

**TAL  
TECH**

## ANORGAANILISE SÜSINIKURINGE SEIRAMISE SOOVITUSED EESTI MEREALAL JA HAPESTUMISE INDIKAATOR

(Deliverable 2.1.2. Carbon system monitoring guidelines and acidification indicator description)

Versioon: 2 (20.04.2021)

Leping: RITA1/02-60-03

Vastutav täitja: Urmas Lips

Aruande koostajad: Silvie Lainela ja Urmas Lips

Tallinn 2021

## Sisukord

Executive summary .....	3
1. Sissejuhatus.....	4
2. Olemasolev olukord Eesti riiklikus seireprogrammis.....	6
3. Anorgaanilise süsinikuringe seiramine .....	7
3.1. Regionaalsed juhendid anorgaanilise süsinikuringe seiramiseks .....	9
3.2. 2018. aasta Eesti mereala anorgaanilise süsinikuringe iseloomustamine.....	10
3.3. Väljatöötatud esialgsed soovitused .....	16
3.4. Materjal ja meetodika.....	17
3.4.1. Töö kirjeldus.....	17
3.4.2. Uuringuala.....	17
3.4.3. Andmed ja meetodid .....	18
3.4.3.1. Reisid.....	18
3.4.3.2. Mõõtmiste teostamine ning proovide kogumine .....	19
3.4.3.3. Proovide mõõtmine ja analüüs .....	19
3.5. Tulemused.....	21
3.5.1. Pinnavee kõrge lahutusega mõõtmised.....	21
3.5.2. Seiratavate jaamade tulemused .....	25
3.6. Arutelu .....	30
4. Hapestumise indikaatori väljatöötamine.....	35
4.1. Hapestumise indikaatori kirjeldus .....	35
5. Kokkuvõtte ja soovitused .....	42
6. Viited .....	44

## Executive summary

Increasing atmospheric CO<sub>2</sub> dissolution in seawater with a predictable decrease of pH is termed as ocean acidification. The acidity of seawater is mainly controlled by the inorganic carbon system and refers to the four measurable parameters: pH, total alkalinity (A<sub>T</sub>), pCO<sub>2</sub> and DIC. Although there exists guidance to monitor these parameters in the ocean, it is still needed in the coastal systems. On regional scales (OSPAR, HELCOM), acidification measurements are performed, but rather uncoordinated. Amongst European countries, only Norway has legislation and research aimed at further understanding the acidification process. In the Baltic Sea, the pH trends are heavily site dependant. Based on the evaluation of the current Estonian monitoring program, the pH trends could not be detected. It gives a strong incentive to improve acidification monitoring in relation to temporal and spatial coverage, as well as the quality of the measurements.

According to the objectives of the sub-task, first, pCO<sub>2</sub> and pH seasonal and spatial analysis were performed together with pH and A<sub>T</sub> vertical distribution. Based on the received results, suggestions were made for a preliminary monitoring program of inorganic carbon system studies. Suggestions depend on the objective pursued. When the goal is to describe acidification in the Estonian sea area, pH measurements must be conducted with high quality and sufficient spatio-temporal resolution. Inorganic carbon system parameters are value-adding also for eutrophication assessments. In the surface layer, measurements of pCO<sub>2</sub> and A<sub>T</sub> can provide quantification of organic matter production rates. In the water column, pH and A<sub>T</sub> based calculated DIC results provide an evaluation of the oxygen deficiency processes.

The second objective of this sub-task was to develop the acidification indicator description. The development of acidification indicator is based on the information obtained in the frames of the current analysis and using the structure suggested in the HELCOM Indicator Manual and previously used to describe Estonian indicators. The aim of the indicator is to evaluate the acidification of the marine environment. As based on the current knowledge it is not possible to determine the good environmental status in absolute terms, it is proposed to use the absence of a negative trend as the threshold for good environmental status.

The outcome of this report is based on fruitful discussions with Dr Karol Kulinski from IO Pan, Poland and Prof. Gregor Rehder from IOW, Germany.

## 1. Sissejuhatus

Merevee hapestumine on merevee pH langus, mis on põhjustatud suureneva atmosfäärse CO<sub>2</sub> neeldumisest merevees. Globaalselt on üheks säästva arengu eesmärgiks (*Sustainable Development Goal; SDG*) seatud merekeskkonna säilitamine ja jätkusuutlik kasutamine, mille ühe alaeesmärgina on välja toodud ookeanide hapestumise mõju minimeerimine (SDG eesmärk 14.3). Euroopa Liidu (EL) merestrategie raamdirektiiv (2008/56/EÜ; MSRD) sätestab nõude liikmesriikidele seirata füüsikalisi ja keemilisi parameetreid, sealhulgas pH ja pCO<sub>2</sub> profile või samaväärseid parameetreid eesmärgiga mõõta merekeskkonna hapestumist. Uurimuses, mis käsitles EL liikmesriikide tegevusi seoses merevee hapestumisega, toodi aga välja, et hapestumist käsitlevad Euroopa riikide poliitikad ja õigusraamistikud on riigiti väga erinevad ning rahvusvaheliselt koordineerimata. Kuigi hapestumist teadvustatakse kõrgemate juhtorganite tasemel (nt Euroopa Komisjon), on selle staatus keskkonnaprobleemina liikmesriikide tasandil nõrk (Galdies et al., 2020).

Hapestumise protsessi põhitegurid nii ookeanides kui sisemeres on põhimõtteliselt samad, kuid nende tegurite suhteline tähtsus erineb väga palju. pH on parameeter, mille mõõtmistulemused võimaldavad otse hinnata merevee hapestumist. Ookeanides on hapestumise trendiks mõõdetud -0,0014 kuni -0,0024 pH ühikut aastas (IPCC2013). Sisemeres kõigub see trend oluliselt laiemas ulatuses: -0,023 kuni 0,023 pH ühikut (Carstensen & Duarte, 2019).

Sisemeres on valgala protsesside, toitainete dünaamika, primaarproduksiooni ning hingamise mõju ulatus pindalaühiku kohta kordades suurem võrreldes ookeaniga, mis tingivad nii ajaliselt kui ruumiliselt oluliselt dünaamilisemad süsteemid. Selle tõttu on estuaarsetes süsteemides oluliselt suuremad ööpäevased ning sesoonsed pH kõikumised. Sisemeres iseloomustab pH seiret tõusutrend. Eesmärgiks on aru saada parameetri looduslikust varieerumisest ning luua arusaam sisemere iseärasustest tingitud pH muutlikkusest ning sisemistest vastastikmõjudest. Viimasel kümnendil on teostatud märkimisväärselt teadusuuringuid, et uurida Läänemere anorgaanilist süsinikuringet. Läänemeres on näidatud, et pH trendid sõltuvad oluliselt asukohast: Läänemere keskosas on suurenenud puhverdamisvõime hapestumise mõju vähendanud (Müller et al., 2016), samas Soome lahes, Helsingi lähistel on pH langenud rohkem kui on selgitatav vaid atmosfäärse CO<sub>2</sub> tõusuga (Carstensen & Duarte, 2019).

Modelleerimistulemuste põhjal, mis on saadud erinevate kliimastenaariumite kohaselt, mõjutavad tulevikus pH muutusi Läänemeres enim atmosfäärse CO<sub>2</sub> muutused (Gustafsson & Gustafsson, 2020).

Käesoleva töö esimeseks eesmärgiks on pakkuda välja anorgaanilise süsinikuringe seirejuhised Eesti merealal, teostada nendest juhistest lähtuvalt esmased mõõtmised ning analüüsida saadud tulemusi hapestumise seiremetoodika mõttes. Väljatöötatava hapestumise meetoodika eesmärk on selle lisamine olemasolevasse seireprogrammi, tagamaks piisava kvaliteediga ning ajalis-ruumilise katvusega andmed hapestumise hinnangute tegemiseks. Aruande teine peatükk kirjeldab olemasolevat olukorda Eesti riiklikus seireprogrammis. Aruande 3. peatükis analüüsitakse nii pinnavee kõrge lahutusega pCO<sub>2</sub> ja pH sesooneid mõõtmisi Läänemere avaosas (käesolevas aruandes hõlmab Läänemere avaosas Läänemere avaosas põhjapasseini kui Ida-Gotlandi basseini) kui vastava mereala pH ja üldleelisuse vertikaalseid profiile. Saadud tulemuste analüüsi põhjal pakutakse välja seirejuhised Eesti merealale. Käesoleva projekti teiseks eesmärgiks on välja pakkuda esmane hapestumise indikaatori kirjeldus, mis on leitav aruande neljandas peatükis. Kokkuvõtte koos soovitustega on antud 5. peatükis.

## 2. Olemasolev olukord Eesti riiklikus seireprogrammis

Lähtuvalt MSRД-st on Eestil nõue mõõta merekeskkonna hapestumist iseloomustavaid parameetreid. Mereala seireprogrammis 'Eesti mereala seire ja andmekogumise programm perioodiks 2021-2026' on olulise puudujäägina aga välja toodud, et praegu kehtiva programmi raames kogutavate andmete põhjal ei ole võimalik kirjeldada merekeskkonna hapestumist.

Eesti riikliku keskkonnaseire programmi mereseire allprogrammi raames on hapestumise parameetritest teostatud pH mõõtmisi alates 1993. aastast. Mõõtmisi teostatakse punktmõõtmistena seirejaamades vastavalt Keskkonnaministeeriumi või Keskkonnaagentuuri poolt tellitud sagedusele ning sügavustele (traditsiooniliselt sügavustel 1m, 5m, 10m ning põhi; alates 2018. aastast mereala iseloomulikes jaamades vastavalt HELCOM-i nõuetele ka standardsügavustel terve veesamba ulatuses).

pH mõõtmisi teostatakse seireprogrammi raames vastavalt HELCOM juhendile (<https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Guidelines-for-sampling-and-determination-of-pH.pdf>). Meetodina kasutatakse potentsiomeetrist mõõteprintsipi (st elektroodi). Enne mõõtmisi kalibreeritakse elektrood kasutades standardseid pH puhverlahuseid. Mõõtmine toimub peale proovivõttu, mil registreeritakse pH näit ja temperatuur.

Mõõdetud pH andmed laetakse üles Keskkonnaagentuuri hallatavasse keskkonnaseire infosüsteemi KESE. Riiklikud mereseire aruanded ei hõlma pH andmete töötlust, analüüsi ega kokkuvõtet. Lainela et al. (2020) poolt teostatud pH seireandmete analüüsist järeldus, et kogutud andmete põhjal ei ole võimalik statistiliselt olulisi trende Eesti merealal tuvastada. Põhjenduseks toodi välja lisaks kõrgele looduslikule varieeruvusele nii kasutatava meetodi ebapiisav täpsus kui ebapiisav proovivõtu sagedus.

pH-le lisaks on teiste hapestumise parameetrite mõõtmisi teostatud vaid üksikute Eesti-siseste või rahvusvaheliste projektide raames.

### 3. Anorgaanilise süsinikuringe seiramine

Hapestumise, st anorgaanilise süsinikuringe seisukohast olulisi seireparameetreid on neli: pH, CO<sub>2</sub> partsiaalrõhk (pCO<sub>2</sub>), üldleeliselisus (A<sub>T</sub>) ning lahustunud anorgaaniline süsinik (DIC). Oluline on mõõta vähemalt kahte nendest parameetritest, sest mõõtes kahte on võimalik ülejäänud kaks parameetrit välja arvutada. Kuluefektiivsuse huvides on see laialdaselt kasutatav praktika.

**pH** definitsioon hõlmab vesinikiooni aktiivsust. Merevee pH mõõtmise kontekstis on trendide jälgimine olulisim, kuna pH on parameeter, mille mõõtmistulemused võimaldavad otse hinnata merevee hapestumist. Trendide määramisel on tähtsam tuvastada merevee pH muutusi ajas, kui et määrata pH absoluutväärtusi, st mõõtmiste kordustäpsus on olulisem kui täpsus (Dickson et al., 2015).

Rutiinanalüüsid on kõige rakendatavam pH mõõtmisprintsip potentsiomeetriline meetod. Kuigi seda meetodit peetakse lihtsaks, tuleb arvestada paljude aspektidega, et saada kõrgekvaliteedilisi andmeid. pH on temperatuurist ning soolusest sõltuv parameeter. On nõue kontrollida temperatuuri nii kalibreerimise kui veeproovide mõõtmiste teostamisel. HELCOM-i juhendis on nõue tagada puhverlahuste ning veeproovide konstantne ( $\pm 1$  °C) temperatuur. Potentsiomeetriline mõõteprintsip on merevee pH mõõtmisteks rakendatav vaid juhul kui kalibreerimiseks kasutatakse mereveepõhiseid puhverlahuseid. See on aga raskendatud, sest tänapäeval ei ole vastavad puhverlahused kaubanduslikult kättesaadavad. Kalibreerides elektroodi standardsete pH puhverlahustega ning mõõtes soolaseid merevee proove, tekib mõõtmistel erinevus rohkem kui 0.1 pH ühikut (Stoica et al., in press). Iga elektroodi võimekust tuleb seoses sellega individuaalselt hinnata ning saadud võimekus peab olema parem kui keskkonnamuutlikkus.

Kui võimekust ei hinnata, võivad järeldused, mis on tehtud keskkonnaprobleemide kirjeldamiseks, sealhulgas hapestumise trendi hindamiseks olla ebausaldusväärsed.

Globaalne ookeani hapestumise võrgustik (*Global Ocean Acidification Observing Network; GOA-ON*) on kehtestanud suunised hapestumise parameetrite mõõtmiste kvaliteedi tagamiseks, kus ruumilise ja lühiajalise varieerumise hinnanguks on pH nõutav mõõtemääramatus 0.02 pH ühikut (pikaaegsete inimtekkeliste mõjude hindamiseks on see nõue suurusjärgu võrra väiksem). Nõutava mõõtemääramatuse saavutamiseks kasutavad okeanograafid pH mõõtmiseks spektrofotomeetrilist

mõõteprintsipi (mõõtemääramatus  $\pm 0.005$  pH ühikut; Carter et al., 2013). Antud mõõteprintsip seisneb indikaatorlahuse lisamisel merevee proovile ja ei nõua kalibreerimiseks puhverlahuseid, vaid põhineb indikaatorlahuse keemilistel omadustel. Läänemere keskkonnatingimustes on sobilik indikaatorlahus iseloomustatud Müller & Rehder (2018) poolt.

**CO<sub>2</sub> partsiaalarõhk (pCO<sub>2</sub>)** määrab CO<sub>2</sub> voo suuna merevee – õhu piirpinnal. Pinnavee sesoonset käiku Läänemere keskosas iseloomustab kaks miinimumi, mis on seotud CO<sub>2</sub> tarbimisega kevadõitsengu ning suvise õitsengu perioodidel (Schneider & Müller, 2018). pH on tihedalt seotud pCO<sub>2</sub>-ga ning tema kaks maksimumväärtustega perioodi langevad kokku pCO<sub>2</sub> miinimumidega. pCO<sub>2</sub> mõõtmisteks kasutatakse sagedamini lävivoolusüsteeme rakendades mõõteprintsipi, kus CO<sub>2</sub> kontsentratsiooni mõõdetakse fikseeritud õhumahus, mis on tasakaalus pideva merevee vooluga, kasutades selleks kas gaaskromatograafiat või infrapuna-analüsaatorit. Ruumiliselt laiaulatuslike pCO<sub>2</sub> mõõtmiste teostamiseks kasutatakse parvlaevu, kuhu integreeritakse lävivoolusüsteem ning pCO<sub>2</sub> mõõteseade. Kõrge ajalis-ruumilise sagedusega mõõtmised võimaldavad põhjalikumalt iseloomustada pCO<sub>2</sub> muutlikkust, eriti dünaamilistes keskkondades, kus muutused võivad toimuda lühikese aja jooksul.

**Üldleelisus (*total alkalinity*; A<sub>T</sub>)** määratletakse prootoni akseptorite liiana prootoni doonorite suhtes ning mida võib näha vee puhverdamisvõime mõõdnuna. Üldleelisus kontrollib hapestumise määra, kuna kõrgema A<sub>T</sub> sisalduse juures on pCO<sub>2</sub> muutuse mõju pH-le väiksem (Kuliński et al., 2017). Pinnavees määrab A<sub>T</sub> erinevate veemasside segunemine, A<sub>T</sub> vertikaalne jaotus on lisaks sõltuv ka orgaanilise aine lagundamisega seotud hapnikuprotsessidest. Anoksilistes tingimustes tuleb määrata ka H<sub>2</sub>S, kuna sulfaadi taandamisreaktsioonil tekkinud HS<sup>-</sup> suurendab täiendavalt A<sub>T</sub> kontsentratsiooni. A<sub>T</sub> mõõtmisprintsip on happeomeetiline tiitrimine, kasutades potentsiomeetrist määramist (Dickson et al., 2007).

