



TARTU ÜLIKOOL
Eesti mereinstituut

Hapestumise olukorra kirjeldamise alusuuring Eesti rannikumeres

Lõpparuanne

Leping nr: 3-2_14/8508-6/2018

Vastutav täitja: Liina Pajusalu



Projekti rahastas Keskkonnainvesteeringute Keskus

Tallinn 2020

SISUKORD

1.	SISSEJUHATUS	3
2.	MATERJAL JA METOODIKA	5
2.1	Välitööd	5
2.1.1	Seirejaamad	5
2.1.2	Hapestumise parameetrite mõõtmine	6
2.2	Laboratoorsed tööd	7
2.2.1	Toitainete sisalduse määramine merevees	7
2.2.2	Vee pH mõõtmine	8
2.2.3	Üldleeliselisuse määramine merevees.....	8
2.3	Eksperimendid	9
2.3.1	Suurvetikate toitainete omastamine	9
2.3.2	Suurvetikate primaarproduktiooni mõõtmised erinevatel pH tasemetel	11
2.4	Statistiline andmeanalüüs	12
3.	TULEMUSED JA ARUTELU	13
3.1	Merevee hapestumise parameetrid	13
3.1.1	Merevee üldleeliselisus	15
3.1.2	pH	17
3.1.3	Lahustunud anorgaaniline süsinik	19
3.1.4	Lahustunud CO ₂ kontsentratsioon merevees.....	22
3.1.5	Merevee hapestumise parameetrite kirjeldamine Eesti rannikumeres	24
3.2	pH ja CO₂ ööpäevaste profiilide mõõtmine põhjataimestiku kooslustes	27
3.2.1	Kõiguste laht	27
3.2.2	Pärnu laht.....	29
3.3	Põhjataimestik	32
3.3.1	Töös uuritud liigid	32
3.3.2	Suurvetikate toitainete omastamine	35
3.3.3	Suurvetikate primaarproduktioon erinevatel pH tasemetel	38
3.3.4	Merevee hapestumise ja eutrofeerumise koosmõju suurvetikatele	41
3.3.5	MSRD rannikumere hapestumise indikaator	42
3.4	Esialgne hinnang merevee hapestumise olukorra kohta Eesti rannikumeres ...	44
3.4.1	Merevee hapestumise parameetrid	44
3.4.2	Põhjataimestik	45
3.4.3	Soovitused	46
	KASUTATUD KIRJANDUS	48
	Lisa 1 Indikaator D5C6.1 – Oportunistlike liikide osakaal.....	52

1. SISSEJUHATUS

Ookeanide hapestumine on üleilmne keskkonnaprobleem, mis on otseselt seotud inimtekkelise süsihappegaasi (CO₂) emissiooniga atmosfääri. Hapestumise all mõistetakse ookeanivee pH taseme langust, mida põhjustab peamiselt suurenenud atmosfäärse CO₂ neeldumine pinnavees. Alates tööstusrevolutsioonist 18. sajandi lõpul on umbes kolmandik inimtegevuse tõttu atmosfääri eraldunud CO₂-st talletunud maailma ookeanides, põhjustades ookeanide pinnavee pH taseme languse umbes 0,1 ühiku võrra (IPCC 2014). Kui süsihappegaasiheidet ei reguleerita, võib ookeanivee pH tase järgmise sajandi alguseks langeda kuni 0,5 ühiku võrra (IPCC 2014). See tähendab, et CO₂ kontsentratsioon merevees võib suurened ligikaudu 200% aastaks 2100. See muutus on 100 korda kiirem võrreldes muutustega, mis on toimunud sadade aastatuhandete jooksul. Ennustusmodelid näitavad, et fundamentaalsed muutused süsinikukeemia tasakaalus võivad endaga kaasa tuua laiaulatuslikke muutusi mereökosüsteemides (IPCC 2014).

Suurem osa globaalseid uuringud on näidanud merevee hapestumise negatiivset mõju lubiskeletsetele organismidele nagu näiteks korallid, karbid ja kokolitofoorid, kes ehitavad oma koja kaltsiumkarbonaadist (CaCO₃), mis on hapete toimel lahustuv (Kroeker et al. 2010; Kroeker et al. 2013). Samuti on täheldatud suureneva merevee hapestumise tugevat negatiivset mõju kalade ja karpide varajastele arengustaadiumitele. Vastupidiselt on teadusuuringud näidanud, et CO₂-sisalduse suurenemine merevees mõjutab positiivselt mitte-lubiskeletsete merevetikate fotosünteesilist aktiivsust ja kasvu (Koch et al. 2013; Pajusalu 2016a,b).

Halvima tuleviku stsenaariumi puhul on prognoositud, et pH tase võib langeda kuni 0,4 ühiku võrra Läänemere keskosas aastaks 2100 ning 0.2 ± 0.1 langus on vältimatu, kuid rakendatavad kaitsemeetmed võivad oluliselt mõjutada milline on tegelik pH taseme langus (Omstedt et al. 2012). Seejuures on oluline, et meil oleks pikaajalised andmestiku seeriad (Omstedt et al. 2012). Mitmed uuringud on juba näidanud pH taseme langust erinevates Läänemere regioonides (Brutemark et al. 2011; Omstedt et al. 2012; HELCOM 2013; Almén et al. 2017; Pajusalu et al. 2019). Läänemere hapestumist kajastavad näitajad (pH ja süsiniku partsiaalarõhk $p(\text{CO}_2)$) varieeruvad tugevasti aastaajaliselt ja piirkonniti. Läänemere kaguosa põhi koosneb peamiselt lubjakivist, mis tingib teatud piirkondades kõrge üldleeliselisuse. Lisaks atmosfäärse CO₂ neeldumisel pinnavees mõjutavad Läänemere hapestumist veel mitmed tegurid: muutused valgala piirkonnas, eutrofeerumine, vee segunemine ja bioloogilised protsessid (Gustafsson & Gustafsson 2020).

Läänemere avaosas on rannikumerega võrreldes stabiilsemate näitajatega keskkond ning seetõttu on rannikumere seisundit kirjeldades ja võimalikke muutusi ennustades keeruline tugineda avamere kohta tehtud uuringutele. Eesti rannikumere seire programmi raames ei mõõdata veel merevee hapestumise parameetreid (süsihappegaasi partsiaalarõhku ($p\text{CO}_2$), üldleeliselisust (A_T), anorgaanilist süsinikku (DIC) ja osades veekogumites puuduvad ka pH mõõtmised), mille põhjal hinnata veekvaliteeti. Andmete puudus piirab ennustamudemodelite tegemist Eesti mereala kohta. Samuti on suuresti uurimata merevee hapestumise ja eutrofeerumise eraldi ja koosmõju rannikumere elustikule.

Antud projekti eesmärkideks on:

- 1) toitainete automaatanalüsaator Skalar San++ soetamine ja töösesse juurutamine;
- 2) mõõta merevee hapestumise parameetreid (pH, A_T , CO_2 ja DIC), et selgitada välja millist kahte parameetrit oleks kõige otstarbekam mõõta Eesti rannikumere seire käigus, mille põhjal hinnata hapestumise olukorda;
- 3) teostada suurema sagedusega pH ja CO_2 ööpäevaseid mõõtmisi põhjataimestiku kooslustes;
- 4) uurida eutrofeerumise ja merevee hapestumise omavahelist seost Eesti rannikumeres põhjataimestiku näitel;
- 5) anda esialgne hinnang ja soovitus edasisteks merevee hapestumise uuringuteks Eesti rannikumeres;
- 6) testida eksperimentaalselt põhjataimestikku iseloomustavate parameetrite sobivust merevee hapestumise indikaatorina, mida on võimalik edaspidi kasutada MSRD aruandluses.

Uuringus osalesid TÜ Eesti mereinstituudi merebioloogia osakonna töötajad:

Liina Pajusalu, PhD – vastutav täitja, aruandlus, välitööd, eksperimentid

Arno Põllumäe, PhD – CO_2 sondi andmete analüüs, välitööd

Tiina Paalme, PhD – põhjataimestiku uuringud

Georg Martin, PhD – põhjataimestiku uuringud

Maria Põllupüü, PhD – välitööd

Gerli Albert, MSc – eksperimentaaluuringud, aruandlus

Jack Hall, MSc – eksperimentaaluuringud

Marko Rõõmusoks, MSc – keemilised analüüsid

Kaire Kaljurand – välitööd

Martin Teeveer – välitööd

2. MATERJAL JA METOODIKA

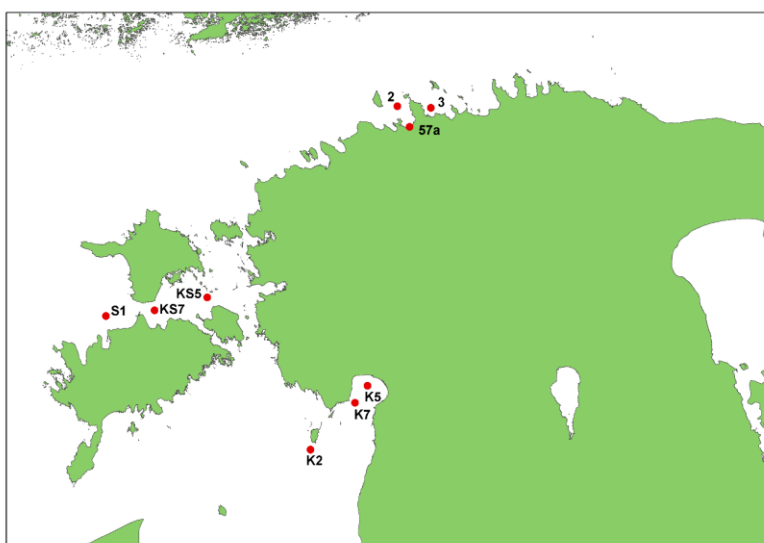
2.1 Välitööd

2.1.1 Seirejaamad

Hapestumise parameetrite mõõtmiseks koguti üldleeliselisuse proove ning mõõdeti CTD profiile (pH, CO₂ ja DIC) viies erinevas veekogumis kokku üheksas püsiseirejaamas (tabel 1; joonis 1). Lisaks koguti uurimisaladelt veeproovid, millest määrati toetavad füüsikalise-keemilised näitajad. Välitöid viidi läbi 2019. aasta juunist kuni 2020. aasta augustini.

Tabel 1. Veekogumid, püsiseirejaamad ja proovivõtu sügavused.

Veekogum	Jaam	Laius N	Pikkus E	Jaama sügavus	Proovivõtu sügavused
Muuga-Tallinna-Kakumäe lahe rannikuvesi	2	59.5383	24.6867	45 m	1, 5, 10 m ja põhjalähedane kiht
	3	59.5300	24.9700	36 m	1, 5, 10 m ja põhjalähedane kiht
	57a	59.4500	24.7883	8 m	1 ja 5 m
Kassari-Õunaku lahe rannikuvesi	KS5	58.7170	23.1005	5,5 m	1 ja 5 m
	KS7	58.6575	22.6677	7 m	1 ja 5 m
Soela väin	S1	58.6281	22.2684	30 m	1, 5, 10 ja põhjalähedane kiht
Pärnu lahe rannikuvesi	K5	58.3396	24.4188	6 m	1 ja 5 m
	K7	58.2673	24.3174	7 m	1 ja 5 m
Liivi laht	K2	58.0667	23.9533	11 m	1, 5 ja 10 m



Joonis 1. Seirejaamad Eesti rannikumeres.

2.1.2 Hapestumise parameetrite mõõtmine

Välitööde käigus mõõdeti hapestumise parameetreid (pH, CO₂ ja DIC) püsiseirejaamades erinevatel proovivõtu sügavustel (tabel 1) kasutades optilist CO₂ sensorit (AMT Analysentechnik GmbH, Germany), mis oli ühendatud CTD sondisüsteemile (Sun & Sea Technology GmbH, Germany) (joonis 2). Üldleeliselisuse määramiseks koguti samadelt sügavustelt veeproovid hilisemaks laboratoorseks analüüsiks (täpsemalt kirjeldatud peatükis 2.2.3).

pH ja CO₂ ööpäevaste profiilide mõõtmisi teostati Saaremaa lõunarannikul Kõiguste lahes (58.371°N, 22.980°E), kus uurimisala koosluses domineerisid kõrgemad taimed ning Pärnu lahes (58.256°N, 24.489°E), kus koosluses domineerisid mändvetikad. Mõõtmisi viidi läbi 24-tunnise tsükli jooksul intervalliga 20 minutit kasutades sama sondisüsteemi (vahetati ainult mõõterežiimi; joonis 2). Taustainfoks mõõdeti soolsuse, hapniku ja veetemperatuuri profiile.



Joonis 2. Hapestumise parameetreid mõõdeti kasutades optilist CO₂ sensorit, mis oli ühendatud CTD sondisüsteemile.

2.2 Laboratoorsed tööd

Uurimisaladelt ja eksperimentide käigus kogutud merevee toitainete ja üldleeliselisuse proovid analüüsiti Tartu Ülikooli Eesti mereinstituudi merebioloogia osakonna hüdrokeemia laboris, mis on Eesti Akrediteerimiskeskuse poolt akrediteeritud katselabor registreerimisnumbriga L179. Hüdrokeemia laboris viiakse läbi peamiselt merevee keemilisi analüüse vastavalt standardile EVS-EN ISO/IEC 17025:2017 „Katse-ja kalibreerimislaborite kompetentsuse üldnõuded“.

2.2.1 Toitainete sisalduse määramine merevees

Projekti raames soetati ja juurutati töösse spetsiaalne automaatanalüsaator Skalar San++ (Skalar Analytic B.V., Breda, The Netherlands) toitainete määramiseks (joonis 3). Tööde käigus kogutud veeproovid sügavkülmutati hilisemaks laboratoorseks analüüsiks. Toitainete kontsentratsioonid (üldammastik ($N_{\text{üld}}$), üldfosfor ($P_{\text{üld}}$), fosfaadid ($PO_4\text{-P}$), silikaadid ($SiO_4\text{-Si}$) ja nitritid+nitraadid ($NO_3+NO_2\text{-N}$) ($\mu\text{mol l}^{-1}$) mõõdeti laboris automaatanalüsaatoriga kasutades EVS-EN ISO 11905-1, EVS-EN ISO15681-2, EVS-EN ISO 16264 ja EVS-EN ISO 13395 standardmeetodeid.



Joonis 3. Toitainete automaatanalüsaator Skalar San++.

Lisaks määrati proovidest ammooniumlämmastik ($\text{NH}_4\text{-N}$) ($\mu\text{mol l}^{-1}$), mis mõõdeti laboris manuaalselt kasutades AQUAMATE Thermo Spectronic (Instrument Serial number AQA 151408) spektrofotomeeterit ja Grasshoff et al. (1999) ning HELCOMi juhendeid. Ammooniumi määramine teostati vahetult pärast proovide võtmist või proovid fikseeriti ja säilitati pimedas ning analüüsiti 7 päeva jooksul.

2.2.2 Vee pH mõõtmine

Eksperimentide käigus kasutati pH potentsiomeetrilist määramist. pH mõõdeti Mettler Toledo InLab Expert Pro-ISM-IP67 pH elektroodiga (täpsus: ± 0.001 ja resolutsioon: ± 0.002), mis oli ühendatud Mettler Toledo pH-meetriga (model Seven2Go pro S8 pH/Ion Meter). pH-meetri kalibreerimiseks kasutati sertifitseeritud Mettler Toledo puhverlahuseid (25°C juures pH 4.01 ± 0.02 ; pH 7.00 ± 0.02 ; pH 9.21 ± 0.02). pH mõõdeti temperatuuril $25 \pm 1^\circ\text{C}$ või temperatuur täheldati ülesse ja võeti arvutuste juures arvesse. pH määramine vastab sisuliselt EVS-EN ISO 10523 standardmeetodile.

2.2.3 Üldleeliselisuse määramine merevees

Välitööde käigus võeti veeproovid 250 ml-sse lihvkorgiga klaaspudelitesse. Pudelid täideti ääreni ja suleti korralikult, nii et pudelitesse ei jääks õhku. Kuna bioloogiline tarbimine/ CO_2 teke ei mõjuta leeliselisust, siis proove ei konserveeritud. Proovid säilitati madalal temperatuuril pimedas ning analüüsiti paari nädala jooksul peale proovivõtmist. Laboris määrati kogutud veeproovidest üldleeliselisus ehk kogualuselisus (*Total Alkalinity* (A_T)) potentsiomeetrilise tiitrimise meetodil. Selleks kaaluti 70 g proovi nõusse, mis asetati magnetsegajale ning tiitriti soolhappe lahusega pH väärtuseni 3.0 kasutades avatud (*open-cell*) automaattitraatorit (Metrohm Titrino 848 Plus) (joonis 4). Üldleeliselisus mõõdeti täpsusega $\pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Üldleeliselisuse määramine merevees vastab sisuliselt EVS-EN ISO 9963-1 standardmeetodile ja HELCOMi juhendile (Draft guidelines for sampling and determination of total alkalinity). Tulemuste arvutamiseks kasutati R-programmis spetsiaalselt selleks välja töötatud paketti *Seacarb* (Gattuso et al. 2019, R package version 3.2.11) kuhu tuleb lisada ka proovi soolsuse, mahu ja temperatuuri andmed ning valem arvutab üldleeliselisuse potentsiomeetrilise tiitrimise käigus saadud andmete põhjal välja. Tulemused antakse ühikus: $\mu\text{mol kg}^{-1}$.



Joonis 4. Automaattitraator Metrohm Titrino 848 Plus.

2.3 Eksperimendid

2.3.1 Suurvetikate toitainete omastamine

Eksperimendi eesmärk oli võrrelda nelja suurvetika *F. vesiculosus*, *P. littoralis*, *F. lumbricalis* ja *U. intestinalis* toitainete (nitraadi, ammooniumi ja fosfaadi) omastamise võimet ja kiirust nende kasvukeskkonnas. Vetikamaterjal koguti paar päeva enne katsete teostamist Kakumäe lahest madalast rannikumerest. Katsed teostati TÜ Eesti mereinstituudi merebioloogia laboris 2020. aasta juulikuus.

Laboris kogutud vetikad puhastati ning paar päeva pärast aklimatiseerumist inkubeeriti vetikamaterjali katseanumates, milles manipuleeriti erinevate toitainete kontsentratsioonidega (looduslikud toitainete tasemed vs. lisatud toidained). Katsed viidi läbi kontrollitud laboritingimustes, kus veetemperatuur oli 15 ± 0.5 °C ning valgustingimused $460 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Sobivad toitainete kontsentratsioonid igale liigile ning inkubatsiooni aeg selgitati välja eelkatsete põhjal (joonis 5).



Joonis 5. Eelkatse mille käigus selgitati välja erinevatele vetikaliikidele sobivad toitainete kontsentratsioonid.

Eelkatse tulemuste põhjal valiti kolme erineva toitainega (nitraat, fosfaat ja ammoonium) manipuleerimiseks 5 erinevat kontsentratsiooni ning iga kontsentratsiooniga viidi katsed läbi neljas korduses (tabel 2).

