

KVÄVET OCH HAVSMILJÖN RUNT SVERIGE

Nitrogen and the marine environment around Sweden

av THOMAS HELLSTRÖM, Källskuruvägen 2, 130 54 Dalarö
e-post: thomas.hellstrom@telia.com



Abstract

The arguments for and against nitrogen removal have been penetrated. Special attention has been taken to the report by the panel of experts Naturvårdsverket (the Swedish Environmental Protection Board) has ordered. None of the arguments for nitrogen removal have been found to be valid for either Baltic Sea or the west coast. Bothnian Sea can be compared to the Baltic Sea (Baltic Proper) with respect to proportion of nitrogen fixation except that the nutrient level is lower. Phosphorus is the limiting substance from the Bothnian Bay to Skagerrak. A simple model has been applied, which can predict the situations. With the model effects of altered nitrogen input can be predicted. For the Baltic proper about half of nitrogen in the productive surface water derives from nitrogen fixing bluegreen algae. For the Bothnian Sea the proportion is about a third. For Kattegat the need for nitrogen fixation is varying from zero and upwards. Reduced nitrogen input will likely reduce levels of dissolved oxygen in bottom waters. The situation can improve if the loading ratio P/N is reduced. This is valid for Kattegat, Baltic Proper and Bothnian Sea. For Skagerrak nitrogen removal will make no difference.

Key words – Nitrogen, algae, Baltic sea, Kattegat, bluegreen algae, predictions

Sammanfattning

Argument för och emot en kvävebegränsning har penetrerats. Speciell tonvikt har lagts till det som framförts av den internationella expertpanel som Naturvårdsverket anlitat. Det går inte att finna att något av argumenten för att kväve skulle vara systembegränsande för alg tillväxten håller. Det gäller såväl för Västerhavet som Östersjön. Bottenhavet påminner om Östersjön vad avser andel blågröna alger och andel tillskott av kväve via kvävefixering även om näringsnivåerna generellt är lägre där, vilket reducerar totalmängderna. Fosfor torde vara det systembegränsande ämnet för alla svenska havsområden från Bottenviken och ut till Skagerrack. En enklare prognosmodell har testats för havsområdena, vilken förutsäger ungefär situationerna. Med denna är det möjligt att prognostisera vad förändrade utsläpp av kväve kan innebära. För Östersjön härrör troligen knappt hälften av kvävet i det produktiva ytskiktet från kvävefixerande blågröna alger, för Bottenhavet ungefär en tredjedel och för Kattegatt är det starkt varierande från noll och uppåt. Förekomst av blågröna alger kan ibland bli minst lika höga som i Bottenhavet genom att näringsnivåerna är högre än i Bottenhavet. Minskade kväveutsläpp leder sannolikt till ökade syreproblem vid botten. Situationen kan lindras om utsläpps- eller belastningskvoten P/N minskas. Det gäller för Kattegatt, Östersjön och Bottenhavet. För Skagerrack innebär kväverening ingen skillnad.

1. Inledning

Det har länge förekommit en diskussion om kvävet nyttja eller onyttja för havet. Då rör det sig inte om de öppna oceanerna utan havsvatten som är i kontakt med land, vilket för svensk del innebär Östersjön och Västerhavet. Naturvårdsverket initierade därför en utredning bestående av en expertpanel med fem professorer från USA och Kanada (Boesch m fl 2006), för att få närmare

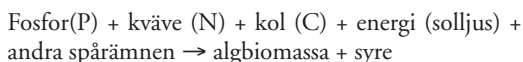
klarhet. Men inte heller denna utredning bringade full klarhet. Det fanns fortfarande olika åsikter. Men Naturvårdsverket har i princip antagit expertpanelens slutsatser som sin egen syn i denna fråga. Därför har expertpanelens argument speciell vikt i denna fråga för svensk del. Syftet med denna artikel är att försöka penetrera argumenten för och emot begränsningar av kvävetillförseln och därefter göra en syntes av systemen bl a med uppskattningar av vad kväve- och fosforutsläpp medför.

Underlag för att kvantifiera förekomst av blågröna alger och dess kvävefixering ges också. Den senare delen av artikeln bör ge underlag för beslut kring lämpliga åtgärdsstrategier.

2. Bakgrund

2.1. Alg tillväxt och fosfor och kväve

Med alger avses här små encelliga alger som finns i storleksordningen från μm till tiondelar av mm. De står för den huvudsakliga energiförsörjningen av ekosystemet genom sin fotosyntes. Fotosyntesen kan förenklat beskrivas som:



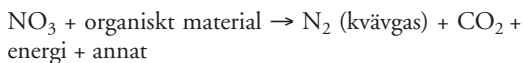
I algiomassan är relationen N/P 16 (molrelation) eller 7 (viktsrelation). Denna kvot är benämnd Redfield-kvoten.

Näringsämnen måste föreligga i direkt tillgängliga former för att kunna tas upp av algerna. För P är det huvudsakligen i formen fosfat (PO_4). Tillgängligt P benämns DIP (dissolved inorganic P). Tillgängligt kväve utgörs huvudsakligen av ammonium (NH_4^+), nitrat (NO_3^-) samt nitrit (NO_2^-) och benämns DIN (dissolved inorganic N).

Algiomassan konsumeras sedan av bakterier, zooplankton eller andra djur. Reaktionen är i princip fotosyntesen baklänges, vilket leder till att DIN och DIP frigörs. Det mesta av nedbrytningen sker i den fria vattenmassan. Dessa näringsämnen kan då tas upp på nytt av alger. En viss mindre andel av algerna sedimenterar ner mot botten. De näringsämnen som frigörs där kan emellertid inte direkt nås av de levande algerna i de övre vattenlagren.

Fosfor tillförs systemet vanligen från land. En del hamnar i sedimenten direkt. En annan del används ett antal gånger i fotosyntesen tills det slutligen hamnar i sedimenten. Viss del kan läcka upp från sedimenten igen. Speciellt om bottarna blir syrefria kan detta läckage bli stort.

Kväve tillförs från land och via atmosfäriskt nedfall. För kvävet del hamnar mycket litet permanent i sedimenten. Då alger bryts ned frigörs kvävet i form av ammonium. Om det inte tas upp av andra alger oxideras detta till nitrat, vilket även alger kan ta upp. Det mesta av kvävet dentrifieras förr eller senare. Dentrifikation innebär:



Mikroorganismer kan istället för att utgå från syre i sin nedbrytning av organiskt material utnyttja syret i nitrat.

Resultatet blir löst kvävgas, som inte är tillgängligt för normala alger.

Det finns dessutom blågröna alger (cyanobakterier) samt vissa andra bakterier, som har en speciell egenhet. De kan utnyttja N_2 (löst kvävgas) som kvävekälla för sin fotosyntes. De blir därmed inte hindrade i sin tillväxt om DIN skulle ta slut förutsatt DIP finns kvar. De kan därför växa till tills DIP når begränsningsnivåer. Upptaget av N_2 kallas kvävefixering och innebär att otillgängligt kväve görs tillgängligt för ekosystemet.

Blågröna alger, som fixerar kväve har normalt heterocyster (eller heterocyter), där detta kan ske, men man har funnit att även blågröna alger utan heterocyster kan fixera kväve (Fogg, 1982). Det finns även picoplankton eller nanoplankton (dvs mycket små alger) på ytorna av större alger. Dessa små alger kan stå för kvävefixeringen och därmed också kväveförsörjningen hos de större algerna (Montoya m fl, 2004). Dessa små organismer kan ibland t.o.m. stå för huvudsakliga kvävefixeringen (Montoya m fl 2004).

Då alger fixerar kväve kan detta kväve nå övriga systemet på tre sätt: att algerna blir konsumerade av zooplankton, att algerna bryts ned av bakterier eller att algerna utsöndrar löst kväve (oftast i organisk form).

2.2. Svenska havsvatten

Vad beträffar de stora oceanerna är det numera allmänt accepterat att P är den viktigaste parametern som styr algproduktionen (Howarth & Marino, 2006, Guildford & Hecky, 2000). Det blir en balans mellan fosfor och kväve genom algers kvävefixering.

Kvoten mellan kväve och fosfor (N/P) i alger är i genomsnitt 7 (vikt) eller 16 (mol) (Hecky & Kilham 1988). I oceanerna ligger också denna kvot ungefär på denna nivå eller lite högre (Downing, 1997, Guildford & Hecky, 2000). Klorofyll korrelerar både med TN (totalkväve) och TP (totalfosfor) (Smith 2006). Kvoten TN/TP kan emellertid öka betydligt i mera näringsfattiga sötvatten.

Det finns divergerande åsikter kring hur det ligger till i flera estuarier (blandningszoner mellan sötvatten och öppet havsvatten). Svenska havsvatten utgör mellanting av havsvatten och sötvatten och kan därför betecknas som estuarier även om upphållstiderna är ovanligt långa. Åsikterna går här också isär inom den expertpanel, som nu uttalat sig om havsområdena runt Sverige (Boesch m fl, 2006). Frågan är om minskade kväveutsläpp är bra, dåligt eller likgiltigt för miljön. Generellt är man överens om att situationer med kvävebrist leder till ökad förekomst av kvävefixerande blågröna alger (blågröna alger är även benämnda cyanobakterier). Många blågröna alger kan leda till besvärande ansamlingar i ytskikten och vissa arter är eller kan dessutom vara giftiga. Även

om andelen blågröna alger kan öka med minskad kvävetillförsel menar några forskare att totala algproduktionen ändå blir lägre. Lägre algproduktion medför minskad tillförsel av organiskt material till bottenarna och därmed minskad syretätning och risk för syrebrist vid bottenarna eller djupare vatten.

Kattegatt, Östersjön och Bottniska viken är naturligt känsliga områden för syrebrist vid bottenarna genom att det finns saltare och därmed tyngre bottenvatten som ofta inte kommer i kontakt med det mera syrerika omlandade vattnet ovanför. Det kan bli syrebrist även om det inte finns någon större näringstillförsel i sådana vatten, t ex i vissa norska fjordar med instängt bottenvatten. I södra Kattegatt är tjockleken på bottenvattnet ibland mindre än en meter, vilket innebär att syret lätt kan ta slut. Sedimenterande organiskt material kräver syre för sin nedbrytning. Östersjön har syreproblem vid bottenar och djupare nivåer. Bottniska viken klarar sig bättre, vilket bl a kan förklaras av lägre näringsnivåer.

Att det finns blågröna alger i Östersjön är inget nytt fenomen. Man har funnit att sådana fanns redan för 7000 år sedan (Bianchi m fl 2000). Förekomsten har dock ökat på senare tid. Inte minst beror det på att fosforbelastningen ökat dubbelt så mycket som kvävebelastningen (Larsson m fl 1985). Fosforbelastningen har ökat 8 gånger sedan 1950.

Under 80-talet kunde man notera en markant ökning av näringsinnehållet i Östersjön. Det sammanföll med en onormalt lång tid då inga inbrytningar av saltvatten från Västerhavet förekom (innebar ingen syresättning av bottenvattnet i Östersjön). Det medförde att arealerna av syrefria bottenar i Östersjön blev mycket stora. Om sedimentbottenar blir syrefria frigörs fosfor, som då kommer upp i fria vattenmassan. Den markanta ökningen av fosfor i Östersjön som skedde under 80-talet kan inte förklaras av utsläppökningar.

