

# Ny metod för kväveanalyser

LARS SONESTEN, SVERIGES LANTBRUKSUNIVERSITET

Mängden kväve som tillförs havet har genom åren mätts med hjälp av flera olika metoder. På senare år har så kallad katalytisk oxidation kommit att dominera mätningarna eftersom den anses mindre skadlig för laboratoriepersonalens hälsa och för miljön. Bytet av metod är inte helt okomplicerat eftersom den katalytiska oxidationen ger något lägre halter kväve än tidigare mätningar. Däremot verkar metoden kunna mäta speciellt låga halter kväve med större noggrannhet.

■ Att övervaka kvävebelastningen på havet är mycket viktigt för att ta reda på vad som händer med tillförseln och vilka åtgärder som bör sättas in för att begränsa kvävet. Resultaten visar också om eventuella åtgärder har haft någon effekt.

Genom åren har flera olika metoder för att analysera kväve i vatten använts, var och en med sina styrkor och svagheter.

## Vanliga analysmetoder

Den totala kvävehalten i vattnet – kallad just totalkväve – bestäms vanligen genom en av tre analysmetoder. (Det exakta tillvägagångssättet vid varje metod lämnas utanför denna artikel.)

1. *Persulfatmetoden (Tot-N<sub>ps</sub>)*
2. *Summakvävemethoden/summametoden (summan av så kallat Kjeldahlkväve\* + nitrit- och nitratkväve = Tot-N<sub>sum</sub>)*
3. *Katalytisk oxidation* följt av en bestämning av de bildade kväveoxiderna genom kemiluminiscens – det ljus som utstrålas vid en kemisk reaktion (Tot-N<sub>TNb</sub>).

Samtliga tre metoder har använts vid Sveriges lantbruksuniversitets laboratorium, som har analyserat totalkväve sedan 1965. Analyserna har legat till grund för alla beräkningar av kvävebelastningen på havet sedan dess.

Fram till och med 2009 baserades beräkningarna till största delen på metoden med summakväve. Under de allra senaste åren har metoden fått ge vika för den katalytiska oxidationen istället. Det beror på att Kjeldahlanalysen, som ingår i summakvävemethoden, har haft en negativ påverkan både på arbetsmiljön och på omgivningen på grund av de kemikalier som används. Våren 2010 blev analyserna av totalkvävet vid flodmynningarna de sista som analyserades med denna metod.

Istället används numera enbart den katalytiska oxidationen. Bytet till den nya metoden påbörjades 2007 för att ge en så säker och smidig övergång som möjligt. På sikt kommer den nya metoden att ge ännu bättre data i och med att analysprecisionen är bättre vid låga halter.

\* Kjeldahlkväve är oorganiskt kväve bundet till ammonium.

## FAKTA

### Allmänt om kväve

Kväve är ett av våra så kallade makro-näringsämnen som behövs för att växter och djur skall kunna växa och leva. Kväve anses vara en begränsande faktor för vattenväxter och algers tillväxt i många av våra havsområden. Men ju längre upp i Östersjön man kommer desto sötare blir vattnet och då blir istället fosfor det näringsämne som begränsar tillväxten.

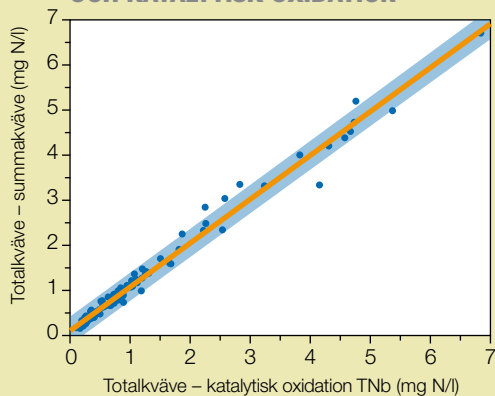
Kvävet tillförs havet naturligt genom tillförsel via våra vattendrag och från atmosfären, men genom ökad mänsklig påverkan har tillförseln ökat kraftigt sedan mitten av 1900-talet såväl genom utsläpp i våra vattendrag som direkt i havet och till luften.



