönotto voisi tasata Enäjärven fosforin kiertoa ja ylläpitää sedimentin hapekasta, ravinteita pidättävän pintakerroksen kuntoa. Fosforia voi kuitenkin vapautua veteen myös silloin kun alusveteen liunneen hapen määrä on korkea (Kowalczevska-Madura ja Goldyn 2009), sillä happi kiihdyttää pohjanläheistä mikrobitoimintaa (Chen et al. 2011). Tällainen tilanne saattaa ilmetä ilman lisähapetustakin kesäpäivinä, jos perustuotannon hapestä ylikyllästämä pintavesi pääsee esimerkiksi voimakkaan tuulen ansiosta sekoittumaan koko vesimassaan. Mikrobien hajotustoiminnan seurauksena orgaaniseen ainekseen sitoutunutta fosforia vapautuu ja pintasedimentin sekä alusveden pH laskevat (Gonsiorczyk et al. 1997, Chen et al. 2011). Mikäli hajoaminen tapahtuu hapettomassa ympäristössä, saattavat mikrobitoiminnan tuottamat kaasut myös nostaa huokosveden pH:ta (Gale et al. 1992) jolloin sedimentin metallioksideihin sitoutunutta fosforia voi vapautua. Enäjärvellä on vuoden 2004 jälkeen pohjanläheisessä vesikerroksessa hapen määrä vähentynyt talvikausina selvästi samalla kun kemiallinen hapenkulutus ja pH ovat kasvaneet, jotka osaltaan viittaavat järven rehevyytason kasvuun.



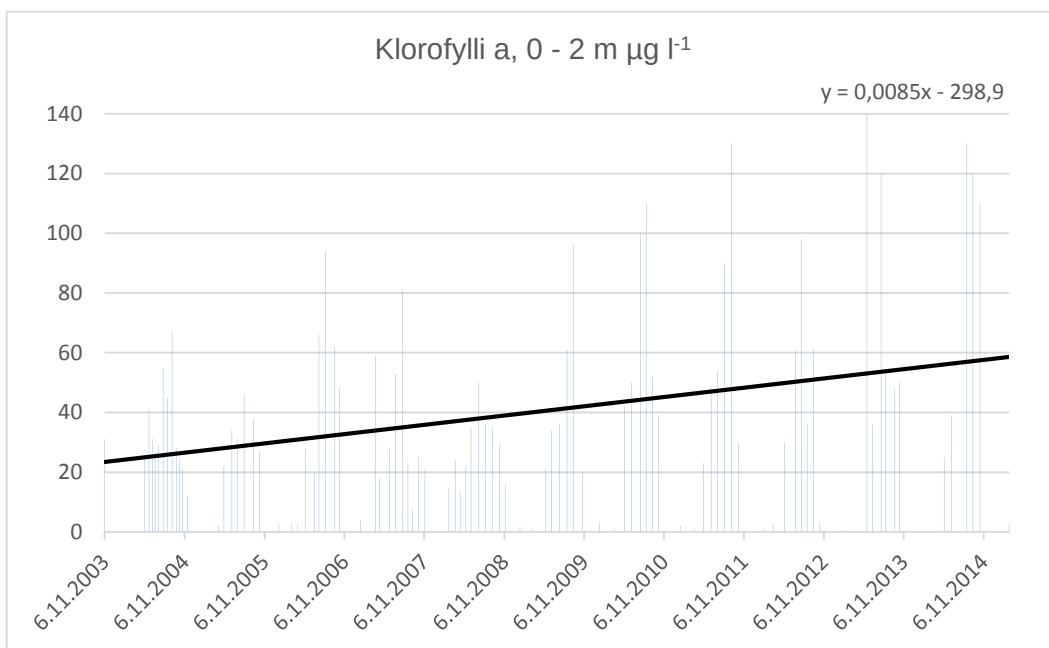
Kuva 18. Kokonaisfosforin pitoisuuksien vaihtelu 1 metrin syvyydellä vuosien 1994–2015 välillä. Musta katkoviiva on pitoisuuksien perusteella laskettu trendiviiva. Rompsinmäen mittausasema, Hertta-tietokanta.



Kuva 19. Rompsin tarkkailuasemalta mitattu kokonaisfosforin pitoisuuksien vaihtelu 1 metrin syvyydellä, ja niiden perusteella laskettu trendiviiva. Rompsinmäen mittausasema, Hertta-tietokanta. Enäjärven kokonaisfosforin rekonstruoitu luontainen pitoisuustaso $40 \mu\text{g l}^{-1}$ (Kauppila 2004) on merkitty punaisella katkoviivalla.



Kuva 20. Klorofylli a pitoisuuksien vaihtelu vuosien 1994–2015 välillä. Musta katkoviiva on tulosten perusteella laskettu trendiviiva. Rompsinmäen mittausasema, Hertta-tietokanta.



Kuva 21. Rompsinmäen tarkkailuasemalta mitattujen klorofylli-a pitoisuuksien vaihtelu (0–2 metrin syvyydellä), ajanjaksolla 6.11.2003–2.3.2015. Rompsinmäen mittausasema, Hertta-tietokanta.

Edellisten lisäksi myös alusveden lämpötila vaikuttaa fosforin vapautumiseen sillä kohonnut lämpötila kiihdyttää orgaanisen aineksen hajotustoimintaa (Jensen ja Andersen 1992). Enäjärvellä pintavesien lämpötila 1 metrin syvyydellä on kesäaikana noin 20 °C ja voi toisinaan kohota jopa yli 24 °C:een. Kuuden – seitsemän metrin syvyydellä vastaavina aikoina lämpötilat ovat asteesta muutamaan asteeseen matalammat. (Hertta-tietokanta) Lämpötilan nousu 10 °C:lla saattaa kasvattaa liuenneen fosforin määrän jopa

kolminkertaiseksi (Wu et al. 2014). Talvella alusveden ollessa noin 2 °C:sta voi lämpötilaero kesän suhteen olla lähes 20 °C:sta. Kesäkaudella pH- ja lämpötila-arvoiltaan alusvettä korkeampaa pintavettä pohjaan kierrättävän hapetinlaitteen käyttö saattaakin täten toivotun vastaisesti edistää fosforin vapautumista entisestään ja lisätä järven sisäkuormitteisuutta. Näiden seikkojen perusteella hapetus tulisikin sisällyttää ainoastaan talvijaksoihin kuuluvaksi toimenpiteeksi, jolla taataan hajotustoiminnalle riittävästi happea sekä ylläpidetään pintasedimentin kuntoa ehkäisemällä sulfidien muodostusta, parantamalla sedimentin fosforinsitomiskykyä ja sitä kautta rajoittamalla alusveteen liuenneen fosforin määrää, joka kevätkierron myötä siirtyy pintaveteen. Rompsin syvänteeseen hapetus näyttäisi vuoden 1999 tutkimuksen perusteella edesauttavan fosforin kiinnittymistä järven matalassa lounaispäässä sekä itse syvänteessä, luultavasti vähentämällä syvänteestä vapautuvien ravinteiden määrää ja sitä kautta rajoittamalla levätuotannon aiheuttamaa pH:n kasvua.

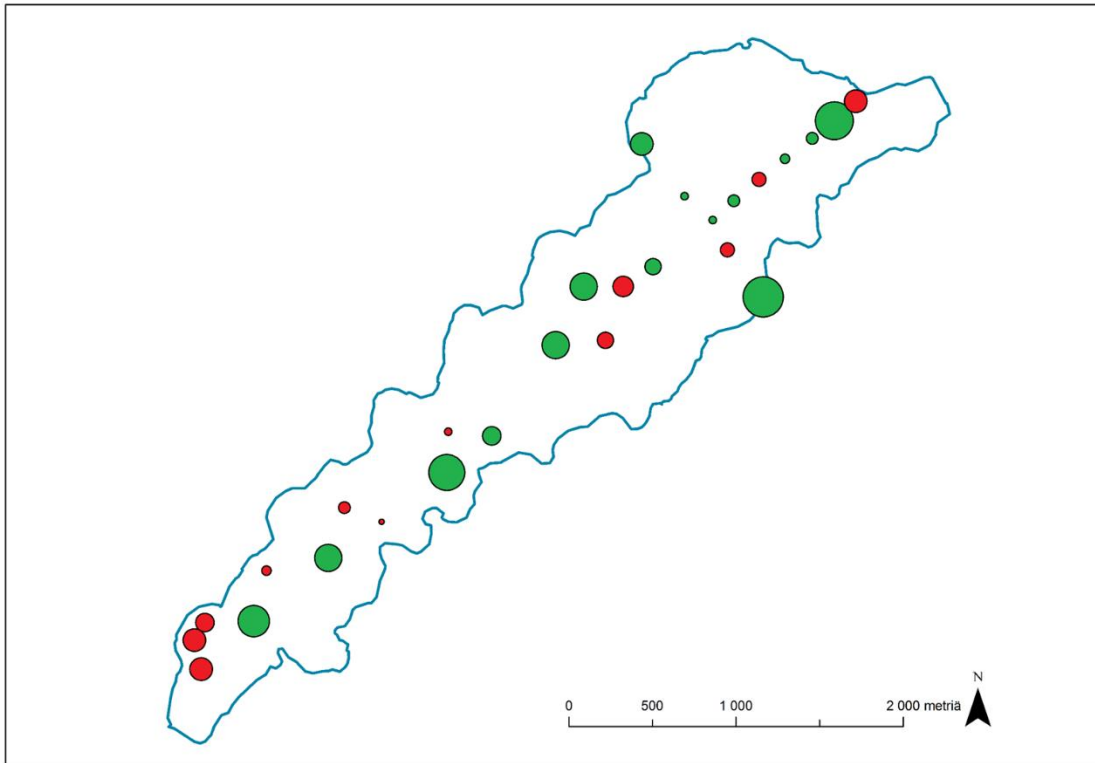
5.1.3 Huokosveden fosfori ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)