2.3. Synpunkter i kvävefrågan

Flera forskare menar att kvävefixerande blågröna alger (cyanobakterier) ser till att det blir en balans mellan fosfor och kväve om kväve under någon period skulle komma i underskott. Det sker på så sätt att om det blir ett fosforöverskott tar blågröna alger hand om detta och växer till tills fosfor blir begränsande. Kväve är ingen bristvara för kvävefixerande blågröna alger genom att de kan utnyttja löst kvävgas i vattnet (Schindler, 1977, Hecky & Kilham 1988, Hellström 1996, Tyrell 1999, Walin 2006). Det blir således en balans mellan fosfor och kväve. Då algerna dör (livslängden rör sig normalt bara om någon vecka i genomsnitt) frigörs detta kväve som då kommer övriga alger till del. Fosfor blir därför systembegränsande. Det är dock inte alltid de blågröna algernas kvävefixering kan balansera kvävet mot fosfor.

I sådana fall blir kvävet begränsande för totala algproduktionen. Orsaker kan då vara för kort upphållstid, alltför kraftig denitrifikation och alltför grumligt vatten eller kombinationer därav (Hellström, 1996). Det har också nämnts att tillgången på andra spårämnen kan vara begränsande.

I sötvatten kan det fungera på samma sätt, men vanligast är att kväve finns i tydligt överskott. Då är alla överens om att det är enbart fosfor som begränsar.

Blågröna alger växer långsammare på grund av att det är mer energikrävande att driva fotosyntesen utgående från N_2 än ammonium. Nitrat är mitt emellan. (N-fixering blågröna alger kan också utnyttja DIN som andra alger.) I ett system där uppehållstiden kan vara begränsande gäller det för de blågröna algerna att hinna växa till i mängder så att de kan inverka på systemet innan de är bortspolade ur vattenområdet. Detta kan hända i estuarier, som är starkt påverkade av tidvatten. Denitrifikationen kan bli avsevärd i grunda vatten med bottenar rika på organiskt material. Då syrehalterna är noll eller nära noll utnyttjas hellre syret i nitrat (NO_3) för nedbrytningen. Om då de blågröna algernas kvävefixering inte hänger med blir resultatet att det blir kväve, som begränsar.

I ett balanserat system kommer de lösta direkt tillgängliga halterna av både N (DIN – dissolved inorganic nitrogen, dvs huvudsakligen ammonium, nitrit och nitrat) och P (DIP – dissolved inorganic phosphorus, dvs huvudsakligen fosfat) att vara mycket låga och direkt begränsande för tillväxten. Det blir följderna av att såväl N som P utnyttjas till sin begränsning.

Slutsatsen för ett balanserat system blir att minskad kvävebelastning medför oförändrad algproduktion och algförekomst men ökad andel blågröna alger, dvs enbart negativ förändring.

Det har anförts ett antal argument för att ekosystemen inte blir balanserade. Det gäller speciellt havsvatten runt Sverige. För att göra en syntes av hur de svenska havssystemen styrs måste först alla argument penetreras och analyseras. Ett argument mot slutsatsen att blågröna algers kvävefixering balanserar systemet är att vissa av studierna har utförts i sötvatten (Schindler 1977, Hellström 1996). En förklaring till att studierna utförts i sötvattensystem är att det är betydligt enklare att få en uppfattning om massflödena i ett sötvattensystem med väldefinierade tillflöden och utflöden. För havsområden är detta betydligt besvärligare. Frågan är då om det finns några principiella skillnader mellan sötvatten och havsvatten i slutsatserna kring vad som begränsar algproduktionen.

Det finns ett antal argument för att kvävefixerande blågröna alger inte räcker till för att balansera systemet vilket innebär att systemet förblir kvävebegränsat – åtminstone till del, vilket skulle motivera en nytta av att

begränsa kvävetillförseln genom att algproduktionen (ofta benämnd primärproduktionen) då skulle reduceras.

De huvudsakliga argumenten för en minskning av kvävetillförseln är:

- Vårblomningen, som initialt kan vara kvävebegränsad, leder till betydande syretäring vid bottenarna.
- Att kvoten (DIN/DIP) mellan löst direkt tillgängligt kväve och fosfater är mindre än 7 (kvoten i alger i genomsnitt) under hela sommaren antyder att kväve är det begränsande ämnet.
- Berikningsförsök (att tillsätta N resp P) visar högst tillväxt om N tillsättes, vilket visar att kväve är begränsande.
- Samband mellan klorofyll och kvävebelastning i Östersjön och Västerhavet betyder att kväve är begränsande.
- Samband klorofyll – totalkväve (TN) i Östersjön (Himmerfjärden) tolkas som att kväve är begränsande.
- Kvävefixeringen är för liten. Ökad kvävefixering kompenserar inte för minskad kvävebelastning
- Andra ämnen begränsar kvävefixeringen

Vad ligger då bakom argumenten för att kvävetillförseln skulle vara ett problem?

3. Analys av argument för kvävebegränsning

3.1. Vårblomningen

DIN/DIP (dvs de direkt tillgängliga näringsinnehållen) under vintern innan algutväxten börjat är mindre än Redfield-kvoten (dvs det förhållande av N och P det finns i alger). Det betyder att algerna under våren växer till tills något säger stopp, vilket alltså är kväve. Halterna av DIN når begränsningsnivåer före DIP når begränsningsnivåer. Första delen av vårblomningen är alltså kvävebegränsad. Denna del av vårblomningen är ofta dominerad av kiselager (diatomer). Argumentet är att en betydande andel av dessa kiselager sedimenterar ner till botten och där förorsakar en betydande syretäring (Elmgren & Larsson 2001, Blomqvist & Heiskanen 2001). Kvävet måste således enligt detta synsätt begränsas för att begränsa vårblomningen.

Blomqvist och Heiskanen (2001) har visat för Himmerfjärden och strax utanför att sedimentationen är störst under försommaren i de inre delarna av Himmerfjärden under 80-talet. Dessa inre delar var då (kväverening fanns inte vid Himmerfjärdsverket under denna tid) nästan helt fosforbegränsade utan förekomst av blågröna alger. Utanför Himmerfjärden var uppmätt sedimentation mera jämt fördelad över produktionsåsongen. Detta kan jämföras med vad Struck m fl (2004) fann

i öppna Östersjön, dvs att största sedimentationen var under hösten. Strucks med fleras resultat gäller alltså för öppna Östersjön där syreproblemen i bottenvatten uppkommer.

Reducerat kväveutsläpp skulle få den effekten att vårblomningen skulle bli mera utdragen i tiden, men produktionen totalt skulle vara oförändrad, se nedan, och därmed också sedimentationen. De mera sedimenteringsbenägna kiselalgerna är för sin artdominans begränsade av kisel och bör vara oberoende av när i tiden kisel finns tillgängligt.

Man kan då fråga sig i vilken grad kväve respektive fosfor påverkar syreförhållandena. Att utsläpp från ett reningsverk har en direkt syretärande effekt är ganska självklart, vilket mätningar i Stockholms skärgård också visat (Lännergren & Eriksson 2005). Utan kväverening släpps kvävet ut huvudsakligen som Kjeldahl-N (dvs i ej oxiderad form). Detta kväve, åtminstone under vinterhalvåret eller då utsläppet sker under det produktiva övre vattenlagret, kommer till stor del att oxideras till nitrat och därmed verka syretärande där oxidationen sker. Frågan är då om kväveutsläppen inverkar negativt på syrenivåerna vid bottenarna.

Lägsta årliga syrehalter i Himmerfjärdens djuphålur uppmätts normalt under hösten. Larsson (1994) har redovisat dessa för två punkter vid Himmerfjärden, station H4 (mitt i Himmerfjärden) och station B1 (strax utanför inloppen till Himmerfjärden) för åren 1977–1988. Total kväve- och fosforbelastning under denna tid från hela avrinningsområdet till Himmerfjärden har redovisats av Elmgren & Larsson (1997). Vattnets upphållstid i den delbassäng station H4 befinner sig har beräknats av Engqvist (1996). Med dessa data har en multipel korrelationsanalys utförts, med följande resultat för station H4:

$$DO_{\min,H4} = -0.98 + 0.007 * Q_N - 0.099 * Q_P - 2.95 * T_{120}; r^2 = 0,59 \quad (1)$$

$DO_{\min,H4}$ = lägsta årliga syrehalt vid botten, station H4
 Q_N, Q_P = total årlig belastning till Himmerfjärden (ton/år) exkl. utbyte med öppna Östersjön

T_{120} = andel av år då upphållstiden i bottenvatten var > 120 dagar

Högsta signifikanta korrelationen erhöles med Q_N och lägsta med T_{120} . I genomsnitt med aktuella data under perioden var kvävebelastningen Q_N 1300 ton/år, Q_P 40 ton/år och T_{120} 0,24. Det innebär att kvävebelastningen enligt ekv (1) ökade syrehalten med 9 mg/l och att fosforbelastningen minskade syrehalten med 4 mg/l och att begränsad vattenomsättning minskade syrehalten med 0,7 mg/l i genomsnitt över perioden. Nu ska man inte ta siffervärdena så exakt men det ger ändå en fingervisning om storleksordningen på inverkan.

Trots att kväveutsläppen till stor del härrörde från Himmerfjärdsverket (i genomsnitt 700 ton/år) med betydande andel Kjeldahl-kväve, som kräver syre för sin oxidation, inverkade kvävet positivt på syrehalterna vid botten. Anledningen torde vara att kväve som släpps ut under speciellt vinterhalvår från Himmerfjärdsverket oxideras till nitrat. Det finns ingen syrebrist där utsläppen sker. Kväveavrinning från land är till stor del redan i formen nitrat. En del av detta nitrat hamnar efter en tid i bottenvatten inkl. djuphålur, där det denitrifieras till stor del. Det betyder att kvävet i form av nitrat blir en extra transportör av syre ner till botten, vilket medför att åtgången av löst syre minskar. Därför blir syrehalterna högre.

Motsvarande korrelation har gjorts för station B1 (Hellström 1998) med följande resultat:

$$DO_{\min;B1} = 5,2 + 0,005 * Q_N - 0,14 * Q_P; r^2 = 0,24 \quad (2)$$

Här blev inte oväntat korrelationen avsevärt lägre då stationen ligger strax utanför Himmerfjärden men resultatet visar fortfarande samma inriktning. Upphållstid korrelerade inte, vilket var förklarligt. Tillgängliga data på upphållstid avsåg yttre delen av Himmerfjärden och inte förhållandena strax utanför Himmerfjärden där punkt B1 befinner sig.

Att begränsa kväveutsläpp för att begränsa vårblomningen får snarast den effekten att syrehalterna i bottenvatten sjunker.

