



Vesijärven automaattiasemien vertailunäytteenotto

KALIBROINTIRAPORTTI MITTAUSKAUDELTA 2010

Raportin laatijat: Kirsi Vakkilainen, Mirva Nykänen ja Timo Kairesalo

Näytteenottajat ja laboratorioanalyysit: Tuukka Ryyänen, Perttu Tamminen, Juhani Järveläinen, Santeri Savolainen ja Jukka Pellinen

TIIVISTELMÄ

Mittaustekniikan ja tiedonsiirron kehittymisen myötä vedenlaadun seuranta on voitu nopeuttaa ja tehostaa sekä havaintojen määrää kasvattaa moninkertaiseksi perinteiseen vesinäytteenottoon ja laboratorio-mittauksiin verrattuna. Esimerkiksi klorofylli *a* -pigmentin fluoresenssin automaattinen mittaus mahdollistaa levämäärien reaaliaikaisen *in situ* -seurannan vesistöissä. Vesijärven Enonselällä tällaisia antureita on kaikkiaan viidessä eri pisteessä ja lisäksi Kajaanselällä yhdessä pisteessä, joten Vesijärveltä saadaan tietoa paitsi ajallisesta myös alueellisesta levämäärien vaihtelusta. Ruoriniemen edustalla olevalla lautalla mitataan lisäksi syanobakteereille eli sinileville ominaisen fykosyaniini-pigmentin fluoresenssia. Osana Järvien vedenlaatu palvelu -hanketta (=JVP; TEKES, Vesi-ohjelma) Helsingin yliopisto on mukana kehittämässä kalibrointikäytäntöä ja aineiston laadunvarmennusta. Käytännössä järvestä otettiin avovesikaudella 2010 vertailunäytteitä, joita voidaan verrata anturien vastaavassa paikassa, vastaavina ajankohtina tekemiin mittauksiin. Myös mittauslauttojen happi- ja lämpötilamittauksia verrattiin perinteiseen kenttämittausmenetelmään.

Vuonna 2010 lautoilla oli käytössä vaihtelevia kertoimia fluoresenssin muuttamiseksi klorofyllipitoisuudeksi. Aineiston analysoinnissa keskityttiin kuitenkin kertoimettomaan raakadataan uusien korjausyhtälöiden laskemiseksi. Lauttojen mitaama klorofyllin fluoresenssi selitti heikosti laboratoriossa saatuja klorofylli-*a* pitoisuuksia. Fykosyaniinin fluoresenssin lisääminen selittäväksi muuttujaksi paransi tulosta huomattavasti. Fykosyaniinia ei kuitenkaan mitata tällä hetkellä kuin yhdellä lautalla Enonselällä, joten esimerkiksi Paimelanlahden tai Kajaanselän mittaustulosten korjaaminen tällä tavoin on kyseenalaista. Valon lisääntyminen keskipäivällä vaikutti klorofyllin fluoresenssiin alentavasti. Yhteys ei kuitenkaan ollut yhtä voimakas loppukesällä kuin alkukesällä ja syksyllä. Valon vaikutus ei ole vakio ja se on vain yksi monista fluoresenssia häiritsevistä tekijöistä. Jos valaistus halutaan poistaa mahdollisena virhetekijänä, varmintä on käyttää yöaikana saatuja mittaustuloksia.

Happi ja lämpötila mittausasemilla vastasivat kokonaisuudessaan varsin hyvin vertailunäytteitä. Syksyllä kerrostumisen purkauduttua osa happiantureista näytti kuitenkin liian suuria pitoisuuksia, johtuen kalvossa olleista vaurioista. Syvimpien anturien riesana ovat puolestaan olleet pohjakosketukset lauttojen liikkua.

1. TAUSTAA

Laadunvarmennus tarkoittaa kaikkia niitä toimenpiteitä, joita ympäristön tilan seurannassa ja tutkimuksessa on tehtävä, jotta mittaukset ovat mahdollisimman lähellä totuutta (tarkkuus, absoluuttisesti oikeat arvot) ja keskenään vertailukelpoisia. Tällöin mittaukset mahdollistavat ympäristössä tapahtuvan ajallisen ja alueellisen vaihtelun seurannan. Mittaustuloksiin liittyy aina eri tekijöistä johtuvaa epävarmuutta, mikä on otettava huomioon ja arvioitava. Aineiston keräämisessä edellä mainitut näkökohdat ovat keskeisiä ympäristövalvonnan kannalta. Ne ovat tärkeä edellytys myös ympäristömallinnukseen käytettävän syöttödatan luotettavuuden selvittämiseksi. Osana Järvien vedenlaatu palvelu -hanketta (TEKES, Vesi-ohjelma) Helsingin yliopisto kehittää erityisesti klorofylli *a* -mittauksen kalibrointikäytäntöä (Vakkilainen ym. 2010).

Upotettavilla fluorometreillä vesiekosysteemien klorofyllipitoisuuksia on tutkittu jo 1960-luvulta lähtien (Lorenzen 1966). Menetelmällä on saatu erinomainen vastaavuus laboratoriossa mitattuihin klorofyllipitoisuuksiin nähden erityisesti silloin, kun fluoresenssi mitataan useilla eksitaatio- ja emissioaallonpituuksilla (Gregor ym. 2005). Toisaalta on myös havaittu, että fluoresenssin eikä välttämättä edes klorofyllin avulla voida välttämättä luotettavasti arvioida kasviplanktonin biomassaa (Kruskopf & Flynn 2006). Fluoresenssi on klorofyllin fluoresenssin suuruus, ei suoraan klorofyllin pitoisuus saatikka kasviplanktonin biomassaa. Jo lähes 40 vuotta sitten havaittiin, ettei fluoresenssi ole vakio vaan vaihtelee lajiston, valaistuksen, ravinteiden saatavuuden ja solukoon mukaan (referoitu julkaisussa Richardson ym. 2010). Levämäärien tulkinta fluoresenssin perusteella on haastavaa eikä yksinkertaisia mittaustulkintoja ole, vaikka sellaisten käyttö olisikin houkuttelevaa (ACT 2005). Fluoresenssin mittaustulokseen vaikuttavat lisäksi kasviplanktonin fysiologia, ulkoiset ympäristötekijät, sensorin eksitaatityyppi, sekä eri kasviplanktonilajien vaste erilaisille eksitaatiospektreille (Seppälä & Balode 1998; ACT 2005).

Kasviplanktonin lajikoostumus muuttuu voimakkaasti kasvukauden aikana. Esimerkiksi syanobakteereilla eli sinilevillä suurin osa klorofylli *a* -pigmentistä sijaitsee ei-fluoresoivassa fotosysteemi I:ssä, mikä voi johtaa klorofyllipitoisuuden aliarvioon aikoina, jolloin kasviplanktonissa vallitsevat syanobakteerit (Campbell ym. 1998; Seppälä ym. 2007; Lepistö ym. 2010). Ilmiötä on yritetty korjata ottamalla klorofylli-*a* fluoresenssin ja vertailunäytteiden välisessä regressiossa selittäväksi tekijäksi syanobakteereille tyypillisen fykosyaniini-pigmentin fluoresenssi, joka tosin vaatii oman kalibrointinsa, jotta se voidaan muuntaa syanobakteeribiomassaksi (Seppälä ym. 2007; Lepistö ym. 2010). Esimerkiksi klorofyllipitoisuuden ollessa korkea piilevien kevätukinnan aikana, myös fykosyaniinin fluoresenssi voi nousta, vaikkei vedessä olisikaan paljon syanobakteereita. Tämä johtuu siitä, että klorofyllin ja fykosyaniinin emissiospektrit ovat osittain päällekkäisiä (Seppälä ym. 2007). Fykosyaniinin fluoresenssiin vaikuttaa myös lajikoostumus sekä kasvuolosuhteet (Seppälä ym. 2007). Fykosyaniinin fluoresenssin muuntaminen syanobakteeribiomassaksi vaatii siis myös säännöllisiä vertailunäytteitä, mutta pitoisuuteen perustuvaa luotettavaa analyysimenetelmää ei ole saatavilla samalla tavoin kuin klorofyllille. Näin ollen vertailuun on käytetty mikroskooppilaskennalla saatua biomassaa, mikä sekään ei ole aivan ongelmaton (Seppälä ym. 2007).

Rajoitteistaan huolimatta fluoresenssi on kuitenkin hyvä apuväline arvioitaessa klorofyllipitoisuutta, kun mittaus tehdään huolellisesti ja pidetään mielessä edellä mainitut, mittaukseen vaikuttavat tekijät. Mittaustulosten kalibrointi on aina välttämätöntä ja se on suoritettava riittävän usein ja säännöllisesti otettujen vertailunäytteiden avulla (Seppälä ym. 2007; Lepistö ym. 2010; Richardson ym. 2010). Huolellisesti tehty seuranta mahdollistaa myös mallinnuksen kehittämisen, jonka avulla voidaan ennustaa esimerkiksi levien määrää ja rakentaa ns. early-warning eli alustavan varoituksen antamia signaalityyppisiä hälytysjärjestelmiä (Richardson ym. 2010). Jatkuvatoinen mittaus auttaa myös järven tilan seuranta ohjaamalla vesinäytteenotto järvessä tapahtuvien erilaisten ilmiöiden kannalta kiinnostaviin ajankohtiin, paikkoihin ja/tai syvyksiin (vrt. Lepistö ym. 2010). Esimerkiksi Vesijärven Enonselällä klorofyllipitoisuudessa on huomattavia alueellisia eroja (Horppila ym. 1998; Anttila ym. 2008), joiden syitä ja seurauksia jatkuvatoinen mittaus voi ihannetapauksessa selventää.

2. AINEISTO JA MENETELMÄT

Vesijärvellä on kuusi automaattista mittausasemaa, jotka mittaavat tunnin välein veden lämpötilaa, happipitoisuutta ja klorofylli a –fluoresenssia. Enonselällä mittauslauttoja on kaikkiaan viidessä pisteessä: Lankiluoto, Enonselkä (Enonsaaren syväne), Ruoriniemi, Myllysaari ja Paimelanlahti. Kajaanselällä on yksi asema, jolla aloitettiin mittaustoiminta 9.6.2010. Kajaanselän asema mittaa edellisten parametrien lisäksi myös sameutta ja veden pinnalle tulevan valaistuksen intensiteettiä. Ruoriniemen mittausasemalla on lisäksi syanobakteereille ominaisen fykosyaniini-pigmentin fluoresenssia mittaava anturi. Kunkin lautan klorofyllitulospohjautuu lähes 2000 fluorometrimittauksen keskiarvoon 30 sekunnin havaintojaksolta (M. Kiirikki, sähköpostiviestissä annettu tieto). Näitä havaintoja saadaan lautoilta tunnin välein. Antureiden tekniset tiedot ja mittaussyvydet on esitetty taulukoissa 1 ja 2.

Tällä hetkellä kullakin lautalla on käytössä hieman toisistaan poikkeavia kertoimia, joilla klorofyllin fluoresenssi muutetaan klorofyllipitoisuudeksi (Lankiluoto ja Myllysaari 1,3; Ruoriniemi 1,5; Enonsaari ja Paimelanlahti 1,0). Ne perustuvat edellisten kesien mittauseräisiin, josta on poistettu selvästi poikkeavat havainnot (M. Kiirikki, tiedonanto). Vuonna 2009 klorofyllin vertailunäytteitä on otettu Lankiluodosta 8 kpl, Myllysaaresta 4 kpl ja muilta asemilta 3 kpl. Kajaanselän mittauslautan klorofyllille käytetään tehdasasetuksia, koska lautta asennettiin vasta tänä kesänä (kerroin 1). Jotta lauttoja voitaisiin verrata paremmin keskenään ja mahdollisesti laskea niille uudet kertoimet, käsiteltiin lauttojen fluoresenssi-aineisto kertomettomana raakadatana.

Fykosyaniinin fluoresenssin palvelun tuottaja Luode Consulting Oy muuntaa kertoimella syanobakteerien biomassaksi. Kerroin perustuu Hiidenvedellä tehtyyn mittaukseen, näytteenottoon ja mikroskooppilaskentaan. Hiidenveden yhteisö oli kalibroinnin aikaan *Aphanizomenon*-dominoitu (M. Kiirikki, tiedonanto). Koska kaikki Luodeen toimittamat fykosyaniinifluorometrit ovat samassa biomassaskaalassa, voidaan fluoresenssidataa pitää eräänlaisena raakadatana. Oikean biomassatason varmistaminen tai tarvittaessa korjaaminen Vesijärven syanobakteeribiomassaa vastaavaksi edellyttäisi mikroskooppista laskentaa.