Enäjärven sedimentaationopeuden ollessa noin 2 mm vuodessa (Salonen ja Varjo 2000) edustavat tämän tutkimuksen pintanäytteet niin pitkää ajanjaksoa, etteivät viime aikojen pohjanläheisen kerroksen happitason vaihtelut tai järven rehevyystason muutokset tule tutkimusaineistossa metallioksideihin sitoutuneen fosforin tai hehikutushäviön osalta kovinkaan yksityiskohtaisesti ilmi. Tämän lisäksi vesieliöt pyrkivät kierrättämään vedessä jo valmiiksi liuenneena olevia ravinteita, jonka johdosta ravinnetasapainon heittelyt voivat näkyä sedimentissä vasta jopa kymmenen vuoden viiveellä (Kauppila et al. 2002). Huokosveden, sekä löyhästi maapartikkeleihin sitoutuneen fosforin $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ fraktio sen sijaan voi antaa viitteitä myös lähiaikojen ravinnetason sekä sedimentin ravinteidensitomiskyvyn muutoksista. Pelkistävissä oloissa metallioksideista liuennut fosfori kasvattaa huokosveden fosforipitoisuutta ja redox-potentiaalin muutokset voivatkin saada aikaan huokosveden fosforipitoisuudessa huomattavaa vuodenaikaisvaihtelua varsinkin matalissa järvissä (Håkansson ja Jansson 1983). Kolmesta muusta fraktiosta poiketen se on suorassa kontaktissa järviveteen. Tavallisesti tämän fraktion osuus kokonaisfosforista on muutaman prosentin suuruusluokkaa, mutta voi olla joissakin tapauksissa olla lähes kymmenen prosenttia (Boström et al. 1988). Valmiiksi liukoisena fraktio on kasvukaudella suoraan levien hyödynnettävissä ja siten

sen vaikutus järven perustuotannon määrään on merkittävä. Järviveden fosforipitoisuuteen nähden huokosveden pitoisuus voi olla 5–20-kertainen (Håkansson ja Jansson 1983). Väkevyysero huokosveden ja sen yläpuolisen järviveden välillä saa aikaan ilmiön, diffuusion, jossa ravinteet liukenevat väkevästä pitoisuudesta laimeampaan. Järvissä diffuusiota tapahtuu tyypillisesti aivan hapekkaan pintasedimentin läheisyydessä olevasta alapuolisesta kerroksesta (Søndergaard et al. 2003). Diffuusion voimakkuus on riippuvainen huokosveden ja sen yläpuolisen vesipatsaan pitoisuusgradientin suuruudesta. Talvikaudella ja loppukesällä happivarojen ehtyessä huokosveden fosfaattipitoisuudet ovat suurimmillaan ja pienimmillään täyskierron aikaan keväisin ja syksyisin. Enäjärven laakean syvänteen osalta $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ -fraktion pitoisuudet eivät pistekohtaisesti poikkea toisistaan kovinkaan paljon. Verrattaessa Enäjärven tuloksia aikaisempaan tutkimukseen, ovat pitoisuudet nyt jopa hieman matalammat. Molemmissa tutkimuksissa $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ vastaa noin 4 prosentin osuutta kokonaisfosforista. Fosforin suhteen ylikylläinen sedimentti näkyisi kohonneina huokosveden pitoisuuksina, sillä tällöin sedimentissä ei enää olisi vapaita metallioksiedeja fosfaatin sitomiseen (Ostrofsky 2012). $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ fraktion pitoisuuksien perusteella Enäjärven sedimentin puskurikapasiteetti ei ole juurikaan muuttunut vuoden 1999 tilanteeseen nähden. Erot tutkimustulosten välillä ovat hyvin pieniä ja on mahdollista, että ne johtuvat lähes yksinomaan näytteiden esikäsittelyvaiheen ja analyysimenetelmien eroavaisuuksista.

5.1.4 Orgaaniseen ainekseen sitoutunut fosfori (*Residuaali-P*)

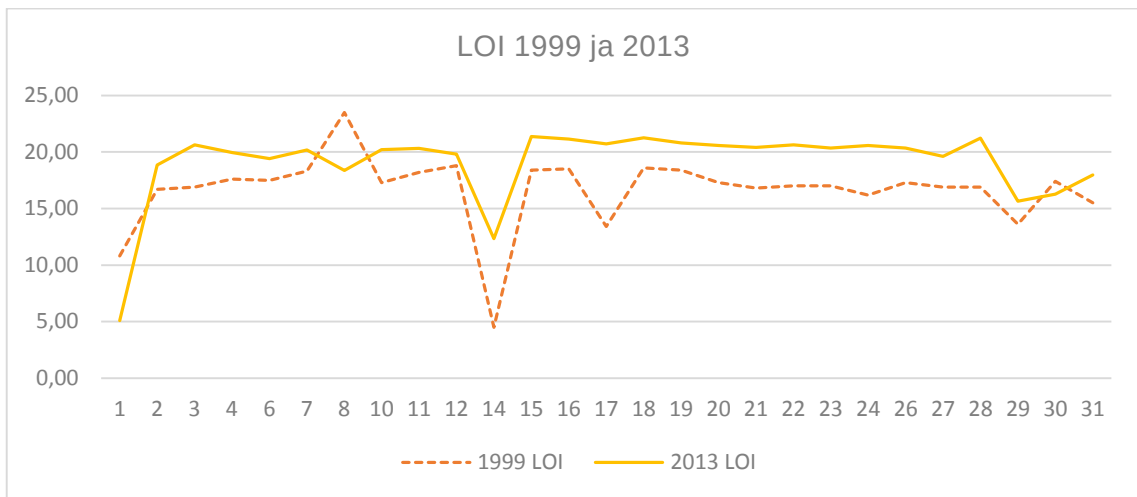
Orgaanisen aineksen hajoaminen vapauttaa jatkuvasti siihen sitoutunutta fosforia takaisin kiertoon, jolloin vain osa siitä sedimentoituu pysyvästi. Tässä tutkimuksessa orgaaniseen ainekseen sitoutunutta fosforia edustaa residuaali-P fraktio, joka saadaan vähentämällä kokonaisfosforipitoisuudesta kolme muuta ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$, NaOH-P ja HCl-P) fraktiota. Sedimentin puskurikapasiteetista riippuen orgaanisen aineksen hajotustoiminnasta vapautunut fosfori sitoutuu joko metallioksideihin tai liukenee takaisin veteen. Tarkastelemalla residuaalifosforin sedimentaatiokehitystä vuosien 1999 ja 2013 välillä voidaan järven laakean syvänteen osalta havaita pitoisuuksien pysyneen melko samankaltaisina (kuva 22).



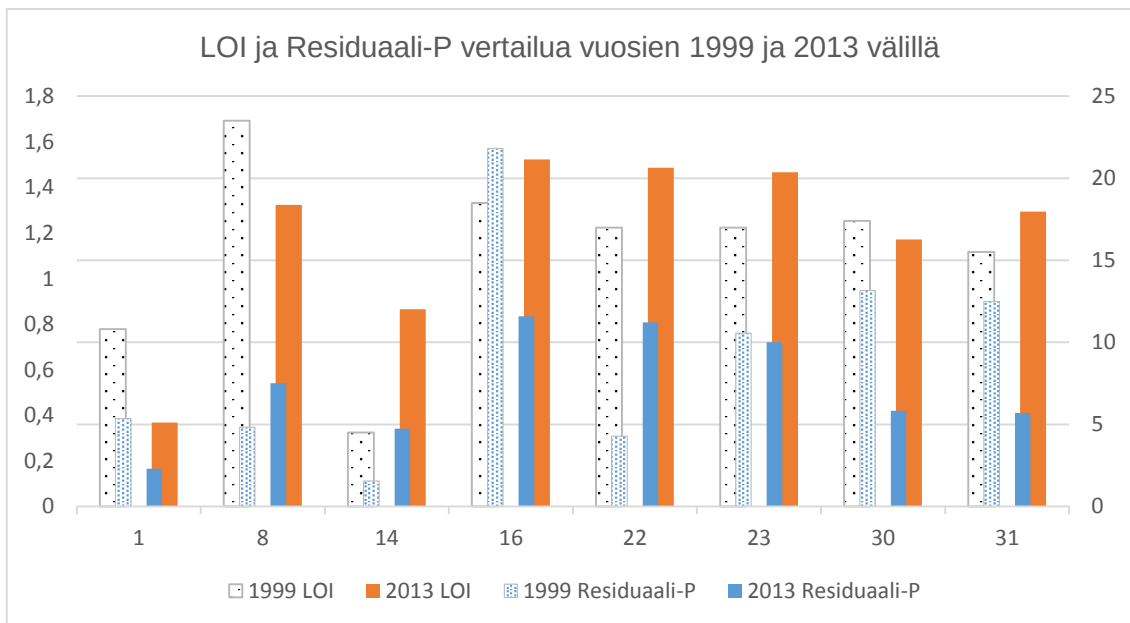
Kuva 22. Vuosien 1999 ja 2013 Residuaali-P fraktion pitoisuuksien muutosprosenttivertailu. Pallojen koot kasvavat nollan suhteen sekä positiiviseen, että negatiiviseen suuntaan. Vihreät pallot merkitsevät pitoisuuden kasvua, punaiset pallot pitoisuuden laskua. Muutosprosentit on laskettu kaavalla $((X_1 - X)/X) \cdot 100$, jossa X_1 on vuoden 2013 pitoisuus ja X on vuoden 1999 pitoisuus. Muutosprosentit ovat liitteessä 1.

Sen sijaan varsinkin matalilla rantavyöhykkeillä pitoisuudet ovat kuitenkin kasvaneet huomattavan paljon. Enimmillään kasvua on pisteellä 14. (204 %) sekä pisteillä 2. (172 %) ja 22. (162 %). Tästä poikkeuksena ovat lähinnä järven lounais- ja koilliskärjet, joissa pitoisuudet ovat jonkin verran vähentyneet. Korkeimmillaan pitoisuuden lasku on ollut kuitenkin ainoastaan -57 % pisteellä 1. Hapettomassa ympäristössä mikrobien hajotustoiminta hidastuu ja fosforin residuaalifraktion kasvu voisikin olla seurausta järven liian vähäisestä happitilanteesta. Tämä on kuitenkin epätodennäköistä, sillä matalilla rantavyöhykkeillä vesi sekoittuu hyvin, eikä hapetonta pohjanläheistä kerrosta pääse muodostumaan niin helposti kuin syvemmällä. Tämä on todettavissa myös näytteenoton yhteydessä tehtyjen kenttähavaintojen perusteella, sillä rannan läheisillä pisteillä sedimentin pinnassa ei ollut syvännealueilla esiintyneitä hapettomuuden merkkejä. Sedimentissä lisääntynyt, hajoamaton orgaaninen massa tulisi näkyä myös hehkutushäviöanalyysin pistekohtaisina eroina. Sedimentin orgaanisen aineksen osuus on

kuitenkin kasvanut melko tasaisesti koko järven alueella, eikä suuria pistekohtaisia eroja juurikaan ole (kuva 23). Residuaali-P fraktion pitoisuudet eivät kuitenkaan juurikaan noudattele sedimentin orgaanisen aineksen määrää (kuva 24). Tämä saattaa liittyä orgaanisen aineksen toisistaan poikkeaviin hajoamisvaiheisiin järven eri osissa. On toisaalta myös mahdollista, että residuaali-P fraktio sisältää runsaasti muuhun kuin orgaaniseen ainekseen sitoutunutta vaikealiukoista fosforia.



Kuva 23. Hehkutushäviön pistekohtainen vertailu vuosien 1999 ja 2013 välillä.



Kuva 24. Esimerkkejä näytenpisteiden hehkutushäviön ja residuaali-P:n pitoisuusvaihteluista vuosien 1999 ja 2013 välillä.

Enäjärveä on hoitokalastettu tehokkaasti vuosittain vuodesta 1993 lähtien. Poiston kohteena ovat olleet varsinkin pohjaeläimiä syövät ja sedimenttiä korvikeraavintonaan käyttävät laajat särkikannat. Onkin hyvin mahdollista, että juuri särkikannan vähentyminen on johtanut rantojen läheisen bioturbaation vähenemiseen joka vastaavasti näkyy orgaaniseen ainekseen sitoutuneen fosforin kohonneina pitoisuuksina. Kehityssuunta on hyvin myönteinen, sillä residuaali-P fraktion katsotaan edustavan inerttiä orgaaniseen ainekseen sitoutunutta fosforia joka ei ole järven biologisten prosessien käytössä (Søndergaard et al. 2003, Zhu et al. 2012).

