

PERTTI ELORANTA

## HAPRO-PROJEKTIN PERIFYTONLEVIÄ KOSKEVAT TUTKIMUKSET VV. 1984–85

English summary: Periphyton algae in the acidification  
project lakes in 1984–85

PERTTI HUTTUNEN, ARTO HOVI, HEIKKI HÄMÄLÄINEN

## VIRTAAVIEN VESIEN POHJAEÄIMET JA HAPPAMOITUMINEN

English summary: The effects of acidification on macrozoobenthos  
in running waters

PIRKKO KORTELAINE

## ORGAANISEN AINEEN VAIKUTUS PINTAVESIEN HAPPAMUUTEEN - KIRJALLISUUSSELVITYS

English summary: The role of organic matter in the acidity  
of surface waters - a literature survey

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101 Helsinki,  
puh. (90) 566 01/julkaisutilaukset

ISBN 951-47-0850-4  
ISSN 0783-327X

HELSINKI 1987

Pertti Eloranta

HAPRO-PROJEKTIN PERIFYTONLEVIÄ KOSKEVAT TUTKIMUKSET VV. 1984-85



## S I S Ä L L Y S

	Sivu
1 JOHDANTO	5
2 MENETELMÄT	8
3 TULOKSET	9
3.1 Veden väri, pH ja kokonaisfosfori	9
3.2 Leväanalyysien tulokset	12
3.21 Rihmalevät	12
3.22 Piilevät	16
3.221 Taksoniluku	16
3.222 Veden pH-indikaattorit	20
3.223 Indikaattoriryhmien suhteelliset osuudet	21
3.224 Indeksit	28
3.225 Järvien piileväyhteisöt	30
3.3 Vesipiirien vertailu	31
4 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	32
5 SUMMARY	34
KIRJALLISUUS	36



## 1 JOHDANTO

Litoraalin levästä koostuu lähinnä piilevistä, koristelevistä, rihmamaisista levistä, jotka kuuluvat useisiin leväryhmiin (viherleviin, keltaleviin, sinileviin, punaleviin) sekä monista planktonista peräisin olevista levistä. Aikaisempien tutkimusten mukaan piilevien runsauden huippu niin planktonissa kuin litoraalisissakin on keväällä ja syksyllä, kun taas rihmalevien huippu on keskikesällä. Toisaalta eräät piilevät kasvavat runsaimmin vanhentuneiden levärihmojen pinnalla (esim. monet Achnanthes-suvun lajit). Tällaisten lajien indikaatioarvo esim. veden happamuuteen nähden on pieni, mutta runsaslukuisena yhteisössä esiintyessään, nämä pienikokoiset lajit saattavat "vääristää" lajien suhteellisten osuuksien antamaa kuvaa yhteisön rakenteesta.

HAPRO-tutkimusohjelman puitteissa oli kesällä 1984 kerätty muiden näytteenottojen yhteydessä myös päällyslevästä näytteet 1. perifytonlevänäytteet 50 järven rantavyöhykkeestä, jota aineistoa täydennettiin kesällä 1985 vielä 66 näytteellä (taulukko 1).

Tässä selvityksessä keskityttiin tarkastelemaan kahta leväryhmää. Toisaalta analysoitiin näytteistä tavatut rihmalevät ja tarkasteltiin onko niissä sukuja, joiden esiintyminen selvästi olisi kytkeytynyt veden happamuuteen. Toisaalta tutkittiin näytteissä esiintyneet piilevät, sillä niiden ekologiset ympäristövaatimukset ja suhde mm. veden happamuuteen tunnetaan hyvin. Muut leväryhmät jätettiin vähemmälle huomiolle niiden kasvupaikkaan kuulumattomuuden vuoksi (planktonlevät) tai siksi, ettei niiden ekologia ole veden happamuuteen nähden riittävästi tunnettu.

Rihmalevien määrä useissa näytteissä oli hyvin pieni, joten niiden edustavuus ei ole kaikkien järvien kohdalla kovin hyvä. Toisaalta useimpien rihmojen steriilin kasvuvaiheen vuoksi määrittäminen oli mahdollinen vain sukutasolla. Tarkastelun tavoitteeksi asetettiin se, onko joku rihmaleväsuku erityisen tunnusomainen juuri hyvin happamille vesille. Mm. sukuja Batrachospermum ja Mougeotia on pidetty tällaisina tunnusmerkkeinä happamuudelle ja happamoitumiselle.

Tarkastelussa käsitellään tutkitujen järvien ja lampien leväyhteisöjen antamaa kuvaa ja jakautumista vesipiireittäin, happamuusluokittain, veden värin mukaisin luokin. Perustana on pidetty sekä mitattuja veden pH-lukuja sekä piileväyhteisön perusteella laskettua 'biologista pH-arvoa' ja samalla on pyritty etsimään happamimmille vesille yhteisiä luonteenomaisia piirteitä ja ilmaisijalajeja.

Taulukko 1. Tutkitut järvet, näytteenottopäivämäärät sekä veden mitattu ja piileväyhteisön perusteella laskettu 'biologinen pH-arvo'. Järvet järjestetty vesipiireittäin näytteenotonumeron mukaiseen järjestykseen. Ensimmäinen luku ilmaisee järjestyksen numeron lasketun pH-arvon mukaisessa järjestyksessä (vrt. myöhemmät taulukot ja diagrammit).

No.	#	Järvi	Vesi- piiri	Pvm	Mitattu pH	Laskettu pH
86	1	Vähäjärvi	Hev	4.7.85	7.2	6.03
66	2	Isojärvi	Hev	6.8.85	6.2	5.77
46	3	Kattilajärvi	Hev	13.8.85	6.8	5.57
40	4	Vitsjön	Hev	23.7.84	6.9	5.55
17	5	Vitsjön (2)	Hev	21.8.85	5.8	4.96
73	6	Kvarnträsket	Hev	22.8.85	6.3	5.85
9	7	Iso Tiilijärvi	Hev	16.7.85	7.2	4.83
97	8	Työtjärvi	Hev	17.6.85	7.2	6.24
8	11	Myllyjärvi	Hev	18.6.85	7.4	4.81
111	12	Venjärvi	Hev	20.8.85	7.1	6.74
14	13	Mustalampi	Hev	11.7.85	5.6	4.92



15	14	Iso Lehmälampi	Hev	4.8.85	4.9	4.93
108	142	Yli-Mylly	Hev	28.8.85	7.3	6.56
115	144	Vähä-Melkutin	Hev	13.8.84	7.4	6.69
25	145	Saarijärvi	Hev	27.8.84	5.9	5.93
5	146	Salmijärvi	Hev	21.8.84	5.8	4.56
59	147	Tammelan Kaitajärvi	Hev	20.8.84	5.2	5.37
114	148	Mälkiä	Hev	28.8.84	7.1	6.72
104	149	Vääriä	Hev	5.9.85	7.5	6.42
109	150	Särkijärvi	Hev	28.8.84	7.3	6.63
94	151	Tourijärvi	Hev	4.9.85	6.6	6.16
112	152	Taipaleenjærvi	Hev	27.8.85	7.2	6.80
113	153	Alimmainen	Hev	29.8.85	7.1	6.82
28	15	Krailan Pitkäjærvi	Tuv	23.7.84	5.8	5.24
32	16	Malarijærvi	Tuv	10.7.85	6.2	5.36
50	17	Tervajærvi	Tuv	9.7.85	7.1	5.61
60	18	Ylimmäinen Tyrsä	Tuv	1.8.85	6.6	5.70
85	19	Keskimmäinen Tyrsä	Tuv	31.7.85	6.4	6.01
26	20	Riiduksenjærvi	Tuv	18.7.84	5.4	5.19
24	21	Tervakka	Tuv	29.7.85	6.1	5.14
69	22	Ylimmäinen	Tuv	9.7.84	6.5	5.86
72	23	Saarilampi	Tuv	4.7.84	6.1	5.22
78	24	Tynnärlammit	Tuv	11.7.84	6.5	5.98
79	25	Metsä-Valkjærvi	Tuv	16.7.84	7.1	5.99
87	26	Ylimmäinen	Tuv	1.8.84	6.5	6.14
63	27	Saarijærvi	Tuv	24.7.84	6.2	5.81
43	28	Sini(äi)nen	Tuv	22.7.85	5.4	5.53
98	29	Vuonajærvi	Tuv	25.7.85	7.1	6.25
22	30	Pitkälampi	Tuv	3.9.84	6.0	5.04
96	31	Likojærvi	Tuv	30.7.85	7.0	6.20
81	32	Hiunjærvi	Tuv	24.7.85	..	5.97
84	33	Kaarnijærvi	Tuv	23.7.85	..	6.00
27	34	Siikajærvi	Tav	15.8.84	5.6	5.20
35	35	Iso-Hanhijærvi	Tav	18.7.84	5.6	5.48
41	36	Iso-Haikarajærvi	Tav	19.7.84	5.6	5.50
12	361	Iso-Petäjærvi	Tav	24.7.84	5.9	4.86
70	37	Hankajærvi	Tav	25.7.84	6.5	5.83
90	371	Siitinjærvi	Tav	11.7.85	6.1	6.07
68	38	Ukonjærvi	Tav	14.8.84	5.8	5.89
105	39	Iso-Kivijærvi	Tav	2.7.85	7.1	6.46
38	40	Särkijærvi	Tav	4.7.85	6.3	5.48
91	41	Takajærvi	Tav	8.8.85	6.4	6.08
83	42	Väihijærvi	Tav	31.7.84	6.8	5.91
57	43	Suinun Väihijærvi	Tav	31.7.84	6.3	5.74
75	431	Vähä-Lylyjærvi	Tav	20.8.85	6.7	5.91
2	44	Valkiajærvi	Tav	10.7.85	6.4	4.23
95	45	Saari-Soljonen	Tav	9.7.85	5.0	6.16
4	451	Kirkas-Soljonen	Tav	9.7.85	6.3	4.38
31	46	Honkajærvi	Tav	16.7.85	5.7	5.36
23	461	Tenhusjærvi	Tav	17.7.85	5.9	5.05
52	47	Kivijærvi	Tav	7.8.85	5.8	5.65
53	48	Pääjærvi	Tav	8.7.85	6.1	5.66
62	49	Ahvenjærvi	Tav	3.7.85	6.0	5.71
65	491	Ahvenusjærvi	Tav	15.7.85	6.2	5.75
89	50	Kielekänjærvi	Tav	18.7.85	6.7	6.06
82	51	Kangasjærvi	Tav	15.8.85	6.5	5.98
88	52	Kalliojærvi	Tav	15.8.85	6.2	6.06
71	53	Valkeajærvi	Tav	6.8.85	6.3	5.83
20	54	Hirvilampi	Kyv	14.8.84	5.4	4.98

10	55	Mäkilampi	Kyv	24.7.84	5.1	4.84
29	55B	Mäkilampi	Kyv	9.9.85	5.3	5.25
33	56	Vuorilampi	Kyv	31.7.84	5.3	5.38
11	58	Pieni-Löytönen	Kyv	11.7.84	5.7	4.87
16	60	Kalattomanlampi	Kyv	12.9.85	..	4.95
99	63	Hautalampi	Kyv	6.9.84	6.1	6.34
64	65	Niemisten Pitkä	Kyv	24.7.84	5.5	5.75
77	67	Valkjärvi	Kyv	11.9.85	5.9	5.92
61	71	Relusjärvi	Kyv	9.7.84	6.7	5.78
51	72	Korkuslampi	Kyv	18.7.84	6.5	5.70
49	74	Luomajärvi	Kyv	16.7.84	6.6	5.69
76	76	Haukkalampi	Kyv	18.7.84	5.7	6.03
34	77	Saukolampi	Kyv	12.9.84	6.0	5.47
13	781	Iso-Vuorttunen	Miv	3.7.84	6.0	4.90
42	79	Särkilammit	Kyv	13.8.84	6.5	5.54
54	791	Lavulampi	Miv	10.9.84	6.5	5.72
67	81	Ylä-Kuolimo	Miv	4.7.84	6.0	5.86
36	82	Kukkarojärvi	Miv	10.7.84	6.0	5.51
44	83	Saarijärvi	Miv	23.7.85	6.3	5.54
37	84	Kortejärvi	Miv	30.7.84	6.1	5.52
110	85	Pieni Valkeinen	Miv	15.8.84	7.1	6.78
80	86	Iso-Tuoppu	Miv	17.7.84	6.9	6.05
45	87	Sonnanen	Miv	28.6.84	7.1	5.60
55	88	Pieni Kalliojärvi	Kuv	25.7.85	5.0	5.67
3	89	Suo-Valkeinen	Kuv	22.7.85	5.2	4.27
19	90	Kakkisenlampi	PKv	23.7.85	4.8	4.98
21	91	Melalampi	PKv	24.7.85	5.9	4.99
6	92	Kangasjärvi	Vav	1.7.85	5.5	4.63
58	93	Kankaantakunen	Ksv	16.7.84	6.2	5.79
1	94	Kiiskilampi	Ksv	10.7.84	5.0	3.12
30	95	Valkeinen	Ksv	11.7.84	6.0	5.28
74	96	Valkeinen	Ksv	12.8.85	7.2	5.89
102	97	Syväjärvi	Ksv	26.7.85	6.9	6.36
92	98	Pohjois-Syväjärvi	Ksv	9.7.84	6.6	6.06
47	99	Iso-Soukka	Ksv	4.7.84	6.3	5.67
101	100	Kylämäjärvi	Ksv	14.8.85	6.6	6.27
18	101	Petojärvi	Ksv	26.6.85	6.5	4.96
56	102	Kangasjärvi	Ksv	5.7.84	6.9	5.77
100	104	Iso Vehmainen	Ksv	24.6.85	6.8	6.27
103	105	Pietinen	Ksv	25.6.85	6.6	6.39
48	107	Valkeinen	Kov	19.8.85	6.9	5.60
39	114	Ruuhijärvi	Lav	14.8.85	..	5.49
7	115	Silpalampi	Lav	15.8.85	..	4.77
107		Iso Kallioinen	Ouv	12.8.85	..	6.48
116		Konttainen	Ouv	13.8.85	..	7.29

## 2 MENETELMÄT

Näytteiden kerääjille annettiin ohjeeksi kerätä näytteet vedessä olevien kivien, hakopuiden ja kasvien pinnalta harjaamalla. Näytteenottopaikoista ei ole käytettävissä tarkempia kuvauksia, mutta kokemuksen mukaan pienten metsäjärvien rannoilla saattaa olla vaikeata löytää sopivia näytteiden keruupaikkoja. Useissa näytteissä olikin merkkejä rahkasammalten seasta otetuista näytteistä ja toisaalta esim. savisista näytteenottopaikoista. Tämä kasvupaikkojen vaihtelevuus aiheuttaa luonnollisesti jossain määrin ylimääräistä

hajontaa, kun halutaan yksittäisen näytteen perusteella saada kuva koko järven perifytonyhteisöstä.

Näytteiden tarkastelu tehtiin kahdessa vaiheessa. Sekoitetusta näytteestä otettiin ensiksi rihmaleväötoksia, jotka tutkittiin ja määritettiin normaalilla mikroskoopilla peitinlasin alla vaihevastakohtaoptiikkaa käyttäen. Toisessa vaiheessa kustakin näytteestä pipetoitiin ravistelun ja sedimentoinnin jälkeen noin 10 ml väljiin koeputkiin, joihin lisättiin 5 ml typpihapon ja rikkihapon seosta (2:1). Näytteitä keitettiin kiehuvässä vesihauteessa 3-4 tuntia orgaanisen aineksen hajottamiseksi, jonka jälkeen näytteet pestiin tislattulla vedellä 4 kertaa aina välillä sentrifugoiden. Saadusta piileväsuspensiosta pipetoitiin levätiheyden mukaan 0.1-1 ml:n osanäyte planktonkammioon ja näytteestä laskettiin ensin satunnaisesti 150-200 kuorta valtalajien suhteiden arvioimiseksi ja sen jälkeen tarkasteltiin kammiota niin kauan kun uusia lajeja löytyi. Tavallisesti selviä valtalajeja oli vain 2-5, joiden yhteenlaskettu osuus kokonaismäärästä oli yli 90 %. Taksonomisia varmistuksia varten näytteistä tehtiin myös kestopreparaatit.

Veden laskennallinen pH-arvo määritettiin Renbergin ja Hellbergin (1982) yhtälön mukaan käyttäen Hustedtin luokitusta alkalibiontteihin (alkb), alkalifiileihin (alkf), indifferentteihin (ind), asidofiileihin (acf) ja asidobiontteihin (acb) lajeihin.

$$\text{Laskettu pH} = 6,40 - 0,85 * \log \left( \frac{(\text{ind.}\% + 5 * \text{acf}\% + 40 * \text{acb}\%)}{(\text{ind.}\% + 3,5 * \text{alkf}\% + 108 * \text{alkb}\%)} \right).$$

Piilevüyhteisön lajiston ja määrasuhteiden perusteella laskettiin Nygaardin (1956) happamuutta kuvaavat indeksit (indeksi-alfa, indeksi-omega ja indeksi-epsilon; vrt. myös Meriläinen 1967):

$$\text{Ind.-alfa} = (5 * \text{acb}\% + \text{acf}\%) / (5 * \text{alkb}\% + \text{alkf}\%)$$

$$\text{Ind.-omega} = (5 * \text{acb}\% + \text{acf}\%) / (\text{acb-taks.} + \text{acf-taks.luku})$$

$$\text{Ind.-epsilon} = (5 * \text{alkb}\% + \text{alkf}\%) / (\text{alkb-taks.} + \text{alkf-taks.luku}).$$

Yhtäläisyysanalyysissä käytettiin Renkosen (1938) menetelmää, jossa summataan vertailtavien parien pienemmät suhteelliset runsaudet.

### 3 T U L O K S E T

#### 3.1 Veden väri, pH ja kokonaisfosfori

Järvet jaettiin tarkastelua varten neljään väriluokkaan: 1) 5-10 mg Pt/l, 2) 15-25 mg Pt/l, 3) 30-60 mg Pt/l ja 4) yli 60 mg Pt/l.

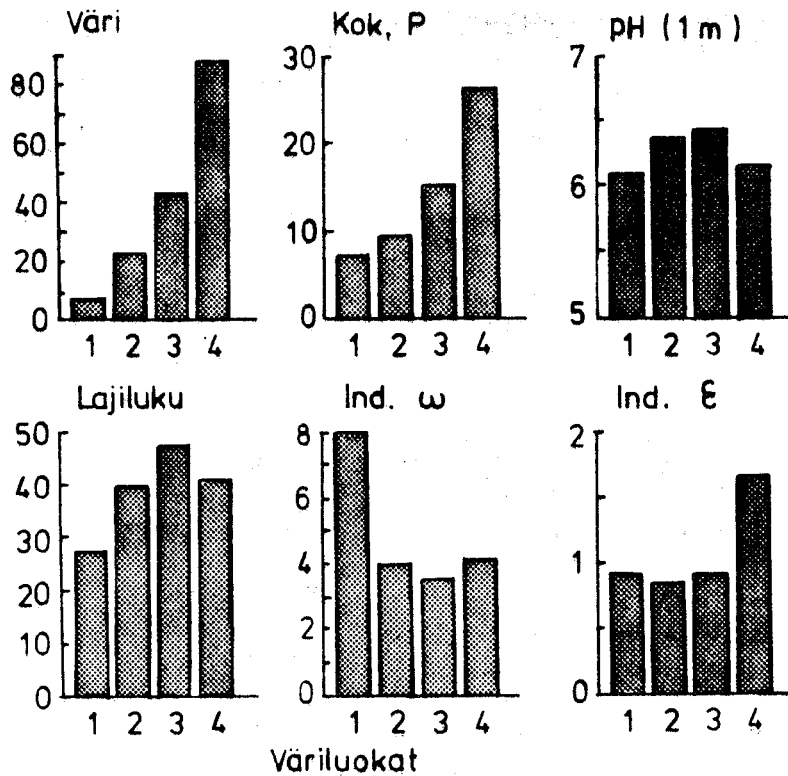
Kirkkaiden vesien karuus näkyi veden värin ja

kokonaisfosforipitoisuuden välisenä hyvin merkitsevänä positiivisena korrelaationa (taulukko 2, kuva 1). Myös veden mitatun pH-luvun ja veden fosforipitoisuuden välillä vallitsi positiivinen korrelaatio. Tosin suurimmassa osassa kaikkien pH-luokkien järvistä kokonaisfosforipitoisuus oli alhainen (alle 20 µg/l) ja reheviksi tässä suhteessa luokiteltavia järviä oli vain noin 10. Aineiston järvien veden happamuuden ja värin välillä ei ollut merkitsevää riippuvuutta eli kirkkaita järviä oli sekä happamissa että neutraaleissa tai emäksisissä järvissä (kuva 2).

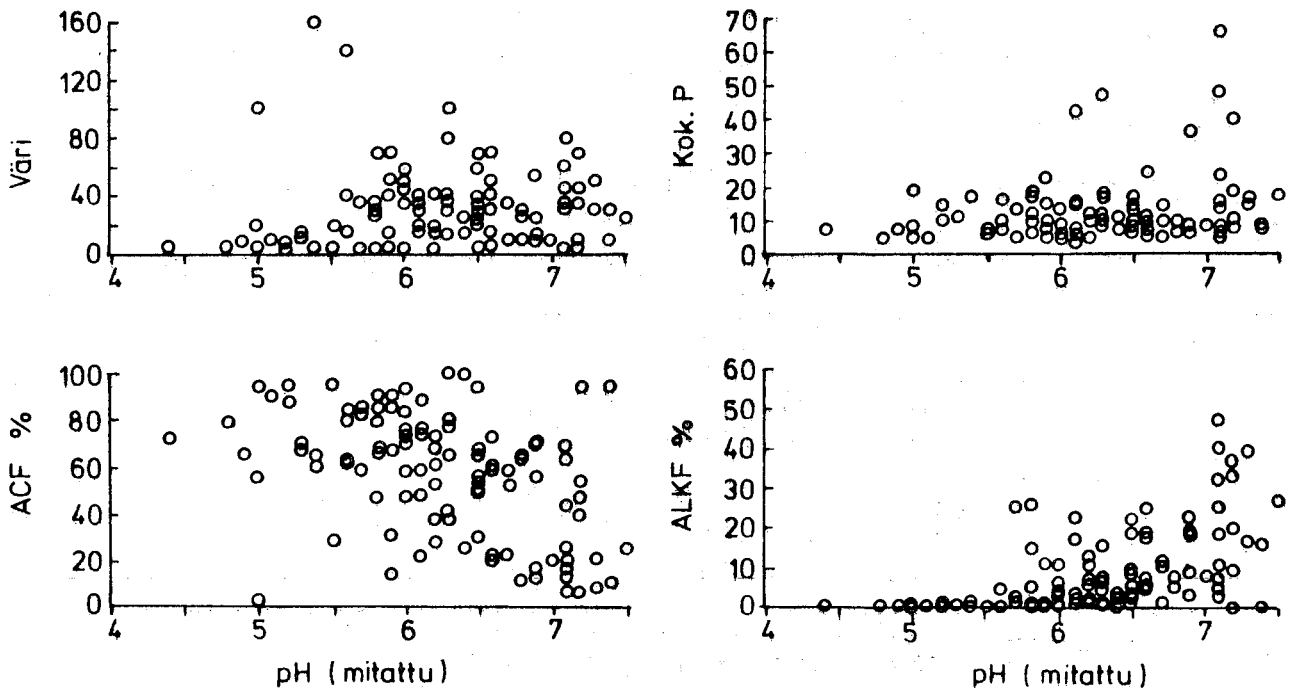
Taulukko 2. Veden värin, fosforipitoisuuden ja pH:n sekä eräiden piilevyhteisöjä kuvaavien suureiden väliset korrelaatiot (NS = ei merkitsevä, \*  $r = /> .187$ ; \*\*  $r = /> .244$ ; \*\*\*  $r = /> .308$ ;  $n = 109$ ).

	Kok.P	pH (1 m)	pH (lask.)	Taks. luku	alkb-%	alkf-%	ind-%	acf-%	acb-%
Väri	.554	NS	.211	.198	NS	.179	NS	NS	NS
Kok.P	---	.207	.267	.192	.215	.335	NS	-.171	NS
pH (1 m)		---	.580	.581	.352	.549	.355	-.458	-.416
pH (lask.)			---	.681	.467	.718	.728	-.845	-.411
Taks.luku				---	.261	.705	.420	-.594	-.300

Kun tutkittuja järviä tarkasteltiin pH-luokittain (alle 5.2, 5.2-5.99, 6.0-6.99 ja yli 7; taulukko 3) edellämainitut seikat näkyivät varsin selvinä. Veden väri oli selvästi alhaisin happamimmassa luokassa (k-arvo 18.9 mg Pt/l), kun taas muissa pH-luokissa ei ollut selviä eroja. Samoin fosforipitoisuuden keskiarvo oli selvästi alhaisin happamimmassa luokassa (8.8 µg P/l) ja korkein emäksisissä vesissä (17.4 µg P/l), mutta kahdessa runsaslukuisimmassa luokassa välillä pH 5.2-6.99 ei ollut juuri eroja.



Kuva 1. Eräiden veden laatua ja piileväyhteisöjä kuvaavien muuttujien keskiarvot veden värin mukaan tehdyssä luokituksessa (1 = veden väri 5-10 mg Pt/l, 2 = 15-25 mg Pt/l, 3 = 30-60 mg Pt/l, 4 = yli 60 mg Pt/l).



Kuva 2. Veden värin, fosforipitoisuuden sekä kahden piilevien indikaattoriryhmän suhteellisen osuuden suhde veden mitattuun pH-lukuun tutkituissa järvissä (acf = asidofiilit, alkf = alkalifiilit lajit).

Taulukko 5. Eräiden piileväyhteisöjä koskevien kuvaajien keskiarvoja mitatulta pH-luvultaan erilaisissa järviissä.

pH-luokka	pH mitattu	pH laskettu	kokon. taks.luku	Veden väri mg Pt/l	Kok. P µg/l
> 7	7.19	6.27	53.6	31.0	17.4
6.0 - 6.99	6.40	5.70	41.6	31.6	11.6
5.2 - 5.99	5.68	5.29	26.8	36.9	11.6
< 5.2	4.96	4.98	16.1	18.9	8.8

Indikaattoriryhmien taksoniluvut					
	alkb	alkf	indiff	acf	acb
> 7	1.64	17.3	21.1	13.9	0.41
6.0 - 6.99	0.07	7.2	16.3	16.1	1.5
5.2 - 5.99	0.04	3.0	8.7	13.5	2.2
< 5.2	0.10	0.4	3.6	9.7	2.2

Indikaattoriryhmien suhteelliset osuudet solumääristä					
	alkb	alkf	indiff	acf	acb
> 7	0.94	19.1	48.4	31.4	0.11
6.0 - 6.99	0.02	7.7	35.8	55.5	1.1
5.2 - 5.99	0.00	3.8	23.3	67.3	5.6
< 5.2	0.08	0.2	21.5	72.9	5.3

Eliöyhteisöjen tarkastelussa tulee ottaa huomioon useiden tekijöiden yhteisvaikutukset ja esimerkiksi kyseisessä selvityksessä on huomattava, että happamissa järviissä lajiston niukkuus ja yksipuolisuus ei johdu veden pH-luvusta sellaisenaan, vaan erityisesti alhaisesta elektrolyyttipitoisuudesta yleensä (joita arvoja ei ollut käytettävissä) sekä alhaisesta ravinteiden pitoisuudesta. Karuissa järviissä on lajeja niukasti veden pH-luvusta riippumatta. Toisaalta useiden ns. indikaattorilajienkin esiintyminen kytkeytyy enemmän veden ravinnepitoisuuteen ja elektrolyyttimäärään kuin veden pH-lukuun.

### 3.2 Leväanalyysien tulokset

#### 3.21 Rihmalevät

Useissa näytteissä ei ollut selviä rihmaleväkasvustoja lainkaan, vaan

näyte sisälsi lähinnä detritusta ja/tai mineraalihiukkasia. Monissa tällaisissakin näytteissä oli kuitenkin yksittäisiä rihmoja tai rihmojen pätkiä, jotka olivat tunnistettavissa. Koska näytteenotto ei ollut kvantitatiivinen ja rihmaleväkasvustojen esiintyminen riippuu hyvin paljon kasvualustasta ja vuodenaikasta, on tuloksia tässä tarkasteltu pelkästään kvalitatiivisesti.

Tavallisimmat rihmaleväsuvut näytteissä olivat Dedogonium (frekvenssi-% 66), Spirogyra (fr.-% 64), Bulbochaete (fr.-% 56), Zygnema (fr.-% 34) ja Microspora (fr.-% 21) (taulukko 4).

Taulukko 4. Tutkituissa näytteissä todetut rihmaleväsuvut (punaleviä: 1= Batrachospermum; viherleviä: 2= Binuclearia, 3= Bulbochaete, 4= Microspora, 5= Mougeotia, 6= Dedogonium, 7= Radiofilum, 8= Spirogyra, 9= Ulothrix, 10= Zygnema; sinileviä: 11= Calothrix, 12= Hapalosiphon, 13= Scytonema, 14= Stigonema, 15= Tolypothrix). Järvet järjestetty kasvavan pH-luvun (laskettu arvo) mukaiseen järjestykseen.

Laskettu pH alle 5,2:

No.	#	Järvi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	94	Kiiskilampi			+			+									
2	44	Valkiajärvi		+	+	+		+		+							
3	89	Suo-Valkeinen						+		+							
4	451	Kirkas-Soljonen		+	+			+	+	+							+
5	146	Salmijärvi			+	+	+	+				+	+				
6	92	Kangasjärvi		+		+			+	+		+		+			+
7	115	Silpalampi		+		+	+			+		+					+
8	11	Myllyjärvi 1			+			+		+							+
9	7	Iso Tiilijärvi		+					+	+							
10	55	Mäkilampi	+			+		+	+	+					+		
11	58	Pieni-Löytönen				+	+				+						
12	361	Iso-Petäjäjärvi	+	+			+										
13	781	Iso-Vuorttunen			+	+			+	+		+					+
14	13	Mustalampi	+		+		+		+					+			
15	14	Iso Lehmälampi	+														
16	60	Kalattomanlampi		+	+					+				+			
17	5	Vitsjön 2			+				+	+				+			
18	101	Petojärvi		+	+			+		+							
19	90	Kakkisenlampi								+							
20	54	Hirvilampi						+		+		+					
21	91	Melalampi	+														
22	30	Pitkälampi				+		+						+			
23	461	Tenhusjärvi		+	+	+	+	+		+				+			+
24	21	Tervakka								+	+						
25	23	Saarilampi			+	+		+									
26	20	Riiduksenjärvi					+					+					
27	34	Siikajärvi	+	+			+										
havaintoja			6	10	12	10	8	12	3	16	3	6	0	6	1	6	0
fr.-%			22	37	44	37	30	44	11	59	11	22	0	22	4	22	0

## Laskettu pH 5.2 - 6.0

No.	#	Järvi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
28	15	Krailan Pitkäjärvi	+	+	+	+				+							
29	55	Mäkilampi	+	+	+					+				+			
30	95	Valkeinen		+	+	+		+		+					+		
31	46	Honkajärvi								+		+					+
32	16	Malarijärvi (näytettä ei säilötty)															
33	56	Vuorilampi				+		+		+				+			+
34	77	Saukolampi			+			+		+				+		+	
35	35	Iso-Hanhijärvi	+						+	+				+		+	
36	82	Kukkarojärvi	+		+			+		+				+			
37	84	Kortejärvi			+	+		+		+		+					
38	40	Särki järvi						+		+		+					
39	114	Ruuhijärvi			+			+		+		+					
40	4	Vitsjön			+			+								+	
41	36	Iso-Haikarajärvi	+	+				+		+							
42	79	Särkilammit			+			+		+							
43	28	Sininen		+						+							
44	83	Saarijärvi			+			+		+		+				+	
45	87	Sonnenen			+			+		+		+					
46	3	Kattilajärvi	+		+	+		+		+		+		+			
47	99	Iso-Soukka			+	+		+		+							
48	107	Valkeinen			+					+						+	
49	74	Luomajärvi			+			+		+		+					
50	17	Tervajärvi	+		+			+						+		+	
51	72	Korkuslampi								+		+					
52	47	Kivijärvi		+	+			+		+		+				+	
53	48	Pääjärvi		+	+			+		+				+		+	
54	791	Lavulampi			+			+		+				+		+	
55	88	Pieni-Kalliojärvi	+	+	+	+		+	+	+				+		+	+
56	102	Kangasjärvi			+			+		+		+					
57	43	Suinun Väihijärvi			+	+		+	+	+				+		+	
58	93	Kankaantakunen			+	+	+	+						+			
59	147	Tammelan Kairajärvi						+				+					
60	18	Ylimmäinen Tyrsä	ei rihmoja														
61	71	Relusjärvi	ei rihmoja														
62	49	Ahvenjärvi	+		+					+			+			+	
63	27	Saarijärvi	ei rihmoja														
64	65	Niemisten Pitkä	+			+		+	+	+		+				+	
65	491	Ahvenusjärvi						+		+				+			
66	2	Iso Koukjärvi	+	+	+			+		+				+		+	
67	81	Ylä-Kuolimo			+	+		+		+		+		+		+	
68	38	Ukonjärvi					+	+		+				+		+	
69	22	Ylimmäinen	+		+		+	+						+	+	+	
70	37	Hankajärvi		+	+			+		+		+					
71	53	Valkeajärvi		+	+			+		+		+		+	+	+	
72	145	Saarijärvi			+		+	+		+							
73	6	Kvarnträsket			+			+		+		+					
74	96	Valkeinen			+			+		+		+					
75	431	Vähä-Lylyjärvi			+			+		+		+					
76	76	Haukkalampi				+	+	+	+			+					+
77	67	Valkjärvi	+					+		+		+		+		+	
78	24	Tynnärlammit															
79	25	Metsä-Valkjärvi			+			+								+	+
80	86	Iso-Tuoppu			+			+		+	+	+					
81	32	Hiunjärvi						+		+							
82	51	Kangasjärvi			+			+		+		+					
83	42	Väihijärvi			+			+		+		+		+			
havaintoja			13	11	37	12	5	43	5	42	1	23	1	17	4	18	5
frekv.-%			23	20	66	21	9	77	9	75	2	41	2	30	7	32	9



## Laskettu pH yli 6:

No.	#	Järvi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
84	33	Kaarnijärvi						+				+			+		
85	19	Keskimmäinen Tyrsä			+			+		+		+					
86	1	Et. Koukjärvi						+									
87	26	Ylimmäinen												+			
88	52	Kalliojärvi	+					+		+				+			+
89	50	Kielekänjärvi	+											+		+	
90	371	Siitinjärvi			+		+		+	+				+			
91	41	Takajärvi	+					+		+		+				+	
92	98	Pohjois-Syväjärvi			+			+	+	+							
94	151	Tourijärvi						+		+							
95	45	Saari-Soljonen	+														
96	31	Likojärvi			+			+						+		+	
97	8	Työtjärvi						+		+							
98	29	Vuonajärvi			+					+		+					+
99	63	Hautalampi			+			+									
100	104	Iso Vehmainen		+	+			+		+							+
101	100	Kylämäjärvi			+			+		+		+					
102	97	Syväjärvi			+	+		+									
103	105	Pietinen						+		+					+		
104	149	Vääriä			+	+		+				+					
105	39	Iso-Kivi järvi					+	+		+		+					+
107		Iso Kallioinen		+	+			+	+	+		+		+			+
108	142	Yli-Mylly						+									+
109	150	Särki järvi			+							+					+
110	85	Pieni Valkeinen			+			+									+
111	12	Venjärvi			+			+						+			
112	152	Taipalejärvi			+			+		+		+					
113	153	Alimmainen						+		+							
114	148	Mälkiä											+				
115	144	Vähä-Melkutin					+										
116		Konttainen								+							
havaintoja			4	2	16	2	3	22	3	16	0	10	1	7	2	3	8
frekv.-%			13	6	50	6	9	69	9	50	0	31	3	22	6	9	25

Muita suhteellisen tavallisia viherleviä olivat Binuclearia,

Radiofilum ja Mougeotia. Helminauhaleväksi kutsuttu punaleväsuku

Batrachospermum tavattiin 23 järvessä (fr.-% 20), esiintyen hieman

yleisemmin pH-arvoissa alle 6 kuin lievästi happamissa tai

neutraaleissa vesissä.

Sinilevistä tavattiin seuraavia rihmamaisia litoraalin sukuja:

Calothrix, Hapalosiphon, Scytonema, Stigonema ja Tolypothrix. Sukujen

esiintyminen ei näyttänyt kuitenkaan olevan veden pH-luvusta

riippuvainen.

Lisäksi tavattiin satunnaisesti seuraavat taksonit:

Cylindrospermum sp.: Iso Kallioinen

Nostoc sp.: Iso Kallioinen

Phormidium sp.: # 2, 31, 151

Rivularia sp.: # 104, 152

Chaetophora sp.: # 97

Cladophora sp.: # 3, 83

Coleochaete sp.: Konttainen

Desmidium swartzii: # 33

Draparnaldia sp.: # 32, 97, 104

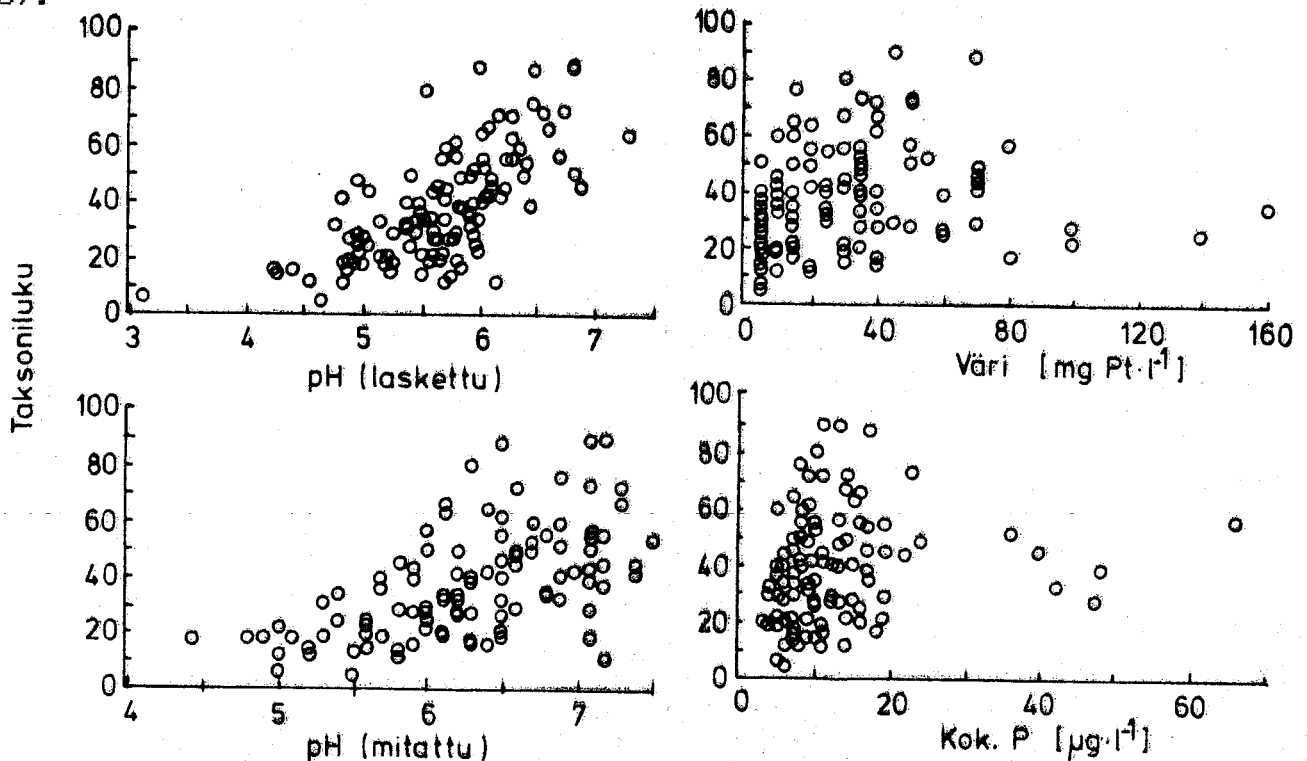
Gymnozyga moniliformis: # 88

Hyalotheca dissiliens: # 88, 152

### 3.22 Piilevät

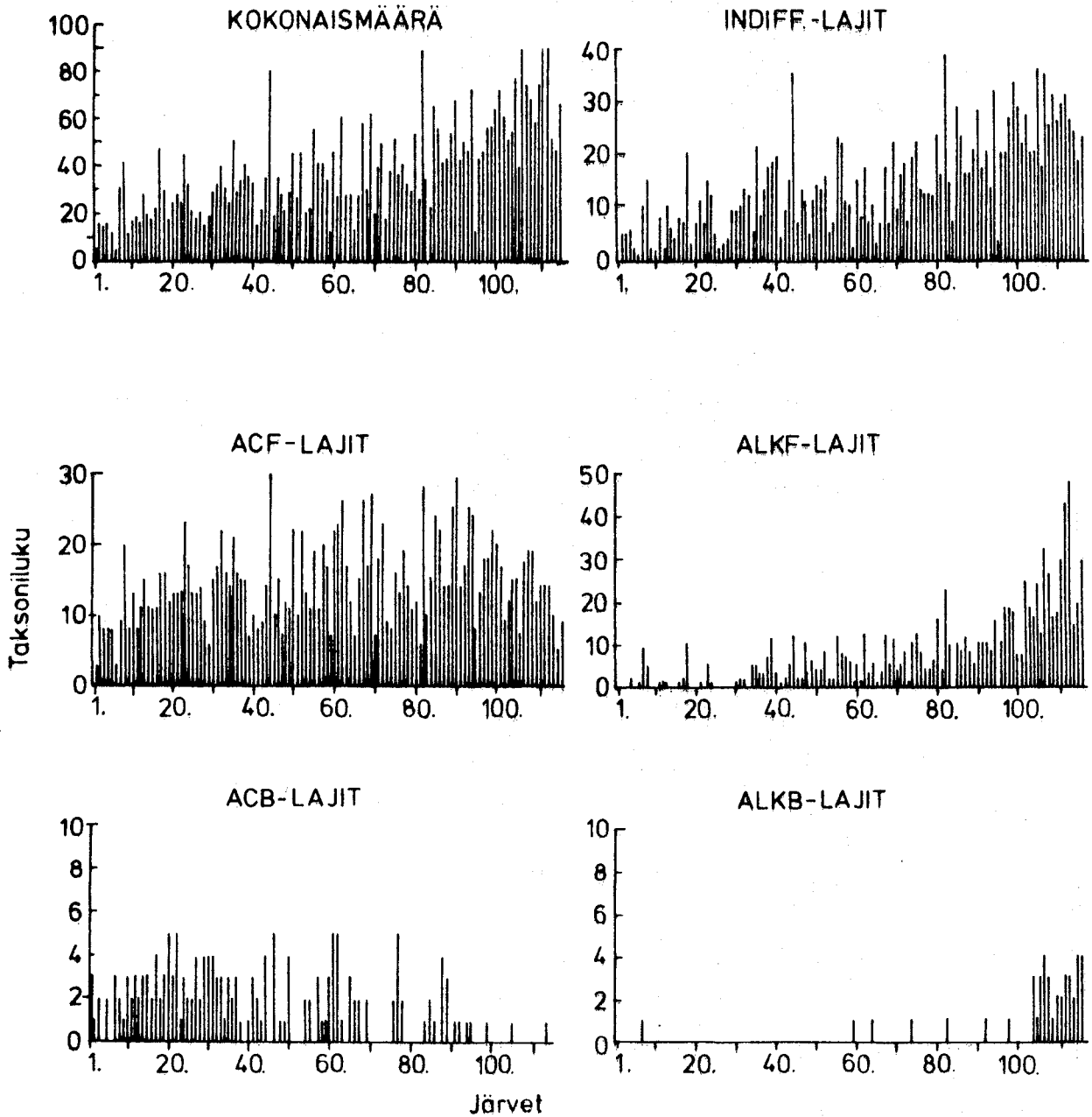
#### 3.221 Taksoniluku

Näytteissä todettu taksoniluku vaihteli 5-90 (taulukko 5) ja taksoniluvun sekä veden pH-luvun välinen riippuvuus oli hyvin merkitsevästi positiivinen (taulukko 3; kuva 3). Sen sijaan taksoniluvun suhde veden väriin ja ravinnepitoisuuteen ei ollut yhtä selvä, vaikka taksoniluvulla oli lievä positiivinen korrelaatio molempien viimeksimainittujen tekijöiden välillä (taulukko 3; kuva 3).