Foto: Fredrik Pilström, SLU

➤ Totalmängderna av organiskt kol och totalkväve i vatten analyseras med hjälp av det kombinerade instrumentet för TOC/TNb.

## JÄMFÖRELSE SUMMAMETODEN OCH KATALYTISK OXIDATION



➤ Jämförelse mellan totalkvävehalter från summametoden och katalytisk oxidation. Figuren visar de totalkvävehalter som analyserats med båda metoderna under mars–april 2010. Det blå fältet visar det intervall där nya observationer med 95% sannolikhet skulle hamna.

## JÄMFÖRELSE MELLAN TRE OLIKA ANALYSMETODER FÖR TOTALKVÄVE

Metod	Tidsperiod	Fördelar	Nackdelar
Summakväve (Kjeldahlkväve + nitrit- och nitratkväve = Tot-N_sum)	1965–2010	Kraftfull oxidation vid Kjeldahlkväve. God precision vid höga halter.	Relativt komplicerad med två olika analyser och därigenom även två olika mätosäkerheter att ta hänsyn till. Stor miljöpåverkan (arbetsmiljö + omgivningen).
Persulfatuppslutet kväve (Tot-N_ps)	1988–2006	Enkel metod.	Relativt svagt oxidationsmedel, (prover med mycket organiskt material måste spädas före uppslutningen). Oxidationsmedlet har vid enstaka tillfällen haft låg kvalitet.
Katalytisk oxidation + kemiluminiscens (Tot-N_TNb)	2007–	Mycket enkel metod. Provet analyseras samtidigt som TOC. God precision även vid låga kvävehalter, minskad mätosäkerhet.	Partikelstorleken begränsas i viss mån av provtagningskanylens diameter.

### Så påverkas beräkningarna

Skillnaden i totalkvävehalt mellan summametoden och katalytisk oxidation är generellt sett mycket liten. Skillnaden mellan enstaka prov kan däremot vara stor, speciellt vid höga vattenflöden. Detta ökar skillnaderna något mellan metoderna om man ser till beräkningarna av kvävetransporten ut till havet.

Övergången till att basera kvävebelastningen på katalytisk oxidation innebär att transporten ut till havet kan bli något lägre än tidigare med summametoden. Ändå är det en förbättring jämfört med den 25 procentiga skillnad som förekom när den katalytiska oxidationsmetoden infördes och metoderna inte hade trimmats mot varandra. Under de tre år som de användes parallellt utvecklades metoderna och mot slutet av perioden var skillnaden mellan dem mycket liten. Det beror framför allt på en förbättrad omskakning av proverna och att automatisk omrörning av proverna infördes i mars 2010, vilket säkerställer att mindre partiklar verkligen kommer med när provet sugas in i det kombinerade TOC/TNb-instrumentet.

Den skillnad som eventuellt fortfarande finns mellan de två metoderna verkar bero på att större partiklar inte kan sugas in i analysinstrumentet. De är helt enkelt för stora för kanylens diameter. Skillnaden i analysresultat är så liten att den är svårt att

uppskatta på det begränsade material som finns att tillgå. Den större mätosäkerheten för summametoden vid låga halter av totalkväve påverkar också möjligheten att upptäcka eventuella skillnader. Detta gör att det i dagsläget inte går att säkert fastställa att metodbytet verkligen ger en lägre uttransport av kväve till havet, och i så fall hur stor skillnaden är. Vi kommer att studera detta vidare med hjälp av trendanalys för att se om man statistiskt kan säkerställa storleken på en eventuellt minskad belastning när mer data finns insamlat.

### Flera osäkerheter

Förutom den rena mätosäkerheten vid analyserna på laboratoriet, finns flera osäkerheter vid uppskattningar av hur mycket av olika ämnen som transporteras ut i havet. Exempel på sådana är att provtagning sker endast en gång i månaden och att provresultatet skalas upp till att gälla hela vattendraget under en månad, hur provet tas och så vidare. Även osäkerheter i uppskattningen av vattenföringen påverkar belastningsuppskattningarna. Därutöver sker även en uppskattning av belastningen från områden där det saknas övervakning eller åtminstone nationell övervakning. En översyn av de svenska belastningsberäkningarna har gjorts och kommer att redovisas i en rapport.

