

Fosfor i Kyrkvikens sediment



Sedimentprovtagningsspunkterna 1, 2 och 3



Fosfor i Kyrkvikens sediment

Författare: Emil Rydin

2008-11-17

Rapport 2008:25

Naturvatten i Roslagen AB

Norr Malma 4201

761 73 Norrtälje

0176 – 22 90 65

Inledning

Den största mängden aktiv fosfor i en sjö finns normalt i sedimenten. Att kvantifiera mängden fosfor som med tiden kommer att frigöras från sedimenten är centralt för att kunna förutsäga en sjös framtida näringsstatus, eller för att kunna bedöma effekten av olika restaureringsåtgärder i sjön. Likaså är den kunskapen viktig för att bedöma effekten av att minska externbelastningen för sjöns näringsstatus. Det kan också vara av intresse att kvantifiera mängderna fosfor som med tiden kan komma att nå nedströms belägna vattendrag.

Rörlig sedimentfosfor har kvantifierats ibland annat i Erken (Uppland) (Rydin 2000) och Mälaren (Weyhenmeyer & Rydin 2003). Ett antal sjöar i Stockholmstrakten har också undersökts inför sjörestaureringsföretag (Rydin 2008 och referenser däri).

Målsättningen med detta arbete är att haltbestämma fosforföreningarna i Kyrkvikens sediment. Utifrån dessa resultat görs en bedömning av hur mycket fosfor som med tiden kan komma att frigöras från Kyrkvikens sediment.

Material & Metoder

Sediment från tre platser i Kyrkviken provtogs med Willnerhämtare den 9 oktober 2008. De 3 sedimentkärnorna skiktades (0-1, 1-2, 4-5, 9-10, 14-15, samt 29-30 cm) direkt efter provtagning och levererades till Erkenlaboratoriet för fosforfraktionering, totalfosforanalys, vattenhalt- och organisk haltbestämning.

Fosforanalyser

Fosfor i sediment kan delas upp genom sk fosforfraktionering (Psenner m fl 1988). Man erhåller sex olika operationellt definierade former genom sekventiell extrahering: $\text{NH}_4\text{Cl-rP}$ (löst bunden fosfor), BD-rP (järnbunden fosfor), NaOH-rP (aluminiumbunden fosfor), NaOH-nrP (organiskt bunden fosfor), HCl-rP (kalciumbunden fosfor) och Res-P (residualfosfor, huvudsakligen svårnedbrytbara organiska fosforformer). Res-P beräknas genom att subtrahera extraherad och identifierad fosfor från sedimentets totala fosforinnehåll (TP).

Den rörliga andelen fosfor i sedimenten finns i de tre fosforfraktionerna löst bunden fosfor, järnbunden fosfor och organiskt bunden fosfor (Rydin 2000). Nedbrytbar organiskt bunden fosfor finns dessutom till en del i Res-P fraktionen, speciellt i de översta centimetrarna sediment. Dessa fyra fosforformer kommer normalt att minska i koncentration med ökande sedimentdjup (ökad ålder), vilket indikerar att de frigörs till vattnet. Denna frigörelseprocess syns även i den totala fosforhalten i sedimenten, vilken minskar med ökande sedimentdjup. I djupare sedimentskikt stabiliseras totalfosforkoncentrationen vid en lägre halt vilket betyder att fosforfrigörelsen har upphört och enbart inerta fosforformer finns kvar. Den rörliga mängden fosfor beräknas genom att subtrahera dessa lägre halter av löst bunden fosfor, järnbunden fosfor och organiskt bunden fosfor från de högre halterna i de ytligare skikten. Detta tillvägagångssätt har utvecklats i sedimentprofiler där den externa belastningen har varit konstant över den långa tidsperiod (sekel) som de översta decimetrarna sediment representerar (Rydin 2000). I Kyrksjön har fosfortillförseln förändrats i sammansättning under det senaste seklet, ffa i och med fosforfällningen i avloppsreningsverket. En diskussion förs i vilket omfattning det påverkar tolkningen av lagret av sedimentfosfor som med tiden kommer att frigöras.