Kuva 3. Piilevänäytteissä tavattujen taksonien (lajien, variaatioiden ja formien) lukumäärän suhde eräisiin veden laatutekijöihin (vrt. taulukko 2).

Indifferenttien sekä alkalifiilisten taksonien lukumäärä kasvoi selvästi pH-luvun noustessa (kuva 4). Myös asidofiilien lajien lukumäärä kasvoi jossain määrin pH-luvun kasvaessa,



Kuva 4. Piilevänäytteissä todettujen taksonien kokonaismäärä sekä eri indikaattoriryhmien taksonimäärät tutkituissa järvissä. Järvet on järjestetty piilevâyhteisön perusteella lasketun pH-luvun mukaan kasvavaan järjestykseen (numeroita vastaavat järvet ilmenevät mm. taulukosta 5).

mikä liittyi lajien kokonaismäärän kasvuun (kuva 4, taulukko 3).

Asidobiontteja lajeja esiintyi 63 %:ssa näytteistä, mutta alkalibiontteja lajeja vain 17 %:ssa näytteistä, lähinnä vain emäksisissä ja runsaselektrolyyttisissä järvissä (taulukko 5).

Emäksisissä ja vain lievästi happamissa järvissä lajien keskinäiset suhteet olivat tasaisemmat, kun taas happamille vesille oli ominaista muutamien harvojen lajien voimakas dominanssi. Taksoniluvun suuruuteen vaikutti osittain myös se, että piilevien määrä näytteissä vaihteli melko paljon, johtuen paitsi veden laatuoloista, myös paljon siitä, millaisilta alustoilta näytteet oli kerätty. Veden pH-lukuun nähden poikkeuksellisen vähän lajeja tavattiin Kvarnträsketin (# 6), Krailan Pitkäjärven (# 15), Tammelan Kaitajärven (# 147), Iso-Haikarajärven (# 36), Saari-Soljonen (# 45), Sonnasen (# 87), Niemisten Pitkän (# 65) ja Hankajärven (# 37) näytteissä.

Taulukko 5. Piileväyhteisöjen lajiston jakautuminen Hustedtin indikaattoriluokkiin.

No.	#	Järvi	Taksoniluku				Yht.	
			alkb	alkf	ind	acf		acb
1	94	Kiiskilampi	0	0	0	3	3	6
2	44	Valkiajärvi	0	0	5	10	1	16
3	89	Suo-Valkeinen	0	0	5	8	2	15
4	451	Kirkas-Soljonen	0	2	6	8	0	16
5	146	Salmijärvi	0	0	2	8	2	12
6	92	Kangasjärvi	0	1	1	3	0	5
7	115	Silpalampi	1	9	10	9	3	32
8	11	Myllyjärvi 1	0	5	15	20	2	42
9	7	Iso Tiilijärvi	0	0	2	8	1	11
10	55	Mäkilampi	0	0	2	13	3	18
11	58	Pieni-Löytönen	0	1	8	8	2	19
12	361	Iso-Petäjäjärvi	0	0	2	11	3	16
13	781	Iso-Vuorttunen	0	1	10	15	2	28
14	13	Mustalampi	0	0	6	11	3	20
15	14	Iso Lehmälampi	0	0	4	11	3	18
16	60	Kalattomanlampi	0	1	8	11	2	22
17	5	Vitsjön 2	0	2	7	16	4	29
18	101	Petojärvi	0	10	20	16	2	48
19	90	Kakkisenlampi	0	0	3	12	3	18
20	54	Hirvilampi	0	0	7	13	5	25
21	91	Melalampi	0	1	11	13	3	28

			alkp	alkf	ind	acf	acb	yht.
22	30	Pitkälampi	0	0	7	13	5	25
23	461	Tenhusjärvi	0	5	15	23	1	44
24	21	Tervakka	0	1	12	17	3	33
25	23	Saarilampi	0	1	5	13	2	21
26	20	Riiduksenjärvi	0	0	2	13	2	18
27	34	Siikajärvi	0	0	3	14	4	21
28	15	Krailan Pitkäjärvi	0	0	4	9	2	15
29	55	Mäkilampi	0	0	9	6	4	19
30	95	Valkeinen	0	1	9	15	4	29
31	46	Honkajärvi	0	2	13	22	3	40
32	16	Malarijärvi	0	2	10	17	4	33
33	56	Vuorilampi	0	0	12	16	3	31
34	77	Saukkolampi	0	5	21	21	3	50
35	35	Iso-Hanhijärvi	0	5	5	14	1	25
36	82	Kukkarojärvi	0	3	8	16	2	29
37	84	Kortejärvi	0	3	13	15	3	34
38	40	Särki järvi	0	7	17	15	1	40
39	114	Ruuhijärvi	0	11	18	7	0	36
40	4	Vitsjön	0	3	19	10	1	33
41	36	Iso-Haikarajärvi	0	0	4	8	3	15
42	79	Särkilammit	0	2	9	9	2	22
43	28	Sininen	0	5	15	14	1	35
44	83	Saarijärvi	0	12	35	30	4	81
45	87	Sonnanen	0	2	7	10	0	19
46	3	Kattilajärvi	0	2	13	15	5	35
47	99	Iso-Soukka	0	10	11	7	0	28
48	107	Valkeinen	0	3	5	12	1	21
49	74	Luomajärvi	0	6	11	11	1	29
50	17	Tervajärvi	0	4	14	22	4	44
51	72	Korkuslampi	0	4	13	10	0	27
52	47	Kivijärvi	0	8	16	22	0	46
53	48	Pääjärvi	0	2	5	13	0	20
54	791	Lavulampi	0	12	23	19	2	56
55	88	Pieni-Kalliojärvi	0	2	7	11	2	22
56	102	Kangasjärvi	0	8	22	11	0	41
57	43	Suinun Väihijärvi	0	7	11	20	3	41
58	93	Kankaantakunen	0	6	10	17	1	34
59	147	Tammelan Kaitajärvi	1	1	2	7	1	12
60	18	Ylimmäinen Tyrsä	0	5	15	22	3	45
61	71	Relusjärvi	0	12	17	26	5	60
62	49	Ahvenjärvi	0	1	8	23	5	27
63	27	Saarijärvi	0	3	7	17	1	28
64	65	Niemisten Pitkä	0	0	3	7	3	13
65	491	Ahvenusjärvi	1	5	10	12	0	28
66	2	Iso Koukjärvi	0	3	7	15	2	27
67	81	Ylä-Kuolimo	0	12	17	26	2	57
68	38	Ukonjärvi	0	5	7	17	0	29
69	22	Ylimmäinen	0	11	22	27	2	62
70	37	Hankajärvi	0	4	9	7	0	20
71	53	Valkeajärvi	0	5	6	18	0	39
72	145	Saarijärvi	0	8	18	23	0	49
73	6	Kvarnträsket	0	1	7	9	0	17
74	96	Valkeinen	1	10	19	8	0	38
75	431	Vähä-Lylyjärvi	0	12	22	16	0	50
76	76	Haukkalampi	0	8	13	13	2	36

			alkb	alkf	ind	acf	acb	yht.
77	67	Valkjärvi	0	4	12	19	5	40
78	24	Tynnärlammit	0	4	12	14	2	32
79	25	Metsä-Valkjärvi	0	6	12	11	0	29
80	86	Iso-Tuoppu	0	16	24	12	0	52
81	32	Hiunjärvi	0	4	16	6	0	26
82	51	Kangasjärvi	0	22	39	28	0	89
83	42	Väihijärvi	1	9	14	10	0	34
84	33	Kaarnijärvi	0	0	7	15	1	33
85	19	Keskimmäinen Tyrsä	0	10	29	24	2	65
86	1	Et. Koukjärvi	0	8	24	22	1	56
87	26	Ylimmäinen	0	11	16	14	0	41
88	52	Kalliojärvi	0	8	16	14	4	42
89	50	Kielekänjärvi	0	5	20	25	3	53
90	371	Siitinjärvi	0	10	28	29	0	67
91	41	Takajärvi	0	10	17	14	1	42
92	98	Pohjois-Syväjärvi	1	10	20	17	1	49
93	38	Ukonjärvi	0	8	13	25	0	46
94	151	Tourijärvi	0	15	32	24	1	72
95	45	Saari-Soljonen	0	0	3	8	1	12
96	31	Likojärvi	0	10	20	13	0	43
97	8	Työtjärvi	0	7	22	17	0	46
98	29	Vuonajärvi	0	18	20	18	0	56
99	63	Hautalampi	1	18	27	18	0	64
100	104	Iso Vehmainen	0	7	29	20	0	56
101	100	Kylämäjärvi	0	17	33	22	1	72
102	97	Syväjärvi	0	24	27	9	0	60
103	105	Pietinen	0	18	20	12	0	50
104	149	Vääriä	3	16	20	15	0	54
105	39	Iso-Kivijärvi	3	12	17	7	0	39
106	97B	Syväjärvi	1	24	36	15	1	77
107		Iso Kallioinen	4	32	35	17	0	88
108	142	Yli-Mylly	3	26	25	19	0	73
109	150	Särkijärvi	1	16	31	19	0	67
110	85	Pieni Valkeinen	2	17	26	12	0	57
111	12	Venjärvi	2	29	29	14	0	74
112	152	Taipaleenjärvi	3	42	31	14	0	90
113	153	Alimmainen	3	47	26	14	0	90
114	148	Mälkiä	2	14	24	10	1	51
115	144	Vähä-Melkutin	4	19	18	5	0	46
116		Konttainen	4	29	23	9	0	65

### 3.222 Veden pH-indikaattorit

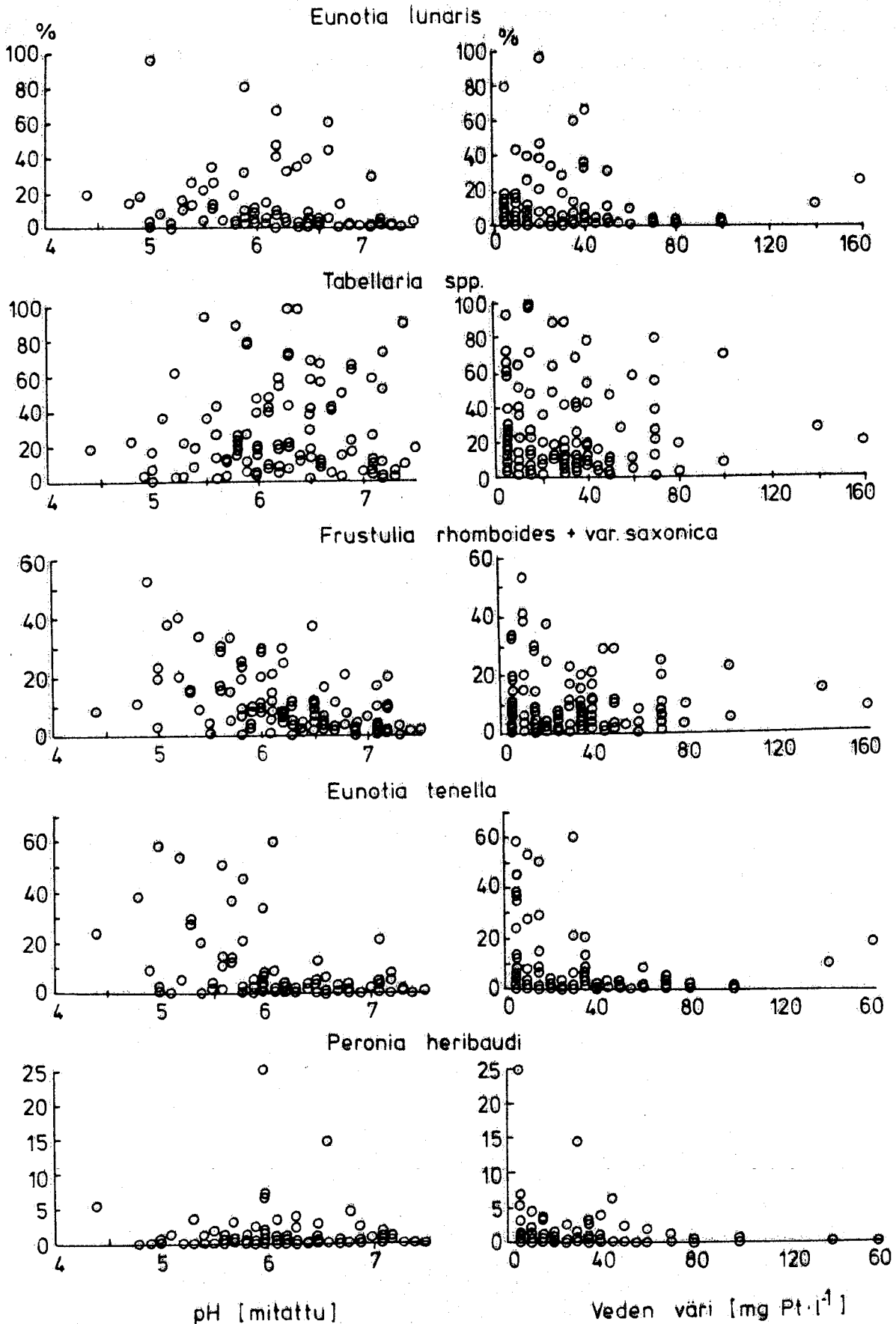
Piilevistä tunnetaan useita tyypillisesti happamissa ja toisaalta myös tyypillisesti emäksisissä vesissä esiintyvää sukua ja lajia. Näytteissä tavattuja emäksisille vesille ominaisia sukuja ovat mm. Amphipleura, Epithemia, Mastogloia ja myös Rhopalodia, vaikka viimeksimainittu tavattiinkin esim. melko happamassa Tammelan

Kaitajärvessä (mitattu pH vain 5.2). Useampien alkalibionttilajien esiintyminen oli kuitenkin jokseenkin varma merkki veden neutraalisuudesta tai emäksisyydestä. Tähän usein liittyy myös korkeampi veden elektrolyyttisyys ja piipitoisuus, vaikka näistä tekijöistä ei tuloksia ollutkaan käytettävissä.

Happamille vesille ominaisina sukuina on mainittu erityisesti Actinella, Amphicampa, Anomoeoneis, Eunotia, Peronia ja Tabellaria. Viimeksi mainitusta suvusta erityisesti happamien vesien indikaattoriksi on mainittu T. binalis. Myös Asterionella-suvussa lajin A. ralfsii on sanottu esiintyvän lähes yksinomaan vesissä, joiden pH on alle 6. Tässä selvityksessä viimeksimainittu laji esiintyi neljässä järvessä (# 8, 35, 371 ja 88), joiden pH oli 5.0 - 7.2. Tosin suurin tiheys oli ko. järvistä happamimmassa. Eräiden tyypillisten asidofiilisten ja asidobionttien lajien suhteellinen runsaus suhteessa veden pH-lukuun ja veden väriin on esitetty kuvissa 5 ja 6. Melko yllättävää oli monien asidobionttien esiintyminen vesissä, joiden pH oli välillä 6 - 7 (tai jopa yli 7) ja toisaalta puuttuminen monista happamistakin vesistä. Kyseiset asidibiontit ovat yhteisöissä usein vain seuralaislajeina, eikä dominantteina, jolloin niiden mukaantulo näytteisiin on myös sattumanvaraista.

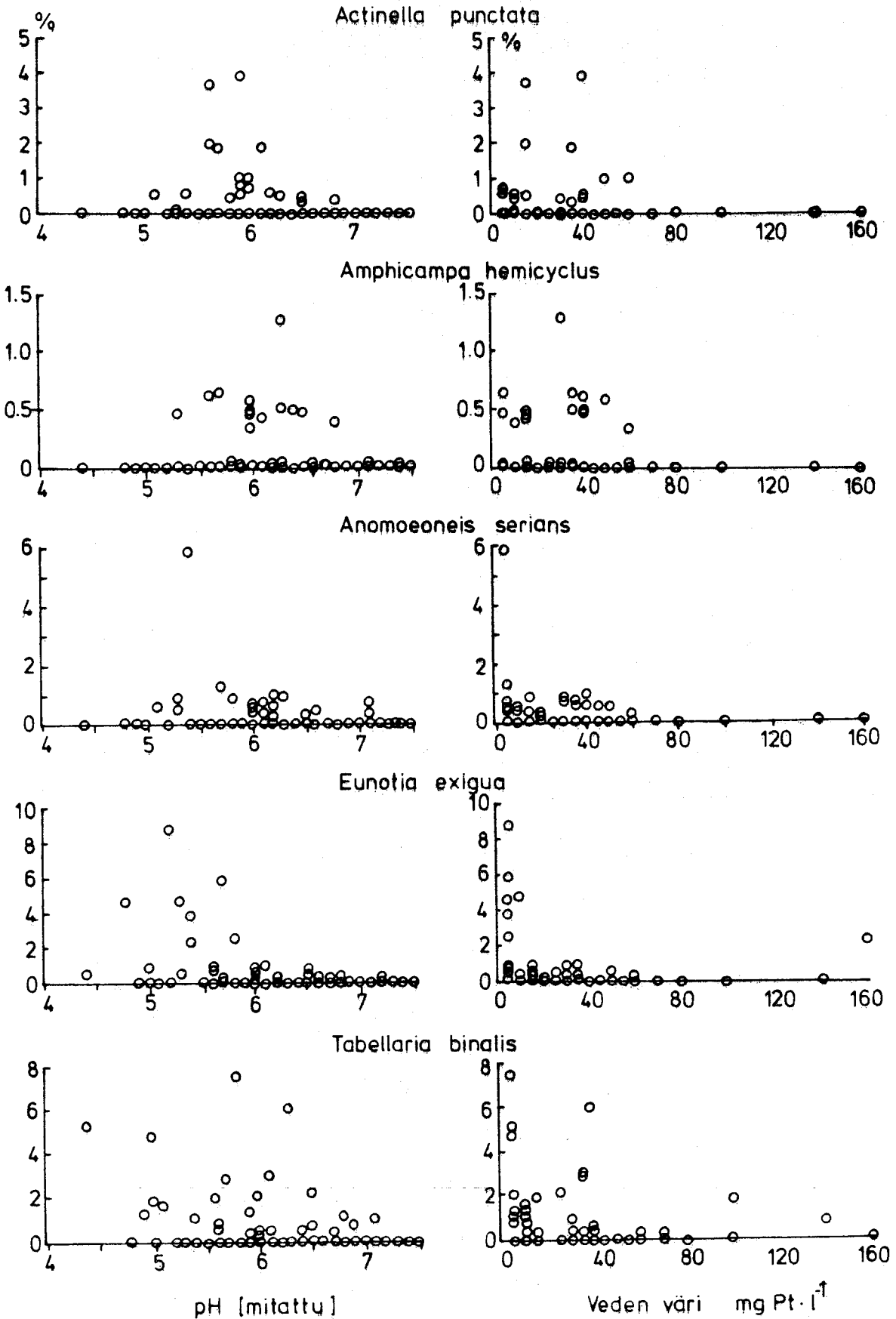
### 3.223 Indikaattoriryhmien suhteelliset osuudet

Asidobionttien lajien suhteellinen osuus vaihteli yhteisöissä 0-35 %, mutta useista varsin happamistakin järvistä ko. lajit puuttuivat täysin. Vain neljässä järvessä niiden suhteellinen osuus oli yli 10 % (# 91 Melalampi 34.9 %, # 115 Silpalampi 28.6 %, # 14 Iso Lehmälampi 16.0 % ja # 54 Hirvilampi 15.5 %), yleensä asidobiontit esiintyvät



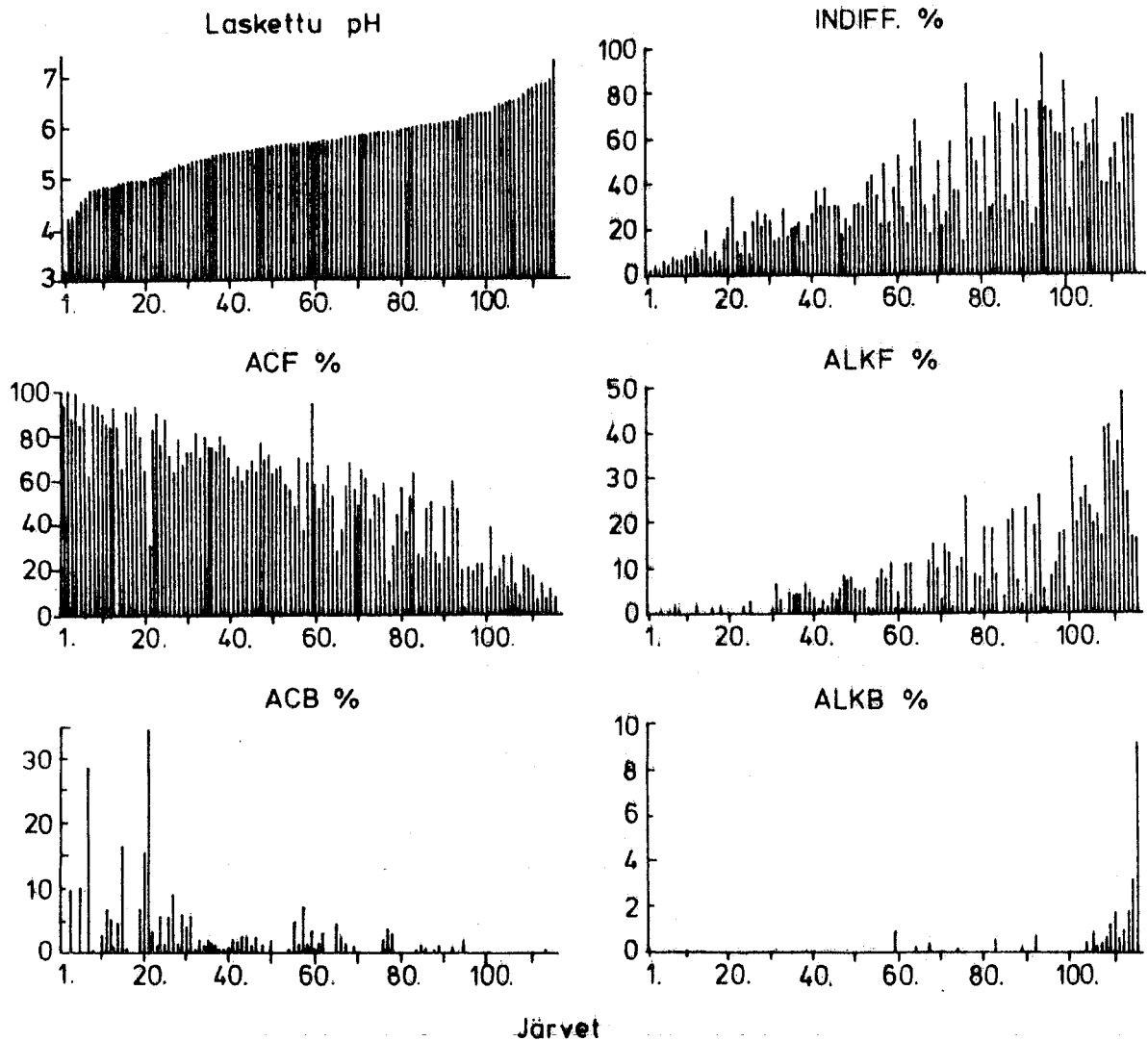
Kuva 5. Eräiden piileväyhteisöjen valtalajien suhteellisen osuuden suhde veden pH-lukuun ja väriin.





Kuva 6. Eräiden asidobionteiksi (voimakasta happamuutta kuvastavien lajien) nimettyjen lajien suhteellisen osuuden suhde vedestä mitattuun pH-lukuun ja veden väriin.

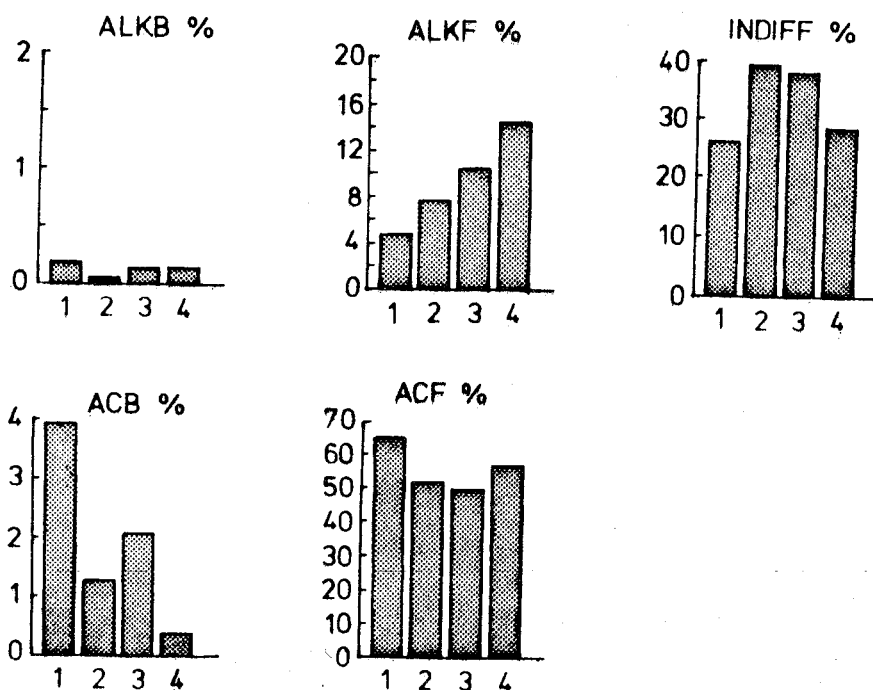
yksittäisinä soluina (taulukko 6, kuva 7). Asidobionttien keskimääräinen osuus kahdessa happamimmassa pH-luokassa oli 5.3 ja 5.6 % (taulukko 3). Veden värin mukaisessa luokituksessa asidobionttien määrä oli selvästi suurin kirkkaimmissa järvissä (veden väri 5–10 mg Pt/l) ja alhaisin järvissä, joiden veden väri oli yli 60 mg Pt/l. Vielä selvempi lineaarinen, mutta positiivinen suhde oli veden värin ja alkalifiilisten lajien määrän välillä (kuva 8, taulukko 3).



Kuva 7. Tutkittujen järvien laskettujen pH-lukujen jakautuminen sekä piileväyhteisöjen indikaattoriryhmien suhteelliset osuudet lasketun pH-luvun mukaisesti järjestetyissä näytteissä (numeroita vastaavat järvien nimet ja näytenumerot esim. taulukossa 5).

Asidofiilisten lajien suhteellinen osuus pysyi keskimäärin korkeana kaikissa järvissä, joiden pH oli alle 7. Kuitenkin emäksisissäkin järvissä asidofiilisten lajien suhteellinen osuus oli keskimäärin vielä 31.4 % (taulukko 3).

Alkalifiilisten lajien solumäärien suhteellinen osuus oli selvässä positiivisessa korrelaatiossa sekä veden värin, pH:n että fosforipitoisuuden kanssa (kuvat 2 ja 8; taulukko 2). Eräissä järvissä alkalifiilisten ja alkalibionttien lajien osuus oli kuitenkin huomattavan alhainen, vaikka veden pH oli lähes neutraali tai jopa yli 7 (# 4 Vitsjön, # 7 Iso Tiilijärvi, # 11 Myllyjärvi, # 87 Sonnanen ja # 102 Kangasjärvi). Tämä saattaa johtua ko. järvien alhaisesta elektrolyytti- ja piipitoisuudesta tai rantavyöhykkeen paikallisten olosuhteiden erilaisuudesta verrattuna avoveden olosuhteisiin. Eräissä tapauksissa tilanne oli päinvastainen eli lajisto viittasi neutraalimpiin oloihin kuin mitä vedestä oli havaittu (# 38 Ukonjärvi, # 45 Saari-Soljonen ja # 76 Haukkalampi).



Kuva 8. Piileväyhteisöjen indikaattoriryhmien keskimääräiset suhteelliset osuudet veden värin mukaan muodostetuissa luokissa (1 = veden väri 5-10 mg Pt/l, 2 = 15-25 mg Pt/l, 3 = 30-60 mg Pt/l, 4 = yli 60 mg Pt/l).

Taulukko 6. Eri indikaattoriryhmien suhteelliset osuudet solutiheydestä tutkituissa järvisä (alkb = alkalibiontit, alkf = alkalifiilit, ind = indifferentit, acf = asidofiilit ja acb = asidobiontit).

No.	#	Järvi	alkb	alkf	ind	acf	acb
1	94	Kiiskilampi	0	0	0.1	93.7	6.3
2	44	Valkiajärvi	0	0	1.4	98.6	0.03
3	89	Suo-Valkeinen	0	0	2.6	87.8	9.7
4	451	Kirkas-Soljonen	0	0.3	1.0	99.4	0
5	146	Salmijärvi	0	0	5.6	84.5	9.9
6	92	Kangasjärvi	0	0.06	3.7	95.1	0
7	115	Silpalampi	0.04	1.6	7.9	62.0	28.6
8	11	Myllyjärvi 1	0	0.1	6.0	93.8	0.05
9	7	Iso Tiilijärvi	0	0	6.7	93.3	0.03
10	55	Mäkilampi	0	0	8.1	89.2	2.7
11	58	Pieni-Löytönen	0	0.7	7.7	85.2	6.5
12	361	Iso-Petäjäjärvi	0	0	10.0	84.8	1.3
13	781	Iso-Vuorttunen	0	0.5	6.5	92.2	0.9
14	13	Mustalampi	0	0	11.2	84.2	4.6
15	14	Iso Lehmälampi	0	0	18.5	65.6	16.0
16	60	Kalattomanlampi	0	0.5	8.0	91.0	0.5
17	5	Vitsjön 2	0	0.06	9.6	89.7	0.7
18	101	Petojärvi	0	1.0	5.8	93.1	0.07
19	90	Kakkisenlampi	0	0	14.6	78.6	6.9
20	54	Hirvilampi	0	0	20.3	64.2	15.5
21	91	Melalampi	0	0.3	33.8	31.0	34.9
22	30	Pitkälampi	0	0	14.1	82.6	3.3
23	461	Tenhusjärvi	0	0.8	9.1	89.7	0.4
24	21	Tervakka	0	0.8	17.7	76.0	5.6
25	23	Saarilampi	0	2.3	8.8	87.4	1.4
26	20	Riituksenjärvi	0	0	22.9	71.4	5.7
27	34	Siikajärvi	0	0	27.1	63.9	9.0
28	15	Krailan Pitkäjärvi	0	0	20.1	78.6	1.3
29	55	Mäkilampi	0	0	27.2	66.7	6.1
30	95	Valkeinen	0	0.7	22.9	72.2	4.2
31	46	Honkajärvi	0	2.8	15.8	81.4	0.09
32	16	Malarijärvi	0	6.0	15.1	73.4	5.6
33	56	Vuorilampi	0	0	28.4	69.8	1.9
34	77	Saukolampi	0	3.4	19.9	75.0	1.7
35	35	Iso-Hanhijärvi	0	4.4	15.2	79.6	0.9
36	82	Kukkarajärvi	0	4.0	19.8	75.1	1.1
37	84	Kortejärvi	0	3.7	21.7	73.4	1.2
38	40	Särkijärvi	0	5.8	14.2	80.0	0.05
39	114	Ruuhijärvi	0	4.1	20.1	75.9	0
40	4	Vitsjön	0	3.1	26.7	73.3	0.8
41	36	Iso-Haikarajärvi	0	0	36.4	61.8	1.8
42	79	Särkilammit	0	2.2	29.9	66.4	1.5
43	28	Sininen	0	0.9	37.0	59.9	2.3
44	83	Saarijärvi	0	4.0	29.1	64.7	2.3
45	87	Sonnanen	0	2.8	29.7	70.3	0
46	3	Kattilajärvi	0	4.9	28.9	63.9	2.3
47	99	Iso-Soukka	0	7.7	16.0	76.2	0
48	107	Valkeinen	0	6.7	22.9	69.5	1.0
49	74	Luomajärvi	0	7.5	20.2	71.8	0.5
50	17	Tervajärvi	0	5.2	30.3	62.7	1.8
51	72	Korkuslampi	0	4.6	30.5	64.9	0

			alkb	alkf	ind	acf	acb
52	47	Kivijärvi	0	5.0	29.3	65.7	0
53	48	Pääjärvi	0	1.0	40.8	58.3	0
54	791	Lavulampi	0	7.4	39.5	48.2	4.9
55	88	Pieni-Kalliojärvi	0	0.7	43.6	55.3	0.4
56	102	Kangasjärvi	0	9.1	21.1	69.8	0
57	43	Suinun Väihijärvi	0	7.5	48.5	37.0	7.0
58	93	Kankaantakunen	0	11.9	24.8	75.3	1.0
59	147	Tammelan Kaitajärvi	0.8	0.8	1.6	97.6	3.2
60	18	Ylimmäinen Tyrsä	0	4.2	37.6	57.7	0.5
61	71	Relusjärvi	0	10.5	29.1	57.6	2.9
62	49	Ahvenjärvi	0	0.04	51.8	46.9	1.2
63	27	Saarijärvi	0	10.8	22.1	66.7	0.5
64	65	Niemisten Pitkä	0	0	67.3	28.1	4.7
65	491	Ahvenusjärvi	0.03	0.8	46.7	52.5	0
66	2	Iso Koukjärvi	0	1.6	58.2	37.6	2.7
67	81	Ylä-Kuolimo	0	10.9	30.3	57.7	1.1
68	38	Ukonjärvi	0	14.7	17.3	68.0	0
69	22	Ylimmäinen	0	9.6	33.8	55.7	0.9
70	37	Hankajärvi	0	2.4	49.4	48.2	0
71	53	Valkeajärvi	0	15.0	20.8	64.3	0
72	145	Saarijärvi	0	15.0	30.5	69.5	0
73	6	Kvarnträsket	0	0.9	57.5	41.6	0
74	96	Valkeinen	0.04	9.8	36.7	53.5	0
75	431	Vähä-Lylyjärvi	0	11.8	36.5	51.7	0
76	76	Haukkalampi	0	25.3	13.9	58.9	1.9
77	67	Valkjärvi	0	0.7	82.5	13.6	3.8
78	24	Tynnärlammit	0	8.7	58.4	30.3	2.6
79	25	Metsä-Valkjärvi	0	7.6	49.3	43.1	0
80	86	Iso-Tuoppu	0	18.5	26.0	55.5	0
81	32	Hiunjärvi	0	4.6	59.3	36.2	0
82	51	Kangasjärvi	0	18.3	28.8	52.9	0
83	42	Väihijärvi	0.5	8.1	28.9	62.4	0
84	33	Kaarnijärvi	0	0	73.7	25.9	0.4
85	19	Keskimmäinen Tyrsä	0	3.5	70.2	25.3	1.0
86	1	Et. Koukjärvi	0	20.1	32.9	46.7	0.3
87	26	Ylimmäinen	0	22.0	27.7	50.3	0
88	52	Kalliojärvi	0	6.8	65.0	27.7	0.5
89	50	Kielekänjärvi	0	0.8	76.6	22.3	0.3
90	371	Siitinjärvi	0	22.5	29.8	47.7	0
91	41	Takajärvi	0	3.3	71.8	24.8	0.04
92	98	Pohjois-Syväjärvi	0.8	23.3	25.8	74.2	0.8
93	38B	Ukonjärvi	0	25.5	28.0	46.5	0
94	151	Tourijärvi	0	4.9	75.1	20.0	0.03
95	45	Saari-Soljonen	0	0	95.3	3.0	1.7
96	31	Likojärvi	0	8.0	72.4	19.7	0
97	8	Työtjärvi	0	33.4	28.0	38.6	0
98	29	Vuonajärvi	0	10.7	70.6	18.7	0
99	63	Hautalampi	0	17.0	60.9	21.9	0
100	104	Iso Vehmainen	0	5.0	83.3	11.8	0
101	100	Kylämäjärvi	0	17.3	60.5	22.2	0
102	97	Syväjärvi	0	19.5	63.7	16.8	0
103	105	Pietinen	0	24.8	55.7	19.6	0
104	149	Vääriä	0.4	26.9	47.4	25.3	0
105	39	Iso-Kivijärvi	0.9	18.9	55.4	24.8	0
106	97B	Syväjärvi	.03	23.0	65.1	11.8	0.03
107		Iso Kallioinen	0.2	21.0	65.9	13.0	0

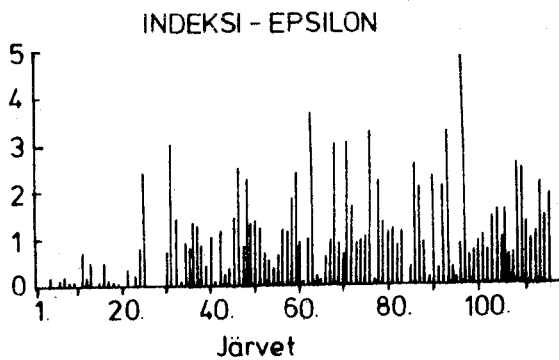
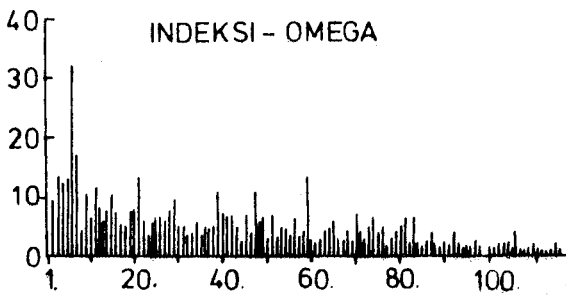
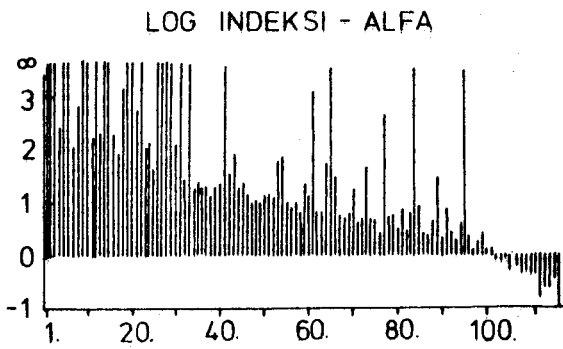
			alkb	alkf	ind	acf	acb
108	142	Yli-Mylly	0.4	16.6	75.3	7.8	0
109	150	Särkijärvi	0.6	39.8	39.2	20.5	0
110	85	Pieni Valkeinen	1.1	40.6	38.9	19.4	0
111	12	Venjärvi	1.6	32.6	49.1	16.7	0
112	152	Taipaleenjärvi	0.6	37.2	56.3	6.0	0
113	153	Alimmainen	1.0	47.8	39.1	12.2	0
114	148	Mälkiä	1.7	25.6	66.4	5.9	0.4
115	144	Vähä-Melkutin	3.1	16.2	69.5	11.2	0
116		Konttainen	9.2	15.9	68.6	6.4	0

---

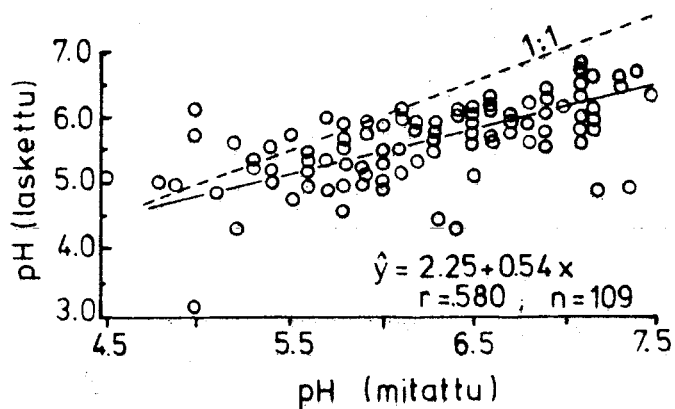
### 3.224 Indeksit

Nygaardin happamuusindeksien arvot kuvastivat melko hyvin veden happamuusoloja (kuva 9). Samoin piilevyyhteisöjen perusteella Renbergin ja Hellbergin (1982) yhtälöä käyttämällä laskettujen ja näytteidenoton yhteydessä mitattujen pH-arvojen välillä oli hyvin merkitsevä positiivinen riippuvuus (kuva 10). Indeksi-alfan arvot kohosivat monessa järvessä äärettömäksi alkalifiilien ja alkalibionttien lajien puuttuessa täysin. Emäksisissä järvissä tämän indeksin arvot olivat alle 1, seuraavassa pH-luokassa 2 - 10 eli log indeksi-alfan arvot olivat alle 1.

Veden väriluokkien mukaisessa tarkastelussa happamuutta kuvaavan indeksi-omegan arvot olivat kirkasvètisimmissä järvissä keskimäärin selvästi korkeimmat (k-arvo 8), kun taas muissa väriluokissa vastaava keskiarvo oli tasaisesti 3.5-4. Emäksisten vesien yhteisöjä kuvastava indeksi-epsilon oli keskimäärin korkein järvissä, missä veden väri oli korkein (kuva 1). Yksittäisten järvien tilanteen kuvaamiseen indeksien arvot olivat kuitenkin melko epävarmoja.



Kuva 9. Eräiden veden happamuutta kuvaavien piileväindeksien arvot tutkituissa järvissä, jotka on järjestetty kasvavan lasketun pH-luvun mukaisesti.