Üldleelisuse analüüsid vajavad täpseid soolsuse ning temperatuuri mõõtmisi, mistõttu kasutatakse antud analüüsiks kõrge täpsusastmega vesivanni (tagab pH elektroodi stabiilsuse analüüsi ajal). Lähtuvalt GOA-ON nõuetest on ruumilise ja lühiajalise varieerumise hinnanguks nõutav A<sub>T</sub> mõõtemääramatus 10  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , pikaajaste inimtekkeliste mõjude hindamiseks on see nõue 2  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ .

**Lahustunud anorgaaniline süsinik (*dissolved inorganic carbon*; DIC)** esindab kõikide anorgaanilise süsiniku ühendite summat:

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$



DIC määramine seisneb veeproovi hapestamises ning ekstraheeritud CO<sub>2</sub> kulonomeetrilisel või infrapuna määramisel (Dickson et al., 2007).

### 3.1. Regionaalsed juhendid anorgaanilise süsinikuringe seiramiseks

Eksisteerivad juhendid nii globaalsel kui regionaalsel skaalal, samuti on riigid eraldiseisvalt välja töötanud juhendid anorgaanilise süsinikuringe seiramiseks.

Globaalsel skaalal koordineerib UNESCO valitsustevaheline okeanograafia komisjon (IOC; *Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO*) SDG eesmärgi 14.3 saavutamist ning indikaatori 14.3.1 väljaarendamist. Indikaatori 14.3.1 raames väljatöötatud metodoloogia eesmärgiks on pakkuda soovitusi teadlastele ja riikidele, kuidas ja kus teostada hapestumise ning seotud parameetrite mõõtmisi (Barbière et al., 2019). Hapestumise parameetrite proovivõtu strateegia välja töötamisel on soovitus lisada hapestumise parameetrite seire piirkondadesse, kus on juba pikaajaliselt teostatud veekvaliteedi seiret. Proovide kogumise esialgse sageduse planeerimisel arvestada soolsuse ning temperatuuri sesoonse käiguga. Sisemerede puhul, mida sageli iseloomustab kõrge varieeruvus ning jõgede ja toitainete sissevool, vajavad anorgaanilise süsinikuringe parameetrite mõõtmised ning mõõtmiste kvaliteedi hindamine eraldi käsitlust (Pimenta & Grear, 2018). SDG indikaatori 14.3.1 metodoloogia arendamisse panustas ka GOA-ON, mis on eraldiseisvalt toonud üldised soovitused sisemeredes hapestumise ajalis-ruumilise seiramiseks (Newton et al., 2015): luua hapestumise seiramise võimekus (sh prioriseerida hapestumise mõõtmiste lisamine olemasolevatele bioloogilistele aegridadele), seada eesmärgiks tasakaalustatud esindatus (sh et süsinikuringe mõõtmised oleks teostatud kogu loodusliku varieeruvuse ulatuses) ning koostöö regiooniti optimeerimaks võimekust ning asjakohasust.

Atlandi ookeani kirdeosa regioonis, mida koordineerib OSPAR-i Komisjon, on alates 2016. aastast mõõdetud hapestumisega seotud füüsikalisi-keemilisi parameetreid nagu pH, üldleelisus ja karbonaatioonide kontsentratsioon (spetsiifiliselt pCO<sub>2</sub>), samuti bioloogilise mõju indikaatoritega seotud parameetreid (<https://oap.ospar.org/en/ospar-monitoring-programmes/cemp/cemp-appendices/theme-a-cross-cutting-components/theme-a-ocean-acidification/a1-ocean-acidification/>).

OSPAR-i *Quality Status Report 2023* eesmärgiks on anda hinnang OSPAR-i merepiirkonna merekeskkonna üldisele seisundile lähtuvalt 2010-2020 Atlandi ookeani kirdeosa keskkonnastrateegia eesmärkidest. Hinnangu põhielemendid hõlmavad ka kliimamuutuste ja ookeanide hapestumise mõjude hindamist.

Selleks kogunes ekspertrühm, kelle esimene samm oli kaardistada hapestumise seire OSPAR-i merepiirkonnas, teha kindlaks kattuvused ja lüngad.

Kuigi HELCOM-is on pH ning üldleeliselisus olnud HELCOM-i seireprogrammi osa, siis praegusel ajal seiravad neid mõlemaid parameetreid koos vaid üksikud riigid. Üldleeliselisus ei ole määratud HELCOM-i tuumindikaatoriks, kuid siiski on veesamba keemiliste parameetrite seireprogrammis regionaalse koostöö raames lisaks pH-le välja toodud ka üldleeliselisuse seire. Seire puudujäägina on just välja toodud, et pCO<sub>2</sub> ning üldleeliselisuse seire on kaetud vaid üksikute riiklike seiretega (Rootsi ja Taani). Käesoleval ajal on HELCOM-is *IN-Eutrophication* eestvedamisel arendamisel Läänemere regionaalne hapestumise indikaator.

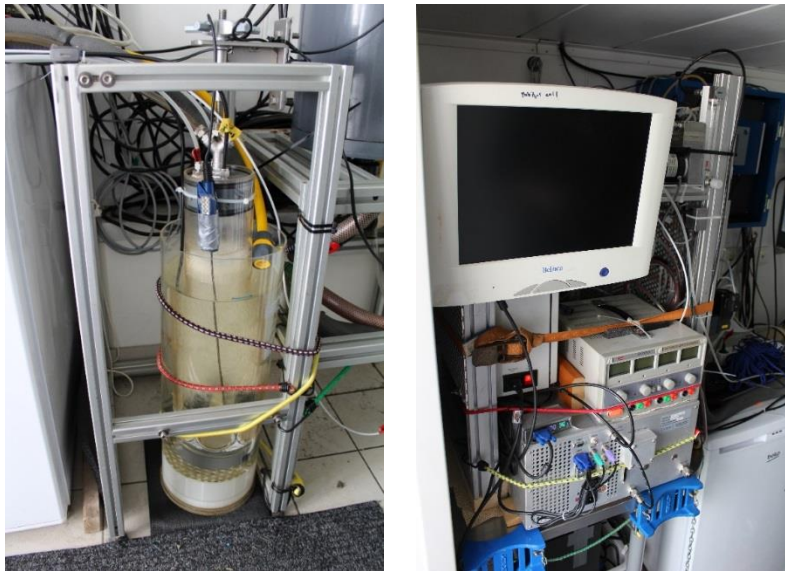
Norra on üks vähestest Euroopa riikidest, kus on seadusandliku raamistiku ning teadusuuringute osas ennetav käsitlus eesmärgiga ookeanide hapestumise põhjalikum mõistmine. Riikliku seire raames on teostatud ookeani hapestumise mõõtmisi alates 2011. aastast, mille tulemusena on tuvastatud märgatav pH langustrend perioodil 2011-2019 Skagerraki põhjakihis (-0.008 pH ühikut aastas) ja Norra mere pinnakihi (-0.0033 pH ühikut aastas) (Jones et al., 2020). Mõõtmisteks ja proovide kogumiseks kasutatakse nii läbivoolusüsteeme kui jaamapõhiseid punktmõõtmisi. Läbivoolusüsteeme kasutatakse pH ning pCO<sub>2</sub> mõõtmisteks, vertikaalsetes profiilides kogutakse veeproovid A<sub>T</sub> ning DIC analüüsideks. Seires teostatakse mõõtmisi vastavalt rahvusvaheliselt tunnustatud mõõtmismeetoditele (Dickson et al., 2007 etc).

### 3.2. 2018. aasta Eesti mereala anorgaanilise süsinikuringe iseloomustamine

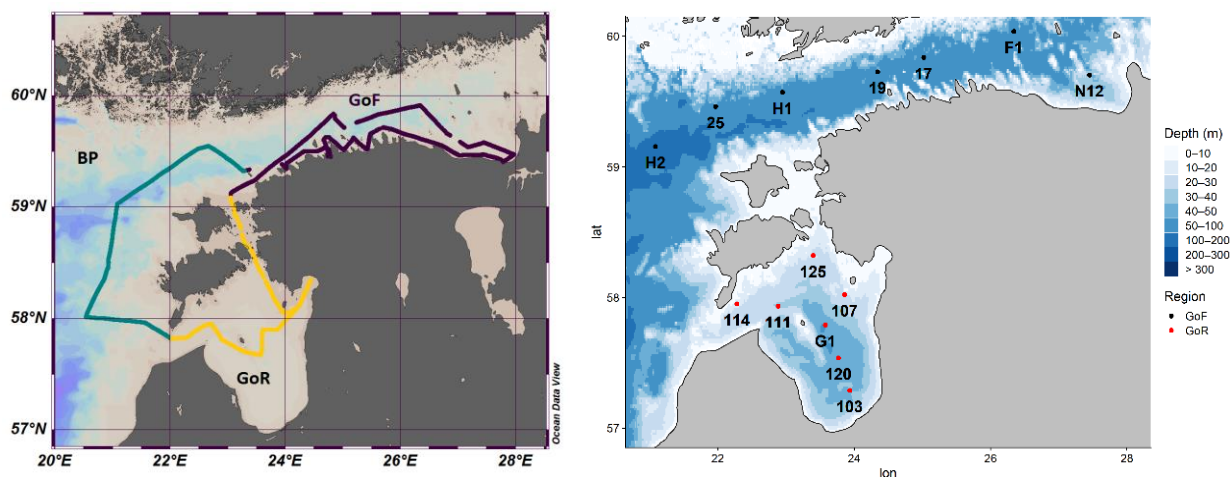
2018. aastal ühinesid kõigi kuue Eesti riikliku avamere seire reisiiga Saksamaa Läänemere uuringute instituudi (IOW) teadlased (seoses projektiga BONUS INTEGRAL: *Integrated Carbon and Trace Gas Monitoring for the Baltic Sea*), et läbi viia pinnavee CO<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub> pidevvoolumõõtmisi Eesti merealal (Joonis 3.2.1) ning koguda veesambast veeproove anorgaanilise süsinikuringe parameetrite ja kasvuhoonegaaside analüüsideks. Uurimislaeval Salme toimusid seirereisid järgnevatel perioodidel: 8. – 12. jaanuar, 16. – 20. aprill, 28. mai – 2. juuni, 9. – 13. juuli, 22. – 27. august ja 22. – 28. oktoober. Seirereisid hõlmasid merealasid: Soome laht (GoF), Läänemere avaosa (BP) ja Liivi laht (GoR). Pinnavee pidevvoolumõõtmistel mõõdeti lisaks CO<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub>-le ka temperatuuri, soolsust, klorofüll *a* fluorestsentsi ning lahustunud hapnikku. Veeproove koguti jaamdes, millel eksisteerivad juba pikaajased füüsikalise-

keemilised ning bioloogilised andmerekad: 7 jaamas transektil Läänemere avaosas põhjasseini kuni Soome laht ning 7 jaamas Liivi lahes, millest 2 jaama asusid Läti merealal (Joonis 3.2.2).

Antud koostöö oli meie teadmistel esimene sesoonne kasvuhoonegaaside uurimus Liivi lahes, võimaldades sealses piirkonnas esimesi kasvuhoonegaaside ning anorgaanilise süsinikuringe dünaamikate hinnanguid. Täiendavalt võimaldas see hinnata dünaamilises piirkonnas nagu Soome laht kasvuhoonegaaside jaotusi põhjustavaid protsesse, mille jaoks on olulised nii teaduslaeva pardal teostatud läbivoolumõõtmised kui vertikaalsed profiilid.



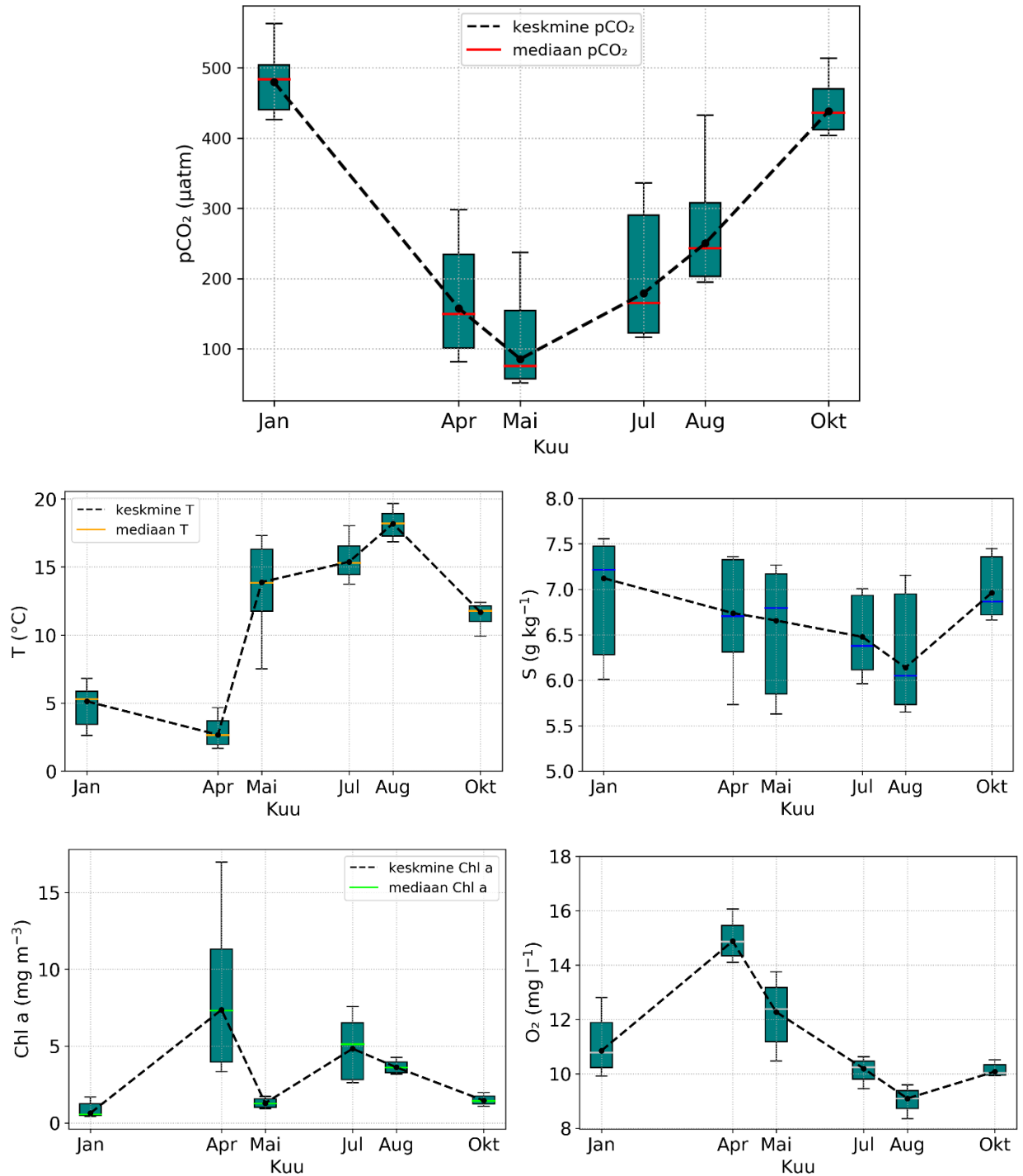
Joonis 3.2.1 Pinnavee läbivoolumõõtmistega ühendatud CO<sub>2</sub> ning CH<sub>4</sub> mõõtesüsteem teaduslaeva Salme pardal.