3.2. DIN/DIP < 7

Det hävdas ibland att en DIN/DIP-kvot som är mindre än Redfield-kvoten (7 vikt/vikt) skulle innebära att N är begränsande. Här avses sommarsituationen. Det förutsätter emellertid att upptaget av DIN resp DIP sker på samma sätt. Så är inte fallet. Tillväxten som funktion av hämningar från maximal tillväxt beskrivs vanligen enligt en Michaelis-Menten-ekvation där algtillväxten beskrivs som:

$$\text{Tillväxt} = \text{Max tillväxt} * f(\text{DIN}) * f(\text{DIP}) * f(\text{temp})$$

där

$$f(\text{DIN}) = \text{DIN}/(\text{DIN} + k_N)$$

$$f(\text{DIP}) = \text{DIP}/(\text{DIP} + k_P)$$

k_N och k_P kallas halvmättnadskonstanter, vilka anger den halt då tillväxten går på halv fart med hänsyn till respektive ämne. I verkligheten är inte k_N och k_P konstanter utan kan variera något. Men om man ska ange vad som är begränsande ska man inte relatera till Redfield-kvoten (det näringsförhållande som finns i algbiomassa, (dvs ca 7 (vikt) eller 16 (mol)) utan till kvoten k_N/k_P . Denna kvot är normalt betydligt lägre än Redfield-kvoten (Söderström, 1996, Jørgensen m fl 1991). Det betyder alltså att alger är bättre på att plocka upp

fosfat i låga halter än ammonium eller nitrat. Det kan också nämnas att blågröna alger är sämre på att ta upp DIP i låga halter än övriga alger.

Då såväl DIN som DIP är mycket låga under sommaren i såväl Östersjön som Västerhavet kan man fråga sig om det är någon mening att beräkna kvoter. Det är uppenbarligen så att de tas upp ganska snabbt av levande organismer. Upphållstiden i löst direkt tillgänglig form blir mycket kort efter det de mineraliserats (Söderström 1996). Även organiskt bundna former kan tas upp av alger. Därför bör totalhalterna vara bättre mått på de mängder som kan stå till förfogande, se nedan.

Hudson m fl (2000) har påpekat att de kemiska analyserna av fosfat (DIP) då halterna är mycket låga vanligen felaktigt visar på för höga värden. Det skulle bero på att konserveringen av vattenprover medför att fosfater frigörs och således visar på halter som ursprungligen inte fanns lösta i vattnet. När halterna är låga kan man alltså inte lita på analysresultaten. Det betyder också att kvoten DIN/DIP blir meningslös när halterna är bara små andelar av de totala.

I ett balanserat system blir de blågröna kvävefixerande algerna akut begränsade av fosfor (DIP) och de övriga av kväve (DIN). Kvoten k_N (för blågröna alger)/ k_P (för övriga) kan variera, men är alltid mindre än Redfield-kvoten (Jørgensen m fl 1991). Att DIN/DIP < 7 är således helt i sin ordning.

Det finns dock en viss skillnad mellan marint vatten och sötvatten genom att begränsningsnivåerna i sötvatten normalt ligger på lägre nivåer än i saltvatten (Guildford & Hecky 2000).

Expertpanelen (Boesch m fl 2006) skriver att då DIN/DIP < Redfield-kvoten för Kattegatts del innebär det indikationer på kvävebegränsning. Det finns liknande värde på kvot i Östersjön, men där är deras slutsats annorlunda. Deras slutsats angående Kattegatt kan ifrågasättas.

3.3. Berikningsförsök

Berikningsförsök (flaskförsök, bioassay tests) innebär i normalfallen att ett vattenprov delas upp i fyra flaskor. I tre av flaskorna tillsätts vardera N+P, N resp P och den fjärde låter man vara som den är. Flaskorna exponeras för ljus några dagar varefter mängden klorofyll (eller algmängd) mäts. För vatten från västerhavet och Östersjön visar det sig oftast att störst tillväxt har erhållits i de flaskor då N eller N+P tillsatts jämfört med kontrollflaskan och den flaska som endast erhöll P (Graneli m fl 1990, Spokes m fl 2006). Undantaget är då blågröna alger dominerar algmängden. Resultatet tolkas som att kvävet är begränsande. Liknande resultat har erhållits för såväl Västerhavet som Östersjön. Skillnaden är att blågröna alger dominerar mera sällan i Västerhavet.

Hecky & Kilham (1988) och Söderström (1996) har diskuterat problemen med tolkning av resultat från berikningsförsök och har visat att slutsatserna inte alls är tillförlitliga. Många av de processer som sker i verkligheten kommer inte med i sådana försök.

I såväl Östersjön, Kattegatt som Bottenhavet under sommarhalvår finns kvävefixerande blågröna alger. Halterna av DIN och DIP ligger på begränsningsnivåer. Kvoten DIN/DIP är nästan alltid < Redfield-kvoten. Efter vårbloomingen tillförs DIN genom mineralisering av döda alger inklusive blågröna alger och det kväve de fixerat (samt extern tillförsel). Övriga alger är akut begränsade av DIN och blågröna alger är akut begränsade av DIP, se avsnitt om DIN/DIP. Andelen blågröna alger är normalt liten (i genomsnitt drygt 15 % för Östersjön och några % för södra Kattegatt) (Willén m fl 1990, Willén 1991). Då siffrorna är gamla kan det vara så att andelarna kan ha ökat. Om DIN tillförs i ett flaskförsök kommer övriga alger att växa till, vilket får en stor effekt totalt sett eftersom de dominerar. Om man tillsätter DIP reagerar i första hand de blågröna algerna, men effekten blir begränsad eftersom dels de endast utgör en mindre andel och dels att de genom kvävefixeringen växer långsammare.

Skulle man köra försöken under längre tid blir resultaten annorlunda beroende på att då kommer de långsammare processerna med i bilden, först kvävefixering och därefter denitrifikation. Genom att algerna dör och börjar brytas ner sätter denitrifikationen igång som ser till att samma balans av DIN/DIP som tidigare inställer sig. Initialt då man näringsberikar dör inte algerna. Då finns det heller inte så mycket detritus (dött organiskt material), som kan driva denitrifikationen, se nedan.

Det fullskaleförsök som bedrevs i sjö 227 och angränsande sjöar (ELA) i Kanada visade att det inte hade någon betydelse för den totala algproduktionen om kväve tillsattes eller ej (Findlay m fl 1994, Schindler 1977, Hendzel m fl 1994). Kvävefixerande blågröna alger såg alltid till att det fanns kväve som balanserade fosfor. Enbart fosfor hade betydelse. Berikningsförsök gav samma resultat som erhållits för Östersjön och Västerhavet, dvs sådana försök duger inte som prognosverktyg.

Fullskaleförsök är således mera tillförlitliga. Det finns försök som kan utgöra ett mellanting. Rydin m fl (2002) har låtit utföra berikningsförsök i större volymer på plats, s k enclosure-försök eller säckförsök, under 25 dagar. Försöken bedrevs i Lötafjärden (Upplandskusten, salthalt 0,4 %) med tillförsel av PO_4 , NO_3 , Fe i olika kombinationer. Resultatet blev att tillförseln av P bestämde vilken klorofyllhalt det blev. I de volymer som enbart fick P men inget N erhöles en mycket stark tillväxt av blågröna alger. Tillskott av Fe hade nästan ingen betydelse (Rydin m fl 2002).

En studie i sjön Vortsjärvi, Estland, visade att det snarast var kvoten TN/TP som var viktig för uppkomsten av kvävefixerande blågröna alger (Tönno & Nöges, 2003). Kvävefixeringen startade när TN/TP var 20 (vikt) och denna kvot höll sig sedan på 17–20. Det fanns en fördröjningsperiod av några veckor innan full kvävefixering kom igång. Deras enclosure-försök visade samma sak. En intressant slutsats kunde dras. De visade via sina försök att kvävefixeringen hämmades då fosfathalterna överskred 100 $\mu g/l$ P. Denna hämningseffekt har noterats i berikningsförsök även av andra.

Ett berikningsförsök (enclosureförsök i volymer på 13 m^3), som man ofta hänvisar till, har utförts av Oviatt m fl (1995) med vatten från Narragansett Bay, en estuarie i USA. Försöket varade 16 veckor. Det visade att det blev en tydlig tillväxtökning då N och N+P tillsattes i jämförelse med kontroll och då enbart P tillsattes. Då fosfor tillsattes noterades en tydlig kvävefixering och tillväxt av blågröna alger men denitrifikationen var ändå högre så ingen nettöökning av kväve erhöles. Även i kontrollvolymerna kunde kvävefixering noteras. Deras slutsats var att systemet var kvävebegränsat. Fosfathalterna efter tillsättning var emellertid ganska kraftiga, ca 300 $\mu g/l$. Tönno I. & Nöges (2003) visade att N-fixering hämmas redan vid 100 $\mu g/l$. Detta kan förklara resultatet. En annan förklaring skulle kunna vara att andra ämnen som Fe eller Mo begränsar kvävefixeringen, se nedan.

Ett berikningsförsök under några dagar ger enbart svar på vad som är direkt akut begränsande för dominerande algerarter men däremot inte svar på vad som är systembegränsande, eftersom långsamma processer som kvävefixering och denitrifikation inte kommer med. Slutsatser avseende systembegränsning kan inte dras baserat på berikningsförsök, i synnerhet inte kortvariga sådana.

Expertpanelen (Boesch m fl 2006) skriver att resultat av berikningsförsök för Kattegatts del innebär indikationer på kvävebegränsning. Det finns samma resultat för Östersjön, men där är deras slutsats att fosfor är begränsande. Panelen har inte varit helt enig. Både D. Schindler och R. Hecky, som ingick i panelen, har ett flertal gånger publicerat resultat och slutsatser som går helt emot panelens slutsats kring Kattegatt, men det har då rört sig om andra vatten.

3.4. Samband klorofyll – kvävebelastning

3.4.1. Östersjön

Enligt data expertpanelen (Boesch m fl, 2006) erhållit från Elmgren/Larsson för Himmerfjärden kan man ur figur utläsa att klorofyllhalterna från 1977 – 2004 för station H4 (mitt i Himmerfjärden nedanför utsläpps-

punkten för Himmerfjärdsverket) var ungefär lägst då Himmerfjärdsverket införde kväverening, dvs från 1998 och framåt. Slutsatserna från expertpanelen kring detta var inte samstämmiga.

Såväl fosforhalter som kvävehalter var lägre i Himmerfjärden under den tid då kväverening var införd vid Himmerfjärdsverket. Det enda man kan utläsa är att både TN och TP följer klorofyllhalterna, vilket antyder att balans föreligger.

Vissa inom expertpanelen (Boesch m fl 2006) menar att kvävereningen som införts i Stockholmsområdet har varit till nytta för Stockholms skärgård genom en minskning i total klorofyllmängd även om man är överens om att tillväxten av blågröna alger ökar. Andra menade att minskning i fosforförekomst sannolikt var orsaken. Såväl fosfor som kväve har minskat under perioden, vilket med nuvarande underlag gör det svårt att klart ange anledningen. Reducerade kväveutsläpp ledde initialt till minskad syretäring i de vattenlager där utsläppt vatten initialt inlagrade sig, vilket kunde förväntas. Utsläpp av BOD (biokemiskt syreförbrukande ämnen) inkl. Kjeldahl-kväve tar syre för sin oxidation. Denna syretäring är dock inte densamma, som kan orsaka syrebrist i bottenvatten.