Tabel 2. Katseks valitud toitainete kontsentratsioonid liigi ja toitaine tüübi kaupa

Liik	vetika tüüp	toitaine tüüp	kontsentratsioon $\mu\text{mol l}^{-1}$
<i>Ulva inestinalis</i>	rohevetikas	nitraat	0, 6, 14, 20, 35
		fosfaat	0, 1, 2.3, 5.9, 9
		ammoonium	0, 6, 17, 30, 45
<i>Fucus vesiculosus</i>	pruunvetikas	nitraat	0, 2, 6, 8, 19
		fosfaat	0, 1, 2.5, 4, 8
		ammoonium	0, 2, 6, 12, 21
<i>Pylaiella littoralis</i>	pruunvetikas	nitraat	0, 2, 6, 8, 19
		fosfaat	0, 1, 2.5, 4, 8
		ammoonium	0, 2, 6, 12, 21
<i>Furcellaria lumbricalis</i>	punavetikas	nitraat	0, 2, 6, 8, 19
		fosfaat	0, 1, 2.5, 4, 8

Katseanumad paigutati juhuvalikuliselt loksutile (ELMI DOS-Digital Orbital Shaker) ning nende paigutust muudeti 90 minuti möödudes (joonis 6). Toitainete kontsentratsioonide määramiseks võeti veeproovid katse alguses (0 minutit) ning katse lõpus (180 minutit), kogu

katse jooksul võeti kokku 552 toitainete proovi. Katse lõpus eemaldati vetikad katseanumatest ning kuivatati 60°C juures vähemalt 48 h saavutamaks konstantne kuivkaal.



Joonis 6. Suurvetikate toitainete omastamise katse: paremal *Fucus vesiculosus* ja vasakul *Ulva intestinalis*.

Suurvetikate toitainete omastamise võime arvutamiseks kasutati valemit:

$$V = (Si - Sf) \times vol / (Ti - Tf) \times dw$$

V – omastamise võime mikromoolides grammi kuivkaalu kohta tunnis ($\mu\text{mol l}^{-1} \text{ gDW}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

Si – kontsentratsioon katse alguses ($\mu\text{mol l}^{-1}$)

Ti – aeg katse alguses (tundides)

Sf – kontsentratsioon katse lõpus ($\mu\text{mol l}^{-1}$)

Tf – aeg katse lõpus (tundides)

Vol – maht (L)

DW – grammi kuivkaalu kohta (g)

2.3.2 Suurvetikate primaarproduktiooni mõõtmised erinevatel pH tasemetel

Uuringu eesmärgiks oli välja selgitada kuidas CO₂ emissioonist põhjustatud merevee happesuse suurenemine (pH langus) mõjutab Eesti rannikumere põhjakoosluste nelja võtmeliigi – rohevetika *U. intestinalis*, pruunvetika *P. littoralis*, agariku *F. lumbricalis* ja põisadru *F. vesiculosus* neto-primaarproduktiooni (NPP). Katsed viidi läbi Saaremaa lõunarannikul Kõiguste lahes 2020. aasta augustis. Vetikamaterjal koguti Kõiguste ja Küdema lahest paar päeva enne katsete teostamist.

Vaatluse all olevaid liike inkubeeriti lühiajalistes katsetes, mille käigus manipuleeriti erinevate pH-tasemetega: pH 8,20-8,30 (kontroll), pH 7,95-8,05; pH 7,50-7,60 ja pH 7,15-7,25. pH-tasemed valiti toetudes 2019. aasta juulikuus teostatud pH ööpäevastele mõõtmistele Kõiguste lahes (täpsem kirjeldus peatükis 3.2). Erinevate pH-tasemete juures mõõdeti suurvetikate neto-primaarproduktiooni hapniku meetodil üks kord päevas. Selleks inkubeeriti sõltuvalt liigist umbes 0,4 – 0,9 g (kuivkaal) vetikamaterjali 600 ml katseveega täidetud klaaspudelites, mis kinnitati horisontaalselt spetsiaalsetele läbipaistvatele raamidele ca 0,5 m sügavusel meres (joonis 7). Katsed toestati iga liigiga kolmes korduses ning ilma vetikata pudeleid (3 korduses) kasutati kontrollina. Iga inkubatsiooni seeria kestis kokku ligikaudu üks tund. Pärast inkubeerimist eemaldati vetikad klaaspudelitest ning kuivatati 60°C juures vähemalt 48 h saavutamaks konstantse kuivkaalu. Neto-primaarproduktioon ($\text{mg O}_2 \text{ g}_{\text{dw}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) arvutati lahustunud hapniku kontsentratsioonide erinevuste järgi katse- ja kontrollpudelites (Paalme 2005). Lahustunud hapniku kontsentratsioonid mõõdeti Marvet Juniori lahustunud hapnikumõõturiga (MJ2000, Elke Sensor, Eesti) kasutades standardmeetodit EVS-EN ISO 5814. Mõõtmised viidi läbi ajavahemikus 10.00–16.00.



Joonis 7. Suurvetikate neto-primaarproduktiooni mõõtmised erinevatel pH-tasemetel Kõiguste lahes Saaremaa lõunarannikul.

2.4 Statistiline andmeanalüüs

Statistilise andmeanalüüsi läbiviimiseks kasutati programmi RStudio. Erinevuste olulisuse hindamiseks erinevate rühmade vahel kasutati ühe- või mitmefaktorilist dispersiaalanalüüsi ANOVA (Analysis of Variance) ja Tukey's post hoc testi. Erinevused loeti statistiliselt oluliseks kui $p < 0,05$.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Merevee hapestumise parameetrid

Projekti üheks eesmärgiks oli teostada mõõtmisi erinevate merevee hapestumise parameetritega (CO_2 , A_T , DIC ja pH). Merevee hapestumise uuringute raames on oluline mõõta vähemalt kahte hapestumise parameetrit, mille põhjal saab ülejäänud kaks välja arvutada (Riebesell et al. 2011).

Üldleeliselisus (*Total alkalinity* (A_T))

Merevee happe-aluse (pH) tasakaalu iseloomustab üldleeliselisus, mis on puhverdamisvõime mõõt - võime neutraliseerida lisatud happeid ilma pH-d muutmata. Looduslikes vetes põhjustavad üldleeliselisuse põhiliselt bikarbonaadid (HCO_3^-) ja/või, kui pH on üle 8,3 siis karbonaadid (CO_3^{2-}). Üldleeliselisuse põhjustajateks võivad olla veel silikaadid, fosfaadid, boraadid, arsenaadid ja aluminaadid, lisaks võivad huumusained leeliselisust suurendada. Mereveest mõõdetav A_T vastab järgnevale keemilise reaktsioonile:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{minor bases} - \text{minor acids}] \text{ (Dickson et al. 2007)}$$

pH (*Hydrogen ion concentration* (pH))

pH on vesinikioonide kontsentratsioon lahuses, mis väljendatakse kui vesinikioonide aktiivsuse ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$) negatiivne kümnendlogaritm. Merevee proovi pH-d on võimalik mõõta potentsiomeetrilise määramisega kasutades elektroodi, mis baseerub potentsiaalide erinevuse mõõtmisel elektrookeemilises rakus, kus üks poolrakk on mõõtev elektrood ja teine võrdluselektrood (täpsemalt kirjeldatud peatükis 2.2.2). Konkreetse veeproovi pH sõltub temperatuurist ja soolsusest. Antud meetodi kasutamine on ühest küljest lihtne ja kiire ning ei vaja keerulist ega kallist aparatuuri, teiselt poolt aga väljakutset esitav kuna vajab eraldi kalibreerimist igal soolsusel.

Merevee proovi määramisel kasutatakse ka pH spektrofotomeetrilist määramist, kus indikaatorvärv lisatakse lahusele ning pH määratakse saadud neeldumisspektrist. Siiani on pH spektrofotomeetriline määramine olnud laialdaselt kasutusel peamiselt ookeanivee tingimustes. Antud meetodit on palju vähem rakendatud Läänemere riiklikes seireprogrammides kuna see

mõõtemetod on keerulisem, aeganõudvam ning vajab kallimat aparatuuri. Kuid järjest rohkem on hakatud seda meetodit soovitama ka kasutada Läänemeres, sest seda peetakse täpsemaks võrreldes pH potentsiomeetrilise määramisega.

Lahustunud anorgaaniline süsinik (Total dissolved CO₂ (C_T or DIC))

Lahustunud anorgaaniline süsinik on kolme erineva karbonaatse vormi kontsentratsiooni summa: $DIC = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ ning iga vormi rohkus sõltub temperatuurist, soolsusest ja rõhust ning peegeldab vee pH taset. Seda on võimalik mõõta merevee proovi hapestades, ekstraheerides CO₂ ning vabanenud CO₂ kvantitatiivne ülekanne kulonomeetrilisse tiitrimisseadmesse määramaks DIC sisaldust merevees.

Süsinikdioksiidi partsiaالرõhk (*Partial pressure of CO₂ (p(CO₂))*)

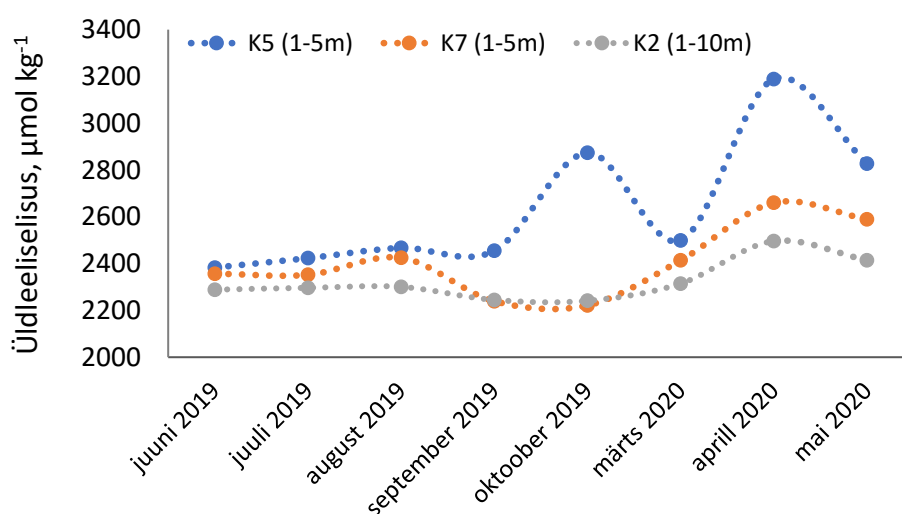
Süsinikdioksiidi osarõhk õhus, mis on tasakaalus merevee prooviga, (kindlaksmääratud temperatuuril) on proovi CO₂ gaasiga küllastumise astme mõõt. Mõõdetakse tavaliselt tasakaalustades merevee proovi atmosfääris ning siis määratakse CO₂ sisaldus atmosfääris. Süsinikdioksiidi partsiaالرõhku väljendatakse: $p(CO_2) = x(CO_2)p$. Antud projekti käigus kasutatud CO₂ sensor mõõtis samuti CO₂ sisaldust gaasilises keskkonnas, mille gaaside sisaldus oli mõõdetava mereveega tasakaalustatud. Sensori väljundiks oli CO₂ kontsentratsioon mg l⁻¹ või mmol l⁻¹. Temperatuuri, soolsust ja rõhku arvestades on CO₂ kontsentratsioonist partsiaالرõhk välja arvutatav, kuid seda ei peetud otstarbekaks. Kirjanduse andmetel on CO₂ sisaldus 0,9 mg/l ligikaudselt võrdne $p(CO_2)$ 500 µatm magevees 20°C juures (Weiss 1974).

Hetkel mõõdetakse Eesti riikliku rannikumere seireprogrammi raames hapestumise näitajatest ainult pH-d ning sedagi osades veekogumites. Merevee hapestumise uuringute raames on kõige suuremaks väljakutseks merevee süsiniku süsteemi iseloomustavate parameetrite mõõtmine riimveelistes tingimustes kuna enamuse mõõtemetoodikad on välja arendatud kasutamiseks palju suurema soolsusega ookeanivee tingimuste jaoks. Seega, kasutatavad meetoodikad tuleb vastavalt vajadusele kohaldada riimvee tingimustele ning lisaks tuleb arvesse võtta rannikumeres toimuvaid bioloogilisi protsesse. Siiani on HELCOMi poolt väljatöötatud ainult pH meetoodiline standard ning mustand versioon üldleeliselisuse mõõtmiseks. Lahustunud anorgaanilise süsiniku ja süsinikdioksiidi partsiaالرõhu (ja CO₂ sisalduse) mõõtmiseks ühtseid HELCOMi meetoodilisi standardeid veel ei ole, mis annaks soovitusi milliste seadmetega ja mis ühikutes peaks hapestumise parameetreid mõõtma riimveelistes tingimustes.

Antud projekti raames mõõdeti 2019. aastal üldleelisest, pH-d, lahustunud anorgaanilist süsinikku ja lahustunud CO₂ kontsentratsiooni viies erinevas veekogumis kokku üheksas püsiseirejaamas (tabel 1). Lisaks teostati suurema sagedusega ööpäevaseid pH ja CO₂ mõõtmisi madalas rannikumeres põhjataimestiku kooslustes. Lahustunud anorgaaniline süsinik, pH ja lahustunud CO₂ kontsentratsioonid mõõdeti merel kasutades optilist CO₂ sensorit, mis oli ühendatud CTD sondisüsteemile (täpsem kirjeldus peatükis 2.1.2). Üldleelisuse määramiseks koguti merevee proovid, mis analüüsiti laboris potentsiomeetrilise tiitrimise meetodil (täpsem kirjeldus peatükis 2.2.3). Tuginedes 2019. aasta seireandmetele otsustati 2020. aastal jätkata üldleelisuse ja pH mõõtmistega. Sarnast praktikat on kasutanud ka teised Läänemere-äärsed riigid nagu Soome, Saksamaa, Leedu ja Rootsi, kes on oma riikliku seireprogrammi raames avamere seirejaamades juba pikaajaliselt seiranud merevee hapestumise parameetreid - pH-d ja üldleelisust. Neid kahte hapestumise parameetrit on majanduslikult kõige soodsam mõõta. Toetudes meie esialgsetele mõõtmistele pandi suuremat rõhku üldleelisuse mõõtemetoodika väljaarendamisele ja töösse juurutamisele.

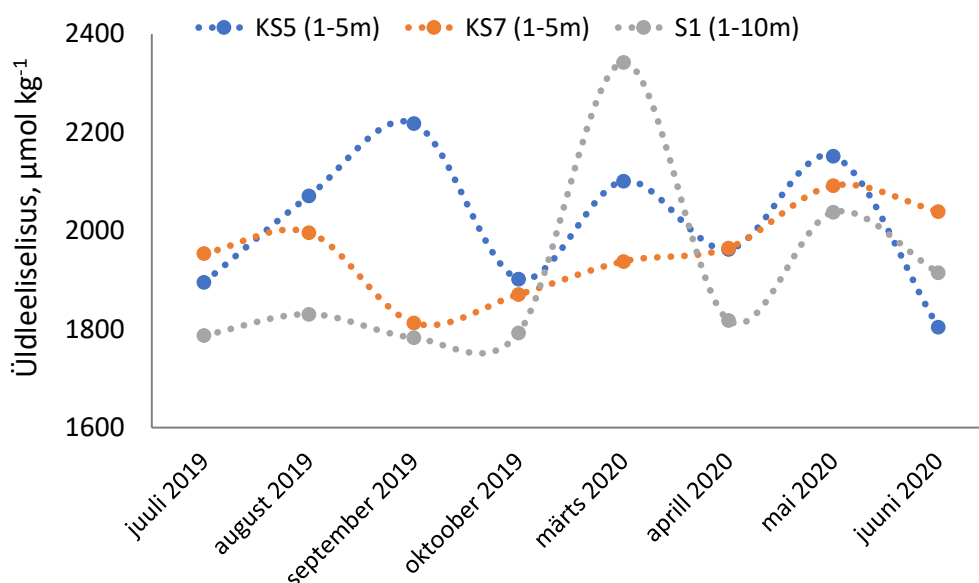
3.1.1 Merevee üldleelisus

Antud projekti raames koguti kõikidest seirejaamadest üldleelisuse (A_T) proove 2019. aasta juunist kuni 2020. aasta maini kaheksal korral. Kõige kõrgemad A_T väärtused mõõdeti Pärnu lahe rannikuveest (K7 ja K5) ja Liivi lahest (K2) kogutud proovidest, kus A_T väärtused jäävad vahemikku ~2200-3200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (joonis 8).



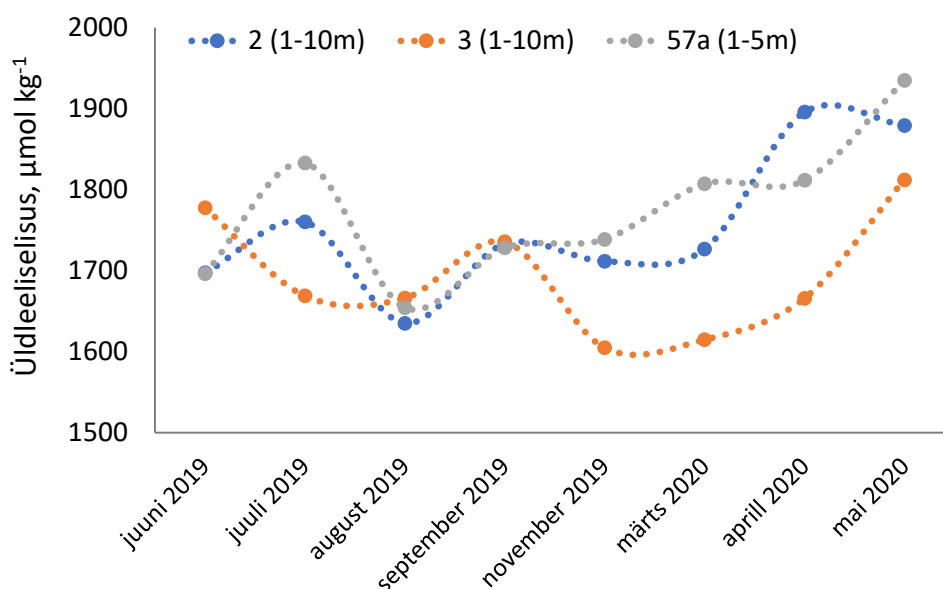
Joonis 8. Üldleelisuse keskmistatud väärtused ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) Pärnu lahe rannikuvee jaamades K5 ja K7 ja Liivi lahe jaamas K2 mõõtmisperioodi jooksul.

Kassari-Õunaku lahe rannikuvee (KS7 ja KS5) ja Soela väina (S1) A_T väärtused jäävad vahemikku $\sim 1800\text{--}2350 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (joonis 9).



Joonis 9. Üldleelisuse keskmistatud väärtused ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) Kassari-Õunaku lahe rannikuvee jaamades KS7 ja KS5 ja Soela väina jaamas S1 mõõtmisperioodi jooksul.

Kõige madalamad A_T väärtused (vahemikus $\sim 1600\text{--}1900 \mu\text{mol kg}^{-1}$) mõõdeti Muuga-Tallinn-Kakumäe lahe rannikuvee seirepunktidest (2, 3 ja 57a) (joonis 10).

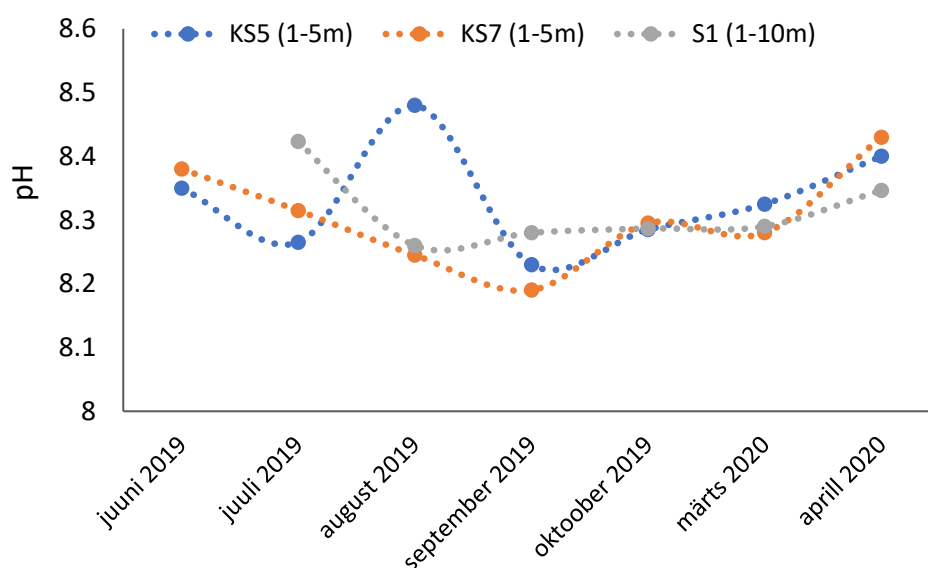


Joonis 10. Üldleelisuse keskmistatud väärtused ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) Muuga-Tallinna-Kakumäe lahe rannikuvee jaamades 2, 3 ja 57a mõõtmisperioodi jooksul.