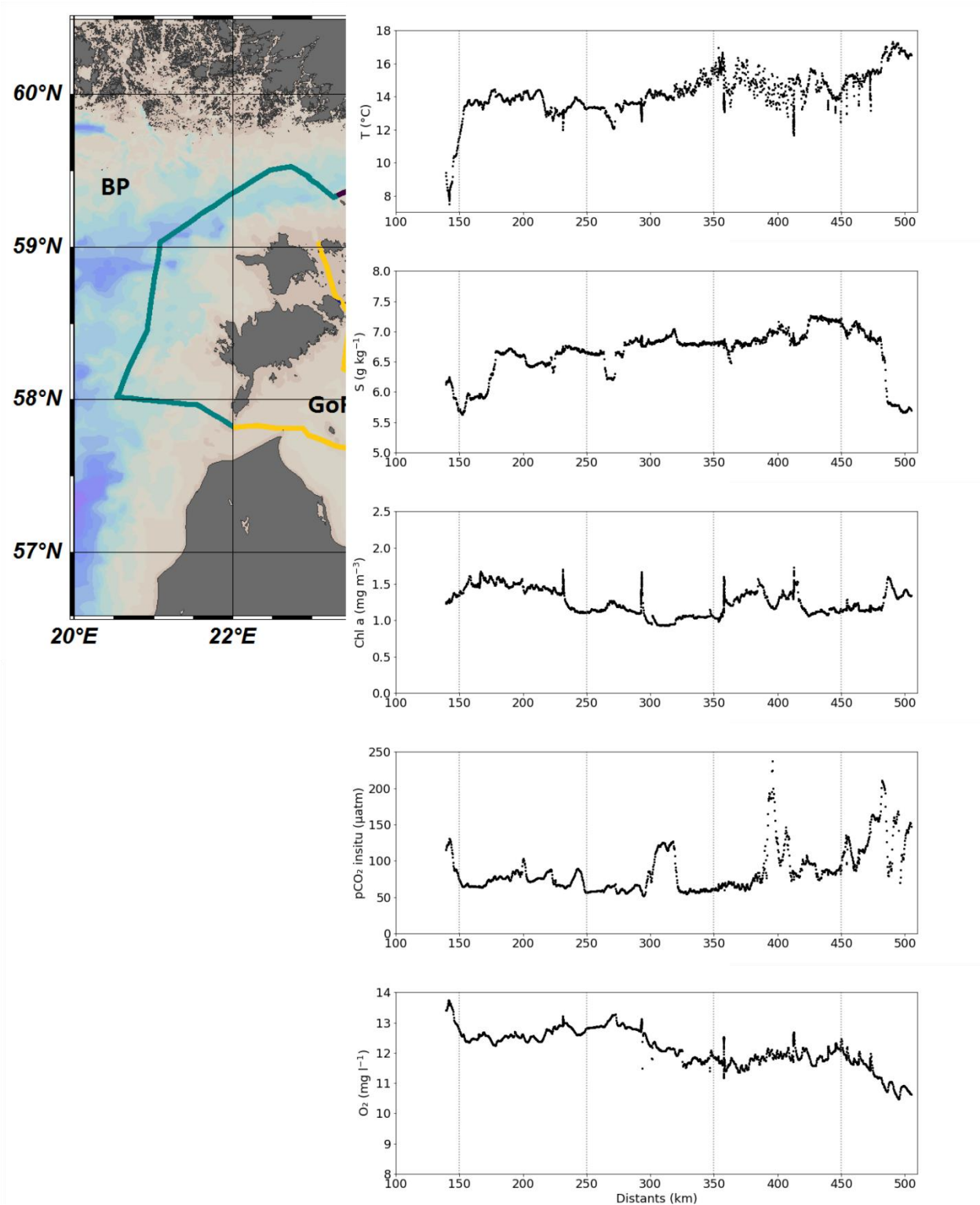
Joonis 3.2.2 Pinnavee läbivoolumõõtmiste trajektoor ning seiratavad jaamad.

Iseloomustades 2018. aasta  $p\text{CO}_2$  sesoonset käiku Läänemere avaosas (Joonis 3.2.3) on näha, et  $p\text{CO}_2$  väärtused saavutasid maksimumi sügisel ja talvel, miinimumtaseme mai lõpus / juuni alguses. Kuna  $p\text{CO}_2$  sõltub temperatuurist, siis analüüsid  $p\text{CO}_2$  koos temperatuuri sesoonse käiguga, on näha, et andmetest ei joonistu välja Läänemere avaosale iseloomulikku pöördvõrdelist seost (Schneider & Müller, 2018). Samas 2018. aasta oli erakordne aasta kõrgete temperatuuride osas (Siegel & Gerth, 2019), seega meie saadud mõõtmistulemused ei välista antud seose olemasolu. Kevadperioodil on näha, et  $\text{CO}_2$  tarbimine produktsiooniks (aprillis klorofüll  $a$  ja hapniku maksimumväärtused) on põhifaktor  $p\text{CO}_2$  miinimumi tekkimisel. Peale seda võibki  $p\text{CO}_2$  tase jääda madalale nagu on näha maikuu andmetes. Lähtuvalt meie andmetest teist  $p\text{CO}_2$  miinimumi ei tuvastatud, kuigi klorofüll  $a$  andmetes on eristuv produktsiooni suurenemine juulikuus.

Ruumilise muutlikkuse hindamisel mai lõpus / juuni alguses (Joonis 3.2.4) on näha stabiilselt madalaid klorofüll  $a$  (Chl  $a$ ) väärtusi kogu Läänemere avaosa ulatuses.  $p\text{CO}_2$  varieeruvus suurenes Irbe väinale lähenedes. Juulikuisel seirereisil (Joonis 3.2.5) läbis Läänemere avaosa transekt ka rannikupiirkonda (Tagalahte) ning on tuvastatav Chl  $a$  kontsentratsioonide langemine avaosast rannikule lähemale sõites ning tõusmist taas avaosas suunal.  $p\text{CO}_2$  tulemuste osas on näha kõrgem varieeruvus Soome lahe lääneosa piirkonnas, samuti on näha tulemuste tõusu rannikule lähemale sõites ning langemist taas avaosas suunal (pöördvõrdeliselt klorofüll  $a$  tulemustega). Antud tähelepanek annab indikatsiooni suvisest õitsenguperioodist Ida-Gotlandi basseinis (Kownacka et al., 2020).

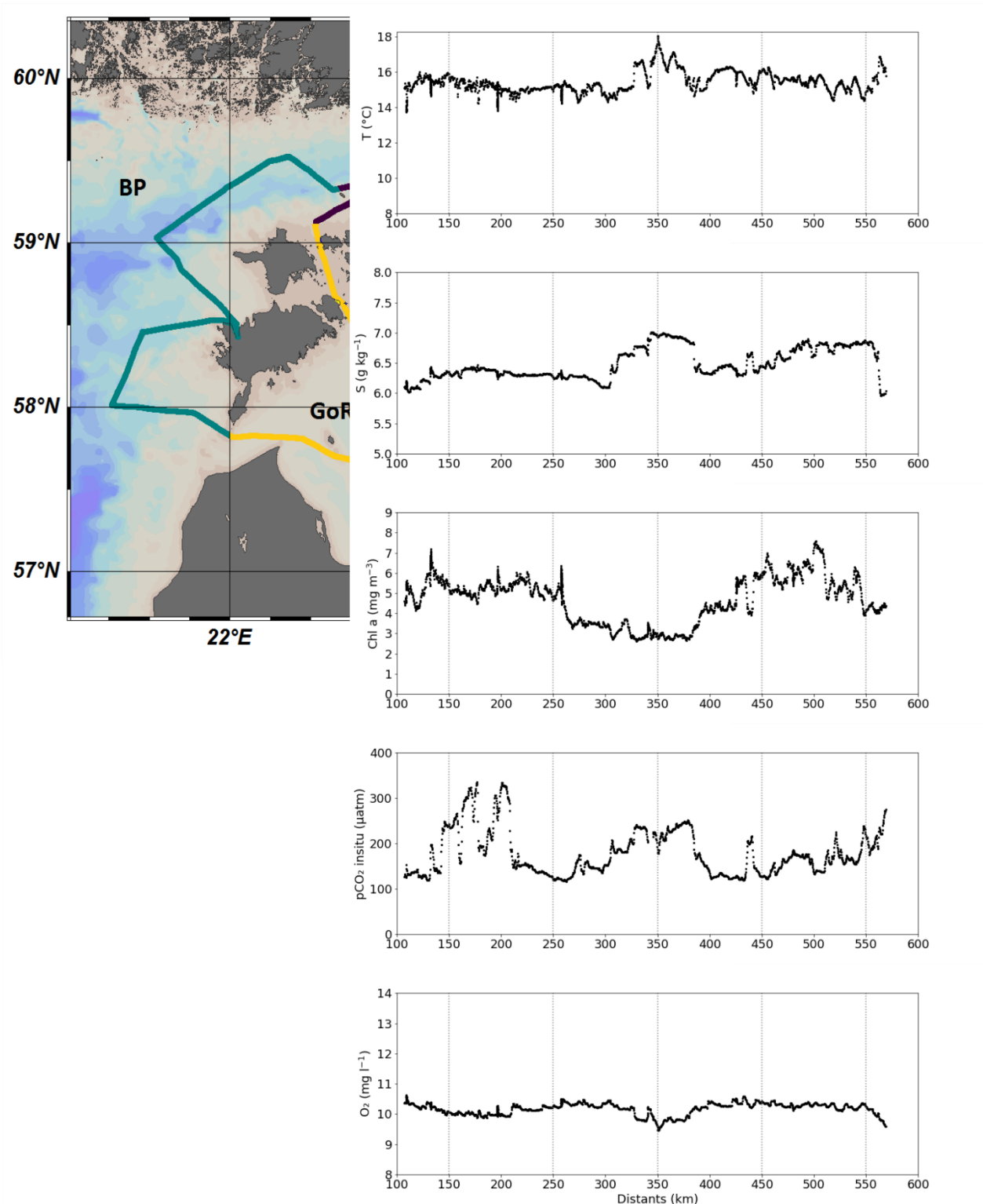


Joonis 3.2.3 2018. aasta pCO<sub>2</sub>, temperatuuri, soolsuse, Chl *a* ja hapniku keskmised- ja mediaanväärtused, 5% ja 95% protsentiilid ning miinimum- ja maksimumväärtused seirereiside lõikes Läänemere avaosas. Uurimislaeva trajektoor on toodud joonisel 3.2.2.



Joonis 3.2.4 2018. aasta temperatuuri, soolsuse,  $Chl\ a$ ,  $pCO_2$  ja hapniku ruumiline jaotus mai lõpu / juuni alguse seirereisil Läänemere avaosas.





Joonis 3.2.5 2018. aasta temperatuuri, soolsuse, Chl *a*, pCO<sub>2</sub> ja hapniku ruumiline jaotus juulikuu seirereisil Läänemere avaosas.

BONUS INTEGRAL-i projektis toodi välja, et anorgaaniliste süsinikuühendite mõõtmine omab potentsiaali oluliselt parandada HELCOM-i keskkonnaseiret eutrofeerumise indikaatorite osas. Anorgaaniliste süsinikuühendite seiramine on oluline, et seirata merevee hapestumist, määrata produktsiooni trende ning saada parem seos hapniku tarbimise osas. Soovitustena toodi välja lisada hapestumise parameetrid juba kehtivale HELCOM-i seire- ja proovivõtuplaanile. Samuti teadvustada ja rakendada läbivoolusüsteemide olulisust mõõtmiste teostamisel.

### 3.3. Väljatöötatud esialgsed soovitused

Lähtuvalt eelnevates peatükkides väljatoodust, on anorgaanilise süsinikuringe parameetrite seiramine vajalik, et mõõta hapestumist merekeskkonnas ning et paremini aru saada merekeskkonnas toimuvatest biogeokeemilistest protsessidest.

Mõõtmiste teostamiseks ning proovide kogumiseks on soovitus kasutada nii pinnavee läbivoolusüsteemi kui jaamapõhiseid profiilide mõõtmisi. Kõrge ajalis-ruumilise sagedusega läbivoolusüsteemi mõõtmised võimaldavad põhjalikumalt iseloomustada pH ja pCO<sub>2</sub> muutlikkust, eriti dünaamilistes keskkondades, kus muutused võivad toimuda lühikese aja jooksul. Teostada pinnavee pH või pCO<sub>2</sub> kõrge lahutusega mõõtmisi vastavalt riikliku seireprogrammi sagedusele. Jaamapõhised anorgaanilise süsinikuringe parameetrite seire kohandada vastavalt juba kehtivale HELCOM-i seire- ja proovivõtuplaanile. Olemasolevatest seireparameetritest tõsta pH mõõtmiste kvaliteeti ning lisada seireparameetrite hulka üldleeliselisus.

Olulise tähelepanekuna tuleb arvesse võtta, et anorgaanilise süsinikuringe parameetrite mõõtmisi tuleb teostada kasutades rahvusvaheliselt tunnustatud mõõtmismeetodeid, mis on kohandatud Läänemere tingimustele, seades kõrgendatud nõuded mõõtmiste kvaliteedile. See võimaldab kirjeldada merevee hapestumist, võrrelda tulemusi teiste riikide kontekstis ning edastada andmeid nõutava kvaliteediga rahvusvahelistesse andmebaasidesse (ICOS, SOCAT etc).



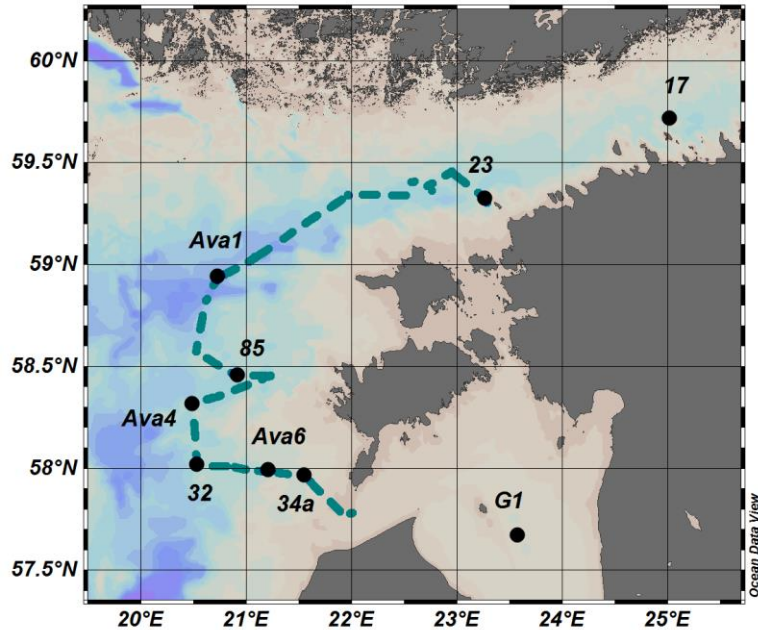
### 3.4. Materjal ja meetodika

#### 3.4.1. Töö kirjeldus

Käesoleva töö käigus kogutud mõõtmistulemuste põhjal hinnati pinnavee pH sesoonset ja ruumilist muutlikkust ning pH ja  $A_T$  vertikaalseid muutusi veesambas Läänemere avaosas. Pinnavee muutlikkuse hindamisel analüüsiti pH-d koos temperatuuri, soolsuse, klorofüll  $a$  ja lahustunud hapniku andmetega 2020. aasta seirereiside põhjal. Veesamba ruumilise muutlikkuse hindamiseks koguti temperatuuri, soolsuse, üldleelisuse profiilid 2020. aasta jaanarikuises seirereisis jaamadest 85 kuni Irbe väinani. Võrdluseks koguti samad proovid ka Soome lahe ning Liivi lahe iseloomulikest jaamadest (vastavalt jaamadest 17 ning G1). Aastate-vaheliseks võrdluseks koguti vertikaalsed profiilid seirejaamast 85 2019. aasta maikuust kuni 2020. aasta oktoobrini ning analüüsiti pH-d, üldleelisust, temperatuuri, soolsust, hapniku ning anorgaaniliste toitainete ( $NH_4$ ,  $NO_x$  ja  $PO_4$ ) sisaldusi.

#### 3.4.2. Uuringuala

Vastavalt projekti lähteülesandele oli pilootpiirkonnaks valitud avamere ala Saaremaast läänes. Sellest tulenevalt selekteeriti pinnavee transekt alates Osmussaarest kuni Irbe väinani (antud aruandes käsitletud kui Läänemere avaosas, mis hõlmab nii Läänemere avaosas põhjabasseini kui Ida-Gotlandi basseini). Piirkonda iseloomustavaks jaamaks valiti seirejaam 85. Lisaprofiilid koguti jaamadest 17 ning G1, samuti transektil 85 – Ava4 – 32 – Ava6 – 34a (Joonis 3.4.2.1).