### Betydelsen för Sveriges internationella åtagande

Eftersom nivån på Sveriges kvävebelastning sedan tidigare baseras på uppskattningar utifrån analyser av ”summakväve”, kommer en eventuell skillnad orsakad av metodbytet att innebära en sänkning av nivån med motsvarande mängd. Skillnaden mellan de två analysmetoderna är störst i de nordligaste vattendragen, där också halterna är lägst och vattenflödet varierar mest. Tar man hänsyn till det, samt att Sveriges åtagande att minska kvävebelastningen gäller Egentliga Östersjön och söderut, får en eventuell nivåskillnad mindre betydelse i detta sammanhang. 🐦

### LÄSTIPS:

Analysmetoder vid institutionen för vatten och miljöns vattenlaboratorium:  
[www.slu.se/vatten-miljo/vattenanalyser](http://www.slu.se/vatten-miljo/vattenanalyser)

Baltic Sea Action Plan (BSAP):  
[www.helcom.fi/BSAP](http://www.helcom.fi/BSAP)

Sonesten L. *Beräkningar av belastningen på havet från landområden – Genomgång av dagens beräkningar och jämförelser med recipientkontrolldata och PLC5-data, samt förslag till förbättringar.* Underlag till rapport för Naturvårdsverket.

## Nederbörden styr variationen

Mängden närsalter som varje år förs ut i havet från de svenska landområdena är mycket stabil. Det finns en viss variation mellan åren som framför allt styrs av vattenavrinningen. Under år med rik nederbörd förs större mängder ut i havet, under torra år är näringsbelastningen mindre. Belastningen på havet verkar varken öka eller minska under de fyra decennier som övervakningen pågått.

Under 2010 var den totala avrinningen relativt normal, men den var ojämnt fördelad i olika delar av landet. Avrinningen till Östersjöns samtliga bassänger kännetecknades av kraftiga flöden på grund av de stora mängder snö som smälte efter vintern. För Västerhavets del regnade det ovanligt mycket under sensommaren och hösten istället. Även till Egentliga Östersjön var vattenflödet jämförelsevis kraftigt under senhösten på grund av mycket nederbörd.

De höga vattenflödena till Bottniska viken och Egentliga Östersjön innebar även att uttransporten av fosfor och organiskt material blev förhållandevis stor. Kvävetransporten var däremot endast högre än normalt till Egentliga Östersjön, samt till viss del även till Öresund och

Kattegatt. Till Skagerrak var både vattenflöde och transport av näringsämnen lägre än normalt.

Variationen i närsaltstransporterna mellan olika år, i kombination med förhållningsvis svaga tidstrender, gör att enstaka år påverkar trender och statistik. Till exempel visar den totala fosforbelastningen för perioden 1995–2009 att det finns en svag, men statistiskt säkerställd, tendens till minskning för hela landet. Om däremot år 2010 inkluderas blir inte den trenden längre signifikant. Den totala kvävebelastningen visar ingen statistiskt säkerställd förändring för perioden 1995–2009, men istället en svag minskning om 2010 inkluderas. Det är med andra ord svårt att säga annat än att närsaltsbelastningen inte följer någon tydlig trend. Belastningen av löst organiskt material har däremot ökat signifikant sedan 1995. Det gäller för samtliga enskilda havsområden liksom för alla tillsammans.

## Närsaltsbelastningen i fokus

Närsaltssituationen i våra havsområden är ständigt aktuell, framför allt i samband med stora algblomningar. Olika åtgärder har satts in för att minska närsaltsbelastningen på våra vatten och fler kommer säkerligen

att behövas, bland annat för att Sverige skall kunna uppfylla sina åtaganden inom ”Baltic Sea Action Plan (BSAP)”.