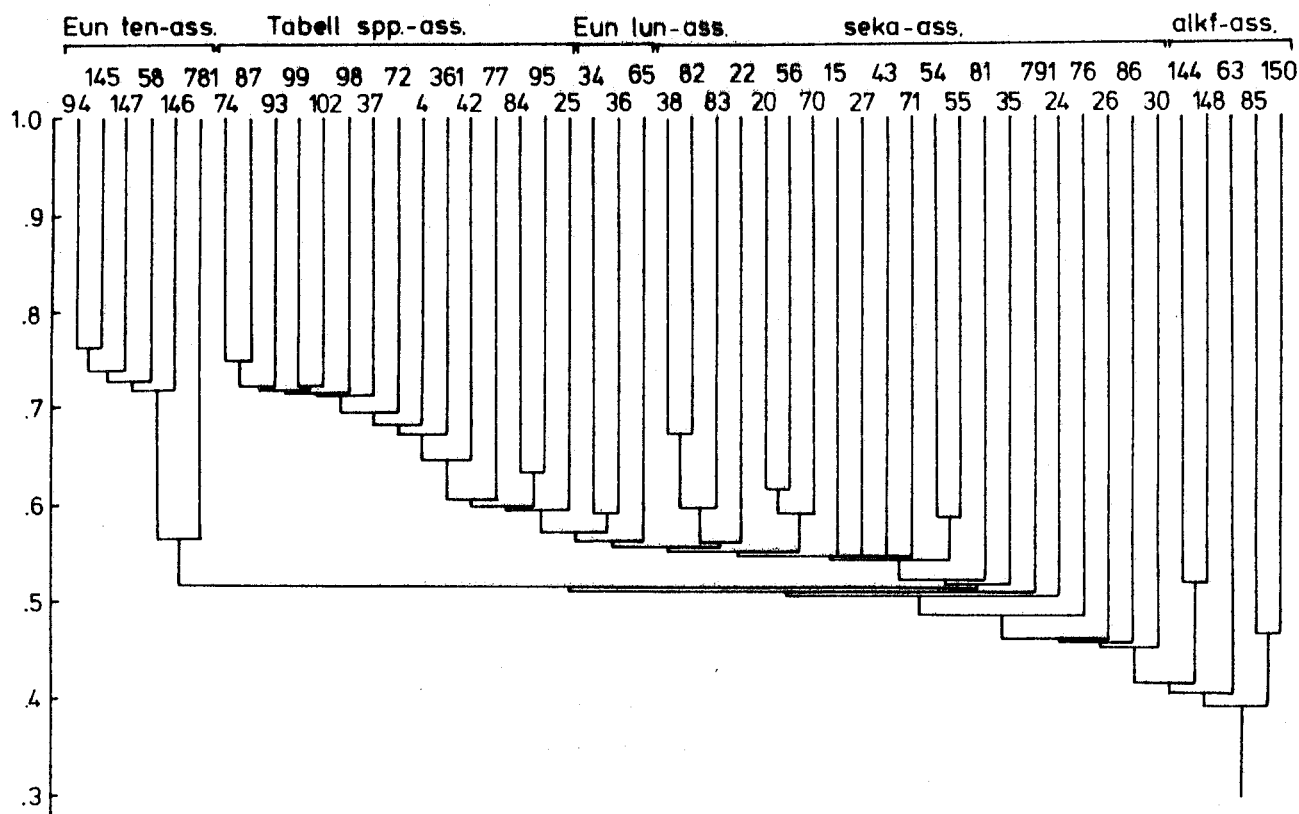


Kuva 10. Piileväyhteisöjen perusteella laskettujen pH-lukujen suhde tutkituista järvistä mitattuihin pH-lukuihin (1 m).

## 3.225 Järvien piilevâyhteisöt

Vuoden 1984 piilevâanalyysien tuloksia tarkasteltiin lajitasolla laskettujen yhtäläisyys- eli similariteetti-indeksien avulla. Vastaavaa ryhmittelyanalyysiä ei tehty koko aineistosta, koska näytti ilmeiseltä, että dominanttien mukaan muodostuvat ryhmät eivät kovinkaan suuresti kuvasta veden happamuusoloja vaan muita ekologisia tekijöitä (veden ravinteisuutta, rihmalevien runsautta, muiden alustojen laatua).

Alkalifiilisiä lajeja sisältäneet yhteisöt erottuivat happamien vesien yhteisöistä yhteisöanalyysin tuloksissa, vaikka ne eivät



Kuva 11. Similariteettianalyysin perusteella tehty järvien ryhmittely piilevâyhteisöjen suhteen samanlaisiin ryhmiin (vuoden 1984 järvet; Eun ten-ass = Eunotia tenella-yhteisö, Tabell spp.-ass = Tabellaria-yhteisö, Eun lun-ass = Eunotia lunaris-yhteisö ja alkf-ass = alkalifiilisten lajien yhteisö).



muodostaneetkaan mitään selvää erillistä, keskenään samankaltaista ryhmää. Tämä johtuu lajien runsaudesta, joten yhteisöjen similariteetti lajitasolla jää alhaisemmaksi kuin esim. happamissa vesissä, missä lajivalikoima oli pienempi ja yhteisöryhmät muotoutuivat dominanttien mukaan (kuva 11). Happamimpaan luokkaan vuoden 1984 aineiston yhteisöanalyysin mukaan sijoittuivat Kiiskilampi (# 94), Saarilampi (# 23), Tammelan Kaitajärvi (# 147), Pieni-Löytönen (# 58), Salmijärvi (# 146) ja Iso-Vuorttunen (# 781). Tabellaria spp.-yhteisöjä, Eunotia lunaris-yhteisöjä ja erilaisia sekayhteisöjä tavattiin eri järvistä kuuluen sekaisin pH-luokkiin 2 ja 3 (pH 5.21-5.99 ja pH 6.0-6.99).

### 3.3 Vesipiirien vertailu

Eräiden tulosten osalta laskettiin keskiarvot vesipiireittäin mahdollisten alueellisten erojen osoittamiseksi. Eräät vesipiirit (PKv, Kov, Vav, Kuv, Ouv ja Lav) yhdistettiin ryhmäksi "muut", koska niistä oli aineistossa mukana vain yksittäisiä järviä. Tämän ryhmän järvien osalta myös veden laatutiedot olivat puutteelliset, joten ko. ryhmän keskiarvot jätetään tässä enemmittä huomioitta. - Paremmiin tutkittujen kuuden vesipiirin joukosta selvimmin erottuu Kymen vesipiirin keskiarvot. Tämän vesipiirin alueen tutkitut järvet olivat keskimäärin selvästi kirkkaimmat, karuimmat ja happaimmat sekä vesianalyysitulosten että piileväanalyysien tulosten perusteella (taulukko 7). Muiden vesipiirien osalta erot eivät olleet kovin selviä, mutta lievintä happamuus näytti olevan Helsingin vesipiirin järvissä.

Taulukko 7. Tutkittujen järvien veden keskimääräinen laatu ja piileväyhteisöjen rakenne vesipiireittäin laskettuna.

Vesi- piiri	Väri mg Pt/l	Kok.P µg/l	pH 1 m	pH laskettu	Taksoni- luku	Indeksi- omega	Indeksi- epsilon
Hev	27.4	13.7	6.65	5.94	43.6	4.36	1.30
Tuv	35.6	11.1	6.29	5.73	36.6	3.82	1.01
Kyv	16.9	7.3	5.83	5.54	32.4	5.56	0.65
Tav	40.9	13.2	6.13	5.84	35.4	4.25	0.87
Ksv	31.2	12.1	6.50	5.83	45.2	5.25	0.94
Miv	31.0	17.2	6.45	5.65	43.5	4.23	1.09
muut	28.3	10.5	5.40	5.68	33.0	10.52	0.60

Vesi- piiri	alkb-%	alkf-%	ind-%	acf-%	acb-%
Hev	0.44	14.2	36.3	47.4	1.77
Tuv	0.00	5.51	39.0	53.8	1.73
Kyv	0.00	4.97	30.3	61.3	3.46
Tav	0.05	6.54	35.2	57.2	1.05
Ksv	0.06	11.3	36.4	51.3	0.94
Miv	0.11	9.43	27.1	62.1	1.31
muut	0.94	5.02	28.4	57.5	8.13

#### 4 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Perifytonin rakenne kuvasti verraten hyvin tutkittujen järvien happamuusolosuhteita ja erot happamien, samalla yleensä myös karujen ja elektrolyyttiköyhien sekä neutraalien tai emäksisten järvien leväyhteisöjen välillä olivat selvät. Litoraalin leväyhteisöt ovat kokonaisuudessaan kuitenkin hyvin monimuotoiset ja yksittäisen näytteen lajistoon vaikuttaa veden laadun ja luonnollisten vuodenaikaisvaihtelujen lisäksi erittäin paljon myös rantavyöhykkeen mikrohabitaatit ja käytettävissä olevien kasvualustojen laatu. Kokonaislajistoa tarkasteltaessa näytteissä oli hyvin vaihtelevassa määrin rihmaleviä, kasvillisuuden seassa esiintyviä lajeja sekä sedimentin lajeja. Samoin suohabitaatteihin liittyvien koristelevien runsaus oli ominaista joillekin järville kuten myös joissakin

näytteissä olleiden planktonlevien runsaus.

Rihmalevien käyttöä veden happamuuden arvioinnissa on vaikeata suosittaa, sillä niiden analytiikkaan liittyy liikaa taksonomisia vaikeuksia ja toisaalta pelkästään suvun tasolle ulottuvalla määrityksellä ei tämänkaltaisissa arvioinneissa ole paljoa merkitystä. Rihmalevät voivat jo sukujen tasolla kuvastaa esimerkiksi veden ravinnekuormitusta tai orgaanista likaantumista, mutta tutkituissa järvissä mitään selviä eroja ei voitu osoittaa. Happamissa vesissä usein tavattu punalevä Batrachospermum esiintyy myös vain lievästi happamissa oloissa, joskin ko. suvun sieto ulottuu melko alhaisiin pH-arvoihin.

Litoraalin piileväyhteisöjen suhde veden happamuuteen näyttää olevan samanlainen kuin esim. happamien vesien kasviplanktonilla eli pH-arvon aletessa alle arvon 5.5 ja humuspitoisuuden ollessa vähäinen, yhteisön lajiluku on melko alhainen ja yhteisöä dominoi muutamia harvia lajeja. Piilevälajien ekologiset vaatimukset on muihin leväryhmiin nähden varsin hyvin tunnetut, joten ne sopivat hyvin tämänkaltaisiin selvityksiin. Piilevät myös säilyvät sedimentissä pitkiä aikoja, joten niiden avulla voidaan tarkastella järvien olojen kehitystä.

Rihmaleviin ja esim. koristeleviin verrattuna piilevien käytännön tutkimusten kannalta riittävä tuntemus on myös helpommin saavutettavissa.

Perifytonin käytöllä järven olojen kuvauksessa on etunsa ja edelläesitettyihin seikkoihin viitaten, perifytonanalyysi on käyttökelpoinen menetelmä mm. järven happamuusolojen kuvauksessa. Se kuitenkin edellyttää hyvin harkittua näytteenottoa ja useita näytteitä erilaisilta, tarkkaan määritetyiltä alustoilta vertailtavuuden

saavuttamiseksi sekä hyvää littoraalilajiston tuntemusta, jota ei voi kuvitella olevan rutiinilaboratorioiden henkilöstöllä ellei henkilöstötilanne ratkaisevasti muutu.

Koska veden mitattu pH-luku ja yhteisöanalyysin perusteella saatu "biologinen" happamuusarvo poikkesivat joissakin tapauksissa selvästi toisistaan, se antaa syyn olettaa, että ko. järvien puskurikapasiteetti on hyvin heikko ja pH-vaihtelut voivat olla suuria lyhyilläkin aikaväleillä. Toisaalta ero voi kuvastaa avovesivyöhykkeen ja littoraalin välillä usein todettavia suuria eroja, jolloin littoraalissa happamuus on voimakkaampaa ympäristöstä tulevien valumavesien ja mahdollisten happamien pohjavesien ansiosta. On kuitenkin myös muistettava, ettei indikaattoreihin perustuva laskennallinen pH-lukukaan ole aina luotettava, mikä voi olla seurausta näytteen pienestä lajiluvusta johtuvista satunnaistekijöistä. Yksittäisten lajien asema tietyissä indikaattoriryhmissäkään ei aina vaikuta perustellulta ja tuntuisikin paremmalta antaa lajeille saprobiasysteemeissä käytettyjä painotuskertoimia eri pH-luokille. Samoin piilevälaajien ekologiasta ja esiintymisestä tulisi kerätä lisää tietoa erityisesti Suomelle tyypillisissä vähäelektrolyyttisissä oloissa ja humusvesissä, jonka jälkeen myös indikaattoriryhmien tarkistukset olisivat mahdollisia.

## 5 S U M M A R Y

Samples of littoral periphyton were collected from 116 lakes as a part of the more comprehensive study on the acidification of Finnish lakes in the summers 1984 and 1985. These qualitative samples were collected from different submersed solid substrata and preserved with concentrated formalin. The samples were analyzed in two steps. The filamentous forms were studied without any preparation whereas

the samples for the diatom analyses were cleaned by wet combusting with sulphuric and nitric acid. The diatom analyses were done from permanent slides and wet samples.

The most common genera of the filamentous algae were Oedogonium (freq. 66 %), Spirogyra (64 %), Bulbochaete (56 %), Zygnema (34 %) and Microspora (21 %). Red alga Batrachospermum occurred in 23 lakes (freq. 20 %) in all pH-classes below pH 7. The commonest genera from the blue-green algae were Calothrix, Hapalosiphon, Scytonema, Stigonema and Tolypothrix. Filamentous algae did not give any clear idea about the acidity of the lake except some occasional records on taxa living only in alkaline waters with the high electrolyte concentration (Coloechaete, Rivularia).

The number of diatom taxa was in the significant correlation with the water pH. In lakes with the water pH > 7 the average number of diatom taxa was 53.6, whereas the same number in lakes with pH < 5.2 was 16.1. The differences between the alkaline and most acid lakes were seen also in the average water colour and in the average total phosphorus concentration (averages for water colour were 31.0 and 18.9 mg Pt/l and for total P 8.8 and 17.4 µg P/l, respectively). The average number of diatom taxa was 26.8 in lakes with pH 5.2-5.99 and 41.6 in lakes with pH 6.0-6.99 but the differences between water colour (36.9 and 31.6 mg Pt/l) and total phosphorus (11.6 and 11.6 µg P/l) were insignificant.

Amphipleura, Epithemia, Mastogloia and also Rhopalodia were typical indicator genera for the neutral and alkaline lakes. Actinella, Amphicampa, Anomoeoneis, Eunotia, Peronia and Tabellaria were characteristic genera especially in the acid lakes. However, many species classified as acidobiontic occurred also in lakes with pH close to neutral point. Thus it should be checked if those species really indicate acidity or better just low conductivity, which is often positively correlated with the water pH. Common dominant taxa were Eunotia lunaris, E. tenella, Frustulia rhomboides, Peronia heribaudi and Tabellaria spp.

The water pH was calculated according to the diatom results using the equation of Renberg and Hellberg (1982). The correlation between the calculated pH values and measured ones was very significant ( $r = 0.580$ ;  $n = 109$ ). However, the calculated values were some lower than the measured ones especially in the lakes with only slightly acid or alkaline water.

The grouping analysis gave only five more clear community types, which were named according to dominant taxa as Eunotia tenella-association (most acid), Tabellaria spp.-association, Eunotia lunaris-association, mixed association and alkaliphilous association.

The regional differences were not very great as compared by the average results. The results depend very much on the set of lakes chosen to the study. The lowest average values (most acid, clearest water, lowest nutrient concentration) were calculated for the Kymi Water District at the SE-coast of Finland.

## K I R J A L L I S U U S

- Hustedt, F. 1957: Die Diatomeenflora des Flusssystemes der Weser im Gebiet der Hansestadt Bremen. - Abh. Naturw. Ver. Bremen 34: 181-440.
- Meriläinen, J. 1967: The diatom flora and the hydrogen ion concentration of the water. - Ann. Bot. Fennici 4: 51-58.
- Nygaard, G. 1956: Ancient and recent flora of diatoms and Chrysophyceae in Lake Gribso. In: K. Berg & I. Clemens Petersen (toim.), Studies on the humic, acid lake Gribso. - Folia Limnol. Scandin. 8: 32-94, 253-262 + 12 plates.
- Renberg, I. & Hellberg, T. 1982: The pH history of lakes in Southwestern Sweden, as calculated from the subfossil diatom flora of the sediments. - Ambio 11: 30-33.
- Renkonen, O. 1938: Statistisch-ökologische Untersuchungen über die terrestrische Käferwelt der finnischen Bruchmoore. - Ann. Zool. Soc. Zool.-Bot. Fennicae Vanamo 6 (19): 1-235.

PERTTI ELORANTA

**HAPRO-PROJEKTIN PERIFYTONLEVIÄ KOSKEVAT  
TUTKIMUKSET VV. 1984—85**

English summary: Periphyton algae in the acidification  
project lakes in 1984—85

PERTTI HUTTUNEN, ARTO HOVI, HEIKKI HÄMÄLÄINEN

**VIRTAAVIEN VESIEN POHJAEÄIMET JA  
HAPPAMOITUMINEN**

English summary: The effects of acidification on macrozoobenthos  
in running waters

PIRKKO KORTELAINEN

**ORGAANISEN AINEEN VAIKUTUS PINTAVESIEN  
HAPPAMUUTEEN - KIRJALLISUUSSELVITYS**

English summary: The role of organic matter in the acidity  
of surface waters - a literature survey

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101 Helsinki,  
puh. (90) 566 01/julkaisutilaukset

ISBN 951-47-0850-4  
ISSN 0783-327X

HELSINKI 1987



Pertti Huttunen, Arto Hovi ja Heikki Hämäläinen

VIRTAAVIEN VESIEN POHJAEÄLÄIMET JA HAPPAMOITUMINEN



## SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	41
2	KIRJALLISUUSKATSAUS	42
	2.1 Aineistonkeruu ja näytteenotto	42
	2.2 Happamoitumisen vaikutusmekanismit yhteisörakenteeseen	43
	2.2.1 pH:n vaikutus	44
	2.2.2 Ravinnonlaadun vaikutus	45
	2.3 Muut vaikuttavat tekijät	47
	2.4 Indikaattoriryhmien valinta	48
3	PIENTEN PUROJEN TUTKIMUS V. 1985	49
	3.1 Tutkimusalueet	49
	3.2 Menetelmät	53
	3.2.1 Vesikemia	53
	3.2.2 Pohjaeläimet	55
	3.2.3 Laskentamenetelmät	55
4	TULOKSET	61
	4.1 Purojen vesikemialliset erot	61
	4.2 Pohjaeläinyhteisöjen rakenne	62
5	TULOSTEN TARKASTELU	65
	5.1 Pohjaeläimet happamoitumisen indikaattoreina	65
	5.1.1 Päivänkorennot (Ephemeroptera)	65
	5.1.2 Koskikorennot (Plecoptera)	68
	5.1.3 Vesiperhoset (Trichoptera)	69
	5.1.4 Muut ryhmät	70
	5.2 Purotutkimuksen erityispiirteet	71
	5.3 Pohjaeläintutkimuksen soveltuvuus happamoitumisen seurantaan	72
6	TIIVISTELMÄ	73
	ENGLISH SUMMARY	74
	KIRJALLISUUS	75



## 1 JOHDANTO

Vesistöjen happamoituminen on ollut tunnettua Norjassa ja Etelä-Ruotsissa jo 1970-luvun alusta alkaen ja happamoitumiseen liittyviä tutkimuksia on näissä maissa tehty paljon (mm. Drablos ja Tollan 1980). Sen sijaan Suomessa tutkimukset happamoitumisen aiheuttamista muutoksista vesistöissä ovat vähäisiä (Tolonen ja Jaakkola 1983, Tolonen ym. 1985, Kenttämies ym. 1985), ja vasta laajan vuonna 1985 alkaneen happamoitumisprojektin (HAPRO) tulosten valmistuttua on odotettavissa seikkaperäisempiä tietoja ilmaperäisen happaman laskeuman vaikutuksien laajuudesta.

Happamoitumisen ensimmäiset merkit vesistöissä näkyvät vähäkalkkisten alueiden karuissa latvavesistöissä, pienissä puroissa ja lammissa. Virtaavien vesien pohjaeläimet soveltuvat pohjoismaisten tutkimusten mukaan hyvin happamoitumisen seurantaan, koska osa pohjaeläimistä elää puroissa kauan ja ne joutuvat näin alttiiksi vedenlaadun muutoksille (mm. Engblom ja Lingdell 1983). Virtaaville vesille on ominaista, että muun muuassa pH voi vaihdella laajasti ja nopeasti. Lyhytaikaisien happamien jaksojen tutkiminen vesikemiallisin menetelmin vaatii tiheätä näytteenottoa. Minimi-pH:n jaksot vaikuttavat kuitenkin välittömästi pohjaeläimistöön. Tästä syystä pohjaeläimet ovat hyvä happamoitumisen biologinen mittari.

Vaikka hydrobiologisella tutkimuksella Suomessa on pitkät ja ansiokkaat perinteet, virtaavien vesien tutkimus on jäänyt vähemmälle huomiolle. Vasta viime vuosina, lähinnä Pohjanmaan jokien selvitysten yhteydessä, kiinnostus virtaavien vesien tutkimuksiin on herännyt.

Tämän työn tavoitteena on ollut selvittää sekä kirjallisuuden että kenttätutkimusten avulla pohjaeläinten käyttökelpoisuutta happamoitumisen seurantamenetelmänä Suomessa. Tutkimus kuuluu Suomen happamoitumisprojektin (HAPRO) tutkimuksiin, ja se on tehty tutkimussopimuksena vesihallituksen ja Joensuun yliopiston välillä. Vesihallituksen edustajina tutkimuksessa ovat olleet tutkija Juha Kämäri ja ylitarkastaja Marketta Ahtiainen. Tutkimus toteutettiin tiivissä yhteistyössä Pohjois-Karjalan vesipiirin vesitoimiston kanssa.

## 2 K I R J A L L I S U U S K A T S A U S

### 2.1 AINEISTONKERUU JA NÄYTTEENOTTO

Pohjaeläinten näytteenotto virtaavista vesistä poikkeaa järvinäytteenotosta ja vain hitaasti virtaavissa suurissa joissa voidaan käyttää järvitutkimusvälineistöä ja menetelmiä.

Virtaavien vesien tutkimukset ovat Suomessa painottuneet koskipaikkojen pohjaeläinyhteisöjen rakenteen selvittämiseen. Näytteet ovat siten yleensä olleet pohjan laadun vuoksi kvalitatiivisia tai semikvantitatiivisia. Pohjoismaissa on viime vuosina käytetty yleisesti potkuhaavimenetelmää (esim. Nybacka 1980, Nybacka ja Nyman 1982, Raddum ja Fjellheim 1984, Anttila 1985). Surber-noudinta (Surber 1937, Frost ym. 1971) ovat käyttäneet mm. Kauppinen (1978a,b) ja Raddum ja Fjellheim (1984). Kivien nostelu (Schröder 1932, Kuusela 1979) ja niiden pinnan sekä puron pohjan ja pohjakasvillisuuden pöyhminen käsin on myös mahdollista (Anttila 1985). Surberin noutimella (Surber 1937) ja sen muunnoksilla on pyritty kvantitatiivisiin pohjaeläinnäytteisiin, kun taas potkuhaavimenetelmällä saadaan vain semikvantitatiivisia näytteitä.

Pohjan laatu, käytettävissä olevat tutkimusresurssit ja aineistolle asetettavat vaatimukset määräävät käytettävän näytteenottomenetelmän. Usein joudutaan tyytymään käytettävissä olevien resurssien ja tutkimusajan niukkuuden takia semikvantitatiiviseen aineistoon, mutta tällainenkin aineisto mahdollistaa monipuolisten laskentamenetelmien käytön, sillä useille nykyisin käytetyille yhteisöanalyysimenetelmille riittää semikvantitatiivinen aineisto (Hill ja Gauch 1980, Gauch 1982).

Pohjan laatu vaikuttaa paitsi käytettävän menetelmän valintaan myös näytteiden edustavuuteen ja siten tarvittavaan näytemäärään. Esimerkiksi vuolaassa koskessa on paljon mikrohabitaatteja, jolloin koko näytteenottopaikan lajiston selvittäminen vaatii huomattavasti suuremman näytemäärän kuin hitaasti virtaava hiekkapohjainen puro. Toisaalta puron tai joen bioottisia ja abioottisia ympäristötekijöitä ilmentäväksi indikaattorilajiksi soveltuu vain riittävän yleinen, jo pienelläkin näytemäärällä löydettävä laji. Otto ja Svensson (1983) havaitsivat, että heidän käyttämällään näytteenottomenetelmällä (Schwoerbel 1966) saatiin vain osa näytteenottopaikan potentiaalisesta lajistosta. Tällä ei ollut kuitenkaan ratkaisevaa merkitystä, koska näytteeseen saatiin kunkin paikan vallitseva ja siten pohjaeläinyhteisön toiminnallisesti tärkein lajisto.

## 2.2 HAPPAMOITUMISEN VAIKUTUSMEKANISMIT YHTEISÖRAKENTEeseen

Happamat sateet eivät ole ainoa vesien happamuutta lisäävä tekijä, vaan monet muut ihmistoiminnot, kuten kaivosteollisuus ja erilaiset metsänkäsittelytoimenpiteet voivat alentaa veden pH:ta. Suoperäisiltä alueilta virtaavilla humuspitoisilla, luonnostaan happamilla vesillä saattaa olla huomattava vaikutus alapuoliseen vesistöön.

Veden alhaisen pH:n vaikutuksista purojen ja jokien pohjaeläimistöön on runsaasti tutkimuksia. Teollisuuden ja kaivos-toiminnan happamien jätevesien vaikutuksia ovat selvittäneet mm. Bagge ja Salmela (1978) ja Scullion ja Edwards (1980); soiden ja havumetsien luontaisesti happamien valumavesien vaikutuksia mm. Harriman ja Morrison (1980, 1982) ja Townsend ym. (1983); sulfidimaiden aiheuttamien vesien happamoitumisen vaikutusta jokien pohjaeläimistöön Harmanen (1980) ja Anttila (1985); ilmaperäisen happamoitumisen vaikutuksia Sutcliffe ja Carrick (1973), Haines (1981), Harriman ja Morrison (1982), Matthias (1982), Engblom ja Lingdel (1983, 1984), Raddum ja Fjellheim (1984) ja Meinel ja Kleiner (1984). Keinotekoisien happamoittamisen vaikutuksia ovat tutkineet maastossa Hall ja Likens (1980), Hall ym. (1980, 1982) ja Burton ym. (1985) ja laboratoriossa mm. Bell ja Nebecker (1969), Bell (1971), Raddum (1979) ja Engblom ja Lingdel (1983).

Veden pH:n vaihtelut vaikuttavat pohjaeläimiin kolmella eri päätavalla : (1) suorat vaikutukset eläinten fysiologiaan, (2) epäsuorat vaikutukset toksisten metallien kohonneiden pitoisuuksien ja (3) muuttuneiden ravintoresurssien kautta (Townsend ym. 1983).

Veden alhainen pH voi vaikuttaa suoraan pohjaeläinten ioninsäätelykykyyn, ja pohjaeläimet menehtyvät pH:n aiheuttamaan fysiologiseen stressiin. Myös simpukat ovat vähentyneet tai hävinneet kokonaan happamista vesistä, koska ne eivät pysty ottamaan vedestä riittävästi kuoren muodostukseen tarvittavaa kalsiumia (Jordbruksdepartement 1982).

Otto ja Svensson (1983) painottavat ravinnon laadun muutosten, eliöille tärkeiden liukoisten yhdisteiden puutteen ja myös elinympäristön muiden muutosten merkitystä lajien viihtymiseen virtaavassa vedessä. Raddum (1979) tutki päivänkorentojen, koskikorentojen ja vesiperhosten pH:n sietokykyä sekä laboratoriossa että maastossa. Leviä ja detritusta syövien lajien vaikeutunut ravinnon saanti ja lisääntynyt kilpailu selittivät tiettyjen toukkien katoamisen happamissa olosuhteissa. Sen sijaan ravinnon suhteen vähemmän erikoistuneet lajit selviytyivät muuttuneissa oloissa paremmin. Eräiden koskikorentotoukkien koko jäi alhaisessa pH:ssa myös pienemmäksi.

Happamoituminen voi näkyä myös eläinten käyttäytymisessä. Vesiperhosiin kuuluvan Polycentropus flavomaculatus-lajin yksilöiden havaittiin taistelevan ja tappavan toisiaan pH 4.0-4.3:ssa, mutta ei korkeammassa pH:ssa (4.8 ja 6.2) (Raddum 1979). Joillakin koskikorentolajeilla on havaittu myös nahanluontifrekvenssin nousua. Nämä vaiheet, samoin kuin aikuistuminen, ovat kaikkein "haavoittuvimpia" yksilönkehityksen vaiheita (Raddum 1979). Bell (1971) totesi laboratorikokeissa alhaisen pH:n suoraan tappavaksi joillekin selkärangattomille, ja kriittisin vaihe oli aikuistuminen. Alhaisin pH, jossa vielä 50 % toukista aikuistui, oli useimilla vastustuskykyisillä lajeilla 4.0 (monet vesiperhoset), mutta herkillä lajeilla 5.9 (monet päivänkorentolajit).

### 2.2.1 p H : n v a i k u t u s

Lukuisissa tutkimuksissa on osoitettu pH:n ja lajimäärän välillä voimakas negatiivinen riippuvuus. Harriman ja Morrison (1980) havaitsivat, että Englannissa happamien jokien pohjaeläinläändiversiteetti oli alhainen ja päivänkorentojen lisääntyminen oli estynyt. Ainoa päivänkorentolaji oli Siphonurus lacustris. Toisin sanoen happamuuden lisääntyessä pohjaeläinyhteisöt yksinkertaistuvat. Leivestad ym. (1976) ovat todenneet päivänkorentojen (Ephemeroptera) ja koskikorentojen (Plecoptera) keskimääräisen lajimäärän olevan 3-4 kertaa suurempi pH 6.5-7.0:ssa kuin pH 4.0-4.5:ssa. Edellisen tutkimuksen kanssa samansuuntaisia tuloksia ovat saaneet mm. Sutcliffe ja Carrick (1973), Otto ja Svensson (1983) ja Anttila (1985). Myös Raddum (1979) totesi Norjassa päivänkorentolajien vähenevän happamissa oloissa, muttei havainnut samaa koskikorentolajeista.

Anttilan (1985) mukaan Kyrönjoen alajuoksua kohti mentäessä ja veden pH:n samalla laskiessa (sulfidipitoiset alunamaat) koskikorento- ja päivänkorentolajien määrä laski jyrkästi. Vesiperhosten osuoksien lasku oli pienintä, ja yksilömäärältään eniten oli Hydropsyche-toukkia, joiden on aiemminkin todettu kestävän alhaista pH:ta (Gaufin 1973). Kovakuoriaisista Kyrönjoen alajuoksulla esiintyi miltei yksinomaan Oulimnius tuberculatus. Anttilan (1985) tutkimuksen mukaan Kyrönjoella myös monet valuma-alueen ja itse jokiuoman fysiografisten ominaisuuksien vaihtelut saattavat olla merkittäviä lajistomuutosten selittäjiä.

Koskikorennoilla ja muutamilla päivänkorennoilla koeolosuhteissa havaittiin puron hapotuksen jälkeen suurempi passiivinen ajautuminen (drifting), kuin ennen hapotusta (Raddum 1979, Hall ym. 1980).

Raddum (1979) on tutkinut laboratoriossa alhaisen pH:n vaikutuksia Baetis rhodanin toukkiin. Tämä päivänkorentolaji on



Norjassa ja Ruotsissa oligotrofisten jokien ravintoketjun tärkein energian siirtäjä kasveista korkeammille trofiatasoille. Eräillä Norjan alueilla lajin osuus kaikista päivänkorennoista on 60-80 % ja jopa ylikin. Laji on yleinen Norjan kaikissa vähemmän happamissa joissa (pH>6). Kun pH laboratorionkokeissa laskettiin 4.5-4.7:ään ja kun myös sähköjohtavuus oli samanaikaisesti alhainen, B. rhodani tuli toimeen vain kaksi päivää. Sähköjohtavuuden ollessa korkeampi oli 10 % yksilöistä elossa vielä viiden päivän kuluttua. Maastohavaintojen mukaan B. rhodani-lajin naaras ei muni, eikä siten pysty lisääntymään, jos veden pH on pienempi kuin 6.0 (Sutcliffe ja Carrick 1973). Laji luultavasti kuolee fysiologiseen stressiin, kun pH on alle 5.0 (Raddum 1979, vrt. kuitenkin Engblom ja Lingdell 1983 ja Kuva 4).

Vaikka ruokailutavaltaan pilkkoja-ryhmään (kts. alla) kuuluvat päivänkorennot näyttävät kestävän alhaista pH:ta (Hall ym. 1980), ovat ne sille herkkiä nuorina tai nopean kasvun vaiheessa. Nämä lajit saattavat kestää lyhytaikaisia happamoitumisjaksoja (mm. lumen sulamiskautena), mutta kuolevat todennäköisesti jos happamoitumisjakso kestää kauan (Bell 1969, Jeffries ym. 1979). Esimerkiksi Ephemerella funeralis pystyi aikuistumaan purosta, jota pidettiin keinotekoisesti kuusi kuukautta happamana (pH 3.9-4.3), mutta lajin kasvu hidastui selvästi ja lisääntyminen estyi lähes täysin (Fiance 1978). Burton ym. (1985) totesivat saman vaikutuksen Pycnopsyche sp.:llä (Trichoptera), Asellus intermediuksella (Isopoda) ja Physa heterostrophalla (Gastropoda). Zischke ym. (1983) mukaan siirrat sietävät hyvin alhaista pH:ta jokivesissä, jos kalsiumpitoisuus oli riittävän korkea.

## 2.2.2 R a v i n n o n l a a d u n v a i k u t u s

Cummins ja Klug (1979) jakavat pohjaeläinten ravintoresurssit neljään osaan: detritus, perifyton, makrofytyt ja eläimet. Pohjaeläimet voidaan luokitella karkeasti ravinnon käytön mukaan neljään ryhmään: 1) pilkkojat (eng. schredders) käyttävät ravintonaan pääasiassa karkeaa orgaanista kasviainesta; 2) kerääjät (collectors) syövät pääasiassa pitkälle hajonnutta detritusta joko sitä aktiivisesti etsien (gathering collectors) tai suodattaen detritusta vedestä (filtering collectors); 3) kaapijat (scrapers) liikkuvat substraatin päällä kaapien perifytonkasvustoa; 4) pedot (predators) syövät muita eläimiä.

Pohjaeläinten ravinnonottotaparyhmien suhteellisissa osuuksissa ja rakenteessa on havaittu muutoksia happamoitumisen aikana. Näihin ryhmiin perustuva happamoitumisprosessien selvittäminen on siten yksi varteenotettava lähestymistapa, sillä happamoituminen vaikuttaa suoraan ravinnoksi käytettävän orgaanisen aineksen laatuun ja määrään. Valuma-alueen

latvaosien puroissa elävien pohjaeläinten pääravintona on syksyllä puroon ja puron rannoille putoava lehtiaines. Friberg ym. (1980) havaitsivat lehtimateriaalin hajoamisen olevan hitaampaa happamassa kuin vähemmän happamassa purossa. Hajotuksen on todettu hidastuneen myös happamoituneissa järvissä, mistä syystä orgaanista ainesta kertyy aikaisempaa enemmän järvien pohjalle (Leivestad ym. 1976, Overrain ym. 1980). Hidastunut mineralisaatio saattaa alentaa järvien tuotantotasoa (Dickson 1978). Samanlainen tuotannon tason lasku saattaa tulla esille myös puroissa, koska alloktoninen aines on pääasiallinen ravinteiden ja energian lähde vesistöalueen yläjuoksun puroissa (Merritt ym. 1984).

Happamoitumisella on havaittu olevan ratkaiseva merkitys ravinnonoton muutoksille puroissa ja joissa. Friberg ym. (1980) mukaan selkärangattomien biomassat olivat selvästi pienemmät happamoituneessa purossa kuin vähemmän happamassa vertailupurossa. Happamassa purossa tunnistettuja taksonoja oli 18, kun niitä vertailupurossa oli 46. Ravinnonottotavan mukaan ryhmiteltynä happamassa purossa pilkkojat olivat yleisimpiä, pedot ja suodattajat seuraavina. Vertailupurossa pilkkojat, kaapijat, suodattajat ja pedot olivat kaikki lähes yhtä yleisiä. Happamasta purosta puuttuivat kokonaan päivänkorennot ja kovakuoriaiset, jotka tavallisesti muodostavat suurimman osan kaapijoista.

Ross ja Wallacen (1982) mukaan purojen yläjuoksulla vallitsevana ryhmänä olivat koskikorennoista suuria partikkeleja suodattavat Hydropsychidae-lajit, jotka korvautuivat alajuoksulla hienoa partikkeliainesta suodattavilla lajeilla. Anttila (1985) totesi samansuuntaisen muutoksen Kyrönjoen tutkimuksessaan.

Townsend ym. (1983) havaitsivat happamilla alueilla esiintyvän vain kerääjiä, pilkkojia ja petoja. Kun veden pH oli korkeampi, löytyi edellisten lisäksi myös kaapijoita ja suodattajia. Sen sijaan Anttilan (1985) mukaan suodattajat olivat suurin ryhmä happamilla alueilla.

Hallin ym. (1980) mukaan keinotekoisella happamoittamisella oli selviä vaikutuksia toiminnallisten ryhmien suhteellisiin osuuksiin. Pilkkojat, kerääjät ja kaapijat olivat tärkeitä ryhmiä terrestriä alkuperää olevan orgaanisen aineksen (esim. puiden lehdet) ja perifytonin käsittelemisessä. Hall ym. (1980) havaitsivat kiinnittyvien levien biomassan selvää kasvua happamissa puroissa, minkä selitettiin aiheutuvan kaapijoiden ja kerääjien vähenemisestä. Yläjuoksulla tapahtuva lajistomuutos heijastui siten myös alajuoksulla suodattajien (vesiperhoset, mäkärät) lajistonmuutoksena. Kun suodattajat vähenivät, kulkeutuivat ravinteet yläjuoksulta orgaanisen partikkeliaineksen mukana kauemmas alajuoksulle kuin aiemmin. Petojen määrän väheneminen saattoi vaikuttaa myös pH-tole-

ranttien lajien (eräät vesiperhos- ja koskikorentolajit) yleistymiseen, jolloin ne tulivat vallitseviksi. Myös sienten havaittiin vähenevän hapotuskokeissa, mistä syystä kariketta kerääntyi puron pohjalle enemmän ja sitä kulkeutui aikaisempaa enemmän ja kauemmaksi alajuoksulle.

Pelkästään ravinnonottotaparyhmien perusteella tehtävissä yhteisöanalyysien tulkinnoissa on kuitenkin syytä olla varovainen, sillä useissa yhteyksissä on todettu monien lajien voivan toimia sekä pilkkojina että kerääjinä (Williams ja Williams 1979, Townsend ym. 1983).

### 2.3 MUUT VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Virtausolot vaikuttavat monin tavoin pohjaeläinyhteisöjen rakenteeseen, sillä monet pohjan ominaisuudet ovat suoraan riippuvaisia virtausnopeudesta. Voimakas virtaus kuljettaa hienon orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen alajuoksulle, jolloin puron pohjalle jäävät vain suurikokoiset kivet. Toisaalta alivirtaamakausina pohja saattaa peittyä hienosta lajittuneesta aineksesta. Siten eri vuodenaikoina substraatin ominaisuudet saattavat vaihdella, ja samassa purossa eri ravinnonottotaparyhmät voivat olla vallitsevina eri vuodenaikoina (Hynes 1970).

Pohjaeläinten yksilö- ja lajimäärät ovat selvästi suurempia kivipohjaisissa kuin hiekkapohjaisissa puroissa (Sjöberg ja Henricson 1980). Myös vesikasvillisuus lisää mikrohabitaatteja ja siten myös pohjaeläinten lajimäärä kasvaa (Kuusela 1979).

Puron rantojen kasvillisuus, lähinnä puuston määrä ja laatu vaikuttavat ratkaisevasti purojen lämpö- ja valaistusoloihin. Valaistus vaikuttaa puolestaan eläinten käyttäytymiseen ja esimerkiksi passiivinen ajautuminen on yleisempää yöllä kuin päivällä (Elliott 1965). Veden lämpötila on yksi tärkeimmistä selkärangattomien kasvua säätelevistä tekijöistä (Andersson 1969, Lillehammer 1975). Muun muassa järven luusussa veden lämpötila poikkeaa huomattavasti pienien, vetensä kylmistä pohjavesistä saavien metsäpurojen lämpötiloista. Ulfstrandin (1968) mukaan järvien lämpötiloja tasoittava vaikutus ilmeni alapuolisissa puroissa mm. päivänkorentolajien Heptagenea sulphurea ja H. dalegarlican nymfivaiheiden nopeampana kehityksenä kuin muissa saman alueen puroissa.

Talvi voi muodostua pohjaeläimille ratkaisevaksi, koska purot jäätyvät enemmän tai vähemmän pohjiaan myöten. Pohjaeläimet voivat välttää jäätyämisen joko aktiivisesti siirtymällä puron syvempiin osiin tai talvehtimalla munina, kysteinä tai muina lepovaiheina (Olsson 1981).

Varsinkin valuma-alueiden yläjuoksun purojen vesimäärän suuri vaihtelu saattaa vaikuttaa merkittävästi yhteisöjen rakentamiseen. Kesällä virtaamat ovat usein alhaisia ja purot jopa kuivuvat osittain. Zelinka (1984) osoitti, että virtaaman pienetessä tietyn rajan alle ( $18.5 \text{ l s}^{-1}$ ) pohjaeläinten biomassa ja lajimäärä vähenivät jyrkästi. Vesistöjen säännöstelyllä on siten ratkaiseva vaikutus pohjaeläinyhteisöjen rakentamiseen. Nyman (1983) on laatinut äskettäin kattavan kirjallisuusselvityksen jokien säännöstelyn ja muiden abiotisten ympäristötekijöiden vaikutuksista pohjaeläimiin.

#### 2.4 INDIKAATTORIRYHMIEN VALINTA

Indikaattorilajeja etsittäessä ja valittaessa on lajien ekologia ja levinneisyys tunnettava. Indikaattorilajin tai -ryhmän tulisi olla laajalle ja tasaisesti levinnyt, runsaslukuinen sekä helposti (ajallisesti ja paikallisesti) tavoitettava. Lajinmäärityksen pitäisi olla myös suhteellisen helppo ja lajin pitäisi reagoida mahdollisimman jyrkästi siihen muuttuun, jota se indikoi.