Joonis 3.4.2.1 Projekti pinnavee transekt (tähistatud sinise joonega) ning jaamade asukohad, mille andmeid analüüsis kasutatakse.

### 3.4.3. Andmed ja meetodid

#### 3.4.3.1. Reisid

Projekti tarbeks teostati mõõtmisi ning koguti veeproove järgnevatel 2019. – 2020. aasta uurimislav Salme reisiridel (alakraipsuga märgitud reisirid, kus teostati pinnavee pH läbivoolumõõtmisi):

Reis 2019\_010, 27. mai – 1. juuni 2019

Reis 2019\_016, 15.-19. juuli 2019

Reis 2019\_019, 17.-22. september 2019

Reis 2020\_002, 26.-31. jaanuar 2020

Reis 2020\_007, 4.-8. mai 2020

Reis 2020\_011, 1.-6. juuni 2020

Reis 2020\_014, 13.-17. juuli 2020

Reis 2020\_020, 24.-28. august 2020

Reis 2020\_021, 1.-3. september 2020

Reis 2020\_024, 20.-21. oktoober; 30.oktoober-1.november 2020

2020. aasta jaanuarikuse seirereisi läbivoolusüsteemi pinnavee andmeid ei olnud võimalik kasutada, kuna Salmeboxi häiringu tõttu ei registreerunud Läänemere avaosa mõõtmispunktide koordinaadid. Traditsioonilisest aastasest riiklikust seirereiside plaanist erinevalt toimus pandeemiast tingitud piirangute tõttu aprillikuine seirereis mai alguses. Samuti augustikuise seirereisist erinevalt toimus septembrikuu alguses eraldi mereRITA projekti reis.

#### 3.4.3.2. Mõõtmiste teostamine ning proovide kogumine

Pinnavee pidevvoolumõõtmised teostati kasutades teaduslaeva Salme läbivoolusüsteemi (Salmebox). Salmeboxi proovivee sissevõtuava asub 2m sügavusel. Proovivõtusagedus 50s annab ruumilise eraldusvõime umbes 250m. Mõõdeti temperatuuri, soolsust, Chl *a* fluorestsentsi, lahustunud hapniku sisaldust ning pH-d.

Seiratavates jaamades kasutati CTD sondi Ocean Seven 320plus (Idronaut), millega registreeriti rõhu, temperatuuri, elektrijuhtivuse, klorofüll *a* fluorestsentsi ja lahustunud hapniku vertikaalsed profiilid. Veeproovide kogumiseks merel kasutati CTD sondiga ühendatud proovivõtukarusselli M1018 (General Oceanics). Veeproovid koguti pH ja üldleeliselisuse ning hapniku, Chl *a* ja toitainete analüüsideks. Laeva pardal analüüsiti koheselt hapniku ja pH proovid, Chl *a* proovid filtreeriti läbi Whatman GF/F klaasifiberfiltrite ning filtrid sügavkülmutati. Üldleeliselisuse proovid fikseeriti küllastunud HgCl<sub>2</sub> lahusega ning säilitati jahedas ja pimedas. Toitainete proovid sügavkülmutati uurimislaeva pardal.

#### 3.4.3.3. Proovide mõõtmine ja analüüs

Pinnavee pH mõõtmiseks ühendati Salmeboxiga pH mõõtesüsteem (Joonis 3.4.3.3.1), mille mõõtmispõhimõtte seisneb merevee proovile fluorestsentsindikaatori lisamises (*6,8-dihydroxypyrene-1,3-disulfonate; DHPDS*). Saadud proovilahuse fluorestsents ergastatakse LED-valgusega ning emissioon salvestatakse spetsiifilise värvikaameraga. Proovi mõõtmistemperatuur registreeriti koheselt peale analüüsi. *In situ* temperatuur ja soolsus registreeriti Salmeboxist. Kalibreerimiseks kasutati Hach pH puhverlahuseid (pH 7.000, 8.00 ja 9.180, ± 0.01 25°C; IUPAC sertifitseeritud standardlahused) ning kalibreerimine teostati vastavalt Hakonen et al. (2013). Kalibreerimistulemuste põhjal arvatati mõõtesüsteemi 4 parameetrit, mis koos soolsuse ja temperatuuri andmetega võimaldasid arvutada pH väärtused (Hakonen et al., 2013). Kalibreerimistulemuste põhjal saadud kordustäpsuseks hinnati 0.02 pH ühikut. Mõõtmistulemused arvatati *in situ* temperatuurile vastavalt Gieskes (1969).



Joonis 3.4.3.3.1 Salmexi läbivoolusüsteemiga ühendatud pH mõõteseade.

Seiratavates jaamades määrati lahustunud hapniku sisaldus merevee proovis kasutades hapnikumeetrit MU 6100 L (VWR), võttes arvesse ka soolsuse korrigeerimist (hapniku analüsaatorisse sisestati CTD sondiga vastavalt sügavuselt mõõdetud soolsuse väärtus).

pH analüüsiks kalibreeriti pH elektrood enne analüüsi Hach puhverlahustega, mille temperatuur oli vesivanni kasutades viidud 25°C-ni. Kogutud veeproovid asetati koheselt peale proovivõttu vesivanni ning temperereeriti 25°C-ni, misjärel määrati potentsiomeetriliselt NBS skaalal (EVS-EN ISO 10523:2012). Tulemused arvutati *in situ* temperatuurile kasutades programmi CO2SYS (versioon 2.1) (Pierrot & Wallace, 2006). Üldleeliselisuse proovid koguti ning saadeti laboratoorseks analüüsiks Poola, IO Pan instituuti (*The Institute of Oceanology of the Polish Academy of Sciences*). Poolas analüüsiti proovid tiitrimise teel, kasutades süsteemi, mille on Läänemere keskkonna jaoks spetsiifiliselt välja arendanud Andrew Dickson ning tema meeskond California Ülikoolist, San Diegot (Dickson et al., 2007). Proovid eeltempereeriti 25°C-ni ning analüüs viidi läbi 25°C juures. Kalibreerimiseks kasutati globaalselt anorgaanilise süsinikuringe seiramiseks kasutatavat sertifitseeritud merevee baasil puhverlahust Andrew Dickson-i laborist (*Marine Physical Laboratory at the Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego*). Meetodi kordustäpsuseks mõõdeti 4  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , täpsuseks 99%.

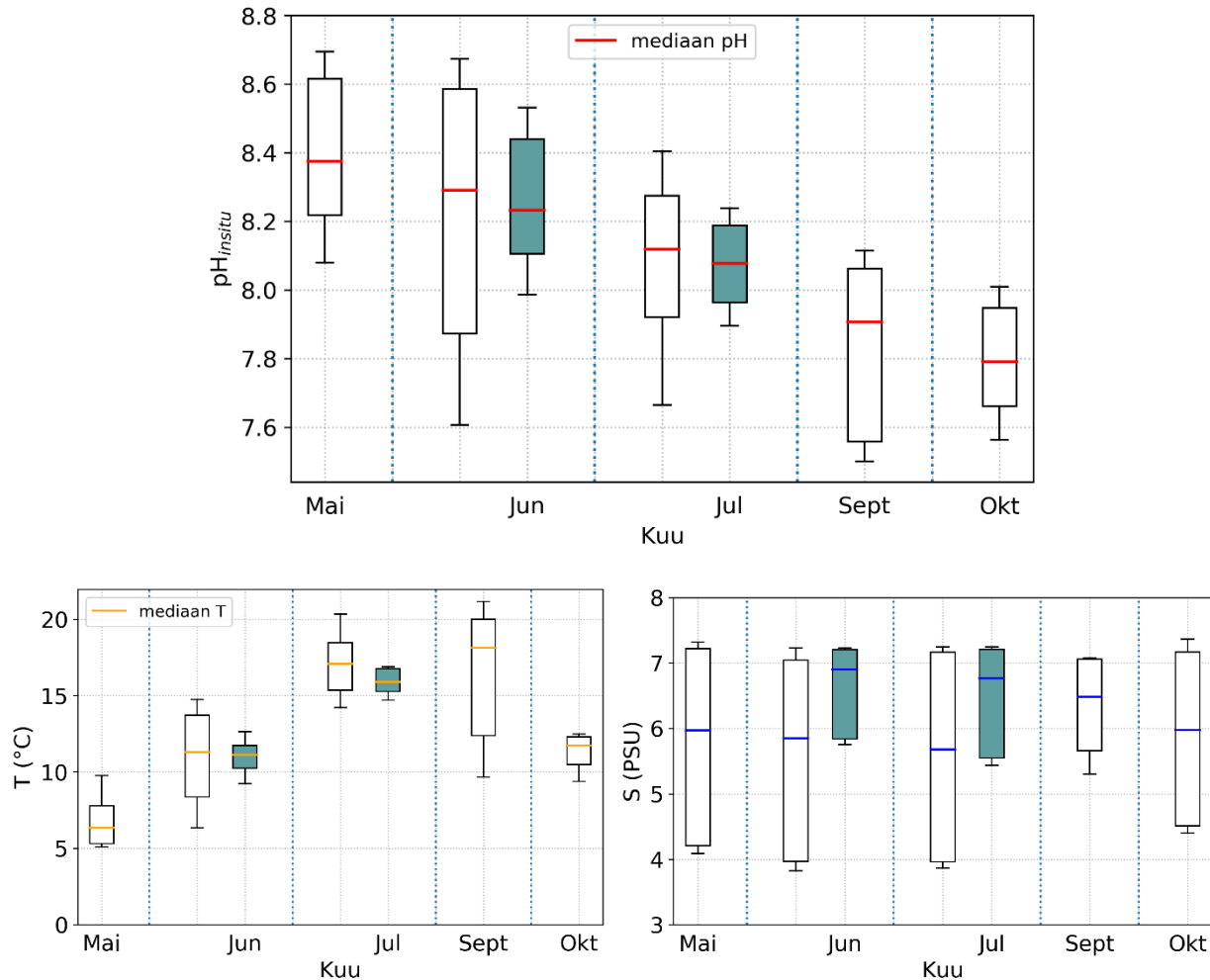
DIC tulemused arvutati pH ja üldleelisuse mõõtmistulemuste põhjal kasutades programmi CO2SYS. Programmis kasutati dissotsiatsioonikonstante lähtuvalt sooluse vahemikust ning pH skaalast: Cai & Wang 1998; Dickson, A.G., 1990; Lee et al., 2010. Lähtuvalt Orr et al., (2018) on antud parameetripaari kasutamisel DIC mõõtemääramatuseks hinnatud 0.6%.

Klorofüll *a* laboratoorsel analüüsil ekstraheeriti proovid 96% etanoolis ja määrati spektrofotomeetriliselt (<https://helcom.fi/media/publications/Guidelines-for-measuring-chlorophyll-a.pdf>). Toitainete laboratoorsel analüüsil mõõdeti nitritid+nitraadid (NO<sub>x</sub>) ja fosfaadid (PO<sub>4</sub>) automaatanalüsaatoril Lachat QuickChem® 8500 Series2 (EVS-EN ISO 13395:1999; EVS-EN ISO 15681-1:2005). Ammooniumi (NH<sub>4</sub>) sisaldused määrati spektrofotomeetriliselt, kasutades vastavat manuaalmeetodit (Grasshoff et al., 1999; EVS-EN ISO 6878:2004). Kõikide toitainete analüüside puhul vastavad meetodikad HELCOM seirejuhenditele (<https://helcom.fi/action-areas/monitoring-and-assessment/monitoring-guidelines/>).

### 3.5. Tulemused

#### 3.5.1. Pinnavee kõrge lahutusega mõõtmised

pH väärtused peaksid tüüpiliselt olema kõrgemad kevad-suvel lähtuvalt suuremast produktsioonist võrreldes hapniku tarbimisega (primaarproduktsioonil tarbitakse CO<sub>2</sub> ning pH tõuseb) ning madalamad talvel kui hapniku tarbimine on suurem produktsioonist (hingamisel eraldub rohkem CO<sub>2</sub> ning pH langeb). Analüüsides saadud mõõtmistulemusi (Joonis 3.5.1.1) on näha, et pinnavee pH tulemused on maksimaalsed kevadõitsengu perioodil ning madalaimad sügisel. pH sesoonses käigus peaks teoreetiliselt olema kaks maksimumväärtustega perioodi (kevadõitseng ning suvine tsüanobakterite õitseng), mis peaksid langema kokku pCO<sub>2</sub> miinimumidega. 2018. aasta pCO<sub>2</sub> mõõdetud tulemused Läänemere avaosas ei võimaldanud tuvastada teist miinimumperioodi. Samuti 2020. aasta pinnavee pH andmed (Joonis 3.5.1.1) ei suutnud tuvastada teist pH maksimumi. On tõenäoline, et see jäi registreerimata kuna juulikuise ning septembrikuise mõõtmiste vaheline periood oli liiga pikk.

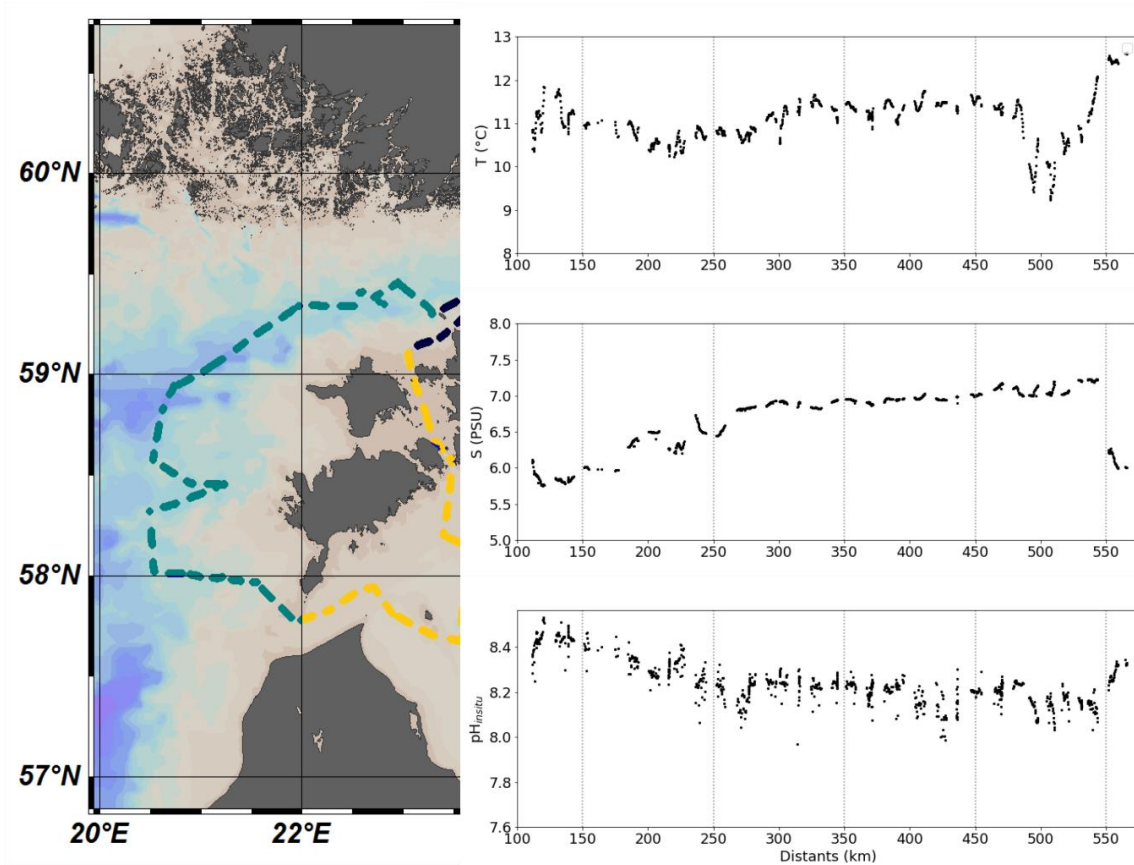


Joonis 3.5.1.1 pH, temperatuuri ning soolsuse keskmised- ja mediaanväärtused, 5% ja 95% protsentiilid ning miinimum- ja maksimumväärtused seirereiside lõikes. Valge *boxplot* iseloomustab kogu Eesti mereala, sinine Läänemere avaosa eraldi.