För öppna Östersjön var panelen enig om att kvävebegränsning enbart innebär ökad andel blågröna alger.

3.4.2. Västerhavet

Det anges att det finns samband mellan kväveutsläpp och algutväxt eller -förekomst i Kattegatt. En ökning av kvävebelastningen från land till Laholmsbukten med tre gånger sammanfaller med ökad förekomst av syrebrist i yttre delen av Laholmsbukten (Rosenberg m fl 1990). Detta som skedde under 80-talet åberopas av såväl expertpanelen (Boesch m fl, 2006) som Howarth & Marino (2006) som indikation på att kvävet begränsar algerna.

Den ökade syrebrist i de yttre delarna av Laholmsbukten som noterats under 80-talet sammanfaller med den generellt ökade näringstillgången i såväl Kattegatt som Östersjön under 80-talet. Detta skedde i samband med att utbredningen av anoxiska sediment i Östersjön blev ovanligt stora till följd av att inga saltvatteninbryningar skedde under många år, vilket ledde till mycket stort utläckage av fosfor från sedimenten i Östersjön. Dessa storskaliga ökningarna som skedde i såväl Kattegatt som Östersjön torde vara många gånger större än de direkta bidragen från land till Laholmsbukten, som dessutom inte strömmar rakt ut mot Kattegatts centrala delar utan mera följer kusten.

Carstensen m fl (2003) har gjort en korrelationsanalys mellan ny algproduktion (produktion pga recirkulerande näringsämnen borträknad) och kvävebelastning från land för Kattegatt och baserat på detta samband prognostiserat att en minskad kvävebelastning av 50 % från land skulle reducera algproduktionen i Kattegatt med 20–47 %. Expertpanelen åberopar detta som ett argument för kvävebegränsningens betydelse.

Carstensen m fl har kvantifierat hur mycket kväve och fosfor denna nyproduktion erfordrar. Kvävemängder har uppdelats på uppskattade tillskott från land och atmosfär, uppskattad inblandning via bottenvatten och övrigt som blir en restterm. Motsvarande har gjorts för fosfor. Tillskott från land och atmosfär av kväve visar sig korrelera bättre med ny produktion än vad tillskott av fosfor från land gör. Detta är ett märkligt förfaringsätt. Det betyder exempelvis att tillskott av kväve från bottenvatten eller övrigt inte skulle ha någon betydelse. Slutsatsen betyder också att fosfor inte heller skulle ha någon betydelse trots att DIP i princip är slut i vattnen under produktionssäsongen. Resonemanget är obegripligt. Studien visar ingenting.

I panelrapporten anges som ett annat underlag till kvävet betydelse i Västerhavet förändringarna i Byfjorden, Bohuslän, till följd av minskad kvävetillförsel. Efter minskade kväveutsläpp har klorofyllhalterna tydligt minskat (Axe m fl 2004).

För Byfjorden reducerades kvävebelastningen 1994 med 30 %. Halterna av DIN reducerades marginellt under sommaren och låg på begränsningsnivå, men klorofyll reducerades med ca ¼ (Axe m fl 2004). Vad som inte nämns är att TN över året minskat med endast 5 % efter 1994 medan TP minskat med hela 25 % (går att utläsa ur figur B35 i rapporten). Uppenbarligen har tillskotten av fosfor minskat väsentligt, vilket lär vara förklaringen till den minskning av klorofyll som uppmäts. Rapporten är på svenska så det var kanske inte så lätt att förstå för en engelskspråkig expertpanel.

Expertpanelen menar att det inte finns någon risk för skadlig tillväxt av blågröna alger i Kattegatt/Skagerack och att kväve tycks begränsa tillväxten. Howarth & Marino (2006) åberopas, som hävdar att blågröna alger (cyanobakterier) (filament och heterocystbildande alger avses) inte har observerats i vatten med salthalter över 1–1,2 %. Trots detta har Willén (1991) och Willén m fl (1990) rapporterat att andelen blågröna alger i södra Kattegatt är 3–5 %. Carstensen m fl (2004) har till och med uppmänt att blågröna alger (*Anabaena sp.*) kan dominera totala algiomassan så högt upp som i mellersta Kattegatt (på Jyllandsidan). Under sommaren 2006 fanns rubriker i media om besvärande förekomst av blågröna alger på svenska västkusten. I marin miljö finns även fastsittande blågröna alger, som lokalt kan ha betydande inverkan (Söderström 1996). Panelen var inte helt enig då man också skriver att reducerade fosforutsläpp kan ha positiva effekter.

3.5. Samband klorofyll – totalkväve – Östersjön

Elmgren & Larsson (1997) hävdar att klorofyll (algmängd) korrelerar bättre med totala halter av kväve (TN) än med totalfosfor (TP) i Himmerfjärden. Nu finns inte data direkt tillgängligt men om värdena ur figurer från: <http://www2.ecology.su.se/dbhfj/index.htm> av klorofyll mot TN respektive TP ritas upp erhålles en samvariation mellan klorofyll och TN som liknar den mellan klorofyll och TP. Den senare visar något sämre samband, men om datan från den initiala vårbloomingen exkluderas blir resultatet detsamma. Första vårbloomingen innan kvävefixerande blågröna alger kommit igång är kvävebegränsad och då är naturligtvis korrelationen under denna tid bättre mellan TN och klorofyll. Det betyder dock inte att kväve skulle vara begränsande för årsproduktionen.

För att kvävefixerande blågröna alger ska få en chans att komma in på arenan måste det finnas en period med klar kvävebegränsning. I annat fall kommer de alltid att förbli utkonkurrerade av övriga alger då de inte är lika effektiva på att plocka upp fosfor (DIP) i låga halter.

3.6. Kvävefixeringen för liten?

Minskade kväveutsläpp till Himmerfjärden till följd av att reningsverket med sina utsläpp där infört kväverening ger visserligen upphov till ökad kvävefixering, men denna ökade kvävefixering var endast ca 1/5 av motsvarande kväveminskning i utsläpp (Elmgren, 2005). Det tolkas av honom som att kvävefixeringen genom sin ökade tillförsel inte kan kompensera fullt ut för motsvarande utsläppsminskning.

Efter införandet av full kväverening vid reningsverket (avloppsreningsverk för södra Stockholmsområdet) har kvävefixerande blågröna alger dykt upp i Himmerfjärdens norra delar där de inte tidigare funnits (Boesch m fl, 2006).

Det bör tilläggas att kväveutsläppen från reningsverket sker året runt. Det betyder att en del av detta kväve redan har lämnat Himmerfjärden innan tillväxtsäsongen, en del har nått bottenvattnen eller har denitrifierats. Kväve tillfört genom algers kvävefixering är flera gånger effektivare. Det får även påpekas att de övre delarna av Himmerfjärden tidigare hade överskott på kväve. Man kan således inte räkna med att kvävefixeringen skulle öka mer för att balansera, se nedan ang. Östersjön.

3.7. Andra ämnen begränsar

Det har diskuterats om andra ämnen kan begränsa N-fixeringen som Fe och Mo (Howarth m fl 1988, Falkowski 1997, Jason m fl 2001, Blomqvist m fl, 2004.). Både Mo och/eller Fe är nödvändiga ämnen i de enzymer som

fixerar kväve (Seefeldt m fl 2004). Att dessa ämnen skulle begränsa är emellertid enbart hypoteser, som inte belagts. Rydin m fl (2002) har visat att Fe inte är något begränsande ämne för kvävefixering vid Upplandskusten. Sannolikt finns det ingen tydlig begränsning av andra ämnen i de flesta fall utom P för de havsvatten som omger Sverige. Att såväl halterna av DIN som DIP går ner till begränsningsnivåer under sommaren visar detta. I annat fall skulle fosfathalterna avvika från begränsningsnivå. Fosfor utnyttjas till sin begränsning i såväl Östersjön som Västerhavet. Expertpanelen konstaterar att så är fallet i Östersjön men är inte lika eniga i sina bedömningar av Västerhavet trots att halterna av DIP där är lika låga.

Förutom inorganiska ämnen hävdar Paerl m fl (1987) att en nyckelparameter för kvävefixering är närvaro av organiskt material, i vilket anoxiska mikrozonerna kan skapas där N-fixering kan ske.

3.8. Syntes av argumenten

Det går inte att finna att något av argumenten, som skulle tala för att de svenska havssystemen skulle vara kvävebegränsade, håller baserat på det underlag som finns tillgängligt. Snarare visar de flesta argumenten på att systemet balanserar sig så att N-nivån inställer sig mot P-nivån. Systemet blir därmed P-begränsat. I det följande penetreras de balanserade systemen med prognoser över hur de styrs och fungerar.

4. Reglerat system

Allt tyder på att systemet är självreglerande så att N-nivån anpassas till P-nivån i de fall kvävebrist skulle uppkomma (Hecky & Kilham 1988, Schindler 1977, Hellström 1996, Tyrell 1999, Hecky 1988). Mekanismerna heter denitrifikation och kvävefixering. Om så inte sker beror det vanligen på att uppehållstiden är för kort och/eller att denitrifikationen är så kraftig att kvävefixeringen inte hinner med (Hellström, 1996). Det yttrar sig i så fall genom att halterna av DIP ligger tydligt över begränsningsnivå, oftast långt över.

Blir det kvävebrist tillförs kväve till systemet så att det balanserar fosfor. Om däremot P tar slut finns ingen alternativ källa, vilket innebär att P blir systembegränsande. Balansnivån definieras av att såväl DIN som DIP ligger på begränsningsnivåer. Eventuellt överskottskväve försvinner genom denitrifikation.

4.1. Balans

Balansen medför att kvoterna mellan TN/TP och DIN/DIP blir konstanta för varje år (säsongsmedelvärden) i det enskilda systemet eller snarare pendlar kring dessa

konstanta värden. TN/TP blir högre än 7 (Redfield). Hellström (1996) fann för sötvatten att de balanserade kvoterna TN/TP tenderade att öka med minskad näringsnivå. Det beror sannolikt på att i analysen av TN i ett vattenprov ingår även dött organiskt material, varav en del kan vara humöst bundet kväve, som inte deltar i omsättningen på samma sätt. Om man kunde exkludera detta kväve i den kemiska analysen skulle man förmodligen erhålla samma kvot TN/TP (närmare Redfield-kvoten) för de flesta balanserade vatten. DIN/DIP blir mindre än 7 i balanserat tillstånd beroende på de upptagningsmekanismer algerna har, se ovan.

Tyrrell (1999) har med en principiell modell visat att systemet (i det här fallet de fria oceanerna) ställer in sig mot en konstant relation N/P. Denna balans inträder där fosfater är akut begränsande för kvävefixerande blågröna alger och kväve för övriga alger. Söderström (1996) har anfört samma sak fast han inte uttryckte det matematiskt. Tyrrell visade för de öppna oceanerna att en ganska ringa andel kvävefixerare kan förse systemet med N så att det balanserar P.

Olsen & Jensen (1989) har noterat att DIN/DIP under vintern i fria havsområden och havsvatten runt Norge är ungefär konstanta (7–8) och oberoende av haltnivå.