Löst bunden fosfor och järnbunden fosfor är nära förknippade med varandra. Den järnbundna fosfor övergår snabbt i löst bunden fosfor om sedimenten blir syrgasfria. Den löst bundna fosfor anses vara direkt tillgänglig för att via någon transportprocess (diffusion, bioturbation etc) nå vattenmassan. Förrådet av dessa oorganiska fosforformer kan variera kraftigt över året i ytsedimenten och är de fosforformer som utgör det primära källan för internbelastning. Den organiskt bundna fosfor uppvisar inte samma snabba säsongsdynamik,

utan omsätts långsammare. Den organiska fosfor utgör normalt källan, via mineraliseringsprocesser, av fosfor till löst bunden och järnbunden fosfor.

För att beräkna mängden rörlig fosfor per ytenhet sediment subtraheras fosforkoncentrationen i djupare sedimentskikt, där sedimentdiagenesen (komposteringsprocessen) har avklingat (normalt vid 20 till 30 cm sedimentdjup), från de högre halterna i de ytligare skikten. Halter i de sedimentlager som inte har analyserats har interpolerats fram. Överskotten i respektive sedimentskikt omvandlas till mängd rörlig fosfor i respektive skikt, vilka sedan adderas för att erhålla mängd rörlig fosfor per kvadratmeter. Det bör poängteras att med rörlig fosfor menas i detta sammanhang fosfor som *med tiden* kommer att frigöras som biotillgänglig fosfor (fosfat) från sedimenten.

Resultat & Diskussion

Vatten och organisk halt

Vattenhalt och organisk halt är jämförelsevis låga i Kyrkvikens sediment. Vattenhalten når t ex inte upp över 90% i ytskikten. I de flesta ackumulations sediment håller detta intervall vattenhalter på runt 95%. Detta kan förklaras av den låga halten organiskt material. Glödningsförlusten är 12% av det torkade ytsedimentet, vilket gör Kyrkvikens sediment typiskt minerogent. Glödningsförlusten avklingar något med ökande sedimentdjup, vilket förmodligen avspeglar nedbrytning av organsikt material med tiden snarare än att depositionen av material har förändrats.

Fosforfraktionering

Resultatet av fosforfraktioneringen (Tabell 1, Fig. 1) visar att fördelningen av fosfor i sedimenten från de 3 provtagningsstationerna är relativt lika.

Tabell 1. Fosforformer, vattenhalt och glödningsförlust i Kyrkvikens sediment.

| Station | Skikt | NH ₄ Cl-rP | BD-rP | NaOH-rP | NaOH-nrP | HCl-rP | Res-P | Total fosfor | Vatten halt | Glödnings förlust |
|---|-------|-----------------------|-------|---------|------------|--------|-------|--------------|-------------|-------------------|
| Position | | Löst bunden P | Fe-P | Al-P | Organisk P | Ca-P | | TP | | |
| RAK | cm | µg P/g TS | | | | | | | % | |
| 1 X 6618616 Y 1317814 Z 14,2 m | 0-1 | 18 | 1000 | 580 | 360 | 310 | 180 | 2500 | 88 | 12 |
| | 1-2 | 10 | 670 | 560 | 330 | 310 | 270 | 2200 | 82 | 12 |
| | 4-5 | 9 | 700 | 590 | 350 | 340 | 54 | 2000 | 75 | 11 |
| | 9-10 | 7 | 430 | 910 | 250 | 370 | 69 | 2000 | 75 | 10 |
| | 14-15 | 3 | 490 | 680 | 290 | 350 | -12 | 1800 | 76 | 11 |
| | 29-30 | 0 | 180 | 270 | 80 | 310 | 68 | 910 | 55 | 6 |
| 2 X 6617792 Y 1317306 Z 14,4 m | 0-1 | 15 | 890 | 610 | 400 | 340 | 75 | 2300 | 86 | 12 |
| | 1-2 | 10 | 840 | 650 | 300 | 340 | 87 | 2200 | 82 | 12 |
| | 4-5 | 9 | 800 | 730 | 240 | 350 | 90 | 2200 | 77 | 11 |
| | 9-10 | 6 | 490 | 1000 | 190 | 380 | 150 | 2200 | 74 | 10 |
| | 14-15 | 5 | 430 | 740 | 250 | 360 | 170 | 2000 | 77 | 11 |
| | 29-30 | 0 | 130 | 320 | 67 | 330 | 160 | 1000 | 59 | 6 |
| 3 X 6617324 Y 1318765 Z 14,3 m | 0-1 | 12 | 700 | 550 | 380 | 320 | 78 | 2000 | 86 | 12 |
| | 1-2 | 9 | 660 | 610 | 340 | 320 | 96 | 2000 | 81 | 12 |
| | 4-5 | 8 | 740 | 860 | 230 | 340 | 130 | 2300 | 76 | 12 |
| | 9-10 | 8 | 600 | 900 | 220 | 350 | 180 | 2300 | 73 | 10 |
| | 14-15 | 5 | 670 | 520 | 170 | 360 | 63 | 1800 | 73 | 9 |
| | 29-30 | 0 | 110 | 230 | 180 | 300 | 70 | 880 | 63 | 7 |