Norjassa vesiperhosista Hydropsyche-lajit on todettu parhaiksi happamoitumisen indikaattoreiksi (Raddum ja Fjellheim 1984). Yleensä kuitenkin päivänkorentoja (Ephemeroptera) pidetään kaikkein parhaana happamoitumista indikoivana ryhmänä. Raddum ja Fjellheimin (1984) tutkimuksessa vain kaksi päivänkorentolajia tavatuista 14:stä esiintyi happamissa vesissä. Heidän mukaansa koko Baetis-suku ja erityisesti B. rhodani on paras happamoitumisen indikaattori. Raddum (1979) ja Matthias (1982) ovat todenneet B. rhodanin kuolevan happamassa vedessä. Matthias (1982) ei löytänyt yhtään B. rhodani-toukkaa joesta, jonka keskimääräinen pH oli 6.2, mutta jossa pH ajoittain laski 5.0-5.5:een. Läheisessä joessa, missä pH oli pysyvästi yli 6.5, toukkia oli sen sijaan runsaasti.

Gammarus lacustris pystyy lisääntymään vielä joessa, jonka pH on 4.0 (Burton ym. 1985), mutta ei kuitenkaan Norjan happamoituneissa järvissä (Overrein ym. 1980). Englannista kerätyn jokiaiaineiston mukaan (Sutcliffe ja Carrick 1973) Gammarus pulex ei myöskään pystynyt lisääntymään happamissa olosuhteissa. Kahdessa em. tutkimuksessa Gammarus katosi kun pH oli 5.4-6.0. Raddum ja Fjellheimin (1984) mukaan myös Gammarus lacustris on hyvä pH-indikaattori (vrt. myös Borgström ja Hendrey 1976). Laji on kuitenkin Suomessa hyvin harvinainen (Segerstråle 1956).

Sutcliffe ja Carrick (1973) ja Matthias (1982) ovat todenneet yleisesti koskikorentojen (Plecoptera) sietävän hyvin happamia olosuhteita. Norjassa kuitenkin Diura nansenin ja Leuctra fuscan puuttumisen arvioitiin johtuvan happamoitumi-

sesta (Raddum ja Fjellheim 1984). Useat lajit kuten Isoperla grammatica, I. obscura ja Diura bicaudata saattavat olla herkkiä happamoitumiselle, mutta niiden indikaattoriarvoa vähentää hajanainen levinneisyys ja myös taksonomiset ongelmat (Raddum ja Fjellheim 1984).

### 3 PIENTEN PUROJEN TUTKIMUS V. 1985

#### 3.1 TUTKIMUSALUEET

Tutkimusalueet tähän purotutkimukseen valittiin sekä korkean että matalan happaman laskeuman alueilta Kaakkois-, Keski-, ja Pohjois-Suomesta. Ylämaa Kaakkois-Suomessa edustaa korkean suuren happaman laskeuman aluetta. Valtimo Ylä-Karjalassa ja Sotkamo Kainuussa sekä Kuusamo edustavat matalan laskeuman alueita.

Tutkimukseen valituista puroista Ylämaan purot lähtevät järvistä, jotka ovat myös happamoitumisprojektin (HAPRO) tutkimuskohteina (Kenttämies ym. 1985, Tolonen ym. 1985). Sotkamon puroista Iso-Matojärven alue on mukana myös muissa HAPRO-ohjelmissa ja muut Sotkamo-Valtimon alueen purot ovat olleet monivuotisen seurannan kohteina tehometsänhoidon vesibiologisia vaikutuksia selvittelevässä NURMES-tutkimuksessa (Holopainen ym. 1986). Kuusamon purot valittiin Kämärin (1984) järvitutkimusaineiston perusteella (Taulukko 1).

Koska osalla tutkimuskohteina olleista puroista ei ole karttanimeä, käytetään niistä yksinkertaisuuden vuoksi tässä työssä järven nimestä johdettua nimeä (Taulukko 1). Ylämaan ja Kuusamon purojen sekä toisen Sotkamon puron näytteenotto-paikka sijaitsee lähellä järven luusuaa, muut Valtimon ja Sotkamon purot saavat pääasiallisesti vetensä lähteistä ja valuma-alueiden pohjavesistä (Kuva 1).

Ylämaan alueen kallioperä on pääasiassa graniittia (rapakivi-alueetta) ja kalliopaljastumat ovat yleisiä. Valuma-alueet ovat suhteellisen pieniä ja maaperä ohut, joten happamat saateet eivät ehdi sanottavasti neutraloitua ennen vesien joutumista järviin ja puroihin. Koska järvien tilavuudet ovat Valkjärveä lukuun ottamatta pieniä, ovat myös veden viipymät pieniä. Valkjärven, Mäkilammen ja Vuorilammen purot ovat pieniä, 50-100 cm leveitä, Lumpeisen luusuan Lanakoski on sen sijaan selvästi suurempi (200-250 cm; Taulukko 2). Järvien valuma-alueilla ei ole tehty viime aikoina merkittäviä metsänkäsittelytoimenpiteitä.

Valtimon ja Sotkamon alueilla kallioperä on juovaista gneisigraniittia. Alueen maaperä on hieta- ja hiekkamoreenia. Valuma-alueiden pinta-alasta on noin puolet suota. Sotkamon alueen puroista Suopuro saa vetensä neljästä pienemmästä pu-

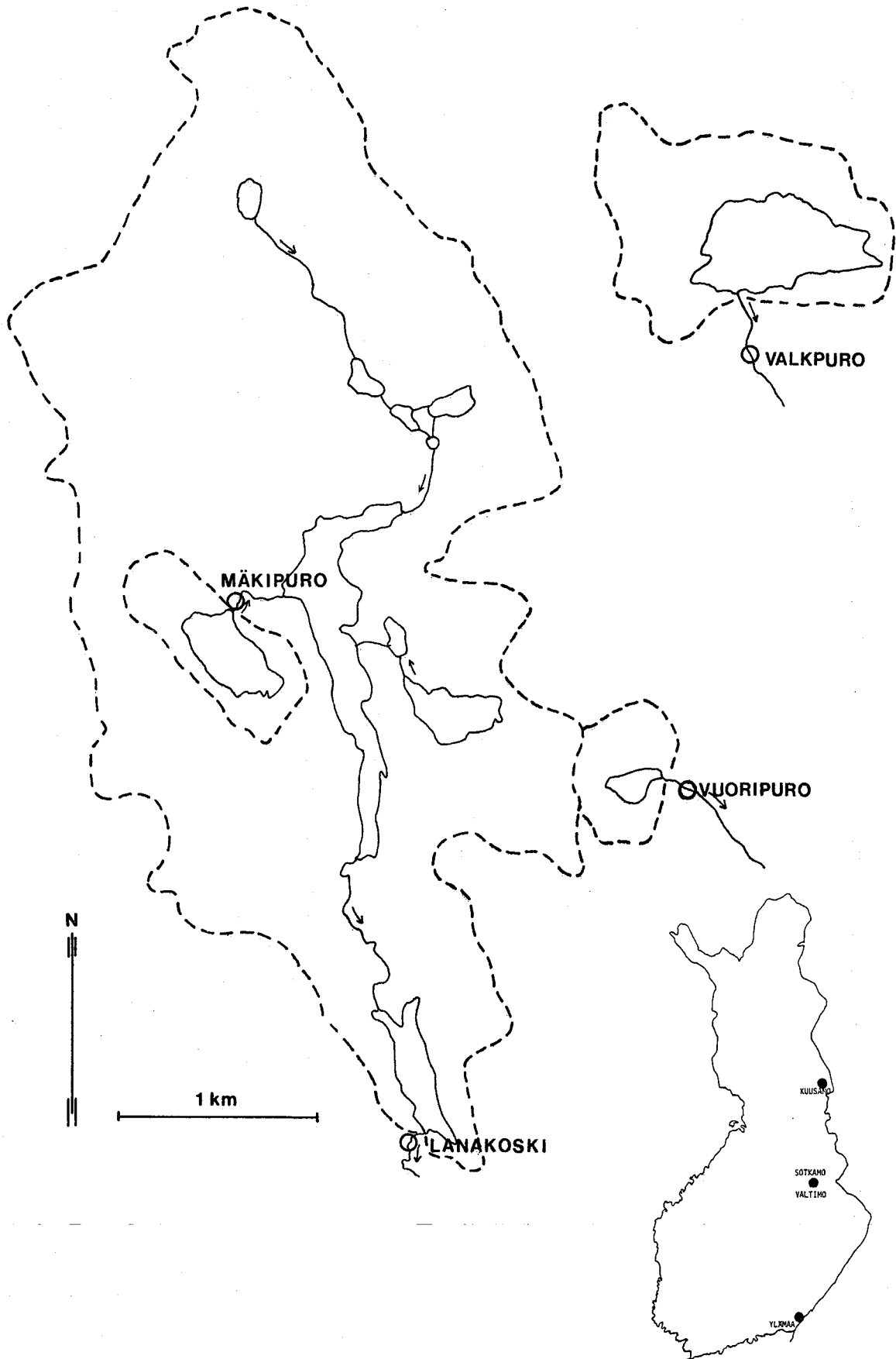
rosta ja Matopuro Iso-Matojärvestä. Sotkamon purojen valuma-alueilla on tehty ojituksia ja hakkuita. Valtimon alueen purot Murtopuro ja Liuhapuro poikkeavat toisistaan paitsi koon (Taulukko 2) myös valuma-alueilla tehtyjen toimenpiteiden osalta. Murtopuron valuma-alueella on tehty laajoja avohakkuita, mutta Liuhapuron valuma-alue on lähes luonnontilainen.

Taulukko 1. Pohjaeläintutkimuksen purot, valuma-alue-tunnukset ja sijainti.

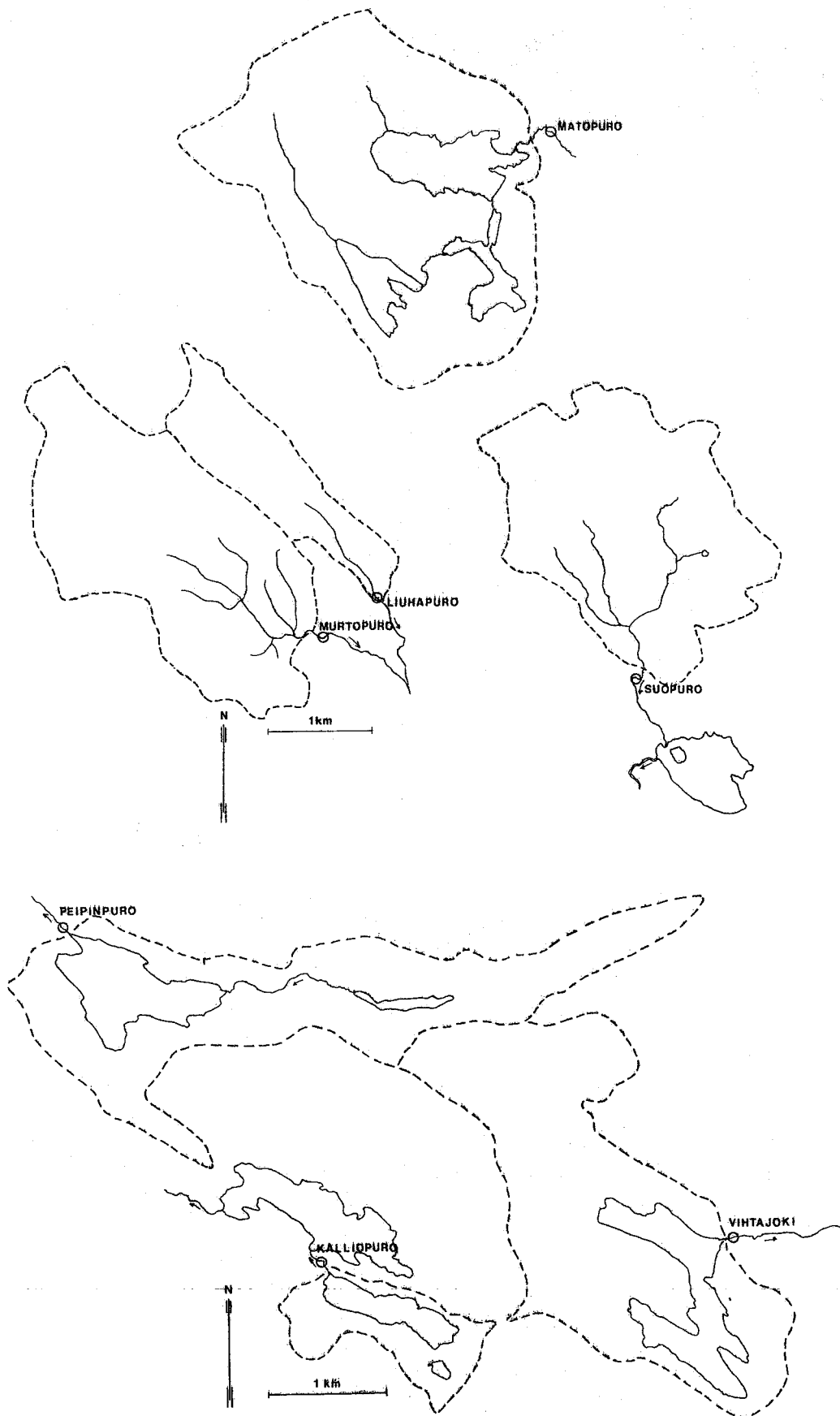
Järvi	Tunnus	Vesistöalue	Kunta	Koordinaatit	Valuma- alue ha	Järvi ha	
Lumpeinen	(LANAKOSKI)	09.00	Urpalanjoki	Ylämaa	3-673426-54916	936	9.8
Valkjärvi	(VALKPURO)	08.00	Vilajoki	Ylämaa	3-673686-56145	119	29.7
Mäkilampi	(MÄKIPURO)	09.00	Urpalanjoki	Ylämaa	3-673694-54828	42	12.0
Vuorilampi	(VUORIPURO)	09.00	Urpalanjoki	Ylämaa	3-673604-55054	29	3.0
Iso-Matojärvi	(MATOPURO)	04.46	Vuoksi	Sotkamo	4-708600-44490	608	52.0
-	(SUOPURO)	04.46	Vuoksi	Sotkamo	4-708625-43444	425	-
-	(MURTOPURO)	04.46	Vuoksi	Valtimo	4-707400-42584	494	-
-	(LIUHAPURO)	04.46	Vuoksi	Valtimo	4-707426-42648	165	-
Iso-Peippi	(PEIPINPURO)	61.34	Iijoki	Kuusamo	3-729468-48666	435	64.0
Iso-Vihtajärvi	(VIHTAJOKI)	74.06	Kemjoki	Kuusamo	3-729200-49230	505	70.0
Pikku-Kallioinen	(KALLIOPURO)	61.33	Iijoki	Kuusamo	3-729178-48882	101	28.0

Taulukko 2. Purojen leveyden ja syvyyden minimi- ja maksimiarvot.

Paikka	Puron syvyys (cm)		Puron leveys (cm)	
	min.	maks.	min.	maks.
Lanakoski	10	45	200	250
Valkpuro	10	20	40	100
Mäkipuro	10	30	40	80
Vuoripuro	10	20	45	90
Matopuro	10	35	120	180
Suopuro	10	35	70	150
Murtopuro	15	30	180	190
Liuhapuro	10	25	55	100
Peipinpuro	10	20	100	200
Vihtajoki	10	35	100	200
Kalliopuro	20	25	100	150



Kuva 1. Tutkimusalueiden sijainti, Ylämaa



Kuva 1 (jatk.). Tutkimusalueiden sijainti, Sotkamo-Valtimo ja Kuusamo



Kuusamon alueen purot ovat valuma-alueiltaan varsin samantyyppisiä kuin Ylämaalla, joskin ne ovat Lanakoskea lukuun ottamatta jonkin verran suurempia. Alueen kallioperä on graniittigneissisiä.

### 3.2 MENETELMÄT

#### 3.3.1 Vesikemia

Näytteet vesikemiallisia analyysyjä varten otettiin pohjäläinnäytteiden keräyksen yhteydessä. Fysikaalis-kemialliset analyysit on tehty pääosin Pohjois-Karjalan vesipiirin vesitoimiston laboratoriossa. Näytteenotossa ja analyysissä noudatettiin vesiviranomaisten käyttämiä standardimenetelmiä (Vesihallitus 1981, 1982). Purojen virtaamat mitattiin OTT 10.002-siivikolla.

Perustuotantokyky (Goldman ym. 1969) ja pimeäsitoutuminen (Kuznetsov ja Romanenko 1967) mitattiin in vitro. Liukoinen orgaaninen ja liukoinen epäorgaaninen hiili mitattiin URAS-menetelmällä (Salonen 1979, 1981). Mitatut muuttujat ja niiden lyhenteet ovat taulukossa 3 ja analyysitulokset taulukossa 3.

Taulukko 3. Fysikaalis-kemialliset muuttujat.

Päivämäärä	(PVM)		Mn	(Mn)	ug l <sup>-1</sup>
Lämpötila	(t)	°C	Cl	(Cl)	mg l <sup>-1</sup>
Happi	(O2)	mg l <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub>	(SO4)	mg l <sup>-1</sup>
Happi-%	(O2PROS)	%	Na	(Na)	mg l <sup>-1</sup>
Virtaama	(VIRT)	l s <sup>-1</sup>	K	(K)	mg l <sup>-1</sup>
Virtausnopeus	(VNOP)	m s <sup>-1</sup>	Mg	(Mg)	mg l <sup>-1</sup>
Alkaliniteetti	(ALK)	mmol l <sup>-1</sup>	Ca	(Ca)	mg l <sup>-1</sup>
Asiditeetti	(ASID)	mmol l <sup>-1</sup>	Al	(Al)	ug l <sup>-1</sup>
pH	(pH)		Klorofylli-a	(KLOR)	ug l <sup>-1</sup>
Väriluku	(VÄRI)	Pt mg l <sup>-1</sup>	Perustuot.kyky	(PT)	mg C m <sup>-3</sup>
COD <sub>Mn</sub>	(COD)	mg l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	Pimeäsitoutumiskyky	(PIS)	mg C m <sup>-3</sup>
Kok.N	(NKOK)	ug l <sup>-1</sup>	Kiintoaine	(KIA)	mg l <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> -N	(NO3)	ug l <sup>-1</sup>	Liuk. epäorg.C	(DIC)	mg l <sup>-1</sup>
Kok.P	(PKOK)	ug l <sup>-1</sup>	Liuk. org. C	(DOC)	mg l <sup>-1</sup>
PO <sub>4</sub> -P	(PO4)	ug l <sup>-1</sup>			
Fe	(Fe)	ug l <sup>-1</sup>			

Taulukko 4. Fysikaalis-kemialliset analyysitulokset. Näytteiden järjestyksen sama kuin kuvassa 2.

NR	PURO	PVM	t	O2	O2PROS	VIRT	VNO3P	ALK	ASID	PH	VÄRI	COD	MKOK	NO3	PKOK	PO4	Fe	Mn	Cl	SO4	Na	K	Mg	Ca	Al	KLOR	PT	PIS	KIA	DIC	DOC			
12	VALK	240785	20.1	8.8	97	21.7	.29	.00	.03	5.89	5	1.7	187	1	5	0	66	40	1.0	8.0	1.0	.4	4	1.9	53	1.0	35.0	.7	.8	.5	7.3			
23	VALK	11085	9.8	9.8	87	18.2	.23	.01	.05	5.72	5	2.2	186	5	5	0	150	31	1.2	6.1	1.1	.4	5	1.9	45	1.3	22.0	.1	.5	.9	9.2			
11	LAMAKOSKI	240785	20.0	8.2	90	120.4	.27	.01	.08	5.46	30	5.6	233	1	5	0	135	26	1.1	9.4	1.4	.3	7	2.4	203	1.2	37.0	2.7	.4	.8	8.3			
25	VOORI	11085	8.0	8.4	71	12.6	.18	.01	.14	5.30	25	6.3	313	6	7	0	134	24	1.4	7.4	1.6	.3	6	2.2	220	.7	14.0	1.5	.4	2.5	12.2			
13	MAKI	240785	19.0	8.3	89	.10	.10	.00	.09	5.13	15	3.2	213	1	7	0	316	93	1.0	7.8	.9	.5	4	1.9	147	.2	18.0	.5	.7	.9	6.3			
24	MAKI	11085	8.7	10.1	87	7.9	.40	.00	.08	5.13	15	4.0	241	4	7	1	279	98	1.2	6.6	1.0	.5	1.4	1.9	155	2.4	16.0	.6	1.6	.9	7.9			
2	VALK	140585	8.9	10.0	83	84.3	.63	.00	.10	5.28	10	2.8	240	63	5	0	163	41	1.7	7.2	1.0	.5	5	2.0	90	2.3	64.0	1.0	.8	1.2	8.2			
3	MAKI	140585	9.6	9.0	79	106.4	.51	.09	.15	5.08	20	4.5	341	58	7	0	392	141	1.5	7.5	1.0	.6	5	2.0	185	2.7	9.1	1.2	1.2	1.5	8.2			
14	MAKI	280785	20.0	2.4	28	19.2	.08	.00	.10	5.44	100	12.0	377	16	18	1	359	40	1.6	8.7	1.5	.3	6	2.3	270	1.5	8.1	1.2	1.7	5.8	20.9			
15	MATO	310785	14.9	7.4	73	592.8	.58	.00	.19	5.05	50	8.9	329	65	21	7	890	31	2.1	3.7	.7	.4	4	1.0	175	3.0	5.0	2.4	2.3	1.4	14.8			
4	LAMAKOSKI	140585	10.5	8.6	77	592.8	.58	.00	.19	5.05	50	8.9	329	65	9	1	399	79	1.5	10.0	1.3	.3	7	2.6	370	2.0	46.0	1.8	1.4	1.9	9.0			
22	LAMAKOSKI	11085	8.3	8.8	62	35.1	.33	.00	.52	2.22	35	7.3	471	35	14	2	425	51	1.5	8.9	1.5	.4	6	2.5	325	1.2	2.3	3.3	3.8	2.6	6.5			
7	MURTO	220585	3.3	9.5	70	189.0	.53	.02	.13	5.33	50	8.7	310	19	8	1	335	30	1.6	7.7	1.4	.4	7	2.5	325	1.2	13.0	3.3	.6	1.6	18.0			
17	MURTO	300785	15.4	5.5	55	241.9	.64	.05	.36	5.39	550	42.0	969	76	106	60	1150	48	5.0	1.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	7.2	77.0	3.4	.6	2.2	38.2		
28	MURTO	160985	9.2	4.9	57	241.9	.64	.00	.55	4.26	480	80.0	1070	46	103	59	2510	92	6.6	2.0	1.1	.8	1.5	505	2.2	6.5	7.7	2.5	3.5	36.4				
6	SUO	220585	1.8	11.1	80	116.6	.43	.00	.20	4.83	150	20.0	360	8	18	0	887	26	.7	1.0	.2	.8	9	2.2	410	.7	9.2	2.0	.8	3.8	54.0			
26	MATO	160985	11.0	9.0	99	60.9	.45	.00	.15	4.88	140	19.0	360	6	16	2	942	36	.4	.8	.4	.5	1.3	303	2.6	36.0	1.6	.9	1.1	18.2				
5	MATO	290585	14.6	8.9	88	374.6	.76	.00	.49	7.14	140	21.0	367	0	19	2	808	46	3.7	5.4	.7	.4	4	1.1	192	3.4	83.0	6.1	1.4	1.2	14.7			
8	LIUHA	220585	.4	11.9	81	98.2	.66	.00	.30	4.27	230	32.0	452	8	19	4	731	34	.7	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0		
18	LIUHA	300785	10.6	8.9	80	.39	.39	.04	.18	5.38	280	26.0	532	9	29	1	1440	19	.6	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	
16	SUO	310785	12.5	8.0	76	.39	.39	.10	.00	5.20	200	28.0	447	3	30	10	1740	33	.7	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	
27	SUO	160985	9.0	7.7	90	97.8	.70	.00	.44	4.31	350	63.0	722	0	23	5	1950	56	.2	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	
29	LIUHA	160985	7.8	7.0	84	.70	.70	.00	.44	4.31	350	63.0	722	0	23	5	1950	56	.2	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
9	PEIPIN	290585	4.8	11.8	92	216.4	.84	.15	.00	6.46	20	4.1	227	2	11	1	79	8	.7	2.3	1.2	.5	7	2.0	22	4.0	131.0	11.0	1.2	2.6	9.5			
10	VIHTA	290585	4.5	11.4	88	100.6	.31	.07	.00	6.45	30	5.9	215	22	9	1	51	25	.1	3.4	1.0	.5	4	1.6	37	2.7	66.0	8.7	.6	1.7	8.2			
20	VIHTA	70885	15.1	9.7	97	.31	.31	.10	.00	6.95	30	5.5	201	3	7	1	39	5	.5	3.0	1.1	.5	5	1.9	40	2.3	33.0	.8	1.7	1.5	6.8			
31	VIHTA	180985	10.5	10.0	109	56.0	.31	.10	.00	6.88	25	5.1	197	0	7	0	44	11	.7	3.1	1.1	.5	5	1.9	40	2.3	33.0	.8	1.7	1.5	6.8			
19	PEIPIN	70885	16.2	9.7	99	.31	.31	.18	.00	7.15	20	4.0	217	1	11	1	65	0	.2	3.5	1.1	.6	9	2.2	25	1.3	76.0	1.5	1.5	2.6	4.7	6.6		
21	KALLIO	70885	16.6	10.0	102	.31	.31	.18	.00	7.15	25	5.1	196	1	11	1	65	0	.2	3.6	1.3	.6	7	2.6	14	1.0	48.0	1.1	.6	2.6	9.3			
30	PEIPIN	180985	10.8	10.8	113	167.5	.63	.18	.00	7.27	15	3.6	183	0	9	0	75	3	.7	3.4	1.4	.6	9	2.4	10	2.7	37.0	1.2	.9	2.5	8.8			
32	KALLIO	180985	10.4	10.1	113	31.6	.11	.17	.00	7.06	25	5.8	210	0	7	0	126	0	.6	4.8	1.3	.5	7	2.7	14	2.7	30.0	1.3	.7	2.5	9.8			

### 3.2.2 P o h j a e l ä i m e t

Näytteitä kerättiin kolmen näytteenottokierroksen aikana, keväällä lumien sulamisen aikoihin (tulvahuippu), kesällä ja syksyllä. Poikkeuksena Kuusamon Kalliopuro, josta näytteet otettiin vain kesällä ja syksyllä, koska alunperin kohteeksi valittu puro osoittautui tutkimukseen soveltumattomaksi.

Pohjaeläinnäytteet otettiin puroista semikvantatiivisesti potkuhaavimenetelmällä (INSTA 1983). Haavin ja seulan silmäkoko oli 0.5 mm. Kustakin kohteesta noudettiin touko- ja syyskuussa 5, ja heinäkuussa 2 tai 3 osanäytettä (näytteen pinta-ala noin 0.1 m<sup>2</sup>). Näytteenottopisteet valittiin puron eri habitaateista.

Pohjaeläimet poimittiin laboratoriossa valkopohjaiselta alustalta valaistua suurennuslasia apuna käyttäen. Eläimet säilöttiin noin 70 %:seen alkoholiin ja määritettiin preparointi- ja tutkimusmikroskooppia käyttäen. Osanäytteet analysoitiin erillisinä, mutta yhdistettiin laskennallisessa käsittelyssä.

Lajinmääritykset perustuvat seuraaviin lähteisiin:

Hirudinea; Mann 1964  
 Ephemeroptera; Bengtson 1930, Schoenemund 1930,  
 Tiensuu 1939, Saaristo 1966, Müller-Liebenau 1969,  
 Macan 1979, Saaristo ja Savolainen 1980  
 Plecoptera; Brinck 1952, Hynes 1977  
 Odonata; Valle 1952  
 Coleoptera; Freude ym. 1971, Holland 1972, Richoux 1982  
 Trichoptera; Hickin 1967, Lepneva 1970, 1971, Solem 1971, 1983  
 Mollusca; Macan 1977

Kaikkien pohjaeläinryhmien määrityksessä ei päästy lajitallisuudelle, vaan osassa jouduttiin tyytymään suvun, heimon tai jopa vain luokan tarkkuuteen.

### 3.2.3 L a s k e n t a m e n e t e l m ä t

Aineiston laskennallinen käsittely on kokonaisuudessaan tehty Joensuun yliopiston VAX/785 tietokoneella. Tilastollisissa käsittelyissä käytettiin pääasiassa SPSSx-ohjelmistoa (Nie 1983) ja pohjaeläinyhteisöjen analyysissä TWISPAN- ja DECORANA-ohjelmia (Hill 1979 a,b, Hill ja Gauch 1980). Lisäksi aineiston alkukäsittelyä varten ja eräiden taulukoiden tuottamiseen käytettiin tutkimusryhmän laatimia ohjelmia.

Vesikemiallisen aineiston luokittelussa käytettiin muuttujien logaritmuunnoksista laskettuja varimax-rotatoituja pääkomponenttilatauksia. Kahden eniten selittävän PCA-akselin latauksista laskettiin euklidisten etäisyyksien matriisi, joka

klusteroitiin hierarkisella UPGMA-menetelmällä (Kuva 2).

Ennen yhteisöanalyysijä puron eri habitaateista kerätyt osanäytteet yhdistettiin ja ydistetyistä näytteistä laskettiin lajien prosenttiosuudet (Taulukko 5). Runsaina esiintyvien lajien painon vähentämiseksi ja samalla lajien esiintymisjakauman oikaisemiksi muutettiin prosenttiosuudet lähes logaritmiselle asteikolle käyttämällä ns. octave-muunnosta. Muunnoksen jälkeen prosenttiosuudet saivat arvot 0-9 seuraavasti: 0=0%, 1=>0, 2=0.5, 3=1, 4=2, 5=4, 6=8, 7=16, 8=32, 9=>64%.

TWINSPAN (Two-way indicator species analysis) eli kaksisuuntainen indikaattorilajianalyysi on jakava hierarkinen luokitteluohjelma, jossa lajien runsaussuhteet otetaan huomioon muodostamalla valittujen jakotasojen perusteella ns. pseudolajeja, joita sitten käytetään analyysissä kuten alkuperäisiä lajeja. Varsinainen laskenta tehdään vastinkeskiarvomenetelmällä (reciprocal averaging, RA). Ohjelman yhtenä etuna voidaan pitää sen tulostamaa tiivistä taulukkoa, jossa sekä lajit että näytealat (purot) on järjestetty hierarkisesti (Taulukko 6). Lisäksi voidaan ohjelman edetessä seurata sen ryhmittelyyn käyttämiä jakoperusteita.

DECORANA-ohjelma sisältää kaksi ordinaatioanalyysimenetelmää, aikaisemmin eliöyhteisötutkimuksissa paljon käytetyn vastinkeskiarvomenetelmän (RA) ja sen muunnoksen, detrended correspondence analysis (DCA). Viimeksi mainitussa on pyritty poistamaan ominaisarvolaskentaan perustuvissa ordinaatiomenetelmissä tavallisesti ilmenevää aineiston ääripäiden siirtymistä kohti toisiaan (hevosenkenkäilmiö). Siten DCA-ordinaatioista on helpompi tulkita aineiston mahdollisia ekologisia gradientteja (Kuva 3).

Pohjaeläinaineistosta laskettiin myös pH:n suhteen lajien painotetut keskiarvot (Taulukko 7). Menetelmässä lasketaan lajin runsaudella painotettu vedenominaisuuden keskiarvo kaavalla (Charles 1985):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n p_i (x_i)}{\sum_{i=1}^n p_i}$$

$\bar{x}$  = ominaisuuden keskiarvo

$p_i$  = lajin prosenttiosuus näytteessä

$x_i$  = mitattu ominaisuus näytteessä

Taulukko 5. Pohjaeläinten prosenttiosuudet.

Näytteen nr.	VALK 1		VUOR 1		SUOP 1		LIUH 1		VIHT 1		VALK 2		VUOR 2		
	LANA 1	MÄKI 1	MATO 1	MURT 1	PEIP 1	LANA 2	MÄKI 2	MATO 2	1	2	3	4	5	6	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1 Oligochaeta	4.8	14.3	1.9	45.8	4.9	0.4	29.5	0.2	2.3	2.8	-	-	7.7	2.9	1.8
2 Erpobdella octoculata L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-
4 Asellus aquaticus L.	0.5	1.7	-	5.7	-	-	-	-	0.4	-	0.7	6.3	-	10.3	-
5 Baetis fuscatus L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6 Baetis niger L.	-	-	-	-	-	-	-	-	3.5	1.1	-	-	-	-	-
7 Baetis vernus coll.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.4
8 Baetis rhodani Dict.	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0	5.0	-	-	-	-	-
9 Centropilum luteolum Müll.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10 Heptagenia daleariiga Bgtss.	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	-	-	-
11 Heptagenia fuscogrisea Retz.	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-
12 Heptagenia joernensis Bgtss.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13 Haprophlebia lauta Etn.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2	-	-	-	-	-
15 Leptophlebia marginata L.	-	0.1	-	-	0.4	1.5	0.6	-	-	0.1	-	-	-	-	4.1
16 Leptophlebia vespertina L.	2.6	1.2	22.3	0.4	0.4	0.7	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
17 Paraleptophlebia spp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-	-
18 Ephemerella aurivillii Bgtss.	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
19 Ephemerella ignita Poda	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
20 Caenis horaria L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9
21 Taeniopteryx nebulosa L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
22 Leuctra digitata Kmp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23 Leuctra fusca L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24 Leuctra hippopus Kmp.	0.3	-	-	-	-	0.3	-	-	0.1	0.4	-	-	-	-	-
25 Leuctra nigra Ol.	-	-	-	-	-	1.5	5.2	3.4	-	-	-	-	-	-	-
26 Amphinemura borealis Morton	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	1.8	-	-	-	-	-
27 Amphinemura sulcicollis Steph.	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3	2.6	-	-	-	-	-
28 Protonemura meyeri Pictet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-
29 Nemoura avicularis Morton	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-
30 Nemoura cinerea Retz.	17.5	17.5	13.1	43.7	4.5	7.0	22.5	15.1	-	-	-	-	-	-	-
31 Nemoura flexuosa Aubert	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.4	-	-	-	-	-
32 Nemurella picteti Klp.	-	-	-	-	-	1.8	6.9	21.5	-	-	-	-	-	-	2.4
33 Diura bicaudata L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.7	-	-	-	-
35 Isoperla spp.	-	-	-	-	-	-	-	-	2.8	1.2	-	-	-	-	-
39 Molanna sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40 Calopteryx virgo (L.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41 Somatochlora metallica (Linden)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42 Elmis aenea Ph.Müll.	-	-	-	-	-	-	-	-	28.0	6.5	-	-	-	-	0.6
43 Oulimnius tuberculatus Ph.Müll.	4.7	0.1	-	-	-	-	-	-	1.8	-	43.1	6.3	-	-	-
44 Limnius volkmari Panzer	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.2	-	-	-	-	-
45 Hydraena palustris L.	0.2	-	-	-	-	-	-	-	0.8	0.1	-	-	-	-	-
46 Agabus spp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	3.8	0.7	0.6
47 Sialis spp.	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	0.4	-	-	3.8	0.7	-
48 Hydroptila sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
49 Oxyethira sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50 Rhyacophila nubila Zett.	-	-	-	-	0.6	-	-	-	3.7	0.7	0.7	-	-	-	0.6
51 Neureclipsis bimaculata L.	0.2	-	-	-	0.2	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
52 Plectrocnemia conspersa Curtis	2.9	0.1	1.4	0.1	0.6	0.9	1.7	3.3	-	-	0.7	0.7	11.5	-	-
53 Polycentropus flavomaculatus Pictet	0.3	-	-	-	13.8	-	-	-	-	3.0	3.9	-	-	-	36.5
54 Hydropsyche siltalai Döhler	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	1.8	0.7	-	-	-	-
55 Hydropsyche pellucidula Curtis	0.2	-	-	-	-	-	-	-	2.1	3.2	-	-	-	-	-
56 Molannodes tinctus Zett.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
57 Ceraclea fulva Ramb.	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
58 Micrasema sp.	-	-	-	-	-	3.1	1.2	2.4	0.4	-	-	-	-	-	-
59 Sericostoma personatum K. & Sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	2.9	-	-	-	-	-
60 Limnephilidae spp.	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
61 Potamophylax sp.	0.5	-	-	-	0.2	-	-	-	0.1	0.7	-	-	-	-	-
62 Micropterna sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
63 Halesus sp.	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
64 Chaetopteryx sp.	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-
65 Phryganea grandis L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
66 Agrypnia spp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
67 Oligotricha striata L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
68 Hagenella clathrata Kol.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.1	-
69 Chironomidae spp.	8.9	1.2	4.6	1.1	23.4	2.2	8.1	1.2	36.5	27.8	27.5	25.7	57.7	78.7	12.9
70 Simuliidae spp.	48.3	63.3	56.5	-	48.1	80.3	23.7	52.6	1.1	5.0	19.6	60.7	15.4	-	16.5
71 Tipulidae spp.	0.8	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.1	-	-	-	-	-
72 Limoniidae spp.	0.2	0.1	-	-	-	-	-	0.2	0.9	0.9	-	0.3	-	-	1.8
73 Ceratopogonidae spp.	0.5	0.2	-	1.8	0.2	0.2	-	-	0.4	0.1	-	-	-	-	-
74 Valvata sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
75 Lymnea sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
76 Gyraulus sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-
77 Sphaerium corneum L.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
78 Pisidium spp.	1.8	-	-	1.4	0.6	-	-	-	2.5	0.2	-	-	-	1.5	-

## Taulukko 5. (jatkuu)

nr.	MURT 2		PEIP 2		KALL 2		VALK 3		VUOR 3		SUOP 3		LIUH 3		VIHT 3		KALL 3
	SUOP 2	LIUH 2	18	19	20	21	22	23	24	25	MATO 3	MURT 3	28	29	30	31	
1	8.6	-	4.8	-	-	-	0.4	3.1	1.5	14.0	1.3	0.9	1.6	0.3	0.8	2.0	1.0
2	Erpoocto	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Aselaqua	-	-	-	-	-	2.4	29.4	-	8.5	-	-	-	-	0.6	-	-
5	Baetfusc	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Baetnige	-	-	-	4.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	3.2	-
7	Baetvern	4.3	-	-	0.7	1.0	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Baethod	-	-	-	7.4	6.9	-	-	-	-	-	-	-	-	11.7	14.7	-
9	Centlute	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.3
10	Heptdale	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	-	-
11	Heptfusc	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	1.1
12	Heptjoer	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	Haprlaut	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	-
15	Leptmarg	-	-	-	-	-	-	3.7	-	2.3	10.9	0.1	-	-	0.4	0.8	2.6
16	Leptvesp	-	-	-	-	-	-	1.0	4.6	3.7	0.1	6.0	0.3	-	-	-	2.1
17	Para spp	-	-	-	0.5	-	6.8	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
18	Epheauri	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
19	Epheign	-	-	-	0.9	1.5	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2
20	Caenhora	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Taennebu	1.4	-	-	0.2	1.5	-	-	-	-	23.4	0.5	0.2	-	-	0.4	-
22	Leucdigl	1.4	1.0	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	Leucfusc	-	-	-	0.2	0.5	12.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	Leucnipp	-	-	-	-	-	-	2.4	-	-	24.5	8.0	2.1	-	1.7	5.4	-
25	Leucnigr	1.4	1.0	14.3	-	-	-	-	-	-	-	0.6	0.1	1.6	-	-	-
26	Amphbore	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	Amphsulc	-	-	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	5.0	6.2	-
28	Protmeye	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	-
29	Nemoavic	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	0.2	3.4	-	0.1	-	0.6
30	Nemocine	-	1.0	9.5	-	-	-	25.2	24.6	71.4	54.5	-	14.6	35.9	3.5	-	-
31	Nemoflex	-	-	-	1.6	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	7.7	1.8	-
32	Nemupict	1.4	-	28.6	-	-	-	-	-	-	-	2.7	29.2	5.4	15.2	-	-
33	Diurbica	-	-	-	0.3	-	-	0.3	-	-	-	1.6	-	-	-	0.1	-
35	Isop spp	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	3.3	0.1	0.8
39	Moua sp	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.3	-	-	-	-	-	-	-
40	Calovirg	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
41	Somameta	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
42	Elmiaene	-	-	-	51.6	27.6	0.8	-	-	-	-	1.1	-	-	14.8	17.7	-
43	Oulitube	-	-	-	2.2	0.5	0.4	11.3	1.7	-	-	-	-	-	1.5	-	-
44	Limnvolk	-	-	-	0.2	37.9	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	15.7	-
45	Hydrpalu	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	1.6	-
46	Agab spp	4.3	1.0	-	-	-	0.8	-	-	0.1	-	1.0	0.6	1.0	-	-	-
47	Sial spp	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	0.1	-	-	-	-
48	Hydr sp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-
49	Oxye sp	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
50	Rhyanubi	-	-	-	0.7	1.5	-	0.5	-	-	5.4	0.2	-	-	2.6	0.4	0.2
51	Neurbima	-	-	-	-	20.8	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	72.1
52	Pleaccons	17.1	1.0	9.5	-	-	-	1.1	3.7	4.5	1.2	-	3.2	2.4	2.6	-	-
53	Polyflav	-	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-	8.2	-	-	-	1.1	-
54	Hydrsil	-	-	-	-	-	-	42.4	-	-	-	-	-	-	-	3.2	-
55	Hydrpell	-	-	-	4.1	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	22.6	0.3	-
56	Molatinc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2
57	Cerafulv	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
58	Micra sp	4.3	-	19.0	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	15.8	0.6	0.1	-
59	Seripers	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	3.2	-
60	Limnespp	-	-	-	-	-	1.7	-	0.5	0.2	0.6	0.5	-	0.4	-	0.4	0.2
61	Pota sp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	Micro sp	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	0.1	-	-	-	0.6	-	-
63	Hale sp	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
64	Chae sp	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65	Phrygran	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
66	Agry spp	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.3	-	-	-	-	0.2	0.6
67	Oligstri	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
68	Hageclat	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-
69	Chir spp	51.4	80.2	4.8	15.2	5.4	29.2	3.3	9.6	5.8	5.3	2.7	7.2	3.9	3.5	14.8	5.8
70	Simu spp	4.3	-	4.8	9.5	2.0	14.4	7.2	16.7	11.8	9.2	9.2	21.3	40.8	51.9	0.7	8.7
71	Tipu spp	-	-	-	0.2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.4
72	Limo spp	-	12.9	-	0.2	1.0	-	-	0.6	-	0.3	-	3.0	3.2	3.5	0.7	0.1
73	Cera spp	-	-	-	-	1.0	-	-	0.5	0.5	-	0.1	-	-	0.2	0.1	0.3
74	Valv sp	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1
75	Lynn sp	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
76	Gyra sp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2
77	Sphacorn	-	-	-	-	-	3.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.7
78	Pisi spp	-	-	-	-	0.4	-	-	-	1.8	0.5	-	-	-	4.6	0.4	0.3



Taulukko 7. Pohjaeläinten suhteellisilla osuuksilla painotetut pH-optimit. n=havaintomäärä, \*=keskiarvo, I--I = havaitut ääriarvot, +++ = 75% lajin esiintymisestä.