5.2 Valuma-alue muutosten vaikutus Enäjärven sedimenttiin

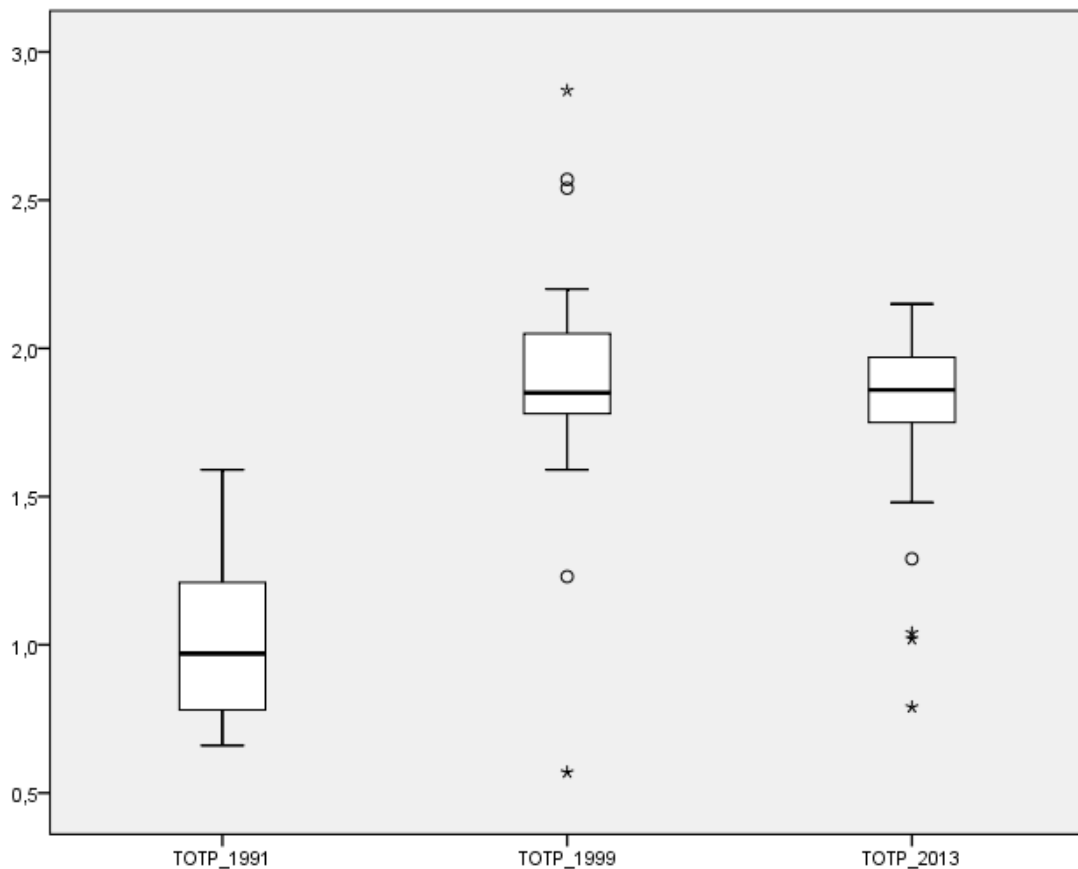
5.2.1 Kokonaisfosfori (Tot-P)

Sulfidiraitaisessa kerroksessa (7–10 cm) kokonaisfosforia oli $1,30 \text{ mg g}^{-1}$. Vuoden 1999 tutkimuksessa sulfidiraitaisesta kerroksesta otettu näyte sisältää paljon myös sulfidikerroksen yläpuolista kerrosta, eikä keskinäinen vertailu tästä syystä ole mahdollinen. Tuolloin on otettu syvyydeltä 2–10 cm ja se sisälsi fosforia keskimäärin $1,51 \text{ mg g}^{-1}$. Sen sijaan kiinnostavaa on, että tuolloin myös alemmista näytekerroksista määritetty fosforin metallioksidifraktion suhteellinen osuus (34 %) ei eroa pintakerroksen vastaavasta. Laskemalla pintakerroksen (0–3 cm) ja sulfidikerroksen (7–10 cm) keskimääräisten pitoisuuksien keskiarvon ($1,5 \text{ mg g}^{-1}$) ja kertomalla se sedimentin kerrospaksuuden (10 cm) ja järven pinta-alalla ($4,9 \text{ milj.km}^2$), voidaan arvioida sedimenttiin varastoituneen kokonaisfosforin määräksi noin 735 tonnia. Edellisen tutkimuksen perusteella voidaan metallioksideihin sitoutuneen fosforin kattavan tästä noin 220 tonnia (~30 %). Koska fosforia voi tietyssä määrin siirtyä yläpuolisiin sedimenttikerrokseen jopa 20 cm:n syvyydeltä (Søndergaard et al. 1999) muodostaa tämä määrä hyvin suuren sisäkuormitusriskin mikäli sedimentti menettää happikerroksensa.

Taustatason kokonaisfosforipitoisuudet eroavat selvästi vähemmän eri tutkimusvuosien välillä 1991 ($+0,21 \text{ mg g}^{-1}$) ja 1999 ($+0,11 \text{ mg g}^{-1}$). Tällä tasolla näytteenottosyvyyksissä on kuitenkin jo tutkimuksen sisälläkin niin paljon pistekohtaista syvyysvaihtelua, että kunnollinen vertailu aikaisempiin pitoisuuksiin ei ole kovin mielekäs. Aiempaa

tutkimusta vastaavien tasojen löytäminen on käytännössä mahdotonta muun muassa sedimentoituneen aineksen painumisen sekä sedimentaationopeuden vaihteluiden takia.

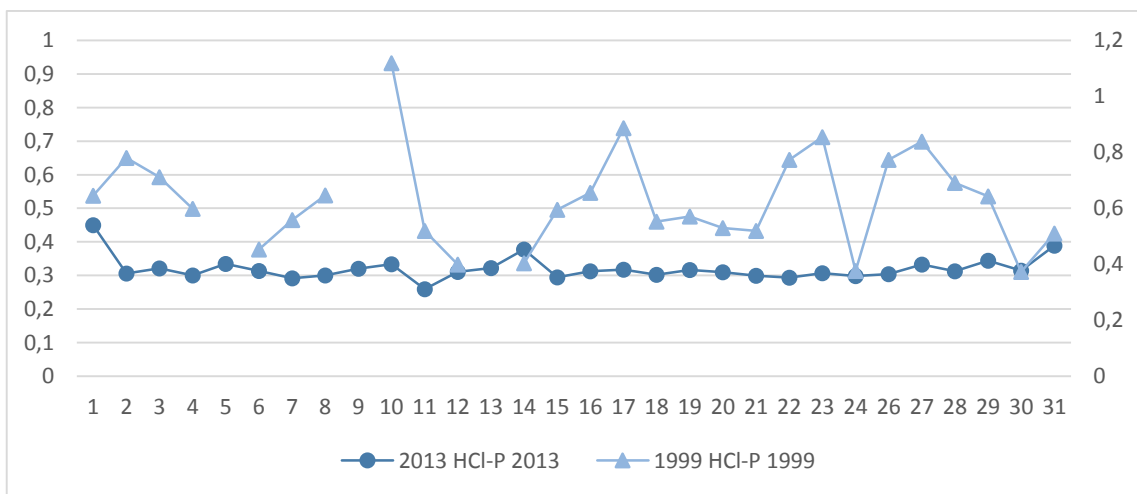
Sedimentin pintaosassa kokonaisfosforipitoisuuksien pistekohtaiset erot ovat kaventuneet huomattavasti aikaisempaan nähden (kuva 25). Tämän perusteella Enäjärvi on vuonna 1999 ollut sedimentaatioympäristönä selvästi häiriintyneempi kuin nykyään. Toisaalta pitoisuudet ovat myös laskeneet. Kun aiemmin kokonaisfosforin keskimääräinen pitoisuus pinnassa oli $1,89 \text{ mg g}^{-1}$ on sitä nyt jäljellä enää $1,69 \text{ mg g}^{-1}$. Keskimääräinen pitoisuus on siis vähentynyt $0,2 \text{ mg g}^{-1}$.



Kuva 25. Vuosien 1991, 1999 ja 2013 tutkimusten pintanäytteiden kokonaisfosforipitoisuuksien mukainen laatikkokuvadiagrammi. Laatikoiden keskimäinen viiva on mediaaniarvo. Laatikon ylä- ja alareunana kvartiilit Q1 ja Q3. Viiksien päät: Minimi = $Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1)$, Maksimi = $Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1)$. Yksittäiset pisteet (tähdet ja pallot) ovat poikkeavia arvoja.

5.2.2 Kalsiumsidonnainen fosfori (HCl-P)

Kokonaisfosforin kanssa yhtäläinen pitoisuuden lasku on nähtävissä myös fosforin HCl-P fraktion pitoisuuksissa. Kun vuonna 1999 oli sedimentin pinnassa HCl-P:tä $0,53 \text{ mg g}^{-1}$, on sitä enää vain $0,32 \text{ mg g}^{-1}$. Fraktion pitoisuudet ovat Niemoon Etulahtea lukuun ottamatta vähentyneet jokaisella pisteellä. Tämän lisäksi myös pistekohtaiset erot ovat tasaantuneet huomattavan paljon (kuva 26). Huomion arvoista on myös se, että nyt korkeimmat pitoisuudet ovat rannan läheisillä pisteillä ja laskevat järven keskisellä lähestyttäessä. HCl-P fraktio edustaa apatiittiin sekä muihin kalsiumhiukkasiin kiinnittynyttä fosforia. Fraktio on suhteellisen inerti (Zhu et al. 2012) ja liukenee veteen lähinnä matalan pH:n seurauksena. Reheville järville tyypillinen veden korkea pH sen sijaan suosii kalsium karbonaatin (CaCO_3) ja siten myös kalsiumsidonnaisen fosforin (hydroksyyliapatiitin) saostumista (Håkansson ja Jansson 1983, katso Boström et al. 1988). Suurin osa HCl-P fraktion fosforista on kuitenkin peräisin valuma-alueelta (Håkansson ja Jansson 1983) ja vaikealiukoisuutensa takia sen pitoisuusvaihtelut järvisedimenteissä kuvastavatkin hyvin valuma-alueella tapahtuneita muutoksia (Ostrofsky 2012). Enäjärven valuma-alueelle on vuodesta 1995 lähtien rakennettu kosteikkoja ja laskeutusaltaita sekä suojakaistoja. Niiden tarkoituksena on vähentää järveen tulevan ulkoisen ravinnekuorman määrää ja onkin hyvin todennäköistä, että HCl-P fraktiossa näkyvä pitoisuuden lasku on seurausta juuri tästä valuma-alueella tapahtuneesta muutoksesta, joka on vähentänyt järveen saapuvan mineraali-aineksesta peräisin olevan apatiittisidonnaisen fosforin hajakuormitusta.



Kuva 26. HCl-P fraktion pitoisuuksien vertailu vuosien 1999 ja 2013 välillä.

Jo aiemmin tässä tutkimuksessa mainittu hehkutushäviön kasvu vertailuvuosiin nähden vaikuttaisi liittyvän myös tähän seikkaan. Salonen ja Varjo (1999) olivat jo vuoden 1999 tutkimuksessa sitä mieltä, että silloinen hehkutushäviön kasvu tarkkailuvuoteen 1991 verrattaessa olisi pikemminkin seurausta järven valuma-alueella tehdyistä parannus- ja kunnostustoimista kuin järven sisäisen perustuotannon kasvusta. Tällöin Enäjärven valuma-alueille rakennetut kosteikot, suojakaistat ja laskeutusaltaat pidättäisivät järveen laskevaa hiukkaskuormaa, joka taas olisi johtanut järveen tulevan hiukkaskuorman merkittävään vähentymiseen ja siten myös sedimentin karkea-aineksen vähentymiseen joka vastaavasti näkyisi sekä vesipitoisuuden että orgaanisen aineksen suhteellisenä kasvuna. Nyt vaikuttaisi siltä, että asia tosiaan on juuri näin. Järven valuma-alueella tehdyt muutokset ovat vähentäneet järveen tulevaa hajakuormaa ja sitä kautta rauhoittaneet järven sedimentaatioprosesseja.