Madalamates seirejaamades (K5, K7, K2, KS5, KS7 ja 57a) erinevatel proovivõtu sügavustel (1 ja 5 m või 1, 5 ja 10 m; tabel 1) mõõdetud A_T väärtuste vahel statistiliselt olulist erinevust ei leitud. Samas, sügavamate jaamade puhul (2, 3 ja S1) olid põhjalähedasest kihist võetud proovide A_T väärtused natuke kõrgemad võrreldes teiste proovivõtu sügavustega, kõige suurem erinevus leiti jaamas S1, vastavalt 2034 ja 1863 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Lisaks näitavad uuringu tulemused, et A_T varieerub sesoonselt – kevadel väärtused tõusevad ning suvekuudel langevad. Kõige väiksem sesoonne varieeruvus leiti Kassari-Õunaku lahe (KS7 ja KS5) ja Soela väina rannikuvees (S1).

3.1.2 pH

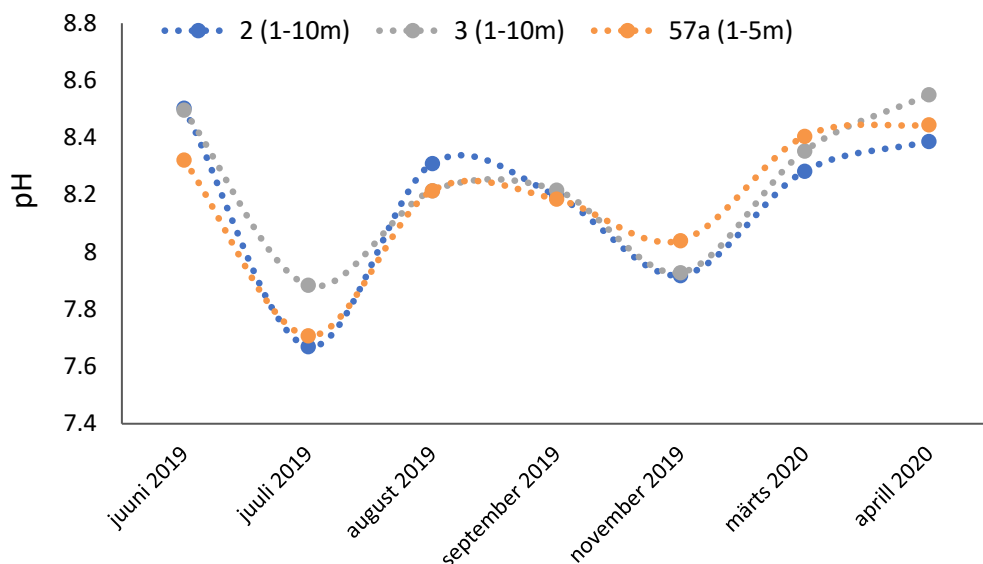
Merevee pH käik oli uuritud veekogumites mõõtmisperioodil erinev. Kõige kõrgem mõõtmisperioodi keskmine pH väärtus 8,32 mõõdeti Kassari-Õunaku lahe rannikuvee seirejaamades KS7 ja KS5 sügavusvahemikus 1-5 meetrit (joonis 11). Soela väina jaamas S1 mõõdeti mõõtmisperioodi keskmisteks pH väärtusteks 8,31 sügavusvahemikus 1-10 meetrit (joonis 11) ja pH 8,05 põhjalähedasest kihis.



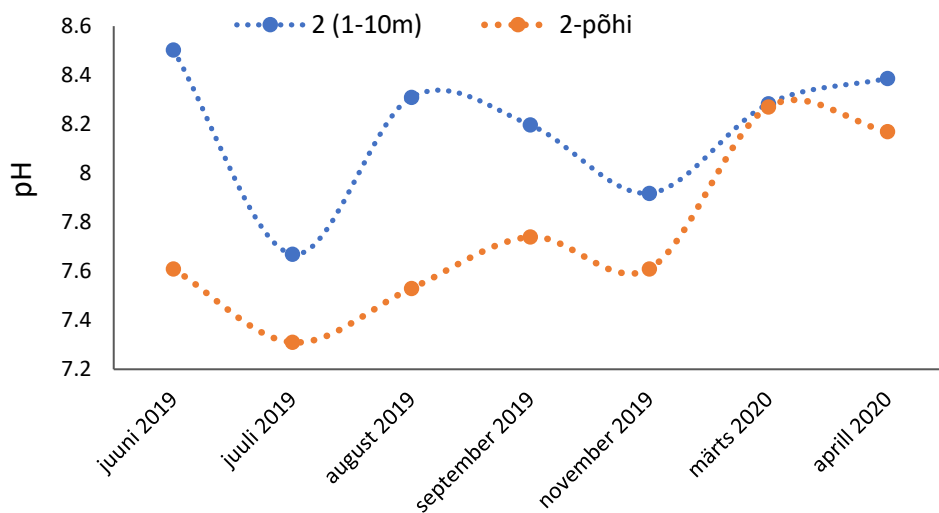
Joonis 11. pH keskmistatud väärtused Kassari-Õunaku lahe rannikuvee jaamades KS5 ja KS7 ja Soela väina jaamas S1 mõõtmisperioodi jooksul.

Muuga-Tallinn-Kakumäe lahe rannikuvee seirepunktides 2, 3 sügavusvahemikus 1-10 meetrit ja 57a sügavusvahemikus 1-5 meetrit mõõdeti kogu mõõtmisperioodi keskmiseks pH

väärtuseks 8,20 (joonis 12). Sügavamates jaamades 2 ja 3 leiti statistiliselt oluline erinevus sügavusvahemikus 1-10 meetrit ja põhjalähedases kihist mõõdetud keskmiste pH väärtuste vahel. Jaamas 2 leiti kõige suurem erinevus pH väärtuste vahel, mõõtmisperioodi keskmine pH oli sügavusvahemikus 1-10 meetrit pH 8,18 ja põhjalähedases kihis pH 7,75 (joonis 13).



Joonis 12. pH keskmistatud väärtused Muuga-Tallinna-Kakumäe lahe rannikuvee jaamades 2, 3 ja 57a mõõtmisperioodi jooksul.



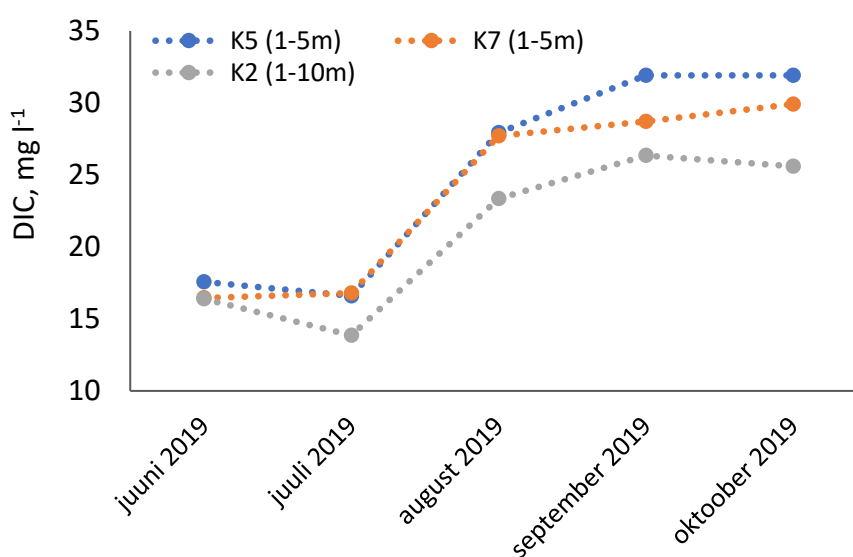
Joonis 13. pH väärtused jaamas 2 sügavusvahemikus 1-10 meetrit (keskmistatud) ja põhjalähedases kihis mõõtmisperioodi jooksul.

Kõige madalam mõõtmisperioodi keskmine pH väärtus 8,13 mõõdeti Pärnu lahe jaamades K7 ja K5 sügavusvahemikus 1-5 meetrit. Liivi lahe jaamas K2 mõõdeti pH keskmiseks väärtuseks 8,21 sügavusvahemikus 1-10 meetrit.

Antud projekti tulemused näitavad, et pH muutlikkus võib olla üsna suur kogu mõõtmis- perioodi jooksul erinevates veekogumistes ja mõõtmiskuudel. Kevadkuudel mõõdeti natuke kõrgemad pH väärtused – siiski meie mõõtmisperioodi tulemuste põhjal mingit selget sesoonset trendi välja ei joonistunud. Madalamates seirejaamades (K5, K7, K2, KS5, KS7 ja 57a) samast jaamast erinevatel proovivõtu sügavustel (1 ja 5 m või 1, 5 ja 10 m; tabel 1) mõõdetud pH väärtuste vahel statistiliselt olulist erinevust ei leitud. Samas, sügavamates seirejaamades (2, 3 ja S1) mõõdeti madalamatel proovivõtu sügavustel (1, 5 ja 10 m) kõrgemad pH väärtused võrreldes sama jaama põhjalähedase kihiga. Lisaks leiti, et kogu mõõtmisperioodi jooksul oli kõige suurem pH muutlikkus põhjalähedastes kihtides võrreldes madalamate proovivõtu süga- vustega, kus pH võis varieeruda lausa ühe ühiku võrra.

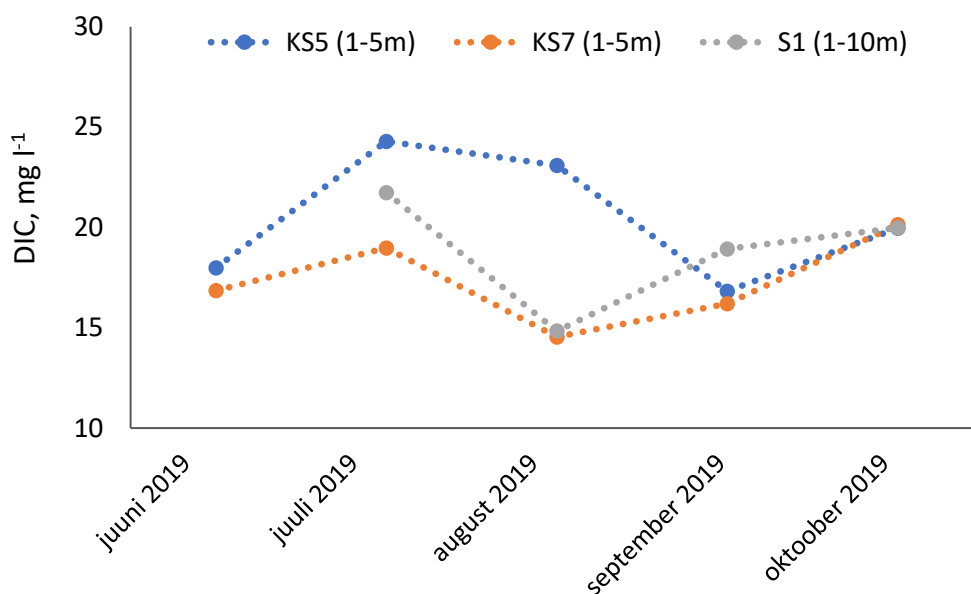
3.1.3 Lahustunud anorgaaniline süsinik

Merevee lahustunud anorgaanilise süsiniku (DIC) käik oli uuritud veekogumites 2019. aastal erinev. Sarnast DIC väärtuste trendi uuritavate kuude lõikes erinevates veekogumites ei täheldatud. Kõige kõrgem mõõtmisperioodi (juuni-november) keskmine DIC väärtus 24,6 mg l⁻¹ mõõdeti Pärnu lahe rannikuvee jaamades K7 ja K5 sügavusvahemikus 1-5 meetrit (joonis 14). Liivi lahe jaamas K2 mõõdeti mõõtmisperioodi keskmiseks DIC väärtuseks 21,1 mg l⁻¹ sügavusvahemikus 1-10 meetrit (joonis 14). Võrreldes kõikide teiste uuritud seirejaamadega mõõdeti Pärnu lahe jaamas K5 kõige kõrgem mõõtmisperioodi keskmine DIC väärtus 25,2 mg l⁻¹, mis on ilmselt tingitud Pärnu jõevee mõjust.



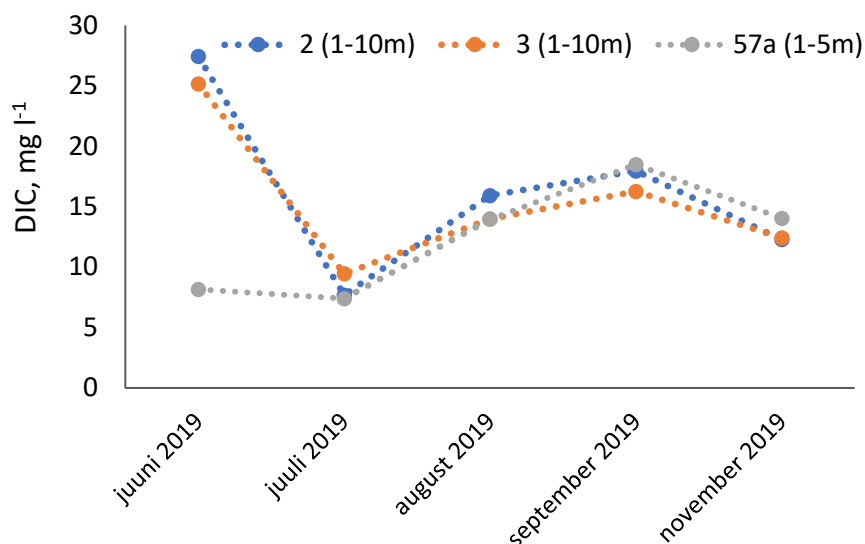
Joonis 14. Lahustunud anorgaanilise süsiniku (DIC; mg l⁻¹) keskmistatud väärtused Pärnu lahe rannikuvee jaamades K5 ja K7 ja Liivi lahe jaamas K2 mõõtmisperioodi jooksul.

Kassari-Õunaku lahe rannikuvee jaamades KS7 ja KS5 mõõdeti mõõtmisperioodi (juuni-oktoober) jooksul keskmiseks DIC väärtuseks $18,9 \text{ mg l}^{-1}$ sügavusvahemikus 1-5 meetrit (joonis 2). Soela väina jaamas S1 mõõdeti samuti mõõtmisperioodi keskmisteks DIC väärtuseks $18,9 \text{ mg l}^{-1}$ sügavusvahemikus 1-10 meetrit (joonis 15) ja $11,62 \text{ mg l}^{-1}$ põhjalähedases kihis.



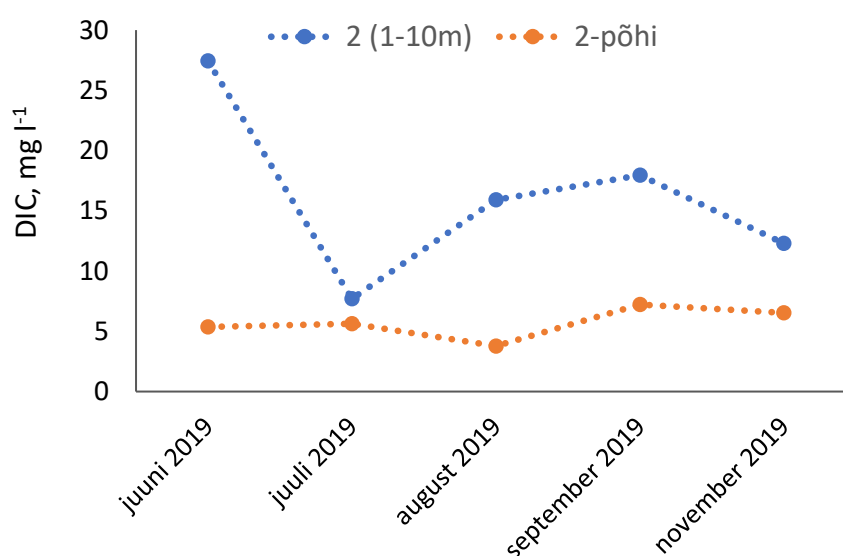
Joonis 15. Lahustunud anorgaanilise süsiniku (DIC; mg l^{-1}) keskmistatud väärtused Kassari-Õunaku lahe rannikuvee jaamades KS5 ja KS7 ja Soela väina jaamas S1 mõõtmisperioodi jooksul.

Võrreldes teiste veekogumitega mõõdeti märkimisväärselt madalam mõõtmisperioodi (juuni-november) keskmine DIC väärtus $14,7 \text{ mg l}^{-1}$ Muuga-Tallinn-Kakumäe lahe rannikuvee seirejaamades 2, 3 sügavusvahemikus 1-10 meetrit ja 57a sügavusvahemikus 1-5 meetrit (joonis 16).



Joonis 16. Lahustunud anorgaanilise süsiniku (DIC; mg l⁻¹) keskmistatud väärtused Muuga-Tallinna-Kakumäe lahe rannikuvee jaamades 2, 3 ja 57a mõõtmisperioodi jooksul.

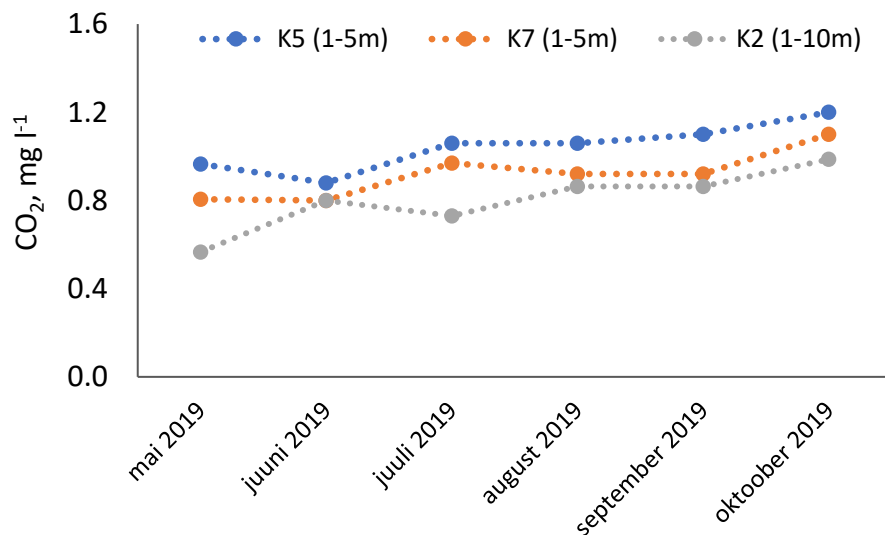
Madalamates seirejaamades (K5, K7, K2, KS5, KS7 ja 57a) sama jaama erinevatel proovivõtu sügavustel (1 ja 5 m või 1, 5 ja 10 m; tabel 1) mõõdetud DIC väärtuste vahel statistiliselt olulist erinevust ei leitud. Sügavamates seirejaamades (2, 3 ja S1) mõõdeti madalamatel proovivõtu sügavustel (1, 5 ja 10 m) kõrgemad DIC väärtused võrreldes sama jaama põhjalähedase kihiga. Kõige suurem erinevus leiti jaamas 2, mis on ühtlasi ka kõige sügavam jaam (45 m), mõõtmisperioodi keskmine DIC oli sügavusvahemikus 1-10 meetrit 16,26 mg l⁻¹ ja põhjalähedases kihis 5,70 mg l⁻¹ (joonis 17).