Sakamoto (1966) visade att N-begränsning uppkommer om TN/TP < 10 (vikt) och P-begränsning om TN/TP > 17. Det bör då noteras att resultaten är baserade på beräkningsförsök med dess osäkerheter. Guildford & Hecky (2000) anger kvoten partikulärt N/P > 22 (mol/mol) (motsv 9,5 för vikt) som gräns för P-begränsning.

Ett vatten med DIN/DIP under vintern < 7 innebär att initiala vårbloomingen blir N-begränsad, då genomsnittliga kvoten N/P i alger är 7. Alger i sin tillväxt utgår främ tillgängliga halter, dvs DIN och DIP, och växer då till tills något näringsämne tar slut. Initiala vårbloomingen i Östersjön är därför N-begränsad. I alla system krävs en period (någon el några veckor) med N-begränsning (=överskott av fosfat) för att blågröna alger ska inträda på arenan. I annat fall förblir de alltid utkonkurrerade. Detta är fallet i flertalet sötvattensjöar där kväve ofta är i överskott, vilket innebär att blågröna alger aldrig blir ett problem.

Två modellsimuleringar (Savchuk & Wulff 2001, Neumann & Shernewski 2004) av Östersjön har visat att reduktion av tillförseln av P leder till mindre syreproblem och mindre frekventa blomningar av blågröna alger. Expertpanelen instämmer i dess slutsatser. Båda modellerna bygger på friska antaganden i grundprocesserna, som kanske inte alltid håller, även om slutresultaten bör ge relevant riktning. Exempelvis förutsätter man i modellerna att denitrifikationen inte styrs av organiskt material utan enbart förekomst av nitrat och låg syrehalt alternativt organiskt material och inget syre alls.

I ett balanserat system (systembegränsat av P), som är akut begränsat av DIN och DIP, tillförs N genom kvävefixering och bortförs kväve genom denitrifikation så att balans erhålles. Denna balans inställer sig även i stora vatten där ytvatten inte kommer i kontakt med bottenvatten. I litteraturen förutsättes oftast att huvudsakliga denitrifikationen sker vid sedimenttytor eller i bottenvatten med mycket låg syrehalt. Denitrifikation måste även ske i syresatta ytvatten för att denna balans ska inställa sig. Denna denitrifikation i mera syresatta vatten är otillräckligt beskriven i litteraturen.

4.2. Denitrifikation

För att denitrifikation ($\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$) ska äga rum får syrehalten (DO, dissolved oxygen) vara mycket låg. Ofta förutsättes att syrehalten ska vara i det närmaste noll för att denitrifikation ska ske. Rönner & Sörensson (1985) kom för Östersjöns del fram till att denitrifikationen var högst där $\text{DO} < 0,2$ mg/l. Tiedje (1988) skriver att denitrifikationen upphör om $\text{DO} > 0,2$ mg/l. Det förutsätter dock att inga organiska partiklar finns, se nedan.

I membranbioreaktorer för behandling av avloppsvatten kan man samtidigt uppmäta såväl hög nitrifikation som denitrifikation även vid höga syrehalter (Ho m fl, 2002), men detta resultat är emellertid mera tillämpligt för sedimenttytor och inte för fria vattenmassan. Det intressanta är att såväl nitrifikation som denitrifikation kan ske samtidigt i partiklar, vilket man också kan finna i aktivt slam. Visserligen är denitrifikationshastigheten betydligt lägre än under anoxiska förhållanden. Vissa har funnit en denitrifikationshastighet så hög som 35 % av anoxisk nivå vid 3 mg/l DO i aktivt-slambassänger (Patureau m fl 1994, Robertson & Kuenen 1984). Oh & Silverstein (1999) har också studerat denitrifikationen i aktivt-slambassänger och fann att DO var starkt hämmande, men denitrifikationen upphörde inte även om DO var nära mättnad. Enbart 0,09 mg/l av DO sänkte denitrifikationen till 35 %. Vid ca halvmättnad (5,6 mg/l) var denitrifikationshastigheten ca 4 % av vad den var under syrefria förhållanden. I activated sludge model no 3 (Henze m fl 2000) har denitrifikationshämningen satts med en halvmättnadskonstant av 0,1 mg/l. Hämningen beskrivs då som $(1/(1+\text{DO}/0,1))$, vilket innebär att denitrifikationshastigheten är ca 1 % vid syremättnad jämfört med syrefritt tillstånd.

Denitrifikation under syresatta förhållanden sker på mikroskala i partiklar, där redoxpotentialen kan vara helt annorlunda jämfört med hur den är i fria vattnet. Processen beror då på hur stora partiklarna är. I en luftad aktivt-slambassäng kan partikelstorleken många gånger vara densamma som i naturliga vatten.

Om partikel- eller flockstorleken är minst 100 µm har många angett att denitrifikation kan ske inuti partikel-

larna (Kossen 1979, Matson & Characklis 1976, Mueller m fl 1968). Under tillväxtsången i fria vattenmassan lär det inte vara brist på den partikelstorleken.

Nitrifiering och denitrifiering kan ske i samma partikel och blir då oberoende av nitrat i fria vattenmassan. Nitrathalten spelar naturligtvis också en roll i så motto att det påverkar hastigheterna men inte företeelsen i sig.

Hellström (1996) har visat att organiskt material är det som styr storleken på denitrifikationen i naturliga vatten. För Östersjön har Brettar & Rheinheimer (1992) också visat att organiskt material är den begränsande faktorn för denitrifikationen. De studerade emellertid enbart djupare vatten, dvs under temperatursprångsskiktet. Analyser av hela djupprofiler gjordes under sommaren och man fann att denitrifikationsbakterier (N_2O och N_2 -producerande bakterier) fanns i hela profilen. Halterna var dock lägst i ytskiktet. Men eftersom de fanns så visar detta att denitrifikation även förekommer där.

Tuomainen m fl (2003) har visat att det i partiklar i ytskiktet inte finns brist på anoxiska mikrozoner där denitrifikation kan ske. Det sker dock ingen netto denitrifikation i partikelaggregat bestående av levande blågröna alger (cyanobakterier).

Slutsatsen blir att det finns en denitrifikation även i det syrerika ytvattnet även om den är lägre än då syrehaltarna skulle ha varit låga. Denna denitrifikation torde vara en viktig kvävereglerande process i ytvattnet under den produktiva säsongen då ytvatten med dess kväveinnehåll inte kan nå djupare mera syrefattiga miljöer pga språngsskikt.

5. Beräkningar av kvävehalter och kvävefixering

Hellström (1996) har sammanställt data från 40 sjöar vilket gett underlag för 54 olika årliga belastningssituationer. Vissa sjöar representeras av i tiden olika belastningssituationer. Varje datauppsättning för TN, TP, klorofyll etc. utgör medelvärden under tillväxtsången. Baserat på denna datasammanställning har korrelationsanalyser utförts för att kvantifiera de olika parametrarnas inverkan på processerna.

För sjöar om inte innehåller blågröna alger (eller försumbart liten andel blågröna alger) visade han att det som helt styr denitrifikationen eller svinnet av kväve är organiskt material. Då algproduktionen, som dominerar inflödet av organiskt material (utsläpp kan också förekomma), är begränsad av fosfor blir denitrifikationen beroende av fosfortillgången. Förklaringen är att algproduktionen är nära proportionell mot TP. Andra parametrar som medeldjup och uppehållstid inverkar också. Resultatet blev att halten av totalkväve N_0 i en sjö utan

kvävefixering (utan blågröna alger) kan beräknas enligt ekv(3). N_0 blir här då detsamma som TN.

$$N_0 = 0,0054 \cdot \frac{N_{in}}{(1+1/T) z^{1/2} TP} \quad (3)$$

N_0 = total kvävehalt (TN) förutsatt ingen kvävefixering sker (mg/l)

N_{in} = extern kvävebelastning ($g/m^2, \text{år}$)

T = vattnets uppehållstid (år)

z = medeldjup (m)

TP = total fosforhalt (mg/l)

Resultatet är i överensstämmelse med de olika samband Seitzinger (1988, 1998) redovisat parameter för parameter, men som inte sammanställt effekten av alla parametrarna.

Kvävefixeringen kan förmodas vara en funktion av TP reducerat med det kväve som finns pga extern tillförsel. Som ansats förutsattes att kvävefixeringsbidraget var proportionellt mot $(TP - \text{konstant} \cdot N_0)$. En regression med uttrycket enligt ekv (4) ansattes för alla sjöar (några extremt eutrofierade och grunda sjöar exkluderades):

$$TN = N_0 + k_1 (TP - k_2 N_0) \quad (4)$$

En förutsättning var att $(TP - k_2 N_0)$ inte kunde bli mindre än noll. Det visade sig då att $k_1 \cdot k_2$ blev nära 1. För sjöar med blågröna alger innebar det i praktiken att

$$TN = k_1 TP \quad (5)$$

Slutsatsen är att kvävefixeringen ser till att det blir balans mellan TN och TP. Koefficienten k_1 blev ungefär 12 baserat på hela datamaterialet. Då datamaterialet begränsades till sjöar med $TP \leq 0,05$ mg/l ökade k_1 till 18 (Hellström 1996). Detta tolkas bero på att i TN finns en andel humöst bundet kväve som inte deltar i processen på samma sätt. Denna andel av TN ökar sannolikt ju lägre näringsnivåerna är. Av denna anledning kan man förmoda att den balanserade kvoten blir ännu högre i vatten med TP som betydligt understiger 0,05 mg/l.

Av samma anledning kan man anta att den balanserade kvoten $TN/TP (=k_1)$ blir lägre i havsvatten ju längre från land man kommer, dvs lägst i de öppna oceanerna, eftersom humöst bundet kväve knappast finns där. Så är också fallet (Guildford & Hecky 2000).

De balanserade kvoterna har stöd från andra studier som visat att blågröna alger kan uppkomma då TN/TP är i storleksordningen 20–22 (Smith m fl 1995, Tönno & Nöges 2003).

För att exkludera möjligheten att TP inte är ett mått på organiskt material (för sjöar med blågröna alger) utfördes samma korrelationer som ovan med TP i ekv (3) utbytt mot klorofyll. Resultatet blev i princip detsamma, vilket också detta visar att TP är systembegränsande.

Effekten av blågröna algers närvaro på TN blir enligt korrelationen (TN-N₀). Det behöver inte betyda att hela denna ökning i kvävehalt beror på kvävefixering. Till del kan det också vara en effekt av att nitratillgång- en blir så låg att den begränsar den denitrifiering som annars skulle ha skett i ett system där TN är i ständigt överskott, dvs att det inte föreligger någon nitratbe- gränsning.

De sjöar som uteslöts (3 st) var kraftigt eutrofa, grunda med rejäla sedimentbankar med ackumulerat organiskt material samt hade ibland kortare uppehålls- tider. Det fanns alltså förutsättningar för mycket kraftig denitrifikation. Det kunde också konstateras att halterna av DIP låg betydligt över begränsningsnivå i dessa sjöar. De blågröna algernas kvävefixeringskapacitet har sina gränser.