Mittauseräisten tuottaman klorofylli-aineiston kalibroinnin kehittämiseksi HY otti mittauseräillä 2010 klorofyllin vertailunäytteet kahden viikon välein kaikilta automaattiasemilta 1 m:n syvyydestä, jossa lauttojen fluoresenssianturit sijaitsevat (Liite 1). Syksyllä järvelle ei päästy joka viikko mm. kovan tuulen takia, joten syys-lokakuulta näytteitä on harvemmin. Lankiluodon ja Kajaanselän mittauseräiden vierestä otettiin aina kolme rinnakkaisnäytettä. Muiden lauttojen vierestä otettiin yksi vertailunäyte, lukuun ottamatta kierrosta 8.-9.6., jolloin otettiin kaksi rinnakkaista näytettä. Näytteet määritettiin laboratoriossa standardimenetelmän (SFS 5772). Kesäkuussa 2010 Helsingin yliopiston AlmaLab-laboratoriokokonaisuus osallistui Suomen ympäristökeskuksen järjestämään laboratorioiden interkalibrointiin. Tulosten mukaan klorofylli a -pigmentin määritystarkkuus yliopiston laboratoriossa oli erinomainen kaikissa testatuissa pitoisuusluokissa.

Klorofyllin lisäksi tässä raportissa verrataan mittauseräiden happi- ja lämpötilatuloksia kenttämittarilla (malli YSI 52) saatuihin tuloksiin. Happipitoisuus ja lämpötila mitattiin kenttämittarilla kahden viikon välein kunkin lautan jokaiselta anturisyvyydeltä. Lankiluodossa kenttämittaukset on tehty myös perusseuranta-näytteenoton yhteydessä, joten sieltä happi- ja lämpötila-aineistoa on käytössä viikon välein. Lisäksi otettiin vesinäytteitä, joista happipitoisuus määritettiin laboratoriossa jodometrisellä titrauksella (SFS-EN 25813). Näitä näytteitä otettiin kesäkuussa Lankiluodosta ja Ruoriniemestä, syyskuussa Lankiluodosta ja Kajaanselältä sekä lokakuussa Lankiluodosta, Ruoriniemestä ja Myllysaaresta (Liite 2). Koska Suomen ympäristökeskuksen järjestämä laboratorioiden interkalibrointi ei sisältänyt hapen määrittystä, järjestettiin kesäkuussa Ruoriniemen rinnakkaisten näytteiden vertailu Ramboll Analytictsin kanssa. Laboratorioiden määrittystulokset vastasivat toisiaan.

Kajaanselän lautalla on edellisten lisäksi veden pinnalle tulevaa valaistusta ja veden sameutta mittaavat anturit. Anturisyvyydeltä (1 m) otettiin kesän aikana kaikkiaan 8 kertaa kolme rinnakkaista sameusnäytettä laboratorioissa analysoitavaksi (WTW; Turb 555 IR; Liite 3). Sameuden yksikkönä molemmissa mittauksissa oli NTU. Näytteenoton yhteydessä tarkistettiin joka kerta myös mittausasemien antureiden puhtaus. Jos ylin anturi näytti likaiselta, kaikki anturit puhdistettiin.

Aineiston käsittelyyn käytetyt menetelmät (lähinnä regressioanalyysi) sopivat hyvin riippuvuussuhteiden kuvaamiseen. Raportissa esitettyjä tilastollisia merkitsevyyksiä on kuitenkin pidettävä osittain vain suuntaa-antavina, sillä kaikissa tapauksissa oletukset aineiston normaalisuudesta eivät täyttyneet.

Taulukko 1. Enonselän mittauslauttojen anturit ja mittaussyvyudet.

Anturi	Valmistaja	Tyyppi	Sijainti
Chl-a	TriOS	Micro Flu chl fluoresenssi 470/685 nm	Enonsaari (1 m) Lankiluoto (1m) Myllysaari (1m) Paimelanlahti (1m) Ruoriniemi (1m)
Fykosyaniini	TriOS	Micro Flu blue fluoresenssi 620/655 nm	Ruoriniemi (1m)
O ₂	Marvet	lyijy-nikkeli	Enonsaari (10, 20, 32 m) Lankiluoto (10, 20, 30 m) Myllysaari (5, 10, 13m) Paimelanlahti (5, 10, 13 m) Ruoriniemi (5 m)
lämpötila	Luode Consulting Oy	lämpövastus	Kuten O ₂

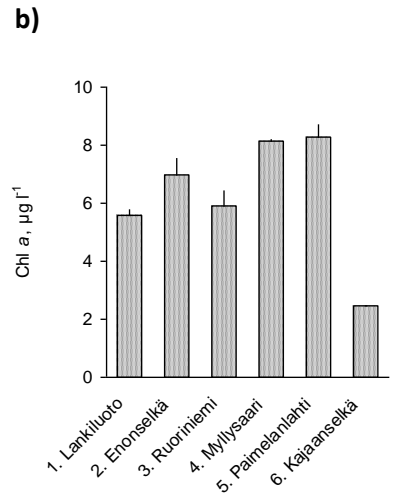
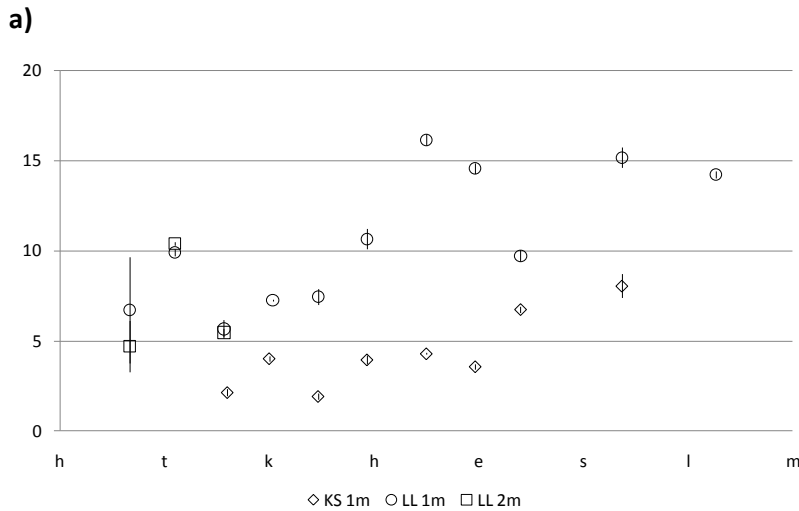
Taulukko 2. Kajaanselän mittauslautan anturit ja mittaussyvyudet.

Anturi	Valmistaja	Tyyppi	Sijainti
Chl-a	TriOS	Micro Flu chl fluoresenssi 470/685 nm	Kajaanselkä (1 m)
sameus	McVan	Nep 9500	Kajaanselkä (1 m)
valaistus	Apogee Instruments Inc.	Silicon-cell pyranometer SP-110	Kajaanselkä (ilma)
O ₂	WTW	FDO 700 IQ	Kajaanselkä (1, 12, 25, 31 m)
lämpötila	WTW	NTC	Kajaanselkä (1, 12, 25, 31 m)

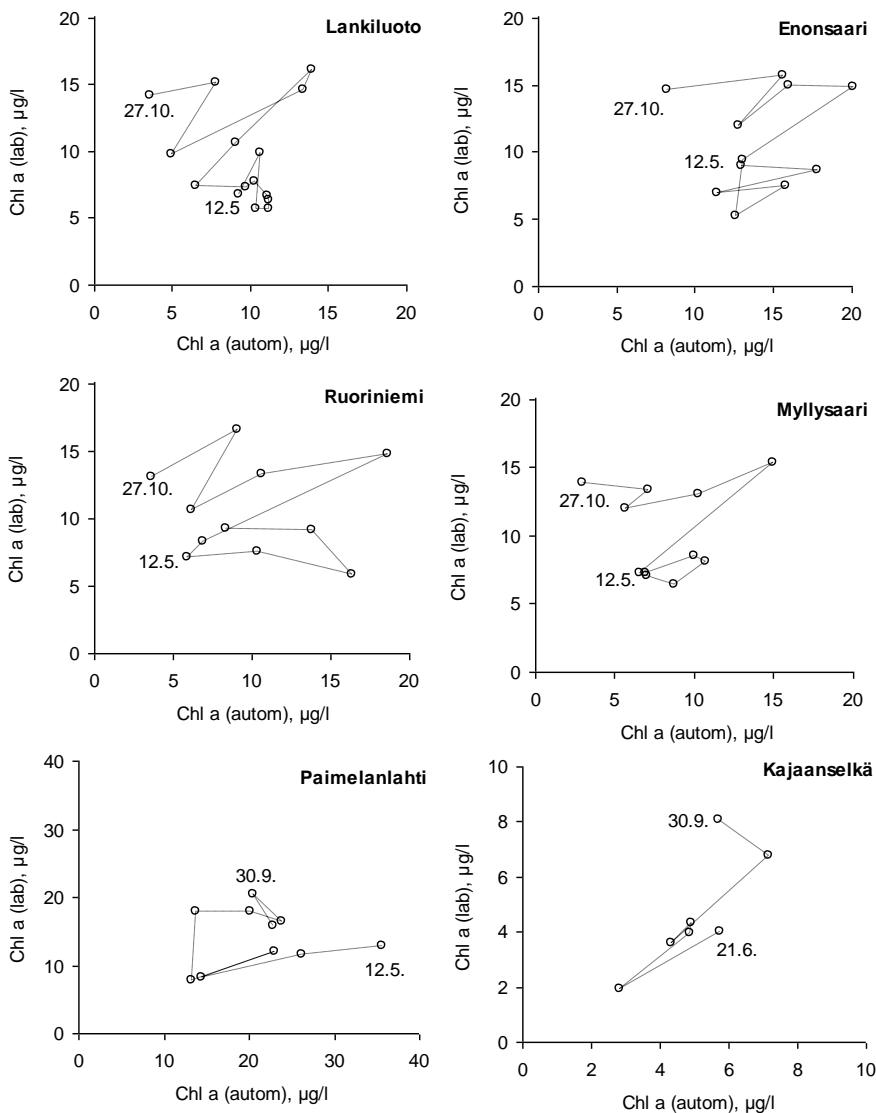
3. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

3. 1. Klorofylli a

Lankiluodosta ja Kajaanselältä kesän aikana otettujen rinnakkaisnäytteiden klorofyllipitoisuuksien välillä oli vain vähäistä hajontaa (Kuva 1a). Sama havaittiin myös muissa mittauspisteissä 8.-9.6. toteutetun näytteenoton yhteydessä (Kuva 1b). Alkukesästä Lankiluodosta näytteitä otettiin sekä 1 että 2 m:n syvyydeltä, koska aikaisempina vuosina anturit ovat sijainneet 2 metrin syvyydessä. Klorofyllipitoisuudessa ei ollut eroa näiden syvyyksien välillä (Kuva 1 a), joten jatkossa vertailunäytteitä otettiin vain nykyiseltä 1 m:n anturisyvyydeltä.



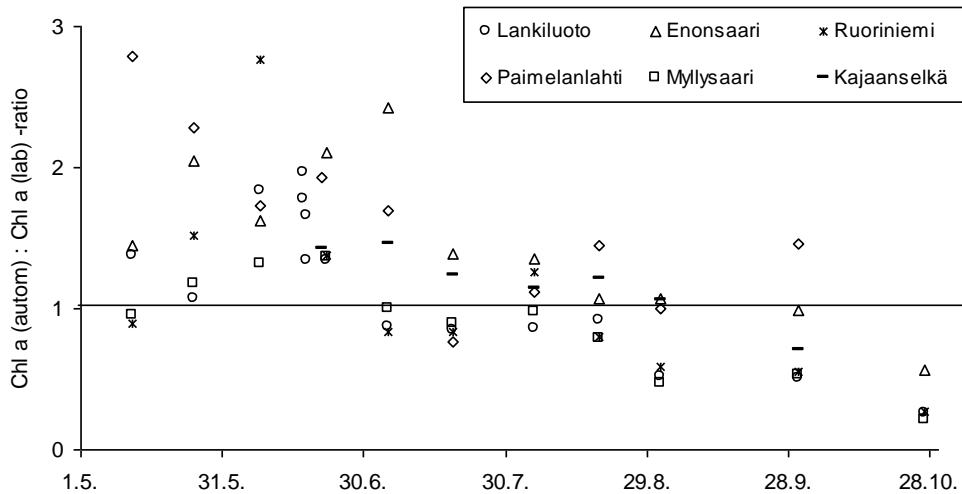
Kuva 1 a) Klorofyllipitoisuus kesällä 2010 Kajaanselän (KS) asemalla 1 m:n ja Lankiluodon (LL) asemalla 1 ja 2 m:n syvyydessä (keskiarvo ± keskihajonta; n = 3, paitsi KS 9.6. n=2). **b)** Klorofyllipitoisuus 8.-9.6.2010 kaikilla asemilla 1 m:n syvyydessä (keskiarvo ± keskihajonta; n = 2, paitsi Lankiluodossa n = 3). Huomaa kuvien a ja b eri mittakaava.



Touko-elokuussa vertailunäytteiden ja automaattiasemien mitaamat klorofyllipitoisuudet olivat suhteessa toisiinsa, vaikkakin jälkimmäiset olivat laboratoriotuloksia korkeampia (Kuva 2). Tuona ajanjaksona fluoresenssi selitti eri lautoilla noin 40-80 % klorofyllipitoisuudessa havaitusta vaihte- lusta (vrt. väliraportti II).