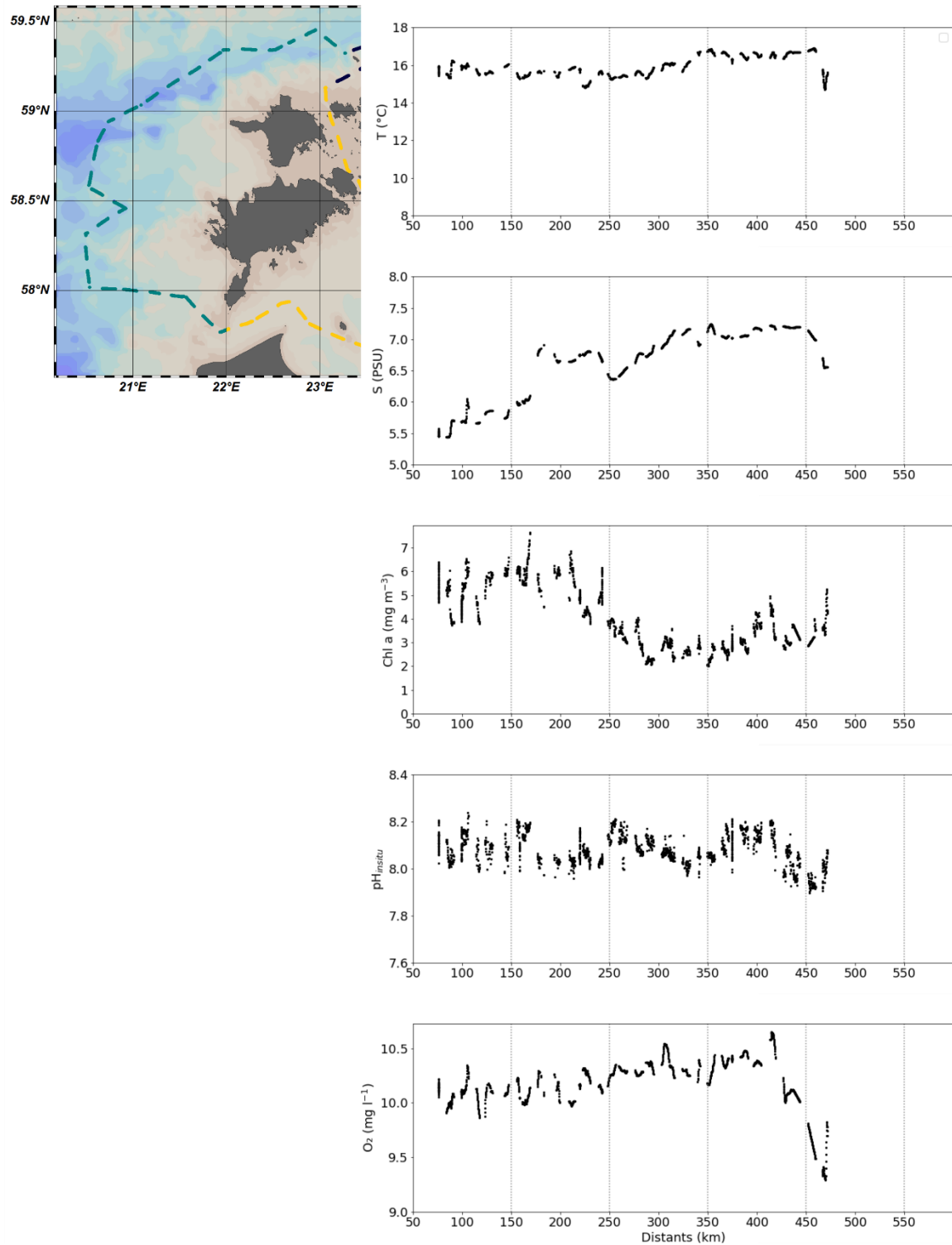
Ruumilise muutlikkuse hindamisel juunikuus (Joonis 3.5.1.2) on tuvastatavad kõrgemad pH väärtused Soome lahe poolses osas ning Liivi lahe suudmes, Läänemere avaosa keskosas on mõõtmistulemused veidi madalamad ning stabiilsemal tasemel. Analüüsides tulemusi koos temperatuuri ja soolsuse väärtustega, on näha pH-ga sarnast mustrit mõlema parameetri puhul: temperatuuri puhul võrdelist ning soolsuses puhul selgelt pöördvõrdelist. Läänemere avaosa pH tulemused kõiguvad juuni alguses vahemikus 7.99 – 8.53.



Analüüsidest juulikuise seirereisi tulemusi (Joonis 3.5.1.3) ei ole ruumilised muutused nii selgesti eristatavad nagu juuni alguses. Läänemere avaosa pH tulemused kõiguvad juuli keskel vahemikus 7.90 – 8.24. pH ruumilises käigus ei ole näha kõrgemaid väärtusi Soome lahe poolses osas nagu juunikuul tulemustes, samas klorofüllil väärtused on kõrgemad Soome lahe poolses osas. On näha kerget pH väärtuste langemist Läänemere avaosa suunal ning väärtused tõusevad vähesel määral Irbe väina suunas. Sarnane tendents on ka klorofüllil ruumilisel käigul.



Joonis 3.5.1.2 Läänemere avaosa temperatuuri, soolsuse ja pH kõrge lahutusega mõõtmised 2020. aasta juuni alguse seirereisil (suund Osmussaarest – Irbe väinani).

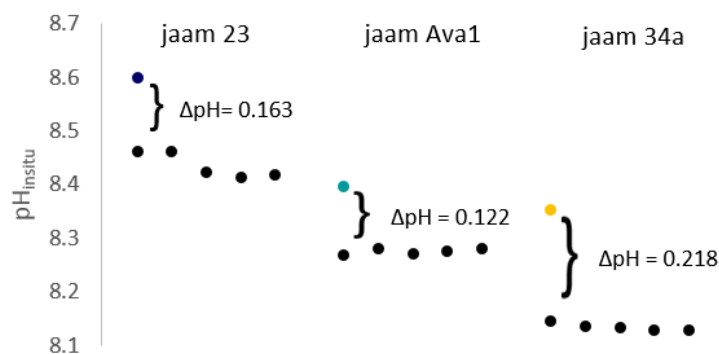


Joonis 3.5.1.3 Läänemere avasa temperatuuri, soolsuse, Chl *a*, pH ja hapniku kõrge lahutusega mõõtmised 2020. aasta juulikuisel seirereisil (suund Osmussaarest – Irbe väinani).



### Kvaliteet

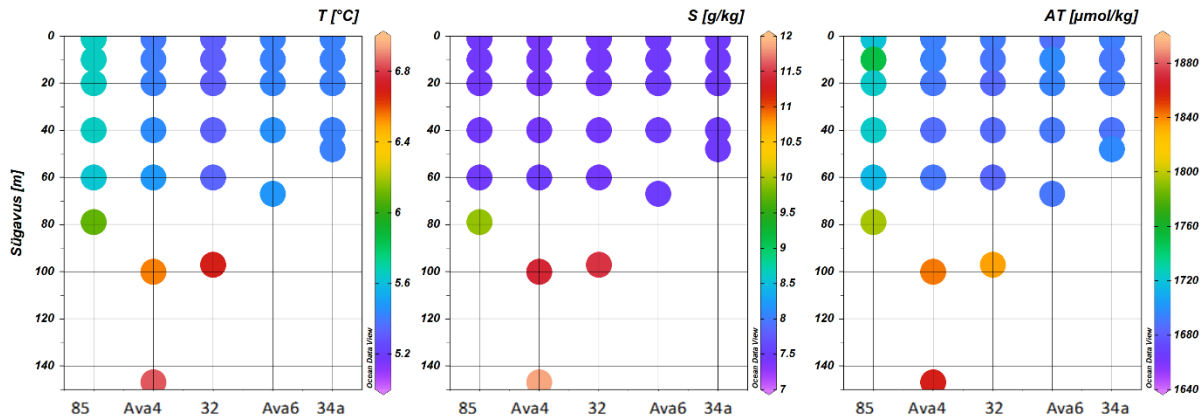
Võrdlemaks läbivoolusüsteemi pH fluoromeetrilise mõõteseadme tulemusi potentsiomeetriliste mõõtmistulemustega koguti juuni seirereisis veeproove Läänemere avaosa jaamadest 23, Ava1 ja 34a 2m sügavuselt lähtuvalt läbivoolusüsteemi proovivõtusügavusele. Seirejaamadele vastavate läbivoolusüsteemi tulemuste leidmiseks leiti seirejaamale lähimad 5 mõõtmispunkti ning vastavad väärtused. Mõlema mõõtmispritsiibi tulemused arvatati *in situ* temperatuurile. Vaadates erinevusi on näha, kuidas erinevused on suuremad Soome lahe läänepoolses osas ning Liivi lahe suudmealas, väiksemad Läänemere avaosas.



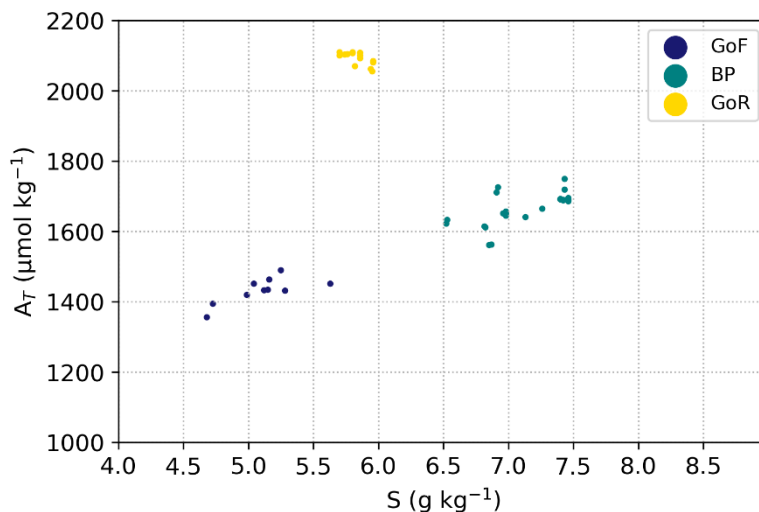
Joonis 3.5.2.4 Fluoromeetrilise ning potentsiomeetrilise mõõteprintsipi mõõtmistulemuste võrdlus. Värvilised punktid tähistavad elektroodi mõõtmistulemusi ning mustad punktid fluoromeetrilise mõõteseadmega saadud tulemusi.

### 3.5.2. Seirataivate jaamade tulemused

Üldleelisuse ruumiliseks hindamiseks koguti 2020. aasta jaanuaris järjestikused profiilid jaamadest 85, Ava4, 32, Ava6 ning 34a (Joonis 3.5.2.1). Jooniselt 3.5.2.1 on näha, kuidas üldleelisuse varieerumine on sõltuv soolsuse käigust. Antud seose detailsemaks uurimiseks koguti üldleelisuse proove ka Soome lahe ning Liivi lahe iseloomulikest jaamadest (vastavalt jaamadest 17 ning G1). Tulemuste analüüsimisel kasutati vaid pinnavee andmeid (1-10 m) vältimaks jaamade erinevast sügavusest tulenevalt võimaliku vesiniksulfiidi mõju üldleelisusele. Üldleelisuse ja soolsuse seose uurimisel on märgata selgelt erinevate  $A_T$  vs  $S$  režiimide eristumine (Joonis 3.5.2.2): Liivi lahte kantavad  $A_T$  kontsentratsioonid on kõrgemad, Soome lahte kantavad sisaldused madalamad ning Läänemere avaosa tulemused nende kahe piirkonna segunemine.



Joonis 3.5.2.1 Jaamade 85, Ava4, 32, Ava6 ning 34a temperatuuri, soolsuse ja üldleelisuse ( $A_T$ ) vertikaalsed profiilid 2020. aasta jaanuaris.



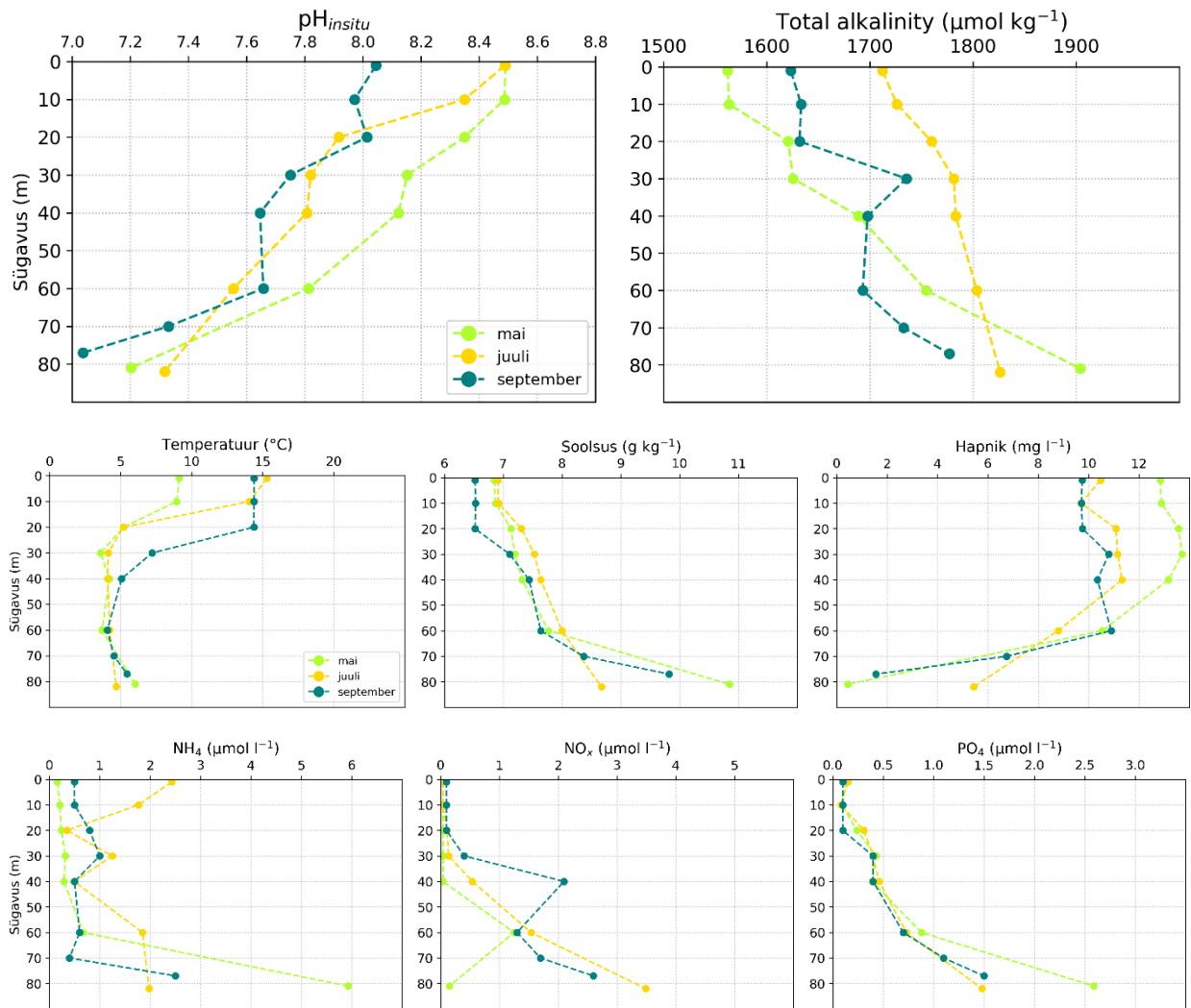
Joonis 3.5.2.2 Pinnavee üldleelisuse sõltuvus soolsusest Läänemere avaosas, Soome ja Liivi lahes.