Korrelationerna blev genomgående ganska höga jäm- fört med vad man normalt räknar med då sådant data- material används. Förutom uttrycken i sig är en förklar- ing till de höga korrelationerna att medelvärden över tillväxtsången användes. Att ett system går mot en konstant kvot TN/TP innebär inte att ett enskilt vat- tenprov uppvisar detta värde. Det fluktuerar ständigt fram och tillbaks.

En fråga är om detta samband också kan tillämpas på marint vatten. Grundprocesserna i sig är desamma. En skillnad skulle vara denitrifikationen då havsvattnen har avskärmat bottenvatten som gör att ytvatten inte under året når bottenvatten. Å andra sidan finns språngskikt under sommarhalvår i sötvattensjöar (exkl. små och grunda sjöar) som har samma avskärmande effekt.

En annan skillnad är att klorofyllhalten per algbio- massa är lägre i marint vatten än i sötvatten. Detta rör då närmast Västerhavet, men påverkar inte ekv (3).

6. Hur fungerar svenska havsvatten?

För att kontrollera hur prognosmodellen (ekv 3 o 5) stämmer kan Östersjön tas som exempel. Där finns en del jämförelsematerial. Vidare kan även förhållandena i övriga havsvatten runt Sverige beräknas.

Ingångsdata är sammanställt i tabell 1.

6.1. Östersjön

Med utnyttjande av ekv (3) för Östersjön blir N₀ = 0,163 mg/l. Således medför kvävefixering minus eventuell reducerad denitrifikation: 0,3–0,163 = 0,137 mg/l. Det betyder att detta ökar kvävehalten med 46 % (0,137/0,3). Siffrorna för Östersjön är något förändrade jämfört med Hellström (1996). Det beror på att indata för Östersjön var felaktiga (fosforhalterna var för höga, representerade vintersituationen).

Struck m fl (2004) har uppmätt sedimentationen i mellersta Östersjön och genom isotopanalys funnit att ungefär 45 % av sedimenterat kväve härrör från kväve- fixering. Detta visar på samma storleksordning. Denna överensstämmelse skulle antyda att någon markant häm- ning av denitrifikationen inte sker trots den akuta kväve- begränsningen under sommarhalvåret, dvs. i princip hela kväveökningen TN-N₀ skulle bero på kvävefixering. Man bör dock observera att det finns osäkerheter i båda värdena.

Tabell 1. Ingångsdata för Bottenviken, Bottenhavet, Östersjön och Kattegatt.

Östersjön
Volym: 14 500 km ³ (Wulff m fl 2001)
Area: 267 000 km ² (Wulff m fl 2001)
Medeldjup z = 54 m
Avrinning + netto nederbörd+ inflöde från Bottenhavet: 509 km ³ /år (Wulff m fl 2001)
Inflöde fr Kattegatt: 238 km ³ /år (Wulff m fl 2001)
Upphållstid T=14 500/(509 + 238) = 19,4 år
N _{in} = 871 000 ton/år (1975–91)=3,26 g/m ² ,år (Wulff m fl 2001)
TP sommar: 14 µg/l (1994–1998) (Larsson & Andersson 1998)
TN sommar: 300 µg/l (1994–1998) (Larsson & Andersson 1998)
Bottenhavet
Volym: 4 550 km ³ (Wulff m fl 2001)
Area: 71 900 km ² (Wulff m fl 2001)
Medeldjup = 63 m
Avrinning + netto nederb. + inflöde från Bottenviken: 223 km ³ /år (Wulff m fl 2001)
Upphållstid T=4 550/223 = 20,4 år
N _{in} = 113 000 ton/år (1975–91)= 1,57 g/m ² ,år (Wulff m fl 2001)
TP sommar = 8 µg/l (www.smhi.se)
TN = 200 µg/l (www.smhi.se)
Bottenviken
Volym: 1 482 km ³ (Wulff m fl 2001)
Area: 35 700 km ² (Wulff m fl 2001)
Medeldjup z = 41,5 m
Avrinning + netto nederb.: 110 km ³ /år (Wulff m fl 2001)
Upphållstid T=1 482/110 = 13,5 år
N _{in} = 62 000 ton/år = 1,7 g/m ² ,år (Wulff m fl 2001)
TP = 5 µg/l (www.smhi.se)
TN = 245 µg/l (www.smhi.se)
Kattegatt
Volym: 533 km ³ (Gustafsson 2000)
Area: 22 290 km ² (Gustafsson 2000)
Medeldjup z = 24 m
Upphållstid T: varierande från 1 månad till flera (Gustafsson 2000)
N _{in} (land + atm)= 148 000 ton/år = 6,64 g/m ² ,år (Spokes m fl 2006)
TP = 10,5 µg/l (http://mads.dmu.dk)
TN = 210 µg/l (http://mads.dmu.dk)

Detta betyder att blågröna alger bestående av drygt 15 % av algiomassan är tillräckligt för att förse systemet med nära hälften av kvävet i total algiomassa.

Om man utgår ifrån den externa tillförseln av kväve till Östersjön (829 000 ton/år) och dividerar detta med tillrinningen från land ($260 \text{ km}^3/\text{år}$) och netto nederbörd ($26 \text{ km}^3/\text{år}$) (Wulff m fl 2001) erhålles kvävehalten $2,9 \text{ mg/l}$. Det skulle innebära att enbart ca 5,5 % ($0,163/2,9$) av externt tillfört kväve kommer att ingå i algiomassan.

Kväve tillfört genom kvävefixering används betydligt effektivare i algproduktionen än externt tillfört kväve. Om ingen denitrifikation och sedimentation skedde under tillväxtsäsongen av kväve som härrör från kvävefixering skulle det vara 100 %-igt effektivt. Det är naturligtvis 100 %-igt effektivt för de alger som fixerat kvävet, men här avses kväveatomernas utnyttjande över säsongen, som blir lägre.

Om man summerar över ett djup av 15 m (ner till temperatursprångskiktet) erhålles $2,1 \text{ g/m}^2, \text{år}$ ($15 \text{ m ggr } 0,137 \text{ g/m}^3$) (eller över hela arean 550 000 ton/år). Det betyder att den årliga kvävefixeringen skulle vara minst så stor av denna anledning, dvs svinn i form av sedimentation och denitrifikation ska läggas till. Men det kan också till följd av nitratbrist bli en generell minskning av denitrifikationen, vilket skulle innebära att externt tillfört kväve används effektivare för algproduktion än de 5 % som uppskattas. Jämförelsen med Strucks mätresultat antyder dock inte att så skulle vara fallet, mer än möjligen marginellt. Det betyder att kvävetillförsel genom algers kvävefixering är i storleksordningen 10 gånger effektivare räknat per molekyl än externt bidrag.

Man kan jämföra med siffror på uppskattningar av kvävefixeringen som gjorts. Wasmund m fl (2005) har penetrerat olika uppskattningar och funnit att kvävefixeringen borde vara $1,9 - 3,75 \text{ g/m}^2, \text{år}$. Schneider m fl (2003) uppskattade fixeringen till hela $4,4 \text{ g/m}^2, \text{år}$. Struck m fl (2004) har uppskattat fixeringen till att vara större än $0,8 - 1,8 \text{ g/m}^2, \text{år}$. Savchuk & Wulff (2001) beräknade i sin modell kvävefixeringen till att bli 564 000 ton/år (motsv. $2,2 \text{ g/m}^2, \text{år}$). Flertalet uppskattningar har utgått från netto kväveökning (dvs summan av kvävetillskott reducerat med denitrifikation) i uppskattningarna av kvävefixeringens storleksordning, liksom uppskattningen ovan. Även om siffrorna är osäkra finns det ändå en samstämmighet.

6.2. Bottenhavet

Med en genomsnittlig halt av TP av $0,008 \text{ mg/l}$ kan N_0 beräknas till $0,13 \text{ mg/l}$, vilket betyder att Bottenhavet också borde ha en betydande kvävefixering då TN är $0,2 \text{ mg/l}$. Det betyder att ungefär en tredjedel av kväve

skulle komma från kvävefixering. De lösta halterna (DIN och DIP) ligger båda på begränsningsnivå om sommaren. Det finns också mätningar av förekomst av blågröna alger i Bottenhavet (Andersson m fl 2004). Enligt Wikner (2007) är andelen blågröna alger i Bottenhavet i förhållande till den totala algiomassan ungefär densamma som i Landsortsområdet i norra Östersjön. Bottenhavet påminner således om Östersjön i detta balanshänseende även om halterna av algiomassa total sett är bara drygt hälften. En annan skillnad är att vårblomningen oftast inte är kvävebegränsad (DIN/DIP > 7 under vintern), vilket innebär att det enbart är denitrifikationen under tillväxtsäsongen i kombination med externa tillskott som skapar förutsättningarna för de blågröna algernas tillväxt. Underlagen för TP är något bristande. Eventuellt kan TP under sommaren vara något högre. Det skulle i så fall innebära att kvävefixeringen skulle vara något högre än vad som beräknats här.

6.3. Bottenviken

En beräkning för Bottenviken leder till att N_0 blir $0,255 \text{ mg/l}$. Då uppmätt totalkväve (TN) är $0,245 \text{ mg/l}$ blir slutsatsen att det inte finns något behov av kvävefixering här. Man har heller inte hittat förekomst av blågröna alger av betydelse.

6.4. Kattegatt

För Kattegatt med sin stora och varierande vattensättning är kanske inte ekv (3) direkt lämpad. En mera dynamisk modell skulle vara erforderlig. En svårighet är att det figurerar divergerande siffror på kväveflödena (Wulff m fl 2001, Spokes m fl 2006, Rasmussen & Gustafsson 2003, Rasmussen m fl 2003). Det stora utbytet med Skagerack är också en betydande osäkerhetsfaktor. Uppehållstiden i Kattegatt har beräknats variera från någon månad till flera (Gustafsson 2000). Med en kvävebelastning på $6,6 \text{ g/m}^2, \text{år}$ och uppehållstid på 4 mån blir N_0 175 µg/l , men det är en osäker siffra. Ofta kan uppehållstiden vara kortare, men i kombination av att kväveinströmningen då (närmast från Skagerack) blir större hamnar N_0 ändå ungefär på liknande nivåer. Det är således osäkra siffror men i jämförelse med uppmätt TN på 210 µg/l betyder det att det åtminstone i genomsnitt finns behov av kvävefixering i Kattegatt, men att behovet har stora variationer.

I genomsnitt har andelen blågröna alger uppmätts till några % i södra Kattegatt. Det betyder att relationen andel tillskott genom kvävefixering till andel blågröna alger ligger på liknande nivå som i Östersjön.

7. Diskussion

Det finns ett antal argument för och emot om kvävefixerande blågröna alger inklusive piko- och nanoplankton kan balansera fosfor mot kvävet. Vad som går att finna är att alla här upptagna argument för att kväve skulle vara begränsande för algutväxten för havsvatten runt Sverige mer än marginellt och tillfälligt inte håller. Såväl DIN som DIP ligger normalt på begränsningsvärden under huvudsakliga tillväxtsåongen i såväl Bottenhavet, Östersjön, Kattegatt som Skagerack. Möjligen skulle kväve vara begränsande i enstaka fall på grund av kort uppehållstid i Kattegatt, men det får snarast betecknas som undantag. Blågröna alger kan behöva någon eller några veckor på sig för att växa till sig om förhållandena för dem är gynnsamma. Om uppehållstiden är i samma storleksordning kan kvävet bli begränsande.