Tilanne kääntyi päinvastaiseksi syys-lokakuussa, kun näytteistä mitattiin laboratoriossa selvästi suurempia pitoisuuksia kuin mitä automaattiasema oli rekisteröi- nyt. Näin ollen koko mittauskau- den laboratoriotulokset eivät vertautuneet johdonmukaisesti automaattimittauksiin nähden (Kuvat 2 ja 3).

Kuva 2. Laboratoriossa mitattu klo- rofyllipitoisuus ("Chl a (lab)"; y- akseli) verrattuna automaattiaseman vastaavan ajankohdan mittaukseen ("Chl a (autom)"; x-akseli) Enonselä- llä ja Kajaanselällä. Huomaa Paimel- anlahden ja Kajaanselän eri mitta- asteikko muihin asemiin verrattuna.



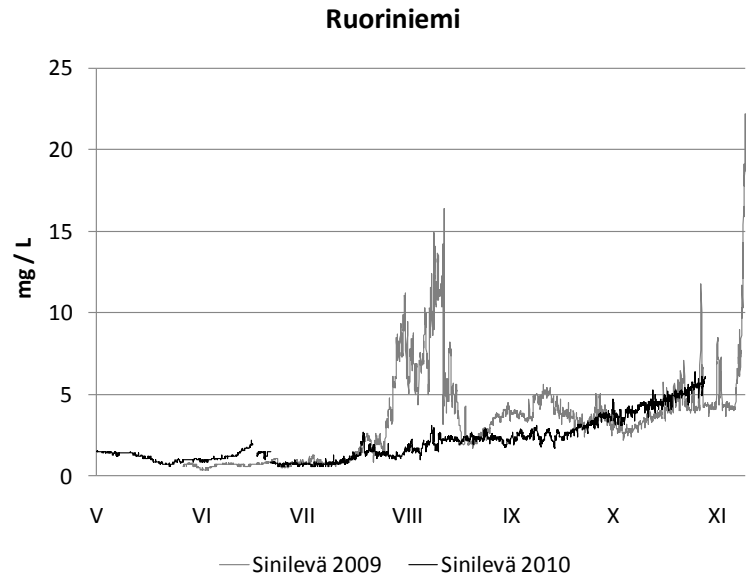
Kuva 3. Automaattiaseman mittaaman klorofyllipitoisuuden suhde laboratorioissa mitattuun klorofyllipitoisuuteen mittauskaudella 2010. Mitä lähempänä suhdeluku on yhtä, sitä paremmin havainnot vastaavat toisiaan. Alkukesällä automaattiasemien tulokset olivat jopa yli kaksinkertaisia laboratoriomäärityksiin nähden. Loppukesällä automaattiasemien tulokset olivat laboratoriotuloksia alaisempia.

Kun laboratoriotulosten ja lauttojen klorofylli-fluoresenssin välille laskettiin lauttakohtaiset regressioyhtälöt koko kesän aineistolla, ei klorofyllin fluoresenssi selittänyt klorofyllipitoisuudessa havaittua vaihtelua enää lainkaan (Taulukko 3). Kajaanselällä selitysaste oli korkein (0,44), mutta sielläkään suhde ei ollut tilastollisesti merkitsevä. Vesijärvellä klorofyllin fluoresenssia mitataan vain yhdellä aallonpituudella, joka ei välttämättä pysty seuraamaan lajistoltaan vaihtelevan kasviplanktonin biomassaa niin hyvin kuin useilla eksitaatio- ja emissio-aallonpituuksilla mitattaessa (vrt. Gregor ym. 2005). Syksyn vertailunäytteiden korkeampi klorofyllipitoisuus suhteessa automaattiaseman mittaamaan klorofyllin fluoresenssiin selittyy syanobakteerien runsastumisella. Niillä suurin osa klorofyllistä sijaitsee ei-fluoresoivassa fotosysteemissä I, joten klorofyllin fluoresenssi saattaa antaa aliarvion todellisesta klorofyllipitoisuudesta (Campbell ym. 1998, Sepälä ym. 2007). Toisaalta on kuitenkin pidettävä mielessä, etteivät syanobakteerit ole yhtenäinen joukko fykosyaniinin määrän suhteen. Lisäksi pigmenttien määrä syanobakteerisolussa vaihtelee valaistuksen mukaan: kun valon aallonpituus pitenee, klorofylli vähenee ja apupigmenttien kuten fykosyaniinin osuus solussa lisääntyy ja niiden merkitys fotosynteesissä kasvaa (Wetzel 2001).

Taulukko 3. Selitysasteet (R^2) lineaarisille regressiomalleille, joissa selitettävänä muuttujana on laboratorioissa määritetty klorofyllipitoisuus ja selittäjänä muuttaja joko mittauslautan klorofyllin fluoresenssi (Chl a fl), fykosyaniinin fluoresenssi (PC fl) tai molemmat yhdessä (Chl a & PC fl). Mallin tilastollinen merkitsevyys on ilmaistu tähdillä: $p \leq 0,05^*$, $p \leq 0,01^{**}$, $p \leq 0,001^{***}$

Asema	Chl a fl	PC fl	Chl a & PC fl
Ruoriniemi	0,000	0,454*	0,580*
Lankiluoto	0,002	0,422*	0,736**
Enonsaari	0,039	0,554**	0,887***
Myllysaari	0,024	0,474*	0,836***
Paimelanlahti	0,009	0,418*	0,420
Kajaanselkä	0,443	0,768**	0,864**
Enonselän lautat	0,016	0,472***	0,654***

Seuraavaksi tutkittiin fykosyaniinin fluoresenssin (Kuva 4) ottamista selittäväksi tekijäksi klorofyllipitoisuudelle. Fykosyaniinia ei mitata kuin Ruoriniemen lautalla, joten tulosten soveltaminen muille lautoille ei ole ongelmatonta. Tilannetta yritettiin parantaa käyttämällä fykosyaniinin fluoresenssille 24 tunnin keskiarvoa. Tämän toivottiin ilmaisevan syanobakteerien yleistilannetta Enonselällä paremmin kuin yksittäinen 1 tunnin arvo. Silti on arveluttavaa soveltaa tuloksia muualla kuin Enonselällä, esimerkiksi Paimelanlahdella tai Kajaanselällä.

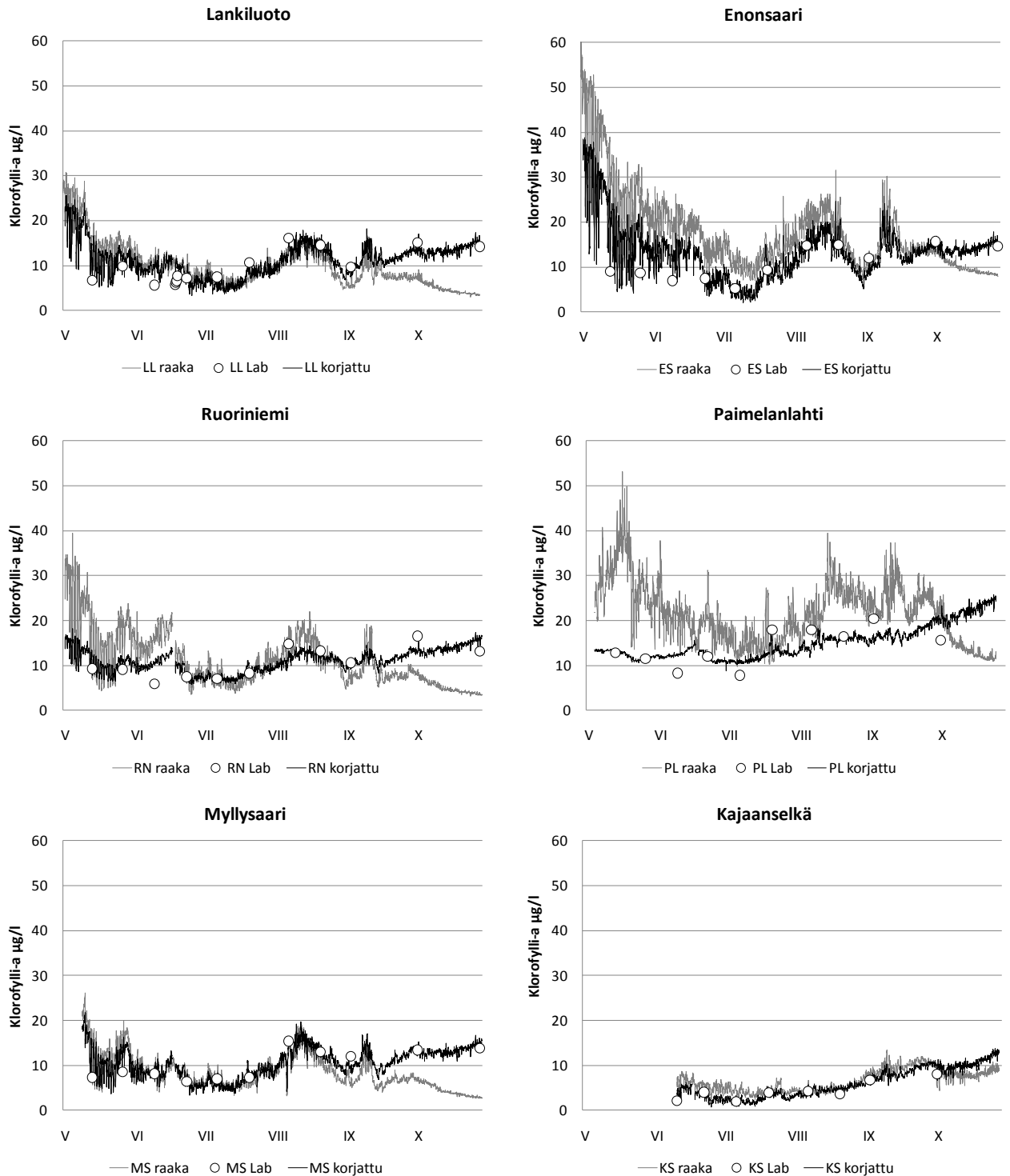


Kuva 4. Fykosyaniinin fluoresenssi muunnettuna syanobakteeribiomassaksi Ruoriniemen lautalla vuosina 2009 ja 2010.

Fykosyaniinin fluoresenssi selitti yksinään enemmän klorofyllipitoisuudessa havaitusta vaihtelusta kuin klorofyllin fluoresenssi (Taulukko 3). Paras selitysaste Vesijärven aineistoon saatiin kuitenkin ottamalla yhtälöön sekä klorofyllin että fykosyaniinin fluoresenssit. Tämä usean muuttujan regressioyhtälö selitti parhaimmillaan yli 80 % klorofyllipitoisuudessa havaitusta vaihtelusta (Taulukko 3). Lauttakohtaisia usean muuttujan regressioyhtälöitä käytettiin lauttojen tuottaman raakadatan korjaamiseen (Taulukko 4, Kuva 5). Samaa korjausmenetelmää on käytetty aiemmin mm. Itämereillä (Seppälä ym. 2007) ja Säkylän Pyhäjärvellä (Lepistö ym. 2010). Erityisesti Pyhäjärvellä tilanne oli hyvin samankaltainen kuin Vesijärvellä: toukoheinäkuussa klorofyllin fluoresenssi selitti todellista klorofyllipitoisuutta, mutta loppukesällä ja syksyllä syanobakteerien vallitessa tulokset olivat aliarvioita.