Inga sedimentskikt mellan 14-15 cm och 29-30 cm analyserades, men någonstans däremellan skedde en förändring av fosfordepositionen. Provet 29-30 cm håller naturlig och typisk fördelning av fosfor, och totalfosforhalten ligger på runt 1000 µg P/g TS, vilket också är en vanlig halt med vilken fosfor begravs i sjöars ackumulations sediment (Håkanson 2003). Men i skikten ovan är järn och aluminiumbunden fosfor onaturligt hög.

Oorganiska fosforformer

Löst bunden fosfor håller en mycket låg koncentration, i snitt 15 µg P/g TS, i ytsedimenten och minskar med ökande sedimentdjup för att vara noll i de djupaste sedimentskikten (29-30 cm). Detta indikerar att sedimentytan har en bra fosforbindande förmåga under syrgassatta förhållanden.

Det stora förrådet järnbunden fosfor bedöms inte kunna lösas och läcka ut, undantaget minskningen i halt av järnbunden fosfor från ytskiktet (0-1 cm) till 1-2 cm skiktet. Den skillnaden i koncentration antas bestå av lättlösliga järn-fosforkomplex. Detta antagande bygger bl a på erfarenheter från dynamiken i sjön Erkens (Uppland) ytsediment (Rydin & Brunberg 1998). I övrigt kan det vara så att resten av den fosfor som har extraherats ut som järnbunden härrör från reningsverket, och är en stabilare form.

I kontrast mot de låga halterna löst bunden fosfor är halterna järnbunden fosfor hög. Detta är ovanligt, speciellt en bit ner i sedimentprofilen. I och med syrgasbrist, vilket råder i de flesta sediment ett par centimeter ner i sedimenten, har denna fosforform vanligen läckt ut och bara låga koncentrationer järnbunden finns kvar. Halten av dessa två fraktioner (löst bunden och järnbunden fosfor) brukar följas åt (Rydin & Welch 1998, Rydin 2008), vilket visar att den järnbundna fosfor står i jämvikt med löst fosfat. I Kyrkvikens sediment verkar detta inte vara fallet. Det kan tolkas som att den järnbundna fosfor i sedimenten inte är den amorfa form av järnhydroxid, med adsorberad fosfat, som kommer att gå i lösning vid syrgasbrist. Men det reducerande extraktionsmedlet (natriumditionit) som används för att extrahera ut järnbunden fosfor har en så pass kraftigt reducerande effekt att även fosforföreningar som går i lösning först vid mycket låga redoxpotentialer löses. Ett sådant exempel är Vivianit, en förening mellan reducerat järn och fosfat. Detta beskrivs i mer detalj i Rydin (2008) och referenser däri.