Sekä sedimentin vesipitoisuus, että orgaanisen aineksen määrä olivat korkeammat pinnassa. Pitoisuudet olivat lähes poikkeuksetta syvyystasollaan sen alapuolista tasoa korkeammat. Vesipitoisuuden lasku on tavallisesti seurausta aineksen kokoonpuristuksesta sedimentaation edetessä. Vesipitoisuuteen vaikuttavat myös muun muassa sedimentaationopeus, sedimentoitunut aines sekä bioturbaatio (Håkansson ja Jansson 1983). Muutos vesipitoisuuden osalta vuoteen 1991 on keskimäärin noin 16 % ja vuoteen 1999 noin 4 %. Hehkutushäviössä vastaavat keskimääräiset muutokset ovat vuodesta 1991 36 % ja vuodesta 1999 14 %. Hehkutushäviön kasvu varsinkin vuoteen 1991 verrattaessa on suurta. Hehkutushäviöön vaikuttavat muun muassa muutokset järven perustuotannossa, valuma-alueessa, sekä eliöstössä. Myös orgaanisen aineksen mineralisaatio laskee hehkutushäviön määrää syvyyden suhteen.

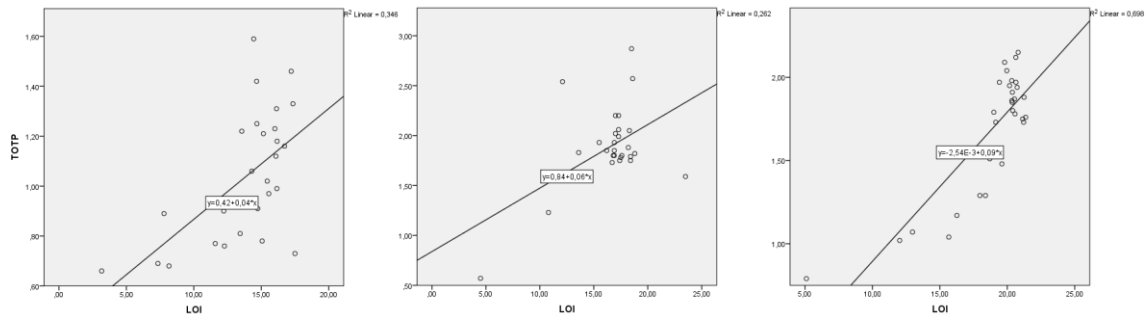
5.3 Aineiston tilastollinen tarkastelu

Edellä tehtyjä havaintoja voidaan osoittaa myös aineiston tilastollisten muuttujien välisten riippuvuussuhteiden avulla. Tulosten vertailun mahdollistamiseksi analyysit on tehty myös vuosien 1991 (n=31) ja 1999 (n=28) tuloksille. Tilastolliset analyysit on ajettu

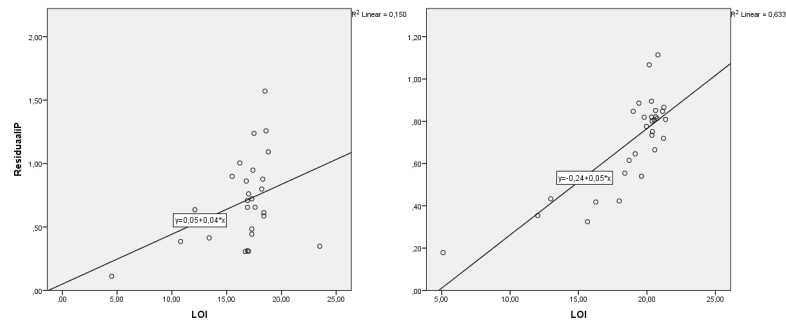
ainoastaan pintanäytteiden tuloksille aineiston keskinäisen vertailun mahdollistamiseksi. Tuloksista lasketut korrelaatiomatriisit ovat liitteessä 5.

5.3.1 Fosforin ja orgaanisen aineksen välinen korrelaatio

Kokonaisfosforin ja hehkutushäviön välillä vallitsee vahva positiivinen riippuvuus ($\rho=0,589$, $n=30$), joka on tilastollisesti erittäin merkitsevä ($p\text{-arvo}=0,001$). Vuoden 1999 tutkimuksen tulosten välillä vastaavaa riippuvuussuhdetta ei sen sijaan ole lainkaan ($\rho=0,198$), eikä havainto ole tilastollisesti merkitsevä ($p\text{-arvo}=0,312$). Parantunut riippuvuussuhde osoittaa fosforin sedimentaation olevan selvästi paremmin järven sisäisten biologisten prosessien säätelemää kuin vuonna 1999. On kuitenkin huomattava, että myös vuonna 1991 kokonaisfosforin ja hehkutushäviön välillä on ollut vahva korrelaatio ($\rho=0,548$, $p\text{-arvo}=0,003$). Koska korrelaatio on ollut lähes vastaavanlainen tämän tutkimuksen kanssa, voisi vuoden 1999 heikko tulos viitata järven sedimentaation jonkinasteiseen häiriö- tai muutostilaan. Tämä saattaa ajankohta huomioiden olla hyvinkin todennäköistä. Äkilliset muutokset valuma-alueella, bioturbaation vähentyminen sekä pohjan happitilanteen kohentuminen hapettamisen myötä ovat vaikuttaneet fosforin luontaiseen sedimentaatioon. Kokonaisfosforin ja hehkutushäviön regressioanalyysin (kuva 27) perustella orgaanisen aineksen sedimentaatio selittää 70 prosenttia kokonaisfosforin sedimentaatiosta. Vastaava selitysaste vuoden 1999 tuloksille on ainoastaan 26 prosenttia ja 1991 tulokselle 35 prosenttia. Huomattava selitysasteen kasvu viittaa hyvin myönteiseen kehityssuuntaan jossa kasvukaudella perustuotannon käyttöön ottamasta fosforista yhä suurempi osa poistuu lopulta kierrosta sedimentaation mukana orgaaniseen ainekseen sitoutuneena. Orgaanisen aineksen ja fosforin residuaalifraktion (kuva 28) välinen riippuvuus ($\rho=0,643$, $p\text{-arvo}<0,001$) on hieman vahvempi kuin kokonaisfosforilla. Sen sijaan selitysaste on heikompi (63 %). Vuonna 1999 vastaava riippuvuus on ollut kohtalainen ($\rho=0,420$, $p\text{-arvo}=0,026$). Selitysaste sen sijaan on ollut vähäinen (15 %). Tämä saattaa viitata siihen, ettei residuaalifraktio koostu pelkästään orgaanisiin hiukkasiin sidoksissa olevasta fosforista vaan joukossa on myös muita vaikealiukoisia sidoksia, jotka eivät ole sidoksissa järven biologisen tuotannon kanssa. Tämä käy ilmi myös kuvasta 24.



Kuva 27. Vasemmalta oikealle: vuosien 1991, 1999 ja 2013 pintakerroksen sirontadiagrammi ja regressioviiva. Selittäjänä hehkutushäviö, selittyvänä muuttujana kokonaisfosfori. Piste 25. ei ole mukana vuosien 1991 ja 1999 tuloksissa. Kuva suurempana liitteessä 3.



Kuva 28. Vasemmalla vuoden 1999 ja oikealla vuoden 2013 pintakerroksen sirontadiagrammi ja regressioviiva. Selittäjänä hehkutushäviö, selittyvänä muuttujana residuaali-P. Piste 25. ei ole mukana vuoden 1999 tuloksessa. Kuva suurempana liitteessä 3.

5.3.2 Fosforin ja vedensyvyyden välinen korrelaatio

Hehkutushäviön lisäksi myös vedensyvyys korreloi vahvasti kokonaisfosforin kanssa ($\rho=0,740$, $p\text{-arvo}<0,001$) ja lisäksi erittäin vahvasti fosforin residuaalifraktion kanssa ($\rho=0,772$, $p\text{-arvo}<0,001$). Vuonna 1991 kokonaisfosforin ja vedensyvyyden välinen korrelaatio on ollut erittäin vahvaa ($\rho=0,866$, $p\text{-arvo}<0,001$). Myös fosforin metallioksidifraktio korreloi vahvasti vedensyvyyden kanssa ($\rho=0,586$, $p\text{-arvo}=0,001$). Koska fraktio on erittäin riippuvainen alusveden riittävästä happipitoisuudesta ja silti sen pitoisuus kasvaa vedensyvyyden mukaan, osoittaa tämä Enäjärven sedimentin olevan riittävän hapekasta vapaan fosforin sitomiseen metallioksideihin. Huono pohjan metallioksidien sitomiskapasiteetti näkyisi joko heikkona riippuvuutena tai sitten sitä ei olisi lainkaan. Näin ollen fosforin sedimentaation voidaan katsoa olevan entistä paremmin myös syvyyden säätelemää, jolloin fosforin sedimentaatio kohdistuu paremmin järven akkumulaatiovyöhykkeelle. Toisaalta on huomattava, että järven

lounaisosa sitoo fosforia heikosti, kun pitoisuuksia verrataan aikaisempaan tutkimukseen. Tämä saattaa vääristää vedensyvyyden ja fosforin riippuvuussuhdetta. Osaltaan fosforin fraktioiden hyvä korrelaatio vedensyvyyden kanssa kertoo myös tuulen resuspension vaikutuksesta järven lounaisosissa. Mikäli fosforin pitoisuudet olisivat lounaisosassa vuoden 1999 tasolla, olisi vedensyvyyden ja fosforin välinen riippuvuuskin heikompi. Vuoden 1999 tuloksista vedensyvyystieto puuttuu eikä vertailua voi siitä syystä tehdä riittävän luotettavasti.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä tutkimuksessa havaitut muutokset vaikuttavat olevan vahvasti sidoksissa järvellä tehtyihin kunnostustoimiin. Pääosiltaan Enäjärven pintasedimentti on pysynyt aikaisemmassa tutkimuksessa havaitun kaltaisena hapekkaita oloja kuvastavana hyväkuntoisena hienodetritusliejuna. Sedimentin pintaosan fosforista yli kolmasosa on sidoksissa hapekkaita oloja edellyttävissä metallioksidoissa. Metallioksidoihin sitoutuneen fosforin näytepistekohtainen pitoisuusvertailu aikaisemman tutkimuksen pitoisuuksiin osoittaa fosforin fokuoituvan entistä paremmin järven syvempään koillisosaan. Melko suuri metallioksidifraktio yhdessä pienen huokosveden fosforin fraktion kanssa ovat osoitus sedimentin hyvästä ravinteidensitomiskyvystä. Sedimentin pinnassa laajalti esiintyvät, pelkistävissä oloissa muodostuvat rautasulfidisaostumat antavat kuitenkin viitteitä järven veden happipitoisuuteen nähden liian korkeasta hapenkulutuksesta. Tähän viittaavat myös ELY-keskuksen vedenlaatuseurannan mittaustulokset, joiden perusteella sekä veden kokonaisfosforin, että alkaliniteetin pitoisuudet ovat kohonneet lähes vuosittain viime vuosikymmenen puolivälin jälkeen. Nämä liittyvät todennäköisesti järven syvänteiden hapetuksen lakkauttamiseen, jonka jälkeen alusveden omat happivarat eivät enää ole riittäneet pitkien talvikerrostumisjaksojen yli. Lisääntynyt sisäkuormitus näkyy kesäisin kohonneina klorofylli a:n pitoisuuksina. Enäjärvellä resuspension ohella merkittävästi vedenlaatuun vaikuttava tekijä vaikuttaisikin olevan runsaan perustuotannon aiheuttama pohjanläheinen hapenkulutus. Enäjärven sedimentin pintaosassa on kokonaisfosforia noin kaksi kolmasosaa enemmän kuin vuonna 1991, jolloin järvi oli huomattavan