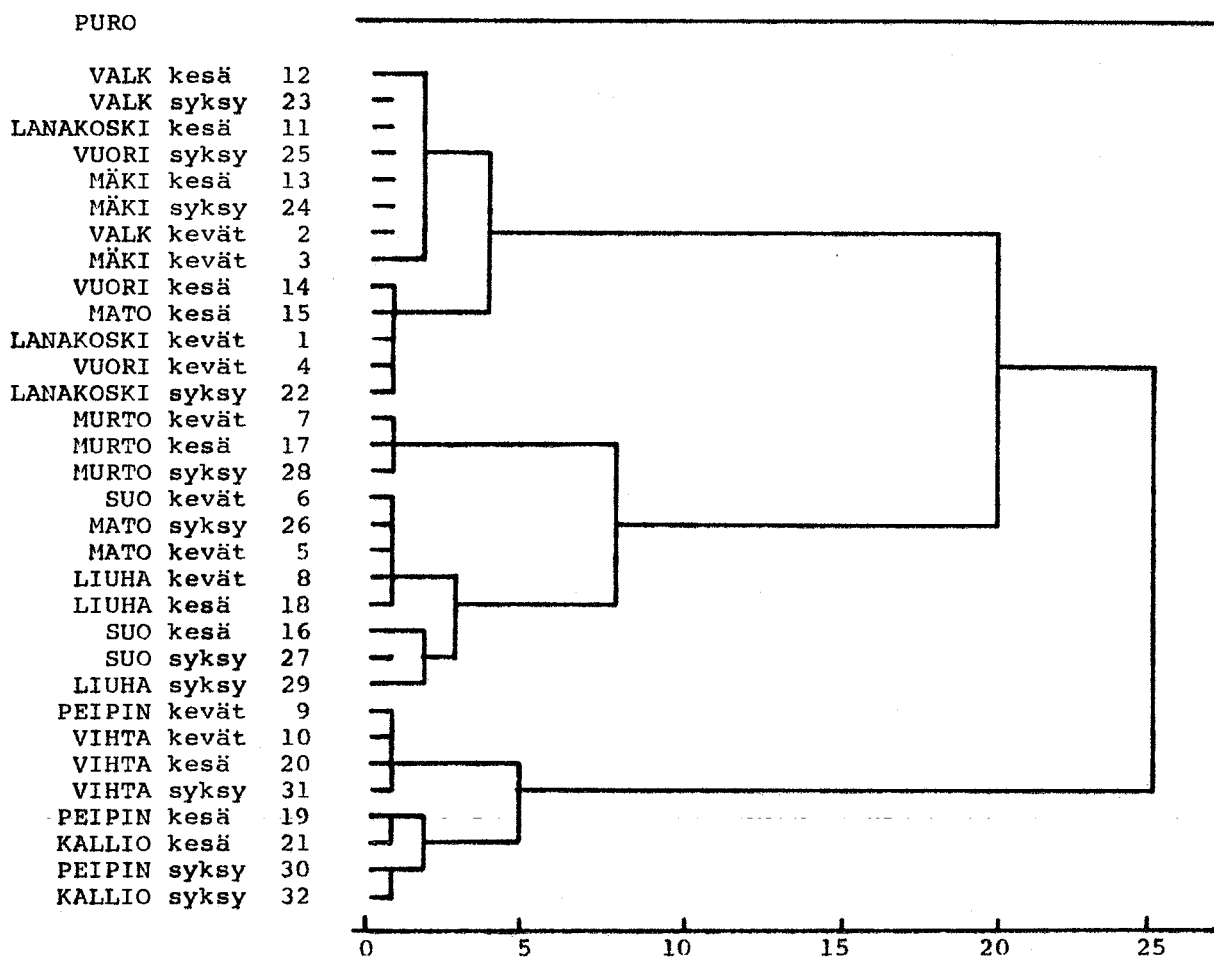
	n	pH	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
			--I	----	I	----	I	----	I
Nemurella picteti Klp.	9	4.8	I++++*++++--I						
Micrasema sp.	10	5.0	I++++*++++-----I						
Micropterna sp.	3	5.0	I++++*+++++I						
Nemoura avicularis Morton	7	5.0	I++++*++++-----I						
Leuctra nigra Ol.	9	5.0	I++++*++++--I						
Taeniopteryx nebulosa L.	8	5.0	I---+*-----I						
Nemoura cinerea Retz.	17	5.1	I++++*+++++I						
Simuliidae spp.	28	5.1	I++++*++++-----I						
Chaetopteryx sp.	2	5.2	I-----*+*						
Plectronemia conspersa Curtis	21	5.2	I++++*+++++I						
Sialis spp.	6	5.2	I-----+*-----I						
Leuctra hippopus Kmp.	10	5.2	I---+*+++++-----I						
Leptophlebia vespertina L.	14	5.2	I++++*++++-----I						
Oligochaeta	26	5.2	I---+*+++++-----I						
Hagenella clathrata Kol.	2	5.2	*-I						
Leptophlebia marginata L.	13	5.3	I---+*+++++-----I						
Polycentropus flavomaculatus Pictet	8	5.3	I++++*+-----I						
Molanna sp.	2	5.3	I*+++++I						
Oligotricha striata L.	1	5.3	*						
Limoniidae spp.	17	5.3	I++++*++++-----I						
Erpobdella octocolata L.	2	5.4	I*						
Hydropsyche siltalai Döhler	5	5.4	I---*-----I						
Diura bicaudata L.	7	5.4	I++++*+-----I						
Agabus spp.	11	5.4	I++++*++++-----I						
Asellus aquaticus L.	11	5.5	I++++*+-----I						
Oxyethira sp.	2	5.5	I*+++++I						
Oulimnius tuberculatus Ph.Müll.	11	5.6	I---+*++++-----I						
Calopteryx virgo (L.)	1	5.7	*						
Phryganea grandis L.	1	5.7	*						
Chironomidae spp.	32	5.7	I---+*+++++-----I						
Baetis vernus coll.	5	5.7	I++*-----I						
Leuctra digitata Kmp.	4	5.7	I++*+++++-----I						
Potamophylax sp.	4	5.8	I++++*+++++I						
Ceratopogonidae spp.	15	5.8	I---+*+++++-----I						
Rhyacophila nubila Zett.	13	6.0	I++++*+++++-----I						
Tipulidae spp.	7	6.0	I++++*+++++-----I						
Limnephilidae spp.	9	6.1	I++++*+++++-----I						
Pisidium spp.	12	6.1	I---+*+++++-----I						
Agrypnia spp.	4	6.3	I++++*+++++-----I						
Halesus sp.	2	6.4	I++++*+++++I						
Amphinemura sulcicollis Steph.	6	6.5	I---+*+++++-----I						
Amphinemura borealis Morton	2	6.5	*						
Caenis horaria L.	1	6.5	*						
Haprophlebia lauta Etn.	3	6.7	I+++*+I						
Sericostoma personatum K. & Sp.	4	6.7	I+++*+--I						
Hydraena palustris L.	6	6.7	I---+*+++++-----I						
Hydroptila sp.	2	6.7	I+++*+I						
Gyraulus sp.	2	6.8	I+++*+I						
Protonemura meyeri Pictet	2	6.8	I---*						
Limnius volkmari Panzer	5	6.8	I+++*+--I						
Baetis niger L.	5	6.8	I+++*+--I						
Ephemerella aurivillii Bgtss.	2	6.9	I+++*+I						
Baetis rhodani Dict.	6	6.9	I---+*+I						
Elmis aenea Ph.Müll.	9	6.9	I---+*+++++-----I						
Heptagenia fuscogrisea Retz.	5	6.9	I---+*+I						
Isoperla spp.	6	6.9	I+++*+I						
Heptagenia dalecarliga Bgtss.	3	7.0	I+++*+I						
Paraleptophlebia spp.	4	7.0	I+++*+I						
Leuctra fusca L.	3	7.1	I-*						
Neureclipsis bimaculata L.	6	7.1	I-----*I						
Centroptilum luteolum Müll.	3	7.1	I*I						
Valvata sp.	2	7.1	*I						
Molannodes tinctus Zett.	1	7.1	*						
Lymnea sp.	3	7.1	I-----*I						
Nemoura flexuosa Aubert	6	7.1	I---+*+I						
Ceraclea fulva Ramb.	3	7.1	I-----*I						
Somatochlora metallica (Linden)	2	7.1	I*						
Sphaerium corneum L.	2	7.1	*I						
Ephemerella ignita Poda	4	7.1	I*I						
Hydropsyche pellucidula Curtis	7	7.1	I-----*+I						
Heptagenia joernensis Bgtss.	1	7.2	*						
Baetis fuscatus L.	1	7.2	*						



## 4 TULOKSET

## 4.1 PUROJEN VESIKEMIAALLISET EROT

Vedenlaadultaan purot odotetusti jakaantuivat kolmeen ryhmään, jotka vastaavat samalla eri näytteenottoalueita. Myös eri näytteenottoaikoina purojen vesikemiaa noudatti lähes tätä kolmijakoa. Hierarkinen ryhmittelyanalyysi (Kuva 2) ja sen mukaan järjestetty analyysitulosten taulukko 4 osoittavat, että Kuusamon purot (Peipinpuro, Vihtajoki ja Kalliopuro) poikkeavat selvästi muusta aineistosta. Näiden purojen vesi on paremmin puskuroitu, pH korkeampi ja rauta- ja mangaanipitoisuudet alhaisemmat kuin muissa puroissa. Lähes yhtä selvästi poikkeavat Valtimo-Sotkamon alueen purot (Matopuro, Suopuro, Liuhapuro ja Murtopuro) Ylämaan puroista (Lanakoski, Valkpuro, Mäkipuro ja Vuoripuro). Ylämaan puroissa veden väriarvot sekä kokonaistypen ja -fosforinpitoisuudet ovat selvästi alhaisemmat. Yleensä näiden ryhmien sisällä eivät eri aikoina otetut näytteet eroa suuresti toisistaan. Poikkeuksena on kuitenkin Matopuron kesänäyte, joka on ryhmittelyanalyysissä joutunut Ylämaan näytteiden ryhmään ilmeisesti muista poikkeavan korkean kloridipitoisuuden johdosta.



Kuva 2. Purojen vedenkemian hierarkinen ryhmittely.

Veden happamuudessa oli selvä vuodenaikainen vaihtelu. Keväällä lumensulamisvesien vaikutuksesta pH:t olivat kaikissa tapauksissa alhaisimmat. Kesällä pH yleensä nousi ja laski jälleen syksyllä, mikä voi olla myös happamien sateiden vaikutusta. Mittauskertoja on niin vähän, että pitkälle meneviä johtopäätöksiä pH-muutoksien syistä ei voida tehdä (Taulukko 8).

Taulukko 8. Purojen pH eri näytteenottokerroilla.

	pH		
	kevät	kesä	syksy
LANAKOSKI	5.05	5.46	5.33
VALKPURO	5.28	5.89	5.73
MÄKIPURO	5.08	5.13	5.13
VUORIPURO	5.22	5.15	5.30
MATOPURO	4.97	5.44	4.68
SUOPURO	4.83	5.72	5.20
LIUHAPURO	4.27	5.38	4.31
MURTOPURO	4.44	5.39	4.26
PEIPINPURO	6.46	7.15	7.27
VIHTAJOKI	6.45	6.95	6.88
KALLIOPURO	—	7.14	7.06

#### 4.2 POHJAEÄLÄINYHTEISÖJEN RAKENNE

Pohjaeläinnäytteistä määritettiin yhteensä 72 taksonia. Taksonien määrä puroa ja näytettä kohti vaihteli 6:sta 32:een. Lajimäärä oli aina alhaisin kesänäytteissä ja korkein keväällä tai syksyllä (Taulukko 9).

Taulukko 9. Kokonaislajimäärät eri näytteenottokerroilla.

	kevät	kesä	syksy
LANAKOSKI	19	12	17
VALKPURO	11	6	17
MÄKIPURO	8	6	10
VUORIPURO	8	7	18
MATOPURO	15	13	14
SUOPURO	13	11	19
MURTOPURO	10	8	14
LIUHAPURO	9	9	12
PEIPINPURO	32	23	29
VIHTAJOKI	32	18	29
KALLIOPURO	—	20	21

Keskimäärin korkein lajimäärä oli Kuusamon puroissa (25.5

taksonia/näyte). Kahdella muulla alueella lajimäärät olivat lähes yhtä suuret, Ylämaalla 11.6 ja Valtimo-Sotkamossa 12.3 taksonia/näyte. Kesänäytteet eivät lisänneet purojen lajiston monimuotoisuutta, vaan monet lajit, jotka esiintyivät runsaina keväällä ja syksyllä puuttuivat kesänäytteistä. Tämä selittyy monien pohjaeläinten vuodenaikaiselinkierrolla; helpoimmin löydettävät ja tunnistettavat vaiheet esiintyvät keväällä ja syksyllä.

Pohjaeläinaineistosta tehdyssä TWINSPAN-ryhmittelyssä (Taulukko 6) eri näytteenottokertojen yhteisöt noudattavat pääpiirteissään järjestystä: Valtimo-Sotkamosta Ylämaan kautta Kuusamoon. Poikkeuksina tähän järjestykseen ovat Mäkipuron kesänäyte, joka sijoittuu taulukossa äärimmäiseksi vasemmalle, ja Matopuron kaikki näytteet, jotka ovat Ylämaan ja Kuusamon näytteiden välissä. Selitys voisi löytyä Matopuron osalta puron ominaisuuksista, sillä muut Valtimo-Sotkamon purot saavat alkunsa pohjavedestä, mutta Matopuro alkaa Iso Matojärvestä.

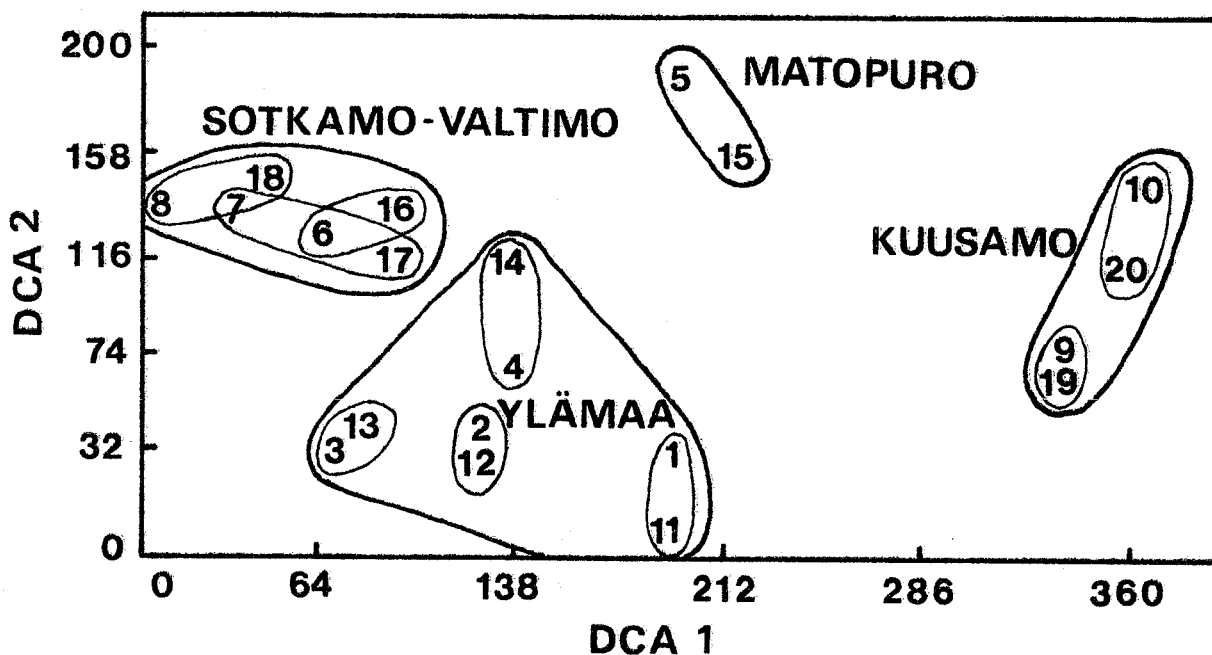
Saatussa ryhmittelyä testattiin monimuuttujaerotteluanalyysillä, jonka mukaan veden alkaliniteetti, pH, väri, rauta- ja mangaanipitoisuudet selittävät yli 80% pohjaeläinyhteisöjen ryhmittelyä. Vastaava tulos saatiin myös DCA-ordinaation testauksessa, jota tarkastellaan lähemmin tässä raportissa myöhemmin. On siis perusteltua väittää, että taulukossa 4 purojen järjestys kuvastaa happamuusgradienttia siten, että kaikkein happamin ympäristö on taulukossa vasemmalla ja vähiten hapan oikealla. Lajit, jotka indikoivat tässä aineistossa happamia puroja sijoittuvat taulukon yläosaan, "indiferentit" keskivaiheille ja neutraalin ympäristön lajit alaosan.

Mm. Leuctra nigra ja Nemurella picteti-lajit esiintyvät lähinnä happamissa, tummavetisissä Valtimo-Sotkamon puroissa. Lisäksi riippumatta vedenväristä happamissa puroissa esiintyivät yleisinä Nemoura cinerea ja Plectronemia conspersa. Pelkästään kirkkaissa happamissa puroissa elivät Leptophlebia vespertina ja L. marginata. Viimeksi mainitun esiintyminen oli kuitenkin epäyhtenäinen. Asellus aquaticus rajoittui tässä aineistossa lähes yksinomaan happamiin puroihin.

Vähemmän happamiin ja hyvin puskuroituihin puroihin olivat keskittyneet Baetis-suvun päivänkorennot B. niger ja B. rhodani sekä vesiperhoset Hydropsyche pellucidula ja Sericostoma personatum, koskikorento Nemoura flexuosa ja kovakuoriainen Elmis aenea.

Koska vähälajiset kesänäytteet poikkesivat selvästi alustavissa DCA-ordinaatioissa muista näytteistä, on ne poistettu tässä esitettävästä DCA-tuloksesta (Kuva 3). Kahden ensimmäisen

mäisen DCA-akselin avaruudessa purojen kevät- ja syysyhteisöt sijoituvat lähelle toisiaan. Tämä osoittaa näiden näytteiden samankaltaisuutta. Myös eri alueiden yhteisöt sijoittuvat erilleen. Vain Matopuron näytteet poikkeavat muista Valtimo-Sotkamon alueen näytteistä. Pohjaeläinyhteisöistä DCA-menetelmällä lasketuilla kahden ensimmäisen akselin arvoilla on selvä yhteys vedenlaatuun. Ensimmäinen akseli selittyy purojen pH:lla ja ravinnepitoisuudella, ja toisen akselin arvoilla on tilastollisesti merkitsevä positiivinen riippuvuus veden värin kanssa.



	DCA 1	DCA 2	
T	.26	-0.14	** p < 0.01
JOHT	-0.52**	-0.25	*** p < 0.001
ASID	-0.59**	.19	
pH	.86***	-0.23	
VÄRI	-0.51**	.53**	
NKOK	-0.54**	.35	
PKOK	-0.37	.33	
VIRT	.18	-0.03	
CO2	.02	.16	
DOC	-0.55**	.43	

Kuva 3. Purojen kevät- ja kesänäytteiden DCA-ordinaatio sekä 1. ja 2. akselin ja eräiden vedenominaisuuksien väliset korrelaatiot.

## 5 TULOSTEN TARKASTELU

### 5.1 POHJAEELÄIMET HAPPAMOITUMISEN INDIKAATTOREINA

Aineiston pienuuden ja pH-jakauman epäjatkuvuuden vuoksi on pelkästään tämän tutkimuksen tulosten perusteella vaikea arvioida yksityiskohtaisesti eri lajien sopivuutta happamoitumisen indikaattoreiksi. Purojen pH-jakaumasta ja alhaisesta mittausfrekvenssistä johtuen useiden lajien happamuuden sietokyky ei tullut esille. Muihin pohjoismaisiin tutkimuksiin nähden havainnot ovat kuitenkin saman suuntaisia ja varsinkin happamuutta sietävien lajien osalta varsin yhtäpitäviä. Kuvaan 4 on koottu tämän aineiston sekä Norjassa ja Ruotsissa havaitut pH -toleranssirajat eräille päivänkorentolajeille sekä muutamille muille pohjaeläimille.

Eräs suurimmista vaikeuksista lajien indikaattoriarvoa punnittaessa on useiden pohjaeläinryhmien levinneisyyden ja lajikohtaisen ekologian puutteellinen tuntemus. Varsinkaan pienten virtaavien vesien pohjaeläimistöä ei maassamme ole tutkittu. Julkaistut levinneisyystiedot perustuvat melko vähäisiin havaintopisteisiin ja ovat usein vanhentuneita. Seuraavassa esitettävät tiedot lajien levinneisyydestä ja niiden suosimista habitaateista perustuvat päivänkorentojen osalta pääosin Tiensuun (1939) tutkimukseen, koskikorentojen osalta Meinanderin (1965), ja vesiperhosten osalta Nybomin (1960) julkaisuihin.

#### 5.1.1 Päivänkorennot (Ephemeroptera)

Pääosa päivänkorentolajeista esiintyi yksinomaan Kuusamon puroissa. Kahden lajin puuttuminen muilta alueilta selittyy niiden levinneisyydellä: Haprophlebia lauta-lajia on tavattu vain Kuusamossa ja Ephemerella aurivilliin eteläisin löytöpaikka on Oulu. Muut tässä tutkimuksessa esiintyvät päivänkorennot ovat enemmän tai vähemmän yleisinä levinneet koko tutkimusalueelle (Tiensuu 1939).

Kaikilla näyttenottokerroilla Kuusamon puroissa esiintyi eniten Baetis rhodani ja B. niger-lajeja. Molemmat ovat yleisiä, yksinomaan virtaavien vesien lajeja. Edellisen lajin nymfit elävät lähes kaikenlaisissa virtaavissa vesissä, jälkimmäinen suosii hitaampaa virtausta ja kasvillisuutta (Müller-Liebenau 1969, Savolainen ja Saaristo 1981). Raddum ja Fjellheim (1984) pitävät B. rhodani-lajia hyvänä happamoitumisen indikaattorina Norjassa.



Ruotsissa havaittu kokeellinen pH-toleranssiraja B. rhodanille oli kuitenkin 4.5 ja B. nigerille 4.8. Maastohavainnot antoivat miltei samanlaisen tuloksen (Engblom ja Lingdel 1983, 1984).

Tässä tutkimuksessa tavatuista päivänkorentolajeista happamoitumiselle herkkiä ovat mm. Centroptilum luteolum, Heptagenia dalecarlica, H. joernensis, Ephemerella ignita ja Caenis horaria. Centroptilum luteolum viihtyy sekä seisovassa että virtaavassa vedessä ja on yleinen koko maassa. Lajilla on mahdollisesti kaksi sukupolvea (Brittain 1974, vrt. Hirvenoja 1964) ja aikuisia yksilöitä tapaa maassamme koko kesän (Tiensuu 1939).

Heptagenia dalecarlica esiintyy koko Suomen järviolueella, mutta on itäisempi ja pohjoisempi kuin lähilaji H. sulphurea. Eteläisessä Suomessa H. dalecarlica näyttää suosivan oligotrofisten järvien kivikkorantoja, pohjoisessa laji viihtyy yhtä hyvin eri kokoisissa virtaavissa vesissä (Saaristo ja Savolainen 1980, Savolainen ja Saaristo 1981). Heptagenia joernensis näyttää Tiensuun (1939) vähäisten havaintojen perusteella harvinaiselta maassamme, mutta Savolaisen (suullinen tiedonanto) mukaan laji on melko yleinen suurten järvien tyrskyrannoilla sekä Pohjois-Suomen joissa. Kuusamon suurissa joissa laji on aiemmin todettu harvinaiseksi (Savolainen ja Saaristo 1981). Heptagenia dalecarlica esiintyi aineistossa kaikilla näytteenotto-kerroilla, H. joernensis vain kesän näytteissä. Jälkimmäisen lajin kaikki ilmoitetut lentoajat ovat elokuulta (Tiensuu 1939, Savolainen ja Saaristo 1981), joten on mahdollista että laji talvehtii munana tai pienenä nymfinä.

Ephemerella ignita on koko maassa yleinen eri tyyppisissä virtaavissa vesissä sekä järvien tyrskyrannoilla (Tiensuu 1939). Useimmista muista päivänkorenoista poiketen laji talvehtii munana ja on nymfiasteella tavoitettavissa vain kesällä, mikä saattaa heikentää sen käyttöarvoa indikaattorilajina.

Caenis horaria esiintyy koko Etelä- ja Keski-Suomessa ja paikoin Lapissakin (Saaristo 1966). Etelä-Suomen pienissä metsäjärvissä laji on yleinen (Kenttämies ym. 1985), Kuusamossa harvinainen ja vähälukuinen lammissa ja joissa (Saaristo ja Savolainen 1981). Caenis horaria, kuten muutkin Caenis-lajit, on eräs happamuudelle herkimmistä päivänkorenoista, mutta pienet, kivi- tai sorapohjaiset purot eivät ole sille tyyppillisiä elinympäristöjä. Nymfit elävät pohjasedimentissä ryömien ja suosivat seisovaa vettä ja pehmeitä pohjia.

Happamista Ylämaan ja Valtimo-Sotkamun alueiden puroista löytyi miltei yksinomaan lajit Leptophlebia marginata ja L.

vespertina, joista jälkimmäinen runsaampana ja säännöllisemmin. Molemmat lajit elävät sekä seisovassa, että virtaavassa vedessä koko maassa (Tiensuu 1939). Monissa tutkimuksissa lajien on todettu sietävän hyvin alhaista pH:ta (Bagge ja Salmela 1978, Harmanen 1980, Engblom ja Lingdell 1983, 1984, Otto ja Svensson 1983, Raddum ja Fjellheim 1984).

Valtimon Suopurosta löytyi Heptagenia fuscogrisea, jolle todettu happamuustoleranssiraja on suurin piirtein sama kuin edellisten lajien (Kuva 4, vrt. myös Taulukko 7). H. fuscogrisea on, toisin kuin muut Heptageniidae-lajit, sopeutunut elämään pääasiassa seisovissa vesissä. Laji on yleinen koko maassa (Tiensuu 1939).

Ruotsin pienten virtaavien vesien päivänkorentofaunan kartoituksessa yksi tai useampi edellisistä kolmesta lajista esiintyi noin 80 %:ssa tutkituista kohteista, silloin kun pH oli 5-6 ja 60 %:ssa, kun pH oli <5. Yli pH 6.5:n lajit puuttuivat 70 %:sti. Tällöin Leptophlebia-lajit ja H. fuscogrisea joutuvat ilmeisesti väistymään kilpailussa happamuudelle sensitiivisempien lajien tieltä (Johansson ja Nyberg 1981). Kuusamon kohteissa tavattiin kaikki kolme lajia, mutta Leptophlebia-lajeja ei läheskään yhtä runsaina kuin happamissa Ylämaan ja Nurmeksen alueen puroissa.

Sotkamon Matopurosta ja Suopurosta löytyi kesällä Baetis vernus-ryhmän (B. macani, B. subalpinus, B. vernus) nymfejä. Kaikki ryhmän lajit ovat varsin sensitiivisiä happamuudelle (Kuva 4). Lajit talvehtivat munina tai inaktiivisina pieninä nymfeinä. Nopea kasvu tapahtuu alkukesällä ja aikuiset kuoriutuvat loppukesällä (Ulfstrand 1968, Brittain 1974, Andersen ym. 1978). Aktiivinen kasvukausi herkkine nahanluonti- ja kuoriutumisvaiheineen jää kevään ja syksyn happamuusmaksimien väliin. Tällöin nymfit voisivat selvitä, jos kesäaikainen pH on riittävän korkea. Harmanen (1980) olettaa Leuctra digitatan (Plecoptera) selviämisen ajoittain happamassa vedessä perustuvan vastaavan kaltaiseen elinkiertoon. Tällaiset kesällä kasvavat lajit eivät esitetyn oletuksen perusteella soveltuisi indikoimaan tulva-aikaisia pH-minimejä.

### 5.1.2 Koskikorentot (Plecoptera)

Koskikorentojen esiintyminen tutkimusalueilla ei ollut yhtä selvästi Kuusamon puroihin painottunutta kuin päivänkorentojen. Aikaisemmissa tutkimuksissa vain muutaman Plecoptera-lajin on todettu olevan happamuudelle herkkä (Kuva 4). Eräät lajit näyttävät pikemminkin suosivan alhaista pH:ta. Townsend ym. (1983) havaitsivat Leuctra nigran ja Nemurella pictetini viihtyvän erityisen hyvin happamissa puroissa. Meinel ja Kleiner (1984) totesivat, L. nigran, N. pictetini



ja Nemoura cinerea dominanssin puroissa osoittavan voimakkaasti muuttuneita olosuhteita. Etelä-Ruotsissa happamissa puroissa lajit ovat vallitsevia (Otto ja Svensson 1983). Tässä tutkimuksessa kaikki kolme lajia esiintyivät runsaina Valtimo-Sotkamon alueen puroissa, ja N. cinerea oli yksin vallitseva Ylämaan puroissa. Mitään näistä lajeista ei löytynyt Kuusamon vähemmän happamista tai neutraaleista puroista, vaikka niiden levinneisyys ulottuu Pohjois-Suomeen (Meinander 1984). Nemoura flexuosa esiintyi yksinomaan Kuusamossa. Laji lienee melko harvinainen, mutta on levinnyt koko maanhan (Meinander 1965). Harmanen (1980) havaitsi N. flexuosan puuttuvan kokonaan tutkitusta happamasta Ruotsin rannikkojoesta, vaikka laji oli runsas vertailujoessa. Raddum ja Fjellheim (1981) esittävät Diura bicaudatan toleranssirajaksi pH 5.5:ttä. Laji löytyi Ylämaan Lanakoskesta (pH 5.5) ja Sotkamon Matopurosta (pH 4.7). Taeniopteryx nebulosa tavattiin mm. Murtopurosta. Näytteenottohetken pH oli 4.26, joten tällekin lajille muualla aiemmin havaittu toleranssiraja osoittautui liian korkeaksi (vrt. Kuva 4).

Isoperla spp. käsittää lajit I. grammatica ja I. obscura (mahd. myös I. difformis), jotka tässä työssä käsitellään yhdessä. Isoperla obscura on levinneisyydeltään pohjoinen ja I. grammatica on yleinen koko maassa (Meinander 1965). Otto ja Svensson (1983) havaitsivat I. grammatican happamuutta kestäväksi, mutta Raddum ja Fjellheim (1984) löysivät lajia vain harvoin alle pH 5.4:n, eivätkä lainkaan alle pH 5.2:n puroista (Kuva 4). Tässäkin tutkimuksessa laji puuttui happamista puroista, mutta käyttö indikaattorina vaatisi myös tämän lajin osalta mm. levinneisyyden tarkempaa tuntemusta.

Koskikorentojen ryhmästä ei tullut esille sellaisia lajeja, joiden puuttumisen voitaisiin katsoa tämän hetkisen tietämyksen perusteella indikoivan puron alhaista pH:ta. Sen sijaan eräiden lajien (Leuctra nigra, Nemoura cinerea, Nemurella picteti) esiintyminen puron valtalajeina näyttää osoittavan happamuutta.

### 5.1.3 Vesiperhoset (Trichoptera)

Useimmat vesiperhoslajit esiintyivät tässä aineistossa jokseenkin satunnaisesti ja harvalukuisina. Happamissa puroissa tavattiin runsaana Plectronemia conspersa, jonka on todettu sietävän varsin hyvin alhaista pH:ta (mm. Harmanen 1980, Townsend ym. 1983, Meinel ja Kleiner 1984, vrt. myös Kuva 4). Laji on yleinen koko maassa pienissä puroissa ja ojissa (Nybom 1960), mutta ei esiintynyt tutkituissa Kuusamon kohteissa. Myös Rhyacophila nubila, Neureclipsis bimaculata ja Polycentropus flavomaculatus, jotka olivat eräissä puroissa runsaita, on osoitettu alhaista pH:ta kestäviksi (Kuva 4).

Raddum ja Fjellheim (1984) pitävät vesiperhosista Hydropsyche-lajeja parhaina kirkkaiden virtaavien vesien happamoitumisen indikaattoreina. Suvun lajit esiintyivät vain satunnaisesti, kun pH oli <5.7 ja puuttuivat täysin alle pH 5.2:ssa. Hydropsyche pellucidula ja H. siltalai löytyivät Lanakoskesta (pH 5.1), jälkimmäinen varsin runsaana. Etelä-Ruotsista lajit todettiin vielä happamammasta ympäristöstä (Otto ja Svensson 1983, vrt. Kuva 4). Puroissa runsaana esiintyneistä vesiperhosista nämä lajit näyttävät kuitenkin happamuudelle herkimmiltä, ja niiden pH-toleranssi on heikompi kuin joidenkin päivänkorentojen. Monet ekologiset tekijät vaikuttavat Hydropsyche-lajien esiintymiseen, minkä vuoksi niiden puuttusta on vaikea osoittaa pelkästään happamuudesta johtuvaksi (Andersen ja Tysse 1985).

#### 5.1.4 Muut ryhmät

Kovakuoriaisista (Coleoptera) runsaimpina esiintyivät Elmintidae-lajit: Elmis aenea, Limnius volckmari ja Oulimnius tuberculatus. Kaikki kolme löytyivät Kuusamosta, mutta Ylämaalta vain O. tuberculatus, joka siten vaikuttaa happamuutta kestävältä. Valtimo-Sotkamon alueelta tavattiin ainoastaan muutama E. aenea-toukka Matopurosta. Aiempien tutkimuksien perusteella E. aenea ja L. volckmari vaikuttavat jossain määrin sensitiivisiltä veden happamuudelle (Kuva 4). Agabus-lajit keskittyivät happamiin puroihin ja Hydraena-lajit vähemmän happamiin.

Happamille puroille luonteenomaisia pohjaeläimiä olivat vesisiira (Asellus aquaticus) ja kaislakorennot (Sialis spp.), jotka on aikaisemmin järvitutkimuksissa havaittu happamuutta sietäviksi lajeiksi (Wiederholm ja Eriksson 1977, Kenttämies ym. 1985). Vesisiiran pH-toleranssiraja on noin 4.5 (vrt. Kuva 4, Taulukko 7).

Ainoa juotikas (Hirudinea) aineistossa oli Ylämaan Lumpeise-nojasta löydetty Erpobdella octoculata. Tämä yleinen, eurytooppinen laji ei ole happamuudelle herkkä (Kuva 4). Raddum ja Fjellheim (1984) eivät löytäneet hevosjuotikasta (Haemopsis sanguisuga) virtaavista vesistä, joiden pH oli alle 6:n (Kuva 4). Tämä ja muut yleiset juotikaslaajat voisivat olla potentiaalisia happamoitumisen indikaattoreita. Juotikkaiden tavoittamiseksi saattaa pohjakivien nostelu olla tarpeen potkuhaavinnan ohella.

Simpukoista (Lamellibranchiata) vaikeasti määritettäviä Pisidium -lajeja löytyi myös happamista puroista, mutta kotilot (Gastropoda) puuttuivat täysin. Yleisillä ja helposti määritettävillä kotilolajeilla saattaisikin olla indikaattoriarvoa.

## 5.2 PUROTUTKIMUKSEN ERITYISPIIRTEET

Tutkittaessa happamoitumisen vaikutuksia purojen pohjaeläinyhteisöjen rakenteeseen, on valuma-alue huomioitava kokonaisuutena. Puron vesimäärän kasvaessa yläjuoksulta alajuoksulle myös sen fysikaalis-kemialliset ja biologiset ominaisuudet muuttuvat. Vannote ym. (1980) esittämän joen jatkuvuushypoteesin mukaan oleellisin muutos on rantakasvillisuuden vaikutuksen väheneminen joen yläjuoksulta alajuoksulle mentäessä.

Samalla orgaanisen aineksen määrän lisääntyminen ja laadun muuttuminen karkeasta hienompaan vaikuttaa puron tai joen auto-heterotrofiasuhteeseen ja pohjaeläinten ravinnonottotapojen suhteellisiin osuuksiin. Myös pohjaeläinlajisto muuttuu vaiheittain (Vannote ym. 1980). Hypoteesin mukaan yläjuoksulla dominoivat pilkkojat ja pohjakerääjät. Joen keskijuoksulla perifytonlevien määrän kasvaessa kaapijat yleistyvät. Alajuoksulla vallitsevina ovat yleensä kerääjät, jotka suodattavat ravintonsa virtaavasta vedestä (esim. Hydropsychidae-lajit). Anttila (1985) on todennut jatkuvuushypoteesin selittävän hyvin Kyrönjoen vesistöalueen pohjaeläinyhteisöjen muutoksia (katso myös Cummins ym. 1981, Hawkins ja Sedell 1981, Minshall ym. 1982 ja Ross ja Wallace 1982.).

Jos puro lähtee järvestä, on luusua paitsi lämpötilan, myös ravinnonsaannin suhteen tietyille lajeille edullinen paikka. Wiberg-Larssen (1980) ja Malmqvist ja Brönmark (1984) ovat todenneet luusuan pohjaeläinlajiston ja ravinnonottotaparyhmien rakenteen poikkeavan huomattavasti puroissa kauempana luusuasta vallitsevasta tilanteesta.

Tämän tutkimuksen kohteista Murto-, Liuha- ja Suopuro poikkesivat valuma-alueeltaan muista, järvistä laskevista puroista. Tämä heijastui mm. alhaisempana veden lämpötilana (Taulukko 4), mikä puolestaan voi selittää Leuctra nigran ja Nemurella pictetini runsauden näissä puroissa. Lajit suosivat kylmiä lähdevesiä (Brinck 1952, Hirvenoja 1960).

Veden virtausnopeus on purojen eläimistölle tärkeä ympäristötekijä. Virtausnopeus vaikuttaa mm. ravinnon saantiin, veden happipitoisuuteen ja substraatin laatuun. Pienille virtaaville vesille on ominaista virtaaman ja virtausnopeuden suuret vaihtelut. Keväällä vuolaana virtaava puro saattaa alivalumakausilla kuivua kokonaan. Ajoittainenkin alhainen virtausnopeus saattaa täysin estää monien pohjaeläinten esiintymisen. Ylämaan Mäki- ja Vuoripurossa vesimäärä ja virtausnopeus laskivat kesällä hyvin alhaisiksi (Taulukko 4), mikä yksin riittää selittämään mm. voimakasta virtausta vaativien Hydropsyche-lajien puuttumisen (vrt. Miller 1985).

Edellä olevan perusteella korostuu purojen happamoitumistut-

kimuksissa näytteenottoapaikan valinnan merkitys. Jotta voitaisiin tehdä luotettavia vertailuja, olisi näytteenotto- paikka pystyttävä sijoittamaan siten, että abiottiset ja bi- oottiset tekijät voidaan vakioida. Kohteiksi tulisi valita pohjaeläimille mahdollisimman 'optimaaliset' purot ja näyt- teenottopisteet (muiden ominaisuuksien, paitsi pH:n osalta). Käytännössä kohteet väistämättä poikkeavat toisistaan, joten tulosten tulkinta edellyttää lajien ekologisten vaatimusten tuntemusta.

Virtaavan veden pohjaeläimille, varsinkin hyönteistoukille, on ominaista ajautuminen virran mukana (drifting). Ajautu- malla lajit voivat hakeutua niille edullisempiin olosuhtei- siin esim. virtausnopeuden laskiessa liian alhaiseksi (Cibo- rowski 1983) tai ravinnonsaannin heikentyessä (Bohle 1978). Ajautumisen on havaittu lisääntyvän eräillä lajeilla, kun puroa on keinotekoisesti happamoitettu (Hall ym. 1980).

Kun koko populaatio tuhoutuu tai ajautuu muualle epäedul- listen olosuhteiden vaikutuksesta, uudelleen kolonisoitumista voi tapahtua yläpuolisesta vesistöstä ajautumalla, siivel- listen aikuisten lentäessä vastavirtaan (Müller 1982) tai ve- sistöstä toiseen ennen munimista (Brinck 1952). Pienissä eristyneissä vesistöissä lajin kerran kadottua voi uudelleen kolonisoituminen olla hidasta, vaikka olosuhteet palaisi- vatkin edullisiksi. Suuremmissa virtaavissa vesissä korvau- tuminen voinee tapahtua nopeammin esim. sivuhaaroista, joissa olosuhteet ovat pysyneet lajille suotuisina. Saat- taakin olla vaikeata tulkita, mitä edeltävää tilannetta het- kellinen pohjaeläimistön tila heijastaa.

### 5.3 POHJAELÄINTUTKIMUKSEN SOVELTUVUUS HAPPAMOITUMISEN SEURANTAAN

Kirjallisuuden ja vuoden 1985 tutkimusaineiston perusteella voidaan sanoa voitavan pohjaeläintutkimuksista kehittää yksi vartenotettava happamoitumisen vesibiologinen seurantamene- telmä. Olisi kuitenkin tarpeen laajentaa suomalaista pohjae- läinaineistoa kattamaan kaikki eteläsuomalaiset purotyypit. Tämän raportin aineistoon sisältyi vain yksitoista puroa ja niistäkin Kuusamon alueen purot sijaitsivat eliömaantieteel- lisesti ehkä liian kaukana muista aiheuttaen siten jossakin määrin tulkintavaikeuksia.

Jatkotutkimuksissa purot tulisikin valita kaikki Etelä- ja Keski-Suomesta ja mahdollisuuksien mukaan muiden HAPRO-tutki- mushankkeen vesibiologisten kohteiden läheisyydestä, koska vain silloin olisi taattu riittävän laaja tausta-aineisto. Lisäksi ohjelmaan tulisi ottaa myös kirkkaita, happamuudel- taan neutraaleja tai vain lievästi happamia puroja.

Tämän alustavan tutkimuksen perusteella näyttäisi yksi eri

habitaateilta kerätty kokoomanäyte riittävän kuvaamaan puron pohjaeläinyhteisön rakennetta. Näytteenottoajankohdaksi tulisi valita syksy, koska silloin puroissa on tarjolla monipuolinen pohjaeläinyhteisö, joka on lähes kevytyhteisön kaltainen. Syksy kuitenkin soveltuu paremmin alueellisen seurantatutkimuksen kenttäajankohdaksi, koska suuressa osassa maataamme syksy on pitkä, kun taas mannerilmaston kevät on usein nopeasti alkava ja lyhyt. Mahdollisia happamoitumisen indikaattoreita on silloin puron sijasta haavittava ilmasta.

## 6 T I I V I S T E L M Ä

Tämä tutkimus käsittelee kirjallisuuteen ja kenttäaineistoon perustuen virtaavien vesien pohjaeläinten reagoimista vesien happamoitumiseen. Kenttäaineisto kerättiin yhdeltätoista puroilta korkean happaman laskeuman alueelta Ylämaalta ja matalamman laskeuman alueilta Valtimo-Sotkamosta ja Kuusamosta. Pohjaeläinnäytteet kerättiin potkuhaavimenetelmällä kolmen näytteenottokierroksen aikana keväällä, kesällä ja syksyllä. Samanaikaisesti pohjaeläinnäytteiden kanssa otetuista vesinäytteistä analysoitiin tavanomaiset kemialliset muuttujat ja lisäksi perustuotantokyky, pimeäsitoutuminen in vitro sekä epäorgaaninen ja orgaaninen hiili.