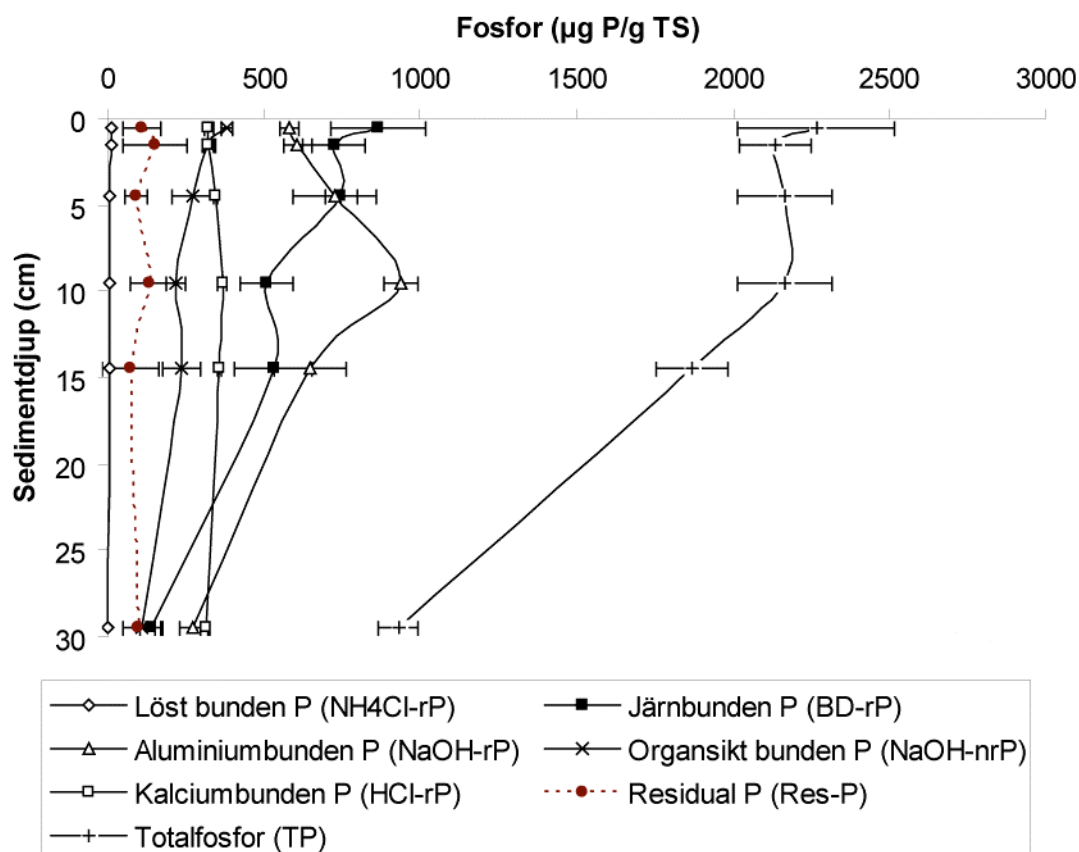
Även aluminiumbunden fosfor håller mycket höga halter i skiktet 14-15 cm och däröver. Högst halter, knappt 1000 µg P/g TS, uppmättes i 9-10 cm skiktet. Halten avklingar sedan mot sedimentytan, där aluminiumbunden fosfor ligger på knappt 600 µg P/g TS. Detta är fortfarande en förhöjd halt, dubbelt så hög som i 29-30 cm skiktet. Koncentrationen aluminiumbunden fosfor är i de allra flesta sjöars sedimentprofiler konstant, och sällan över ett par hundra µg P/g TS.

Reningsverket införde kemiskt fällning 1977 och man använde AVR d v s aluminiumsulfat till början av 1990-talet, då man övergick till att fälla med järnklorid, vilket man gjorde fram till år 2000. Under 2000-talet har man använt polyaluminiumklorid som fällningskemikalie (Grahn, 2008). Detta förklarar de höga halterna aluminiumbunden fosfor i skikten 5 till 15 cm. Dessa sedimentlager bör representera decennierna mellan 1980 och år 2000. Den aluminiumbundna fosfor minskar mot sedimentytan trots att polyaluminiumklorid har används som fällningskemikalie. En förklaring till detta fenomen skulle kunna vara om avskiljningen av flokken har blivit mer effektiv. Att den järnbundna fosfor håller höga halter i skikten 5 till 15 cm, under den period då man fällde med AVR, kan förklaras med att AVR förutom aluminium också håller en del järn som ingår i fosforfällningen.

Organisk fosfor

I sedimentprofiler från ackumulationsbottnar betyder den minskande halten organiskt bunden fosfor att organiskt material mineraliseras och fosfor bunden i organiskt material

frigörs. Snabbast minskar biogen fosfor som polyfosfat och pyrofosfat, medan fosfor bundet i esterbindningar bryts ner långsammare (Ahlgren m fl 2005). Dessa former utgör majoriteten av den organiskt bundna fosfor och kommer från plankton och makrofytrester, samt från det mikrobiella samhället som omsätter dessa. Den relativt konstanta koncentrationen av Res-P i sedimentprofilen tyder på att den fraktionen domineras av svårnedbrytbara föreningar. Därför tas de ej med i beräkningen av den rörliga mängden fosfor i Kyrkvikens sediment.