Joonis 17. Lahustunud anorgaanilise süsiniku (DIC; mg l⁻¹) väärtused jaamas 2 sügavusvahemikus 1-10 meetrit (keskmistatud) ja põhjalähedases kihis.

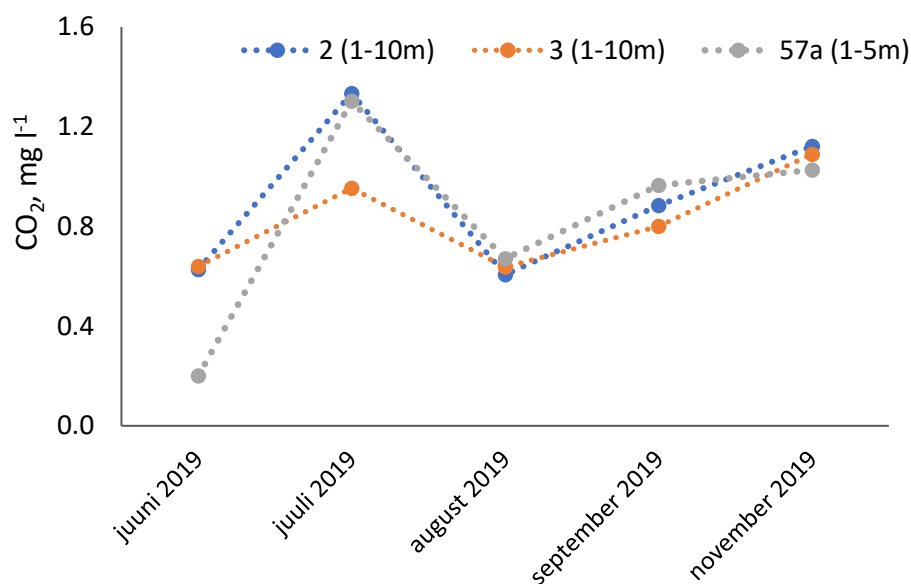
3.1.4 Lahustunud CO₂ kontsentratsioon merevees

Merevee lahustunud CO₂ kontsentratsioonide käik oli uuritud veekogumites 2019. aastal erinev. Kõige kõrgem mõõtmisperioodi (mai-oktoober) keskmine CO₂ väärtus 0,98 mg l⁻¹ mõõdeti Pärnu lahe rannikuvee jaamades K7 ja K5 sügavusvahemikus 1-5 meetrit (joonis 18). Liivi lahe jaamas K2 mõõdeti mõõtmisperioodi keskmiseks CO₂ väärtuseks 0,80 mg l⁻¹ sügavusvahemikus 1-10 meetrit (joonis 18). Võrreldes kõikide teiste uuritud seirejaamadega mõõdeti Pärnu lahe jaamas K5 kõige kõrgem mõõtmisperioodi keskmine DIC väärtus 1,04 mg l⁻¹. Võrdluseks, et CO₂ 0,9 mg l⁻¹ on ligikaudselt $p(\text{CO}_2)$ 500 µatm magevees 20°C juures (Weiss 1974).



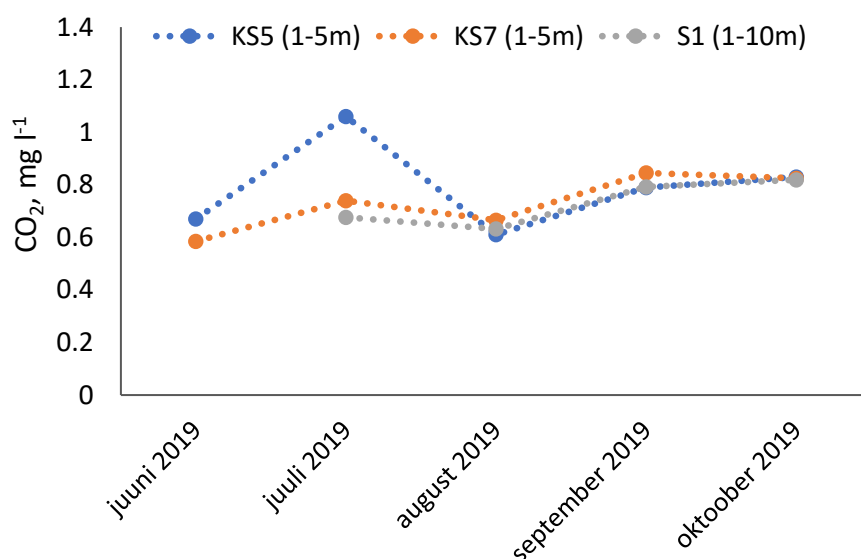
Joonis 18. Lahustunud CO₂ (mg l⁻¹) sisalduse keskmistatud väärtused Pärnu lahe rannikuvee jaamades K5 ja K7 ja Liivi lahe jaamas K2 mõõtmisperioodi jooksul.

Muuga-Tallinn-Kakumäe lahe rannikuvee seirejaamades 2, 3 sügavusvahemikus 1-10 meetrit ja 57a sügavusvahemikus 1-5 meetrit mõõdeti mõõtmisperioodi (juuni-november) jooksul keskmiseks CO₂ väärtuseks 0,85 mg l⁻¹ (joonis 19).



Joonis 19. Lahustunud CO₂ (mg l⁻¹) sisalduse keskmistatud väärtused Muuga-Tallinna-Kakumäe lahe rannikuvee jaamades 2, 3 ja 57a mõõtmisperioodi jooksul.

Kassari-Õunaku lahe rannikuvee jaamades KS7 ja KS5 mõõdeti mõõtmisperioodi (juuni-oktoober) jooksul keskmiseks CO₂ väärtuseks 0,76 mg l⁻¹ sügavusvahemikus 1-5 meetrit (joonis 20). Soela väina jaamas S1 mõõdeti samuti mõõtmisperioodi keskmisteks DIC väärtuseks 0,73 mg l⁻¹ sügavusvahemikus 1-10 meetrit (joonis 20) ja 0,87 mg l⁻¹ põhjalähedases kihis.



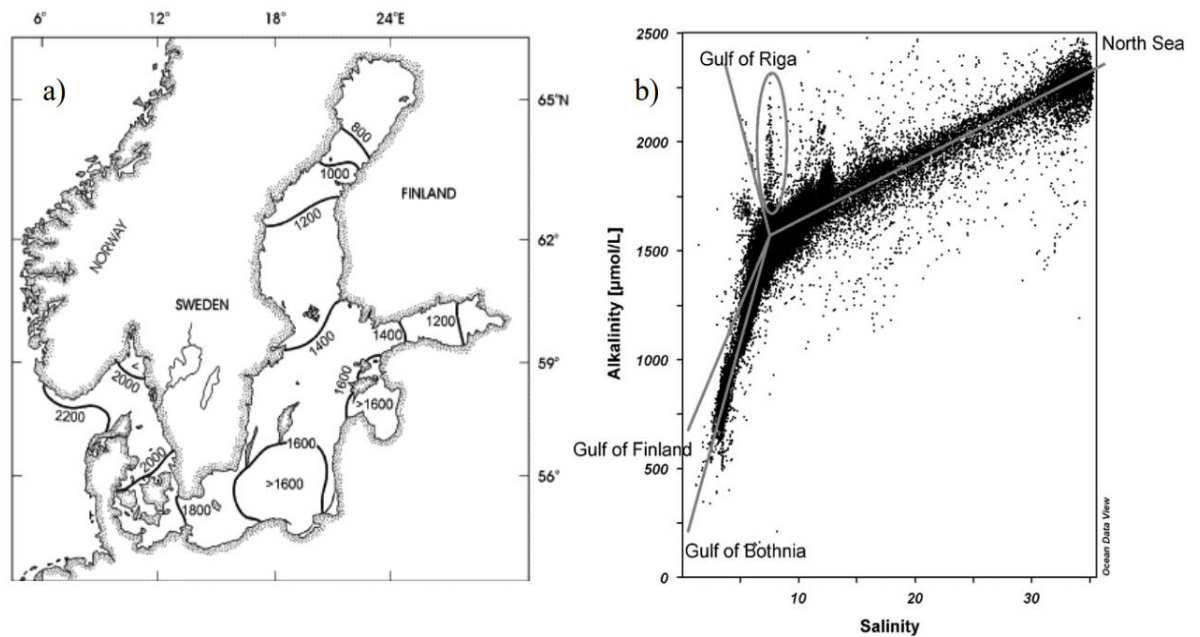
Joonis 20. Lahustunud CO₂ (mg l⁻¹) sisalduse keskmistatud väärtused Kassari-Õunaku lahe rannikuvee jaamades KS5 ja KS7 ja Soela väina jaamas S1 mõõtmisperioodi jooksul.

Madalamates seirejaamades (K5, K7, K2, KS5, KS7 ja 57a) sama jaama erinevatel proovivõtu sügavustel (1 ja 5 m või 1, 5 ja 10 m; tabel 1) mõõdetud CO₂ väärtuste vahel statistiliselt olulist erinevust ei leitud. Sügavamates seirejaamades (2, 3 ja S1) mõõdeti madalamatel proovivõtu sügavustel (1, 5 ja 10 m) madalamad CO₂ väärtused võrreldes sama jaama põhjalähedase kihiga. Jällegi leiti kõige suurem erinevus kõige sügavamas jaamas 2 (45 meetrit), mõõtmisperioodi keskmine CO₂ oli sügavusvahemikus 1-10 meetrit 0,91 mg l⁻¹ ja põhjalähedases kihis 1,23 mg l⁻¹.

3.1.5 Merevee hapestumise parameetrite kirjeldamine Eesti rannikumeres

Läänemere süsiniku süsteemi mõjutavad peamiselt atmosfääri ja mere vaheline gaasivahetus, madal soolsus, jõgedest suubuv vesi, põhjasetted ja kõrge eutrofeerumise tase (Kulinski & Pempkowiak 2012). Lisaks on Läänemere puhul teada, et süsiniku süsteemi parameetrite väärtustes esineb tugevaid ööpäevaseid, aastaajalisi ning piirkondlike kõikumisi, mis on peamiselt põhjustatud bioloogilistest ning füüsikalistest protsessidest (Wesslander 2011). Vetikate aktiivsel kasvuperioodil võib madalas rannikumeres esineda suuri pCO₂ ja pH ööpäevaseid kõikumisi, mis on põhjustatud vetikate elutegevusest (Pajusalu 2016b).

Võrreldes ookeani pinnavee A_T keskmise väärtusega (~2320 µmol kg⁻¹ soolsuse 35‰ juures) (Fine et al. 2017) on see Läänemere enamustes piirkondades madalam (~1600 µmol kg⁻¹ soolsuse 7‰ juures) (Hjalmarsson et al. 2008; joonis 21). Müller et al. (2016) on leidnud, et aastatel 1995-2014 on kogu Läänemeres pinnavee üldleeliseltisus järjepidevalt suurenenud. Süsiniku süsteemis on üldleeliseltisuse mõõtmine väga vajalik kuna pinnavee A_T suurenemisel on väga oluline roll merevee hapestumise puhverdamisel. Läänemere A_T väärtused on lisaks soolsusele mõjutatud väga suurel määral ka sinna suubuvate jõgede sissekannetest ja aluspõhja geoloogiast. Näiteks on Soome ning Botnia lahe soolsus enam-vähem sama, kuid Soome lahe A_T on märkimisväärselt kõrgem (~1200 µmol L⁻¹) kui Botnia lahes (~800 µmol L⁻¹) (Wesslander 2011). See on suuresti tingitud sissevoolavate jõgede üldleeliseltisusest, mis sõltub valgala mineraloogiast. Kõrge A_T-ga alad paiknevad Läänemere kaguosas, kus aluskivimis domineerivad karbonaatsed kivimid nagu lubjakivi ning madalama A_T-ga alad jäävad põhja, kus aluskivimis domineerib graniit (joonis 21). Seetõttu on ka Liivi lahe ja Läänemere kaguosa avaosa kõrgema A_T-ga võrreldes teiste Läänemere osadega, kus on sarnane soolsus (joonis 21).



Joonis 21. a) keskmine pinnavee üldleelisus Läänemeres ja b) üldleelisus versus soolsus Läänemeres (Hjalmarsson et al. 2008).

Meie uuringu tulemused näitavad, et merevee hapestumise parameetrid (DIC , CO_2 , A_T ja pH) varieerusid märkimisväärselt kogu mõõtmisperioodi jooksul uuritud veekogumites. Kõige kõrgemad mõõtmisperioodi keskmised üldleelisuse ja lahustunud anorgaanilise süsiniku väärtused ning CO_2 kontsentratsioonid mõõdeti Pärnu lahe rannikuvee jaamades K5 ja K7 ning Liivi lahe jaamas K2. Samas, mõõdeti jaamades K5 ja K7 kõige madalamad pH väärtused võrreldes teiste uuritud seirejaamadega Eesti rannikumeres. Kõige kõrgem mõõtmisperioodi keskmine pH väärtus mõõdeti Kassari-Õunaku lahe rannikuvee seirejaamades KS7 ja KS5 ja Soela väina jaamas S1 (1-10 m). Samades seirejaamades mõõdeti kõrgemad mõõtmisperioodi keskmised üldleelisuse ja lahustunud anorgaanilise süsiniku väärtused võrreldes Muuga-Tallinn-Kakumäe lahe rannikuvee seirepunktidega 2, 3 ja 57a.

Pärnu lahe kõrgemaid A_T väärtusi ja DIC kontsentratsioone ning madalamat pH -d saab seostada sellega, et lahe vesi on ühelt poolt mõjutatud Liivi lahe vee sissekannetest ja teiselt poolt Pärnu lahte suubuvast Pärnu jõest. Näiteks Pärnu lahe jaamas K5, mis asub Pärnu jõevee otseses mõjualas mõõdeti kõige kõrgemad mõõtmisperioodi A_T väärtused. Lisaks on Pärnu lahe näol tegemist tugeva eutrofeerumise mõju all oleva piirkonnaga ning üheks põhjuseks miks Pärnu lahes on oluliselt suuremad A_T väärtused võib olla ka oluliselt suurem sisemine üldleelisuselise teke (*internal TA generation*), mis on põhjustatud kõrgematest toitainete kontsentratsioonidest.

Muuga-Tallinna-Kakumäe veekogumi põhjaosas levivad suure sügavusega merealad. Veekogumile on iseloomulikud suuremates sügavustes savised-mudased, madalamatel aladel (< 20 m) kivised-liivased-kruusased põhjad. Madalamad üldleeliselisuse väärtused võrreldes teiste uuritud veekogumitega on ilmselt tingitud Soome lahe vee mõjust. Sügavamate jaamade puhul nagu 2 ja 3 leiti, et põhjalähedasest kihist võetud proovide hapestumise parameetrite väärtused erinesid võrreldes madalamate (1-10 m) proovivõtu sügavustega. Reeglina leiti kõige suurem erinevus jaamas 2, mis on ühtlasi ka kõige sügavam jaam (45 meetrit).

Soela väina veekogumis, mis on mõjutatud Läänemere avaosas vetest mõõdeti üsna sarnased hapestumise parameetrite väärtused (sügavusvahemikus 1-10 meetrit) võrreldes Kassari-Õunaku lahe rannikuvee veekogumiga. Antud piirkonnas mõõdeti keskmisest kõrgemad A_T väärtused võrreldes enamuste Läänemere piirkondadega (Hjalmarsson et al. 2008). Võrreldes teiste uuritud Eesti rannikumere jaamadega mõõdeti antud piirkonnas kõige kõrgemad mõõtmisperioodi keskmised pH väärtused. Jaamad KS5 ja KS7 on üsna madala sügavusega ning nende kevad-suvised pH väärtused võivad olla mõjutatud suurvetikate elutegevusest. Jaama KS5 pH-d võib suuresti mõjutada Väinameres Kassari lahes kasvav lahtine punavetikakooslus, mis moodustub peamiselt kahe punavetikaliigi – *Furcellaria lumbricalis* ja *Coccytulus truncatus* kinnitumata vormist. Jaama KS7 pH-d võib suuresti mõjutada meriheina kooslused (*Zostera marina*), mida kasvab antud piirkonnas ohtralt.

Merevee hapestumine rannikumeres on väga kompleksne ja keerukas protsess, mida mõjutab tugevasti inimõju kui ka bioloogilised ja füüsikalised protsessid. Seega, rannikumere seisundit kirjeldades ja võimalikke muutusi ennustades on keeruline tugineda Läänemere avamere kohta tehtud uuringutele. Meie uuringu tulemused näitasid, et merevee hapestumise parameetrid (A_T , DIC, pH ja CO_2) võivad varieeruda märkimisväärselt erinevates uuritud Eesti rannikumere veekogumites. Sügavamate seirejaamade puhul joonistus välja trend, kus põhjalähedasest kihist võetud proovide hapestumise parameetrite väärtused erinesid selgelt võrreldes madalamate proovivõtu sügavustega (1-10 meetrit). Selget trendi aga ei joonistunud välja uuritud kuude lõikes. Selleks tuleks jätkata pikemaajaliste mõõtmistega, et jälgida nende näitajate aastatevahelist muutlikkust koos sesoonsete erinevustega. Hapestumise parameetrite varieerumine erinevates uuritud rannikumere veekogumites on tingitud konkreetse veekogumi iseärasustest nagu jõevee mõjust, eutrofeerumise tasemest, geoloogiast ning bioloogilistest ja füüsikalistest protsessidest. Eesti rannikumere üldleeliselisuse väärtusi mõjutab arvatavasti

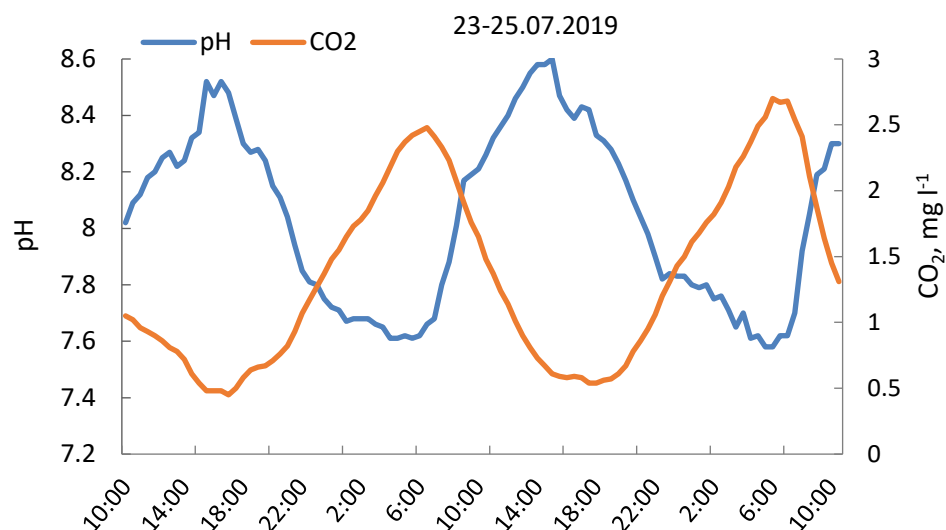
suuresti sissevoolavate jõgede leeliselisus ning seetõttu võivad A_T väärtused olla kõrgemad võrreldes teiste Läänemere osadega, kus on sarnane soolsus.