sisäkuormitteinen. Aikaisemman, vuoden 1999 tutkimuksen perustella myös pintasedimentin alapuolisissa kerroksissa olevan fosforin voidaan suurilta osin olettaa olevan helppoliukoisessa metallioksidisidonnaisessa muodossa. Näin ollen mikäli sedimentin sisäkuormitteisuutta ei saada vähennettyä, saattaa sedimentin pintaosa muuttua toistuvien talven hapettomuuksjaksojen ja kasvukauden lisääntyneen perustuotannon myötä vähitellen pelkistyvämpään muotoon. Tämän ehkäisemiseksi on järven koillisosan laakean syvänteen talviaikainen hapetus sedimentin fosforinsitomiskapasiteetin tehostamiseksi sekä sisäkuormituskierteen pysäyttämiseksi hyvin suositeltavaa.

Järven valuma-alueella tehtyjen muutostöiden seurauksena järven tuleva mineraaliainekuorma on vähentynyt. Tämä käy ilmi vesipitoisuuden ja hehkutushäviön kasvuna, mutta varsinkin kalsiumsidonnaisen fosforin pitoisuuden laskuna koko järven alueella, sillä sen määrä on sedimentin pintaosassa lähes puoliintunut. Sedimentin kokonaisfosforin ja hehkutushäviön välinen riippuvuussuhde on parantunut huomattavan paljon. Tämä on seurausta järven parantuneesta ravinnekierron tasapainotilasta, jossa perustuotanto säätelee yhä paremmin fosforin sedimentaatiota. Mikäli Enäjärven tuleva ulkoinen kuormitus ei lisäännä, voidaan järven kunnon jatkossakin kohentuvan ylimääräisen fosforin sedimentaation seurauksena. Sedimentoituneen orgaanisessa aineksessa olevan fosforin residuaalifraktion pitoisuudet ovat kasvaneet huomattavan paljon järven rannanläheisillä vyöhykkeillä. Fraktio on vaikealiukoinen ja pitoisuuksien kasvu onkin luultavasti seurausta hoitokalastuksen myötä pienentyneiden särkikalakantojen aiheuttaman bioturbaation vähentymisestä.

Enäjärven pitkän ajan ennuste on hyvä. Syksyllä 2014 Niemoon Etulahden syvänteeseen asennettiin uusi ilmastava hapetinlaite. Hapetinlaitteita on tulossa myös lisää. Järven lähihistorian sekä verrattain hyvän fosforin sitomiskapasiteetin perusteella hapetuksen voidaan jatkossa odottaa vähentävän sisäkuormituksesta johtuvia vedenlaadun heittelyitä, lisäävän sedimentin fosforinsitomiskapasiteettia sekä parantavan järven ekologista tilaa turvaamalla eliöstölle riittävän hapensaannin.

7. KIITOKSET

Haluan kiittää professori Veli-Pekka Salosta opinnäytetyöni ohjauksesta, neuvoista sekä näytteenotossa avustamisesta. Vihdin Enäjärven Suojeluyhdistystä kiitän opinnäytetyöni taloudellisesta tukemisesta sekä kenttätöissä hyödyksi olleen välineistön lainasta. FT Seija Kultti, FT Outi Hyttinen ja FM Peter Howett olivat suureksi avuksi näytteenotoissa. Geotieteiden ja maantieteen laitoksen laboratoriohenkilökuntaa, FT Juhani Virkasta, LuK Tuija Vaahtojärveä ja Hanna Reijolaa kiitän avusta ja neuvoista näyteanalyysien yhteydessä.

8. LÄHTEET

- Boström, B., Andersen, J. M., Fleischer, S., Jansson, M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170. 229–244.
- Carlton, R.G. ja Wetzel, R.G. 1988. Phosphorus flux from lake sediments: Effect of epipellic algal oxygen production. *Limnol. Oceanog.*, 33(4, osa 1), 562–570.
- Chen, J., Lu, S., Zhao, Y., Wang, W ja Huang, M. 2011. Effects of overlying water aeration on phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in surface sediment. *Journal of Environmental Sciences*, 23(2): 206–211.
- Gale, P. M., Reddy, K. R. ja Graetz, D. A. 1992. Mineralization of Sediment Organic Matter under Anoxic Conditions. *J. Environ. Qual.* 21: 394–400.
- Hagman, A-M. ja Peltonen, H. 2013. Enäjärven kunnostus vuosina 2005–2012. Yhteenvetoraportti, 21.1.2013. 46s.
- Hansen, K., Mouridsen, S. ja Kristensen, E. 1998. The impact of *Chironomus plumosus* larvae on organic matter decay and nutrient (N, P) exchange in a shallow eutrophic lake sediment following a phytoplankton sedimentation. *Hydrobiologia*, 364: 65–74.
- Heitto, A. ja Saarijärvi, E. 2004. Enäjärven Mixox-hapetus. Julkaisussa Sami Reunanen, toim : Vihdin Enäjärvi-projekti vuosina 1998–2004, s. 24–33. toim. Sami Reunanen. Uudenmaan ympäristökeskus. Alueellinen ympäristöjulkaisu 167.
- Hertta-tietokanta. 2015. Sivulla vierailtu 24.4.2015.
<http://www.wp2.ymparisto.fi/scripts/hearts/welcome.asp>
- Hieltjes, A. ja Lijklema, L. 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.* 9(3). pp. 405–407.
- Holmroos, H., Niemistö, J., Wecström, K ja Horppila, J. 2009. Seasonal variation of resuspension-mediated aerobic release of phosphorus. *Boreal Env. Res.* 14: 937–946.
- Huang, Q., Wang, Z., Wang, C., Wang, S. ja Jin, X. 2005. Phosphorus release in response to pH variation in the lake sediments with different ratios of iron-bound P to calcium-bound P. *Chemical speciation and Bioavailability*. 17:2, 55–61.
- Håkansson, L. ja Jansson, M. Principles of lake sedimentology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo. Painettu 1983. 316s.
- Jensen, H., S. ja Andersen, F., O. 1992. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. *Limnol. Oceanog.*, 37(3), 577–589.
- Jeppesen, E., Søndergaard, M., Jensen, J.P., Havens, K.E., Anneville, O., Carvalho, L., Coveney, M.F., Deneke, R., Dokulil, M.T., Foy, B., Gerdeaux, D., Hampton, S.E., Hilt, S., Kangur, K., Köhler, J., Lammens, E.H.H.R., Lauridsen, T.L., Manca, M., Miracle, M.R., Moss, B., Nöges, P., Persson, G., Phillips, G., Portielje, R., Romo, S., Schelske, C.L., Straile, D., Tatrai, I., Willén E. ja Winder, M. 2005. Lake responses to reduced nutrient loading – an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. *Freshwater Biology* 50, 1747–1771.
- Kauppila, T. 2004. Vihdin Enäjärven piilevälajiston ja veden fosforipitoisuuden luonnontila ja muuttuneisuus. Julkaisussa Sami Reunanen, toim : Vihdin Enäjärvi-projekti vuosina 1998–2004, s. 70–79. toim. Sami Reunanen. Uudenmaan ympäristökeskus. Alueellinen ympäristöjulkaisu 167.

- Kauppila, T., Moisio, T. ja Salonen, V-P. 2002. Diatom-inferred increase in limnetic phosphorus concentration and the associated changes in sedimentary phosphorus fractions in Valkjärvi, a lake in Kärkölä, Finland. *Boreal Env. Res.* 7: 27–40. ISSN 1239-6095
- Koli, L. 1984. Kalat ja ympäristö. Julkaisussa: Suomen eläimet 3, 6. painos (1987). 24–27
- Koski-Vähälä, J. ja Hartikainen, H. 2001. Assessment of the Risk of Phosphorus Loading Due to Resuspended Sediment. *J. Environ. Qual.*, 30: 960–966.
- Kowalczevska-Madura, K. ja Goldyn, R. 2009. Internal Loading of Phosphorus from Sediments of Swarzedzkie Lake (Western Poland). *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 18, No. 4, 635–643.
- Lewis, G. N., Auer, M. T., Xiang, X., Penn, M. R. 2007. Modeling phosphorus flux in the sediments of Onondaga Lake: Insights on the timing of lake response and recovery. *Ecological Modelling* 209. 121–125.
- Li, D. ja Huang, Y. 2013. Phosphorus uptake by suspended sediments from a heavy eutrophic and standing water system in Suzhou, China. *Ecological Engineering*, 60, 29–36.
- Melton, E.D., Stief, P., Behrens, S., Kappler, A. ja Schmidt, C. 2014. High spatial resolution of distribution and interconnections between Fe- and N-redox processes in profundal lake sediments. *Environmental Microbiology*, 16:10. 3287–3303.
- Moore, Jr, P.A ja Reddy, K.R. 1994. Role of Eh and pH on Phosphorus Geochemistry in Sediments of Lake Okeechobee, Florida. *J. Environ. Qual.*, 23: 955–964.
- Niinimäki, J. 2008. Rehevöityneiden järvien ravintoketjukurinnotus ja hoito. 71s.
- Niinimäki, J. 2011. Poikkipuoliaisen, Tervalammen ja Huhmarjärven kunnostussuunnitelma. Tmi J Niinimäki. 68s.
- Olila, G.O. ja Reddy, K.R. 1997. Influence of redox potential on phosphate-uptake by sediments in two sub-tropical eutrophic lakes. *Hydrobiologia*, 345: 45–57.
- Ostrowsky, M.L. 2012. Differential post-depositional mobility of phosphorus species in lake sediments. *J. Paleolimnol.* 48: 559–569.
- Pintavesien ekologinen ja kemiallinen tila. Sivulla vierailtu 25.4.2015. <http://www.ymparisto.fi/pintavesientila>
- Salomaa, R. 1997. Enäjärvi-projekti. Julkaisussa Sami Reunanen, toim : Vihdin Enäjärven kunnostus: Raportti vuosien 1993–1997 toimenpiteistä ja tutkimuksista, s. 4–8. toim. Pasi Lempinen. Uudenmaan ympäristökeskus. Alueellinen ympäristöjulkaisu 78.
- Salonen, V-P. Kommentti 2015. Suullinen tiedonanto Antti Uusitalon happimittauksista.
- Salonen, V-P., Alhonen, P., Itkonen, A. ja Olander, H. 1993 The trophic history of Enäjärvi, SW Finland, with special reference to its restoration problems. *Hydrobiologia*, 268: 147–162.
- Salonen, V-P., Eronen, M. ja Saarnisto, M. 2006. Käytännön maaperägeologia. Turun yliopisto, Turku, 237s.
- Salonen, V-P ja Itkonen, A. 1992. Vihdin Enäjärven ja Säkylän Pyhäjärven sedimentit sekä niistä johtuva sisäinen fosforikuormitus. Geologian tutkimuskeskus, maaperäosaston raportti P 36.4.001, 33s.
- Salonen, V-P. ja Varjo, E. 2000. Vihdin Enäjärven kunnostuksen vaikutus pohjasedimentin ominaisuuksiin. *Geologi* 52. 159–163.
- Sarvilinna, A. ja Sammalkorpi, I. 2010. Rehevöityneen järven kunnostus ja hoito. Ympäristöopas. Suomen ympäristökeskus. Helsinki.

- Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. 1990. Veden, lietteen ja kuiva-aineen hehkutusjäännöksen määrittäminen. SFS 3008, Helsinki, 3s.
- Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. 1997. Veden laatu. Fosforin määrittäminen spektrometrillä ammoniummolybdaattimenetelmällä. SFS-EN 1189, Helsinki, 31s.
- Sinke, A. J. C., Cornlese, A., A., Cappenberg, T., E ja Zehnder, A., J., B. 1992. Seasonal variation in sulfate reduction and methanogenesis in peaty sediments of eutrophic Lake Loosdrecht, The Netherlands. *Biochemistry*, 16, 43–61.
- Siver, P.A., Ricard, R., Goodwin, R. ja Giblin, A.E. 2003. Estimating historical in-lake alkalinity generation from sulfate reduction and its relationship to lake chemistry as inferred from algal microfossils. *Journal of Paleolimnology*, 29: 179–197.
- Suonpää, A. ja Miettinen, A. 2014. Vihdin jätevesihuollon vaihtoehtojen YVA – vesistövaikutukset Siuntionjoen vesistössä. Länsi-Uudenmaan Vesi ja Ympäristö Ry. Tutkimusraportti 457/2014. 66s.
- Søndergaard, M., Jensen, J.P. ja Jeppesen, E. 1999. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. *Hydrobiologia*, 408/409, 145–152.
- Søndergaard, M., Jensen, J.P. ja Jeppesen, E. 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 506–509, 135–145.
- Søndergaard, M., Windolf, J. ja Jeppesen, E. 1996. Phosphorus fractions and profiles in the sediment of shallow Danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition and lake chemistry. *Wat. Res. Vol. 30*, no. 4, 992–1002.
- Uusitalo, A. 2004. Enäjärven kunnostus ja hoitotoimenpiteet. Julkaisussa Sami Reunanen, toim.: Vihdin Enäjäjärvi-projekti vuosina 1998 – 2004, s. 14–21. toim. Sami Reunanen. Uudenmaan ympäristökeskus. Alueellinen ympäristöjulkaisu 167.
- Virkanen, J., Reijola, H. ja Vaahtojärvi, T. Geotieteiden ja maantieteen laitoksen ympäristölaboratorion toimintakäsikirja 24.10.2014. Julkaisematon moniste. 205s. Geotieteiden ja maantieteen laitos. Helsingin yliopisto.
- Vuori, K-M., Bäck, S., Hellsten, S., Karjalainen, S.M., Kauppila, P., Lax, H-G., Lepistö, L., Londesborough, S., Mitikka, S., Niemelä, P., Niemi, J., Perus, J., Pietiläinen, O-P., Pilke, A., Riihimäki, J., Rissanen, J., Tammi, J., Tolonen, K., Vehanen, T., Vuoristo, H. ja Westberg, V. 2006. Suomen pintavesien tyypittelyn ja ekologisen luokittelujärjestelmän perusteet. Suomen ympäristökeskuksen julkaisuja, Yliopistopaino, Helsinki, 154s.
- Wang, H., Appan, A., Gulliver, J. S. 2003. Modeling of phosphorus dynamics in aquatic sediments: I – model development. *Water Research* 37. 3928 – 3938.
- Watts, C.J. 2000. The effect of organic matter on sedimentary phosphorus release in an Australian reservoir. *Hydrobiologia*, 431: 13 – 25.
- Worsfold, P.J., Gimbert, L.J., Mankasingh, U., Omaka, O.N., Hanrahan, G., Gardolinski, P.C.F.C., Haygarth, P.M., Turner, B.L., Keith-Roach, M.J. ja McKelvie, I.D. 2005. Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils. *Talanta* 66, 273–293.
- Wu, Y., Wen, Y., Zhou, J. ja Wu, Y. 2014. Phosphorus Release from Lake Sediments: Effects of pH, Temperature and Dissolved Oxygen. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 18(1): 323–329.
- Zhang, L., Liao, Q., Zeng, C., Mo, Q. ja Fan, C. 2014. Effects of pretreatment on the sequential phosphorus fractionation of anaerobic sediment. *J. Limnol.*, 73(2): 274–281.

- Zhu, Y., Zhang, R., Wu, F., Qu, X., Xie, F. ja Fu, Z. 2012. Phosphorus fractions and bioavailability in relation to particle size characteristics in sediments from Lake Hongfeng, Southwest China. *Environ Earth Sci.* Volume 68, Issue 4, pp 1041–1052.
- Zhu, M., Zhu, G., Zhao, L, Yao, Xin, Zhang, Y., Gao, G. ja Qin, B. 2013. Influence of algal bloom degradation on nutrient release at the sediment-water interface in Lake Taihu, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20: 1803–1811.

LIITTEET

LIITE 1. Analyysitulokset 2013 (0–3 cm)

Näyte- piste	Y	X	Veden- syvyys	Näyte- syvyys	W%	Pitoisuus mg g ⁻¹				Tot-P	Residuaali-P	NaOH-P	Residuaali-P
						LOI	NH4Cl-P	NaOH-P	HCl-P			Muutos%	Muutos%
P1	6694681	357190	2,8 m	0-3 cm	62,1749	5,1007	0,0261	0,1518	0,4498	0,7937	0,1661	-42,3	-57,0
P2	6694564	357062	4,3 m	0-3 cm	91,4120	18,9953	0,0537	0,5933	0,3054	1,7858	0,8334	-10,8	172,4
P3	6694459	356930	4,4 m	0-3 cm	92,4765	20,6349	0,0725	0,8511	0,3212	2,1153	0,8703	76,6	22,8
P4	6694336	356767	4,6 m	0-3 cm	92,3430	19,9645	0,0720	0,9062	0,3005	2,0411	0,7624	59,3	16,2
P5	6694312	356990	4,1 m	0-3 cm	92,0347	19,1450	0,0542	0,7134	0,3344	1,7300	0,6280		
P6	6694213	356611	4,7 m	0-3 cm	91,1178	19,4060	0,0507	0,7322	0,3137	1,9695	0,8729	578,0	-29,5
P7	6694086	356461	4,7 m	0-3 cm	91,9072	20,1670	0,0555	0,5461	0,2917	1,9468	1,0535	-11,9	20,1
P8	6694425	355910	2,1 m	0-3 cm	88,4480	18,3755	0,0603	0,3929	0,2999	1,2940	0,5409	-33,2	55,4
P9	6694285	356018	3,5 m	0-3 cm	84,0890	12,9721	0,0541	0,2766	0,3199	1,0703	0,4197		
P10	6694113	356166	4,5 m	0-3 cm	91,8299	20,3660	0,0889	0,6675	0,3336	1,9106	0,8206	120,3	13,6
P11	6693970	356334	5,1 m	0-3 cm	89,6621	20,3270	0,0747	0,7674	0,2587	1,9832	0,8823	37,0	10,4
P12	6693791	356422	5,1 m	0-3 cm	91,5964	19,8005	0,0746	0,8955	0,3108	2,0867	0,8058	185,2	-26,2
P13	6693635	356545	4,2 m	0-3 cm	89,5828	18,6978	0,0535	0,5372	0,3220	1,5144	0,6016		
P14	6693510	356636	2,5 m	0-3 cm	82,8821	12,0161	0,0516	0,2465	0,3776	1,0165	0,3408	128,3	204,3
P15	6693691	355977	5,2 m	0-3 cm	90,2103	21,3555	0,0739	0,5979	0,2945	1,7639	0,7977	8,7	30,1
P16	6693572	355799	4,9 m	0-3 cm	90,4834	21,1435	0,0624	0,5365	0,3126	1,7455	0,8339	-20,4	-46,9
P17	6693571	355563	4,7 m	0-3 cm	90,3614	20,7290	0,0908	0,7328	0,3168	1,9401	0,7998	69,2	93,2
P18	6693250	355693	5,0 m	0-3 cm	91,5199	21,2420	0,0760	0,6523	0,3021	1,8836	0,8531	-14,2	-32,2
P19	6693221	355395	5,1 m	0-3 cm	88,4968	20,8020	0,0694	0,6639	0,3166	2,1517	1,1018	4,2	87,7
P20	6692678	355013	4,6 m	0-3 cm	88,7612	20,5697	0,0758	0,6389	0,3097	1,7825	0,7581	-37,0	56,6
P21	6692703	354752	4,2 m	0-3 cm	91,0702	20,3990	0,0804	0,6857	0,2995	1,8038	0,7382	46,8	-14,4
P22	6692459	354743	4,5 m	0-3 cm	92,1575	20,6370	0,0931	0,7755	0,2931	1,9696	0,8078	-30,0	162,3
P23	6692164	354354	4,9 m	0-3 cm	87,9358	20,3600	0,0825	0,7407	0,3069	1,8509	0,7207	51,2	-5,3
P24	6692249	354131	3,8 m	0-3 cm	91,9182	20,5307	0,0691	0,7052	0,2981	1,8651	0,7927	46,3	-21,1
P26	6691948	354034	3,5 m	0-3 cm	92,5507	20,3385	0,0763	0,6298	0,3035	1,8579	0,8484	-38,3	91,1
P27	6691871	353665	2,9 m	0-3 cm	90,6524	19,6020	0,0704	0,5546	0,3325	1,4845	0,5270	11,4	-19,5
P28	6691569	353589	2,6 m	0-3 cm	92,7882	21,2118	0,0666	0,6484	0,3128	1,7335	0,7058	-19,6	125,5
P29	6691561	353296	1,9 m	0-3 cm	87,3411	15,6563	0,0517	0,3318	0,3441	1,0393	0,3117	-51,5	-41,0
P30	6691456	353234	1,8 m	0-3 cm	89,3066	16,2607	0,0553	0,3797	0,3142	1,1691	0,4199	-15,6	-55,7
P31	6691282	353274	2,0 m	0-3 cm	90,8098	17,9719	0,0553	0,4333	0,3889	1,2870	0,4095	-20,3	-54,4
Keskiarvo					89,2640	18,8259	0,0664	0,5995	0,3195	1,6862	0,7008		

LIITE 1. Analyysitulokset 2013 (7–10 cm)