Den beräkningsmodell Hellström (1996) presenterat, som har sin grund för sötvatten, synes även vara tillämplig för våra havsområden åtminstone på östra sidan. Däremot skulle en mer dynamisk modell vara erforderlig för Västerhavet för en tillförlitligare kvantifiering då vattenomsättningarna där är så mycket större. Men det finns ändå underlag för att påstå att fosfor även här är begränsningsfaktorn.

Vad skulle då skillnaderna vara mellan sötvatten och havsvatten? En skillnad är stratifieringen genom salthaltssprångskikt. Med dessa salthaltssprångsskikt kan havsvattnen i viss mån ses som vattenvolymer från yta ner till saltvattensprångskikt jämfört med sötvattensjöar. I sötvattensjöar blir det en total omblandning under hösten ner till botten, vilket inte sker i havsvatten. Å andra sidan avses sommarsituationen och då är båda systemen stratifierade, bortsett från grunda sjöar. Egentligen är det då större skillnader mellan olika sötvattensjöar än mellan stora sjöar och svenska havsområden. Skillnader i stratifiering skulle kunna påverka denitrifikationen, men denitrifikationen är å andra sidan starkt styrd av temperaturen, speciellt under 10°C, vilket betyder att en betydande del av denitrifikationen sker under sommarhalvår under stratifierade förhållanden samt också i den fria vattenmassan. Av denna anledning skulle det inte finnas någon större skillnad. Jämförelser med andra uppskattningar för Östersjöns del vad avser kvävefixering och andel blågröna alger tyder på att det inte finns några skillnader i detta avseende. Det överensstämmer. Andra skillnader är att det för Västerhavets strandzoner finns fastsittande alger som fixerar kväve, men det torde inte förändra betraktelsesättet. Inte heller påverkar det att begränsningsnivåer i marint vatten normalt ligger högre än i sötvatten. För båda systemen i balanserat tillstånd ligger såväl DIN som DIP på begränsningsnivå. Huvudsakliga skillnaden är att mindre sötvattensystem kan fluktuera mer och är inte lika stabila som stora sys-

tem som havsvatten. Att salthalten i Västerhavet skulle hindra tillväxt av blågröna alger stämmer inte. Finns behovet av kvävefixering är de där.

Som situationen ser ut härrör knappt hälften av kvävet i det produktiva ytskiktet i Östersjön från kvävefixerande blågröna alger. Näst efter Östersjön utsätts Bottenhavet och Kattegatts södra delar för blomningar av blågröna alger. För Kattegatt finns det inte förutsättningar för konstant förekomst av blågröna alger utan dessa är beroende av de specifika strömningsförhållandena som för tillfället råder.

Ett område, som är svårare att uttala sig om baserat på det underlag som finns, är Stockholms skärgård. Reducerade fosforutsläpp på 70-talet har lett till en avsevärd minskning av förekomsten av blågröna alger helt enligt teorierna. Men de fortsatta minskningarna har därefter skett då såväl fosfor- som kvävebelastningen minskat. Att klart uttala sig om vad som orsakar vad där är med nuvarande underlag inte möjligt annat än att ekosystemet där styrs av samma processer.

Annadotter m fl (2006) har visat att förekomst av vertikalmigrerande alger (blågröna alger i filament) kan medföra tydliga öknings av fosforhalter i sjöar. Blågröna alger kan reglera sin egen flytförmåga. Som enskilda celler blir sjunk- respektive flythastigheten mycket låg, men ihopklumpade kan denna hastighet ökas betydligt. Det tillgår så att de om natten går ner mot botten och tar upp fosfor och under dagen finns vid ytan för fotosyntes. Samtidigt sker också kvävefixering. Det betyder att en period som gynnar uppkomsten av vertikalmigrerande blågröna alger leder till att sjön själv göds. En reducerad N-belastning får då effekten att sjön blir mer näringsrik och erhåller större andel blågröna alger. Huruvida blågröna alger kan vertikalmigrera i Östersjön eller Västerhavet är inte utrett. Sannolikt kan de inte nå botten i Östersjön under delar av ett dygn (Walsby 2005), men det är tänkbart att de kan nå längre ner där det finns större tillgång på fosfor. Det har observerats att fosfat försvinner ner till ett djup av 25 m i Östersjön (Wasmund m fl 2005). Det är under termoklinen, temperatursprångskiktet. Det kan därför misstänkas att det är vertikalmigrerande blågröna alger som är orsaken, då vatten med dess näringsinnehåll inte rör sig förbi termoklinen. Det bör antyd att reduktioner av kväveutsläpp för de delar av haven där blågröna alger förekommer förutom mer blågröna alger, vilket torde vara helt klart, också innebär ökad fosforhalt i ytskiktet, vilket innebär mer alger över huvud taget samt via fosfor än mer ökad förekomst av blågröna alger.

Angående syrebrist i bottenvatten visar korrelationsresultaten från Himmerfjärden att ökad kvävebelastning leder till ökad syrehalt i bottenvatten. Att säkerställa att nitrat ständigt finns närvarande i ett vatten innebär också att syrehalten inte kan gå ner till noll. Därmed

säkerställs också att det inte blir en markant utlösning av fosfor från sedimenten.

Man kan förutsätta att algmängden är proportionell mot TP, vilket i sin tur är proportionellt mot belastningen från land om man bortser från inverkan på förekomst av syrefria bottenar. Eventuellt kan algmängden vara mer än linjärt proportionell mot TP pga effekten av vertikal-migrerande alger. Algproduktionen är i sin tur nästan proportionell mot algmängd. Om inverkan på syrefria bottenar inkluderas, som innebär ökat läckage av P från sediment, torde det vara så att algproduktionen är mer än proportionell mot P-belastningen.

Slutsatsen blir att för Bottenhavet, Östersjön och Kattegatt bör belastningskvoten P/N minska för att verka i riktning mot minskade syreproblem vid bottenar och minskad förekomst av blågröna alger, som i många fall kan vara giftiga. Då fosfornivåerna i Bottenhavet är betydligt lägre blir problemen mindre där. Syreproblem som i Östersjön och Kattegatt har inte observerats i Bottenhavet.

För Skageracks del, som är stabilt balanserad och med sin stora vattenomsättning, kan nog inte kväveutsläppen nämnvärt påverka systemet. Undantag kan vara avskilda fjordar, där problem kan genereras genom minskade kväveutsläpp, jfr södra Kattegatt.

Generellt blir den procentuella nyttan avseende reduktion av blågröna alger på grund av en minskning av P-tillförsel eller en ökning av N-tillförsel större ju mindre andel blågröna alger det finns i systemet. Det går att härleda från ekv (3) eller snarare storleken på kvävefixeringen (TN-N₀). Därför har utsläppsreduktioner av fosfor eller utsläppsökningar av kväve större effekt i Kattegatt och Bottenhavet än i Östersjön. För Östersjön räcker inte »normala» åtgärdsnivåer för att nå kraftigare förändringar.

Den enklaste åtgärden är definitivt att upphäva kvävereningen. Det leder visserligen endast till en liten minskning av förekomst av blågröna alger, men till ingen kostnad utan snarare motsatsen.

Tillkännagivanden

Jag är mycket tacksam för de synpunkter jag erhållit på ett tidigare manus från Lars Bengtsson, Christer Lännergren, Torsten Werner och Olof Bergstedt samt från redaktören Rolf Larsson.

Referenser

Annadotter H., Cronberg G., Hellström T. & Nilsson J., 2006. Why does the non-nitrogen fixing cyanobacterium *Microcystis* proliferate at lowest ratios of N/P. I: H. Annadotter, Mass developing cyanobacteria in temperate and tropical freshwater bodies – ecology, toxins and effects on human health. Doktorsavhandling. Inst. f biolog. Köpenhamns univ.

Andersson A., Huseby S. & Wikner J., 2004. Vattenmassans biologi. I: Bottniska viken. Året som gått. Utg. K. Viklund. Umeå marina forskningscentrum.

Axe P., Andersson L., Håkansson B., Sahlsten E. & Ingemansson A., 2004. Sammanställning och utvärdering av hydrografiska mätningar längs Bohuskusten. SMHI rapp 2004-57.

Bianchi T.S., Engelhaupt E., Westman P. & Andrén T., 2000. Cyanobacterial blooms in the Baltic sea: Natural or human induces? *Limnology & oceanography* 45, 716–726.

Boesch D., Hecky R., O'Melia C., Schindler D. & Seitzinger S., 2006. Eutrophication of Swedish seas. Naturvårdsverket, rapp nr 5509.

Blomqvist S., Gunnars A. & Elmgren R., 2004. Why the limiting nutrients differs between temperate coastal seas and freshwater lakes, *Limnology & oceanography* 49 (6) 2236–2241.

Blomqvist S. & Heiskanen A-S., 2001. The challenge of sedimentation in the Baltic Sea. I: A systems analysis of the Baltic Sea. Utg. F. Wulff, L. Rahm & P. Larsson, Ecological studies Vol 148. Springer, Heidelberg.

Brettar I. & Rheinheimer G., 1992. Influence of carbon availability on denitrification in the central Baltic Sea. *Limnology & oceanography*, 37:6, 1146–1163.

Bushaw K.L. m fl., 1996. Photochemical release of biologically available nitrogen from aquatic dissolved organic matter. *Nature* 381, 404–407.

Carstensen J., Conley D. & Muller-Karulis B., 2003. Spatial and temporal resolution of carbon fluxes in a shallow coastal ecosystem, the Kattegat. *Marine ecology progress series* 252, 35–50.

Carstensen J., Conley D. & Henriksen P., 2004. Frequency, composition and causes of summer phytoplankton blooms in a shallow coastal ecosystem, the Kattegat. *Limnology & oceanography* 49.1, 191–201.

Downing J.A., 1997. Marine nitrogen: Phosphorus stoichiometry and the global N:P cycle. *Biogeochemistry* 37, 237–252.

Elmgren R. & Larsson U., 1997. Himmerfjärden. Naturvårdsverket, rapport nr 4565.

Elmgren R. & Larsson U., 2001. Nitrogen and the Baltic sea: managing nitrogen in relation to phosphorus. *The scientific world* 1, 371–377.

Elmgren R., 2005. Föredrag på seminarium arrangerat av Kungl. Skogs- och Lantbruksakademien. Stencil.

Engqvist A., 1996. Long-term nutrient balances in the eutrophication of the Himmerfjärden estuary. *Estuarine, coastal and shelf science* 42, 483–507.

Falkowski P.G., 1997. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the CO₂ pump in the ocean. *Nature* 387, 272–275.

Findlay D.I., Hecky R.E., Hendzel I.J., Stainton M.P. & Regier G.H., 1994. Relationship between N₂-fixation and heterocyst abundance and its relevance to nitrogen budget of lake 227. *Canadian journal of the fisheries and aquatic sciences* 51, 2254–2264

Fogg G.E., 1982. Marine plankton. I: The biology of cyanobacteria. N.G. Carr & B.A. Whitton utg., Blackwell. s. 491–514.