2019. ja 2020. aasta võrdluses on seirejaama 85 vertikaalsed profiilid toodud vastavalt joonistel 3.5.2.3 ja 3.5.2.4. Veesamba ülemises 10 m domineerib kevad-suvisel perioodil primaarproduksioon, milleks tarbitakse anorgaanilisi toitaineid ning  $CO_2$  ja mille tulemusena on näha hapniku ning pH maksimumväärtused. Meie mõõtmistulemustes on vaid 2020. aastal võimalik hinnata olukorda enne ning pärast kevadõitsengut, kus jaanuaris on näha kõrgeid  $NO_x$  ning  $PO_4$  kontsentratsioone, mis juuni alguseks

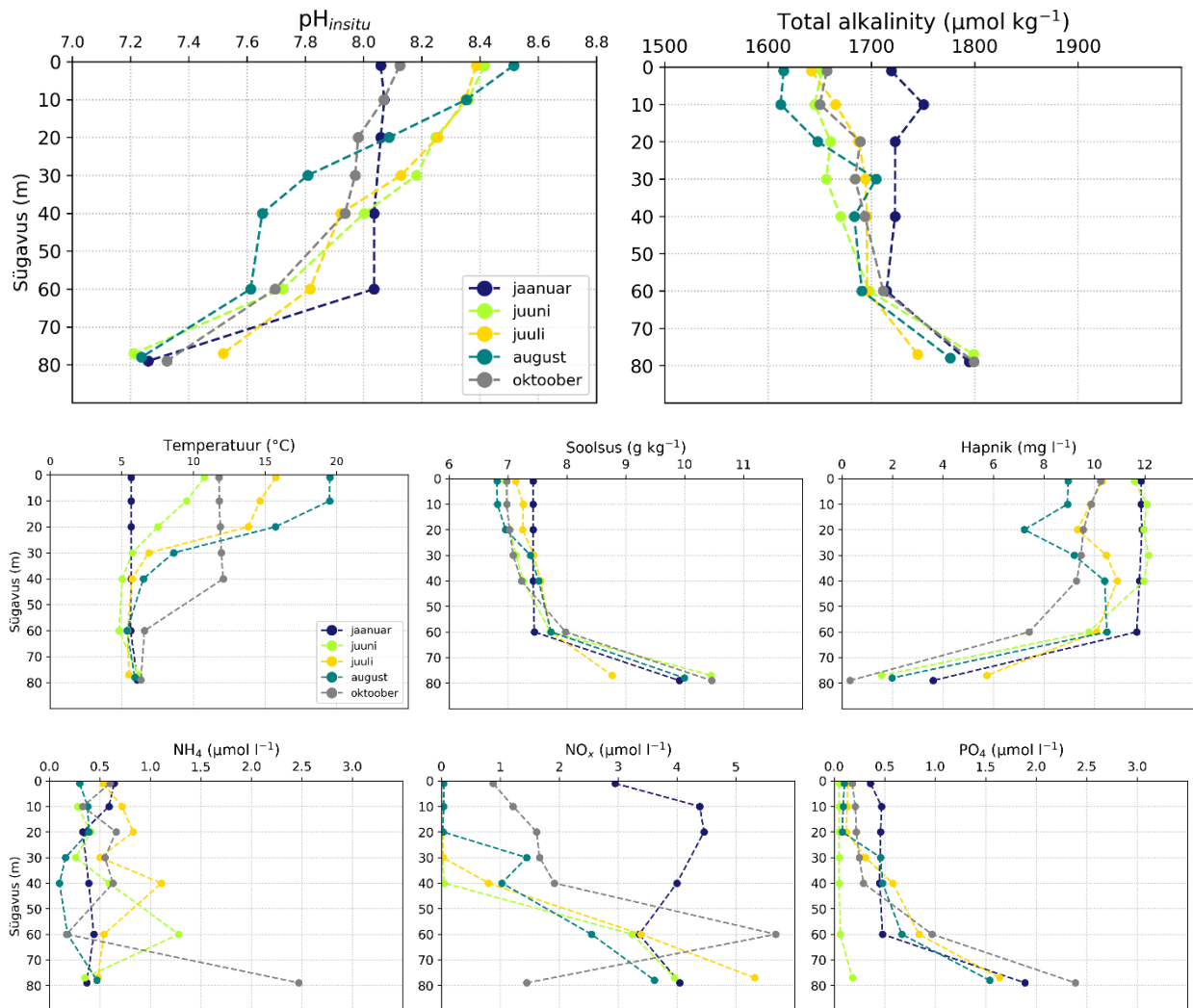
on ära tarbitud. Hapniku sisaldused jäid samale tasemele, pH aga tõusis juuniks maksimumväärtuste juurde. Võrreldes 2019. ja 2020. aastat on näha, kuidas pinnakihi üldleelisuse ja pH tulemused 2019. aastal varieerusid oluliselt võrreldes 2020. aastaga.

Suvisele perioodile on iseloomulik temperatuuri poolt määratud pinnavee kihistumine. 2019. aastal tekkis mai lõpus termokliin sügavusvahemikus 10-30 m, samas 2020. aasta juuni alguses polnud see veel nii konkreetselt välja kujunenud. Kuna pH sõltub temperatuurist, siis on pH vertikaalses jaotuses termokliini mõju märgata. Sügavuse suurenedes toimub hapnikurikas keskkonnas nitrifikatsiooni protsess, mille käigus ammoonium ( $\text{NH}_4$ ) taandatakse nitraadiks ( $\text{NO}_3$ ) ning millega võib kaasneda üldleelisuse langus. Samas meie üldleelisuse vertikaalses jaotuse antud langust märgata ei ole.

Sügavamates kihtides määrab püsiv halokliin veesamba kihistumise aastaringselt, mille tõttu on takistatud halokliini peale ning alla jäävate veemasside segunemine. Sügavusvahemikus 60-80 m on nähtav märgatav soolsuse gradient, millega langeb kokku ka lahustunud hapniku sisalduse märgatav langus sügavusega. Keskkonna muutudes hapnikuvaeseks suurendab sulfaadi taandamisreaktsioonil tekkiv  $\text{HS}^-$  üldleelisuse kontsentratsiooni, mis takistab pH edasise languse ning pH stabiliseerub umbes pH 7.0 juures (Ulfsbo et al., 2011). Põhjalähedases kihis esines 2020. aasta suveperioodil rohkem hapnikku, mistõttu üldleelisuse sisaldused 2020. aastal põhjakihis ei tõusnud nii kõrgele nagu 2019. aastal.



Joonis 3.5.2.3 Seirejaama 85 sesoonsed profiilid aastal 2019: pH, üldleelisus, temperatuur, soolsus, hapnik, ammoonium ( $\text{NH}_4$ ), nitrit+nitraat ( $\text{NO}_x$ ) ja fosfaat ( $\text{PO}_4$ ).



Joonis 3.5.2.4 Seirejaama 85 sesoonsed profiidid aastal 2020: pH, üldleelisus, temperatuur, soolsus, hapnik, ammoonium (NH<sub>4</sub>), nitrit+nitraat (NO<sub>x</sub>) ja fosfaat (PO<sub>4</sub>).

### 3.6. Arutelu

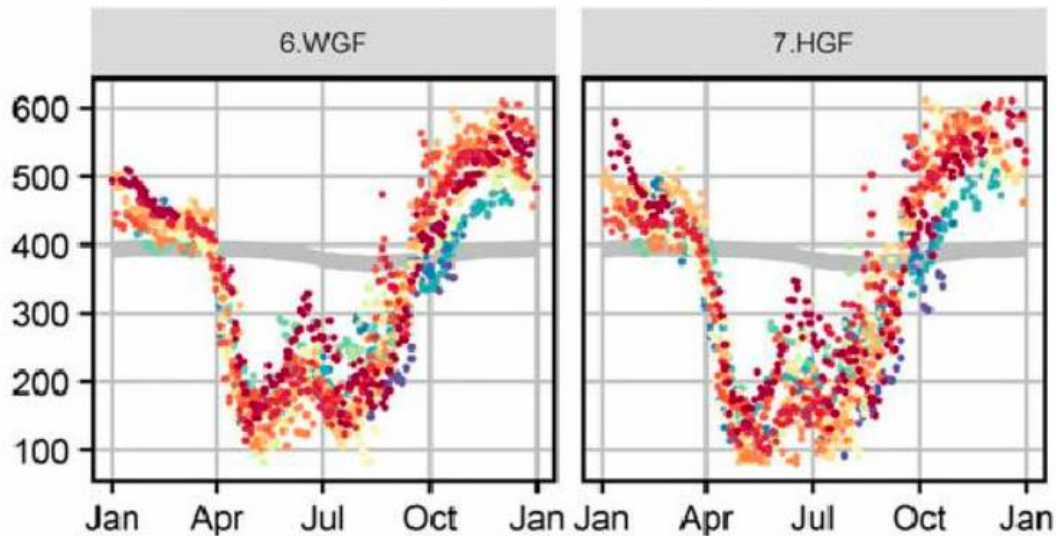
Ainult hapestumise mõõtmiseks on piisav seirata anorgaanilise süsinikuringe parameetritest vaid pH-d, kuna pH on parameeter, mille mõõtmistulemused võimaldavad otse mõõta merevee hapestumist. pH mõõtmistulemused peavad olema piisava kvaliteedi, sageduse ja katvusega, et oleks võimalik hinnata pH trendi Eesti merealal. Teise lähenemisena annab anorgaanilise süsinikuringe seiramine võimaluse paremini mõista merekeskkonna biogeokeemilisi protsesse, sh täiendava indikaatori eutrofeerumise hindamiseks. Selleks on aga lisaks pH-le vaja ka  $pCO_2$  ja üldleeliselisuse mõõtmisi.

#### *Hapestumise trendi hindamine*

Trendi määramisel on tähtsam tuvastada merevee pH muutust ajas, seades mõõtmisel olulisimad kvaliteedinõuded mõõtmiste kordustäpsusele. Määramaks merevee pH muutust ajas on vaja hinnata hälbimist keskmisest tasemest. Keskmise pH väärtuse hindamisel on vaja teada sesooneid muutusi, saamaks kriteeriumi, mille põhjal neid välja filtreerida. Trendide määramiseks ookeanides on vastavalt Takahashi et al. (2009) poolt välja toodud esialgsete soovitusena eemaldada ajaseeriates perioodilised signaalid (sh sesoonsus) ning hinnata ajaseeriade miinimumsignaalide suurusjärku. Samuti tähtsustada mõõtemääramatuse lisamist esitatud varieeruvuse ja trendide väljatoomisel.

Pinnavee pH sesoonsete muutuste hindamiseks teostati 2020. aasta seirereisidel kõrge lahutusega pH mõõtmised Läänemere avaosas. Seoses 2020. aasta eripäraga ei olnud nende mõõtmistega võimalik tervet aastast sesoonsust katta. Jaanuarikuise seirereisi läbivoolusüsteemi pinnavee andmeid ei olnud võimalik kasutada. Traditsioonilisest aastasest riiklikust seirereiside plaanist erinevalt toimus pandeemiast tingitud piirangute tõttu aprillikuine seirereis mai alguses. Meie mõõtmistulemustest on näha, et pinnavee pH tulemused on maksimaalsed kevadõitsengu perioodil ning madalaimad sügisel. pH sesoonses käigus peaks teoreetiliselt olema kaks maksimumväärtustega perioodi, mida meie mõõtmistulemused ei suutnud tuvastada. Pinnavee pH sesoonsuse hindamisel tuleb arvestada ka tähelepanekuga, et 2018. aasta  $pCO_2$  kõrge lahutusega mõõtmised Läänemere avaosas, vastavalt riikliku seireprogrammi sagedusele võimaldasid vaid esialgse ülevaate Eesti mereala pinnavee  $pCO_2$  sesoonsusest. Vastavale järeltulele jõuti juba varem ka IOW-s, kus 2000ndatel seireprogrammi tulemusi analüüsid otsustati muuta mõõtmisageduse alates aprillist kuni septembrini kuupõhiseks, mille tulemusena tuvastati alles  $pCO_2$  sesoonses jaotuses kaks miinimumi (Schneider & Müller, 2018). Kõrgsageduslikud mõõtmised näitavad kahte  $pCO_2$  miinimumi nii Läänemere keskosas, Soome lahe lääneosas kui Helsingi regioonis (Joonis 3.6.1). Lähtuvalt  $pCO_2$  analüüsitulemustest võib järelduda, et ainult riiklike seirereiside sagedustega ei pruugi

detailset pinnavee pH sesoonset käiku tuvastada. Olukorra osalise lahendusena on soovitus teostada lisaks seirereisidele täiendavaid minimaalselt kuupõhiseid (või kahe nädalase sammuga) kõrge lahutusega mõõtmisi Tallinn-Helsingi vahelises piirkonnas kasutades parvlaeva uue põlvkonna läbivoolusüsteemi.



Joonis 3.6.1 Soome lahe lääneosa (WGF) ja Helsingi piirkonna (HGF) kõrgsageduslikud  $pCO_2$  mõõtmised perioodil 2003 – 2015. Värvid tähistavad aastaid ning  $pCO_2$  andmed esitati vastavuses aasta päevale (joonis võetud Schneider & Müller, 2018).

Aruande sissejuhatuses on välja toodud, et Läänemeres määratud pH trendid sõltuvad oluliselt asukohast. Meie tulemuste ruumilisest jaotusest on näha, kuidas kevad-suvised pH väärtused on madalamad Läänemere avaosa keskosas ning pH väärtused ja muutlikku tõusevad Soome ja Liivi lahe suunal. See annab indikatsiooni pH väärtuste suuremast kõikumisest Soome ja Liivi lahes, mida näitab ka pH, temperatuuri ja soolsuse sesoonsete graafikute jaotus, kus on välja toodud terve Eesti mereala muutlikkus ning eraldiseisvalt Läänemere avaosa. Antud hinnang näitab vajadust hinnata pH keskmisi väärtusi ning sesoonset kõikumisvahemikku alambasseinides eraldiseisvalt.

pH mõõtmiste kvaliteedi hindamiseks võrdlesime fluoromeetrilise ning potentsiomeetrilise meetodiga saadud mõõtmistulemusi. Kuigi rakendatavad mõõtmispritsiibid on erinevad, saadakse mõlema meetodiga pH tulemused NBS skaalal. Potentsiomeetrilise meetodiga saadi kõrgemad tulemused ning erinevused kõikusid vahemikus 0.1 kuni 0.2 pH ühikut. Kuna fluoromeetrilise meetodi näol on tegemist



väherakendatava arendusmeetodiga, siis puuduvad kirjanduslikud andmed antud erinevuse hindamiseks. Kuid on hinnatud spektrofotomeetrilise ning potentsiomeetrilise meetodiga saadud mõõtmistulemuste erinevusi. Nende kahe meetodi võrdluses saadi samuti potentsiomeetrilise meetodiga kõrgemad tulemused ning erinevus oli samas suurusjärgus: 0.2 ühikut (Yang et al., 2014). Samas põhjendati ära, et antud peaaegu konstantne erinevus on tingitud skaalade erinevusest (potentsiomeetrilise meetodiga pH tulemused NBS skaalal vs spektrofotomeetrilise meetodiga *total* skaalal).

Sellest tulenevalt on kindel soovitus teostada edaspidi pH mõõtmisi kasutades spektrofotomeetrilist mõõteprintsipi, rakendades rahvusvaheliselt tunnustatud mõõtmismeetodit (Dickson et al., 2007; ISO 18191:2015), mida on arendatud sisemere spetsiifikast lähtuvalt (Müller & Rehder, 2018). Antud lähenemine on kõige täpsem ja parema kordustäpsusega meetod pH mõõtmiseks ka riimveelises keskkonnas. Seega tuleks selle meetodi kõrgema täpsuse ja hea pikaajalise jälgitavuse tõttu seda hoolikalt rakendada sisemeres.

#### *Merekeskkonna biogeokeemilised protsessid*

Mõistmaks paremini biogeokeemilisi protsesse ning et seda oleks võimalik rakendada eutrofeerumise kontekstis, käsitleme pinnavees produktsiooni ning veesambas mineraliseerumist.

Pinnavees väljendab biomassi netoproduktsioon (*net community production; NCP*) primaarproduktsiooni ning sellest maha arvatud süsiniku hulka, mis kulus hingamisele. NCP-d hinnatakse traditsiooniliselt toitainete ammendumise või hapniku tekkimise mõõtmiste põhjal. Mõlemal väljatoodud hinnanguparameetril esineb aga puudujääke, mida on võimalik suures osas vältida rakendades NCP määramiseks anorgaanilise süsinikuringe parameetreid.