Vesikemiallisten analyysien hierarkisen UPGMA-ryhmittelyn mukaan kolme tutkimusaluetta poikkesivat selvästi toisistaan. Kuusamon alueen puroissa veden alkaliniteetti oli suurempi, ja niiden rauta- ja mangaanipitoisuudet olivat muita alueita alhaisemmat. Kaikkein alhaisimmat pH:t mitattiin Valtimo-Sotkamon alueen puroista (usein alle 5). Nämä purot ovat ruskeavetisiä latvapuroja. Ylämaan purot olivat kirkasvetisiä ja niiden veden pH vaihteli 5.1 ja 5.9 välillä.

Pohjaeläinaineiston TWINSPAN-ryhmittelyn selittivät 80%:sti veden alkaliniteetti, pH, väri sekä rauta- ja mangaanipitoisuudet. Vastaava tulos saatiin DCA-ordinaation avulla. Siinä DCA:n ensimmäisen akselin selittäjäksi saatiin pH ja ravinteet ja toisen akselin selitti tilastollisesti merkittävästi veden väri. Monimuuttuja-analyysien perusteella voitiin todeta pohjaeläinyhteisöjen eroavan selvästi toisistaan ja happamien purojen yhteisöt erosivat vielä veden värin mukaan.

Kaikkien määritettävien pohjaeläinlajien pH-toleranssia ei tässä tutkimuksessa ilmeisesti saavutettu aineiston pienuuden ja sen huonon kattavuuden vuoksi. Mutta useimmille lajeille saadut pH-rajat olivat kuitenkin sopuosinnussa muissa pohjoismaissa saatujen tulosten kanssa.

Virtaavien vesien pohjaeläimet näyttäisivät myös tämän tutkimuksen mukaan soveltuvan hyvin happamoitumisen biologiseksi seurantamenetelmäksi. Mutta koska Suomesta puuttuvat lähes täysin aikaisemmat puroekologiset tutkimukset, ovat tiedot monien pohjaeläinlajien ekologiasta ja levinneisyydestä vielä puuttellisia ja laajemmat selvitykset olisivat tarpeen.

#### ENGLISH SUMMARY

This report is a literature review with new field data dealing with biological effects of acidification on macrozoobenthos in small running waters. The field studies were carried out at eleven small streams in three areas affected by high (Ylämaa) or low (Valtimo-Sotkamo and Kuusamo) aerial acid load. Semiquantitative benthic samples were collected three times a year, in spring, summer and autumn with the kicking technique. Water samples for physico-chemical analyses and primary productivity measurements were taken at each occasion.

According to principal component analysis and hierarchical clustering (UPGMA) of water chemistry data the three research areas were clearly different: in Kuusamo the alkalinity and pH were highest but Fe- and Mn-concentrations lowest. The most acid and dark coloured streams were found in Valtimo-Sotkamo area (pH frequently < 5) whereas those of Ylämaa area were clear and acid (pH 5.1-5.9).

Alkalinity, pH, and water colour together with Fe- and Mn-contents explained 80 % of the TWINSpan classification of the benthic fauna. This result was confirmed by DCA-ordination. The relationships between pH and nutrients and the first axis of DCA were statistically the most significant and water colour explained most of the variation of the second axis. Our results suggest a clear change in benthic invertebrate communities with increasing acidity of the water. In most acid streams water colour (humic content) seemed to have a marked influence on the benthic fauna, too.

The lower limit of pH tolerance was not found for all invertebrates identified because of the lack or small number of "moderate" and extremely acidic streams in this material. The pH tolerance of most species was, however, in a good accordance with results given earlier from Sweden and Norway.

## KIRJALLISUUS

- Andersen, T. & Tysse, Å. 1985. The adult Trichoptera community in two western Norwegian river. - *Notulae Entomol.* 65: 81-91.
- Andersen, T., Fjellheim, A., Larsen, R. & Otto, C. 1978. Relative abundance and flight periods of Ephemeroptera, Plecoptera and Trichoptera in a regulated West Norwegian river. - *Norw. J. Ent.* 22: 139-144.
- Andersson, E. 1969. Life cycle and growth of *Asellus aquaticus* (L.). With special reference to the effect of temperature. - *Rep. Inst. Freshwat. Res., Drottningholm* 49: 1-26.
- Anttila, M.-E. 1985. Koskikivikoiden pohjaeläimistö Kyrönjoen vesistöissä. - *Vesihallitus - National Board of Waters, Finland. Tiedotus* 257: 1-72.
- Bagge, P. & Salmela, V.M. 1978. The macrobenthos of the river Tourujoki and its tributaries (Central Finland). 1. Plecoptera, Ephemeroptera and Trichoptera. - *Not. Entomol.* 58: 159-168.
- Bell, H.L. 1971. Effect of low pH on the survival and emergence of aquatic insects. - *Water Res.* 5: 313-319.
- Bell, H.L. & Nebecker, A.V. 1969. Preliminary studies on pH tolerance of aquatic insects to low pH. - *J. Kansas Ent. Soc.* 42: 230-236.
- Bengtson, S. 1930. Kritische Bemerkungen über einige Nordische Ephemeropteren, nebst Beschreibung neuer Larven. - *Lunds Univ. Årsskr. N. F.* 2, 3(26): 1-19.
- Bohle, H.W. 1978. Beziehungen zwischen dem Nahrungsangebot, der Drift und der räumlichen Verteilung bei Larven von *Baetis rhodani* (Pictet), (Ephemeroptera: Baetidae). - *Arch. Hydrobiol.* 84: 500-525.
- Borgström, R. & Hendrey, G.R. 1976. pH tolerance of the first larval stage of *Lepidurus arcticus* (Pallas) and adult *Gammarus lacustris* G.O. Sors. - *SNSF-project IR 22176*: 1-37.

- Brinck, P. 1952. Bäcksländor. Plecoptera. - Svensk Insektfauna 15: 1-127.
- Brittain, J. E. 1974. Studies on the lentic Ephemeroptera and Plecoptera of Southern Norway. - Norsk Ent. Tidsskr. 21: 135-154.
- Burton, M.T., Stanford, R.M. & Allan, J.W. 1985. Acidification effects of stream biota and organic matter processing. - Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42: 669-675.
- Charles, D.F. 1985. Relationship between surface sediment diatom assemblages and lake water characteristics in Adirondack lakes. - Ecology 66: 994-1011.
- Ciborowski, J.J.H. 1983. Influence of current velocity, density and detritus on the drift of two mayfly species (Ephemeroptera). - Can. J. Zool. 61: 119-125.
- Cummins, K.W. 1973. Trophic relations of aquatic insects. - Annual Rev. Entomol. 18: 183-206.
- Cummins, K. W. & Klug, M. J. 1979. Feeding ecology of stream invertebrates. - Annual Rev. Ecol. Syst. 10: 147-172.
- Cummins, K.W. Klug, M.J., Ward, G.M., Spengler, G.L., Speker, R.W., Ovink, R.W., Mahan, D.C. & Petersen R.C. 1981. Trends in particulate organic matter fluxes, community processes and macroinvertebrate functional groups along a Great Lakes drainage basin river continuum. - Verh. Internat. Verein. Limnol. 21: 841-849.
- Dickson, W. 1978. Some effects of the acidification of Swedish lakes. - Verh. Int. Ver. Limnol. 20: 851-856.
- Drablos, D. & Tollan, A. (eds.) 1980. Ecological impact of acid precipitation. - Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980. 383 p. SNSF-project. Oslo-Ås, Norway.
- Elliot, J. M. 1965. Daily fluctuations in drift invertebrates in a Dartmoor stream. - Nature 205: 1127-1129.
- Engblom, E. & Lingdell, P.E. 1983. Bottenfaunans användbarhet som pH-indikator. - SNV PM 1741: 1-181.
- Engblom, E. & Lingdell, P.E. 1984. The mapping of short-term acidification with the help of biological



- pH indicators. - Institute of Freshwater Research, Drottningholm. Report 61: 60-68.
- Fiance, S.B. 1978. Effects of pH on the biology and distribution of *Ephemerella funeralis* (Ephemeroptera). - *Oikos* 31: 332-339.
- Freude, H., Harde, K. W. & Lohse, G. A. 1971. Die Käfer Mitteleuropas. Band 3. Krefeld.
- Friberg, F., Otto, C. & Svensson, S. B. 1980. Effects of acidification on the dynamics of allochthonous leaf material and benthic invertebrate communities in running waters. In: Drablös, D. & Tollan, A. (Eds.), Ecological impact of acid precipitation. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980: 304-305.
- Frost, S., Huni, A. & Kershaw, W.E. 1971. Evaluation of a kicking technique for sampling stream bottom fauna. - *Can. J. Zool.* 49: 167-173.
- Gaufin, A.R. 1973. Studies on the tolerance of aquatic insects to low pH. In: Water quality requirements of aquatic insects 44-58. - US Environmental Protection Agency, EPA-660/3-73-004. (Ref. Scullion & Edwards 1980).
- Gauch, H.G., 1982. Multivariate analysis in community ecology. Cambridge University Press, Cambridge.
- Goldman, C.R., Steemann-Nielsen, E., Vollenweider, R.A. & Wetzel, R.G. 1969. A manual on methods for measuring primary production in aquatic environments. IBP Handbook 12: 70-73. Oxford and Edinburgh.
- Haines, T.A. 1981. Acid precipitation and its consequences for aquatic ecosystems: A review. - *Trans. Am. Fish. Soc.* 110: 669-707.
- Hall, R.J. & Likens, G.E. 1980. Ecological effects of experimental acidification on a stream ecosystem. In: Drablös, D. & Tollan, A. (Eds.), Ecological impact of acid precipitation. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980: 375-376.
- Hall, R.J., Likens, G.E., Fiance, S.B. & Hendrey, G.R. 1980. Experimental acidification of a stream in the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire. - *Ecology* 61: 976-989.

- Hall, R.J., Pratt, J.M. & Likens, G.E. 1982. Effects of experimental acidification on macroinvertebrate drift diversity in a mountain stream. - *Water, Air and Soil Pollution* 18: 273-287.
- Harmanen, M. 1980. Der Einfluss saurer Gewässer auf den Bestand der Ephemeriden und Plecopterfauna. - *Gewässer und Abwässer* 66-67: 130-136.
- Harriman, R. & Morrison, B. 1980. Ecology of acid streams draining forested and non-forested catchments in Scotland. In: Drablös, D. & Tollan, A. (Eds.), *Ecological impact of acid precipitation. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 11-14, 1980*: 312-313.
- Harriman, R. & Morrison, B. 1982. Ecology of streams draining forested and non forested in an area of central Scotland subject to acid precipitation. - *Hydrobiologia* 88: 251-263.
- Hawkins, C.P. & Sedell, J.R. 1981. Longitudinal and seasonal changes in functional organization of macroinvertebrate communities in four Oregon streams. - *Ecology* 62: 387-397.
- Hickin, N. E. 1967. *Caddish larvae. Larvae of the British Trichoptera*. London. 479 p.
- Hill, M.O. 1979a. DECORANA - A FORTRAN program for detrended correspondence analysis and reciprocal averaging. - Cornell University. Ithaca, N.Y.
- Hill, M.O. 1979b. TWINSPLAN - A FORTRAN program for arranging multivariate data in an ordered two-way table by classification of the individuals and attributes. - Cornell University. Ithaca, N.Y.
- Hill, M.O. & Gauch, H.G. 1980. Detrended correspondence analysis, an improved ordination technique. - *Vegetation* 42: 47-58.
- Hirvenoja, M. 1960. Ökologische Studien über die Wasserinsekten in Riihimäki (Südfinland) II. Plecoptera. - *Ann. Ent. Fenn.* 26: 199-201.
- Hirvenoja, M. 1964. Studien über die Wasserinsekten in Riihimäki (Südfinland). 4. Ephemeroptera, Odonata, Hemiptera, Lepidoptera und Coleoptera. - *Ann. Ent. Fenn.* 30: 65-93.

- Holland, D. G. 1972. A key to the larvae, pupae and adults of the British species of Elminthidae. - Freshw. Biol. Ass. Sc. Publ. 26: 1-58.
- Holopainen, A.-L., Hovi, A. & Rönkkö, J. 1986. Species composition and primary production of phytoplankton, dark fixation and benthic diatoms in small forest brooks in eastern Finland. (käsikirjoitus).
- Hynes, H. B. N. 1970. The ecology of running waters. Liverpool, 555 p.
- Hynes, H. B. N. 1977. A key to the adults and nymphs of the British stoneflies (Plecoptera) with notes on their ecology and distribution. - Freshw. Biol. Ass. Sc. Publ. 17: 1-92.
- INSTA 1983. Insta C 12, AG 14 Bottenfauna. Förslag till standard provtagning handhåv. Utkast 2. 6 s.
- Jeffries, D. S., Cox C. M. & Dillon D. J. 1979. Depression of low pH in lakes and streams in central Ontario during snowmelt. - J. Fish. Res. Board. Can. 39: 640-646.
- Johansson, K. & Nyberg, P. 1981. Försurningen av svenska ytvatten - effekter och omfattning 1980. - Information från sötvattenslaboratoriet, Drottningholm 6: 1-117.
- Jordbruksdepartement 1982. Försurning idag och i morgon. - Jordbruksdepartementet, Kommitten Miljö 82. 232 s. Stockholm.
- Kauppinen, V. 1978a. Pohjaeläimistöistä ja siihen vaikuttavista tekijöistä Kiiminkijoen vesistön koskissa. - Pro gradu-tutkielma, Oulun yliopiston eläintieteen laitos. 54 s.
- Kauppinen, V. 1978b. Pohjaeläimistöistä ja siihen vaikuttavista tekijöistä kolmessa Kalajoen koskessa kesällä 1978. - Kokkolan vesipiirin vesitoimisto, moniste. 11 s.
- Kenttämies, K., Haapaniemi, S., Hynynen, J., Joki-Heiskala, P. & Kämäri, J. 1985. Biological characteristics of small acidic lakes in southern Finland. - Aqua Fennica 15: 21-33.
- Kuusela, K. 1979. Early summer ecology and community structure of the macrozoobenthos on stones in the Jäväjänkoski rapids on the river Lestijoki, Finland. - Acta Univ. Ouluensis, Ser. A. Sci. Rerum. Nat. 87, Biol. 6: 1-132.

- Kuznetsov, S.I. & Romanenko, V.I. 1967. Produktion der Biomasse heterotropher Bakterien und die Geschwindigkeit ihrer Vermehrung in Rybinsk Stausee. - Verh. Int. Ver. Limnol. 16: 1493-1500.
- Kämäri, J. 1984. Suomen karujen pienvesistöjen happamoitumisherkyys. - Vesihallitus - National Board of Waters, Finland. Tiedotus 239: 1-112.
- Leivestad, H., Hendrey, G., Muniz, I.P. & Snekvik, E. 1976. Effects of acid precipitation on freshwater organisms. In: Braekke, F.H. (Ed.), Impact of acid precipitation on forest and freshwater ecosystems in Norway. SNSF - project, FR6/76: 87-111.
- Lepneva, S. G. 1970. Larvae and pupae of Annulipalpia. Fauna of the U.S.S.R., Trichoptera. Vol. II, No. 1. Jerusalem.
- Lepneva, S. G. 1971. Larvae and pupae of Integripalpia. Fauna of the U.S.S.R., Trichoptera. Vol. II, No. 2. Jerusalem.
- Lillehammer, A. 1975. Norwegian stoneflies IV. Laboratorial studies on ecological factors influencing distribution. - Norw. J. Entomol. 22: 95-108.
- Macan, T. T. 1977. A key to the British fresh and brackish water Gastropods with notes on their ecology. - Freshw. Biol. Ass. Sc. Publ. 13: 1-44.
- Macan, T. T. 1979. A key to the nymphs of the British species of Ephemeroptera with notes on their ecology. - Freshw. Biol. Ass. Sc. Publ. 20: 1-80.
- Malmqvist, B. & Brönmark, C. 1984. Functional aspects of lake outlet versus a springfed stream ecosystem. - Verh. Internat. Ver. Limnol. 22: 1992-1996.
- Mann, K. H. 1964. A key to the British freshwater leeches with notes on their ecology. - Freshw. Biol. Ass. Sc. Publ. 14: 1-50.
- Matthias, V. 1982. Der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Zusammensetzung von Bergbachbiozönosen, dargestellt an einigen Mittelgebirgsbächen des Kaufunger Waldes (Nordhessen/Sudniedersachsen). - Univ. d. Landes Hessen, Kassel 1982: 1-135.
- Meinander, M. 1965. List of the Plecoptera of Eastern Fennoscandia. - Fauna Fennica 19: 1-38.

- Meinander, M. 1984. Plecoptera of Inari Lapland. - Kevo Notes 7: 39-40.
- Meinel, W. & Kleiner, S. 1984. Zum Einfluss saurer Niederschläge auf die Zoozöosen zweier Mittelgebirgsbäche im Kaufunger Wald. - Gewässersauerung in der Bundesrepublik Deutschland. Umwelt Bundes Amt. Materialien 1/84: 413-426.
- Merritt, R. W., Cummins, K. W. & Burton, T. M. 1984. The role of aquatic insects in the processing and cycling of nutrients. - In: Resh, W. H. & Rosenberg, D. M. (Eds.). The ecology of aquatic insects. New York: 134-163.
- Miller, C. 1985. Correlates of habitat favourability for benthic macroinvertebrates at five stream sites in an Appalachian Mountain drainage basin, U.S.A. - Freshw. Biol. 15: 709-733.
- Minshall, G.W., Brook, J.T. & LaPoint, T.W. 1982. Characterization and dynamics of benthic organic matter and invertebrate functional feeding group relationships in the upper Salomon River, Idaho (USA). - Int. Rev. ges. Hydrobiol. 67: 793-820.
- Müller, K. 1982. The colonization cycle of freshwater insects. - Oecologia 52: 202-207.
- Müller-Liebenau, I. 1969. Revision der europäischen Arten der Gattung Baetis Leach, 1815 (Insecta, Ephemeroptera). - Gewässer und Abwässer 48/49: 1-214.
- Nie, N.H. 1983. SPSSx user's guide. - Chicago IL. 752 p.
- Nybacka, K. 1980. Rapport om kvattenkvaliteten i Lappfjärds å - Isojoki enligt biotiska index och kemisk-fysikaliska parametrar. - Vasa vattendistrikt, duplicerad rapport. 75 s.
- Nybacka, K. & Nyman, C. 1982. Den makroskopiska bottenfaunan i några forsavsnitt i Perho ås mellersta lopp 1980. - Duplicerad rapport. Kronoby kommun. 11 s.
- Nybom, O. 1960. List of Finnish Trichoptera. - Fauna Fennica 6: 1-56.
- Nyman, C. 1983. Strömbottenfaunan som indikator på regleringseffector - en litteraturöversikt. - Vesihallituksen monistesarja. 176: 1-29.

- Olsson, T. 1981. Overwintering of benthic macroinvertebrates in ice and frozen sediment in a north Swedish river. - *Holarctic Ecol.* 4: 161-166.
- Otto, C. & Svensson, B.S. 1983. Properties of acid brown water streams in South Sweden. - *Arch. Hydrobiol.* 99: 15-36.
- Overrein, L.M., Seip, H.M. & Tollan, A. 1980. Acid precipitation - effects on forest and fish. Final Report on the SNSF-project 1972-1980. - *Res. Rap. FR* 19.
- Raddum, G.R. 1979. Virkninger av lav pH på insektlarver. (Effects of low pH on insect larvae). - SNSF-project, IR45/79: 1-58.
- Raddum, G.R. & Fjellheim, A. 1984. Acidification and early warning organisms in freshwater in Western Norway. - *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22: 1973-1980.
- Richoux, P. 1982. Coleopteres aquatiques (Genres: adultes et larve) Introduction Partique a la systematicue des organismes des eaux continentales Francaises. 2. 56 s.
- Ross, D.H. & Wallace, J.B. 1982. Longitudinal patterns of production, food consumption, and seston utilization by net-spinning caddisflies (Trichoptera) in a southern Appalachian stream (USA). - *Holarctic Ecology* 6: 270-284.
- Saaristo, M. 1966. Revision of the Finnish species *Caenis* Steph. (Ephemeroptera). - *Ann. Entomol. Fennici* 32: 68-87.
- Saaristo, M. & Savolainen, E. 1980. On the identity of *Heptagenia sulphurea* (Müller, 1776) and *H. dalecarlica* Bengtsson, 1912 (Insecta, Ephemeroptera). - *Notulae Entomol.* 60: 187-193.
- Salonen, K. 1979. A versatile method for the rapid and accurate determination of carbon by high temperature combustion. - *Limnol. Oceanogr.* 2: 177-183.
- Salonen, K. 1981. Rapid and precise determination of total inorganic carbon and some gases in aqueous solutions. - *Water Resource* 15: 403-406.
- Savolainen, E. & Saaristo, M. 1981. Distribution of mayflies (Ephemeroptera) in the biological province of Kuusamo (Ks), Finland. - *Notulae Entomol.* 61: 117-124.

- Schoenemund, E. 1930. Eintagsflieger oder Ephemeroptera. - Die Tierwelt Deutschlands 19. Jena. 106 p.
- Schröder, Th. 1932. Ber die Möglichkeit einer quantitativen Untersuchung der Boden- und Ufertierwelt fließender Gewässer. - Z. Fisch. 30: 105-125.
- Schwoerbel, J. 1966. Methoden der Hydrobiologie. - Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co. Stuttgart. 207 p.
- Scullion, J. & Edwards, R.W. 1980. The effects of coal industry pollutants on the macroinvertebrate fauna of a small river in the South Wales coalfield. - Freshwater Biol. 10: 141-162.
- Segerstråle, S.G. 1956. The distribution of glacial relicts in Finland and adjacent Russian areas. - Comment. Biol. 15 (18): 1-35.
- Sjöberg, G. & Henricson, J. 1980. Bottenfauna samt näringsval hos abborre vid en stensättning i Lule älv. - FAK informerar 9: 42-49.
- Solem, J. O. 1971. Larvae of the Norwegian species of Phryganea and Agrypnia (Trichoptera, Phryganeidae). - Norsk Ent. Tidsskr. 18: 79-88.
- Solem, J. O. 1983. Identification of Norwegian genera of limnephilid larvae of single-filament gills. (Trichoptera, Limnephilidae). - Ent. scand. 14: 457-461.
- Surber, E. W. 1937. Rainbow trout and bottom fauna in one mile of stream. - Trans. Am. Fish. Soc. 66: 193-202.
- Sutcliffe, D.W. & Carrick, T.R. 1973. Studies of mountain streams in English Lake District. I. pH, calcium, and the distribution of invertebrates in River Duddan. - Freshwater Biol. 3: 437-462.
- Tiensuu, L. 1939. A survey of the distribution of mayflies (Ephemera) in Finland. - Ann. Entomol. Fennici 5: 97-124.
- Tolonen, K. & Jaakkola, T. 1983. History of lake acidification and air pollution studied on sediments in South Finland. - Ann. Bot. Fennici 20: 57-78.
- Tolonen, K., Liukkonen, M., Harjula, K. & Pätilä, A. 1985. Acidification of small lakes in Finland studied by means of sedimentary diatom and Chrysophycean

- remains. In: Smol, J., Batterbee, R., Davis, R. & Meriläinen, J. (eds.), Diatoms and lake acidity. Dr W. Junk. The Hague.
- Townsend, C.R., Hildrew, A.G. & Francis, J. 1983. Community structure in some southern English streams: the influence of physicochemical factors. - *Freshwater Biol.* 13: 521-544.
- Ulfstrand, S. 1968. Life cycles of benthic insects in Lapland streams (Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera, Diptera Simuliidae). - *Oikos* 19: 167-190.
- Valle, K.J. 1952. Suomen eläimet. Animalia Fennica 7. Sudenkorennot, Odonata. - Suomen eläin- ja kasvitieteellinen seura Vanamo. 159 s.
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R. & Cushing, C.E. 1980. The river continuum concept. - *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 130-137.
- Vesihallitus 1981. Vesihallinnon analyysimenetelmät. - Vesihallitus - National Board of Waters, Finland. Tiedotus 213: 1-136
- Vesihallitus 1982. Vesiviranomaisten käyttämät vesitutkimuksen näytteenottomenetelmät. - Vesihallitus - National Board of Waters, Finland Julkaisuja 40: 1-50.
- Wiberg-Larsen, P. 1980. Bestemmelsesnogle til larver af de danske arter af familien Hydropsychidae (Trichoptera) med noter om arternas udbredelse og økologi. - *Entomol. Meddr.* 47:125-140.
- Wiederholm, T. & Erickson, L. 1977. Benthos of an acid lake. - *Oikos* 29: 261-267.
- Williams, N.E. & Williams, D.D. 1979. Distribution and feeding records of the caddisflies of the Motomek River region, Quebec. - *Canadian Journal of Zoology* 57: 2402-2412.
- Zelinka, M. 1984. the effect of low discharge rates on mayfly fauna. - Proc. IV Intern. Confer. Ephemeroptera. V. Landa ym. (Eds.), 323-328, CSAV, 1984.
- Zischke, J.A., Arthur, J.W., Nordlie, K.J., Hermanotz, R.O., Standen, D.A. & Henry, T.P. 1983. Acidification effects on macroinvertebrates and fathead minnows (*Pimephalus promelas*) in outdoor experimental channels. - *Water Res.* 17: 47-63.



PERTTI ELORANTA

**HAPRO-PROJEKTIN PERIFYTONLEVIÄ KOSKEVAT  
TUTKIMUKSET VV. 1984–85**

English summary: Periphyton algae in the acidification  
project lakes in 1984–85

PERTTI HUTTUNEN, ARTO HOVI, HEIKKI HÄMÄLÄINEN

**VIRTAAVIEN VESIEN POHJAEÄIMET JA  
HAPPAMOITUMINEN**

English summary: The effects of acidification on macrozoobenthos  
in running waters

PIRKKO KORTELAJAINEN

**ORGAANISEN AINEEN VAIKUTUS PINTAVESIEN  
HAPPAMUUTEEN - KIRJALLISUUSSELVITYS**

English summary: The role of organic matter in the acidity  
of surface waters - a literature survey

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101  
Helsinki,  
puh. (90) 566 01/julkaisutilaukset

ISBN 951-47-0850-4  
ISSN 0783-327X

HELSINKI 1987

Pirkko Kortelainen

ORGAANISEN AINEEN VAIKUTUS PINTAVESIEN HAPPAMUUTEEN  
- KIRJALLISUUSSELVITYS



SISÄLLYS	sivu
1. JOHDANTO	90
2. HEIKKOJEN JA VAHVOJEN HAPPOJEN EROTTAMINEN GRANIN MENETELMÄLLÄ	92
2.1 Happo-emäs -titraus	93
2.2 Coulometrinen titraus	95
2.3 Suoran kulmakertoimen muutos Granin tit- rauksessa	97
2.4 Granin menetelmästä esitettyä kritiikkiä	98
2.5 Granin menetelmän käyttö happamoitumis- tutkimuksissa	100
3. ORGAANISTEN HAPPOJEN PITOISUUDEN ARVIOIMINEN HUMUKSEN KARBOKSYYLIRYHMIEN AVULLA	102
4. ORGAANISEN AINEEN OSUUS PINTAVESIEN HAPPAMUUDESTA IONITASAPAINOLASKELMIN ARVIOITUNA	106
5. ORGAANISEN AINEEN PUSKURIVAIKUTUS	111
6. ORGAANISEN AINEEN MERKITYS PINTAVESIEN HAPPAMUUDESSA	116
6.1 Turvemaat orgaanisten happojen tuottajina ja mineraalihappojen pidättäjinä	116
6.2 Maankäyttömuotojen vaikutus valunnan happamuuteen	118
6.3 Orgaanisen happamuuden ja antropogeenisen happamuuden vuodenaikainen vaihtelu	119
6.4 Happaman laskeuman ja orgaanisen happamuuden osuus ruskeiden vesien happamuudesta	119
7. TIIVISTELMÄ	121
8. SUMMARY	123
KIRJALLISUUS	127

## A L K U S A N A T

Tämä kirjallisuusselvitys on yhteenveto niistä tutkimuksista, joissa on selvitetty orgaanisen aineen osuutta pintavesien happamuudesta. Työ on tehty vesi- ja ympäristöhallituksen vesi- ja ympäristöntutkimustoimistossa valtakunnalliseen happamoitumisprojektiin (HAPRO) liittyen. Lämpimät kiitokseni MMT Lea Kaupille, MMK Jaakko Manniolle, MMK Tapani Sallantaukselle ja MMK Matti Verralta hyödyllisistä kommentteista käsikirjoitusvaiheessa.



## 1. J O H D A N T O

Happamaan sateeseen, sen alkuperään ja vaikutuksiin liittyy jatkuvasti sekä tieteellisiä että poliittisia erimielisyyksiä. Suuri osa aiheesta käydyistä keskusteluista on käsitellyt vahvojen mineraalihappojen laskeuman ja valuma-alueelta peräisin olevien heikkojen orgaanisten happojen osuutta vesistöjen happamuuteen. (Krug ja Frink 1983, Johnson ym. 1984, Seip ja Dillon 1984, Wright 1984, Krug ja Frink 1984).

Vesien kokonaishappamuus voidaan jakaa vahvoihin ja heikkoihin happoihin. Vahvat hapot ovat vesiliuoksissaan aina täysin dissosioituneita, kun taas heikot hapot määritellään hapoiksi, jotka ovat tietyssä pH:ssa vain osittain dissosioituneita. Kokonaishappamuudella tarkoitetaan sekä dissosioituneiden että dissosioitumattomien happojen summaa, sen sijaan vapaalla happamuudella tarkoitetaan ainoastaan dissosioituneita happoja. Vahvojen happojen anionit, sulfaatti, nitraatti ja kloridi, ovat peräisin etupäässä laskeumasta, heikot hapot taas koostuvat pääosin maaperän orgaanisista hapoista, epäorgaanisista alumiini-, rauta- ja piiyhdisteistä, ammoniumista sekä liuenneesta hiilidioksidista. Pintavesien vapaa happamuus, jota mitataan pH:lla, on lukuisten monimutkaisten tekijöiden ja vuorovaikutusten summa, eikä siihen sisältyviä prosesseja täysin tunneta.

Happaman sateen uskotaan aiheuttaneen laaja-alaisia muutoksia pintavesien kemiassa sekä Pohjois-Euroopassa että Pohjois-Amerikassa. Näillä muutoksilla on ainakin joissakin tapauksissa ollut haitallisia vaikutuksia veden laatuun ja vesieliöihin (esim. Harvey ym. 1981, MOI 1983). On myös esitetty, että valuma-alueilla on tärkeitä luontaisen happamoitumisen lähteitä, jotka ovat voimakkaasti riippuvaisia maankäyttömuodoista (Rosenvist 1978, Krug ja Frink 1983). Sedimenttien piileväanalyysien perusteella monet humusjärvet ovat olleet



luontaisesti happamia jo vuosisatoja (Simola ym. 1985, Tolonen ym. 1986).

Orgaaninen aine vaikuttaa toisaalta myös vesien puskurikapasiteettiin erityisesti alhaisissa pH-arvoissa (pH <5,5), joissa bikarbonaattipuskurikykyä ei enää ole jäljellä. Ahti ja Pätilä (1985) tarkastelivat kirjallisuusselvityksessään turvemaiden vaihtoehtoisia puskurisysteemejä ja päätyivät siihen, että kationinvaihtoon perustuva puskuroituminen olisi merkityksellisin. Myös Sallantaus (1986a) on laajassa kirjallisuusselvityksessään tarkastellut suovesien happamuuteen vaikuttavia tekijöitä.

Turvemaille on tärkeä merkitys valuma-alueiden hydrologialle ja veden kemialle. Turvemaat muuttavat valunnan laatua sekä toimivat samalla mineraalihappojen pidättäjinä ja orgaanisten happojen tuottajina. Turvemaiden pitkäaikaista vaikutusta happamuuden varastoinnina ei kuitenkaan tunneta, ei myöskään niiden merkitystä alueellisesti (Jones ym. 1986).

Vaikka nykyisin tiedetäänkin jo paljon niistä prosesseista, jotka säätelevät pintavesien happamuutta, lukuisia epävarmuustekijöitä on yhä olemassa. Esimerkiksi Suomen olosuhteissa tarvittaisiin lisää tietoa laskeuman muutosprosesseista valuma-alueella ja itse järvessä, jotta voitaisiin arvioida happaman laskeuman osuutta ruskeiden latvavesien happamuuteen. Sekä Kanadassa että Yhdysvalloissa luontaisen happamuuden osuutta pintavesien happamuuteen on tutkittu intensiivisesti ja monia tätä ongelmaa selvittäviä tutkimushankkeita on parhaillaan käynnissä. Vallitsevana käsityksenä on se, että on olemassa pintavesiä, joiden happamuus on suurelta osin orgaanisen aineen aiheuttamaa. Kuitenkin laaja-alaiset tutkimukset viittaavat siihen, että happamoitumisherkillä korkean laskeuman alueilla ilmaperäinen kuormitus on tärkein pintavesien happamuuteen vaikuttava tekijä (Jones ym. 1986).

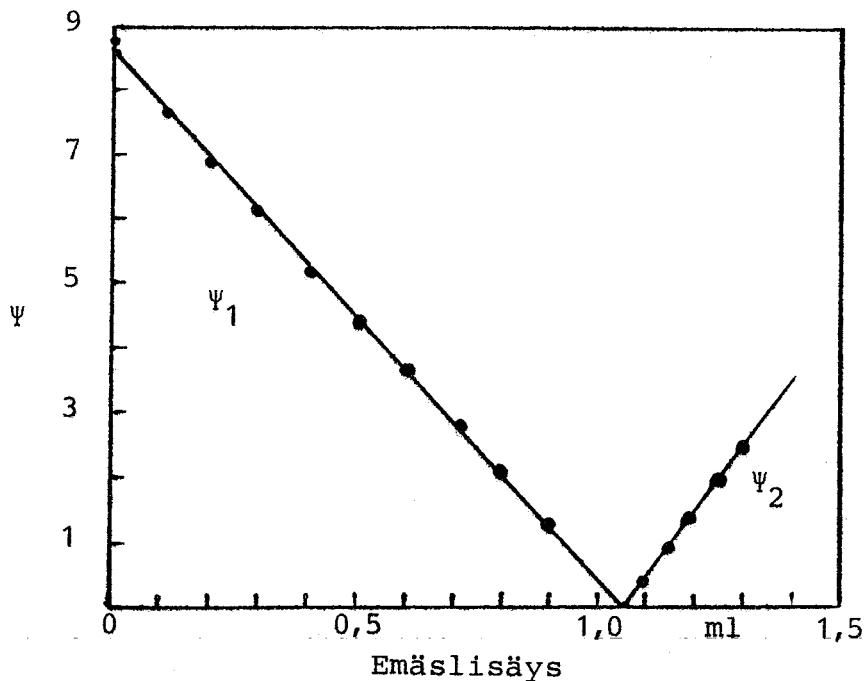
Tässä kirjallisuusselvityksessä on tarkasteltu ensin luonnonvesien heikkojen ja vahvojen happojen analyyttistä erottamista. Orgaanisen aineen osuutta ruskeiden vesien happamuuteen on tarkasteltu heikkojen ja vahvojen happojen suoran määrityksen perusteella sekä arvioimalla orgaanisen happoanionin pitoisuutta humuksen karboksyyli-ryhmien ja ionitasapainolaskelmien avulla. Lisäksi on tarkasteltu orgaanisen aineen osuutta pintavesien puskurikapasiteettiin. Lopuksi on tämänhetkisen tietämyksen valossa esitetty arvioita happaman laskeuman ja orgaanisen happamuuden osuudesta ruskeiden pintavesien happamuuteen.

## 2. H E I K K O J E N J A V A H V O J E N H A P - P O J E N E R O T T A M I N E N G R A N I N M E - N E T E L M Ä L L Ä

Perinteisiä happo-emäs -titrauksia ei voida käyttää sellaisten happoseosten ekvivalenttikohtien määrittämiseen, joissa happojen pitoisuus on pieni tai jos happovakioiden arvot ( $pK_a$ -arvot) ovat lähellä toisiaan. Tämän vuoksi luonnonvesien heikkojen ja vahvojen happojen kokonaispitoisuuksien määrittämiseen on yleisesti käytetty erilaisia Granin (1952) menetelmän sovellutuksia (esim. Glover ja Webb 1979, Brosset 1980, Henriksen ja Seip 1980, Webb 1982 ja Molvaersmyr ja Lund 1983, Kortelainen ym. 1986). Granin menetelmä perustuu siihen, että näytteeseen lisätyt  $OH^-$  -ionit reagoivat ensin liuoksessa olevien vahvojen happojen  $H^+$ -ionien kanssa ja vasta sen jälkeen pH:n noustessa dissosioituvien heikkojen happojen  $H^+$ -ionien kanssa. Granin menetelmän etuna on se, että tulosten laskemiseen ei tarvita titraustuloksia läheltä ekvivalenttikohtaa, vaan ekvivalenttikohdat voidaan määrittää käyttämällä puskurialueen pisteitä.

## 2.1 HAPPO-EMÄS -TITRAUS

Kun esimerkiksi titrataan vahvaa happoa vahvalla emäksellä, vetyionikonsentraatio ( $[H^+] = 10^{-pH}$ ) pienenee lineaarisesti emäslisäyksen myötä, kunnes ekvivalenttikohda saavutetaan. Jos vetyionikonsentraatio esitetään koordinaatistossa emäslisäyksen funktiona, saadaan suora, joka leikkaa "emäslisäysakselin" ekvivalenttitilavuuden kohdalla. Mikäli titrattavan näytteen tilavuus muuttuu merkittävästi emäslisäyksen johdosta, y-akselilla tulee olla funktio  $V \cdot 10^{-pH}$ . Ensimmäinen leikkauspiste x-akselin kanssa antaa näytteen vapaiden  $H^+$ -ionien ekvivalenttimäärän (vahvoista hapoista aiheutuva happamuus). Kun heikkoja happoja ei ole läsnä,  $OH^-$ -ionien konsentraatio kasvaa ekvivalenttikohdan jälkeen lineaarisesti emäslisäyksen funktiona. Tällöin funktioita  $\Psi_1$  ja  $\Psi_2$  esittävät suorat leikkaavat emäslisäysakselilla (kuva 1).



Kuva 1. Granin funktion kuvaajat ( $\Psi_1$  ja  $\Psi_2$ ) emäslisäyksen funktiona titrattaessa rikkihaponäytettä (Galloway ym. 1979).

Mikäli näytteessä on heikkoja happoja, Granin funktiot kaartuvat sillä kohdalla, jolla heikot hapot luovuttavat vetyioneja (kuva 2). Funktioiden  $\Psi_1$  ja  $\Psi_2$  suorat osat ekstrapoloidaan x-akselille, jolloin ensimmäinen leikkauspiste ( $t_1$ ) x-akselin kanssa antaa vahvojen happojen määrän ja toinen leikkauspiste ( $t_2$ ) happojen kokonaismäärän (dissosioituneet ja dissosioitumattomat  $H^+$  -ionit). Erotuksena voidaan laskea heikoista hapoista johtuva happamuus (Barnard ja Bisogni 1985):

$$[\text{Vahvat hapot}] = \frac{V_e \cdot N_b}{V_o} \quad (1)$$

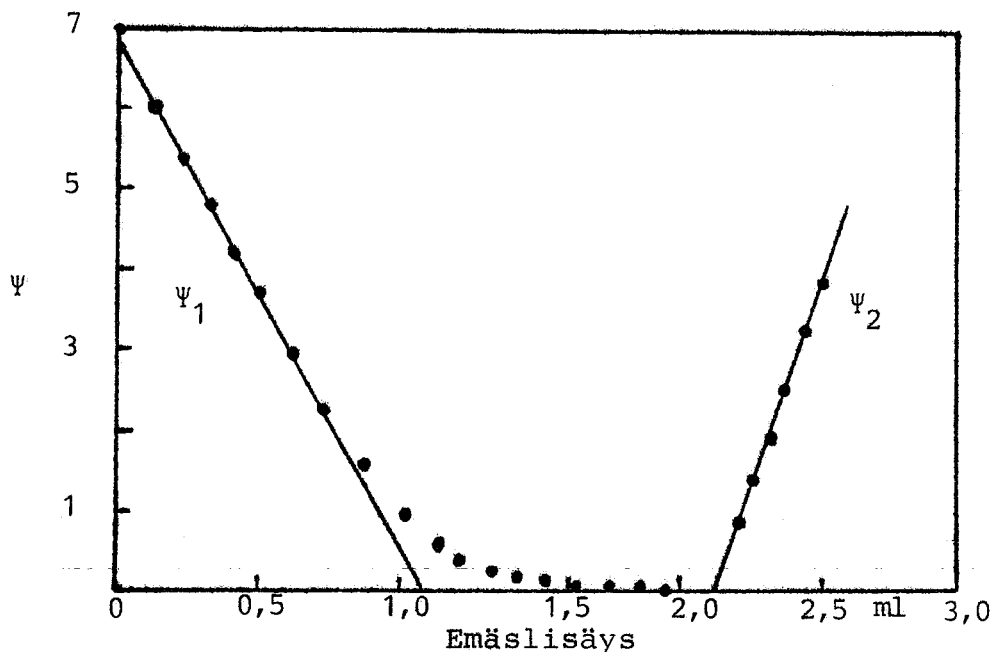
$$[\text{Heikot hapot}] = \frac{(V_{\bar{e}} - V_e) N_b}{V_o} \quad (2)$$

$V_o$  = näytteen tilavuus

$N_b$  = titrantin vahvan emäksen konsentraatio

$V_e$  = vahvan hapon neutraloimiseen kulunut emäsmäärä

$V_{\bar{e}}$  = happojen kokonaismäärän neutraloimiseen kulunut emäsmäärä



Kuva 2. Granin funktion kuvaajat ( $\Psi_1$  ja  $\Psi_2$ ) emäslisäyksen funktiona titrattaessa vahvan ( $H_2SO_4$ ) ja heikon (KHP) hapon seosta (Galloway ym. 1979).

Jotta kaikki heikot hapot olisivat titrauksen alussa dissosioitumattomassa muodossa, titraus täytyy alkaa riittävän alhaisesta pH:sta. Tämän vuoksi näytteeseen lisätään vahvaa happoa ennen titrausta. Alkuperäisen näytteen vahvojen happojen pitoisuus saadaan tällöin vähentämällä lisätyn hapon (esim. HCl) määrä määritetystä vahvojen happojen pitoisuudesta:

$$[\text{Vahvat hapot}]_0 = [\text{Vahvat hapot}] - [\text{HCl}] \quad (3)$$

Kun tämä erotus on negatiivinen, näytteessä on vastaava määrä vapaata emästä:

$$[\text{Vapaat emäkset}]_0 = - [\text{Vahvat hapot}]_0 \geq 0 \quad (4)$$

Jos emäkset eivät muodosta haihtuvia happoja ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) hapotettaessa näytteitä ennen titrausta, yhtälöllä (2) laskettu heikkojen happojen määrä itse asiassa edustaa heikkojen happojen ja emästen summaa (Molvaersmyr ja Lund 1983). Tässä tapauksessa alkuperäisen näytteen heikkojen happojen määrä saadaan seuraavasti:

$$[\text{Heikot hapot}]_0 = [\text{Heikot hapot}] - [\text{Vapaat emäkset}]_0 \quad (5)$$

Granin kuvaajasta saadaan viitteitä myös heikkojen happojen vahvuudesta. Poikkeamat suoralta esim. pH-alueella 4-10 indikoivat, että näytteen heikkojen happojen happovakioiden arvot vaihtelevat noin 5:stä 9:ään (Molvaersmyr ja Lund 1983).