3.2 pH ja CO₂ ööpäevaste profiilide mõõtmine põhjataimestiku kooslustes

3.2.1 Kõiguste laht

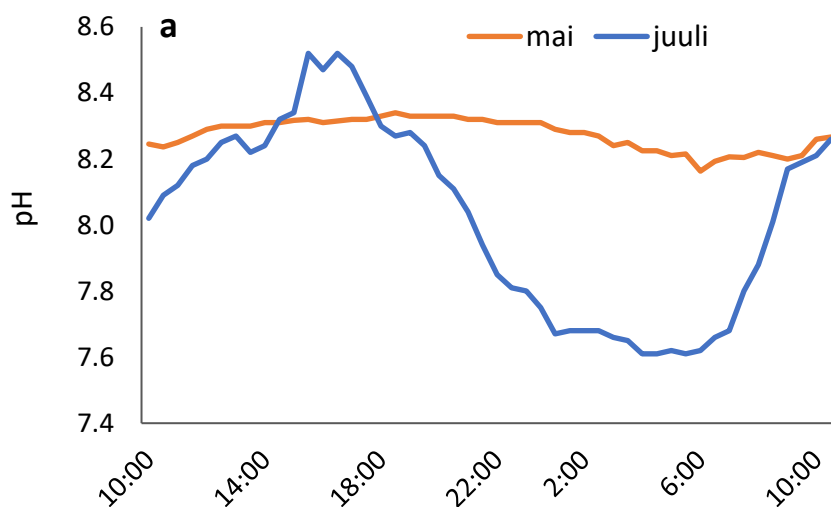
Antud projekti üheks eesmärgiks oli teostada suurema sagedusega ööpäevaseid pH ja CO₂ mõõtmisi madalas rannikumeres erinevates põhjataimestiku kooslustes. Suurema sagedusega pH ja CO₂ ööpäevaseid mõõtmisi viidi läbi Kõiguste lahes Saaremaa lõunarannikul 0,6 meetri sügavusel. Uurimisala kooslusest moodustasid suurema osa biomassist kõrgemad taimed *Stuckenia pectinata* 70% ja *Myriophyllum spicatum* 15%, lisaks esinesid koosluses veel vähesel määral suurvetikad *Chorda filum*, *Ulva intestinalis*, *Cladophora glomerata*, *Polysiphonia fibrillosa*, *Ceramium tenuicorne* ja *Pylaiella littoralis*. Mõõtmisi teostati kolmel järjestikusel juuliliku päeval (23.07-25.07.2019), et näha päevade vahelist varieeruvust (joonis 22). Veetemperatuur varieerus mõõtmisperioodi jooksul vahemikus 16,1–19,62 °C ja soolsus oli 5,86 PSU. Ilmaolud oli terve mõõtmisperioodi jooksul sarnased: päikseline ja tuulevaikne.

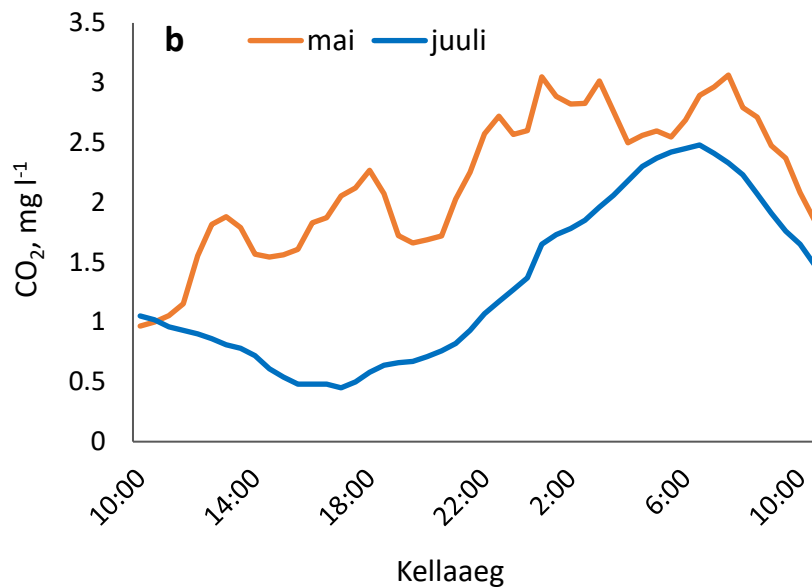
Uuringu tulemused näitavad, et suvel ilusa ilma korral vetikate aktiivsel kasvuperioodil muutuvad ööpäevased pH ja CO₂ näitajad väga ulatuslikult (joonis 22). pH võib ühe ööpäeva jooksul kõikuda ühe ühiku võrra. Näiteks mõõtmispäeval 24.07.2020 registreeriti pH kõige madalam näit (pH ca 7,60) väga varajastel hommikutundidel, mis hakkas peale seda tõusma ning saavutas maksimumi (pH ca 8,60) kella 13.00-14.00 ajal ning peale seda hakkas näit jälle langema (joonis 22). pH-taseme tõus on tingitud CO₂-taseme langusest merevees, mille põhjustab organismide aktiivne elutegevus: fotosünteesi käigus seotakse CO₂ (päeval) ja hingamise käigus eraldub CO₂ (öösel).



Joonis 22. pH ja CO₂ ööpäevase taseme muutlikkus Kõiguste lahes Saaremaa lõunarannikul madalas rannikumeres. Mõõtmisperiood: 23-05.07.2019.

Lisaks teostati mõõtmisi samal uurimisalal 2020. aasta maikuus (20.05-21.05.2020), et näha sesoonset erinevust (joonis 23). Veetemperatuur varieerus mõõtmisperioodi jooksul vahemikus 9,2–10,8 °C ja soolsus oli 6,04 PSU. pH varieerus ööpäeva jooksul ca 0,2 ühiku võrra, mis on palju väiksem kõikumine võrreldes juulikuuga, kui pH kõikus kuni ühe ühiku võrra. Lahustunud CO₂ sisaldus merevees oli kevadel (2,18 mg l⁻¹) kõrgem kui juulis (1,32 mg l⁻¹), mis on tingitud sellest, et kevadel põhjataimestiku koosluse biomass ei ole veel nii suur ja elutegevus ei ole veel nii intensiivne, et sellist kõikumise amplituuti tekitada.



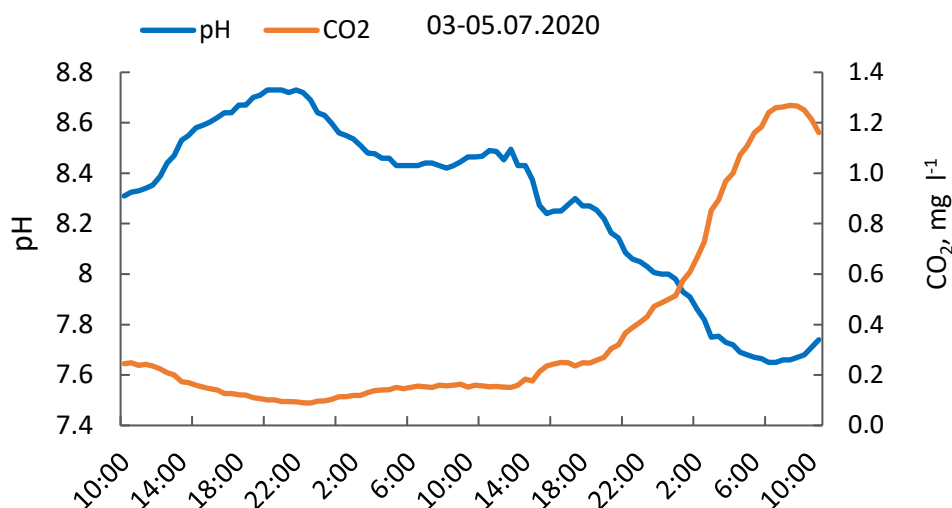


Joonis 23. a) pH ööpäevase taseme muutlikkus ja b) CO₂ ööpäevase taseme muutlikkus Kõiguste lahes Saaremaa lõunarannikul madalas rannikumeres. Mõõtmisperiodid 23-24.07.2019 ja 20-21.05.2020.

3.2.2 Pärnu laht

Lisaks viidi suurema sagedusega pH ja CO₂ ööpäevaste profiilide mõõtmisi läbi Pärnu lahes 0,6 meetri sügavusel. Uurimisala kooslusest moodustasid suurema osa biomassist mändvetikad 85% (*Chara aspera*), lisaks esinesid koosluses veel vähesel määral suurvetikad *Ulva intestinalis*, *Battersia arctica* ja *Chorda filum*. Mõõtmisi teostati kolmel järjestikusel juulikuupäeval (03.07-05.07.2020), et näha päevade vahelist varieeruvust. Veetemperatuur varieerus mõõtmisperioodi jooksul vahemikus 16,9–22,3 °C ja uurimisala soolsus oli 5,43 PSU.

Uuringu tulemused näitavad, et sarnaselt Kõiguste lahega muutuvad ööpäevased pH ja CO₂ näitajad vetikate aktiivsel kasvuperioodil väga ulatuslikult (joonis 24). Päevade vaheline varieeruvus on otseselt seotud muutuvatest ilmaoludest. Näiteks mõõtmispäeva 04.07.2020 langeb pH tase madalamale võrreldes varasemaga, mille tingib ilmaolude halvenemine (joonis 24). Madalamad veetemperatuurid ja vähenenud valguse kättesaadavus aeglustab vetikate CO₂ omastamist mereveest.



Joonis 24. pH ja CO₂ ööpäevase taseme muutlikkus Pärnu lahes madalas rannikumeres. Mõõtmisperiood: 03-05.07.2020.

Antud projekti uuringu tulemused näitavad, et pH ja CO₂ ööpäevaste näitajate varieeruvus aktiivsel kasvuperioodil põhjataimestiku kooslustes võib olla suurem, kui seda ennustatakse maailmamerele selle sajandi lõpuks. Ennustusmodelitele toetudes on prognoositud, et kui süsihappegaasiheidet ei reguleerita, võib ookeanivee pH tase järgmise sajandi alguseks langeda kuni 0,5 ühiku võrra (IPCC 2014). Meie mõõtmised aga näitavad, et vetikate aktiivsel kasvuperioodil võib pH madalas rannikumeres ühe ööpäeva jooksul kõikuda ühe ühiku võrra. Ööpäevaste pH taseme ja CO₂ sisalduse kõikumistega on seletatav ka vertikaalne erinevus sügavamates seirejaamades (täpsemalt kirjeldatud peatükis 3.1.2 ja 3.1.4). Kuna mõõtmised toimusid päevasel ajal, siis footililises tsoonis oli CO₂ sisaldus mõõtmise ajal pigem päevase minimumi lähedal.

pH ja CO₂ ööpäevase näitajate muutlikkus madalas rannikumeres tihedas vetikakoosluses sõltub aastaajast. Kuna suurvetikate aktiivne kasvuperiood Eesti rannikumeres on enamasti suvel, siis sellel ajal on ööpäevane pH ja CO₂ varieeruvus kõige suurem, mille põhjustab organismide aktiivne elutegevus: fotosünteesi käigus seotakse CO₂ ja hingamise käigus eraldub CO₂. Kuna vetikaliikidel on erinevad süsiniku omastamise strateegiaid fotosünteesi käigus, siis sellest tulenevalt on ka erinevates põhjataimestiku kooslustes erinev võimekus muuta merevee pH-d (Hepburn et al. 2011; Albert et al. 2020; Pajusalu et al. 2020). Siinkohal mängib olulist rolli millised liigid moodustavad suurema osa koosluse biomassist. Lisaks näi-

tavad meie tulemused, et mõõtmispäevade vahel võib olla märkimisväärne varieeruvus ööpäevaste pH ja CO₂ näitajate vahel. See on tingitud erinevatest ilmastiku oludest, näiteks tormiste ilmadega on pH ja CO₂ ööpäevane varieeruvus väiksem, mis on põhjustatud madalamast veetemperatuurist ja vähenenud valguse kättesaadavusest.

Tulevikus CO₂ taseme suurenemise tagajärjel nihkuvad merevees ka CO₂ ööpäevaste kõikumiste piirid kõrgemaks. Meie eksperimentide tulemused näitasid, et vetikad on võimelised fotosünteesima ka kõrgetel CO₂ tasemetel ning looduslik CO₂ sisaldus tänapäeval võib limiteerida nende kasvu (täpsemalt kirjeldatud peatükis 3.3.3). Seega, suurvetikad kes tänapäeval on juba võimelised elama väga varieeruvas pH keskkonnas võivad tulevikus puhverdada merevee hapestumist.

3.3 Põhjataimestik

3.3.1 Töös uuritud liigid

Vaatlusalusteks liikideks valiti kaks mitmeaastast aeglase kasvuga suurvetikat – pruunvetikas *Fucus vesiculosus* (põisadru) ja punavetikas *Furcellaria lumbricalis* ning kaks kiirekasvulist niitjat vetikat – pruunvetikas *Pylaiella littoralis* ja rohevetikas *Ulva intestinalis*. Nende liikide kooslused asustavad eri sügavusvahemikke ning on Eesti rannikumeres kõvade põhjade ühed väärtuslikumad elupaigad pakkudes häid varje- ning toitumistingimusi paljudele teistele mereelustiku liikidele.

Põisadru (*Fucus vesiculosus*)

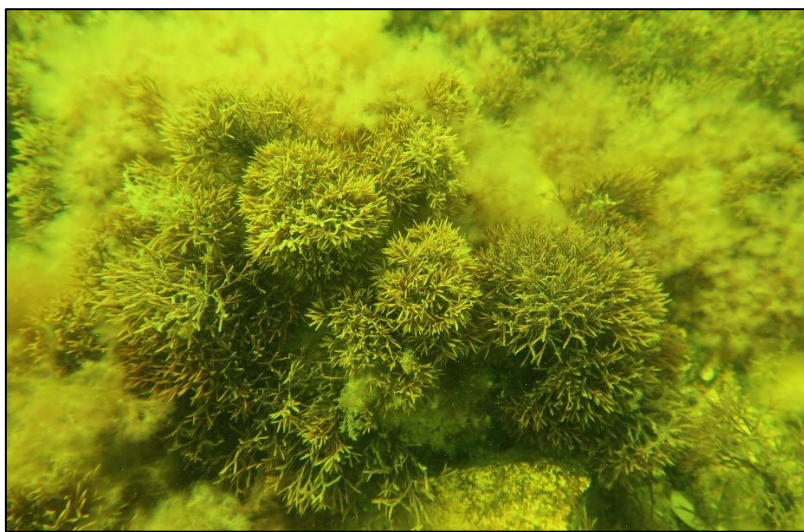
Põisadru (*F. vesiculosus*) on Läänemere kõvadel põhjadel kõige laialdasemalt levinud põhjataimestiku liik (Torn et al. 2006; joonis 25). Põisadru on aeglase kasvuga mitmeaastane pruunvetikas – üksikud isendid võivad elada kuni 20-aastaseks (Malm & Kautsky 2004). Liigi soolsuse alumiseks taluvuspiiriks peetakse 3-4 promilli. Põisadru on suhteliselt vastupidav keskkonnatingimuste perioodilisele muutlikkusele, taludes lühiajaliselt hästi nii valgustingimuste halvenemist kui ka toitainete üleküllust või defitsiiti. Muutused põisadrukoosluste struktuuris hakkavad ilmnema alles pikemaajaliste keskkonnatingimuste muutuste korral. Liik puutub kokku pideva epifütismiga, näiteks Eesti rannikumeres on põisadrul leitud 16 epifüütset makrovetika ja 3 loomaliiki (Paalme 2015).



Joonis 25. Põisadru (*Fucus vesiculosus*). Foto: TÜ Eesti Mereinstituut

Kinnitunud agarik (*Furcellaria lumbricalis*)

Agarik (*F. lumbricalis*) on Läänemeres ainuke laialdaselt levinud mitmeaastane puna-vetikaliik (Kontula & Haldin 2012; Kersen 2013; joonis 26). Läänemeres esineb selle liigi kaks ökoloogilist vormi – kinnitunud ja kinnitumata tallusega vormid (Kersen 2013). Antud projekti raames on vaatluse all *F. lumbricalis* kinnitunud vorm, mis on põhjaelustiku võtmeliigiks kõvadel põhjadel allpool põisadru (pruunvetikavööndit). Agariku kinnitumata vorm on aga väga haruldane ja tänapäeval võib seda leida ainult Eesti rannikumeres Kassari lahes (Kersen 2013). Merelise päritoluga *F. lumbricalis* eelistab kõrgema soolsusega kasvukohti, kus ta kasvab palju suuremaks võrreldes piirkondadega, kus soolsus on madalam. Agarikule on iseloomulik suhteliselt madal fotosünteesiline aktiivsus ning sellest tingitult ka madal juurdekasvu kiirus (Martin et al. 2006b). Võrreldes põisadruga on agariku epifüütsete makrovetikate ja loomaliikide arv veel kõrgem (Paalme 2015). Mõlemaid agariku vorme kasutatakse töenduslikult, eelkõige kasutatakse kinnitumata vetika ressursi, mida püütakse põhjatraaliga Kassari lahest. Agariku kinnitunud vormi aga kogutakse rannale uhutult tormiheidistest.



Joonis 26. Kinnitunud agarik (*Furcellaria lumbricalis*). Foto: TÜ Eesti Mereinstituut

Niitjas rohevetikas (*Ulva intestinalis*)

Kiiresti kasvav niitjas rohevetikas (*U. intestinalis*) on kõvadel põhjadel madalas meres laialt levinud üle kogu Läänemere (joonis 27). Tema tallus on soolikat meenutav lihtne õõnes toru, mille mõõtmed varieeruvad väga suurtes piirides erinevates keskkonnatingimustes (Trei 1991; joonis 27). Liigi suur biomass ja kõrge produktsioon jäävad tavaliselt sügavusvahemikku

0–2 meetrit. *Ulva* primaarproduksioon on tugevasti seotud sesoonsusega, kui muutuvad keskkonnatingimused, mis mõjutavad tema arengut (vee temperatuur, valgus, lainetus ja jääolud). Liigi massesinemisi seostatakse eelkõige suurenenud lämmastiku- ja fosforiühendite sisaldusega vees (Krause-Jensen et al. 2007a).