Fotosünteesil põhineva primaarproduktsiooni reaktsioonis tarbitakse CO<sub>2</sub>. NCP määramiseks arvatatakse DIC kontsentratsiooni langus, kus DIC arvatatakse pCO<sub>2</sub> sesoonse tsükli ning üldleeliselisuse keskmiste tulemuse põhjal (Schneider & Kuss, 2004; Schneider et al., 2006). Käesolevas aruandes ei ole 2018. aastal koos pCO<sub>2</sub> mõõtmistulemustega üldleeliselisuse tulemusi toodud ning 2019. ja 2020. aasta mõõtmised ei hõlmanud pCO<sub>2</sub> mõõtmisi. Seetõttu ei ole võimalik illustreerimiseks tulemusi arvutada. Biogeokeemilisest aspektist on süsinikupõhine primaarproduktsiooni hindamine oluline, kuna veesambas on mineraliseerumiseks vajalik hapniku tarbimine seotud süsiniku oksüdeerimisega ning see annab lähima

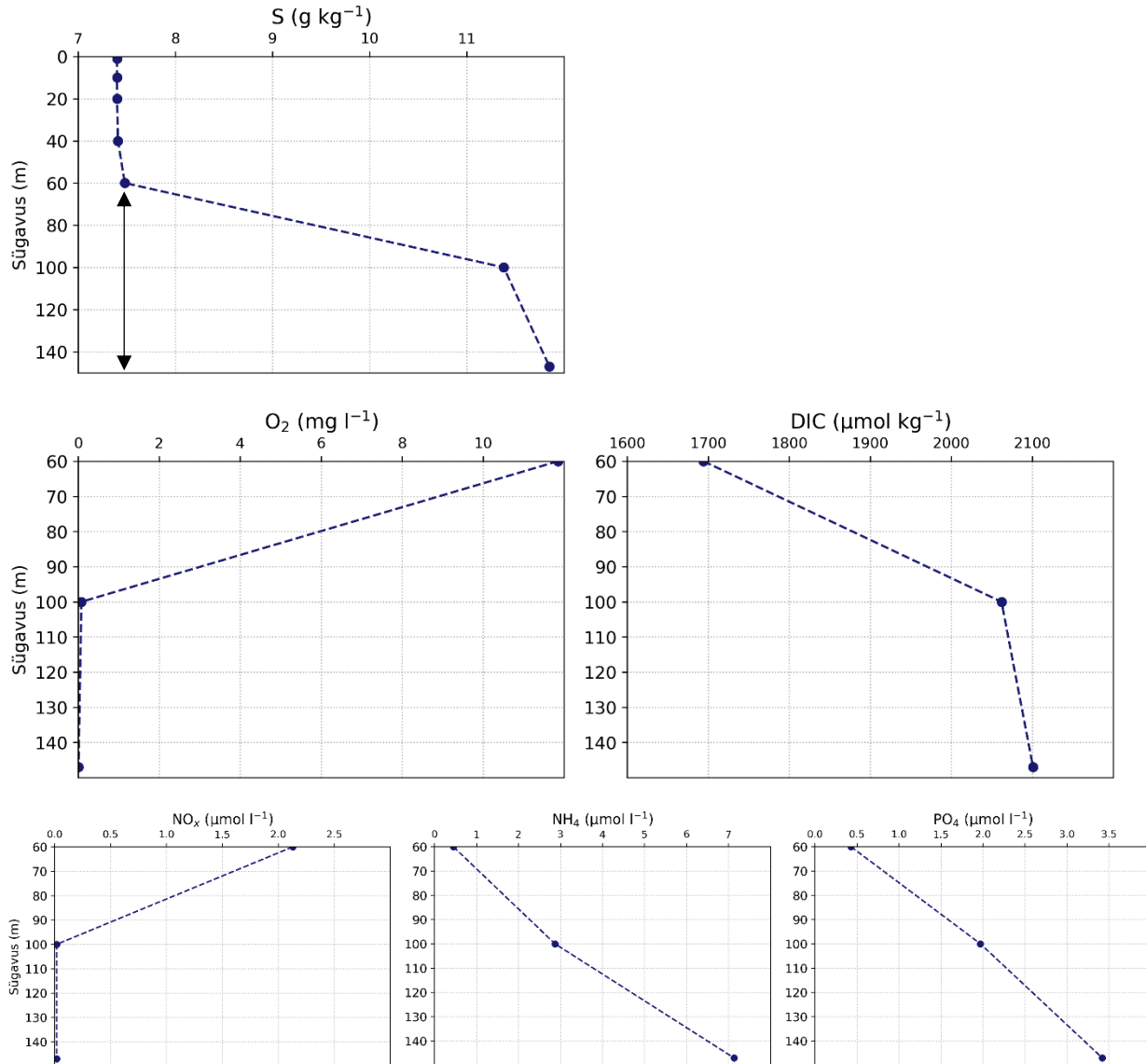


seose hapniku defitsiidile. Seega NCP hindamiseks on vaja pinnavees mõõta  $p\text{CO}_2$  ning üldleeliselisust. Meie 2018. aasta  $p\text{CO}_2$  mõõtmistulemustest lähtuvalt tuleb aga arvestada, et  $p\text{CO}_2$  sesoone tsükli mõõtmiseks ei piisa vaid seirereiside sagedusest.  $p\text{CO}_2$  mõõtmisi tuleb teostada kõrgema ajalise lahutusega, et neid oleks võimalik produktsiooni dünaamika kirjeldamiseks kasutada.

Lisaks  $\text{CO}_2$ -le võivad ka üldleeliselisuse sisalduse muutused põhjustada pikaajalisi pH muutusi. Kui  $A_T$  sisaldused tõusevad, on  $p\text{CO}_2$  muutuse mõju pH-le väiksem.  $A_T$  sisalduste langus aga võimendab  $\text{CO}_2$  emissioonidest põhjustatud hapestumist. Üldleeliselisuse sisalduse pinnavees määrab erinevate veemasside segunemine, mis pärineb peamiselt valgalade pinnasest ning mis jõuab merre jõgede kaudu. Lähtuvalt meie tulemustest erinevad Eestit ümbritsevate merealade üldleeliselisuse sisaldused märgatavalt. Tulemuste osas toodud üldleeliselisuse ja soolsuse indikatiivne jaotus (Joonis 3.5.2.2) merealade lõikes on kooskõlas Müller et al., (2016) pikaageste üldleeliselisuse andmete jaotusega Läänemere pinnavees. Müller et al., (2016) tõi analüüsi tulemusena välja, et viimasel kahel kümnendil on kogu Läänemeres üldleeliselisuse sisaldused pinnavees tõusnud ning hinnati, et antud tõusutrend võib olla kompenseerinud Läänemere keskosa hapestumist 50% ulatuses.

Veesambas on olulisim protsess lahustunud hapniku sisalduse vähenemine, mis on tingitud organismide hingamisest ja orgaanilise aine lagundamisest. Orgaanilise aine lagundamisprotsessis eraldub  $\text{CO}_2$  - pH muutust  $\text{CO}_2$  lisandumisel kontrollib üldleeliselisus. Eralduva  $\text{CO}_2$  mõju pH-le on erinevate üldleeliselisuse sisalduste juures erinev. See tingib vajaduse hinnata orgaanilise aine lagundamise mõju pH-le samaaegselt üldleeliselisusega.

Veesambas mineraliseerumise dünaamika kirjeldamiseks ei pruugi vaid hapniku ja  $\text{H}_2\text{S}$ -i mõõtmised olla piisavad, kuna lisaks neile kasutatakse ka teisi elektroni akseptoreid (sh nitraati). Kuna  $\text{CO}_2$  on mineraliseerumise esmane saadus, väljendab DIC kontsentratsioon mineraliseerumise arengut. Iseloomustamaks DIC muutusi veesambas ning tema seost hapniku ja toitainete kontsentratsioonidega, kasutati 2020. aasta pH ning üldleeliselisuse põhjal väljaarvutatud DIC tulemusi (Joonis 3.6.2). Jaama Ava4 kasutati näitena põhjusel, et seirejaama 85 sügavus ei võimalda hinnata protsesse allpool halokliini. Allpool halokliini olid hapniku sisaldused langenud juba 0-ni, kuid biomassi mineraliseerumine jätkus, st kasutati teisi elektroni akseptoreid. Selle tulemusena olid ka  $\text{NO}_x$ -i sisaldused ammendunud.  $\text{NH}_4$  ning  $\text{PO}_4$  sisaldused suurenesid süvakihis anoksilise mineraliseerumise mõjul.



Joonis 3.6.2 Jaama Ava4 soolsuse ning hapniku, DIC, nitrit+nitraadi (NO<sub>x</sub>), ammooniumi (NH<sub>4</sub>) ja fosfaadi (PO<sub>4</sub>) profiilid 2020. aasta jaanuarikuus.

Meie esitatud ettepanekud on kooskõlas rahvusvahelise projekti OMAI (*Operational Marine Acidification Indicator*) ettepanekutega, mille eesmärk on välja töötada ning toetada hapestumise indikaatori rakendamist Läänemeres läbi HELCOM-i tegevuse. OMAI on konkreetselt välja toonud (OMAI 2021) vajaduse laiendada olemasolevaid mereseire programme anorgaanilise süsinikusüsteemi parameetrite seire osas: parandada hapestumise seire ajalis-ruumilist katvust ning tagada kõrgekvaliteedilised mõõtmised.

## 4. Hapestumise indikaatori väljatöötamine

Hapestumise indikaatori väljatöötamisega tegeletakse hetkel HELCOM-is IN-*Eutrophication* eestvedamisel. Samuti on käimas rahvusvaheline projekt OMAI, mille soovitused esitatakse järgmisele HELCOM *State & Conservation* töörühma koosolekule mais 2021.

Käesolevas projektis on indikaatori väljatöötamisel lähtutud HELCOM-i *Indicator Manual*-is väljatöötatud ja Eesti indikaatorite kirjeldamisel varasemalt kasutatud struktuurist. Taustainfo on põhjalikumalt välja toodud aruande eelnevas osas.

### 4.1. Hapestumise indikaatori kirjeldus

#### 1. Indikaatori nimetus

Avamere hapestumise indikaator  
*Acidification indicator for the open sea area*

#### 2. Indikaatori kood

#### 3. Autorid

Käesoleva töö autorid (Silvie Lainela, Urmas Lips).

#### 4. Indikaatori päritolu

ÜRO säästva arengu eesmärgid (SDG14), HELCOM, Läänemere tegevuskava, Merestrategia Raamdirektiiv (MSRD).

#### 5. Indikaatori eesmärk

Eesmärgiks on hinnata merekeskkonna hapestumist.

#### 6. Indikaatori kirjeldus

Indikaator kirjeldab merekeskkonna hapestumise pikaajalisi muutusi. Kombineeritult täiendavate parameetrite mõõtmistega annab indikaator sisendi primaarproduksiooni hinnanguteks.

#### 7. Hindamisüksus

Seisundit hinnatakse avamere hindamisüksustes (vastavalt HELCOM jaotusele) ilma rannikumereta: Soome laht - GoF, Läänemere avaosa põhjassein - NBP, Ida-Gotlandi bassein – EGB ja Liivi laht - GoR. Hinnang antakse igale avamereosale eraldi.

#### 8. Hea keskkonnaseisundi komponent

Ei ole otseselt seotud MSRD hea keskkonnaseisundi kriteeriumitega (vastavalt kehtivale Komisjoni otsusele). Kirjeldab elupaikade füüsikalisi-keemilisi tingimusi vastavalt MSRD Lisale III. Seotud eutrofeerumise otseste (produksioon) ja kaudsete (hapnikuvaegus) mõjudega.

#### 9. Seotud HKS sihid

ÜRO säästva arengu eesmärgid (SDG14).

Kaasnevate parameetrite mõõtmisel on võimalik hinnata mereala produktiivsust, mis on seotud eutrofeerumisega ja järgmise kvantitatiivse sihiga: Eesti inimtekkelise toitainete koormuse vähendamine vastavalt HELCOM-s kokkulepitule 1) N-koormuse vähenemine 1800 t võrra (võrreldes baasperioodi koormusega 27 684 t N-üld/a), 2) P-koormuse vähenemine 320 t võrra (võrreldes baasperioodi koormusega 804 t P-üld/a) aastaks 2021.

#### 10. Teemavaldkond

Veesammas elupaigana.

11. Muu elupaik

Merepõhja elupaigad.

12. Seose dokumentatsioon indikaatori ja surveteguri vahel

Merevee hapestumine on merevee pH langus, mis on põhjustatud suureneva atmosfäärse CO<sub>2</sub> neeldumisest merevees. Kuid Läänemeres on näidatud, et pH trendid sõltuvad oluliselt ka asukohast: Läänemere keskosas on suurenenud puhverdamisvõime hapestumise mõju vähendanud (Müller et al., 2016), samas Soome lahes, Helsingi lähistel on pH langenud rohkem kui on selgitatav vaid atmosfäärse CO<sub>2</sub> tõusuga (Carstensen & Duarte, 2019). Modelleerimistulemuste põhjal, mis on saadud erinevate kliimastenaariumite kohaselt, mõjutavad tulevikus pH muutusi Läänemeres enim atmosfäärse CO<sub>2</sub> muutused (Gustafsson & Gustafsson, 2020).

13. Teemavaldkonna hindamise element

pH

14. Hinnatava elemendi kood

15. Indikaatoris kasutatavad parameetrid

pH – toetavate parameetritena määratakse vähemalt veel üks parameeter järgmisest nimekirjast: A<sub>T</sub>, pCO<sub>2</sub>, DIC.

#### 16. Indikaatori usaldusväarsus

Usaldusväarsus sõltub mõõtmismetoodika täpsusest ja kogutavate andmete ajalisest (et keskmise arvutamisel vältida sesoonsete muutuste mõju) ning ruumilisest lahtusest (et tagada mereala keskmise hinnangu representatiivsus).

Globaalne ookeani hapestumise võrgustik (Global Ocean Acidification Observing Network; GOA-ON) on kehtestanud suunised hapestumise parameetrite mõõtmiste kvaliteedi tagamiseks, kus ruumilise ja lühiajalise varieerumise hinnanguks on pH nõutav mõõtemääramatus 0.02 pH ühikut (pikaaegsete inimtekkeliste mõjude hindamiseks on see nõue suurusjärgu võrra väiksem). Nõutava mõõtemääramatuse saavutamiseks kasutavad okeanograafid pH mõõtmiseks spektrofotomeetrilist mõõteprintsipi (mõõtemääramatus  $\pm 0.005$  pH ühikut; Carter et al., 2013). Antud mõõteprintsip seisneb indikaatorlahuse lisamisel merevee proovile ja ei nõua kalibreerimiseks puhverlahuseid, vaid põhineb indikaatorlahuse keemilistel omadustel. Läänemere keskkonnatingimustes on sobilik indikaatorlahus iseloomustatud Müller & Rehder (2018) poolt.

#### 17. Indikaatori väärtuste arvutamise meetoodika

Arvutatakse aasta keskmine pH väärtus mereala pinnakihis (0 – 10m ) sesoonsete mõõtmiste põhjal. Andmeid võib koguda nii läbivoolusüsteemidega (sel juhul on vaja lisada meta-andmetesse veevõtu sügavus hilisemaks andmete interpreteerimiseks) kui ka punktmõõtmistega.

#### 18. Indikaatori hindamisühik

pH ühik

#### 19. Taustauuringute määramise meetoodika

Taustatingimused avamere piirkondade jaoks on ajalooliste andmete põhjal võimalik määrata, kuid hinnangute täpsus ei ole kõrge. Indikaatori meetoodika esialgselt väljapakutud lähenemiseks on määrata ajalised trendid, st mõõtmised peavad olema võrreldavad (oluline on kordustäpsus mõõtmiste juures).

#### 20. Hea keskkonnaseisundi taseme määramise meetoodika

Hea keskkonnaseisundit absoluutväärtusena ei ole võimalik määrata praeguste teadmiste juures, seepärast on ettepanek kasutada hea keskkonnaseisundina negatiivse pH trendi puudumist.

21. Hea keskkonnaseisundi taseme väärtus

Trend ei ole negatiivne.