Åtgärderna har hittills inte haft några tydliga effekter och det kan ha flera förklaringar. En anledning kan vara att tröghet i både mark och vatten gör att det tar tid, i vissa fall mycket lång tid, innan effekterna märks. Dessutom har uttransporten av organiskt material ökat. I det organiska materialet finns fosfor och kväve bundet och den ökade transporten kan därför dölja eventuella effekter av åtgärder. I alla händelser har många av åtgärderna haft en positiv effekt på närområdet, både i inlandsvattnen och längs kusten. Utan några åtgärder skulle närsaltsbelastningen och situationen i våra vatten sannolikt vara värre.

### LÄSTIPS:

På Naturvårdsverkets hemsida, [www.naturvardsverket.se](http://www.naturvardsverket.se) kan du läsa mer om övervakningsprogrammet Flodmynningar, BSAP, samt hitta årsrapporten Sötvattnet.

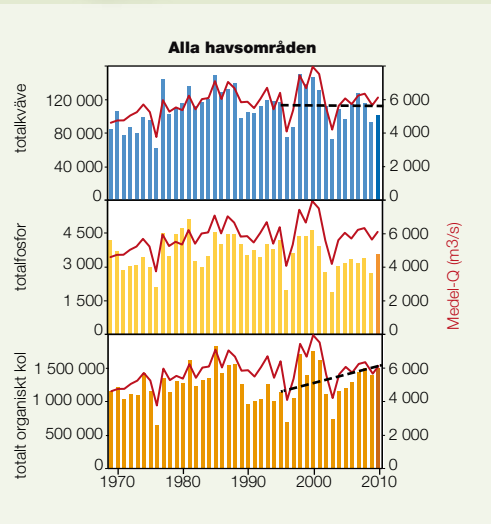
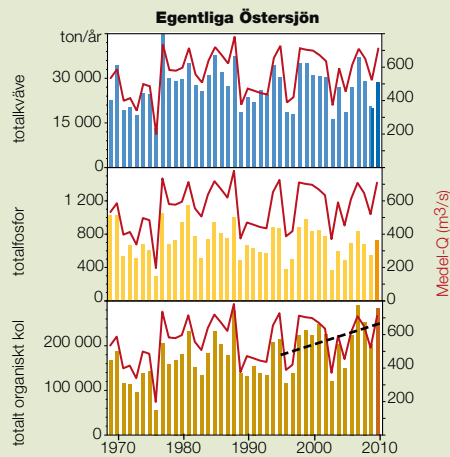
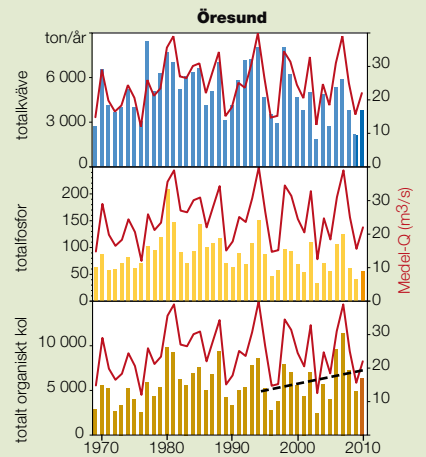
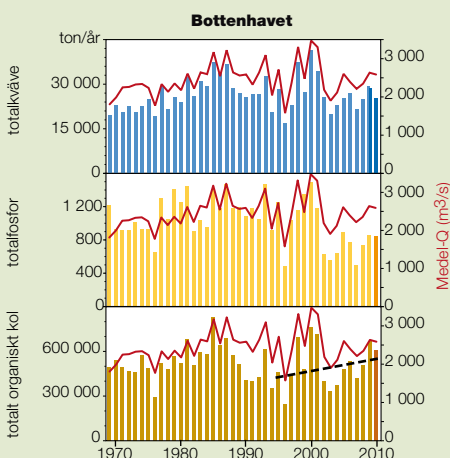
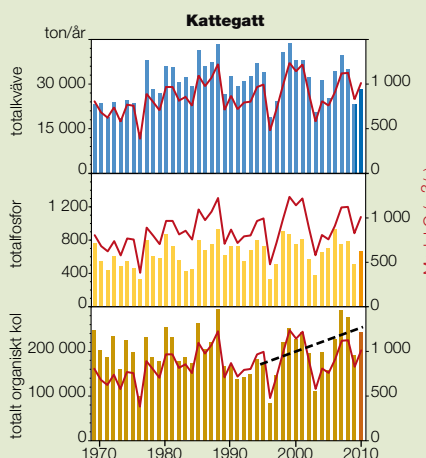
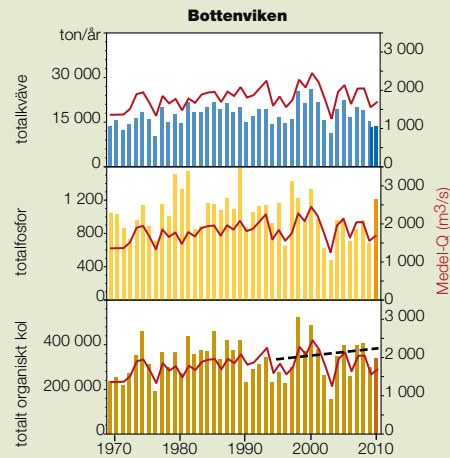
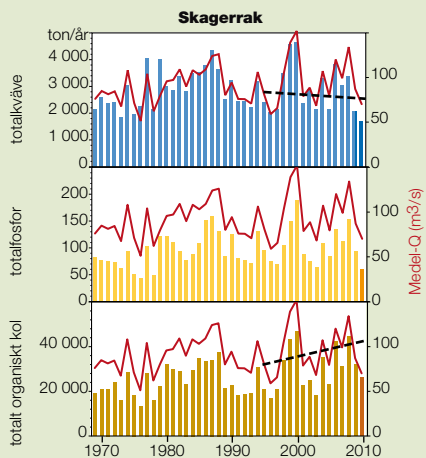
SMHI, Vattenåret 2010. Faktablad nr 50, 2011.