Taulukko 4. Usean selittävän muuttujan regressioyhtälön kertoimet ja vakio. Lauttakohtaiset yhtälöt ovat muotoa $a \text{ Chl} + b \text{ PC} + c$. Kertoimien tilastollinen merkitsevyys on ilmaistu tähdillä: $p \leq 0,05^*$, $p \leq 0,01^{**}$, $p \leq 0,001^{***}$

Asema	a (Chl a)	b (PC)	c (vakio)
Ruoriniemi	0,296	2,001*	3,460
Lankiluoto	0,759*	2,506**	-1,376
Enonsaari	0,737***	2,613***	-4,99
Myllysaari	0,738**	2,388***	-0,774
Paimelanlahti	0,027	3,071	8,245
Kajaanselkä	0,578	1,622*	-1,653
Enonselän lautat	0,383***	2,117***	2,259

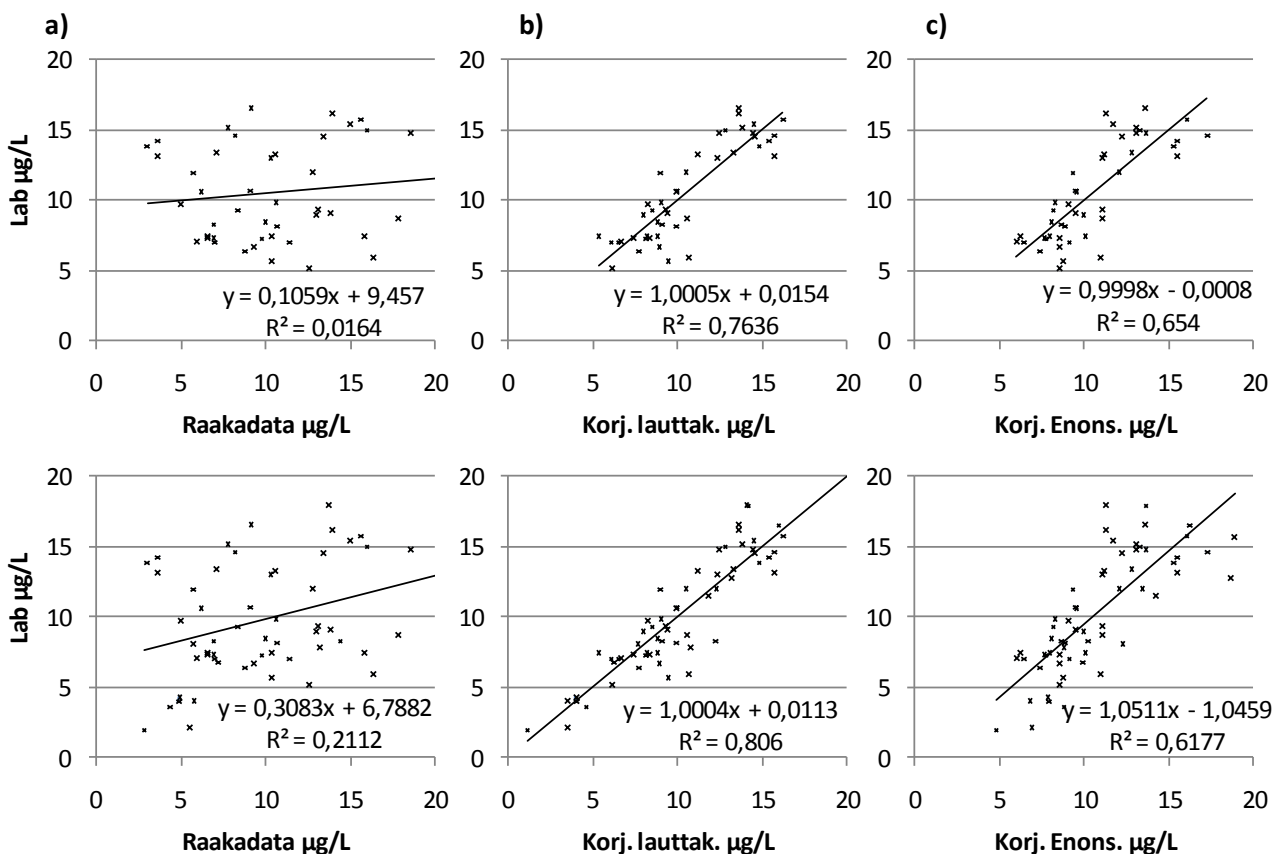


Kuva 5. Klorofyllipitoisuus mittauslautoilla vuonna 2010: Kertoimeton lautan raakadata (harmaa), laboratoriossa mitatut arvot (ympyrät), sekä lauttakohtaisin yhtälöin korjattu klorofyllipitoisuus (musta viiva). Korjaus perustuu regressioyhtälöön, jossa selittävinä muuttujina ovat sekä klorofyllin että fykosyaniinin fluoresenssit.

Usean muuttujan regressiomallin heikoin selitysaste oli Paimelanlahdella, jossa muuttujien välinen suhde ei ollut tilastollisesti merkitsevä (Taulukko 4). Siellä kasviplanktonin sukseksio on voinut olla erilainen kuin Ruoriniemessä, missä selitysaste oli kuitenkin toiseksi heikoin – huolimatta siitä, että fykosyaniinin fluore-

senssi on mitattu juuri siellä. Kajaanselällä Ruoriniemen fykosyaniinin ottaminen mukaan regressioyhtälöön paransi selitysastetta huomattavasti. Sen sijaan Kajaanselällä mitattujen sameuden ja valaistuksen ottaminen mukaan klorofyllipitoisuuden selittäjiksi ei enää parantanut mallia.

Kuvan 5 korjatut arvot perustuvat lauttakohtaisiin yhtälöihin. Kovarianssianalyysillä testattiin voitaisiinko kaikille lautoille soveltaa samaa yhtälöä. Kovarianssianalyysissä mittauspiste eli lautta asetettiin kiinteäksi tekijäksi sekä klorofylli ja fykosyaniini kovariaateiksi eli oheis-/apumuuttujaksi. Klorofyllin ja fykosyaniinin fluoresenssit selittivät molemmat merkitsevästi ($p \leq 0,001$) klorofyllipitoisuudessa havaittua vaihtelua. Lautalla oli kuitenkin tilastollisesti merkitsevä yhdysvaikutus klorofyllin fluoresenssin kanssa ($p = 0,017$). Koska Paimelanlahdelle ei saatu luotettavaa lauttakohtaista yhtälöä, se poistettiin kovarianssianalyysistä. Tämän jälkeen lauttavaikutusta ei enää havaittu. Käytännössä Kajaanselän mukaan ottaminen yhteiseen sovitettuun yhtälöön on kuitenkin kyseenalaista, koska siellä ei mitata fykosyaniinia, ja koska siellä syanobakteerien biomassat ovat huomattavasti alhaisempia kuin Enonselällä (Keto ym. 2005). Näinollen vain Enonselän lautoille testattiin yhteisen yhtälön sovittamista (Taulukot 3 ja 4). Kuvassa 6 on vertailtu laboratoriossa mitattujen klorofyllipitoisuuksien suhdetta lauttojen raakadataan sekä eri yhtälöillä korjattuun dataan.

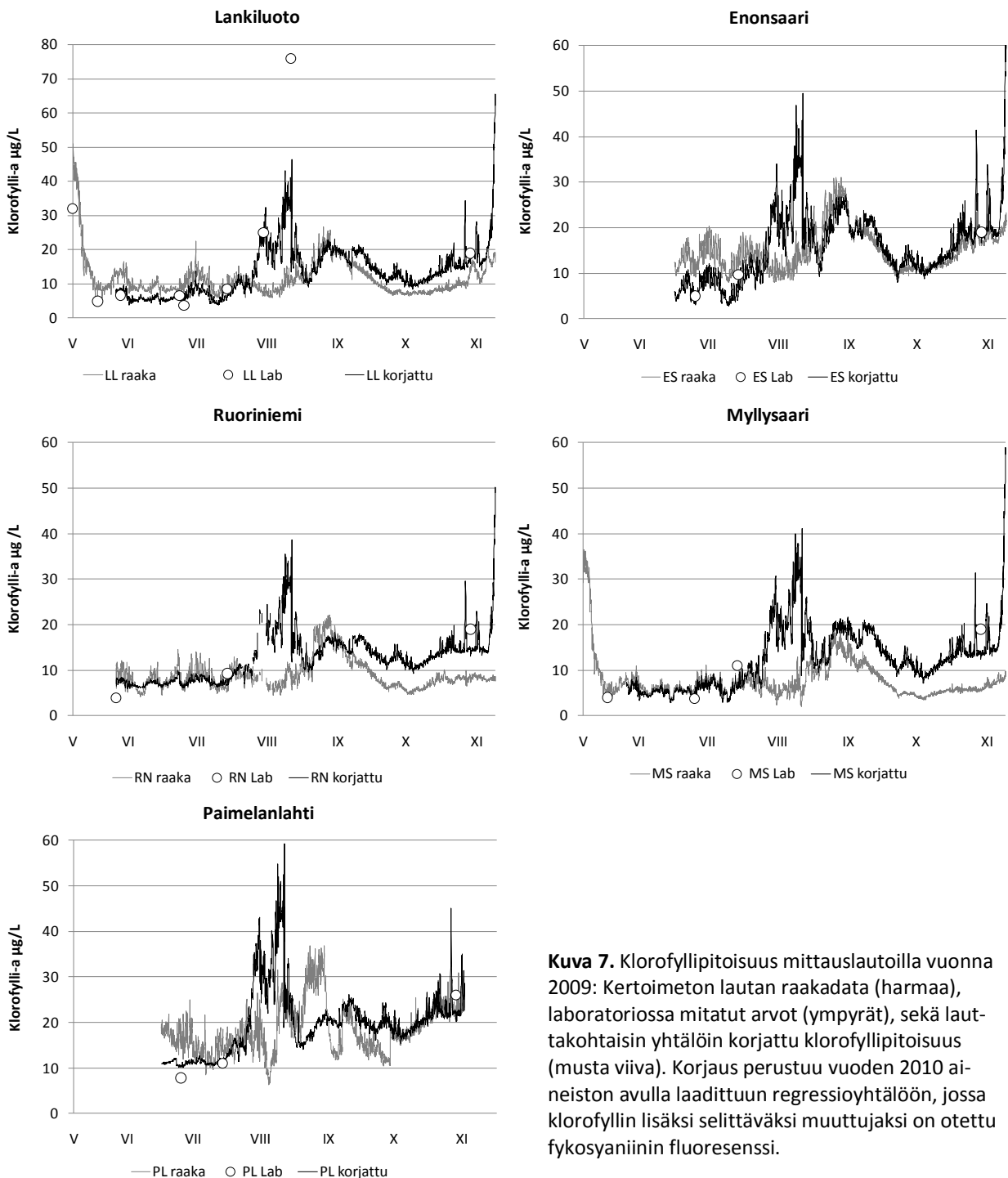


Kuva 6. Laboratoriossa mitattu klorofyllipitoisuus (y-akseli) suhteessa mittauslauttojen **a)** raakadataan, **b)** lauttakohtaisilla yhtälöillä korjattuun dataan ja **c)** Enonselän yhtälöllä korjattuun dataan. Ylärivissä mukana ovat pelkät Enonselän lautat, alarivissä kaikki Vesijärven lautat.

Analyysitulosten vertailu vuoden 2009 klorofylli-aineistoon

Fykosyaniini-fluoresenssin perusteella syanobakteerien biomassat kohosivat selvästi syksyä kohden (Kuva 4). Myös laboratoriossa määritetyt klorofyllipitoisuudet olivat korkeampia syksyllä. Laboratoriossa saadaan spektrofotometrisesti mitattua syanobakteerien klorofylli-*a*-pigmenteistä myös fluoresoimaton osa, mikä

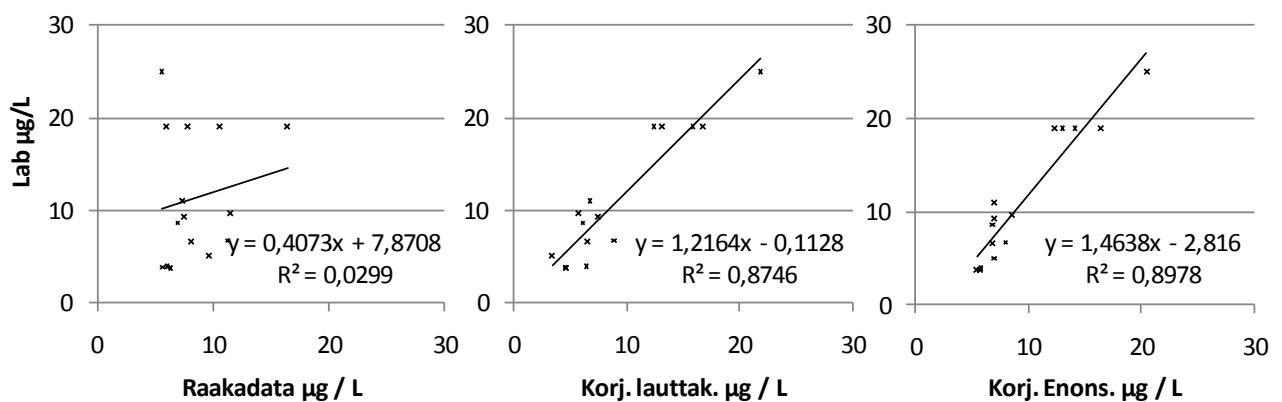
luultavasti selittää syksyä kohden kasvavan eron lautan ja laboratorion klorofylli-mittausten välillä (Kuvat 2, 3 ja 5). Yhteensopiva trendi voi kuitenkin olla myös sattumaa. Yhteyden varmistamiseksi vuoden 2010 aineiston avulla saatuja yhtälöitä testattiin riippumattomalla aineistolla. Vuonna 2009 syanobakteerien kestävä sukseksi oli erilainen, sillä fykosyaniini-fluoresenssi kohosi jo heinä-elokuussa (Kuva 4). Vuoden 2009 klorofyllin fluoresenssin raakadata korjattiin vuoden 2010 lauttakohtaisilla yhtälöillä, ja saatuja tuloksia verrattiin Lahden seudun ympäristöpalvelujen ottamiin klorofylli-vertailunäytteisiin, jotka mitattiin Ramboll Analytics -laboratoriossa (Kuva 7).