Näyte- piste	Y	X	Veden- syvyys	Näyte- syvyys	W%	LOI	Pitoisuus mg g ⁻¹ Tot-P
P1	6694681	357190	2,8	3-5	52,169837	3,9373031	0,6048960
P2	6694564	357062	4,3	6-9	85,787501	15,708000	1,4908384
P3	6694459	356930	4,4	6-9	88,066298	18,233588	1,6067825
P4	6694336	356767	4,6	7-10	88,693027	19,150000	1,5715257
P5	6694312	356990	4,1	6-9	86,412563	18,590000	1,3272081
P6	6694213	356611	4,67	7-10	87,155478	16,805000	1,4137971
P7	6694086	356461	4,7	7-10	88,191805	19,097955	1,6663094
P8	6694425	355910	2,1	7-10	77,403125	12,164392	0,8311642
P9	6694285	356018	3,5	7-10	64,797353	9,8737563	0,7370748
P10	6694113	356166	4,5	7-10	87,770532	18,165908	1,5105094
P11	6693970	356334	5,05	7-10	88,175639	19,004050	1,6570110
P12	6693791	356422	5,1	7-10	88,368046	19,250963	1,6639251
P13	6693635	356545	4,2	8-11	82,637097	14,729264	1,1150911
P14	6693510	356636	2,5	7-10	72,044520	9,5994800	0,8304539
P15	6693691	355977	5,2	8-11	87,076531	20,116006	1,6036623
P16	6693572	355799	4,9	8-11	87,401575	20,015502	1,5015459
P17	6693571	355563	4,7	7-10	87,136952	18,407700	1,5071822
P18	6693250	355693	5	7-10	88,173748	20,371019	1,6215978
P19	6693221	355395	5,1	11-14	83,890721	16,270814	1,1774919
P20	6692678	355013	4,6	8-11	87,611882	18,824441	1,5193905
P21	6692703	354752	4,2	8-11	87,557092	19,068453	1,4788078
P22	6692459	354743	4,5	6-9	88,447165	19,353968	1,7471672
P23	6692164	354354	4,9	7-10	83,159159	17,045852	1,4404754
P24	6692249	354131	3,8	8-11	85,308778	16,382319	1,4136072
P26	6691948	354034	3,5	8-11	87,040192	17,853893	0,9449801
P27	6691871	353665	2,9	7-11	82,492582	14,474724	1,0292211
P28	6691569	353589	2,6	7-10	86,634328	16,430000	1,2999954
P29	6691561	353296	1,9	7-10	74,783454	10,454477	0,8806005
P30	6691456	353234	1,8	6-10	79,478355	12,109395	0,8349580
P31	6691282	353274	2	3-9	84,752886	14,454277	1,0853704
Keskiarvo					83,287274	16,198083	1,3037547

LIITE 1. Analyysitulokset 2013 (18–21 cm)

Näyte- piste	Y	X	Veden- syvyys	Näyte- syvyys	W%	LOI	Pitoisuus mg g ⁻¹ Tot-P
P1	6694681	357190	2,8	9-11	55,82441	5,82350	0,633921
P2	6694564	357062	4,3	18-21	80,01494	12,90035	1,143723
P3	6694459	356930	4,4	18-21	81,00249	14,16850	1,042831
P4	6694336	356767	4,6	17-20	82,58732	15,61122	1,202487
P5	6694312	356990	4,1	16-20	78,65105	15,37797	0,908811
P6	6694213	356611	4,67	16-19	82,78108	14,30000	1,023921
P7	6694086	356461	4,7	18-21	82,35322	15,41523	1,046399
P8	6694425	355910	2,1	13-15	68,66582	8,085000	0,803959
P9	6694285	356018	3,5	13-15	70,28770	9,582521	0,890425
P10	6694113	356166	4,5	18-21	80,65619	15,01425	0,919970
P11	6693970	356334	5,05	20-23	82,01239	14,97575	1,035151
P12	6693791	356422	5,1	18-21	82,35113	15,56000	1,135901
P13	6693635	356545	4,2	14-17	78,12138	13,26434	0,896079
P14	6693510	356636	2,5	11-13	72,18971	14,80426	0,706325
P15	6693691	355977	5,2	20-23	81,85031	14,80426	0,923335
P16	6693572	355799	4,9	20-22	79,54545	14,31000	0,876272
P17	6693571	355563	4,7	18-21	80,97177	14,66777	0,908252
P18	6693250	355693	5	20-23	82,46620	16,15419	0,994916
P19	6693221	355395	5,1	18-21	81,64223	15,44390	0,943425
P20	6692678	355013	4,6	18-21	82,14430	15,00500	1,101029
P21	6692703	354752	4,2	20-23	81,19264	14,92000	1,035953
P22	6692459	354743	4,5	18-21	81,82055	15,20424	1,170978
P23	6692164	354354	4,9	22-25	80,92751	14,89776	0,963443
P24	6692249	354131	3,8	21-24	80,15744	13,54932	0,879514
P26	6691948	354034	3,5	22-25	81,07471	16,45582	0,939044
P27	6691871	353665	2,9	17-20	75,42281	10,24624	0,925558
P28	6691569	353589	2,6	25-28	80,84817	13,87431	0,901744
P29	6691561	353296	1,9	19-21	65,58798	6,197190	0,822036
P30	6691456	353234	1,8	15-18	68,18154	7,235362	0,749198
P31	6691282	353274	2	18-21	73,71840	9,584521	0,838281
Keskiarvo					77,83503	13,24776	0,945429

LIITE 2. Korrelaatiomatriisit

Korrelaatiomatriisi vuoden 2013 pintanäytteille (0–3 cm)

Correlations

			Vedensyvyys	Vesipitoisuus	LOI	NH4CIP	NaOHP	HCIP	ResiduaaliP	TOTP
Spearman's rho	Vedensyvyys	Correlation Coefficient	1,000	,140	,641**	,501**	,586**	-,470**	,772**	,740**
		Sig. (2-tailed)	.	,460	,000	,005	,001	,009	,000	,000
		N	30	30	30	30	30	30	30	30
	Vesipitoisuus	Correlation Coefficient	,140	1,000	,450*	,350	,561**	-,338	,481**	,549**
		Sig. (2-tailed)	,460	.	,013	,058	,001	,068	,007	,002
		N	30	30	30	30	30	30	30	30
	LOI	Correlation Coefficient	,641**	,450*	1,000	,708**	,525**	-,474**	,643**	,589**
		Sig. (2-tailed)	,000	,013	.	,000	,003	,008	,000	,001
		N	30	30	30	30	30	30	30	30
	NH4CIP	Correlation Coefficient	,501**	,350	,708**	1,000	,664**	-,482**	,403*	,576**
		Sig. (2-tailed)	,005	,058	,000	.	,000	,007	,027	,001
		N	30	30	30	30	30	30	30	30
	NaOHP	Correlation Coefficient	,586**	,561**	,525**	,664**	1,000	-,434*	,563**	,837**
		Sig. (2-tailed)	,001	,001	,003	,000	.	,016	,001	,000
		N	30	30	30	30	30	30	30	30
	HCIP	Correlation Coefficient	-,470**	-,338	-,474**	-,482**	-,434*	1,000	-,588**	-,511**
		Sig. (2-tailed)	,009	,068	,008	,007	,016	.	,001	,004
		N	30	30	30	30	30	30	30	30
	ResiduaaliP	Correlation Coefficient	,772**	,481**	,643**	,403*	,563**	-,588**	1,000	,859**
		Sig. (2-tailed)	,000	,007	,000	,027	,001	,001	.	,000
		N	30	30	30	30	30	30	30	30
	TOTP	Correlation Coefficient	,740**	,549**	,589**	,576**	,837**	-,511**	,859**	1,000
		Sig. (2-tailed)	,000	,002	,001	,001	,000	,004	,000	.
		N	30	30	30	30	30	30	30	30

** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

* . Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Korrelaatiomatriisi vuoden 1999 pintanäytteille (0–2 cm)

Correlations

			NH4CIP	NaOH	HCIP	TOTP	ResiduaaliP	LOI	Vesipitoisuus
Spearman's rho	NH4CIP	Correlation Coefficient	1,000	,475*	,336	,193	-,199	,512**	,744**
		Sig. (2-tailed)	.	,011	,080	,326	,310	,005	,000
		N	28	28	28	28	28	28	28
	NaOH	Correlation Coefficient	,475*	1,000	,287	,532**	-,244	,162	,351
		Sig. (2-tailed)	,011	.	,138	,004	,211	,411	,067
		N	28	28	28	28	28	28	28
	HCIP	Correlation Coefficient	,336	,287	1,000	,245	-,446*	-,199	,064
		Sig. (2-tailed)	,080	,138	.	,209	,017	,310	,748
		N	28	28	28	28	28	28	28
	TOTP	Correlation Coefficient	,193	,532**	,245	1,000	,410*	,198	,323
		Sig. (2-tailed)	,326	,004	,209	.	,030	,312	,093
		N	28	28	28	28	28	28	28
	ResiduaaliP	Correlation Coefficient	-,199	-,244	-,446*	,410*	1,000	,420*	,110
		Sig. (2-tailed)	,310	,211	,017	,030	.	,026	,576
		N	28	28	28	28	28	28	28
	LOI	Correlation Coefficient	,512**	,162	-,199	,198	,420*	1,000	,589**
		Sig. (2-tailed)	,005	,411	,310	,312	,026	.	,001
		N	28	28	28	28	28	28	28
	Vesipitoisuus	Correlation Coefficient	,744**	,351	,064	,323	,110	,589**	1,000
		Sig. (2-tailed)	,000	,067	,748	,093	,576	,001	.
		N	28	28	28	28	28	28	28

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Korrelaatiomatriisi vuoden 1991 pintanäytteille (0–10 cm)

Correlations

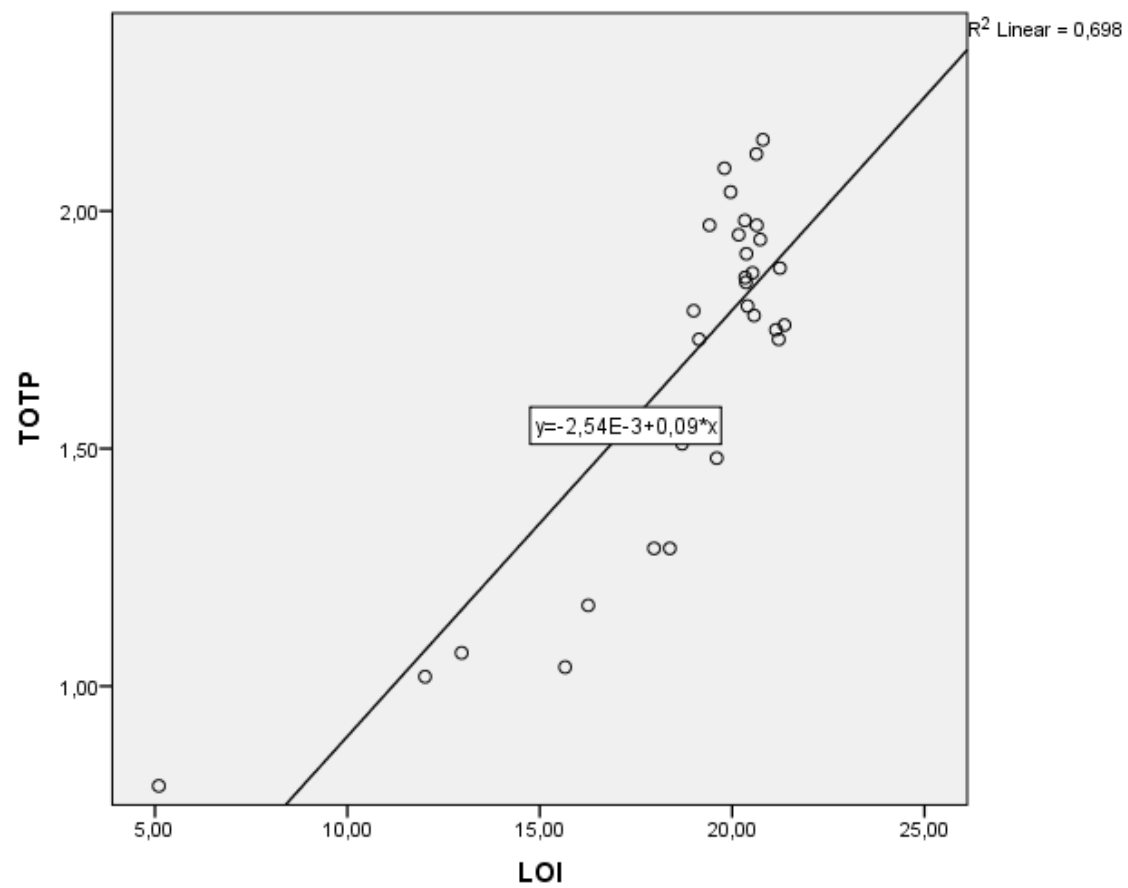
			Vedensyvyys	Vesipitoisuus	LOI	TOTP
Spearman's rho	Vedensyvyys	Correlation Coefficient	1,000	,432 [*]	,514 ^{**}	,866 ^{**}
		Sig. (2-tailed)	.	,022	,005	,000
		N	28	28	28	28
	Vesipitoisuus	Correlation Coefficient	,432 [*]	1,000	,590 ^{**}	,481 ^{**}
		Sig. (2-tailed)	,022	.	,001	,010
		N	28	28	28	28
	LOI	Correlation Coefficient	,514 ^{**}	,590 ^{**}	1,000	,548 ^{**}
		Sig. (2-tailed)	,005	,001	.	,003
		N	28	28	28	28
	TOTP	Correlation Coefficient	,866 ^{**}	,481 ^{**}	,548 ^{**}	1,000
		Sig. (2-tailed)	,000	,010	,003	.
		N	28	28	28	28