Statistiska analyser av tidsserier med programvarorna Multitest och Multitrend. [www.ida.liu.se/divisions/stat/research/Software/index.en.shtml](http://www.ida.liu.se/divisions/stat/research/Software/index.en.shtml)



Foto: Shutterstock

# BELASTNINGEN PÅ HAVET



--- statistiskt signifikant trend  
 — medelvattenföringen per år

➤ Stapeldiagrammen visar den årliga belastningen av kväve, fosfor och löst organiskt material via vattendragen på de olika havsbassängerna samt på havet totalt. Medelvattenföringen per år visar generellt sett en stor mellanårsvariation.

Belastningen av kväve och fosfor har inte förändrats nämnvärt sedan 1995, även om perioden 1995–2010 visar en svagt minskad kvävebelastning. Den flödesnormaliserade belastningen av löst organiskt material (mätts som totalmängden organiskt kol, TOC) har däremot ökat för samtliga havsområden sedan 1995. All belastning styrs till stor del av vattenföringen.



## Rekordlåga syrehalter

Syresituationen i djupvattnet är fortfarande mycket allvarlig. De låga syrehalterna som noterats under hela 2000-talet fortsätter. Helt syrefria bottenar, påverkade av giftigt svavelväte, påträffades i en sjättedel av Egentliga Östersjön. Det motsvarar cirka 10 procent av vattenvolymen. Norr om Öland förekom under hösten 2010 svavelväte redan på 45 meters djup. Svavelväte på så pass grunda djup har aldrig tidigare uppmätts här. Akut syrebrist (<2 mlO<sub>2</sub>/l) fanns på 28 procent av bottenarna, vilket motsvarar en femtedel av vattenvolymen.

I sydvästra Egentliga Östersjön, i Arko-nabassängen samt i delar av Bornholms-bassängen var syreförhållandena goda tack vare några mindre saltvatteninflöden under augusti–september.

Även i Bottenhavet minskade syrehalterna i bottenvattnet. Detta beror troligen på de försämrade syreförhållandena i

Egentliga Östersjön. I Bottenviken ligger syrehalterna fortfarande på höga nivåer.