Kuva 7. Klorofyllipitoisuus mittauslautoilla vuonna 2009: Kertoimeton lautan raakadata (harmaa), laboratoriossa mitatut arvot (ympyrät), sekä lauttakohtaisin yhtälöin korjattu klorofyllipitoisuus (musta viiva). Korjaus perustuu vuoden 2010 aineiston avulla laadittuun regressioyhtälöön, jossa klorofyllin lisäksi selittäväksi muuttujaksi on otettu fykosyaniinin fluoresenssi.

Vuoden 2010 aineiston perusteella saadut yhtälöt korjasivat klorofyllin fluoresenssin ja klorofyllipitoisuuden välistä suhdetta myös riippumattomalla aineistolla (Kuva 8). Vuoden 2010 aineistossa lauttakohtaisilla yhtälöillä saatiin luonnollisesti paras selitysaste, mutta vuoden 2009 aineistolla selitysaste oli hieman korkeampi Enonselän yhteistä yhtälöä käyttämällä. Yhteisellä yhtälöllä korjatut tulokset olivat kuitenkin absoluuttisesti kauempana laboratoriotuloksesta kuin lauttakohtaisilla yhtälöillä korjatut arvot. Yleisesti ottaen korjatut tulokset olivat hieman laboratoriotuloksia alhaisempia (lauttakohtaisilla yhtälöillä kulmakerroin 1,2 ja Enonselän yhtälöllä 1,5).

Jos automaattisella mittaustoiminnalla tavoitellaan mahdollisimman hyvin todellisuutta vastaavaa tietoa leväbiomassoista, vaaditaan säännöllisiä vertailunäytteitä, lauttakohtaisesti tai ainakin järven eri seliltä, sekä fykosyaniinin fluoresenssin huomioimista klorofyllin korjauskertoimissa.

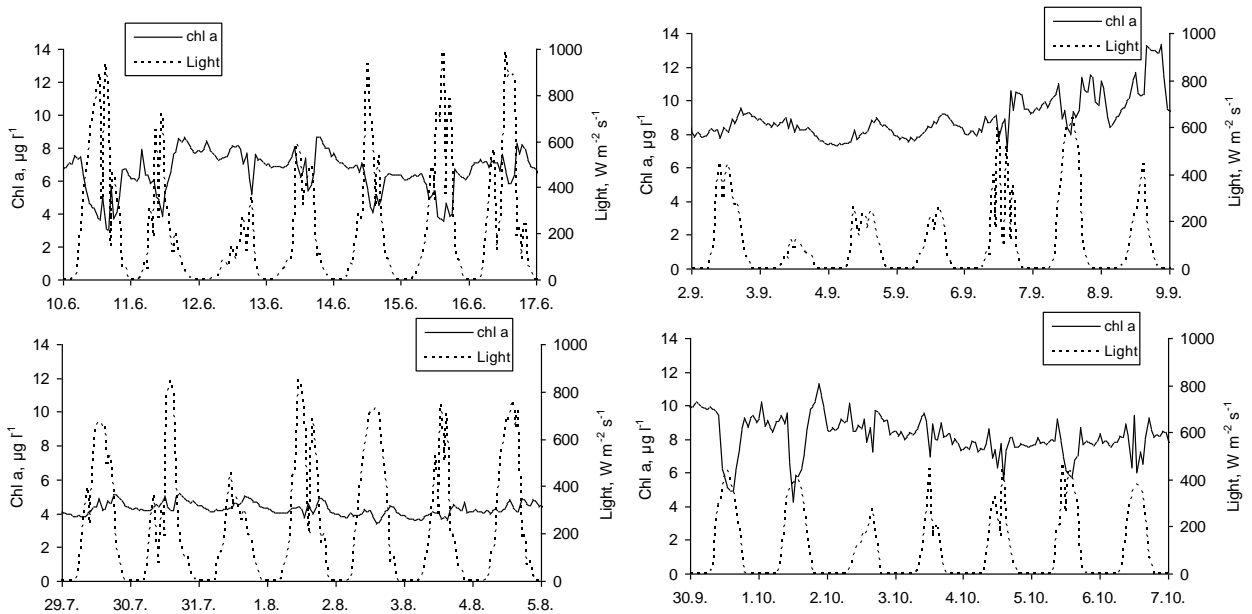


Kuva 8. Vuoden 2009 laboratoriossa mitatut klorofyllipitoisuudet (y-akseli) Enonselän lautoilla suhteessa kyseisen vuoden mittauslauttojen **a)** raakadataan, **b)** lauttakohtaisilla yhtälöillä korjattuun dataan ja **c)** Enonselän yhtälöllä korjattuun dataan (x-akseli). Korjauksessa käytetyt yhtälöt perustuvat vuoden 2010 määrittäisiin. Kuvasta on poistettu yksi Lankiluodon tulos (Lab: 76 µg/l), sillä muista selvästi poikkeavana arvona se vaikuttaisi voimakkaasti yhtälön kulmakertoimeen.

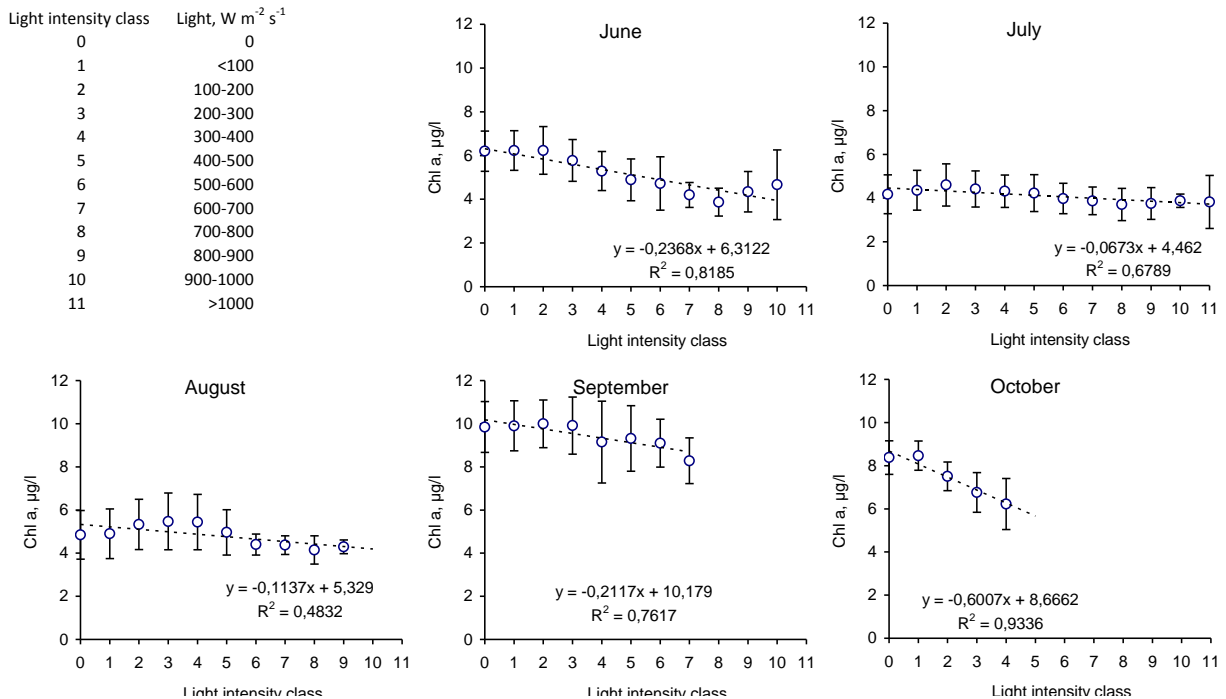
3.2. Valaistuksen vaikutus klorofyllin fluoresenssiin

Kajaanselän mittauslautalla pinnalle tulevan valon lisääntyminen keskipäivällä aiheutti klorofyllin fluoresenssin vähenemisen (Kuva 9). Päivällä alhaisempi ja yöllä korkeampi fluoresenssi kuvastaa tyypillistä vuorokaudenaikaista vaihtelua, joka johtuu energian häviämisestä (dissipaatiosta) kasviplanktonin altistuessa voimakkaalle valolle (ns. fluoresenssin sammuminen; Richardson ym. 2010). Valaistuksen vaikutus fluoresenssiin näyttäisi olleen voimakkaampi alkukesällä ja syksyllä kuin loppukesällä. Valaistus luokiteltiin ryhmiin aineistossa olevan voimakkaan kohinan vähentämiseksi ja verrattiin valon määrän suhdetta klorofyllin fluoresenssiin kuukausittain. Voimakkain riippuvuus havaittiin lokakuussa mutta myös kesäkuussa valolla näyttäisi olevan huomattava vaikutus fluoresenssiin (Kuvat 9 ja 10).

Klorofyllin fluoresenssin vaste valon vaihtelulle oli varsin nopea, siten että kahden perättäisen mittauskerroin välillä saattoi olla huomattava ero riippuen valon määrästä: esimerkiksi keskikesällä 5-7 µg/l klorofyllipitoisuus väheni valon lisääntyessä tuntia myöhemmin tasolle 3 µg/l (Kuva 11). Valaistuksen nopean muutoksen aiheuttaa pilvisyyden vaihtelu peräkkäisten mittauskertojen välillä. Levien klorofylli-a:n fluoresenssiemission on osoitettu valolle altistettaessa vähenevän nopeasti, jopa yli 90 % puolessa tunnissa, lajista ja leväsolujen kokemista edeltävistä valaistusolosuhteista riippuen (Gerber & Häder 1995). Kajaanselän lautalla havaittiin myös päinvastainen ilmiö: kun valaistus väheni, klorofyllin fluoresenssi nopeasti lisääntyi, jopa kaksinkertaiseksi (Kuva 11).

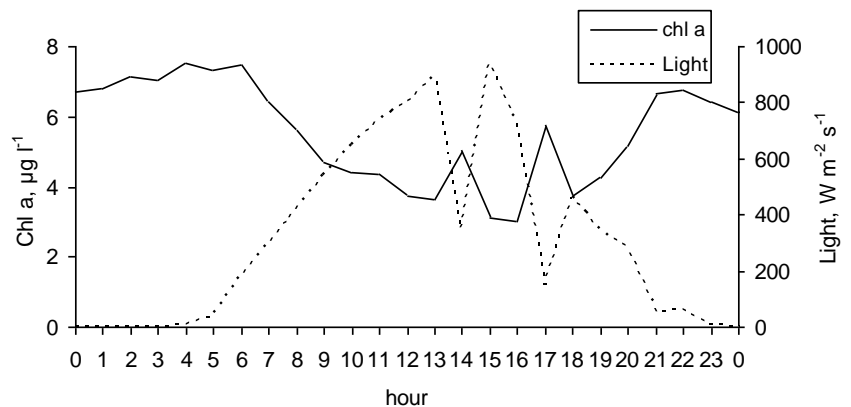


Kuva 9. Klorofylli a –fluoresenssin (yhtenäinen viiva) ja valaistuksen (katkoviiva) vaihtelu Kajaanselän lautalla eri ajan-kohtina kesällä-syksyllä 2010.



Kuva 10. Fluoresenssin perusteella mitatun klorofyllipitoisuuden (keskiarvo ± keskihajonta) suhde luokiteltuun valaistusaineistoon (light intensity class) Kajaanselän lautalla kuukausittain vuonna 2010.

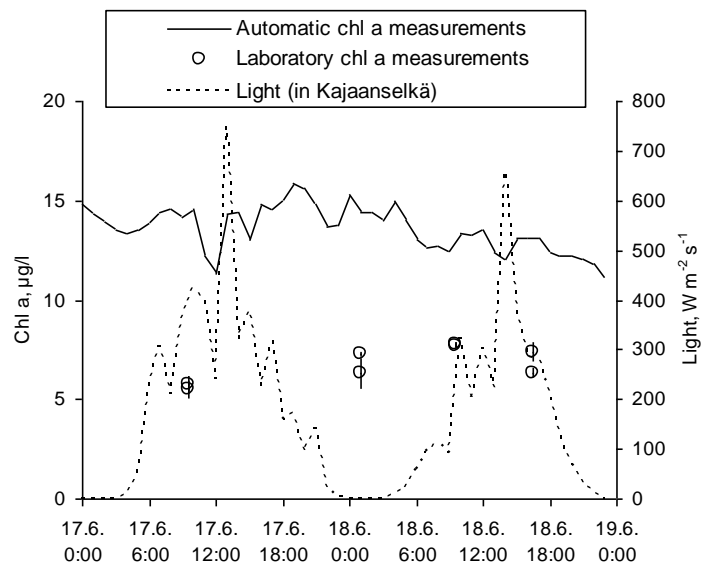
Kuva 11. Klorofylli *a* -fluoresenssin (yhtenäinen viiva; vasen y-akseli) ja valaistuksen (katkoviiva; oikea y-akseli) vaihtelu Kajaanselän lautalla yhden vuorokauden aikana 10.6.2010.