Joonis 27. Niitjas rohevetikas (*Ulva intestinalis*). Foto: TÜ Eesti Mereinstituut

Niitjas pruunvetikas (*Pylaiella littoralis*)

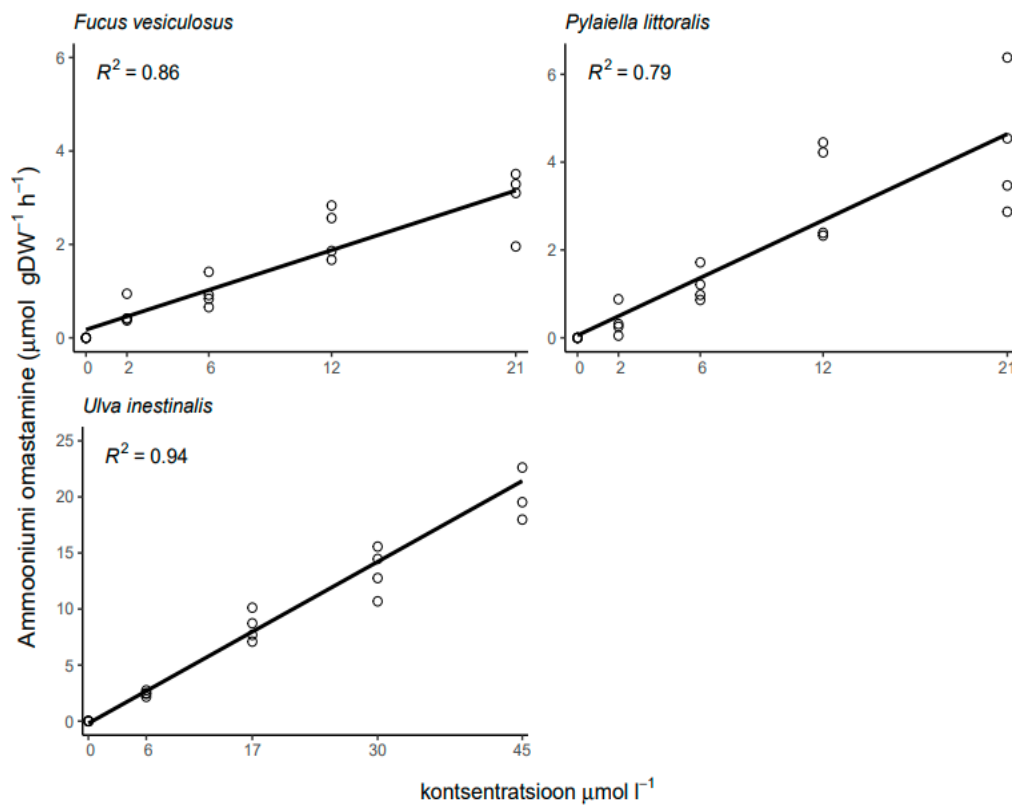
Niitjas pruunvetikas (*P. littoralis*) moodustab väga tihti koos teise pruunvetika *Ectocarpus siliculosus* assotsiatsiooni. *Pylaiella* esineb ka iseseisva kooslusena (joonis 28). Ta levib kõvadel põhjadel madalas meres peamiselt sügavusvahemikus 0–5 meetrit. Liigi primaarproduksiooni iseloomustab kindel sesoonne muutlikus, märkimisväärsed primaarproduksiooni väärtusi on mõõdetud juba varakevadel suhteliselt madala veetemperatuuri ja kehvade valgustingimuste juures (Paalme 2005). Kiiresti kasvav *P. littoralis* on põisadru ja agariku kooslustes üks peamisi, kohati nende tallustel massiliselt kasvavaid epifüüte (Paalme 2015). Samuti on see liik üheks peamiseks vetikamatte moodustavaks liigiks Eesti rannikumeres (Paalme 2005).



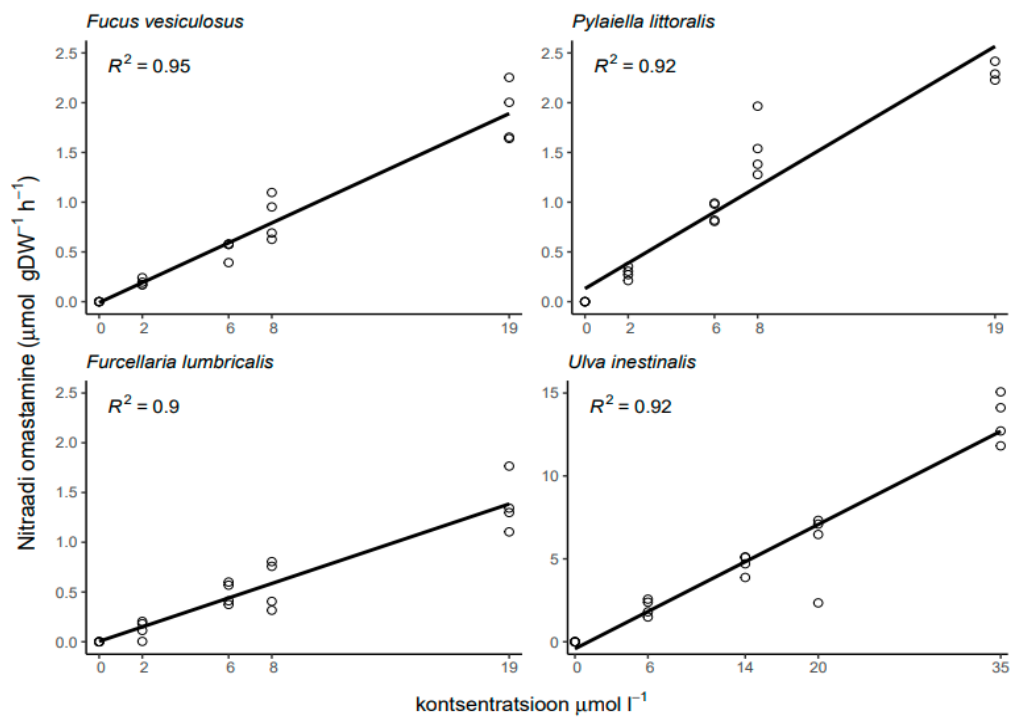
Joonis 28. Niitjas pruunvetikas (*Pylaiella littoralis*). Foto: TÜ Eesti Mereinstituut

3.3.2 Suurvetikate toitainete omastamine

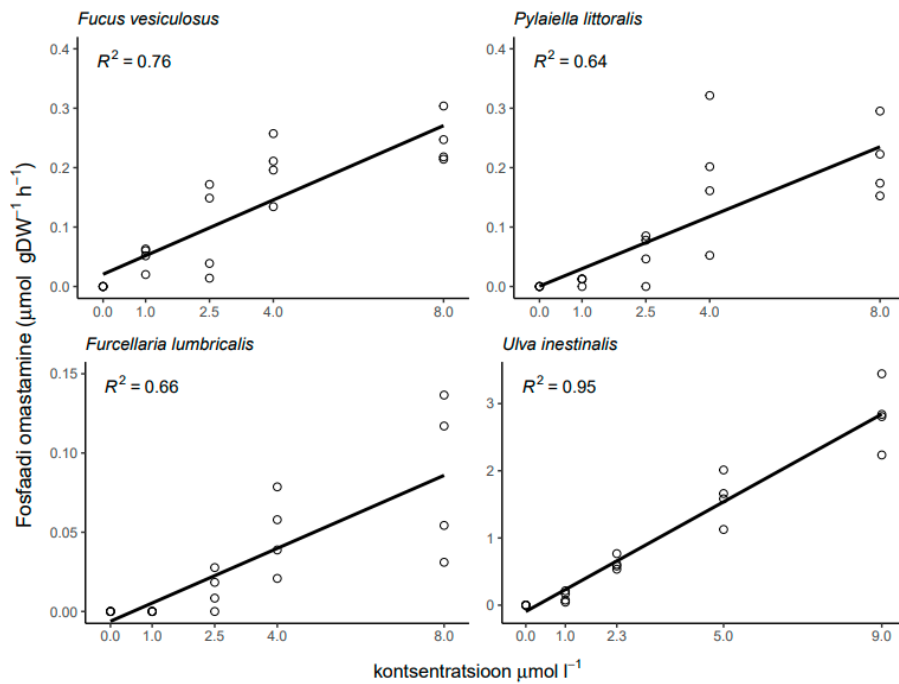
Suurvetikad vajavad oma kasvu tagamiseks mitmeid erinevaid toitaineid (lämmastiku- ja fosforiühendid), mida nad omastavad elutegevuse käigus mereveest. Meie uuringu tulemused näitasid, et nii ammooniumi (ANOVA: $F=207.74$, $p<0.001$) (joonis 29), nitraadi ($F=232.83$, $p<0.001$) (joonis 30) kui ka fosfaadi ($F=216.38$, $p<0.001$) (joonis 31) omastamise võime on liikide vahel oluliselt erinev, kuid ei sõltu kontsentratsioonist ($p>0.05$). Kiirekasvulisel niitjal rohevetikal (*U. intestinalis*) on märkimisväärselt kõrgem ammooniumi, nitraadi ja fosfaadi omastamise võime võrreldes teiste töös testitud vetikaliikidega ($p<0.001$; joonis 32). Kuid niitja pruunvetika (*P. littoralis*), põisadru (*F. vesiculosus*) ja agariku (*F. lumbricalis*) vahel toitainete omastamise kiirustes statistiliselt olulist erinevust ei esinenud ($p>0.05$). Selgus ka, et kolmest toitaimest eelistavad suurvetikad kõige enam ammooniumit (ANOVA: $F=24.79$, $p<0.001$) siis nitraate ($p<0.05$) ning fosfaate ($p<0.05$) ning maksimaalne toitainete omastamise võime on liikide vahel erinev (ANOVA: $F=29.54$, $p<0.001$) (joonis 32).



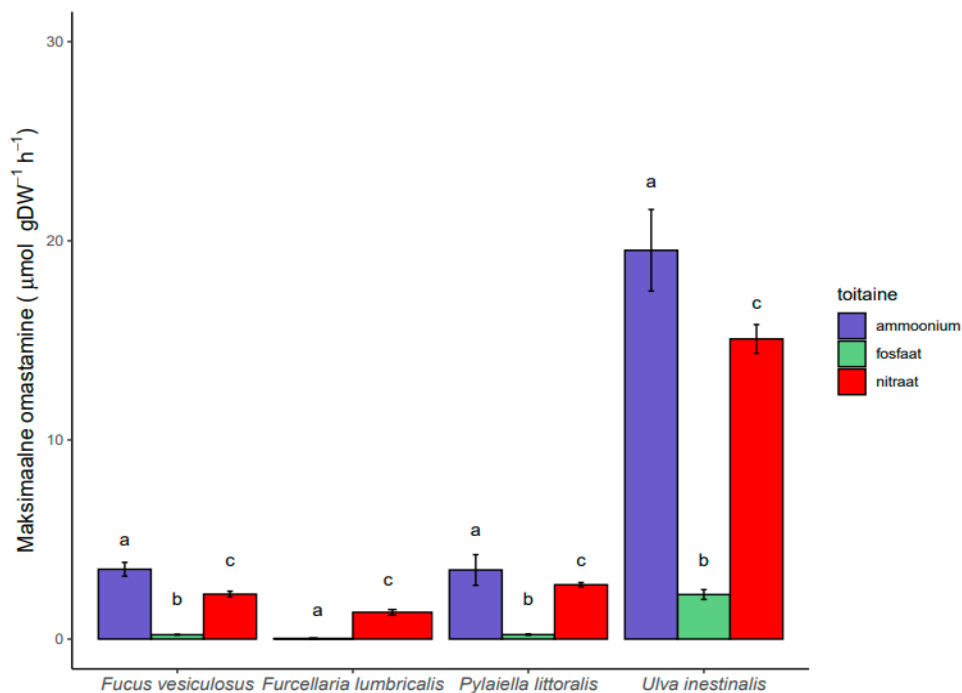
Joonis 29. Suurvetikate *Fucus vesiculosus*, *Pylaiella littoralis* ja *Ulva intestinalis* ammooniumi omastamine mikromoolides grammi kuivkaalu kohta tunnis (n=4).



Joonis 30. Suurvetikate *Fucus vesiculosus*, *Pylaiella littoralis*, *Furcellaria lumbricalis* ja *Ulva intestinalis* nitraadi omastamine mikromoolides grammi kuivkaalu kohta tunnis (n=4).



Joonis 31. Suurvetika *Fucus vesiculosus*, *Pylaiella littoralis*, *Furcellaria lumbricalis* ning *Ulva intestinalis* fosfaadi omastamine mikromoolides grammi kuivkaalu kohta tunnis (n=4).



Joonis 32. Maksimaalne ammooniumi, nitraadi ning fosfaadi omastamise võime suurvetikaliikide *Fucus vesiculosus*, *Furcellaria lumbricalis*, *Pylaiella littoralis* ja *Ulva intestinalis* poolt. Erinevad väikesed tähed viitavad statistiliselt olulistele erinevustele ($p < 0.05$). Vearibad tähistavad $\pm$ SE ning tulbad keskmist maksimaalset omastamise võimet (n = 4).

Meie poolt läbi viidud uuring näitas, et kõige enam eelistavad suurvetikad analüüsitud toitainetest ammooniumit siis nitraate ja fosfaate. Töös testitud vetikaliikidel (*U. intestinalis*, *F. vesiculosus*, *P. littoralis* ja *F. lumbricalis*) on oluliselt kõrgem toitainete omastamise võime, kui seda on looduslikud toitainete kontsentratsioonid merevees vetikate aktiivsel kasvuperioodil (Rannikumere seire andmed, 2019). Seega suvekuudel, vetikate aktiivsel kasvuperioodil, kui toitainete looduslikud kontsentratsioonid merevees on reeglina madalad, võib toitainete kättesaadavus limiteerida suurvetikate kasvu.

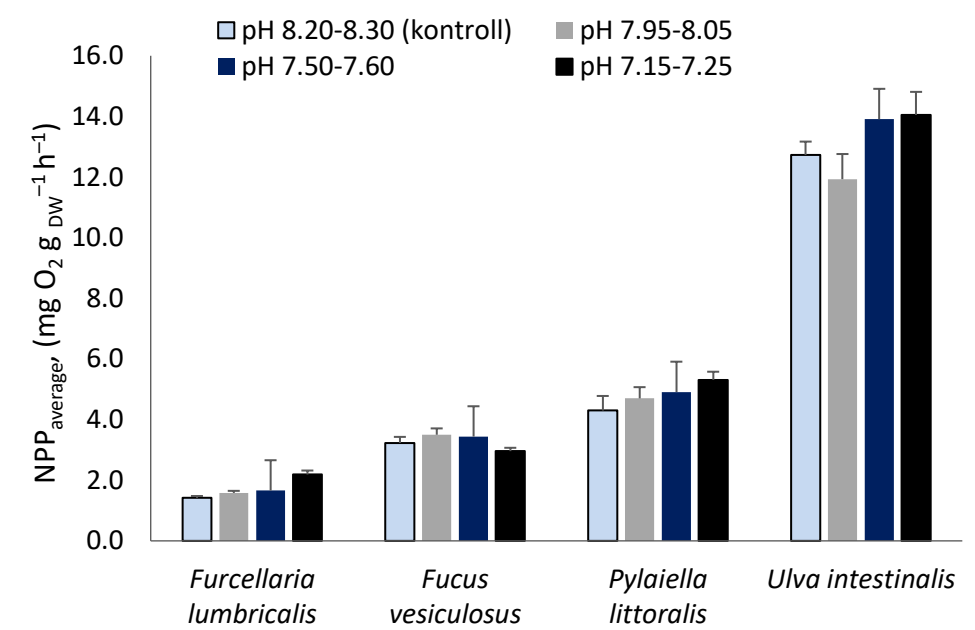
Teaduskirjandusest on teada, et reeglina omastavad toitaineid kõige kiiremini niitjad üheaastased rohe- ja pruunvetikad ning mitmeaastaste vetikate toitainete omastamise kiirus on märkimisväärselt madalam ja nad ei suuda seega võistelda üheaastaste niitjate vetikatega (Wallentinus 1984). Teiselt poolt jällegi on mitmeaastased suurvetikad võimelised talletama oma talluses piisavalt toitainete varusid, mille arvelt tagatakse juurdekasv aktiivsel kasvuperioodil, kui toitainete kontsentratsioonid on merevees madalad (Indergaard & Knutsen 1990). Ka meie uuringu tulemused näitasid, et niitjal kiirekasvulisel rohevetikal (*U. intestinalis*) on märkimisväärselt kõrgem toitainete omastamise kiirus ja -võime võrreldes teiste töös testitud vetikaliikidega (*P. littoralis*, *F. vesiculosus* ja *F. lumbricalis*). Samas on üllatav, et niitja kiirekasvulise rohevetika (*U. intestinalis*) maksimaalne toitainete omastamise võime on umbes viis korda kõrgem võrreldes niitja kiirekasvulise pruunvetikaga (*P. littoralis*). *Pylaiella littoralis* toitainete omastamise strateegia on sarnane mitmeaastastele aeglase kasvuga põisadrule (*F. vesiculosus*) ja agarikule (*F. lumbricalis*).

Meie uuringu tulemustele toetudes võib järeldada, et toitainete kontsentratsioonide tõustes merevees intensiivistub ka suurvetikate fotosünteesiline aktiivsus ja juurdekasv. See on aga liigispetsiifiline ning sõltub koosmõjust teiste keskkonnateguritega, peamiselt vee temperatuurist ning valguse ja süsiniku kättesaadavusest.

3.3.3 Suurvetikate primaarproduktsoon erinevatel pH tasemetel

Lühiajaliste välikatsete tulemused näitasid, et CO₂ tõusust tingitud pH-taseme languse mõju suurvetikate primaarproduktsoonile on liigispetsiifiline (Tukey's HSD: $p < 0.001$; joonis 33). CO₂ tõusust tingitud mõju primaarproduktsoonile oli statistiliselt oluline kõikide testitud vetikaliikide vahel (Tukey's HSD: $p < 0.001$). pH-l on mõju töös testitud suurvetikate primaarproduktsoonile (ANOVA: $F=4.459$; $p < 0.001$) ja selle mõju suurus sõltub vee temperatuurist

($F=15.620$; $p<0.001$) ja valguse kättesaadavusest ($F=2.237$; $p<0.001$). Katse tulemused näitasid, et CO_2 sisalduse lühiajalisel suurenemisel merevees on väike positiivne mõju niitja rohevetika (*U. intestinalis*), niitja pruunvetika (*P. littoralis*) ja agariku (*F. lumbricalis*) neto-primaarproduksioonile. Kõige vähem reageeris CO_2 tõusule aeglase kasvuga põisadru (*F. vesiculosus*). Analüüsitud suurvetikatest oli niitja kiirekasvulise rohevetika (*U. intestinalis*) primaarproduksioon kordades kõrgem kõikidel erinevatel pH tasemetel võrreldes teiste testitud vetikaliikidega ($p<0.001$; joonis 33). Agarikul on kõige madalamad primaarproduksiooni tulemused erinevatel pH tasemetel võrreldes teiste vetikaliikidega (joonis 33). Samas mõjutas CO_2 sisalduse tõus positiivselt agariku *F. lumbricalis* primaarproduksiooni (ANOVA: $F=10.62$; $p<0.001$). Agariku kõige kõrgem neto-primaarproduksioon mõõdeti kõige madalama pH taseme juures (pH 7,15–7,25) ja kõige madalam tulemus mõõdeti kontrolltingimustes, kus oli kõige kõrgem pH vahemik (pH 8.20–8.30) (Tukey's HSD: $p<0.001$).



Joonis 33. Süsinikdioksiidi tõusust tingitud pH-taseme languse lühiajaline mõju suurvetikate neto-primaarproduksioonile. Vearibad tähistavad $\pm$ SE ning tulbad keskmist maksimaalset neto-primaarproduksiooni ($n = 3$).

Antud projekti ja varasemate uuringute tulemused Eesti rannikumeres (Pajusalu, 2016; Pajusalu et al. 2016; Albert et al. 2020) näitavad, et bentilised suurvetikad on võimelised fotosünteesima kõrgete CO_2 -sisalduste juures. Seega CO_2 looduslik sisaldus merevees võib limi-

teerida suurvetikate primaarproduktiooni nende aktiivsel kasvuperioodil madalas rannikumeres. Süsihappegaasi sisalduse tõus merevees võib tõsta agariku fotosünteesilist aktiivsust ja seeläbi ka tema kasvukiirust (Pajusalu et al. 2016b; Pajusalu et al. 2020). Kõige vähem reageeris CO₂ lühiajalisele suurenemisele põisadru (*F. vesiculosus*). Tulenevalt põisadru füsioloogiast ei pruugi see aga näidata tema reaktsiooni pikemaajalisele CO₂ suurenemisele merevees. Pike-
maajalised eksperimendid on näidanud, et CO₂ suurenemisel (1100 µatm) on positiivne mõju põisadru noorjärkudele kasvule, ent see mõju oli nõrgem võrreldes merevee soojenemise mõjuga (Al-Janabi et al. 2016). Võrreldes omavahel kahte niitjat vetikat on *P. littoralis* primaarproduktiooni tulemused erinevatel pH tasemetel rohkem sarnased mitmeaastasele põisadrule ja agarikule kui niitjale rohevetikale. Hiljutine uuring on näidanud, et niitjal üheaastaselt pruunvetikal (*P. littoralis*) ja aeglase kasvuga mitmeaastaselt pruunvetikal (*F. vesiculosus*) on sarnane süsiniku omastamise strateegia (Albert et al. 2020). Süsihappegaasis tõusust tingitud pH-taseme languse mõju on liigispetsiifiline ning selle mõju ulatus sõltub ka teistest keskkonnateguritest, peamiselt vee temperatuurist, toitainete ja valguse kättesaadavusest.