## Temperaturen ökar

De svenska havsområdenas nord-sydliga utsträckning ger upphov till en temperaturskillnad mellan de olika bassängerna. Årsmedeltemperaturen i ytvattnet är högre i Egentliga Östersjön och Västerhavet än i Bottniska viken. I de flesta bassänger har temperaturen stigit i både ytvatten och djupvattnet sedan början av 1990-talet. Detta stämmer överens med ökningen av den atmosfäriska årsmedeltemperaturen under 1990-talet och 2000-talet. Undantaget är Bottniska viken där varken yt- eller djupvattnet visar någon trend.

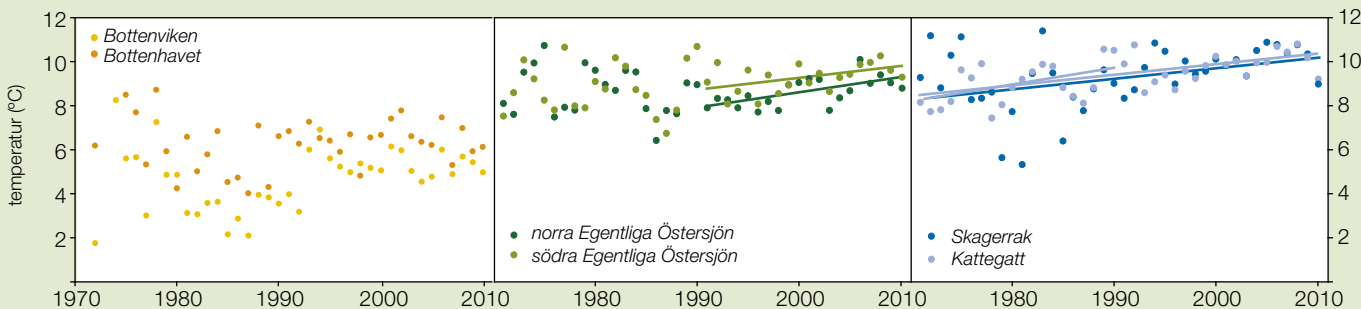
## Sötare vatten

Salthalten har minskat i ytvattnet i Egentliga Östersjön och Bottniska viken sedan 1970-talet. Detta kan främst kopplas till



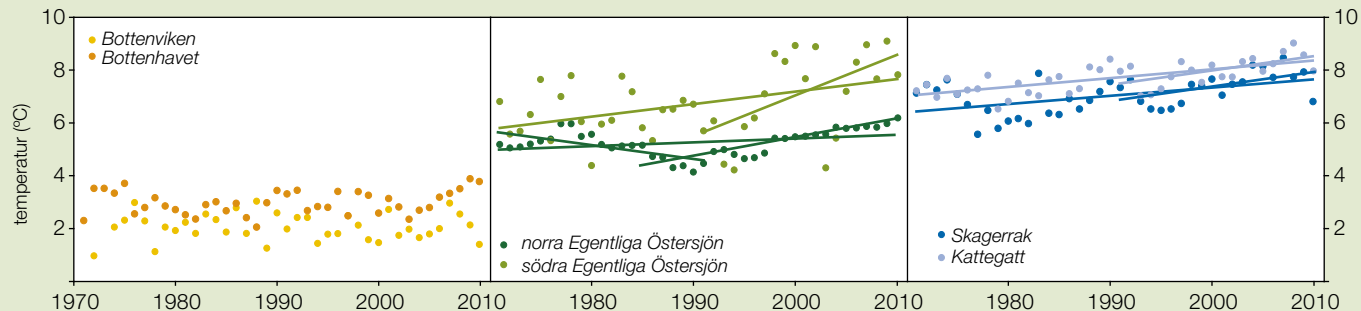
Isprovtagning i Bottenviken.