Lisäongelmia tulosten tulkintaan tuo osaltaan se, että valoa mitataan veden pinnalla mutta klorofyllin fluoresenssia puolestaan 1 m syvyydessä. Valon vaimeneminen jo yhden metrin matkalla on voimakasta ja vaihtelee sameudesta, suspendoituneista partikkeleista, kerrostuneisuudesta, veden liikkeistä, sironnasta, auringon säteilyn tulokulmasta ja vuodenajasta riippuen (Wetzel 2001). Esimerkiksi Lankiluodon syvänteen pitkäaikaisen monitoroinnin yhteydessä tehdyissä valaistusmittauksissa (aina klo 10 ja klo 11 välisenä aikana) pinnalle tulleesta valon määrästä on metrin syvyydessä vaimentunut 20-70 % (Helsingin yliopisto, julkaisematonta aineistoa).

Klorofyllin vuorokausiheilahtelun selvittämiseksi Lankiluodon syvänteellä toteutettiin näytteenottokampanja 17.-18.6. klo 9.30, 16.30, 1.00 ja 9.30, jolloin kunakin ajankohtana 1 m syvyydestä otettiin kaksi kolmen rinnakkaisen näytteen sarjaa laboratoriossa mitattaviksi. Tuolloin klorofyllin fluoresenssin vaihtelu oli kuitenkin vähäisempää (Kuva 12) verrattuna esim. alkukesän heilahteluun (Kuva 9). Myös vesinäytteistä mitattu klorofylli pysyi samalla tasolla vuorokauden eri aikoina, joskin pitoisuudet olivat noin puolet automaattiaseman tasosta (Kuva 12). Rinnakkaisten näytteiden pitoisuuksien välillä ei ollut käytännössä eroja.

Kuva 12. Automaattiaseman mittaaman (Automatic measurements) ja laboratoriossa mitatun (Laboratory measurements) klorofyllipitoisuuden vaihtelu Lankiluodon syvänteellä 1 m syvyydessä 17.-18.6.2010. Vertailunäytteiden tulos on kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvo (\pm keskihajonta). Lisäksi kuvaan on piirretty vastaavana ajankohtana Kajaanselän lautalla mitattu valon määrä (=Light), jonka mitta-asteikko näkyy oikeanpuoleisella y-akselilla.

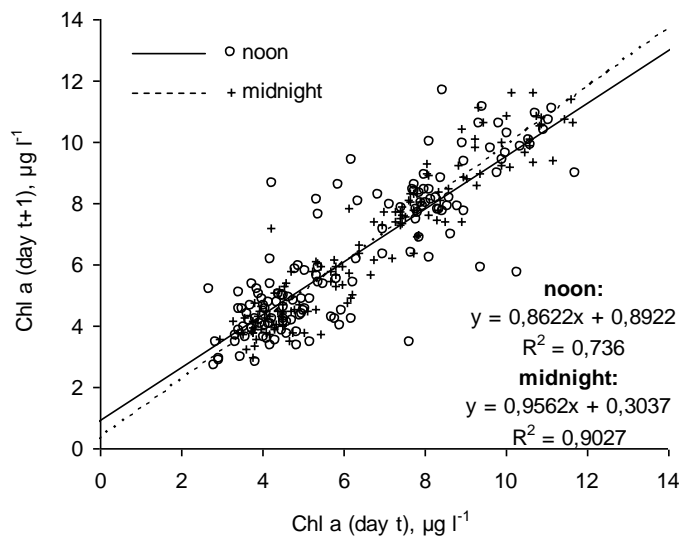


Vaikka valaistuksella havaittiin olevan näinkin huomattava vaikutus klorofyllin fluoresenssiin, ei näiden suureiden välinen suhde ollut läheskään vakio, eikä jatkuvatoimiseen mittaukseen ole odotettavissa helppoa ratkaisua valaistuksen huomioimiseksi tuloksissa. Ulkoisten ympäristötekijöiden ohella (valaistus, sameus, jne.) pitäisi pystyä huomioimaan lukuisat muutkin fluoresenssiin vaikuttavat tekijät, kuten levälajisto, kasvi-

planktonin fysiologia (solujen ikä, tyyppi, solujen ravintotilanne jne.), sensorin eksitaatiotyyppi, sekä eri kasviplanktonilajien vaste erilaisille eksitaatiospektreille (Seppälä & Balode 1998; ACT 2005). Lisäksi on havaittu, että valaistuksella ja ravinnestressillä voi olla myös yhteisvaikutus fluoresenssiin (Schallenberg ym. 2008).

Tässä vaiheessa esimerkiksi pitkän aikavälin seurannassa ja erityisesti ennustemallien suunnittelussa voidaan harkita yksinomaan pimeässä eli käytännössä keskiyöllä tehtävien mittausten tulosten käyttämistä. Kuvassa 13 on verrattu kahden peräkkäisen vuorokauden klorofyllin fluoresenssia keskipäivällä ja keskiyöllä. Odotetusti yömittaukset antavat huomattavasti korkeamman selityksasteen kuin päivämittaukset. Tausalla voi olla mm. nimenomaan valon (pilvisyyden) vaihtelun vaikutus keskipäivällä tehtyyn mittaamiseen.

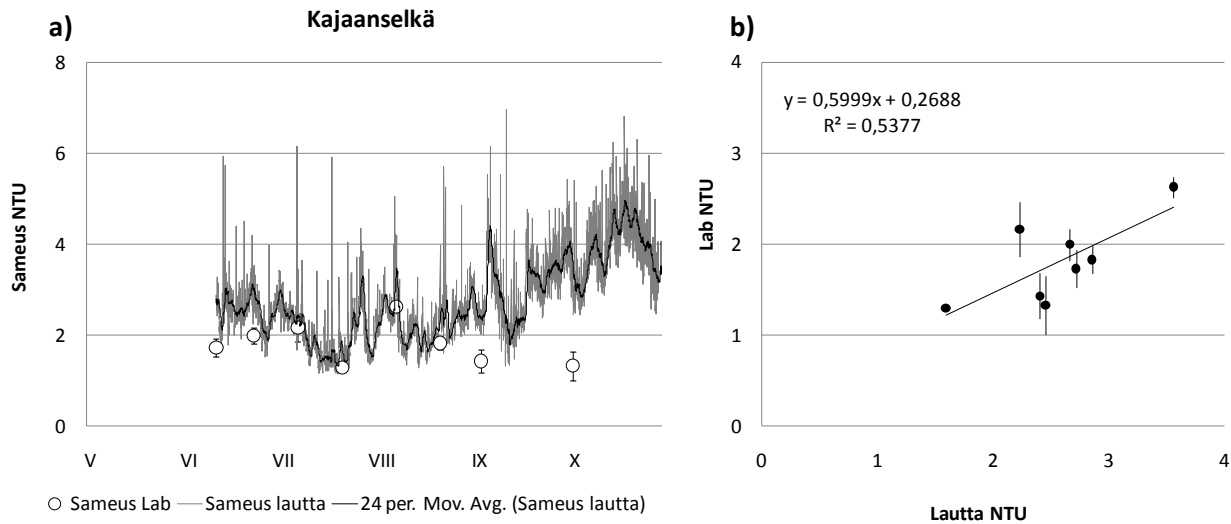
Kuva 13. Kajaanselän lautan mittaama klorofyllin fluoresenssi kahtena peräkkäisenä vuorokautena keskipäivällä (=noon) ja keskiyöllä (=midnight) vuonna 2010. Ensimmäinen havainto x-akselilla, toinen y-akselilla.



3.3. Sameus

Kajaanselän mittauslautalla on myös sameutta optisesti mittaava anturi. Vedessä olevat liukenemattomat aineet hajottavat säteilyä eri suuntiin (sironta), mihin perustuu ns. nefelometrinen mittaus. Hajasäteilyn voimakkuus riippuu paitsi tulevan säteilyn aallonpituudesta ja mittauskulmasta, myös vedessä olevien hiukkasten muodosta, optisista ominaisuuksista ja hiukkaskokojakaumasta (SFS-EN 27027). Koska näitä ei yleensä tunneta, ei sameusarvosta voida suoraan laskea suspendoituneiden hiukkasten massakonsentraatiota, vaikka sameusarvo sitä heijastaakin.

Sameusanturin tuloksissa oli varsin paljon yksittäisiä häiriöpiikkejä, jotka eivät edustaneet todellisia sameusarvoja. Kuvasta 14 a) on poistettu ns. ääriarvot (>3 kertaa aineiston kvartiiliväli), mutta aineistossa on edelleen piikkejä. Musta viiva kuvassa edustaa 24 tunnin liukuvaa keskiarvoa, jolla vaihtelua pyrittiin taasaamaan. Pidemmän aikavälin keskiarvo ei kuitenkaan parantanut selityksastetta lautan ja laboratoriotulosten välillä verrattuna yhden tunnin arvoon (Kuva 14 b). Heinäkuussa tulokset vastasivat varsin hyvin toisiinsa, mutta muutoin laboratoriotulokset olivat noin 1 NTU lautan mittaustuloksia alhaisempia. Ero oli suurin syksyllä, jolloin sameusarvot lautalla nousivat. Koska laboratoriomittausten ja lautan tulosten välinen ero ei ollut vakio, eikä eron syytä vielä paremmin tunneta, ei kalibrointia kannata tehdä vielä tämän kesän tulosten perusteella. Myös sameusarvojen vaihteluväli Kajaanselällä kalibrointia ajatellen olisi varsin pieni. Kesän aikana laboratoriossa määritetyt Kajaanselän sameusarvot vaihtelivat välillä 1,3-2,6 NTU, keskiarvon ollessa 1,8 NTU. Enonselän lautoilla ei ole sameutta mittaavia antureita, mutta kesän aikana sameutta mitattiin laboratoriossa myös Lankiluodon näytteistä kaukokartoitustulkintojen tueksi. Sameusarvot Lankiluodolla vaihtelivat välillä 1,6-3,0 NTU keskiarvon ollessa 2,4 NTU.

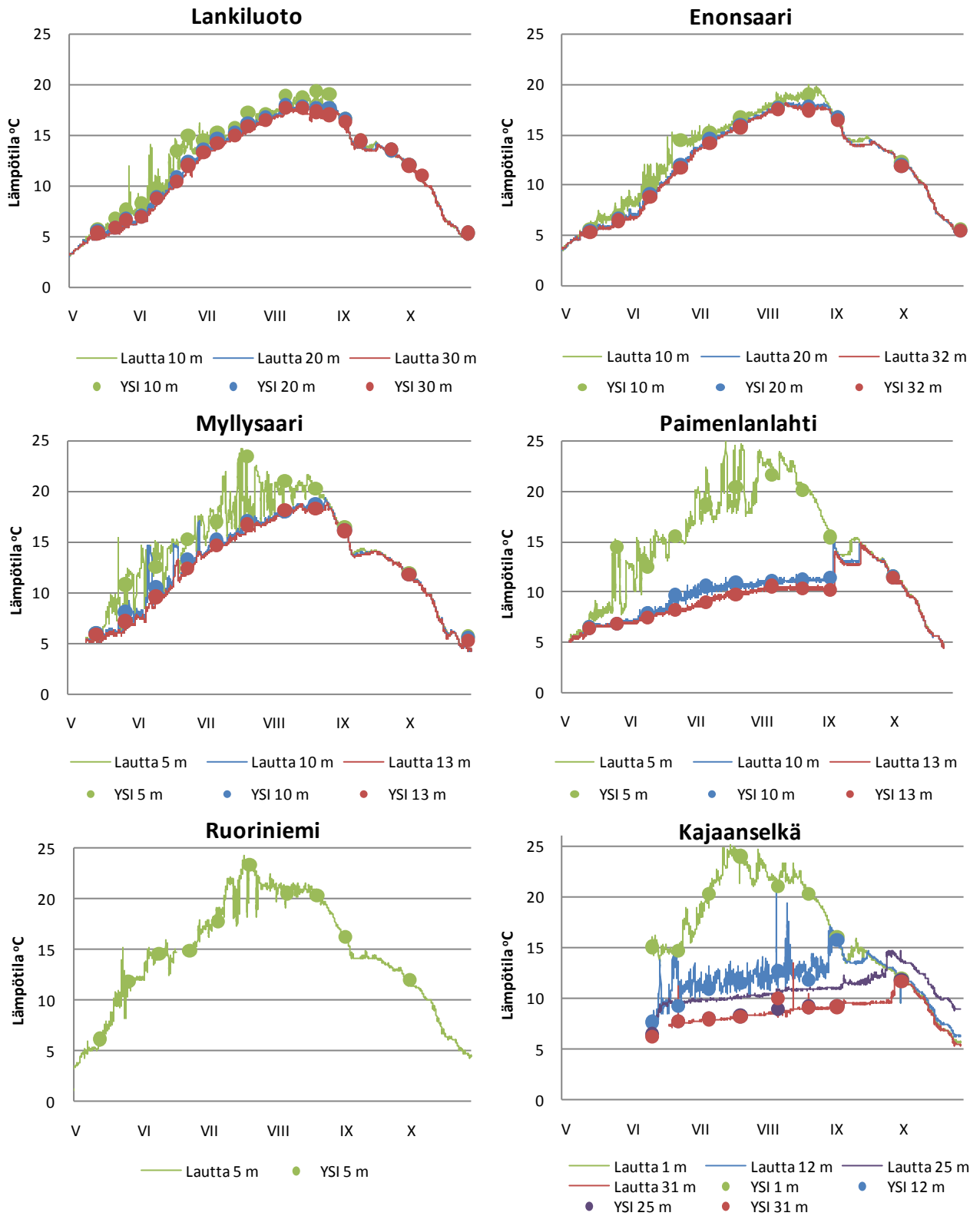


Kuva 14 a) Vuoden 2010 sameustulokset Kajaanselältä: lautan tulokset (harmaa viiva; mustalla 24 tunnin liukuva keskiarvo) ja laboratorionäytteet (ympyrä; kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvo \pm keskihajonta). **b)** Lineaarinen regressio laboratoriossa määritettyjen sameustulosten (y-akseli) ja mittauslautan tulosten (x-akseli) välillä.