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

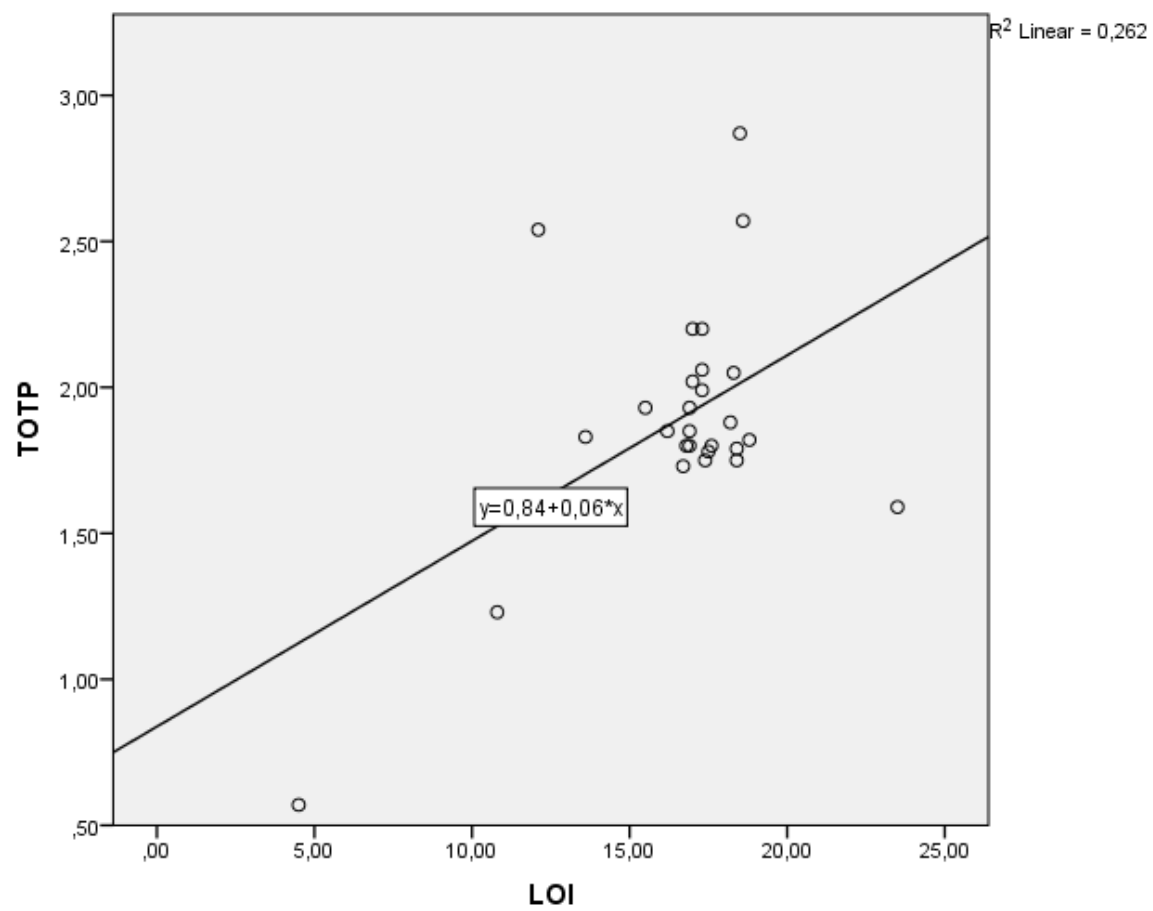
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

LIITE 3. Sirontadiagrammi ja regressioviiva

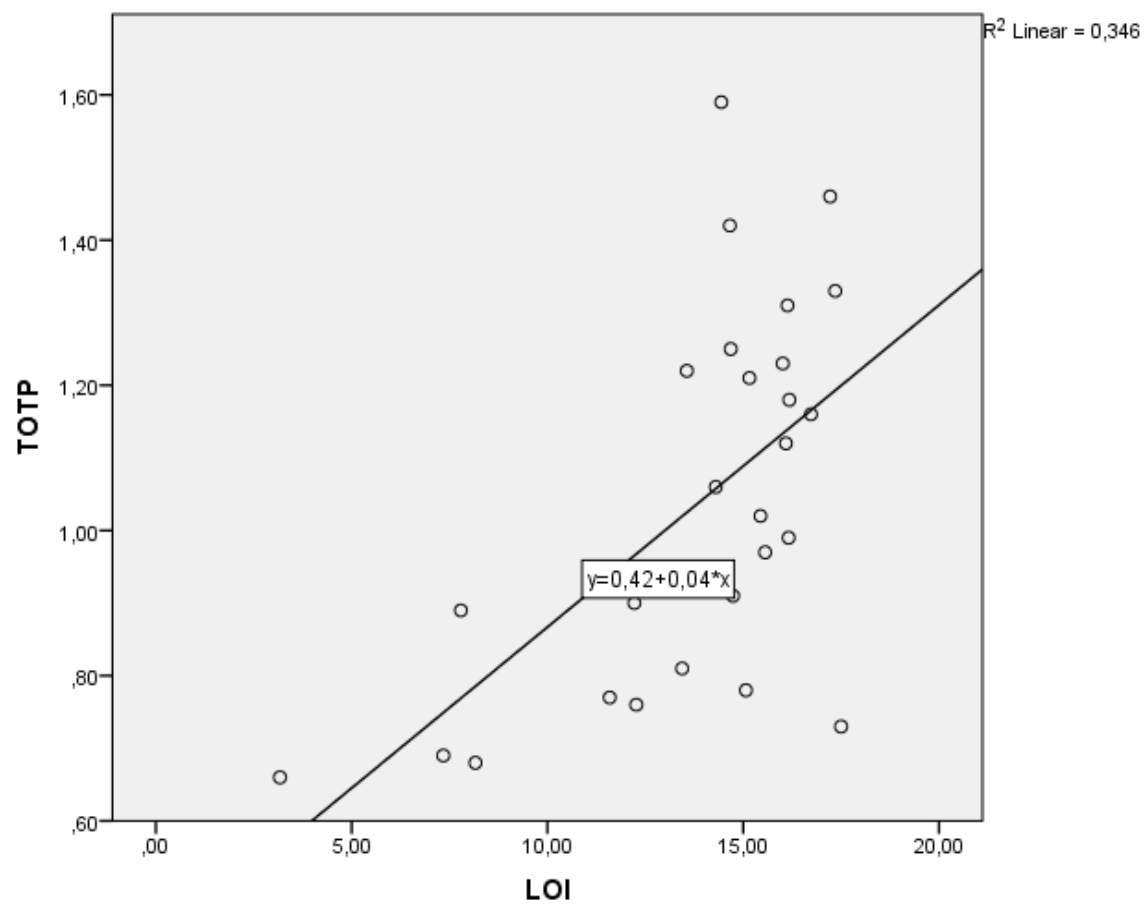
LOI ja TotP 2013



LOI ja TotP 1999

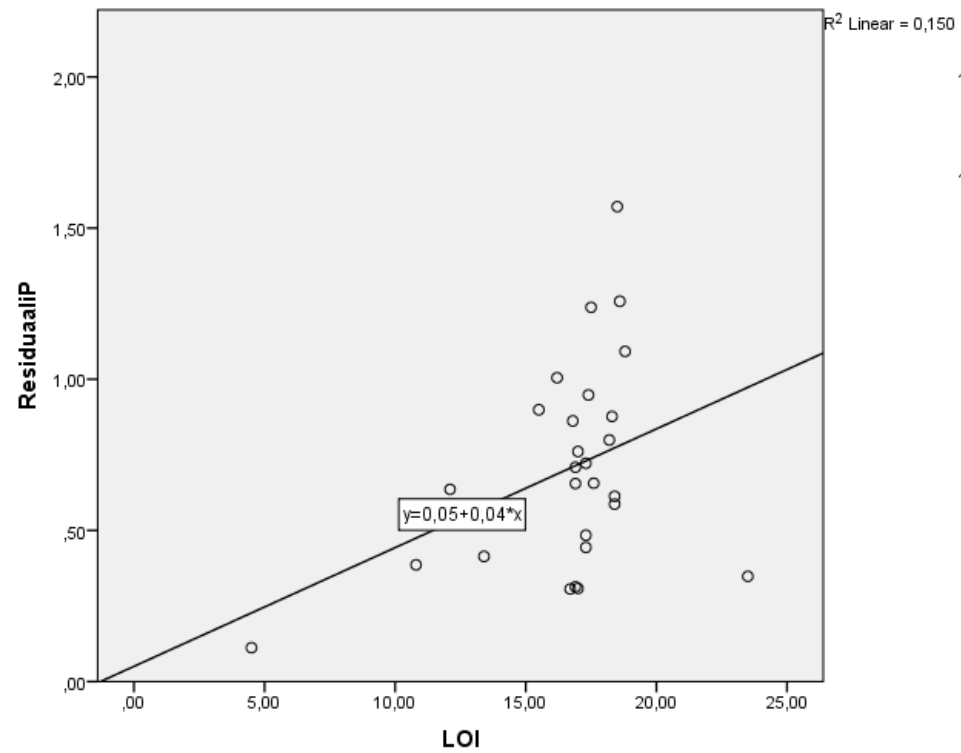


LOI ja TotP 1991



LOI ja Res-P

Vuosi 1999



Vuosi 2013