- Graneli E., Wallström K., Larsson U., Graneli W. & Elmgren R., 1990. Nutrient limitation of primary production in the Baltic sea area. *Ambio* 19:3, 142–151.
- Guildford S.J. & Hecky R.E., 2000. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: Is there a common relationship? *Limnology & oceanography* 45:6, 1213–1223.
- Gustafsson B., 2000. Time-dependent modeling of the Baltic entrance area. 1. Quantification of circulation and residence times in the Kattegat and the straits of the Baltic sill. *Estuaries* 23, 231–252.
- Havens K.E., James R.T., East T.L. & Smith V.H., 2003. N:P ratios, light limitation, and cyanobacterial dominance in a subtropical lake impacted by non-point source pollution. *Environmental pollution* 122, 379–390.
- Hecky R.E. & Kilham P., 1988. Nutrient limitation of phytoplankton production in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichments. *Limnology & oceanography* 33, 796–822.
- Hellström T., 1996. Empirical study of nitrogen dynamics in lakes. *Water environment research* 68:1, 55–65.
- Hellström T., 1998. Why nitrogen is not limiting producton in the seas around Sweden. I: The effects of nitrogen in the aquatic environment. Proceedings of a KVA-seminar held in Stockholm 15 aug 1997. Kungliga vetenskapsakademien, rapport 1998:1.
- Hendzel I.J., Hecky R.E. & Findlay D.I., 1994. Recent changes in N₂-fixation in Lake 227 in response to reduction of the N:P loading ratio. *Canadian journal of the fisheries and aquatic sciences* 51, 2247–2253.
- Henze M., Gujer W., Mino T. & van Loosdrecht M.C.M., 2000. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. IWA scientific and technical report no 9. IWA publishing, London.
- Ho C.M., Tseng S.K. & Chang Y.J., 2002. Simultaneous nitrification and denitrification using an autotrophic membrane-immobilized biofilm reactor, *Letters in Applied Microbiology* 35:6, 481–485
- Horne A.J. & Commins M.L., 1987. Macronutrient controls on nitrogen fixation in planktonic cyanobacterial populations. *New Zealand journal of marine and freshwater research*. 21, 423–433.
- Howarth R.W., Marino R. & Cole J.J., 1988. Nitrogen fixation in freshwater, estuarine and marine ecosystems 2. Biogeochemical controls. *Limnology & oceanography* 33, 688–701.
- Howarth R.W. & Marino R., 2006. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. *Limnology & oceanography* 51:1 del 2, 364–376.
- Hudson J.J., Taylor W.D. & Schindler D.W., 2000. Phosphate concentrations in lakes. *Nature* 406:6791, 54–56.
- Jason M.L., Darrow B.P., Cattrall C., Heil C.A., Callahan M., Vargo G.A., Byrne R.H., Prospero J.M., Bates D.E., Fanning K.A. & Walsh J.J., 2001. Iron Fertilization and the Trichodesmium Response on the West Florida Shelf. *Limnology & oceanography* 46:6, 1261–1277.
- Jørgensen S.E., Nielsen S.N. & Jørgensen L.A., 1991. *Handbook of Ecological Parameters and Ecotoxicology*. Elsevier.
- Kossen N.W., 1979. Oxygen transport into bacterial flocs and biochemical oxygen consumption. *Prog. water technol.* 11, 9–22.
- Larsson U., 1994. Miljökonsekvensbeskrivning. Bilaga F i ansökan till koncessionsnämnden för miljöskydd, SYVAB.
- Larsson U., Elmgren R. & Wulff F., 1985. Eutrophication of the Baltic sea: causes and consequences. *Ambio* 14, 9–14.
- Larsson U. & Andersson L., 1998. Stora likheter mellan Östersjöns bassänger. Östersjö 98. Stockholms marina forskningscentrum.
- Lännergren C. & Eriksson B., Undersökningar i Stockholms skärgård 2004. Stockholm Vatten MV-05110.
- Matson J.V. & Characklis, 1976. Diffusion into microbial aggregates. *Water research* 10, 877–885.
- Montoya J.P., Holl C.M., Zehr J.P., Hansen A., Villareal T.A. & Capone D.G., 2004. High rates of N₂ fixation by unicellular diazotrophs in the oligotrophic Pacific Ocean. *Nature* 430, 1027–1032.
- Mueller J.A., Boyle W.C. & Lightfoot E.N., 1968. Oxygen diffusion through zoogloal flocs. *Biotechnol bioeng.* 10, 331–358.
- Neumann T. & Schernewski G., 2004. An ecological model evaluation of two nutrient abatement strategies for the Baltic sea. *J. Marine syst.* 56, 195–206.
- Neumann T., 2000. Towards a 3D-ecosystem model of the Baltic Sea. *J of marine systems* 25 (3–4), 405–419
- Oh J. & Silverstein J., 1999. Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Water Research*, 33, 1925–1937.
- Olsen Y. & Jensen A., 1989. Status for NTNFs program for eutrofieringsforskning. Programmets relevans til forskning og forvaltning i forbindelse med marin eutrofiering. Norges Teknisk-Naturvitenskaplige Forskningsråd.
- Oviatt C. m.fl., 1995. An ecosystem level experiment on nutrient limitation in temperate coastal marine environment. *Marine ecology progress series.* 116, 171–179.
- Patureau D., Davison J., Bernet N., & Moletta R., 1994. Denitrification under various aeration conditions in *Comamonas* sp. Strain SGLY2. *FEMS Microbiol. Ecol.* 14, 71–78.
- Pearl H.W., Crocker K.M. & Prufert L.E., 1987. Limitation of N₂ fixation in coastal marine waters: Relative importance of molybdenum, iron, phosphorus, and organic matter availability. *Limnology & oceanography* 32:3, 525–536.
- Rasmussen B. & Gustafsson B.G., 2003. Computations of nutrient pools and fluxes at the entrance to the Baltic Sea, 1974–1999. *Continental shelf research* 23, 483–500.
- Rasmussen B., Gustafsson B.G., Stockenberg A. & Ærtebjerg G., 2003. Nutrient loads, advection and turnover at the entrance to the Baltic Sea. *Journal of marine systems*, 39, 43–56.
- Robertson L.A. & Kuenen J.G., 1984. Aerobic denitrification: a controversy revived. *Arch. Microbiol.* 139, 351–354.
- Rydin E., Hyenstrand P., Gunnerhed M. & Blomqvist P., 2002. Nutrient limitation of cyanobacterial blooms – an enclosure experiment from the coastal zone of the northwest Baltic proper. *Marine ecology progress series*, 239, 31–36.
- Rönner U. & Sörensson F., 1985. Denitrification rates in the low-oxygen waters of the stratified Baltic proper. *Applied and environmental microbiology* 50:4, 801–806.
- Savchuk O. & Wulff F. 1996., Biogeochemical transformations

- of nitrogen and phosphorus in the marine environment. Coupling hydrodynamic and biogeochemical processes in Models for the Baltic Proper. Systems ecology contributions No 2, Dep of systems ecology, Stockholms univ.
- Schindler D.W., 1977. Evolution of phosphorus dynamics in lakes. *Science* 195, 260–262.
- Schneider B., Nausch G., Nagel K. & Wasmund N., 2003. The surface water CO₂ budget for the Baltic proper: a new way to determine nitrogen fixation. *J Marine systems* 42:1–2, 53–64.
- Seefeldt L.C., Dance I.G. & Dean D.R., 2004. Substrate interactions with nitrogenase: Fe versus Mo. *Biochemistry* 43:6, 1401–1409
- Seitzinger S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical importance. *Limnology & oceanography* 33, 702–724.
- Seitzinger S.P., 1998. An analysis of processes controlling N:P ratios in coastal marine ecosystems. I: Effects of nitrogen in the aquatic environment. Proceedings of a KVA-seminar held in Stockholm 15 aug 1997. Kungl. Vetenskapsakademien. rapport nr 1998:1.
- Smith V.H., Bierman V.J., Jones B.L. & Havens K.E., 1995. Historical trends in the lake Okeechobee ecosystem IV. Nitrogen:phosphorus ratios, cyanobacterial dominance, and nitrogen fixation potential. *Archive fur Hydrobiologie, Monographische Beitrage* 107, 71–88.
- Smith V.H., 2006. Responses to estuarine and coastal marine phytoplankton to nitrogen and phosphorus enrichment. *Limnology & oceanography*, 51, (1 del 2), 377–384.
- Spokes L., m fl., 2006. MEAD: An interdisciplinary study of the marine effects of atmospheric deposition in the Kattegat. *Environmental pollution* 140, 453–462.
- Struck U., Pollehne F., Bauerfind E., V. & Bodungen B., 2004. Sources of nitrogen for the particle flux in the Gotland Sea (Baltic Proper)-results from sediment trap studies. *J Marine systems* 45, 91–101.
- Söderström J., 1996. The significance of observed nutrient concentrations in the discussion about nitrogen and phosphorus as limiting nutrients for the primary carbon flux in coastal water ecosystems. *Sarsia* 81, 81–96.
- Tiedje J.M., 1988. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. I: Biology of anaerobic microorganisms. Utg. A.J.B. Zehnder. John Wiley & Sons. New York.
- Tuomainen J.M., Hietanen S., Kuparinen J, Martikainen P.J. & Servomaa K., 2003. Baltic sea cyanobacterial bloom contains denitrification and nitrification genes, but has negligible denitrification activity. *FEMS Microbiology Ecology* 45, 83–96.
- Tönno I. & Nöges T., 2003. Nitrogen fixation in a large shallow lake: rates and initiation conditions. *Hydrobiologia* 490, 23–30.
- Tyrrell T., 1999. The relative influence of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* 400, 525–531.
- Walin G., 2006. Kommentarer till frågan om kvävetts roll i den marina miljön. *Vatten* 62:4, 369–371.
- Walsby A.E., 2005. Stratification by cyanobacteria in lakes: a dynamic buoyancy model indicates size limitations met by *Planktotrix rubescens* filaments. *New Phytologist* 168, 365–376.
- Wasmund N., Nausch G. Schneider B., Nagel K. & Voss M., 2005. Comparison of nitrogen fixation rates determined by different methods: a study of the Baltic proper. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 297, 23–31.
- Wikner J., 2007. Personlig kommunikation.
- Willén T. Kononen K. & Horstmann U., 1990. Phytoplankton biomass and species composition. I: Second periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic sea. 1984–88. Background document. Baltic sea environment proceedings, No 35B. Baltic marine environment protection commission – Helsinki commission (HELCOM).
- Willén T., 1991. Växtplankton i Östersjön 1979–1988. Havsforskarmöte 18–20 mars 1991 i Gävle. Svenska havsforskarföreningen.
- Wulff F, Rahm L., Hallin A-K. & Sandberg J. 2001. Nutrient budget model for the Baltic Sea. I: Utg. F. Wulff, L. Rahm & P. Larsson, Ecological studies Vol 148. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Wulff F, Stigebrandt A. & Rahm L.. 1990. Nutrient Dynamics of the Baltic Sea. *Ambio* 19:3, 126–133.