## 2.2 COULOMETRINEN TITRAUS

Coulometrisessä titrauksessa vahvojen ja heikkojen happojen pitoisuus määritetään samalla periaatteella kuin happo-emästitrauksessakin. Siinä  $\text{OH}^-$  ioneja synnytetään kuitenkin sähköisesti vakiovirralla.  $\text{OH}^-$  -ionit vapautuvat platinaelektrodilla hopea-hopea bromidi elektrodin toimiessa anodina. Titrattavaan näytteeseen

lisätään kaliumbromidia vakiovirran aikaansaamiseksi estämään vetyionien muodostuminen anodilla. Kaliumbromidilisäyksellä saadaan myös ionivahvuus pysymään lähes vakiona (Krupa ym. 1976, Molvaersmyr ja Lund 1983). Elektromotorinen voima (E) mitataan potentiometrillä esim. joka 10 sekunnin kuluttua. Granin funktiot ( $\Psi_1$  ja  $\Psi_2$ ) lasketaan potentiometrillukemista (E) esittämällä

$$\psi_1 = 10^{-E \frac{F}{2,3RT}} \quad (6)$$

ja

$$\psi_1 = 10^{E \frac{F}{2,3RT}} \quad (7)$$

F = Faradayn vakio

T = näytteen lämpötila Kelvineinä

R = kaasuvakio

coulometrinen ajan funktiona. Ekstrapoloimalla funktion  $\Psi_1$  suora osa x-akselille leikkauspisteestä ( $t_1$ ) voidaan laskea vahvojen happojen määrä:

$$[\text{Vahvat hapot}] = \frac{i}{F \cdot V} \cdot t_1 \quad (8)$$

i = coulometrinen virta

V = näytteen tilavuus

Jatkettu  $\text{OH}^-$ -ionien tuottaminen ensimmäisen ekvivalenttikohdan jälkeen antaa toisen leikkauspisteen ( $t_2$ ), jos funktion  $\Psi_2$  suora osa ekstrapoloidaan x-akselille. Heikkojen happojen määrä saadaan tällöin seuraavasti:

$$[\text{Heikot hapot}] = \frac{i}{F \cdot V} (t_2 - t_1) \quad (9)$$

### 2.3 SUORAN KULMAKERTOIMEN MUUTOS GRANIN TITRAUKSESSA

Lee ja Brosset (1978), Lee (1980) sekä Brosset (1980) ovat käyttäneet tutkimuksissaan Granin funktion kuvaajan lineaarisen osan kulmakertoimen muutosta vesinäytteiden heikkojen happojen konsentraation ja dissosiaatiovakion laskemiseen. Lineaarisen osan kulmakertoimen todettiin vaihtelevan erityisesti näytteissä, joissa oli partikkelimaista, maaperästä huuhtoutunutta ainesta. Lee ja Brosset (1978) päättelivät, että tämän täytyy liittyä heikkojen happojen läsnäoloon ja yrittivät saada matemaattisen yhteyden kulmakertoimen ja näytteen niiden komponenttien välille, jotka osallistuvat happo-emäs tasapainoon. Tällaisen riippuvuuden esitti Brosset (1976):

$$\frac{dC_{H^+}}{d(C_{OH^-})_{add}} = m = \frac{1}{1 + \sum_i c_i \alpha_i} \quad (10)$$

$C_{H^+}$  = vetyionikonsentraatio

$C_{OH^-}$  = lisätty hydroksyyli-ionikonsentraatio

$c_i$  = heikon hapon (i) konsentraatio

$\alpha_i$  =  $H^+$  -konsentraation ja heikon hapon dissosiaatiovakioiden funktio

Funktion  $\alpha_i$  kuvasi Brosset (1976) ja myöhemmin yksityiskohtaisemmin Brosset ja Ferm (1978). Kokeellisesti määritettyjä kulmakertoimen arvoja verrataan laskettuihin arvoihin. Jos nämä poikkeavat selvästi, näyte sisältää heikkoja happoja, joita ei ole otettu mukaan laskuihin. Tällainen vertailu kuitenkin edellyttää, että numeeriset arvot todellisille dissosiaatiovakioille ovat saatavissa ja että kulmakertoimen arvot on määritetty hyvin tarkasti.

Brossetin (1980) mukaan kehitetyllä menetelmällä pystytään tällä hetkellä määrittämään kaksi erilaista heikkoa happoa edellyttäen, että kyseisten happojen dissosiaa-

tiovakiot vaihtelevat välillä  $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  ja että muita heikkoja happoja ei ole läsnä. Brosset (1980) tutki happo-emästasapainoa yhdeksässä järvivesinäytteessä. Tulosten mukaan seitsemässä näytteessä oli vain yksi heikko happo, jonka happovakio oli noin  $0,2-0,3 \cdot 10^{-4}$ . Kaksi näytettä sisälsi mahdollisesti myös happoa, jonka happovakio vaihteli välillä  $3-4 \cdot 10^{-4}$ . Nämä heikot hapot luultavasti olivat veteen liuenneiden humuskompleksien funktionaalisia ryhmiä. Tämän lisäksi kaikki näytteet sisälsivät vahvaa emästä tai happoa sekä hiilihappoa. Mitään muita titrauskäyrän muotoon vaikuttaneita heikkoja happoja ei havaittu.

#### 2.4 GRANIN MENETELMÄSTÄ ESITETTYÄ KRITIIKKIÄ

Yleensä Granin menetelmää käytetään haihtumattoman heikon ja vahvan happamuuden määrittämiseen. Tällöin hiilidioksidi poistetaan näytteistä ennen titrausta esim. typpi- tai argonkuplituksella, ja titraus tehdään typpi- tai argonilmakehässä. Libertin ym. (1972) mukaan coulometrillä Granin titrausta voidaan käyttää sadevesien haihtumattoman happamuuden (1-100  $\mu\text{ekv l}^{-1}$ ) hyvin tarkkaan määrittämiseen. Molvaersmyr ja Lund (1983) toteavat Granin (1952) menetelmän olevan erityisen hyödyllinen luonnonvesinäytteille, joissa on suuri määrä erilaisia happoja pieninä konsentraatioina. Tällaisissa tapauksissa normaalien titrauskäyrien käyttö heikon ja vahvan happamuuden määrittämiseen on mahdotonta. Tavallinen titrauskäyrä, jossa x-akselilla on lisätyn emäksen tilavuus ja y-akselilla pH, antaa vain yhden ekvivalenttikohdan, kun taas Granin menetelmällä saadaan oikeat arvot ekvivalenttitilavuuksille (2 kpl).

Toisaalta Hansson ja Jagner (1973) ovat korostaneet monien tutkijoiden ylenkatsovan sen tosiasian, että Granin funktio edellyttää vain yhden dominoivan reaktion tapahtumista koko titrauskäyrän alueella. Viime vuosina Granin titrauksen mahdollisia virhelähteitä on esitetty



kirjallisuudessa erityisesti sadevesiin liittyen (Barnard ja Bisogni 1985, Keene ja Galloway 1985).

Barnard ja Bisogni (1985) toteavat, että Granin menetelmällä kokonaishappamuus usein yliarvioidaan. Tämän virheen oletettiin olevan titrantin  $\text{CO}_2$ -kontaminaation seurausta. Coulometrisessä titrauksessa titrantin hiilidioksidikontaminaatio ei ole ongelmana, jonkin verran  $\text{CO}_2$ -kontaminaatiota saattaa kuitenkin tulla alkuperäisestä näytteestä.

Molvaersmyr ja Lund (1983) määrittivät heikkojen ja vahvojen happojen pitoisuudet kahdesta järvestä otetuista näytteistä. Heidän mukaansa kriittinen kohta heikkojen ja vahvojen happojen määrittämisessä Granin menetelmällä on oikean alku- ja loppu-pH:n valitseminen. Jotta Granin menetelmä olisi validi, näytteen kaikkien heikkojen happojen täytyy olla täysin dissosioitumattomia titrauksen alussa. Jos osa heikoista hapoista on dissosioitunut, ne määritetään virheellisesti vahvaksi happamuudeksi. Jotta tämä virhe voitaisiin välttää, titraus täytyy alkaa riittävän alhaisesta pH:sta lisäämällä näytteeseen vahvaa happoa ennen titrausta, ja titrauspisteet lineaarisista ekstrapolointia varten tulisi ottaa mahdollisimman alhaisista pH-arvoista. Vastaavasti titrausta täytyy jatkaa, kunnes kaikki heikot hapot ovat täysin dissosioituneet. Jos näytteessä on happoja, joilla on alhainen  $\text{pK}_a$ -arvo, alhainen aloitus-pH on oleellinen, kun taas korkea loppu-pH vaaditaan, jos näytteessä on happoja, joilla on korkea  $\text{pK}_a$ -arvo. Molvaersmyrin ja Lundin (1983) mukaan alku-pH:n tulisi olla 3,6 ja titrausta tulisi jatkaa pH-arvoon 10,3. Jos pH-väli on liian pieni, saadaan virheellisiä tuloksia, vaikka Granin kuvaajassa saattaa olla lineaarisia alueita.

Vahvat hapot ovat aina täysin dissosioituneet vesiliuoksissaan. Heikkojen happojen dissosioituminen määräytyy niiden  $\text{pK}_a$ -arvojen mukaan. Mitä vahvempi happo, sitä

pienempi on sen  $pK_a$ -arvo. Teoriassa heikosta haposta noin 50 % on dissosioitunut, kun  $pH = pK_a$ ; 10 %, kun  $pH = pK_a - 1$  ja 1 %, kun  $pH = pK_a - 2$ . Orgaanisten heikkojen happojen dissosioituminen poikkeaa hieman tästä yleisestä säännöstä, ilmeisesti ei kuitenkaan kovin paljon (Stevenson 1982).

Mikäli heikkojen orgaanisten happojen  $pK_a$ -arvot ovat hyvin alhaisia, orgaanisen happamuuden erottaminen vahvoista mineraalihapoista on hyvin vaikeata. Jos hapon  $pK_a$  on esimerkiksi 3,75, näytteen pH täytyy laskea 2,47:ään ennen kuin 95 % kyseisestä heikosta haposta on dissosioitumattomana. Tämä edellyttäisi näytteen kokonaishappamuuden lisäämistä 102-kertaiseksi, jolloin määrittelyvirheet saattavat olla suurempia kuin alkuperäisen näytteen vahvan hapon pitoisuus (Keene ja Galloway 1985).

Humuksen  $pK_a$ -arvoja määritetään yleensä potentiometrisellä titrauksella ja happovakioiden arvoja noin 2,5:stä yli 10:een on esitetty (esim. Paxéus 1985). Borggaard (1974) määritteli neljän erilaisen maanäytteen humushappojen happovakioita. Happamien funktionaalisten ryhmien karakterisoinnissa saatiin 1,5 - 3,0 mekv  $g^{-1}$  erittäin hapanta ( $pK_1 = 2,8 - 3,4$ ) karboksyyli ryhmää, 2,7 - 4,2 mekv  $g^{-1}$  kohtalaisen hapanta ( $pK_2 = 4,9 - 5,1$ ) karboksyyli ryhmää ja 1,1 - 1,7 mekv  $g^{-1}$  heikosti hapanta ( $pK_3 = 9,4 - 9,7$ ) fenolista karboksyyli ryhmää. Perdue ym. (1984) ovat kehittäneet mallin, joka kuvaa orgaanisen aineen protoninsitomiskapasiteettia jatkuvana funktiona  $pH$ -alueella 4,0 - 10,8. Tämän mallin mukaan orgaanisella aineella on eniten sellaisia karboksyyli ryhmiä, joiden  $pK_a = 3,66$ .

## 2.5 GRANIN MENETELMÄN KÄYTTÖ HAPPAMOITUMISTUTKIMUKSISSA

Granin menetelmällä määritettyjen vahvojen happojen pitoisuus kuvaa sitä vahvojen happojen määrää, joka ei

ole neutraloitunut maaperän vahvojen tai heikkojen emästen vaikutuksesta. Suuri heikkojen happojen pitoisuus indikoi veden ja maan intensiivistä vuorovaikutusta. Glover ja Webb (1979) toteavat, että jopa lähes paljasta kalliota olevalla Tovdalin alueella Etelä-Norjassa, laskeuman kemiallinen koostumus muuttui kontaktissa maaperän kanssa. Tuoreessa lumessa heikkojen happojen pitoisuus oli 25  $\mu\text{ekv l}^{-1}$  (suurimmaksi osaksi  $\text{NH}_4^+$ -ionien johdosta), metsäalueelta kerätyssä vanhassa lumessa 80  $\mu\text{ekv l}^{-1}$  ja lähes paljaan kallioalueen vedessä 110  $\mu\text{ekv l}^{-1}$ . Kuitenkin myös happamalla laskeumalla on vaikutusta luonnonvesien heikkojen happojen kokonaismäärään, koska happaman laskeuman kasvaminen lisää esimerkiksi alumiiniyhdisteiden huuhtoutumista maaperästä.

Henriksenin ja Seipin (1980) Etelä-Norjan pienten järvien aineistossa ( $n = 100$ ) 86 % heikkojen happojen, (WA), kokonaisvarianssista voitiin selittää kolmella riippumattomalla muuttujalla: alumiinin, orgaanisen hiilen ja piin konsentraatioilla:

$$\text{WA } (\mu\text{ekv l}^{-1}) = -14,1 + 0,141[\text{Al}] (\mu\text{g l}^{-1}) + 5,99[\text{TOC}] (\text{mg l}^{-1}) + 2,83[\text{SiO}_2] (\text{mg l}^{-1}) \quad (11)$$

Kortelaisen ym. (1986) 26 pientä metsäjärveä käsittävässä tutkimuksessa samat kolme muuttujaa selittivät 99 % heikkojen happojen pitoisuudesta:

$$\text{WA } (\mu\text{ekv l}^{-1}) = 4,27 + 5,49[\text{TOC}] (\text{mg l}^{-1}) + 9,72[\text{SiO}_2] (\text{mg l}^{-1}) + 0,142[\text{Al}] (\mu\text{g l}^{-1}) \quad (12)$$

Regressiokertoimet alumiinille ja hiilelle yhtälöissä (11) ja (12) olivat hyvin lähellä toisiaan huolimatta siitä, että TOC:n keskimääräinen pitoisuus Kortelaisen ym. (1986) tutkimissa järvissä oli noin kaksinkertainen ja alumiinin noin puolet Henriksenin ja Seipin (1980)

aineistoon verrattuna. Webbin (1982) mukaan teoreettinen regressiokerroin alumiinille on  $0,148 \mu\text{ekv mg}^{-1}$ . Hiilelle teoreettista arvoa ei voida esittää, koska orgaanisen aineen laatu vaihtelee sekä ajallisesti että paikallisesti.

Piin teoreettinen regressiokerroin on Webbin (1982) mukaan  $13,31 \mu\text{ekv mg}^{-1}$ . Kortelaisen ym. (1986) yhtälössä regressiokerroin piille oli kolminkertainen ja jäännös-termi lähes  $20 \mu\text{ekv l}^{-1}$  suurempi Henriksenin ja Seipin (1980) yhtälöön verrattuna. Näiden erojen vuoksi Kortelaisen ym. (1986) yhtälöllä saadaan suurempia heikkojen happojen pitoisuuksia. Tämä luultavasti johtui siitä, että Kortelaisen ym. (1986) Granin titrauksissa pH-alue oli laajempi. Henriksen ja Seip (1980) hapottivat näytteet ennen titrausta vain pH 4,1-4,2:een. Molvaersmyr ja Lund (1983) osoittivat, ettei tämä hapotus ollut riittävä, ja että se johtaa vahvojen happojen yliarvioimiseen ja heikkojen aliarvioimiseen.

Sekä Henriksenin ja Seipin (1980) että Kortelaisen ym. (1986) tutkimuksessa suurin osa vapaasta happamuudesta selittyi vahvojen happojen pitoisuudella. Osa vapaasta happamuudesta oli kuitenkin peräisin dissoituneista heikoista orgaanisista hapoista sekä alumiiniyhdisteistä. Vaikka pii molemmista tutkimuksista oli tärkeä heikkojen happojen kokonaismäärää selittävä muuttuja, sen merkitys luonnossa lienee vähäinen, sillä pihapon happovakioiden arvot ( $\approx 9,46$ ) ovat niin korkeita, että karujen järvien pH-arvoissa pii esiintyy lähes kokonaan dissosioitumattomassa muodossa.

### 3. ORGAANISTEN HAPPOJEN PITOISUUDEN ARVIOIMINEN HUMUKSEN KARBOKSYLYLIRYHMIEN AVULLA

Erilaiset Granin (1952) menetelmän sovellutukset, joita on käytetty heikkojen ja vahvojen happojen erottamiseen,

antavat heikkojen epäorgaanisten ja heikkojen orgaanisten happojen summan. Vähentämällä erilaisten epäorgaanisten happojen osuus heikkojen happojen kokonaismäärästä saadaan arvio heikoille orgaanisille hapoille. Edellä mainittuun menettelyyn sisältyvien epävarmuustekijöiden vuoksi myös vaihtoehtoisia lähestymistapoja orgaanisten heikkojen happojen pitoisuuden arvioimiseksi on esitetty. Yksi orgaanisen happoanionin pitoisuutta kuvaava empiirinen malli on Oliverin ym. (1983) esittämä. Se sisältää kaksi pääoletusta: 1) karboksyyli-ryhmä on pääasiallinen hapan funktionaalinen ryhmä (fenolisia ryhmiä mallissa ei huomioida) 2) humusaineksen karboksyyli-ryhmien määrissä ei ole suuria alueellisia eroja. Oliver ym. (1983) eristivät humus- ja fulvohappoja erilaisista luonnonvesistä. Ne puhdistettiin, protoni-kyllästettiin ja niiden karboksyylihapopitoisuus ja dissosioitumistaipumus määritettiin. Näiden tulosten perusteella laskettiin orgaanisten happojen osuus hyvin värikkäiden vesien happamuudesta.

Oliverin ym. (1983) mukaan tärkeimmät orgaanisten happojen funktionaaliset ryhmät, jotka vaikuttavat luonnonvesien happamuuteen ovat ne karboksyyli-ryhmät, joiden  $pK_a$ -arvo on 7 tai sitä pienempi. Tämän vuoksi Oliverin ym. (1983) tutkimuksessa analysoitiin ne karboksyyli-ryhmät, jotka titrautuvat pH 7:ään mennessä. Eri puolilta Yhdysvaltoja ja Kanadaa otettujen vesinäytteenäiden ( $n = 19$ ) karboksyyli-ryhmien pitoisuus vaihteli välillä 5,1 - 13,4  $\mu\text{ekv}/\text{mg}$  orgaanista hiiltä (k.a. 10,5). Fulvohapot muodostivat 75 - 95 % humuksen kokonaismäärästä ja niiden karboksyyli-ryhmien pitoisuus oli 9,9 - 13,4  $\mu\text{ekv}/\text{mg C}$  (k.a. 10,7), humushappojen karboksyyli-ryhmien pitoisuus oli 5,1 - 9,9  $\mu\text{ekv}/\text{mg C}$  (k.a. 7,7). Tutkimustensa perusteella Oliver ym. (1983) arvioivat vesihumuksen keskimääräiseksi karboksyyli-ryhmien pitoisuudeksi noin 10  $\mu\text{ekv}/\text{mg C}$ .

Useimmissa aikaisemmissa tutkimuksissa on käytetty erilaisia eristys- ja titrausmenetelmiä. Erityisesti Ca-asettaattimenetelmä (Schitzer ja Khan 1972), jota on

käytetty monissa tutkimuksissa, antaa suurempia tuloksia kuin Oliverin ym. (1983) käyttämä menetelmä (kts. Perdue ym. 1980). Henriksenin ja Seipin (1980) laajassa Etelä-Norjan ja Skotlannin järvi- ja jokiaiaineistossa heikkojen happojen ja orgaanisen hiilen välinen yhteys oli keskimäärin 5,5  $\mu\text{ekv}/\text{mg C}$ . Suorat vertailut ovat kuitenkin vaikeita, koska joissakin tutkimuksissa (esim. Oliver ym. 1983) on käsitelty eristettyä, protonikyllästettyä humusainesta, kun taas toisissa (esim. Henriksen ja Seip 1980) on tutkittu luonnonvesinäytteitä sellaisenaan.

Humuksen dissosiaatiokäyttäytymistä pH:n funktiona voidaan selvittää orgaanisen aineen happovakiolle esitetyn kaavan avulla. Laimeissa liuoksissa erilaisia funktionaalisia ryhmiä sisältävien fulvo- ja humushappojen happovakio voidaan Gamblen (1970) ja Perduen ym. (1980) mukaan esittää seuraavasti:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n [A_i^-][H^+]}{\sum_{i=1}^n [A_i H]} = \frac{[A^-][H^+]}{[C_T] - [A^-]} \quad (13)$$

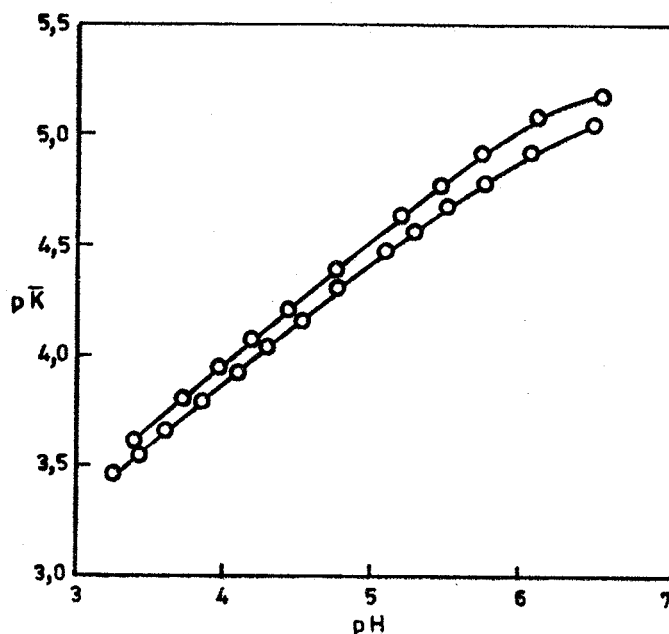
$[A_i H]$  = liuoksen happamien ryhmien konsentraatio

$[A_i^-]$  = happaman anionin konsentraatio

$[A^-]$  ja  $[C_T]$  = ionisoituneiden ja kokonaiskarboksyyli-ryhmien konsentraatio vastaavasti

Oliverin ym. (1983) tutkimuksessa kahden erilaisen näytteen fulvohapoilla oli lähes samanlainen dissosiaatiokäyttäytyminen pH:n funktiona (kuva 3). pH-pK -käyrät olivat lähes identtiset Gamblen (1970) maifulvahapolle ja Perduen ym. (1980) vesihumukselle esittämien tulosten kanssa. Keskiarvona kahden näytteen titrauksesta Oliver ym. (1983) esittivät empiirisen kaavan, jolla humuksen keskimääräinen happovakio voidaan arvioida näytteen pH:n avulla:

$$pK = 0,96 + 0,90 \text{ pH} - 0,039 (\text{pH})^2 \quad (14)$$



Kuva 3. Kahdesta vesinäytteestä eristetyyn fulvohapon keskimääräinen pK -arvo näytteen pH:n funktiona (Oliver ym. 1983).

Orgaanisen aineen osuuden arvioiminen luonnonvesien happamuudesta voitaisiin täten Oliverin ym. (1983) mukaan supistaa näytteiden humuspitoisuuden ja pH:n mittamiseen. Koska Oliver ym. (1983) mittasivat vesihumuksen keskimääräiseksi karboksyyli-pitoisuudeksi 10  $\mu\text{ekv}/\text{mg C}$ , orgaanisen hapon pitoisuus ( $C_T$ ) saadaan kertomalla näytteen liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuus kymmenellä. Erittäin värikkäissä luonnonvesissä, joissa suurin osa orgaanisesta hiilestä on humusainesta, orgaanisen anionin, ( $A^-$ ), konsentraatio (joka johtuu humusaineksen dissosiaatiosta) voidaan arvioida mittaamalla näytteen pH ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuus:

$$[A^-] = \frac{K \cdot [C_T]}{K + [H^+]} \quad (15)$$

$$\frac{K}{K + [H^+]} = \frac{[A^-]}{[C_T]} = \alpha \quad (16)$$

$C_T$  = orgaanisen (fulvo + humus) hapon pitoisuus =  $10 \cdot (\text{DOC})$

$[H^+] = 10^{-\text{pH}}$

$\alpha$  = humuksen dissosiaatioaste

pK = voidaan laskea kaavan (14) avulla

#### 4. ORGAANISEN AINEEN OSUUS PINTAVESIEN HAPPAMUDESTA IONITASAPAINOLASKELMIN ARVIOITUNA

Laskettaessa karujen, humuspitoisten järvien ja soiden valumavesien ionitasapainoja kationien määrä yleensä selvästi ylittää epäorgaanisten anionien pitoisuuden. Tämän epätasapainon on yleisesti arveltu johtuvan orgaanisesta anionista, jota ei rutiinianalyseissä mitata. Monissa tutkimuksissa on todettu, että veteen liuenneella orgaanisella aineella on anioniluonne (esim. Braekke 1980, Gorham ym. 1985). Happaman orgaanisen anionin merkitys erilaisten vesien ionitasapainoissa riippuu orgaanisten happojen pitoisuudesta, veden pH:sta sekä liuenneiden epäorgaanisten aineiden määrästä ja laadusta. Suurin vaikutus orgaanisella anionilla on värikkäissä vesissä, joissa on alhainen johtokyky (Malcolm 1985).

Happamuutta mitataan pH-titrauksella, mutta sen alkuperää

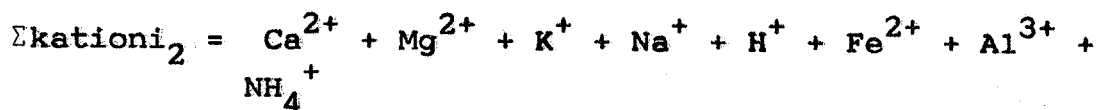
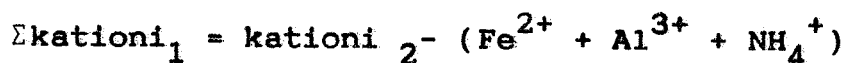
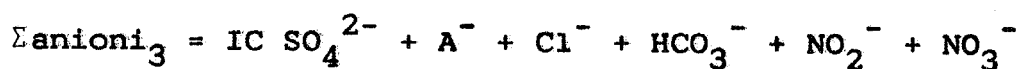
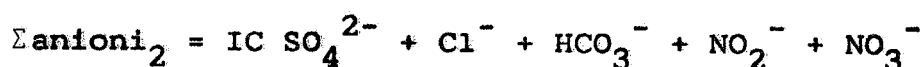
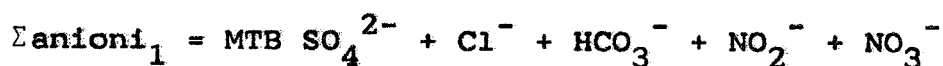


voidaan jäljittää analysoimalla anionit. "Näytä minulle anionisi, niin minä kerron sinulle, kuka sinä olet" (Dickson 1980). Aikaisemmin orgaanisen anionin pitoisuutta on arvioitu ionitasapainojen avulla epäorgaanisten kationi- ja anioniekvivalenttien erotuksena. Tämän erotuksen on yleisesti arveltu kuvaavan orgaanisen aineen osuutta happamuuteen. Täten arvioitu orgaanisen anionin pitoisuus riippuu kaikkien anionien ja kationien määritystarkkuudesta. Monissa aikaisemmissa tutkimuksissa esimerkiksi sulfaatin pitoisuutta on määritetty MTB-menetelmällä (methyl thymol blue), joka yliarvioi sulfaatin pitoisuutta värikkäissä vesissä (esim. Kerekes ym. 1984). Tämän vuoksi ionitasapainojen avulla määritetty orgaanisen anionin pitoisuus on yleensä aliarvioitu. Toisena epätarkkuutena ionitasapainolaskelmissa on se, että määritettäessä metallikationeja esim. atomiabsorptiospektrofotometrillä, osa saadusta metallien kokonaismäärästä on kompleksoituneena esim. orgaaniseen aineeseen, eikä täten esiinny vapaina kationeina.

Useissa uusimmissa tutkimuksissa on käytetty Oliverin (1983) esittämää empiiristä mallia happaman orgaanisen anionin pitoisuuden arvioimiseen. Omassa tutkimuksessaan Oliver ym. (1983) ottivat ionitasapainolaskelmiin mukaan seuraavat ionit:  $H^+$ :n,  $Ca^{2+}$ :n,  $Mg^{2+}$ :n,  $K^+$ :n,  $Na^+$ :n,  $Al^{3+}$ :n ja  $Fe^{3+}$ :n sekä  $Cl^-$ :n ja  $SO_4^{2-}$ :n. Myös  $F^-$ :n,  $CO_3^{2-}$ :n,  $HCO_3^-$ :n,  $NO_3^-$ :n ja  $PO_4^{3-}$ :n pitoisuudet määritettiin. Näiden ionien pitoisuudet olivat kuitenkin niin pieniä, ettei niitä otettu mukaan ionitasapainoihin. Tutkituissa kolmessa hyvin värikkäessä joessa epäorgaanisten kationien summa oli selvästi suurempi kuin epäorgaanisten anionien. Kun orgaanisen anionin pitoisuus laskettiin kaavalla (15), anionien ja kationien summa tasapainottui (-6%). Orgaanisen anionin osuus anionien kokonaismäärästä oli 22 - 48 %.

Kerekes ym. (1984) havaitsivat, että värikkäissä vesissä ionikromatografisella (IC) menetelmällä saatiin pienempiä sulfaattipitoisuuksia kuin MTB-menetelmällä (methyl

thymol blue). IC-menetelmää käyttäen ionitasapainolaskelmissa oli selvä kationien ylimäärä. Tämä viittasi orgaanisen anionin ( $A^-$ ) läsnäoloon, joka MTB-menetelmää käyttäen tuli mukaan  $SO_4$ -pitoisuuksiin. Kun kaavalla (15) arvioidut orgaanisten anionin pitoisuudet otettiin mukaan ionitasapainoihin, IC- menetelmää käytettäessä saatiin hyvät ionitasapainot. Ionitasapainot laskettiin neljällä eri tavalla käyttäen kahta kationi- ja kolmea anioniyhdistelmää:



Perinteisellä kationi<sub>1</sub>-anioni<sub>1</sub> (MTB  $SO_4^{2-}$ ) -kombinaatiolla saatiin hyvät ionitasapainot. Kun ionitasapainoihin otettiin mukaan  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  ja IC-menetelmällä määritetty sulfaatti, värikkäimmissä vesissä oli selvä kationien ylimäärä. Prosentuaalinen analyyttinen virhe kasvoi veden värin kasvaessa ( $r^2 = 0,92$ ). Orgaanisen anionin mukaan ottaminen (kationi<sub>2</sub>-anioni<sub>3</sub>) säilytti ionitasapainot ja pienensi analyyttistä virhettä. Käyttämällä IC  $SO_4^{2-}$ -menetelmää ja ottamalla  $A^-$  mukaan ionitasapainolaskelmiin analyyttinen virhe oli hieman pienempi kuin perinteisellä kationi<sub>1</sub>-anioni<sub>1</sub> -kombinaatiolla. Kirkkaassa Beaverskin Brookissa, jossa molemmat sulfaatinmääritysmenetelmät antoivat samanlaisia tuloksia ja jossa orgaanisen anionin pitoisuudet olivat pieniä, keskimääräinen analyyttinen virhe oli hyväksyttävien rajojen sisällä (- 0,2 - 5,3 %) kaikilla neljällä yhdistelmällä (Kerekes ym. 1984).

LaZerte ja Dillon (1984) arvioivat orgaanisen anionin pitoisuuden kahdella tavalla: 1) Oliverin ym. (1983) esittämällä empirisellä mallilla ja 2) varausten tasapainolla. Varaustasapainotulokset sisältävät kaikki vapautuneet protonit, sen sijaan Oliverin ym. (1983) mallilla lasketut tulokset eivät sisällä niitä protoneja, jotka ovat peräisin kompleksoituneiden fenolihappojen funktionaalisista ryhmistä.

LaZerten ja Dillonin (1984) tulosten mukaan Oliverin ym. (1983) empiristä mallia käyttämällä protonien määrä aliarvioitiin 13 % ( $\pm 5\%$ ):lla. LaZerten ja Dillonin (1984) aineistossa orgaanisen anionin määrä oli sulfaatin jälkeen toiseksi suurin, suurimman valuman aikana kuitenkin vain 8 - 13 %. Myöhemmin kesällä pienen valuman aikana orgaaninen anioni saattaa dominoida.

Eshlemanin ja Hemondin (1985) tutkimuksessa epäorgaaninen kationi-anioni -suhde Provencial Brookissa vaihteli talven 1,0:sta kesän 1,6:een. Tutkittaessa, oliko anionivajaus todellinen, vai johtuiko se ionien määritystarkkuudesta,  $\text{Ca}^{2+}$ :n,  $\text{Mg}^{2+}$ :n,  $\text{K}^{2+}$ :n ja  $\text{Na}^{2+}$ :n pitoisuudet määritettiin sekä ionikromatografisesti että atomiabsorptiolla (tai emissiospektrometrialla). Mitään eroa pitoisuuksissa ei havaittu. Todisteena orgaanisen anionin osuudesta ionitasapainoihin oli myös se, että liuenneen orgaanisen hiilen ja anionivajauksen välillä oli positiivinen lineaarinen riippuvuus. Lisäksi kun orgaaninen aine hajotettiin uv-säteilytyksen avulla, kationien ja anionien summa tasapainottui. Eshleman ja Hemond (1985) päätyivät tutkimuksessaan siihen, että orgaanisilla hapoilla on tärkeä, mutta etupäässä vuodenaikainen rooli pintavesien happamuudessa.

Suomalaisissa tutkimuksissa anionivajetta on todettu myös suurten järvien ionitasapainotarkasteluissa. Laaksonen ja Malin (1984) laskivat ionitasapainot  $\text{Ca}^{2+}$ :n,  $\text{Mg}^{2+}$ :n,  $\text{Na}^+$ :n,  $\text{K}^+$ :n sekä  $\text{HCO}_3^-$ :n,  $\text{SO}_4^{2-}$ :n ja  $\text{Cl}^-$ :n avulla. Kationien määrä vuosina 1968-1970 oli 4,0

% suurempi kuin anionien. Vuosina 1981-1983 epätasapaino oli 11,5 %. Samaan aikaan veden väri nousi keskimäärin 8,2 %:lla. Laaksonen ja Malin (1984) päättelivät, että humuskolloidit osallistunevat ylimääräkationien pidättämiseen.

Kortelainen ja Mannio (1987) laskivat ionitasapainot 73 pienelle luonnontilaiselle metsäjärvelle. Humuspitoisissa vesissä (TOC >10 mg l<sup>-1</sup>, n=38) havaittiin Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, H<sup>+</sup> / Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> -kombinaatiolla selvä anionivajaus ( $\Sigma$  kationit /  $\Sigma$  anionit = 1,6). Kun Oliverin ym. (1983) empiirisellä mallilla lasketut orgaanisen anionin pitoisuudet otettiin laskuihin mukaan, myös ruskeille vesille saatiin hyvät ionitasapainot ( $\Sigma$  kationit /  $\Sigma$  anionit = 1,0).

Kun happamien karujen soiden ionitasapainotarkasteluita on tehty epäorgaanisten anionien (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ja kationien (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) avulla, niissä on usein todettu selviä anionivajeita (esim. Hemond 1980, Gorham ym. 1985). Hemondin (1980) tutkimuksessa orgaaninen anioni oli pääanioni, ja sen määrä oli jopa yli kaksinkertainen epäorgaanisten anionien kokonaisuuteen verrattuna. Kun orgaaninen aine hajotettiin uv-säteilyllä, näytteiden pH nousi ja epäorgaanisten anionien ja kationien summa tasapainottui. Foto-oksidatiossa orgaaniset anionit hapettuvat hiilidioksidiksi ja vedeksi ja joihinkin orgaanisiin anioneihin liittyneet metallikationit metallihumaateiksi. Gorhamin ym. (1985) tutkimuksessa anionivajeilla oli erittäin merkittävä positiivinen riippuvuus sekä vetyionipitoisuuden että liuenneen orgaanisen hiilen ja absorbanssin kanssa. Orgaanisen aineen vallitsevaa osuutta tutkittujen suovesien happamuuteen vahvasti lisäksi se, että hajotettaessa orgaaninen aine uv-säteilytyksellä näytteiden pH nousi selvästi (noin pH 4,7:stä yli pH 6,0:aan).

Vaikka Oliverin ym. (1983) esittämä empiirinen malli orgaanisen anionin laskemiseksi pH:n ja DOC:n avulla

perustui suhteellisen pieneen aineistoon, sen avulla on saatu hyviä ionitasapainoja sellaisissa vesissä, joissa kationien määrä on selvästi suurempi kuin epäorgaanisten anionien. Jotta orgaanisen anionin konsentraatio voitaisiin arvioida yksinomaan pH:n ja DOC:n avulla, Oliverin ym. (1983) esittämä empiirinen malli vaatii kuitenkin vielä paljon sekä alueellista että ajallista verifiointia (Jones ym. 1986).

## 5. O R G A A N I S E N    A I N E E N    P U S K U R I - V A I K U T U S

Puskurikapasiteetilla tarkoitetaan liuoksen taipumusta estää pH:n muutos happoa tai emästä lisättäessä (Stumm ja Morgan 1981):

$$p = \frac{d C_B}{d pH} \quad (17)$$

$p$  = puskurikapasiteetti

$dC_B$  = emäksen konsentraatiomuutos liuoksessa

$dpH$  = konsentraatiomuutosta vastaava pH-muutos

Luonnonvesien puskurikapasiteetti määräytyy heikkojen happojen ja niitä vastaavien vahvojen emästen perusteella. Noin 50 % heikosta haposta on dissosioitunut, kun liuoksen pH hapon  $pK_a$ -arvo. Tällainen liuos, on tehokkain puskuri sekä happoa että emästä vastaan. Liuoksen puskurikyky on sitä pienempi, mitä enemmän sen pH eroaa heikon hapon  $pK_a$ -arvosta. Käytännössä heikolla hapolla ja sitä vastaavalla emäksellä on puskurivaikutusta pH-välillä  $(pK_a - 1) - (pK_a + 1)$ . Liuos, jonka pH =  $(pK_a - 1)$  on tehokas puskuri emästä vastaan, kun taas liuos, jonka pH =  $(pK_a + 1)$  on tehokas puskuri vahvaa happoa vastaan (Morris 1980). Stevenson (1982) totesi lisäksi, että humuksen maksimipuskurikapasiteetti riippuu liuoksen suolakonsentraatiosta.

Tärkein puskuri luonnonvesissä pH-alueella >5,5, on kalkki-hiilihappo -puskurisysteemi (esim. Hamm 1984). Jos liuoksessa ei ole muita puskuroivia yhdisteitä, voidaan alkaliniteetti määritellä:

$$\text{ALK} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (18)$$

Happamassa vedessä, jossa ei ole muita heikkoja happoja kuin hiilihappo, alkaliniteetti voidaan tällöin ilmaista seuraavasti:

$$\begin{aligned} \text{ALK} = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] = & [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + \\ & 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned} \quad (19)$$

Määritelmään voidaan sisällyttää myös muita puskuriyhdisteitä kuin karbonaatteja. Tällöin olisi kuitenkin syytä käyttää termiä hapon neutralointikyky (ANC = Acid Neutralizing Capacity) (Overrein ym. 1980, vanBreemen ym. 1984):

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (20)$$

jossa  $[\text{A}^-]$  on protoneja vastaanottavan anionin (esim. orgaaninen anioni) molaarinen konsentraatio.

Kun bikarbonaattipuskurisysteemi on kulutettu loppuun ja  $\text{pH} < 5,5$ , puskuroinnista vastaavat lähinnä humus- ja alumiiniyhdisteet. Koska orgaanisille heikoille hapoille on esitetty  $\text{pK}_a$ -arvoja noin 2,5:stä yli 10:een (esim. Paxéus 1985), orgaanisen aineen funktionaaliset ryhmät ovat potentiaalisesti tärkeitä puskureita kaikissa luonnonvesissä esiintyvissä pH-arvoissa. Käytännössä orgaanisella aineella on merkittävää vaikutusta puskurointiin alhaisissa pH-arvoissa ( $\text{pH} < 5,5$ ), joissa bikarbonaattipuskurikykyä ei enää ole jäljellä (Wiltschire 1983).

Wilson (1979) kuvasi matemaattisesti systeemin puskurikykyä erilaisilla orgaanisen hiilen pitoisuuksilla ja päätteli, että pienillä DOC-pitoisuuksilla (1-4 mg/l) orgaanisella aineella ei ole merkitystä puskurointiin. Kuitenkin, kun DOC-pitoisuudet ovat yli 10 mg/l, orgaanisen aineen puskurikyky pH-alueella 4-5 on suurempi karbonaattipuskurisysteemiin verrattuna.

Dystrofisissa vesissä, joissa on vähän bikarbonaattipuskurikykyä on humusaineiden vuoksi alhaisempi pH kuin vähemmän humusainesta sisältävissä vesissä. Liuennut humusaines saattaa elektrolyyttiköyhissä, dystrofisissa vesissä aiheuttaa luonnollisen pH-arvon 4:stä 5,5:een (Wilson 1979, Hamm 1984). Täten suuret orgaanisen aineen pitoisuudet saattavat pienentää kokonaispuskurikapasiteettia siirtämällä systeemin pH-alueelle, jossa se on herkempi happaman laskeuman vaikutuksille pienentyneen karbonaattipuskuroinnin vuoksi (Wiltshire 1983).