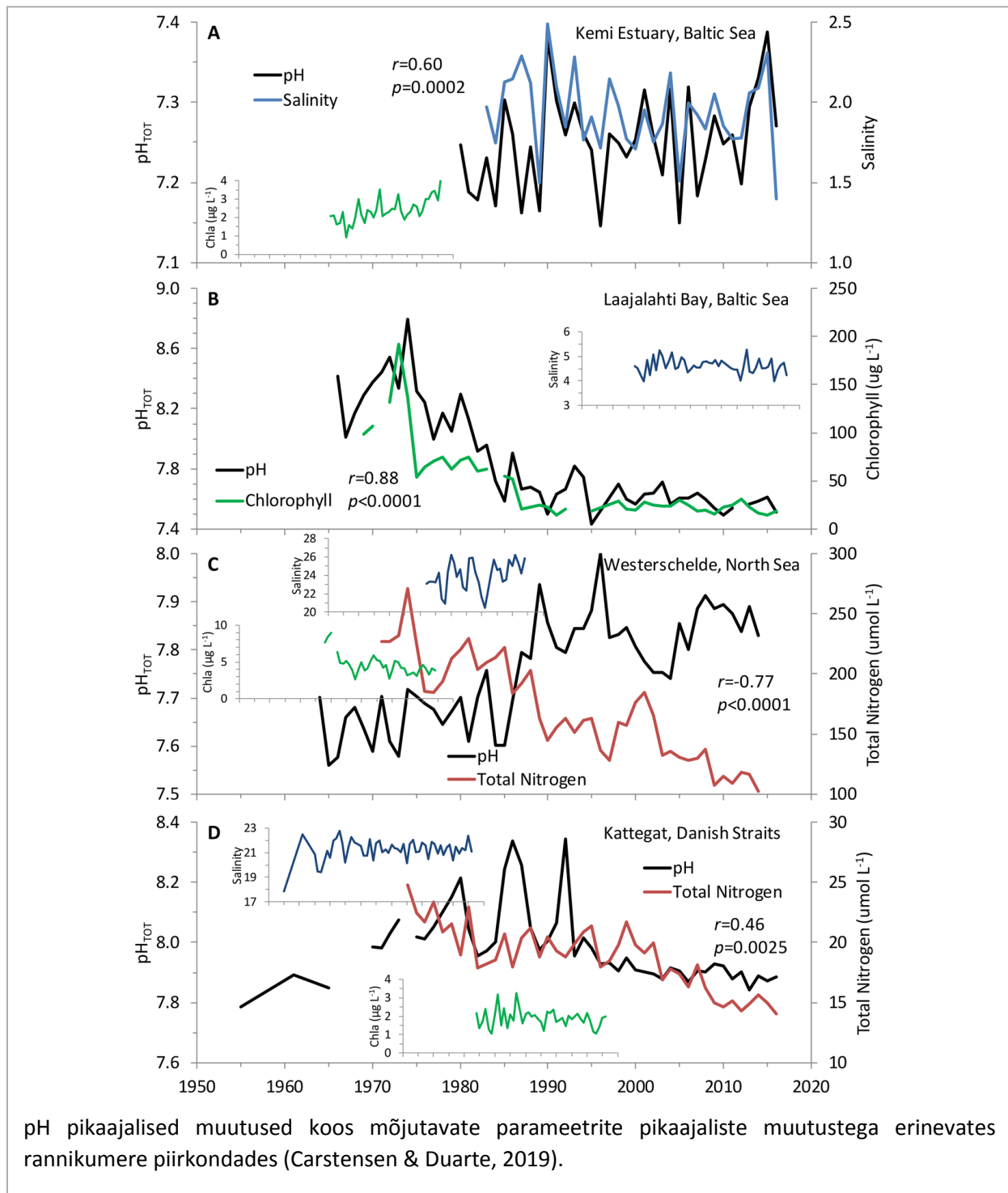
22. Hea keskkonnaseisundi taseme väärtuse allikas

Esialgne ettepanek on kasutada negatiivse trendi puudumist, kuni ei ole määratud heale keskkonnaseisundile vastavad absoluutväärtused merealade kaupa.

23. Indikaatori väärtus

Statistiliselt olulist trendi Eesti merealal ei olnud võimalik määrata (Lainela et al., 2020).

## 24. Illustratsioonid ja toetavad materjalid





25. Indikaatori viide

## 5. Kokkuvõte ja soovitused

Käesolev aruande eesmärgiks on pakkuda välja anorgaanilise süsinikuringe seirejuhised Eesti merealal ning esitada esmane hapestumise indikaatori kirjeldus.

Anorgaanilise süsinikuringe seiramissoovitused sõltuvad taotletavast eesmärgist. Kui on vajadus kirjeldada merevee hapestumist, on piisav seirata anorgaanilise süsinikuringe parameetritest vaid pH-d, kuna pH mõõtmistulemused võimaldavad otse mõõta merevee hapestumist. Kuid see seab olulised nõuded pH mõõtmistele:

- pH mõõtmistulemused peavad olema nõutava kvaliteediga. pH mõõtmisi tuleb teostada kasutades spektrofotomeetrilist mõõteprintsipi, rakendades rahvusvaheliselt tunnustatud mõõtmismeetodeid, mida on arendatud ja kehtivad Läänemere keskkonnas. Spektrofotomeetriline mõõteprintsip võimaldab mõõtemääramatust, mis on nõutav hindamiseks hapestumise ruumilist ja lühiajalist varieerumist.
- Lähtuvalt eelnevast on soovitus ajakohastada HELCOMi soovitatavat meetodikat pH mõõtmisteks.
- pH mõõtmisageduse osas hinnati, et ainult riiklike seirereiside sagedustega ei pruugi olla võimalik detailset pinnavee pH sesoonset käiku tuvastada. Olukorra lahendusena on soovitus teostada lisaks seirereisidele täiendavaid kuupõhiseid (või kahe nädalase sammuga) kõrge lahutusega pH mõõtmisi Tallinn-Helsingi vahelises piirkonnas.
- Kuna pH muutused Läänemeres varieeruvad merealapõhiselt, tuleb pH keskmisi väärtusi ning sesoonset kõikumisvahemikku hinnata Eesti merealades eraldi.

Teise lähenemisena, kui on vajadus mõista paremini, miks pH muutused merekeskkonnas aset leiavad ja kuidas need muutused on seotud mere biogeokeemiliste protsessidega, mis võimaldab tulemusi rakendada ka eutrofeerumise kontekstis, on lisaks pH-le vaja teostada ka teiste anorgaanilise süsinikuringe parameetrite mõõtmisi:

- Pinnavees biomassi netoproduktiooni määramiseks on vajadus teostada pCO<sub>2</sub> mõõtmisi. Samas pCO<sub>2</sub> mõõtmisi tuleb teostada kõrgema ajalise lahutusega, et neid oleks võimalik produktiooni dünaamika kirjeldamiseks kasutada.
- Pinnavees üldleelisuse mõõtmisi, et hinnata CO<sub>2</sub> ning pH vastastikust sõltuvust.

- Veesambas, kasutades üldleeliselisuse ja pH põhjal aruvutatud DIC sisaldusi, hinnata mineraliseerumise arengu põhjal hapnikuvaegust just halokliinialustes kihtides.

Käesolev aruanne ei käsitle bioloogilisi näitajaid (nt  $\Omega_{ARAG}$ ), kuna seda polnud esialgses projekti tööülesandes välja toodud. Samas ei välista aruanne bioloogiliste näitajate seiramise olulisust, mis aga vajab täiendavat analüüsi.

Aruande teine osa hõlmab esmast hapestumise indikaatori kirjeldust. Indikaatori väljatöötamisel on lähtutud HELCOM-i *Indicator Manual*-is väljatöötatud ja Eesti indikaatorite kirjeldamisel varasemalt kasutatud struktuurist. Indikaatori eesmärgiks on hinnata merekeskkonna hapestumist. Kuna praeguste teadmiste juures ei ole võimalik hea keskkonnaseisundit absoluutväärtusena määrata, on tehtud ettepanek kasutada hea keskkonnaseisundi läviväärtusena negatiivse trendi puudumist.

## 6. Viited

Barbière, J., Isensee, K., and Schoo, K., 2019. INDICATOR METHODOLOGY FOR 14.3.1. [https://www.iode.org/index.php?option=com\\_oe&task=viewDocumentRecord&docID=26155](https://www.iode.org/index.php?option=com_oe&task=viewDocumentRecord&docID=26155)

Cai, W.J. and Wang, Y., 1998. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnology and Oceanography*, 43(4), pp.657-668.

Carstensen, J. and Duarte, C.M., 2019. Drivers of pH variability in coastal ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 53(8), pp.4020-4029.

Carter, B.R., Radich, J.A., Doyle, H.L. and Dickson, A.G., 2013. An automated system for spectrophotometric seawater pH measurements. *Limnology and Oceanography: Methods*, 11(1), pp.16-27.

Dickson, A. G. 1990a. Standard potential of the reaction:  $\text{AgCl(s)} + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$ , and the standard acidity constant of the ion  $\text{HSO}_4^-$  in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* 22:113-127.

Dickson, A.G., Sabine, C.L. and Christian, J.R. (Eds.) 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO<sub>2</sub> Measurements.

Dickson, A.G., Camões, M.F., Spitzer, P., Físicaro, P., Stoica, D., Pawlowicz, R. and Feistel, R., 2015. Metrological challenges for measurements of key climatological observables. Part 3: seawater pH. *Metrologia*, 53(1), p.R26.

“EVS-EN ISO 6878:2004. Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method.” n.d.

“EVS-EN ISO 10523:2012. Water Quality–Determination of PH.” n.d.

“EVS-EN ISO 13395:1999. Water Quality - Determination of Nitrite Nitrogen and Nitrate Nitrogen and the Sum of Both by Flow Analysis (CFA and FIA) and Spectrometric Detection.” n.d.

“EVS-EN ISO 15681-1:2005. Water Quality - Determination of Orthophosphate and Total Phosphorus Contents by Flow Analysis (FIA and CFA) - Part 1: Method by Flow Injection Analysis (FIA).” n.d.

Grasshoff, K., M. Ehrhardt, and K. Kremling. 1999. “Methods of Seawater Analysis, Third Ed. Wiley-VCH, Weinheim.”

Galdies, C., Bellerby, R., Canu, D., Chen, W., Garcia-Luque, E., Gašparović, B., Godrijan, J., Lawlor, P.J., Maes, F., Malej, A. and Panagiotaras, D., 2020. European policies and legislation targeting ocean acidification in european waters-Current state. *Marine Policy*, 118, p.103947.

Gieskes, J.M., 1969. EFFECT OF TEMPERATURE ON THE pH OF SEAWATER 1. *Limnology and Oceanography*, 14(5), pp.679-685.

Gustafsson, E., Gustafsson, B.G., 2020. Future acidification of the Baltic Sea – A sensitivity study. *Journal of Marine Systems* 211, 103397. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2020.103397>

Hakonen, A., L. G. Anderson, J. Engelbrektsson, S. Hulth & B. Karlson, 2013. A potential tool for high-resolution monitoring of ocean acidification. *Analytica Chimica Acta* 786: 1-7.

“HELCOM COMBINE Annex B-14.” n.d. Accessed March 3, 2021. <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2019/08/Guidelines-for-sampling-and-determination-of-pH.pdf>.

“HELCOM COMBINE Annex C4.” n.d. Accessed March 3, 2021. <https://helcom.fi/media/publications/Guidelines-for-measuring-chlorophyll-a.pdf>.

IPCC. 2013. Rhein, M., S.R. Rintoul, S. Aoki, E. Campos, D. Chambers, R.A. Feely, S. Gulev, G.C. Johnson, S.A. Josey, A. Kostianoy, C. Mauritzen, D. Roemmich, L.D. Talley and F. Wang, 2013: Observations: Ocean. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

ISO 18191:2015 Water quality – Determination of pH<sub>T</sub> in sea water – Method using the indicator dye m-cresol purple.

Jones, E., M. Chierici, I. Skjelvan, M. Norli, H. Frigstad, K.Y. Børshheim, H.H. Lødemel, T. Kutti, A.L. King, K. Sørensen, S. K. Lauvset, K. Jackson-Misje, L.B. Apelthun, T. de Lange, T. Johannessen, C. Mourgues og R. Bellerby. 2019. Monitoring ocean acidification in Norwegian seas in 2019, Rapport, Miljødirektoratet, M-1735|2020.

Kownacka, J., Busch, S., Göbel, J., Gromisz, S., Hällfors, H., Huseby, S., Jaanus, A., Jakobsen, H. H., Johansen, M., Johansson, M., Liebeke, N., Kraśniewski, W., Kremp, A., Lehtinen, S., Olenina, I., and Wasmund, N.: Cyanobacteria biomass, 1990-2019, <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2020/09/BSEFS-Cyanobacteria-biomass-1990-2019-1.pdf>, 2020.

Kuliński, K., Schneider, B., Szymczycha, B. and Stokowski, M., 2017. Structure and functioning of the acid–base system in the Baltic Sea. *Earth System Dynamics*, 8(4), pp.1107-1120.

Lainela, S., Herkül, K., Leito, I., Jaanus, A. and Suursaar, Ü., 2020. Contemporary trends in hydrophysical and hydrochemical parameters in the NE Baltic Sea. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 69(2).

Lee, K., Kim, T.W., Byrne, R.H., Millero, F.J., Feely, R.A. and Liu, Y.M., 2010. The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(6), pp.1801-1811.

Müller, J.D., Schneider, B. and Rehder, G., 2016. Long-term alkalinity trends in the Baltic Sea and their implications for CO<sub>2</sub>-induced acidification. *Limnology and Oceanography*, 61(6), pp.1984-2002.

Müller, J.D. and Rehder, G., 2018. Metrology of pH measurements in brackish waters—part 2: experimental characterization of purified meta-cresol purple for spectrophotometric pH measurements. *Frontiers in Marine Science*, 5, p.177.

Newton J.A., Feely R. A., Jewett E. B., Williamson P. & Mathis J., 2015. Global Ocean Acidification Observing Network: Requirements and Governance Plan. Second Edition, GOA-ON, [http://www.goa-on.org/docs/GOA-ON\\_plan\\_print.pdf](http://www.goa-on.org/docs/GOA-ON_plan_print.pdf).

OMAI 2021. Gustafsson, E., Gustafsson, B.G., Carstensen, J., Rehder, G. and Fleming, V. 2021. Science in brief: OMAI – Assessing acidification in the Baltic Sea. *TemaNord* 2021:512. <https://pub.norden.org/temanord2021-512/>

Orr, J.C., Epitalon, J.M., Dickson, A.G. and Gattuso, J.P., 2018. Routine uncertainty propagation for the marine carbon dioxide system. *Marine Chemistry*, 207, pp.84-107.

Pierrot, D. E. Lewis, and D. W. R. Wallace. 2006. MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. DOI: 10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS\_XLS\_CDIAC105a

Pimenta, A.R. and Gear, J.S. (2018) Guidelines for Measuring Changes in Seawater pH and Associated Carbonate Chemistry in Coastal Environments of the Eastern United States. Narragansett, RI, U.S. Environment Protection Agency, 59pp. (EPA/600/R-17/483) DOI: <http://dx.doi.org/10.25607/OBP-425>

Schneider, B. and Kuss, J., 2004. Past and present productivity of the Baltic Sea as inferred from pCO<sub>2</sub> data. *Continental Shelf Research*, 24(15), pp.1611-1622.

Schneider, B., Kaitala, S. and Maunula, P., 2006. Identification and quantification of plankton bloom events in the Baltic Sea by continuous pCO<sub>2</sub> and chlorophyll a measurements on a cargo ship. *Journal of Marine Systems*, 59(3-4), pp.238-248.

Schneider, B. and Müller, J.D., 2018. *Biogeochemical transformations in the Baltic Sea*. Springer.

Siegel, H. & Gerth, M., 2019. Sea Surface Temperature in the Baltic Sea 2018. HELCOM BEFS, <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2020/07/BSEFS-Sea-Surface-Temperature-in-the-Baltic-Sea-2018.pdf>.

Stoica, D., Anes, B., Fiscaro, P. and Camões, M.F. Feasibility of multifunction calibration of H<sup>+</sup> responsive glass electrodes in seawater. *Journal of Pure and Applied Chemistry*, in press.

Takahashi, T., Sutherland, S.C., Wanninkhof, R., Sweeney, C., Feely, R.A., Chipman, D.W., Hales, B., Friederich, G., Chavez, F., Sabine, C. and Watson, A., 2009. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea-air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(8-10), pp.554-577.

Ulfso, A., Hulth, S. and Anderson, L.G., 2011. pH and biogeochemical processes in the Gotland Basin of the Baltic Sea. *Marine Chemistry*, 127(1-4), pp.20-30.

Yang, B., Patsavas, M.C., Byrne, R.H. and Ma, J., 2014. Seawater pH measurements in the field: A DIY photometer with 0.01 unit pH accuracy. *Marine chemistry*, 160, pp.75-81.