Mõistmaks milliseid muutusi toob tulevikus endaga kaasa merevee hapestumine rannikumeres on üheks lähenemisviisiks kindlaks teha milliseid süsiniku vorme ja strateegiaid suurvetikad kasutavad fotosünteesi käigus. Suurvetikate hulgas on kolme erinevat tüüpi süsiniku vormide kasutajat: ainult HCO₃⁻ kasutajad, ainult CO₂ kasutajad ja vetikad, kes kasutavad mõlemat vormi HCO₃⁻ ja CO₂. Enamikel suurvetikatel on olemas süsiniku kontsentreerimise mehhanism (CO₂ *concentrating mechanism* (CCM)) ning nad kasutavad fotosünteesi käigus süsinikuallikana peamiselt HCO₃⁻ (Koch et al. 2013), mille kontsentratsioon on vees palju kõrgem võrreldes lahustunud CO₂. Siiski HCO₃⁻ aktiivne omastamine kasutades CCM kulutab palju energiat. Uuringud on näidanud, et vetikad eelistavad kasutada vees lahustunud CO₂ fotosünteesi käigus, mis pääseb rakku ka energiat kulutamata – difusiooni teel (Raven et al. 2014). Arvatakse, et vetikad kellel on CCM, on juba valdavalt küllastunud tänapäeva süsiniku taseme juures ning seega on tulevikus vähem mõjutatud merevee hapestumisest (Hepburn et al. 2011). Tulevikus on aga eelistatud seisus need vetikaliigid, kes on puhtad CO₂ kasutajad (kõrge CO₂ afiinsus), kuna ennustumudelid näitavad, et CO₂ kontsentratsioon merevees võib suure-
neda kuni ca 200% aastaks 2100 (IPCC 2014). Töös uuritud suurvetikatel *F. lumbricalis* (Pajusalu et al. 2020), *F. vesiculosus* (Albert et al. 2020), *U. intestinalis* (Koch et al. 2013) ja *P. littoralis* (Albert et al. 2020) on olemas CCM ja võime kasutada fotosünteesi käigus mõlemat süsiniku vormi: HCO₃⁻ ja CO₂ (peamiselt kasutavad HCO₃⁻). Siiski suurvetikatel varieeruvad süsihappegaasi kontsentreerimise strateegiad olulisel määral ning strateegiad on sageli liigi- või

rühmaspetsiifilised. Vetikate süsiniku omastamise strateegiate kindlaks tegemine võib olla võti, mis annab meile teavet milliseid muutusi toob tulevikus endaga kaasa merevee hapestumine rannikumeres.

3.3.4 Merevee hapestumise ja eutrofeerumise koosmõju suurvetikatele

Meie poolt läbi viidud uuring näitas, et nii toitainete kui ka CO₂ lisamine soodustab Eesti rannikumere põhjakoosluste nelja võtmeliigi – rohevetika *U. intestinalis*, pruunvetika *P. littoralis*, agariku *F. lumbricalis* ja põisadru *F. vesiculosus* fotosünteesilist aktiivsust ja seeläbi ka liikide kasvukiirust. Kuna suurvetikate aktiivne kasvuperiood Eesti rannikumeres on suvel, siis võib järeldada, et looduslikud toitainete ja CO₂ kontsentratsioonid suvekuudel limiteerivad nende kasvu. Toitainete omastamise võime ja CO₂ tõusust tingitud pH-taseme languse mõju primaarproduksioonile sõltub vetikaliigist. Lisaks sõltub mõju ulatus koosmõjust teiste keskkonnateguritega, peamiselt vee temperatuurist ja valguse kättesaadavusest.

Siiani on üheaastaste niitjate vetikate massesinemisi rannikumeres peamiselt seostatud eutrofeerumisega ehk vee toiteainetega rikastumisega (Vahteri et al. 2000; Lehvo & Bäck 2001). Süsihappegaasi sisalduse tõus merevees soodustab samuti suurvetikate vohamist. Eelkõige saavad eelise kiiresti kasvavad niitjad üheaastased vetikad, kes omastavad oma elutegevuse käigus CO₂ kiiremini võrreldes mitmeaastaste vetikatega. Meie uuringu tulemused näitasid, et Eesti rannikumeres laialt levinud niitjal rohevetikal oli märkimisväärselt kõrgem fotosünteesiline aktiivsus erinevatel pH tasemetel võrreldes teiste töös testitud vetikaliikidega (*P. littoralis*, *F. lumbricalis* ja *F. vesiculosus*). Seega lisaks eutrofeerumisele soodustab niitjate vetikate massesinemisi rannikumeres ka CO₂ sisalduse suurenemine merevees. Sellest tulenevalt võib CO₂ sisalduse suurenemine merevees süvendada Läänemere ühte suuremat keskkonnaprobleemi - eutrofeerumist.

Sageli käsitletakse kiiresti kasvavaid niitjaid rohe- ja pruunvetikaid eutrofeerumise uuringute raames ühes võtmes. Samas meie uuringu tulemused näitasid, et niitja pruunvetika *P. littoralis* toitainete omastamise võime ja primaarproduksiooni väärtused erinevatel pH tasemetel sarnanevad rohkem mitmeaastase pruunvetikaga (*F. vesiculosus*) kui niitja rohevetikaga (*U. intestinalis*). Seega süsiniku ja toitainete omastamise strateegiad on sageli pigem liigi või rühmaspetsiifilised, mis teeb niitjate vetikate üldistamise raskemaks. Mõistmaks, milliseid muutusi toob tulevikus endaga kaasa merevee hapestumine rannikumeres, on vaja kindlaks teada milliseid süsiniku omastamise strateegiaid kasutavad erinevad suurvetikaliigid fotosünteesi käigus.

Nii merevee hapestumise kui ka eutrofeerumise üks peamisi tagajärgi tulevikus, on muutused põhjakoosluste liigilises koosseisus. Siiani on aga peamiselt uuritud, kuidas valguse ja toitainete kättesaadavus mõjutab suurvetikate primaarproduksiooni madalas rannikumeres. Oluline on rohkem tähelepanu pöörata ka süsinikule, seda eriti tingimustes, kus merevee hapestumise tagajärjel on toimumas fundamentaalsed muutused merevee süsinikukeemia tasakaalus. Suurvetikate kooslused võivad tulevikus puhverdada merevee hapestumise negatiivset mõju ja seeläbi mõjutada väärtusi, mida pakuvad meile rannikumere ökosüsteemid.

3.3.5 MSRD rannikumere hapestumise indikaator

Projekti üheks eesmärgiks oli eksperimentaalselt katsetada põhjataimestikku iseloomustavate parameetrite sobivust merevee hapestumise indikaatorina, mida on võimalik edaspidi kasutada MSRD aruandluses. Siiani on üheaastaste niitjate vetikate massesinemisi rannikumeres seostatud peamiselt eutrofeerumisega ehk toiteainete sisalduse tõusuga merevees. Antud projekti raames tehti katseid, mille käigus manipuleeriti toitainete (kirjeldatud täpsemalt peatükis 3.3.2) ja CO₂ tasemetega (kirjeldatud täpsemalt peatükis 3.3.3) ning analüüsiti nende eraldi ja koosmõju suurvetikatele. Katsete eesmärgiks oli aru saada, kas üheaastaste niitjate suurvetikate vohamist Eesti rannikumeres soodustab rohkem toitainete sisaldus tõus või CO₂ kontsentratsiooni tõus merevees.

Põhjataimestik valiti uuritavaks elurühmaks kuna teda peetakse üheks paremaks rannikumere keskkonnaseisundi indikaatoriks. Põhjataimestik oma kinnitunud eluviisi tõttu integreerib endasse kasvuperioodi jooksul piirkonnas valitsenud keskkonnaseisundi informatsiooni, mis väljendub mitmetes põhjataimestikku iseloomustavates parameetrites (Martin et al. 2006a). Kirjanduse andmetel väljendab ühe ja mitmeaastaste suurvetika liikide kvantitatiivne suhe piirkonnas muutusi keskkonnatingimustes (Krause-Jensen et al. 2007b). Üheaastaste kiirekasvuliste liikide domineerimisel on tegemist häiritud keskkonnaga ja mitmeaastaste liikide domineerimise puhul on tegemist stabiilsete kooslustega (Scanlan et al. 2007).

Nagu eelpool juba mainitud näitasid meie tulemused, et nii toitainete kui ka CO₂ lisamine soodustab töös uuritud suurvetikate fotosünteesilist aktiivsust. CO₂ sisalduse tõus merevees soodustab eelkõige kiiresti kasvavate niitjate üheaastaste vetikate kasvu, kes omastavad oma elutegevuse käigus CO₂ kiiremini võrreldes mitmeaastaste vetikatega. Seega

lisaks eutrofeerumisele soodustab niitjate vetikate massesinemisi rannikumeres ka CO₂ sisalduse suurenemine merevees ning see võib süvendada Läänemere ühte suuremat keskkonnaprobleemi – eutrofeerumist.

Euroopa Parlamendi ja Nõukogu direktiiv 2008/56/EÜ millega kehtestatakse ühenduse merekeskkonnapoliitika-alane tegevusraamistik (merestrateegia raamdirektiiv MSRD) sätestab vajaduse merekeskkonna seisundi hindamise ja hea keskkonnaseisundi (HKS) saavutamise kohta. Analüüsides meie uuringu tulemusi ja teaduskirjandust leiti, et merevee hapestumise ja eutrofeerumisega kaasnevad nähtused ning sellega kaasnevad mõjud on põhjataimestikule sarnased. Seega antud projekti tulemustele toetudes saab soovitada, et rannikumere hapestumise indikaatoriks sobib sama indikaator, mida kasutatakse juba MSRD tunnuse D5-eutrofeerumine raames rannikumere ökoloogilise seisundi hindamisel:

1) KRITEERIUM D5C6 – OPORTUNISTLIKE SUURVETIKATE OHTRUS
D5C6.1. Oportunistlike liikide osakaal (Lisa 1)

Antud indikaatori eesmärgiks on hinnata mereala keskkonnaseisundit läbi oportunistlike suurvetikate rohkuse vastavalt MSRD kriteeriumile D5C6. See indikaator toimiks eriti hästi kombinatsioonis toitainete kontsentratsioonidega – ehk kui toitainete kontsentratsioonid jäävad samaks aga niitjad vetikad vahavad on tõenäoliselt põhjuseks just suurem süsiniku kättesaadavus vees. Tema sobivuse kasutamist on varasemalt analüüsitud ja määratud tema Hea Keskkonnaseisund (HKS) (Martin et al. 2012; Torn & Martin 2011; Torn et al. 2014; Nurmik & Eljas 2018). Hea Keskkonnaseisundi ÖKSi arvutamiseks kasutatavad indikaatori ja taustatingimuste väärtused on vastavalt VPRD nõuetele tüübispetsiifilised (Torn & Martin 2011).

3.4 Esialgne hinnang merevee hapestumise olukorra kohta Eesti rannikumeres

Siiani on märkimisväärne osa Läänemere teadusuuringutest keskendunud eutrofeerumise tagajärgedele ning selle mõjust mereelustikule. Oluline on hakata rohkem tähelepanu pöörama merevee hapestumisele, seda eriti olukorras, kus on toimumas fundamentaalsed muutused merevee süsinikukeemia tasakaalus. Projekti „Hapestumise olukorra kirjeldamise alusuuring Eesti rannikumeres“ raames kirjeldati olemasolevat olukorda ning projekti tulemuste põhjal antakse soovitusi hapestumise uuringute tarbeks tulevikuks. Projekti käigus teostati mõõtmisi erinevate hapestumise parameetritega (A_T , pH, DIC ja CO_2), et selgitada välja, milliseid parameetreid oleks kõige otstarbekam mõõta Eesti rannikumere seire käigus, mille põhjal saab hinnata hapestumise olukorda. Üheks eesmärgiks oli uurida eutrofeerumise ja merevee hapestumise omavahelist seost. Selleks valiti uuritavaks elurühmaks põhjataimestik kuna teda peetakse üheks paremaks rannikumere keskkonnaseisundi indikaatoriks. Lisaks testiti eksperimentaalselt põhjataimestikku iseloomustavate parameetrite sobivust merevee hapestumise indikaatorina, mida on võimalik edaspidi kasutada MSRD aruandluses.

3.4.1 Merevee hapestumise parameetrid

- Eesti riikliku rannikumere seire käigus ei mõõdetata veel merevee hapestumise näitajaid (A_T , $p(CO_2)$, DIC ja osades veekogumites puuduvad ka pH mõõtmised).
- Antud projekti raames mõõdetud uuringu tulemused näitavad, et merevee hapestumise parameetrid (DIC, CO_2 , A_T ja pH) võivad varieeruda märkimisväärselt erinevates Eesti rannikumere veekogumites, mis on tingitud konkreetse veekogumi iseärasustest nagu jõevee mõjust, eutrofeerumise tasemest, geoloogiast ning bioloogilistest ja füüsikalistest protsessidest.
- Selget sesoonset trendi uuritud kuude lõikes välja ei joonistunud.
- Sügavamate seirejaamade (2, 3 ja S1) puhul joonistus välja selge trend, kus põhjalähedastest kihist võetud proovide hapestumise parameetrite väärtused erinesid võrreldes madalamate proovivõtu sügavustega (1-10 meetrit).
- Kõige kõrgemad mõõtmisperioodi keskmised A_T väärtused ning DIC ja CO_2 kontsentratsioonid mõõdeti Pärnu lahe rannikuvee jaamades K5 ja K7 ning Liivi lahe jaamas K2.

- pH ja CO₂ ööpäevaste näitajate varieeruvus suvistes tingimustes põhjataimestiku kooslustes võib olla suurem, kui seda ennustatakse maailmamerale selle sajandi lõpuks. Vetikate aktiivsel kasvuperioodil võib pH ühe ööpäeva jooksul kõikuda lausa ühe ühiku võrra, mida põhjustab organismide aktiivne elutegevus (fotosüntees ja hingamine).
- Samas võib mõõtmispäevade vahel olla märkimisväärne varieeruvus ööpäevaste pH ja CO₂ näitajate vahel, mis on tingitud erinevatest keskkonnatingimustest (ilmastiku oludest). pH ja CO₂ ööpäevase näitajate muutlikkuse ulatus sõltub ka aastaajast.
- Võttes arvesse projekti käigus mõõdetud hapestumise parameetrite varieeruvuse ulatust on Läänemere süsiniku süsteemi (k.a Eesti rannikumeri) kirjeldamiseks keeruline tugineda avaookeani kohta tehtud ülevaadetele, sest avaookean on võrreldes Läänemerega üsna stabiiliste näitajatega keskkond.

3.4.2 Põhjataimestik

- CO₂ ja toitainete (nitraadi, fosfaadi ja ammooniumi) lisamine soodustasid töös uuritud põhjakoosluste nelja võtmeliigi – rohevetika *U. intestinalis*, pruunvetika *P. littoralis*, agariku *F. lumbricalis* ja põisadru *F. vesiculosus* fotosünteesilist aktiivsust.
- Kuna suurvetikate aktiivne kasvuperiood Eesti rannikumeres on peamiselt suvel, siis võib järeldada, et looduslikud toitainete ja CO₂ kontsentratsioonid suvekuudel limiteerivad nende kasvu.
- Toitainete omastamise võime ja CO₂ tõusust tingitud pH-taseme languse mõju primaarproduksioonile sõltub vetikaliigist. Nii merevee hapestumise kui ka eutrofeerumise üks peamisi tagajärgi tulevikus, on muutused põhjakoosluste liigilises koosseisus.
- Lisaks eutrofeerumisele soodustab niitjate vetikate massesinemisi rannikumeres ka CO₂ sisalduse suurenemine merevees. Sellest tulenevalt võib CO₂-sisalduse suurenemine merevees süvendada Läänemere ühte suuremat keskkonnaprobleemi - eutrofeerumist.

3.4.3 Soovitused

- Hindamaks merevee hapestumise olukorda Eesti rannikumeres tuleks rannikumere seire käigus mõõta vähemalt kahte hapestumise parameetrit. Hea keskkonnaseisundi määratlemise parameetrite kogumisse kuulub ka vastavalt merestrateegia raamdirektiivi lisa III tabeli 1 põhjal pH ja $p(\text{CO}_2)$ profiilid või muud merekeskkonna hapestumise mõõtmiseks sobivad võrdväärased parameetrid. Antud projekti tulemuste põhjal oleks soovituslik mõõta pH-d ja üldleeliselisust (A_T). Neid kahte hapestumise parameetrit on majanduslikult kõige otstarbekam mõõta ning sarnast praktikat on kasutanud ka mitmed teised Läänemere-äärsed riigid.
- Projekti käigus arendati ja juurutati töösse üldleeliselisuse mõõtemetoodika. Üldleeliselisust tuleks mõõta potentsiomeetrilise tiitrimise meetodil, tiitrides lahust tugeva happega ekvivalentpunktini ning pH väärtuseni 3 ja/või 4,5. Samuti oleks tulevikus soovituslik alustada pH spektrofotomeetriliste mõõtmistega, mis on suurema mõõtetäpsusega võrreldes pH potentsiomeetrilise määramisega.
- Soovituslik oleks üldleeliselisust ja pH-d mõõta samades rannikumere püsiseire veekogumites, kus mõõdetakse vee füüsikalisi ja keemilisi näitajad. Samuti võiks mõõtmisagedus olla ühtne veekogumite püsiseirega. Proovid tuleks võtta neljast kihist – 1, 5 ja 10 m sügavuselt ja põhjalähedasest kihist, madalates seirekohtades 1 m sügavuselt ja põhjalähedasest kihist. See annab võimaluse jälgida nende parameetrite aastatevahelist muutlikkust koos sesoonsete erinevustega.
- Madalas rannikumeres oleks soovituslik läbi viia suurema sagedusega pH ja CO_2 ööpäevaste profiilide mõõtmisi põhjataimestiku kooslustes.
- Kui palju on suurvetikate kooslused võimelised puhverdama merevee hapestumist madalas rannikumeres vajab kindlasti edasist uurimist. Üheks lähenemisviisiks on kindlaks teha, milliseid süsiniku omastamise strateegiaid kasutavad erinevad suurvetikaliigid fotosünteesi käigus.
- Projekti tulemustele toetudes saab soovitada, et rannikumere hapestumise indikaatoriks sobib sama indikaator, mida kasutatakse juba MSRD tunnuse D5 – eutrofeerumine raames: *D5C6.1. Oportunistlike liikide osakaal*. Antud indikaator toimiks eriti hästi kombinatsioonis toitainete kontsentratsioonidega ehk kui toitainete kontsentratsioonid jäävad samaks aga

oportunistlikud vetikad vahavad on tõenäoliselt põhjuseks just suurem süsiniku kättesaadavus vees.

- Kuna Eestis on praktiliselt uurimata merevee happesuse suurenemise mõju rannikumere elustikule (v.a põhjataimestik), siis oleks vajalik läbi viia vastavaid teadusuuringuid. Soovituslik oleks läbi viia katseid, mille käigus manipuleeritakse erinevate toitainete ja CO₂ tasemetega ning analüüsitakse nende eraldi ja koosmõju. Näiteks võiksid uuritavaks objektiks olla karbid, kes ehitavad oma koja kaltsiumkarbonaadist (CaCO₃), mis on hapete toimele lahustuv.