Orgaanisen aineen ohella alumiini on luonnonvesissä tärkeä heikko happo, joka samalla vaikuttaa vesien puskurikykyyn. Alumiinin puskurikapasiteetti on painoyksikköä kohden suurempi kuin liuenneen orgaanisen aineen. Koska humuspitoisissa vesissä DOC-pitoisuudet ovat kuitenkin moninkertaisia alumiinipitoisuuksiin verrattuna, orgaanisen aineen kokonaispuskurikapasiteetti on usein suurempi. Esimerkiksi Johannessenin (1980) tutkimissa luonnonvesissä humuksen aiheuttama puskurikapasiteetti oli noin 7,5 uekv/mg org. C ja alumiinin 111 uekv/mg Al l<sup>-1</sup>. Kuitenkin hiilipitoisuudet olivat 20-200 kertaisia alumiinipitoisuuksiin verrattuna, ja täten tutkituissa vesissä orgaanisen aineen aiheuttama kokonaispuskurikapasiteetti oli suurempi. Johannessen (1980) totesi, että alumiiniyhdisteet vaikuttivat puskurikapasiteettiin pH-alueella 4,5-5,5 ja että pH-välillä 5,0-5,5 humusyhdisteet pienensivät alumiinin puskurikapasiteettia. Johannessen (1980) havaitsi edelleen, että koko pH-alueella 3,0-5,5 kokonaispuskurikapasiteetti korreloi melko hyvin Granin titrauksella

määritettyjen heikkojen happojen pitoisuuden kanssa.

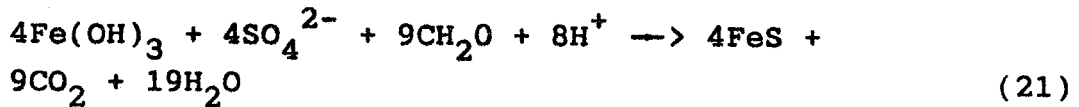
Ahti ja Pätilä (1985) ovat kirjallisuusselvityksessään tarkastelleet turvemaiden vaihtoehtoisia puskurisysteemejä. Suomen olosuhteissa tyypillisillä soilla pintaturpeen pH harvoin ylittää arvon 5,0 (Urvas ym. 1979). Täten soiden pintavesien puskurointi perustuu pääosin johonkin muuhun kuin bikarbonaattipuskurisysteemiin. Turvemaiden vaihtoehtoisista puskurijärjestelmistä kationinvaihtoon perustuva puskuroituminen todettiin merkityksellisimmäksi. Muita samanaikaisesti toimivia, mutta merkitykseltään vähäisemmiksi arvioituja puskurimekanismeja olivat bikarbonaattineutralisaatio, anaerobisten olosuhteiden pelkistysreaktioihin perustuva puskuroituminen sekä orgaanisen aineen puskurivaikutus.

Muutamissa uusimmissa tutkimuksissa (esim. Baker ym. 1985, Carignan 1985, Cook ym. 1986 ja Schindler ym. 1986) happamien järvien sedimenteillä on todettu olevan merkittävä osuus järvien alkaliniteettibudjetteihin. Schindlerin ym. (1986) tutkimien järvien alkaliniteettiarvot olivat huomattavasti suurempia kuin kyseisiin järviin laskevien pikku purojen. Useimmissa sedimentin merkitystä korostaneissa tutkimuksissa on oletettu, että järven sisäistä alkaliniteetin tuottoa tapahtuisi lähinnä järvissä, joissa on hapeton alusvesi. Kuitenkin Carignan (1985) osoitti, että alkaliniteetin tuotto oli merkittävää myös sellaisessa järvessä, jonka alusvesi ei koskaan ollut täysin hapeton. Kelly ja Rudd (1984) sekä Cook ym. (1986) puolestaan osoittivat, että sulfaatin pelkistystä tapahtui rantasedimenteissä, joiden yläpuolinen vesi oli hyvin happipitoista, mutta joissa sedimentin 1 cm:n pintakerros oli hapeton.

Sedimentin aiheuttama vetyionien neutralisaatio ja vetykarbonaatti-ionien tuotto voi johtua useista reaktioista, esimerkiksi raudan (III), mangaanin (IV), nitraatin ja sulfaatin pelkistymisestä, aluminosilikaattien ja oksidien rapautumisesta sekä vetyionien



vaihtumisesta muihin liikkuviin sedimentoituneisiin kationeihin. Useissa tutkimuksissa (esim. Carignan 1985, Cook ym. 1986 ja Schindler ym. 1986) tärkeimmäksi sisäisen alkaliniteetin lähteeksi on todettu biologinen sulfaatin pelkistys yhdessä raudan pelkistymisen kanssa, jolloin muodostuu pysyvää rautasulfidia:



Carignanin (1985) tutkimassa Clearwater Lakessa sulfaatti oli todennäköisesti alkaliniteetin tuottoa rajoittava tekijä, koska sulfaattia ei ollut ollenkaan 4-6 cm:n pintasedimentissä. Schindler ym. (1986) taas havaitsivat, että sulfaatin pelkistys kasvoi rikkihappokuormituksen lisääntyessä. Carignanin (1985) tutkimassa karulla kallioalueella sijaitsevassa järvessä alkaliniteetin diffuusio sedimentistä yläpuoliseen veteen todettiin yhtä suureksi kuin järveen suoraan ja valuma-alueen kautta tullut hapan laskeuma yhteensä. Schindlerin ym. (1986) tutkimuksessa järven sisäinen alkaliniteetin tuotto neliometriä kohden vuodessa (118 mekv) oli ionitasapainolaskelmien mukaan jopa 4,5 kertaa niin suuri kuin valuma-alueen hapon neutralointikyky. Tämän perusteella happamoituneet järvet saattavat rikkiemissioiden pienentyessä palautua nopeammin kuin aikaisemmin on oletettu (Carignan 1985, Schindler ym. 1986). Mikäli edellä mainitut tutkimustulokset ovat laajemmin yleistettävissä, valuma-alueen puskurikapasiteetin lisäksi myös sedimentin ja veden väliset vuorovaikutukset tulisi ottaa huomioon järvien happamoitumiskehitystä kuvaavissa malleissa.

## 6. ORGAANISEN AINEEN MERKITYS PINTAVESIEN HAPPAMUudessa

### 6.1 TURVEMAAT ORGAANISTEN HAPPOJEN TUOTTAJINA JA MINERAALIHAPPOJEN PIDÄTTÄJINÄ

Keidassuot (bogs) ovat turvemaita, joiden kasvillisuus ja turvekerrostumat ovat pääasiassa muodostuneet erilaisista rahkasammallajeista (Sphagnum). Keidassuot saavat koko mineraaliainevarastonsa ilmakehästä, ja niitä kutsutaan sen vuoksi "ombrotrofisiksi". Sen sijaan minerogeeniset suot (korvet, letot, aapasuot) saavat osan mineraaliainevarastostaan sellaisista vesistä, jotka ovat suotautuneet mineraalimaiden läpi. Tämän vuoksi niitä kutsutaan minerotrofisiksi. Vallitsevina kasveina ovat usein sarat ja heinät joko yhdessä pensas- ja puupeitteen kanssa tai ilman sitä. Keidassuot ovat hyvin happamia (pH yleensä <4,5), kun taas esimerkiksi letot saattavat olla lähes neutraaleja, vaikka niiden pH saattaa vaihdella kohtalaisen happamasta (pH harvoin <4,5) hyvin emäksiseen. Turvekerrosten kasvaessa aapasuot muuttuvat usein keidassoiksi (Gorham ym. 1985).

Turvemailla on tärkeä merkitys valuma-alueiden hydrologiaan. Vasta viime vuosina niiden vaikutusta pintavesien laatuun on alettu ymmärtää, ja tehdyt havainnot ovat vahvistaneet niiden tärkeätä merkitystä. Turvemaat voivat toimia mineraalihappojen neutraloijina. Sulfaatti-ionit voivat pelkistyä ja sitoutua pysyvästi turpeen anaerobisiin kerroksiin. Toisaalta on myös tehty havaintoja rikin hapettumisesta kuivien jaksojen aikana ja hapetusperiodeihin liittyvistä alhaisista pH-lukemista (Kivinen 1949, Ødelien ym. 1976, Braecke 1978). Samoin sellaisissa turvemaissa, jotka ovat yhteydessä hapelliseen pohjaveteen, saattaa tapahtua rikin hapettumista. Sulfaatin pelkistykseen merkitystä pitkäaikaisena happamuuden varastoijana ei kuitenkaan tunneta. Koska kaikissa turvekerrostumissa on kuitenkin rikkiä, soilla on ilmeisesti ainakin osittain pysyvä

vahvoja happoja pidättävä rooli (Jones ym. 1986).

Toisaalta turvemaat toimivat orgaanisten happojen tuottajina. Näitä syntyy orgaanisen aineen epätäydellisen hajotuksen seurauksena, jolloin muodostuu turvekerrostumia. Hemondin (1980) mukaan on todennäköistä, että orgaaniset hapot, ioninvaihto sekä vahvat hapot, jotka ovat peräisin happamasta laskeumasta tai pelkistyneiden rikkiyhdisteiden hapetuksesta, saattavat kaikki olla tärkeitä tiettyjen suovesien happamuuteen vaikuttavia tekijöitä. Jones ym. (1986) päättelivät kuitenkin, että valtaosa turvemaiden happamuudesta on orgaanisten happojen aiheuttamaa.

Karut ombrotrofiset keidassuot ovat tyypillisesti hyvin happamia jopa sellaisilla alueilla, joilla hapan laskeuma on pieni (Gorham ym. 1984). Jonesin ym. (1986) mukaan tämä johtuu siitä, että orgaanisia happoja syntyy enemmän kuin sisäiset prosessit pystyvät neutraloimaan, eikä keidassoille tule alkaliniteettia laskeuman mukana. Heikkojen happojen puskuroinnin vuoksi karut keidassuot ovat kuitenkin kestäviä hapanta laskeumaa vastaan.

Ravinnepitoisilla aapasoilla on melko korkea pH, ja niillä on minerotrofisista lähteistä peräisin olevaa bikarbonaattialkaliniteettia. Toisaalta karujen minerotrofisten soiden pH on alhaisempi, ja niillä on vähän bikarbonaattipuskurikykyä. Tällaiset suot ovat teoreettisesti herkimpiä happamalle laskeumalle. Tämä Jonesin ym. (1986) esittämä päätelmä perustuu lähinnä kahteen epäsuoraan todistusaineistoon. Ensiksikin alueellisissa tutkimuksissa turvemaiden pH:n on yleensä todettu noudattavan kaksihuippuista jakaumaa, ja suhteellisen harvojen turvemaiden pH on 5-6. Tämä viittaisi siihen, että tällaiset systeemit suhteellisen nopeasti muuttuisivat happamammiksi. Järvien ja jokien alueellisissa tutkimuksissa on yleensä todettu samanlainen kaksihuippuinen jakauma, ja bikarbonaattipuskuroinnin loppumista on yleensä pidetty selityksenä. Toisena

epäsuorana todisteena on se, että turvemaidilla tapahtuu luontaista happamoitumista. Turvekerroksen kasvaessa ja minerotrofisen valunnan pienentyessä happamoitumiskehitys tapahtuu suhteellisen nopeasti (Jones ym. 1986).

## 6.2 MAANKÄYTTÖMUOTOJEN VAIKUTUS VALUNNAN HAPPAMUUTEEN

Valuma-alueen merkitys vesistöjen veden laatuun on oleellinen, koska yleensä vain pieni osa sadannasta tulee suoraan vesistöön. Täten myös valuma-alueen muuttuneilla maankäyttömuodoilla on merkitystä veden laatuun ja siten myös sen happamuuteen. Jonesin ym. (1986) mukaan on olemassa hyviä todisteita siitä, että metsänkasvu johtaa maan happamoitumiseen. Metsän kasvaessa puu- ja lehtibiomassaan akkumuloituu ravinteita. Tämä vuotuinen akkumuloituminen johtaa maaperän nettohappamoitumiseen, koska puut ottavat maaperästä enemmän kationeja kuin anioneja ja tasapainottavat tämän tuottamalla vetyioneja juurien läpi (Nilsson ym. 1982). Vaikka puut eivät absorboisi ylimäärin kationeja, maan happamoitumista voi tapahtua orgaanisten happojen lisääntyneen tuotannon vuoksi. Yhdessä nämä prosessit voivat johtaa maan happamoitumiseen, joka voi olla suurempaa kuin vuotuisen happaman laskeuman aiheuttama (Alban 1982, Nilsson ym. 1982, Johnson ja Richter 1984).

Maan happamoituminen ei kuitenkaan välttämättä johda pintavesien happamoitumiseen. Jonesin ym. (1986) kokoamassa ruskeiden vesien happamuutta käsittelevässä laajassa selvityksessä todetaan, että valuma-alueiden luontaisella happamuudella voi olla tärkeä osuus pintavesien happamuuteen. Samoin erilaiset maankäyttömuodot, jotka johtavat valuma-alueen kasvillisuuden muutoksiin voivat vaikuttaa happamuuden lähteisiin. Kuitenkin on vain vähän tutkimustuloksia siitä, että maankäyttömuotojen vaikutus valunnan happamuuteen olisi suurempi kuin happaman laskeuman vaikutus, eikä laajoja alueellisia selvityksiä aiheesta ole tehty ollenkaan.

### 6.3 ORGAANISEN HAPPAMUUDEN JA ANTROPOGEEENISEN HAPPAMUUDEN VUODENAIKAINEN VAIHTELU

Havumetsävyöhykkeen vallitsevassa maannostotypissä, podsolimaassa, maan pintakerroksesta huuhtoutunut orgaaninen aine pidättyy raudan ja alumiinin välityksellä kivennäismaahiukkasten pinnalle ns. rikastumiskerroksessa (McDowell ja Wood 1984, ref. Sallantaus 1986b). Orgaanisten happojen kokonaiskuorma pintavesiin on suurin rankkasateiden tai lumensulamisen aikoihin, vaikka laimenemisen johdosta orgaanisten happojen pitoisuudet pintavesissä saattavat jopa laskea (Jones ym. 1986, Sallantaus 1986b).

Monissa tutkimuksissa mineraalihappojen anionien ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) ja orgaanisen anionin osuus ionitasapainoissa on vaihdellut eri vuodenaikoina sellaisissa järvissä ja joissa, joiden valuma-alueella on turvemaita (LaZerte ja Dillon 1984, Visser 1984, Eshleman ja Hemond 1985, Kerekes ym. 1986a,b). Sulfaatti-ioni dominoi keväällä lumen sulamisen aikoihin ja myöhään syksyllä, kun taas kuivina kesäkuukausina orgaanisen anionin osuus on ollut suurin. Vetyionin vuodenaikaisen vaihtelun on todettu seuraavan sulfaattipitoisuuksien vuodenaikaista vaihtelua. Vaikka avoveden aikana orgaanisten happojen kuorma järveen on usein suurempi kuin epäorgaanisten anionien ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) aiheuttama, koko vuoden ionibudjeteissa sulfaattikuormitus järveen on usein selvästi suurempi kuin orgaanisten happojen kuorma, koska sulfaatti dominoi suurten valumien aikoina (Jones ym. 1986).

### 6.4 HAPPAMAN LASKEUMAN JA ORGAANISEN HAPPAMUUDEN OSUUS RUSKEIDEN VESIEN HAPPAMUUDESTA

Happamaan sateeseen, sen alkuperään ja vaikutuksiin, liittyy jatkuvasti sekä tieteellisiä että poliittisia erimielisyyksiä. Suuri osa aiheesta käydyistä keskusteluista on käsitelty valuma-alueelta peräisin olevan

happamuuden ja happaman laskeuman osuutta vesistöjen happamoitumiseen (Krug ja Frink 1983, Johnson ym. 1984, Seip ja Dillon 1984, Wright 1984, Krug and Frink 1984). Vuonna 1986 Kanadassa järjestettiin ruskeiden vesien happamuuden syitä selvittävä kokous. Kokouksen osallistujien kirjoittamassa laajassa yleiskatsauksessa (Jones ym. 1986) päädyttiin siihen, että on olemassa pintavesiä, joiden happamuus on suurelta osin orgaanisen aineen aiheuttamaa. Lisäksi on selvää, että valuma-alueella ja sillä suoritetuilla toimenpiteillä voi olla ratkaiseva merkitys pintavesien kemiaan. Erityisen tärkeitä ovat ne toimenpiteet, jotka vaikuttavat valuma-alueen kasvillisuuteen ja siten aineiden kiertoon.

Kuitenkaan Jonesin ym. (1986) mukaan ei ole mitään todisteita siitä, että laaja-alainen pintavesien happamuuden lisääntyminen voitaisiin selittää paikallisilla maankäyttötoimenpiteillä. Vaikka pintavesien orgaanisen happamuuden ja pH:n tai hapon neutralointikyvyn (ANC) välillä on todettu olevan yhteyttä (esim. Gorham ym. 1985), laajoissa alueellisissa tutkimuksissa riippuvuus mineraalihappojen anionien ja pH:n tai ANC:n välillä on yleensä ollut huomattavasti selvempi. Lisäksi sulfaattilaskeumien ja järven sulfaattipitoisuuksien välillä on todettu hyviä riippuvuuksia (Jones ym. 1986).

Täten ongelma luonnollisen ja antropogeenisen happamuuden osuuksista riippuu osittain siitä, tarkastellaanko yksittäisiä alueita vai laajaa alueellista aineistoa. Laaja-alaiset tutkimukset viittaavat siihen, että happamoitumisherkillä korkean laskeuman alueilla ilmaperäinen kuormitus on tärkein pintavesien happamuuteen vaikuttava tekijä (Jones ym. 1986). Kuitenkin esimerkiksi Suomen olosuhteissa tarvittaisiin lisää tietoa laskeuman muutosprosesseista valuma-alueella ja itse järvessä, jotta voitaisiin arvioida happaman laskeuman osuutta ruskeiden pintavesien happamuuteen. Koska humuspitoiset järvet ovat jo luontaisesti happamia, laskeumana tullut lisähappamuus voi olla kriittistä järvien eliöstölle.

Vaikka monet pintavesien happamuuteen vaikuttavat prosessit ovat nykyään tunnettuja, epävarmuustekijöitä on yhä olemassa. Jonesin ym. (1986) kokoaman yleiskatsauksen mukaan enemmän tietoa tarvittaisiin turvemaiden merkityksestä pintavesien kemiaan. Suurin puute on sellaisista tutkimuksista, joiden perusteella olemassa olevaa tietoa voitaisiin soveltaa sekä alueellisesti että erilaisille suotyypeille. Lisäksi kaivattaisiin yksinkertaisia, mutta silti realistisia pintavesien happamoitumismalleja, joissa myös orgaaniset hapot olisivat mukana.

## 7. T I I V I S T E L M Ä

Vesistöjen happamoitumisen syiden selvittämiseksi on tärkeätä erottaa vahvojen mineraalihappojen laskeuman ja valuma-alueelta peräisin olevien heikkojen orgaanisten happojen osuus ruskeiden pintavesien happamuuteen. Vahvojen happojen anionit, sulfaatti ja nitraatti, ovat peräisin etupäässä laskeumasta. Turvemaat kuitenkin pidättävät rikkiä, ja kuivien jaksojen aikana sulfaattia saattaa joutua vesistöihin turvemaihin sitoutuneen rikin hapettuessa.

Vesistöjen heikot hapot muodostuvat lähinnä maaperän orgaanisista hapoista, epäorgaanisista alumiini- ja piiyhdisteistä sekä hiilihapposysteemistä. Kuitenkin myös happamalla laskeumalla saattaa olla vaikutusta luonnonvesien heikkojen happojen kokonaismäärään, koska happaman laskeuman on todettu lisäävän alumiinin huuhtoutumista maaperästä. Luonnonvesien heikkojen ja vahvojen happojen kokonaispitoisuuksien määrittämiseen on käytetty erilaisia Granin (1952) menetelmän sovellutuksia, joita tässä työssä on tarkasteltu.

Epäsuorana lähestymistapana orgaanisen happamuuden arvioimiseksi on käytetty ionitasapainolaskelmia. Laskettaessa karujen, humuspitoisten järvien ja soiden

valumavesien ionitasapainoja, kationien määrä yleensä selvästi ylittää epäorgaanisten anionien pitoisuuden. Tämän epätasapainon on yleisesti arveltu johtuvan orgaanisesta happoanionista, jota ei rutiinianalyysissä mitata. Aikaisemmissa tutkimuksissa orgaanisen anionin pitoisuutta on arvioitu suoraan ionitasapainolaskelmien avulla epäorgaanisten kationi- ja anioniekvivalenttien erotuksena. Tämä erotus kuvaisi siten orgaanisen aineen osuutta happamuuteen.

Useissa viimeisimmissä tutkimuksissa Oliverin ym. (1983) esittämää empiiristä mallia on käytetty orgaanisen anionin pitoisuuden arvioimiseen. Värikkäissä luonnonvesissä orgaanisen anionin pitoisuus voidaan Oliverin ym. (1983) mukaan arvioida mittaamalla näytteen pH ja liunneen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuus. Vaikka Oliverin ym. (1983) esittämä empiirinen malli perustui suhteellisen pieneen aineistoon, sen avulla on saatu hyviä ionitasapainoja sellaisissa vesissä, joissa kationien määrä on selvästi suurempi kuin epäorgaanisten anionien. Jotta orgaanisen anionin konsentraatio voitaisiin määrittää yksinomaan pH:n ja DOC:n avulla, Oliverin ym. (1983) esittämä empiirinen malli vaatii kuitenkin vielä paljon sekä alueellista että ajallista verifiointia.

Orgaanisia happoja muodostuu orgaanisen aineen epätäydellisen hapetuksen seurauksena. Orgaanisten happojen kokonaiskuorma pintavesiin on suurin rankkasateiden ja lumensulamisen aikoihin, vaikka laimenemisen johdosta orgaanisten happojen pitoisuudet pintavesissä saattavat jopa laskea. Vaikka avoveden aikana tehdyissä tutkimuksissa järveen tuleva orgaaninen happamuus on usein suurempi kuin epäorgaanisten anionien ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) aiheuttama, koko vuoden ionibudjeteissa sulfaattikuormitus järveen saattaa olla selvästi suurempi, koska sulfaatti dominoi suurten valumien aikoina.

Luonnonvesien puskurikapasiteetti määräytyy heikkojen



happojen ja niitä vastaavien vahvojen emästen perusteella. Bikarbonaattisysteemin ohella orgaaniset hapot ja alumiiniyhdisteet ovat pintavesien tärkeimmät puskurit. Koska orgaanisille heikoille hapoille on esitetty  $pK_a$ -arvoja noin 2,5:stä yli 10:een, orgaanisen aineen funktionaaliset ryhmät ovat potentiaalisesti tärkeitä puskureita kaikissa luonnonvesissä esiintyvissä pH-arvoissa. Käytännössä orgaanisella aineella on merkittävää vaikutusta puskurointiin silloin, kun bikarbonaattipuskurikykyä ei enää ole jäljellä ( $pH < 5,5$ ).

Vaikka monet pintavesien happamuuteen vaikuttavat prosessit ovat nykyään tunnettuja, epävarmuustekijöitä on yhä olemassa. Esimerkiksi Suomen olosuhteissa tarvittaisiin lisää tietoa laskeuman muutosprosesseista valuma-alueella ja itse järvessä, jotta voitaisiin arvioida happaman laskeuman osuutta ruskeiden latvavesien happamuuteen. Sekä Kanadassa että Yhdysvalloissa luontaisen happamuuden osuutta pintavesien happamuuteen on tutkittu intensiivisesti ja monia tätä ongelmaa selvittäviä tutkimushankkeita on parhaillaan käynnissä. Vallitsevana käsityksenä on se, että on olemassa pintavesiä, joiden happamuus on suurelta osin orgaanisen aineen aiheuttamaa ja että valuma-alueella ja sillä suoritetuilla toimenpiteillä voi olla ratkaiseva merkitys pintavesien kemiaan. Kuitenkaan ei ole olemassa mitään todisteita siitä, että laaja-alainen pintavesien happamuuden lisääntyminen voitaisiin selittää paikallisilla maankäytöllisillä toimenpiteillä. Laaja-alaiset tutkimukset viittaavat siihen, että happamoitumisherkillä korkean rikkilaskeuman alueilla ilmaperäinen kuormitus on tärkein pintavesien happamuuteen vaikuttava tekijä.

## 8. S U M M A R Y

When considering the acidification of surface waters it is important to distinguish between strong mineral acidity and natural organic acidity. The strong acid

anions, sulphate, nitrate and chloride originate mainly from precipitation. However, peatlands tend to act as sinks for incoming mineral acids and some of the sulphate can pass into waterways from peatlands as a result of sulphur oxygenation.

The weak acids of surface waters consist of soil organic acids, as well as weak inorganic acids formed from carbon dioxide and hydrated aluminium and silica species. Acid deposition may have some influence on the total amount of weak acids, because the leaching of aluminium species has been found to increase as a result of soil acidification. The strong and weak acidity of natural water samples is frequently determined by the Gran (1952) titration procedure and its variations. These methods have been considered in this literature survey.

Ion balance calculations are another approach for estimating organic acidity. Ion balances of dilute, coloured waters are characterized by an overabundance of cations relative to the inorganic anions. This is generally supposed to be due to unmeasured, organic acid anions. In the past, organic anion concentrations have been estimated from the difference between the total measured cation and inorganic anion equivalent concentrations in water.

The empirical model of Oliver et al. (1983) has been used in many recent studies for estimating the acidic organic anion concentrations. In coloured natural waters, where most of the organic carbon is in the form of humic material, the organic anion concentration that results from the dissociation of humic material could according to Oliver et al. (1983) be estimated by measuring the pH and dissolved organic carbon (DOC) of the sample. Although this relationship between organic anion, DOC and pH was developed on a limited data set, it has produced accurate ion balances in systems which according to traditional ion balance calculations

exhibited an anion deficit. Continued testing of the model of Oliver et al. (1983) is, however, strongly recommended. An estimate of the regional and temporal variability in the accuracy of the model predictions is required.

The organic acids are generated as a result of the incomplete oxidation of decomposing organic matter. The greatest total loading of organic acids to surface waters generally occurs during heavy rain or snowmelt events, although the dilution effect may even result in a decrease in concentrations of organic acids in surface waters. During much of the open water season, measurements of chemical inputs to a lake may often indicate that organic acids predominate. During spring high flow and fall storms, however, sulphate is the dominant anion, and as a result, in terms of total inputs to the lake on an annual basis, sulphate inputs often far exceed those of organic anions.

The buffer capacity of natural waters is determined by the weak acids and the representative strong bases. In addition to bicarbonate buffering, the most important buffer components of natural waters are organic acids and aluminium compounds. Since  $pK_a$  values varying from about 2.5 to over 10 have been presented for organic acids, the functional groups of organic matter are potentially significant buffers at all the pH values found in natural waters. In practice, the buffering of organic matter has a significant effect in pH values where bicarbonate buffering is at a minimum ( $pH < 5.5$ ).

Although a lot is known about the processes that control surface water acidity, it would be an understatement to say that uncertainties still remain. In the United States and Canada, the contribution of organic acidity to surface water acidity has been intensively studied and several research projects are still going on. There is good evidence that the acidity of surface waters can be

influenced substantially by local sources. Low pH surface waters exist, the acidity of which is largely organic in nature. In addition, the local land management activities can profoundly influence surface water chemistry. There is no evidence, however, that the numerous observations of increased acidity in surface waters subject to high acid deposition could be explained by local land management activities. Data from regional surveys point compellingly towards a primary role for atmospheric deposition in the regulation of surface water acidity in high deposition areas.

## KIRJALLISUUS

- Ahti, E. & Pättilä, A. 1985. Happaman laskeuman vaikutukset turvemaiden ominaisuuksiin. Teoreettinen tarkastelu. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 209: 1 - 34.
- Alban, D.H. 1982. Effects of nutrient accumulation by aspen, spruce and pine on soil properties. Soil Sci. Soc. Am. J. 46: 853 - 861.
- Baker, L.A., Brezonik, P.L., Edgerton, E.S. & Ogburn, R.W. 1985. Sediment acid neutralization in softwater lakes. Water, Air, Soil Pollut. 25: 215 - 230.
- Barnard, T.E. & Bisogni, J.J. Jr, 1985. Errors in Gran function analysis of titration data for dilute acidified water. Water Res. 19,3: 393 - 399.
- Borggaard, O.K. 1974. Titrimetric determination of acidity and pK values of humic acid. Acta Chem. Scand. 28: 121 - 122.
- Braekke, F. 1978. Iontransport og svovelomsetning i torvmark. I. Effect av sur nedbor på torsmonolitter med permanente grunnvannspeil og temperaturregulering. Engl. summary: Ion transport and sulphur turnover in peatland. I. Effects of acid precipitation on peat monoliths under controlled temperature and ground water regimes. SNSF-project, IR 37/78, s. 1 - 176.
- Braekke, F. 1980. Iontransport og svovelomsetning i torvmark. II. Jord- og vannkjemiske forhold i torvmarksområder på Sorlandet. Engl. summary: Ion transport and sulphur turnover in peatland. II. Soil and hydrochemical characteristics for peatland sites in South Norway. SNSF-project, IR60/80, s. 1 - 86.
- Brosset, C. 1976. A method of measuring airborne acidity: Its application for the determining of acid content on long-distance transported articles and drainage water from spruces. Water, Air, Soil Pollut. 6: 259 - 275.
- Brosset, C. 1980. A method for evaluating the acid-base balance in natural waters. Water, Air, Soil Pollut. 14: 251 - 265.
- Brosset, C. & Ferm, M. 1978. Man-made airborne acidity and its determination. Atmospheric Environment 12: 909 - 916.
- Carignan, R. 1985. Quantitative importance of alkalinity flux from the sediments of acid lakes. Nature

317, 12: 158 - 160.

- Cook, R.B., Kelly, C.A., Schindler, D.W. & Turner, M.A. 1986. Mechanisms of hydrogen ion neutralization in an experimentally acidified lake. *Limnol. Oceanogr.* 31,1: 134 - 148.
- Dickson, W. 1980. Properties of acidified waters. In: Drablós, D. & Tollan, A. (Eds.). *Ecological impact of acid precipitation.* s. 75 - 83. Oslo.
- Eshleman, K.N. & Hemond, H.F. 1985. The role of organic acids in the acid-base status of surface waters at Bickford Watershed, Massachusetts. *Water Resour. Res.* 21,10: 1503 - 1510.
- Galloway, J.N., Cosby, B.J., Jr. & Likens, G.E. 1979. Acid precipitation: Measurement of pH and acidity. *Limnol. Oceanogr.* 24,6: 1161 - 1165.
- Gamble, D.S. 1970. Titration curves of fulvic acid: the analytical chemistry of a weak acid polyelectrolyte. *Can. J. Chem.* 48: 2662 - 2669.
- Glover, G.M. & Webb, A.H. 1979. Weak and strong acids in the surface waters of the Tovdal region in S. Norway. *Water Res.* 13: 781 - 784.
- Gorham, E., Bayley, S.E. & Schindler, D.W. 1984. Ecological effects of acid deposition upon peatlands: A neglected field in "acid-rain" research. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 41: 1256 - 1268.
- Gorham, E., Eisenreich, S.J., Ford, J. & Santelmann, M.V. 1985. The chemistry of bog waters. In: Stumm, W. (ed.) *Chemical processes in lakes.* John Wiley, s. 339 - 363. New York.
- Gran, G. 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *The Analyst* 77: 661 - 671.
- Hamm, H. 1984. Chemie des sauren Wassers. In: Wieting, J., Lenhart, B., Steinberg, C., Hamm, A. & Schoen, R. (Eds.) *Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland.* Erich Schmidt Verlag., 462 s. Berlin.
- Hansson, J. & Jagner, D. 1973. Evaluation of the accuracy of Gran plots by means of computer calculations. Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. *Anal. Chim. Acta* 65: 363 - 373.
- Harvey, H.H., Pierce, R.C., Dillon, P.J., Kramer, J.P. & Whelpdale, D.M. 1981. Acidification in the Canadian aquatic environment: Scientific

criterion for assessment of the effects of acidic deposition on aquatic ecosystems. NRC Canada Report No. 18475, 369 s. Ottawa, Ont.

- Hemond, H.F. 1980. Biogeochemistry of Thoreau's Bog, Concord, Massachusetts. Ecological Monographs 50,4: 507 - 526.
- Henriksen, A. & Seip, H.M. 1980. Strong and weak acids in surface waters of southern Norway and southwestern Scotland. Water Res. 14: 809 - 813.
- Johannessen, M. 1980. Aluminium, a buffer in acidic waters? Drabløs, D. & Tollan, A. (Eds.). Ecological impact of acid precipitation. s. 222-223. Oslo.
- Johnson, D.W. & Richter, D.D. 1984. Effects of atmospheric deposition on forest nutrient cycles. Tappi Journal. 67: 82 - 85.
- Johnson, N.M., Likens, G.E., Feller, M.C. & Driscoll, C.T. 1984. Letters. Acid rain and soil chemistry. Science 225: 1424 - 1425.
- Jones, M.L., Marmorek, D.R., Reuber, B.S., McNamee, P.J. & Rattie, L.P. (Eds.). 1986. "Brown waters": Relative importance of external and internal sources of acidification on catchment biota. Review of existing knowledge. LRTAP workshop no. 5, Environmental and Social Systems Analysts Ltd., 85 s. Toronto.
- Kelly, C.A. & Rudd, J.W. 1984. Epilimnetic sulfate reduction and its relationship to lake acidification. Biogeochemistry 1: 63 - 77.
- Kerekes, J., Howell, G. & Pollock, T. 1984. Problems associated with sulphate determination in colored, humic waters in Kejimikujik National Park, Nova Scotia (Canada). Verh. Internat. Verein. Limnol. 22: 1811 - 1817.
- Kerekes, J., Beauchamp, S., Tordon R. & Pollock, T. 1986a. Sources of sulphate and acidity in wetlands and lakes in Nova Scotia. Water, Air, Soil Pollut. 31: 207 - 214.
- Kerekes, J., Beauchamp, S., Tordon, R., Tremblay, C. & Pollock, T. 1986b. Organic versus anthropogenic acidity in tributaries of the Kejimikujik watersheds in western Nova Scotia. Water, Air, Soil Pollut. 31: 165 - 173.
- Keene, W.C. & Galloway, J.N. 1985. Short communication. Gran titrations: Interent errors in measuring the acidity of precipitation. Atmospheric Environment 19,1: 199 - 202.

- Kivinen, E. 1949. Über Sulfatböden in Finland. Zeitschr. f. Pflanzenernähr. Düng. und Bodenk. 45: 38-40.
- Kortelainen, P., Mannio, J. & Mäkinen, I. 1986. Strong and weak acids in lake waters - a methodological study. Aqua Fennica 16,2: 221 - 229.
- Kortelainen, P. & Mannio, J. 1987. The contribution of organic anions to the ion balance of lake waters. International symposium on acidification and water pathways, vol II. The Norwegian National Committee for Hydrology in cooperation with Unesco and WMO, the IHP National Committees of Denmark, Finland and Sweden. Bolkesjø, 4.-8.5.1987.
- Krug, E.C. & Frink, C.R. 1983. Acid rain on acid soil: a new perspective. Science (Wash., DC) 221: 520 - 525.
- Krug, E.C. & Frink, C.R. 1984. Letters. Acid rain and soil chemistry. Science 225: 1432 - 1434.
- Krupa, S., Coscio, M.R., Jr & Wood, F.A. 1976. Evaluation of a coulometric procedure for the detection of strong and weak acid components in rainwater. J. Air Pollut. Control Ass. 26: 221 - 223.
- Laaksonen, R. & Malin, V. 1984. Changes in ionic distributions in Finnish lake water during the period 1968 - 1983. Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland, 57: 59 - 60.
- LaZerte, B.D. & Dillon, P.J. 1984. Relative importance of anthropogenic versus natural sources of acidity in lakes and streams of central Ontario. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41: 1664 - 1677.
- Lee, Y.H. 1980. The linear plot: a new way of interpreting titration data, used in determination of weak acids. in lake water. Water, Air, Soil Pollut. 14: 287 - 298.
- Lee, Y.H. & Brosset, C. 1978. The slope of Gran's plot: a useful function in the examination of precipitation, the water-soluble part of airborne particles, and lake water. Water, Air, Soil Pollut. 10: 457 - 469.
- Liberti, A., Possanzini, M. & Vicedomini, M. 1972. The determination of the non-volatile acidity of rain water by a coulometric procedure. Analyst 97: 352 - 356.
- Malcolm, R.L. 1985. Geochemistry of stream fulvic and



- humic substances. In: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. & McCarthy, P. (Eds.). Humic substances in soil, sediment and water geochemistry, isolation and characterization. John Wiley & Sons, Inc, 692 s. New York.
- McDowell, W.H. & Wood, T. 1984. Podzolisation: soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. *Soil Science* 137: 23 - 32.
- Molvaersmyr, K. & Lund, W. 1983. Acids und bases in fresh-waters. Interpretation of results from Gran plots. *Water Res.* 17,3: 303 - 307.
- MOI. 1983. United States - Canada memorandum of intent transboundary air pollution. Impact assessment work group 1. Final report. In: Marmorek, D.R., Cunningham, G., Jones, M.L. & Bunnell, P. (Eds.). Snowmelt effects related to acidic precipitation. A structural review of existing knowledge and current research activities. Final report to environment Canada.
- Morris, J.G. 1980. A biologist's physical chemistry, 2. ed., Edward Arnold Limited, 371 s. London.
- Nilsson, S.I., Miller, H.G. & Miller, J.D. 1982. Forest growth as a possible cause of soil and water acidification: an examination of the concepts. *Oikos* 39: 40 - 49.
- Oliver, B.G., Thurman, E.M. & Malcolm, R.L. 1983. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 2031 - 2035.
- Overrein, L.N., Seip, H.M. & Tollan, A. 1980. Acid precipitation - effects on forest and fish. Final report of the SNSF-project 1972 - 1980. 175 s. Oslo.
- Paxéus, N. 1985. Studies on aquatic humic substances. Ph.D. thesis, Department of Analytical and Marine Chemistry, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, S-412 96 Göteborg, Sweden.
- Perdue, E.M., Reuter, J.H. & Ghosal, M. 1980. The operational nature of acidic functional group analyses and its impact on mathematical descriptions of acid-base equilibria in humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 1841-1851.
- Perdue, E.M., Reuter, J.H. & Parrish, R.S. 1984. A statistical model of proton binding by humus. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 1257 - 1263.

- Rosenqvist, I. Th. 1978. Alternative sources for acidification of river water in Norway. *Sci. Total Environ.* 10: 39 - 49.
- Sallantaus, T. 1986a. Soiden metsä- ja turvetalouden vesistövaikutukset - kirjallisuuskatsaus. Luonnonvarajulkaisu 11. 203 s. Maa- ja metsätalousministeriö. Helsinki.
- Sallantaus, T. 1986b. Maaekosysteemit vesistöjen humuksen lähteinä. *Luonnontutkija* 90: 191 - 197.
- Schindler, D.W., Turner, M.A., Stainton, M.P. & Linsey, G.A. 1986. Natural sources of acid neutralizing capacity in low alkalinity lakes of the Precambrian Shield. *Science* 232: 844 - 847.
- Schnitzer, M. & Khan, S.U. 1972. *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker Inc, 327 s. New York.
- Seip, H.M. & Dillon, P.J. 1984. Letters. Acid rain and soil chemistry. *Science* 225: 1425 - 1426.
- Simola, H., Kenttämies, K. & Sandman, O. 1985. Study of the recent pH-history of some Finnish headwater and seepage lakes by means of diatom analysis of  $^{210}\text{Pb}$  dated sediment cores. *Aqua Fennica* 15,2: 245 - 255.
- Stevenson, F.J. 1982. *Humus chemistry*. John Wiley & Sons Inc., 443 s. New York.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. 1981. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2. ed. 780 s. New York.
- Tolonen, K., Liukkonen, M., Harjula, R. & Pätilä, A. 1986. Acidification of small lakes in Finland documented by sedimentary diatom and chryso-phycean remains. *Devel. Hydrobiol.* 29: 169-199.
- Urvas, L., Sillanpää, M. & Erviö, R. 1979. The chemical properties of major peat types in Finland. In: *Classification of peat and peatlands: Proceedings of the international symposium held in Hyytiälä, Finland, September 17 - 21*, s. 184 - 189.
- vanBreemen, N., Driscoll, C.T. & Mulder, J. 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* 307: 599 - 604.
- Webb, A.H. 1982. Weak acid concentrations and river chemistry in the Tovdal river. *Water Res.* 16: 641 - 648.

- Wilson, D.E. 1979. The influence of humic compounds on titrimetric determinations of total inorganic carbon in freshwater. *Arch. für Hydrobiol.*, 87,3: 379 - 384.
- Wiltshire, J.F. 1983. A discussion of the effects of natural organic acids on the chemistry of dilute surface waters. A report to the water quality branch, inland waters directorate, Atlantic region.
- Visser, S.A. 1984. Seasonal changes in the concentration and colour of humic substances in some aquatic environments. *Freshwater Biology* 14: 79 - 87.
- Wright, R. 1984. Letters. Acid rain and soil chemistry. *Science* 225: 1426 - 1427.
- Ødelien, M., Selmer-Olsen, A. & Haddeland, J. 1976. Noen årsaker til pH-variasjoner i avrenningsvann fra udyrket sur jord. Summary: Variation in pH of run-off water from uncultivated acid soil. *Medd. Norsk. Myrselsk. Nr. 1/76*, s. 1 - 19.



## VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA

1. Julkaiseminen vesi- ja ympäristöhallinnossa. Helsinki 1987.
2. Heikkilä, Raimo: Kyrönjoen deltan sedimenttitutkimus 1983-1985. Helsinki 1986.
3. Nyman, Kurt; Anttila, Marja-Eliisa; Lax, Hans-Göran; Sarvala, Jouko: Koskien pohjaeläimistö jokien laatuluokittelun perustana.  
Nyman, Kurt; Anttila, Marja-Eliisa; Lax, Hans-Göran: Pohjaeläinnäytteenotto käsihaavilla virtaavasta vedestä. Helsinki 1986.
4. Vesistöhankeiden vaikutusten arviointi. Helsinki 1986.
5. Talsi, Tuija: Porvoon edustan merialueen tila ja sen kehitys vuosina 1965-1984. Helsinki 1987.
6. Lax, Hans-Göran: Vattenkvalitet och longitudinell zonerings hos makrozoobentos i forsavsnitt i Malax å (västra Finland). Helsinki 1987.
7. Korhonen, Markku; Oikari, Aimo: Järvisimpukka (Anodonta piscinalis) kloorifenolien ilmentäjänä Etelä-Saimaalla. Helsinki 1987.
8. Pitkänen, Heikki; Kangas, Pentti; Miettinen, Veijo; Ekholm, Petri: The state of the Finnish coastal waters in 1979-1983. Helsinki 1987.
9. Forsius, Martin: Suomen järvien alueellinen happamuustilanne. Helsinki 1987.
10. Laikari, Hannu: Aktiivilietepuhdistamon pystyselkeyttimen lietepatjan simulointimalli. Helsinki 1987.
11. Palko, Jukka; Saari, Markus: Lapväärtin-Isojoen vesistöalueella sijaitsevan Storsjön järvikuivion happamat sulfaattimaat.  
Palko, Jukka; Myllymaa, Urpo: Happamien sulfaattimaiden vesistövaikutuksista, esimerkkinä Limingan Tupoksen täydennyskuivatusalue.  
Palko, Jukka; Räsänen, Matti; Alasaarela, Erkki: Luodon-Ojanjärven valuma-alueen maaperän ja vesistön happamoitumiskartoitus. Helsinki 1987.