### TEMPERATUR I YTVATTEN

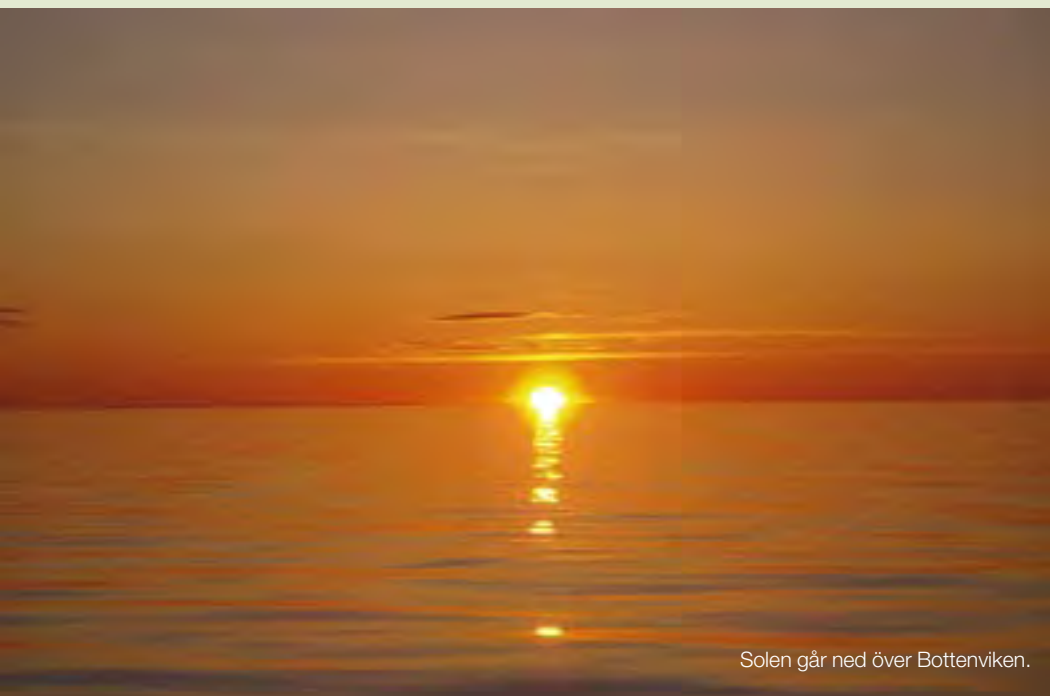


➤ Perioden 1970–1990 visar stora variationer i ytvattnets temperatur. I Bottniska viken sjönk den under denna tid. En del av de stora variationerna i början av tidsserien kan troligen förklaras av att mätningarna inte var lika jämnt fördelade över året som de varit sedan början av 1990-talet, då månadsvisa mätningar infördes. Under den andra mätperioden har temperaturen ökat signifikant i både norra och södra Egentliga Östersjön. I Västerhavet är ökningen signifikant över hela perioden.

### TEMPERATUR I DJUPVATTEN



➤ Inga signifikanta förändringar i temperaturen kan ses i Bottniska viken. I norra och centrala Egentliga Östersjön minskade temperaturen i bottenvattnet signifikant under den första mätperioden. Däremot ökade temperaturen signifikant i hela Egentliga Östersjön och Västerhavet under den andra perioden, och ökningen är också signifikant för hela mätperioden.