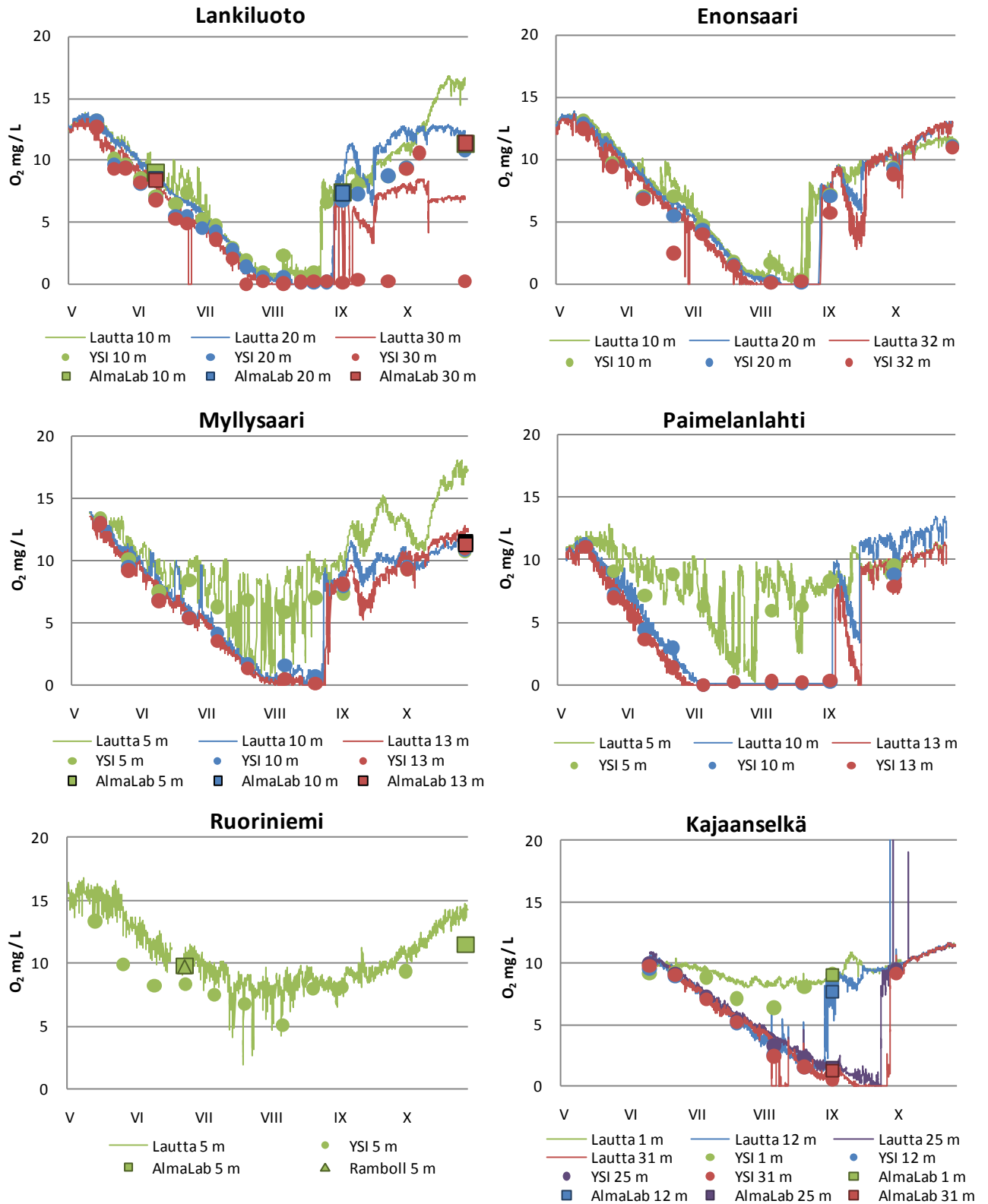
3.4. Happipitoisuus ja lämpötila

Touko-elokuun aikana mittausasemien antama happipitoisuus ja lämpötila vastasivat hyvin kenttämittauksia ja laboratoriotuloksia. Lämpötilan osalta tulokset vastasivat hyvin toisiaan myös syys-lokakuussa (kuva 15). Kajaanselän mittausaseman lämpötilat 25 metrissä poikkesivat kuitenkin koko mittauskauden kenttämittauksista noin kaksi astetta. Tämä oli mittarivirhe, mikä voidaan korjata anturin asetuksista seuraavaa kesää varten.

Happipitoisuuksissa hajontaa eri mittausmenetelmien välillä oli enemmän (Kuva 16). Yleisesti ottaen lautan tulokset vastasivat varsin hyvin kenttämittauksia kerrostuneisuuskauden loppuun asti, joskin kenttämittaukset olivat säännönmukaisesti hieman mittauslauttojen tuloksia alhaisempia (vrt. väliraportti II). Laboratoriossa titratut näytteet vastasivat kuitenkin hyvin lauttojen tuloksia. Eroja lautan ja kenttämittarin tulosten välille voivat kerrostuneisuuskaudella aiheuttaa erot mittausvyvydessä, etenkin mitattaessa lähellä pohjaa. Muutoin ero korostui korkeissa pitoisuuksissa, mihin voi olla kaksi syytä: 1) Korkeimmissa pitoisuuksissa happiantureiden mittausvaste ei välttämättä ole enää lineaarinen, mikä on varsin yleinen ilmiö. 2) Vedessä olevien happiantureiden mittausvaste muuttuu hitaasti kesän aikana. Tämä muutos voi olla erilainen eri syvyyksillä, jos järvi on hapen suhteen kerrostunut. Erot mittausvasteessa voivat näkyä yllättävästi syksyn täyskierron aikana, jolloin hapettomassa vedessä olleet anturit voivat antaa suhteessa korkeampia pitoisuuksia (M. Kiikikki, suullinen tiedonanto). Kerrostuneisuuden päätyttyä Enonselällä elo-syyskuun vaihteessa osa mittauslauttojen antureista antoikin selvästi korkeampia tuloksia. Osassa antureista (Lankiluoto 20 m, Paimelanlahti 10 m) kalvoon oli ilmeisesti tullut vaurio (M. Kiikikki, tiedonanto). Lokakuun lopussa otettiin vielä happinäytteet laboratoriossa määritettäväksi. Lokakuussa ylimmät anturit Lankiluodossa (10 m) ja Myllysaarella (5 m) antoivat selvästi liian korkeita pitoisuuksia (yli 15 mg/L, titrauksella määritettyjen pitoisuuksien ollessa noin 11 mg/L). Myös Ruoriniemessä anturin antama pitoisuus oli titraamalla saatua korkeampi (noin 14 mg/L). Mahdolliset kalvovauriot kuitenkin korjataan ja tarkastetaan ennen seuraavaa kesää (Luode Consulting Oy).



Kuva 15. Lämpötila Vesijärven mittausasemilla eri syvyyksissä. Kuvassa on verrattu mittauslautan lämpötila-anturien tuottamaa aineistoa (yhtenäinen viiva) YSI-kenttämittarilla saattuihin tuloksiin (ympyrät) samoilta syvyyksiltä (mittaus-syvyydet ilmaistu värein). Huomaa kuitenkin anturien erilaiset syvyydet eri mittauspaikoilla.



Kuva 16. Happipitoisuus Vesijärven mittausasemilla eri syvyyksissä. Kuvassa on verrattu lautan happianturien tuottamaa aineistoa (yhtenäinen viiva) YSI-kenttämittarilla saatuihin tuloksiin (ympyrät) samoista syvyyksistä (mittausyvyvydet ilmaistu väreillä). Lankiluodolta, Myllysaaresta, Ruoriniemestä, sekä Kajaanselältä happipitoisuutta on lisäksi määritetty laboratoriossa (AlmaLab, neliö; Ramboll, kolmio).

Happipitoisuuden mittaaminen on haasteellista paitsi sekoittuvasta, pinnanläheisestä kerroksesta (1-5 m), myös aivan pohjanläheisestä kerroksesta. Syvänealueiden mittaustuloksilla (Lankiluoto, Enonsaari, Kajaanselkä) kaikkein syvimmällä olevien anturien tuloksissa on äkillisiä pudotuksia noltaan (Kuva 16). Jos happianturi asennetaan mittaamaan liian lähelle pohjaa, anturi saattaa saada pohjakosketuksia jossain vaiheessa mittauskautta. Näin on käynyt esimerkiksi lauttojen liikkua kovalla tuulella. Kajaanselällä lautta on erityisen altis tuulille, joten sen sijaintia onkin mietittävä uudelleen ennen seuraavaa mittauskautta. On myös syytä harkita kuinka lähelle pohjaa Lankiluodon ja Enonsaaren syvimmät anturit kannattaa asentaa.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Touko-elokuussa 2010 klorofyllin fluoresenssin korjaaminen onnistui suhteellisen hyvin laboratorioissa määritettyihin klorofylli-vertailunäytteisiin perustuen, mutta syksyllä tämä yhteys kuitenkin katosi. Tähän oli ainakin osittain syynä runsastuvat syanobakteerit, joilla suurin osa klorofyllistä sijaitsee ei-fluoresoivassa fotosysteemi I:ssä. Koko mittausjaksolle saatiin kuitenkin yhdellä korjauskaavalla kohtuullisen hyvä tulos, kun klorofyllin korjaukseen otettiin mukaan selittäväksi tekijäksi Ruoriniemen lautalla mitattu fykosyaniinin fluoresenssi. Ruorinimessä mitattua fykosyaniinia voidaan vielä perustellusti käyttää Enonselän muilla lauttoilla, mutta Paimelanlahdella syanobakteerien sukkessio oli luultavasti erilainen, sillä tilastollisesti merkitsevää selitystasetta yhtälölle ei saavutettu. Kajaanselällä fykosyaniinin mukaanotto paransi selvästi mallin selitystasetta, mutta sielläkin syanobakteerit kannattaisi mitata erikseen jo altaan alhaisemmasta rehevyystasosta johtuen. Sen sijaan sameuden tai valaistuksen liittäminen selittäjiksi klorofyllipitoisuudelle ei tuottanut parempaa mallia kuin pelkkä klorofyllin ja fykosyaniinin fluoresenssi.

Valon lisääntyminen keskipäivällä vaikutti kuitenkin klorofyllin fluoresenssiin alentavasti. Yhteys ei ollut yhtä voimakas loppukesällä kuin alkukesällä ja syksyllä. Luultavasti yksinkertaisin menetelmä valaistuksen vaikutuksen poistamiseksi klorofyllin fluoresenssiin olisi käyttää yöaikana saatuja mittaus tuloksia. Tämä periaatteessa edellyttäisi vertailunäytteiden hakemista yöaikaan. Tässä raportissa esitetyt korjauskertoimet on laskettu päivätulosten perusteella, jolloin vertailunäytteet oli haettu.

Happipitoisuuden ja lämpötilan osalta mittausasemilta saatavat tulokset vastasivat touko-elokuun ajalta kokonaisuudessaan hyvin vertailunäytteitä. Syys-lokakuussa vastaavuus oli hapen osalta heikompi, kun osa antureista näytti liian korkeita pitoisuuksia. Tähän voi olla syynä mittausvasteen erilainen muutos kesän aikana eri vesikerroksissa mutta myös anturin kalvoon kesän aikana tulleet vauriot, jotka tulevat näkyviin kerrostuneisuuden purkautuessa. Ensi kesän osalta kannattaa myös pohtia, miten syvimpien anturien pohjakosketukset tai lauttojen siirtymiset voitaisiin välttää.

Automaattisen mittaustoiminnan kehittäminen luotettavaksi seurantatavaksi vaatii vielä tutkimus- ja kehitystyötä – puhumattakaan sen avulla saatujen tulosten osoittamien varsinaisten ilmiöiden analysoimisesta ja tulkinnasta erilaisten tiedon käyttäjien tarpeisiin. Suuren mittausaineiston kerääminen ei siis vähennä vaan selvästi lisää tutkimuksen tarvetta. Onkin siis syytä tarkoin miettiä mitä tällaisella mittaustoiminnalla milloinkin halutaan tietää ja selittää.