KASUTATUD KIRJANDUS

- Albert G, Hepburn CD, Pajusalu L, et al (2019) Could ocean acidification influence epiphytism? A comparison of carbon-use strategies between *Fucus vesiculosus* and its epiphytes in the Baltic Sea. *Journal of Applied Phycology* 1–9
- Al-Janabi B, Kruse I, Graiff A, et al (2016) Genotypic variation influences tolerance to warming and acidification of early life-stage *Fucus vesiculosus* L. (*Phaeophyceae*) in a seasonally fluctuating environment. *Marine biology* 163:14
- Almén A-K, Gliippa O, Pettersson H, et al (2017) Changes in wintertime pH and hydrography of the Gulf of Finland (Baltic Sea) with focus on depth layers. *Environmental monitoring and assessment* 189:1–11
- Brutemark A, Engström-Öst J, Vehmaa A (2011) Long-term monitoring data reveal pH dynamics, trends and variability in the western Gulf of Finland. *Oceanological and Hydrobiological Studies* 40:91
- Dickson AG, Sabine CL, Christian JR (2007) Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. North Pacific Marine Science Organization
- Fine RA, Willey DA, Millero FJ (2017) Global variability and changes in ocean total alkalinity from Aquarius satellite data. *Geophysical Research Letters* 44:261–267
- Gattuso J-P, Epitalon J-M, Lavigne H, Orr J (2019) seacarb: seawater carbonate chemistry. R package version 3.2. 12
- Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M. (Eds.) (1991) *Methods of seawater analysis*. John Wiley & Sons.
- Gustafsson E, Gustafsson BG (2020) Future acidification of the Baltic Sea—A sensitivity study. *Journal of Marine Systems* 211:103397
- HELCOM (2013) Climate change in the Baltic Sea Area: HELCOM thematic assessment in 2013. *Balt. Sea Environ. Proc. No. 137*
- HELCOM (2016) Draft guidelines for sampling and determination of total alkalinity. Working Group on the State of the Environment and Nature Conservation.
- Hepburn C, Pritchard D, Cornwall C, et al (2011) Diversity of carbon use strategies in a kelp forest community: implications for a high CO₂ ocean. *Global Change Biology* 17:2488–2497
- Hjalmarsson S, Wesslander K, Anderson LG, et al (2008) Distribution, long-term development and mass balance calculation of total alkalinity in the Baltic Sea. *Continental Shelf Research* 28:593–601

- Indergaard M, Knutsen SH (1990) Seasonal differences in ash, carbon, fibre and nitrogen components of *Furcellaria lumbricalis* (Gigartinales, Rhodophyceae), Norway. *Botanica Marina* 33:327–334
- [IPCC] Intergovernmental Panel on Climate Change. 2014. Climate change 2014: synthesis report. In Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Core Writing Team, Pachauri, R. K. and Meyer, L. A., eds). IPCC, Geneva, Switzerland.
- Kersen P (2013) Red seaweeds *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncatus*: community structure, dynamics and growth in the northern Baltic Sea. Ph. D. thesis, Tallinn University, Tallinn, Estonia
- Koch M, Bowes G, Ross C, Zhang X (2013) Climate change and ocean acidification effects on seagrasses and marine macroalgae. *Global change biology* 19:103–132
- Kontula T, Haldin J, Arrendal J, et al (2012) Checklist of Baltic Sea macro-species: Baltic Sea Environment Proceedings
- Krause-Jensen D, Carstensen J, Dahl K (2007a) Total and opportunistic algal cover in relation to environmental variables. *Marine Pollution Bulletin* 55:114–125
- Krause-Jensen D, Middelboe AL, Carstensen J, Dahl K (2007b) Spatial patterns of macroalgal abundance in relation to eutrophication. *Marine Biology* 152:25–36
- Kroeker KJ, Kordas RL, Crim RN, Singh GG (2010) Meta-analysis reveals negative yet variable effects of ocean acidification on marine organisms. *Ecology letters* 13:1419–1434
- Kroeker KJ, Kordas RL, Crim R, et al (2013) Impacts of ocean acidification on marine organisms: quantifying sensitivities and interaction with warming. *Global change biology* 19:1884–1896
- Kulinski K, Pempkowiak J (2012) Carbon Cycling in the Baltic Sea. Heidelberg: Springer.
- Lehvo A, Bäck S (2001) Survey of macroalgal mats in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems* 11:11–18
- Malm T, Kautsky L (2004) Are Bladderwrack (*Fucus vesiculosus* L.) holdfasts that support several fronds composed of one or several genetic individuals? *Aquatic botany* 80:221–226
- Martin, G., Jaanus, A., Kotta, J (2006a) Veekvaliteedi klasside hindamise tüübispetsiifilise klassifikatsiooni väljatöötamine Eesti rannikumere kohta. TÜ Eesti Mereinstituut, Tallinn

- Martin G, Paalme T, Torn K (2006b) Growth and production rates of loose-lying and attached forms of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncatus* in Kassari Bay, the West Estonian Archipelago Sea. *Hydrobiologia* 554:107–115
- Martin, G. et al. (2012) Eesti mereala Hea Keskkonnaseisundi indikaatorid ja keskkonnasihtide kogum. Aruanne MSFD artikkel 9 ja 10 nõuete täitmiseks. TÜ Eesti mereinstituut
- Müller JD, Schneider B, Rehder G (2016) Long-term alkalinity trends in the Baltic Sea and their implications for CO₂-induced acidification. *Limnology and Oceanography* 61:1984–2002
- Nurmik M, Eljas K (2018) Merestrateegia raamdirektiivi (2008/56/EÜ) kohase Eesti mereala keskkonnaseisundi hinnangu indikaatorite kogum. Keskkonnaministeerium, Tallinn
- Omstedt A, Edman M, Claremar B, et al (2012) Future changes in the Baltic Sea acid–base (pH) and oxygen balances. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 64:19586
- Paalme T (2005) Nuisance brown macroalga *Pilayella littoralis*: primary production, decomposition and formation of drifting algal mats. PhD Thesis, University of Tallinn
- Paalme, T (2015) Grandiprojekti ETF8775 “Looduslike ja antropogeensete tegurite mõju epibiontide kooslustele Laanemere fütobentilistel võtmeliikidel *Furcellaria lumbricalis* ja *Fucus vesiculosus*“ lõpparuanne
- Pajusalu L, Martin G, Paalme T, Põllumäe A (2016a) The effect of CO₂ enrichment on net photosynthesis of the red alga *Furcellaria lumbricalis* in a brackish water environment. *PeerJ* 4:e2505
- Pajusalu, L. (2016b). The effect of CO₂ enrichment on net photosynthesis of macrophytes in a brackish water environment. PhD Thesis. University of Tartu Press.
- Pajusalu L, Dupont S, Lainela S, Martin G (2019) Ocean acidification research in Estonia: challenges and opportunities. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* 68:1
- Pajusalu L, Albert G, Fachon E, et al (2020) Ocean acidification may threaten a unique seaweed community and associated industry in the Baltic Sea. *Journal of Applied Phycology* 32:2469–2478
- Raven JA, Beardall J, Giordano M (2014) Energy costs of carbon dioxide concentrating mechanisms in aquatic organisms. *Photosynthesis Research* 121:111–124
- Riebesell U, Fabry V J, Hansson L, Gattuso JP (2011) Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting. Office for Official Publications of the European Communities
- Scanlan CM, Foden J, Wells E, Best MA (2007) The monitoring of opportunistic macroalgal blooms for the water framework directive. *Marine Pollution Bulletin* 55:162–171

- Torn K, Krause-Jensen D, Martin G (2006) Present and past depth distribution of bladderwrack (*Fucus vesiculosus*) in the Baltic Sea. *Aquatic Botany* 84:53–62
- Torn K, Martin G (2011) Assessment method for the ecological status of Estonian coastal waters based on submerged aquatic vegetation. *WIT Trans Ecol Environ* 150:443–452
- Torn K, Martin G, Rostin L (2014) Testing and development of different metrics and indexes describing submerged aquatic vegetation for the assessment of the ecological status of semi-enclosed coastal water bodies in the NE Baltic Sea. *Estonian Journal of Ecology* 63:262–281
- Trei T (1991) *Taimed Läänemere põhjal*. Tallinn: Valgus. 143 lk
- Vahteri P, Mäkinen A, Salovius S, Vuorinen I (2000) Are drifting algal mats conquering the bottom of the Archipelago Sea, SW Finland? *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 29:338–343
- Wallentinus I (1984) Comparisons of nutrient uptake rates for Baltic macroalgae with different thallus morphologies. *Marine Biology* 80:215–225
- Weiss RF (1974) Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a nonideal gas. *Marine Chemistry* 2:203–215
- Wesslander K (2011) The carbon dioxide system in the Baltic Sea surface waters. Department of Earth Sciences; Doctoral thesis A137, Institutionen för geovetenskaper

Lisa 1 Indikaator D5C6.1 – Oportunistlike liikide osakaal

KRITEERIUM D5C6 – OPORTUNISTLIKE SUURVETIKATE OHTRUS

1. Indikaatori nimetus – Oportunistlike liikide osakaal (*Proportion of opportunistic species*)

2. Indikaatori kood – BALEED5C6.1

3. Autorid – Kaire Torn, Georg Martin

4. Indikaatori päritolu – Läänemere tegevuskava, EL direktiivid – MSRD, VRD

5. Indikaatori eesmärk – Eesmärgiks on hinnata mereala keskkonnaseisundit läbi oportunistlike suurvetikate rohkuse vastavalt MSRD kriteeriumile D5C6.

6. Indikaatori kirjeldus – Indikaator kirjeldab oportunistlike vetikaliikide osakaalu rannikumeres. Toitainete suurenemine ei mõjuta ühtmoodi kõiki niitjaid vetikaid vaid mõju on suurem oportunistlikele vetikatele. Võrreldes niitjate punavetikatega on enim mõjutatud niitjad rohevetikad ja pruunvetikad (Karez jt. 2004). Eksperimentide põhjal on oportunistide osakaal koosluses tundlikum indikaator kui nende ohtruse suurenemine. Oportunistlike vetikate osakaal on kasutusel indikaatorina Saksamaa ja Kreeka rannikuvetes (Kuuppo jt. 2006). Alates 2014. aastast kasutatakse oportunistlike liikide osakaalu HPO indeksi ühe komponendina VPRD kohaseks seisundihindamiseks Pärnu lahe tüüpalal (Torn jt. 2014).

Antud projekti tulemused: Süsihappegaasi sisalduse tõus merevees soodustab eelkõige oportunistlike vetikaliikide kasvu. Antud indikaator toimiks eriti hästi kombinatsioonis toitainete kontsentratsioonidega, kui toitainete kontsentratsioonid jäävad samaks aga oportunistlikud vetikad vahavad on tõenäoliselt põhjuseks just suurem süsiniku kättesaadavus vees.

7. Hindamisüksus – VPRD rannikumerealad vastavalt HELCOM jaotusele.

8. Hea keskkonnaseisundi komponent – HKS tunnus 5 (eutrofeerumine); kriteerium D5C6 (Oportunistlike suurvetikate rohkus (biomass) - *Abundance of opportunistic macroalgae*).

9. Seotud KHS sihid – Kvalitatiivne siht: Toitainete kogused merevees ei põhjusta märkimisväärtset oportunistlike liikide osakaalu tõusu.

Kvantitatiivne siht: Saavutada hea keskkonnaseisund vähemalt 80% Eesti merealast eutrofeerumise kaudset mõju iseloomustavate indikaatorite seisundihinnangu põhjal aastaks 2028.

10. Teemavaldkond – Merepõhja elupaigad.

11. Muu elupaik

12. Seose dokumentatsioon indikaatori ja surveteguri vahel – Indikaator iseloomustab oportunistlike liikide osakaalu koosluses, mis on otseselt mõjutatud merekeskkonnas leiduvatest toitainete kogustest, mis omakorda sõltuvad maismaalt ja õhust pärinevatest koormustest (fosfori puhul võivad olla allikaks ka põhjasetted). Eksperimentaalselt on kirjeldatud seos toitainete kontsentratsiooni suurendamise ja oportunistlike liikide osakaalu vahel (Karez jt. 2004, Kuuppo jt. 2006, Torn jt. 2014). Eesti rannikumere põhjataimestiku seire 2011-2016 aasta andmete põhjal leitud seosed vee läbipaistvuse, chl a sisalduse ja toitainete kontsentratsiooni vahel on esitatud tabelis 1 ning joonistel 1 ja 2 punktis 24.

Tabel 1. Indikaatori väärtuste seos eutrofeerumise näitajatega, punaselt esitatud statistiliselt olulised korrelatsioonikordajad.

Piirkond	Secchi läbipaistvus, m	Chl a sisaldus, mg/m ³	Ptot, µmolP/l	Ntot, µmolN/l
Soome laht ja läänesaarte lääneosa	-0,48	0,39	0,07	0,35
Liivi laht koos Pärnu lahega	0,11	0,26	0,34	-0,08

13. Teemavaldkonna hindamise element – Põhjataimestik.

14. Hinnatava elemendi kood – *Cladophora glomerata* (Worms AphiaID 145048), *Cladophora rupestris* (145064), *Monostroma balticum* (145938), *Ulva intestinalis* (234471), *Ulva prolifera* (234476), *Chaetomorpa linum* (145027), *Rhizoclonium riparium* (145075), *Urospora penicilliformis* (14420), *Ectocarpus siliculosus* (145410), *Pylaiella littoralis* (157188).

15. Indikaatoris kasutatavad parameetrid – BIOM biomass

16. Indikaatori usaldusväarsus – Hinnatud vastavalt „*The integrated assessment of biodiversity*“ põhimõtetel (HELCOM, 2017). Ajaline uv: madal või kõrge, sõltuvalt tüüpalast

Ruumiline uv: madal Klassifitseerimise uv: madal või kõrge, sõltuvalt tüüpalast Metoodiline uv: keskmine

17. Indikaatori väärtuste arvutamise metoodika – Oportunistlike liikide osakaal on kõikide niitjate rohevetikate ja niitjate pruunvetikate *Pylaiella littoralis* ning *Ectocarpus siliculosus* biomassi osakaal põhjataimestiku üldbiomassist. Saadakse transekti proovipunktide andmete keskmistamisel kuni 3 m sügavuseni. Sügavusvahemikus 0-3m on minimaalne proovivõtu jaamade arv 3. Biomassiproovid kogutakse vähemalt kolmes korduses.

18. Indikaatori hindamisühik – Ratio/osakaal %

19. Taustauuringute määramise metoodika

20. Hea keskkonnaseisundi taseme määramise metoodika – Indikaatorit kasutatakse Pärnu lahe tüüpalal VPRD hindamisel HPO indeksi ühe komponendina. Seetõttu indikaatori Pärnu lahe tüüpala HKS väärtus on võrdne VPRD kohase hindamise „hea/kesine“ klassipiiri väärtusega. Teiste tüüpalade jaoks kalkuleeriti HKS väärtus tuginedes olemasolevale põhjataimestiku andmestikule aastatest 1995-2016. HKS piiriks on tüüpala andmete ülemine kvartiil.

21. Hea keskkonnaseisundi taseme väärtus

Tüüpala nr	Tüüpala	HKS piir
1	Soome lahe kaguosa	80
2	Pärnu laht	20
3	Soome lahe lääneosa	60
4	Läänesaarte lääneosa	60
5	Väinameri	60
6	Liivi laht	50

22. Hea keskkonnaseisundi taseme väärtuse allikas

23. Indikaatori väärtus Eesti mereala jaoks (hetkeseis) – Indikaatori väärtus ja HKS saavutamine VPRD veekogumites.

Veekogum	HEA/KESISE piir või läviväärtus	Perioodi aritmeetiline keskmine väärtus	EQR	Seisundihinnang	HKS saavutamine
EE_1	80	82	1,03	KESINE	Ei
EE_2	80	60	0,75	HEA	Jah

EE_3	60	24	0,40	VÄGA HEA	Jah
EE_4	60	24	0,40	VÄGA HEA	Jah
EE_5	60	51	0,85	HEA	Jah
EE_6	60	25	0,42	VÄGA HEA	Jah
EE_7	60	44	0,73	HEA	Jah
EE_8	60	28	0,47	VÄGA HEA	Jah
EE_9	60	25	0,42	VÄGA HEA	Jah
EE_10	60	56	0,93	HEA	Jah
EE_11	60	65	1,08	KESINE	Ei
EE_12	50	32	0,64	HEA	Jah
EE_13	20	26	1,30	KESINE	Ei
EE_14	60	36	0,60	HEA	Jah
EE_15/1 (tüüp V)	60	19	0,32	VÄGA HEA	Jah
EE_15/2 (tüüp VI)	60	19	0,32	VÄGA HEA	Jah
EE_16	60	59	0,98	HEA	Jah
GOF	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub
GOR	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub
NBP	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub
EGB	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub	Puudub

Eesti mereala hinnangu saamiseks kasutati merekeskkonna seisundi hindamissüsteemi MEREK (<http://www.sea.ee/merek/>). MEREK tugineb valdavalt HELCOM HOLAS II hindamissüsteemi BEAT põhimõtetele. MEREK arvestab agregeerimisel tüübispetsiifiliste HKS piiridega. Eesti mereala hinnangu saamiseks agregeeritakse tulemused keskmistamise teel tüüpala tasemele ning seejärel Eesti mereala tasemele. Indikaatori väärtus Eesti mereala jaoks väljendatakse keskkonnaseisundi indeksina (KSI). KSI tulemus esitatakse skaalal 0 ja 1 vahel ning KSI väärtus 0,6 on HKS piiriks. Oportunistlike liikide osakaalu indikaatori hetkeseis Eesti merealal on hea, KSI=0,72 (skaalal 0-1, HKS piir 0,6) ning hinnangul on madal usaldusväarsus tingituna rannikumere seire andmete kogumise madalast ajalisest ja ruumilisest katvusest.

24. Illustratsioonid ja toetavad materjalid

25. Indikaatori viide

26. Kasutatud kirjandus

- Euroopa Parlament ja Nõukogu. (2000). Euroopa Parlamendi ja Nõukogu direktiiv 2000/60/EÜ, 23. oktoober 2000, millega kehtestatakse ühenduse veepoliitika alane tegevusraamistik.
- Euroopa Parlament ja Nõukogu. (2008). Euroopa Parlamendi ja Nõukogu direktiiv 2008/56/EÜ, 17. juuni 2008, millega kehtestatakse ühenduse merekeskkonnapoliitika-alane tegevusraamistik (merestrategie raamdirektiiv).

- HELCOM. (2007). HELCOM Baltic Sea Action Plan.
- HELCOM. (2017). The integrated assessment of biodiversity - supplementary report to the first version of the 'State of the Baltic Sea' report 2017. Available at: <http://stateofthebalticsea.helcom.fi/about-helcom-and-the-assessment/downloads-and-data/>
- Karez, R., Engelbert, S., Kraufvelin, P., Pedersen, M. F., and Sommer, U. (2004). Bio-mass response and changes in composition of ephemeral macroalgal assemblages along an experimental gradient of nutrient enrichment. *Aquatic Botany*, 78, 103-117.
- Kuuppo, P., Blauw, A., Møhlenberg, F., Kaas, H., Henriksen, P., Krause-Jensen, D., Ærtebjerg, G., Bäck, S., Erftemeijer, P., Caspar, M., Carvalho, S., and Heiskanen, A.-S. (2006). Nutrients and eutrophication in coastal and transitional waters. In *Indicators and Methods for the Ecological Status Assessment Under the Water Framework Directive* (Solimini, A. G., Cardoso, A. C., and Heiskanen, A.-S., eds). Pp. 33-80. European Communities.
- Torn, K., Herkül, K., Martin, G., Oganjan, K. (2017). Assessment of quality of three marine benthic habitat types in northern Baltic Sea. *Ecological Indicators*, 73, 772–783.10.1016/j.ecolind.2016.10.037.