Figur 1. Medelvärden av fosforfraktioner och totalfosforhalt i de tre sedimentkärnorna från Kyrkviken. Felstaplarna anger standardavvikelsen för medelvärdet.

Rörliga mängder sedimentfosfor

Mängden löst bunden fosfor är försumbar, 0,04 g/m² i medel av de 3 undersökta stationerna. Mycket små mängder rörlig järnbunden fosfor bedöms finnas i sedimenten, i medeltal 0,2 g/m². Denna mängd inkluderar bara koncentrationsskillnaden mellan det ytligaste sedimentskiktet (0-1 cm) och det nedanför (1-2 cm). Mängden organiskt bunden fosfor är i snitt 1,26 g/m² (Tabell 1) och den mängden beräknas utifrån antagandet att halten organiskt bunden fosfor i skiktet 9-10 cm (Fig. 1) utgör den stabila andelen.

Det bör poängteras att sjöar naturligt håller rörlig fosfor i ytsedimenten. Så av de beräknade 1,5 g rörlig fosfor per kvadratmeter skulle en okänd andel ha funnits även om Kyrksjön var helt opåverkad. Resultaten från Kyrksjön kan jämföras med rörlig fosfor i Erkens sediment, en naturligt näringsrik sjö. Den är i huvudsak organiskt bunden (4 g/m²), medan järnbunden fosfor varierar (över året) mellan 0,5 till 2 g/m² (Rydin 1999). Mobil fosfor i Erkens sediment ligger alltså runt 5 g/m².

Kyrkvikens sediment bedöms ha stor potential att binda fosfor under syrgassatta förhållanden. Och den fosformängd som beräknas kunna frigöras med tiden under ogynnsamma förhållanden (syrgasbrist) är låg; 1,5 g P/m². Av resultaten i denna

undersökning att döma är inte sedimenten en betydande fosforkälla i Kyrkviken, jämfört med näringsrika sjöar. Därför bedöms inte heller åtgärder för att öka den fosforbindande förmågan behövas heller. Men det är osäkert hur stabil den stora mängden järnbunden fosfor faktiskt är vid syrgasbrist och låg redoxpotential. Finns det indikationer på att sedimenten läcker betydande fosformängder vid långvarig syrgasbrist bör rörligheten av den järnbundna fosfor undersökas ytterligare.

Referenser

- Ahlgren, J., Tranvik, L., Gogoll, A., Waldebäck, M., Markides, K. & Rydin, E. (2005) Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by ³¹P NMR. *Environmental Science & Technology* 39:867-872.
- Grahn, O. (2008). Muntlig kommunikation.
- Håkanson, L. (2003). Quantifying Burial, the Transport of Matter from the Lake Biosphere to the Geosphere Internal review of hydrobiology 88(5) 539-560.
- Psenner, R., Boström, B., Dinka, M., Pettersson, K., Pucsko, R., and M. Sager. (1988). Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediments. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 30: 98-109.
- Rydin, E & Brunberg, A-K. (1998). Seasonal dynamics of phosphorus in Lake Erken surface sediments. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 51:157-167.
- Rydin, E. (2000). Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Research* 34(7):2037-2042.
- Rydin, E, Huser, B. & Welch, E. (2000). Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes. *Limnology and Oceanography* 45(1):226-230.
- Rydin, E. (1999). Mobile phosphorus in lake sediments, sludge and soil –a catchment perspective. Ph.D. thesis, Dep. of Limnology, Uppsala University, Sweden
- Rydin, E & Welch, E. (1998). Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments. *Water Research* 32:2969-2976.
- Rydin, E. (2008). Kan Östersjön restaureras? Utvärdering av erfarenheter från sjöar. Del 2. Kemiska och fysiska sjörestaureringsmetoder – något för Östersjön? Naturvårdsverket Rapport 5860:51-90.
- Weyhenmeyer, G., Rydin, E. (2003). Sedimentens bidrag till fosforbelastningen i Mälaren. Institutionen för miljöanalys, SLU. Rapport 2003:15, 29 pp.