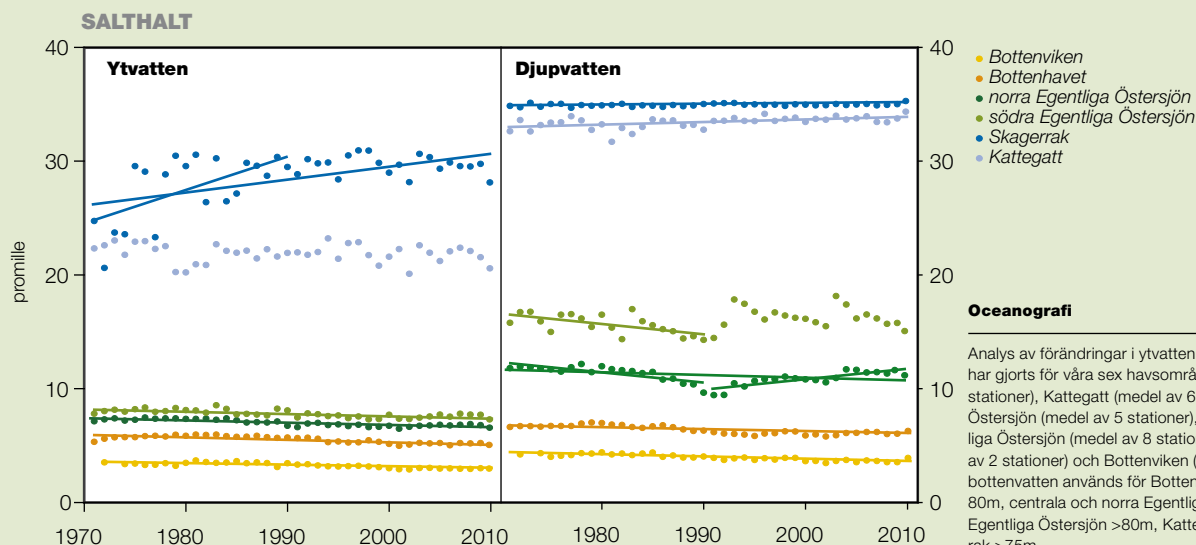


Solen går ned över Bottenviken.

Foto (båddal): Anna Palmbo Bergman

ökad nederbörd och tillrinning under de senaste decennierna jämfört med 1970-talet. I Skagerrak har salthalten synbarligen ökat, detta beror förmodligen på de stora variationerna i början av mätperioden, då få mätningar gjordes under året. I Kattegatt kan ingen förändring ses.

I djupvattnet kan en sjunkande trend även ses i Bottniska viken. Egentliga Östersjön påverkas tydligt av större inflöden av Nordsjövatten och salthalten varierar utan tydliga trender i södra bassängen. Då få stora inflöden av saltvatten har skett har salthalten i norra delen minskat sedan 1970-talet. I Västerhavets djupvatten har salthalten däremot ökat.



7 I Bottniska viken har salthalten i ytvattnet minskat signifikant under hela mätperioden. Även i Egentliga Östersjön har en minskning skett över hela perioden, för norra och centrala delen även under den första perioden. I Skagerrak har salthalten ökat signifikant under den första perioden samt hela perioden. Detta beror dock troligast på den stora variationen under 1970-talet. I Kattegatt kan inga signifikanta förändringar ses.

Salthalten i djupvattnet har minskat i Bottniska viken under perioden. I södra Egentliga Östersjön styrs salthalten av större inflöden av saltvatten från Nordsjön, och de sista stora inflödena 1983, 1993 och 2003 syns tydligt i södra delen. Här minskade salthalten signifikant under den första mätperioden, men har sedan varierat. I norra och centrala Egentliga Östersjön har salthalten minskat den första perioden och ökat den andra, totalt har en minskning skett under hela mätperioden. I Kattegatt och Skagerrak har salthalten istället ökat signifikant över hela perioden.

I figurerna för ytvattnet visas årsmedelvärden av temperatur, salthalt, totalfosfor och totalkväve, samt vintermedelvärden (januari-februari i Västerhavet, januari-mars för övriga havsområden) för de oorganiska närnsalterna fosfat, DIN (nitrat+nitrit+ammonium) och silikat. I figurerna för bottenvattnet visas årsmedelvärden av temperatur och salthalt, samt månadsmedelvärden av syrehalt. När svavelväte förekommer räknas denna koncentration om till negativt syre, dvs. hur mycket syre som behövs för att oxidera svavelvätet. Analys av trender har gjorts med enkel linjär regression, dels för hela perioden 1971-2010, dels för perioderna 1971-1990 och 1991-2010. I figurerna är endast signifikanta förändringar ( $p < 0.05$ ) markerade. I Bottniska viken är dataunderlaget för den första mätperioden, 1971-1990, varierande då få mätningar har gjorts under året. Inga trendanalyser av temperatur och oorganiska närnsalter har därför gjorts för denna period.