Fluoresenssi on haastava tapa seurata kasviplanktonin määrää, varsinkin jos kasviplanktonin biomassasta halutaan mahdollisimman luotettavaa tietoa. Fluoresenssin mittaus edellyttää rinnalleen panostusta vertailunäytteiden ottoon, minkä laajuus riippuu tiedon loppukäyttäjien tarpeista aineiston laadun suhteen. Usein tarkistettava kalibrointi vertailunäytteiden avulla on tämänkaltaisessa monitoroinnissa hyvin tärkeää. Rajoitteistaan huolimatta automaattinen mittaus on kuitenkin hyvä lisä perinteisen vesistöseurannan rinnalle. Automaattiseurannan ehkä suurin arvo on siinä, että sen avulla voidaan saada ennakkovaroitus haitallisten leväkukintojen kehittymisestä (ns. early warning -systeemi). Lisäksi sen avulla voidaan havainnoida paremmin Enonselälläkin tyypillistä levämäärien huomattavaa alueellista ja ajallista vaihtelua, joiden syitä ja seurauksia jatkuvatoiminen mittaus voi ihannetapauksessa auttaa selvittämään. Tässä raportissa kuvattujen haasteiden ratkaisemisessa vuonna 2010 tehty laadunvarmennuksen tutkimus on lupaava alku.

KIRJALLISUUS

- ACT 2005: Applications of *in situ* fluorometers in nearshore waters. ACT, Alliance for Coastal Technologies, Workshop proceedings Cape Elizabeth, Maine, February 2-4, 2005.
- Anttila, S., Kairesalo, T. & Pellikka, P. 2008: A feasible method to assess inaccuracy caused by patchiness in water quality monitoring. - *Environmental Monitoring and Assessment* 142:11–22
- Campbell, D., Hurry, V., Clarke A.K., Gustafsson, P. & Öquist, G. 1998: Chlorophyll fluorescence analysis of cyanobacterial photosynthesis and acclimation. - *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 62: 667-683.
- Gerber, S. & Häder, D.-P. 1995: Effects of enhanced solar irradiation on chlorophyll fluorescence and photosynthetic oxygen production of five species of phytoplankton. - *FEMS Microbiology Ecology* 16: 33-42.
- Gregor, J., Geris, R., Marsalek, B., Hetesa, J & Marvan, P. 2005: In situ quantification of phytoplankton in reservoirs using a submersible spectrofluorometer. - *Hydrobiologia* 548: 141-151.
- Horppila, J., Peltonen, H., Malinen, T., Luokkanen, E. & Kairesalo, T. 1998: Top-down or bottom-up effects by fish: issues of concern in biomanipulation of lakes. - *Restoration Ecology* 6: 20-28.
- Keto, J., Tallberg, P., Malin, I., Vääränen, P. & Vakkilainen, K. 2005: The horizon of hope for L. Vesijärvi, southern Finland: 30 years of water quality and phytoplankton studies. - *Verh. Int. Verein. Limnol.* 29: 448-452.
- Kruskopf, M. & Flynn, K.J. 2006: Chlorophyll content and fluorescence responses cannot be used to gauge reliably phytoplankton biomass, nutrient status or growth rate. - *New Phytologist* 169: 525-536.
- Lepistö, A., Huttula, T., Granlund, K., Kallio, K., Kiirikki, M., Kirkkala, T., Koponen, S., Koskiahho, J., Liukko, N., Malve, O., Pyhälähti, T., Rasmus, K. & Tattari, S. 2010: Uudet menetelmät ympäristöntutkimuksessa ja seurannassa - pilotittina Säskylän Pyhäjärvi. - *Suomen ympäristö* 9/2010, Ympäristönsuojelu, 46 s., Suomen ympäristökeskus.
- Lorenzen, C.J. 1966: A method for the continuous measurement of *in vivo* chlorophyll concentration. - *Deep-Sea Research* 13: 223-227.
- Richardson, T.L., Lawrenza, E., Pinckney, J.L., Guajardo, R.C, Walker, E.A., Paerl, H.W. & MacIntyre, H.L. 2010: Spectral fluorometric characterization of phytoplankton community composition using the Algae Online Analyser. - *Water Research* 44: 2461-2472.
- Schallenberg, C., Lewis, M.R., Kelley, D.E. & Cullen, J.J. 2008: Inferred influence of nutrient availability on the relationship between Sun-induced chlorophyll fluorescence and incident irradiance in the Bering Sea. - *J. Geophysical Research* 113: 13255-213266.
- Seppälä, J. & Balode, M. 1998: The use of spectral fluorescence methods to detect changes in the phytoplankton community. - *Hydrobiologia* 262: 207-217.
- Seppälä, J., Ylöstalo, P., Kaitala, S., Hällfors S., Raateoja M. & Maunula, P. 2007: Ship-of-opportunity based phyco-cyanin fluorescence monitoring of the filamentous cyanobacteria bloom dynamics in the Baltic Sea. - *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73: 489-500.
- SFS 5772, 1993: *Veden a-klorofyllipitoisuuden määrittäminen. Etanoliuutto. Spektrofotometrinen menetelmä.* Suomen standardisoimisliitto.
- SFS-EN 25813, 1993: *Veden laatu. Liunneen hapen määrittäminen. Jodometrinen menetelmä.* Suomen standardisoimisliitto
- SFS-EN 27027, 1994: *Veden laatu. Sameuden määrittäminen.* Suomen standardisoimisliitto.
- Vakkilainen, K., Nykänen, M., Kairesalo, T. & Anttila, S. 2010: Miten kasvava ympäristötiedon määrä ja tarve kohtaavat? - *Ympäristö ja Terveys* 41(5): 62-68.
- Wetzel, R. G. 2001: *Limnology. Lake and river ecosystems.* - Academic Press, NY, USA. 3rd edition 1006 s.

Liite 1. Laboratoriossa määritetty klorofylli-a pitoisuus (1-3 rinnakkaista) mittausasemilla kesällä 2010.

paikka	pvm	klo	syvyys m	klorofylli 1	klorofylli 2	klorofylli 3	syvyys m	klorofylli 1	klorofylli 2	klorofylli 3
				µg/l	µg/l	µg/l		µg/l	µg/l	µg/l
Lankiluoto	12.5.2010	10:20	1	6,2	9,9	4,1	2			
	25.5.2010	11:30	1	10,1	9,7	9,9	2	10,4	10,5	10,3
	8.6.2010	10:00	1	5,2	5,6	6,2	2	5,6	5,6	5,2
	8.6.2010	10:00	1	5,3	5,7	5,7	2	5,4	5,4	5,0
	17.6.2010	9:30	1	6,3	5,4	5,5				
	17.6.2010	9:30	1	6,0	5,1	5,4				
	17.6.2010	16:30	1	6,0	6,5	6,5				
	17.6.2010	16:30	1	7,8	6,8	7,6				
	18.6.2010	1:00	1	5,4	7,2	7,4				
	18.6.2010	1:00	1		6,8	6,8				
	18.6.2010	9:30	1	7,5	7,9	7,7				
	18.6.2010	9:30	1	7,9	7,6	7,8				
	22.6.2010	10:15	1	7,3	7,2	7,3				
	5.7.2010	13:00	1	7,5	7,9	7,0				
	19.7.2010	12:00	1	10,0	11,0	11,0				
	5.8.2010	13:15	1	15,8	16,2	16,5				
	19.8.2010	10:55	1	14,8	14,3	14,7				
	1.9.2010	13:05	1	10,0	9,4	9,9				
	30.9.2010	13:25	1	15,1	15,8	14,7				
27.10.2010	10:40	1	14,3	14,4	14,1					
Enonsaari	12.5.2010	10:10	1	9,0						
	25.5.2010	10:45	1	8,7						
	8.6.2010	11:00	1	7,4	6,6					
	22.6.2010	10:30	1	7,5						
	5.7.2010	12:40	1	5,2						
	19.7.2010	11:50	1	9,4						
	5.8.2010	13:00	1	14,8						
	19.8.2010	10:45	1	15,0						
	1.9.2010	12:50	1	12,0						
	30.9.2010	13:15	1	15,7						
27.10.2010	10:20	1	14,6							
Myllysaari	12.5.2010	11:00	1	7,3						
	25.5.2010	11:45	1	8,5						
	8.6.2010	9:40	1	8,1	8,2					
	22.6.2010	10:00	1	6,4						
	5.7.2010	13:15	1	7,0						
	19.7.2010	12:20	1	7,3						
	5.8.2010	13:40	1	15,4						
	19.8.2010	11:10	1	13,0						
	1.9.2010	13:40	1	12,0						
	30.9.2010	13:40	1	13,4						
27.10.2010	12:00	1	13,8							
Paimelanlahti	12.5.2010	9:45	1	12,8	12,8					
	25.5.2010	10:30	1	11,5						
	8.6.2010	11:45	1	8,6	8,0					
	21.6.2010	9:30	1	12,0						
	5.7.2010	10:45	1	7,8						
	19.7.2010	10:00	1	18,0						
	5.8.2010	10:00	1	17,9						
	19.8.2010	9:00	1	16,5						
	1.9.2010	10:00	1	20,4						
	30.9.2010	12:50	1	15,7						
Ruoriniemi	12.5.2010	11:15	1	9,3						
	25.5.2010	12:00	1	9,1						
	8.6.2010	9:30	1	6,3	5,5					
	22.6.2010	9:30	1	7,5						
	5.7.2010	13:25	1	7,1						
	19.7.2010	12:30	1	8,3						
	5.8.2010	13:50	1	14,8						
	19.8.2010	11:20	1	13,3						
	1.9.2010	13:55	1	10,6						
	30.9.2010	13:50	1	16,5						
27.10.2010	12:45	1	13,1							
Kajaanselkä	9.6.2010	15:00	1	2,0	2,3					
	9.6.2010	15:00	1	2,4	2,5					
	21.6.2010	11:00	1	4,2	4,0	3,9				
	5.7.2010	11:30	1	1,8	2,1	1,9				
	19.7.2010	10:50	1	4,1	4,1	3,7				
	5.8.2010	11:30	1	4,3	4,4	4,3				
	19.8.2010	9:50	1	3,6	3,4	3,7				
	1.9.2010	11:20	1	6,6	6,8	6,9				
	30.9.2010	12:00	1	7,3	8,6	8,2				

Liite 2. Laboratoriossa määritetty happipitoisuus (2-3 rinnakkaista näytettä) eri mittausasemilla kesällä 2010.

paikka	pvm	klo	syvyys m	Happi 1 mg/l	Happi 2 mg/l	Happi 3 mg/l
Lankiluoto	8.6.2010	10:00	10,0	9,0	9,0	
	8.6.2010	10:00	20,0	8,6	8,5	
	8.6.2010	10:00	30,0	8,4	8,4	
	1.9.2010	13:05	10,0	7,4	7,5	
	1.9.2010	13:05	20,0	7,4	-	
	27.10.2010	10:40	10,0	11,4	11,3	
	27.10.2010	10:40	20,0	11,3	11,3	
	27.10.2010	10:40	30,0	11,5	11,3	
Kajaanselkä	1.9.2010	11:20	1,0	9,1	-	
	1.9.2010	11:20	12,0	6,3	8,9	
	1.9.2010	11:20	25,0	1,5	1,4	
	1.9.2010	11:20	31,0	1,3	-	
Myllysaari	27.10.2010	12:00	5,0	11,6	11,5	
	27.10.2010	12:00	10,0	11,4	11,5	
	27.10.2010	12:00	12,0	11,4	11,3	
Ruoriniemi	22.6.2010	9:30	5,0	9,8	9,6	9,8
	27.10.2010	12:45	5,0	11,4	11,5	

Liite 3. Laboratoriossa määritetty sameus (3 rinnakkaista näytettä) Lankiluodon ja Kajaanselän mittausasemilla kesällä 2010.

Paikka	Pvm	klo	syvyys m	sameus 1 NTU	sameus 2 NTU	sameus 3 NTU
Lankiluoto	12.5.2010	10:20	1	1,6	3,3	3,7
	25.5.2010	11:30	1	1,6	1,4	1,9
	8.6.2010	10:00	1	1,5	1,6	1,8
	22.6.2010	10:15	1	2,4	2,5	2,8
	5.7.2010	13:00	1	1,6	1,8	1,5
	19.7.2010	12:00	1	3,1	1,9	1,9
	5.8.2010	13:15	1	2,6	2,8	2,5
	19.8.2010	10:55	1	2,8	2,8	3,2
	1.9.2010	13:05	1	2,7	2,9	3,3
	30.9.2010	13:25	1	2,3	2,5	2,3
	Kajaanselkä	9.6.2010	15:00	1	1,8	1,9
21.6.2010		11:00	1	1,8	2,1	2,1
5.7.2010		11:30	1	2,5	2,1	1,9
19.7.2010		10:50	1	1,3	1,3	1,3
5.8.2010		11:30	1	2,7	2,5	2,7
19.8.2010		9:50	1	1,7	1,8	2,0
1.9.2010		11:20	1	1,4	1,7	1,2
30.9.2010		12:00	1	1,7	1,2	1,1