

# Molybden

Exempel på halter i svenska vatten och bedömning av  
risk för stimulering av algbloomning

Lennart Lindeström Svensk MKB

**Nyckelord:**

molybdenum, water, environment, algal bloom, blue-green algae, cyanobacteria, alloy, molybden content, micronutrient, Baltic Sea, nitrogen

## Sammanfattning

Möjligheten att rena lakvätskor och betsyror mm från molybden är mycket begränsad, varför halterna vanligtvis är relativt höga i utgående vatten från de stålverk som använder molybden som legeringsämne. Detta leder även till haltförhöjningar i recipienterna. Molybden är ett centralt mikronäringsämne i naturen, som bl a ingår i enzym som katalyserar bakteriers bindning av luftens kväve. Frågan har därför uppkommit om utsläppen skulle kunna ha en relevant roll i den blomning av sk blågröna alger som sommartid förekommer i bl a Östersjön.

I Jernkontorets regi har mätningar utförts av molybdenhalten i ett antal svenska flodmynningar och ett kustområde, samt en litteraturutredning gjorts av molybdens roll i blågröna algers blomning. Tillsammans med övriga tillgängliga data har materialet utvärderats sett till den aktuella frågeställningen. Slutsatsen är att det bedöms som osannolikt att molybden begränsar förekomsten av blågröna alger i Östersjön. Anledningen är den naturligt höga molybdenhalten i Östersjöns vatten, som i sin tur främst orsakas av inflödet av molybdenrikt havsvatten från Atlanten.

## Innehållsförteckning

### SAMMANFATTNING

<b>1</b>	<b>ALLMÄNT OM MOLYBDEN</b> .....	<b>4</b>
1.1	GRUNDÄMNET MOLYBDEN .....	4
1.2	MOLYBDEN I NATUREN .....	4
1.3	MOLYBDEN SOM LEGERINGSÄMNE .....	5
1.4	BEGRÄNSAD MÖJLIGHET ATT RENA LAKVÄTSKOR OCH BETSYROR .....	5
1.5	AKTUELL FRÅGESTÄLLNING – UPPDRAGET .....	5
<b>2</b>	<b>MOLYBDENS BETYDELSE FÖR VÄXTER OCH DJUR</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>MÖJLIGA EFFEKTER VID MOLYBDENÖVERSKOTT</b> .....	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>MOLYBDENHALTER I SVENSKA YTVATTEN</b> .....	<b>8</b>
<b>5</b>	<b>MOLYBDENS ROLL VID ALGBLOMNINGAR</b> .....	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>SLUTSATS</b> .....	<b>12</b>
<b>7</b>	<b>REFERENSER</b> .....	<b>12</b>

**BILAGA 1** Molybdens roll i cyanobakterie (blågrön alg-) blomningar.  
Karolina Bauer, Stockholms Universitet, oktober 2007.

# Molybden – exempel på halter i svenska vatten och bedömning av risk för stimulering av algblomning

## 1 Allmänt om molybden

### 1.1 Grundämnet molybden

Molybden (Mo) är ett grundämne som räknas till övergångselementen och finns i samma grupp i periodiska systemet som bl a krom och volfram<sup>a</sup>. Sitt namn har ämnet fått från grekiskans molybdos, bly, genom att molybdenglans (liksom bly och blyglans) färgar av sig svart<sup>1</sup>. Rent molybden är dock vitt eller silverfärgat. Metallen kan förekomma i många olika valenser, från 0 till +6.

#### MOLYBDEN

Mol- & atomvikt: 99,9

Smältpunkt: 2 620°C

Kokpunkt: 4 507°C

Dominerande form i vatten:  $\text{MoO}_4^{2-}$

### 1.2 Molybden i naturen

Molybden är ca 100 gånger sällsyntare i naturen än sitt ”syskonämne” krom. Medelhalten i jordskorpan är endast 1,2 mg/kg. Ämnet förekommer inte i gedigen form i naturen, utan endast i kemiska föreningar<sup>1</sup>. Den största anrikningen av molybden har man funnit i råolja och naturasfalt, där halten ligger i nivån 50–1 500 mg/kg, och i enstaka fall betydligt högre.

Koncentrationen molybden i havsvatten ligger i genomsnitt på 10–20 µg/L, där ämnet förekommer som molybdatjon,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . En vuxen människa innehåller ungefär 5 mg molybden. Hos levande organismer sker upptagning, intern transport och utsöndring av molybden i form av molybdatjoner.

---

<sup>a</sup> Uppgifter som redovisas om molybdens förekomst och miljöeffekter har, om inget annat anges, hämtats ur följande tre litteraturgenomgångar:

- Randahl, H. m fl (1997). Molybden, vanadin, vismut – Förekommande halter och effekter på miljö och hälsa. Naturvårdsverket rapport 4762.
- Walterson, E. (1999). Krom, nickel och molybden i samhälle och miljö – En faktaredovisning av flöden, mängder och effekter i Sverige. ISBN 91-630-7676-4.
- Wallén, J. (2006). Molybden – En sammanställning ur allmän teknisk synpunkt och ur miljösynpunkt. Jernkontoret Forskning, D814 (M10).

För fördjupad faktainformation samt upplysning om ursprungliga källreferenser hänvisas till dessa rapporter. I övrigt refereras med sifferhänvisning till källlitteratur längst bak i rapporten.

### 1.3 Molybden som legeringsämne

De viktigaste föreningarna vid framställning av molybden är molybdenoxid  $\text{MoO}_3$  och molybdensulfid  $\text{MoS}_2$ . Molybden används främst i stållegeringar<sup>b</sup> där den bl a höjer stålets styrka och värmetålighet samt förbättrar dess motstånd mot korrosion. Molybden förbättrar likaså hårdbarheten och ingår därför i många konstruktionsstål.

### 1.4 Begränsad möjlighet att rena lakväsikor och betsyror

Möjligheten att fälla molybden ur vattenlösningar är begränsad beroende på molybdenföreningarnas speciella egenskaper. Förutsättningarna för utfällning av molybden ur industriavlopp eller lakvatten verkar vara bäst med trevårt järn vid pH 4, alternativt med aluminiumlösning. Problemet är att pH-intervallet där utfällning kan ske är mycket snävt, samt att utgående process- och lakvatten mestadels istället håller ett högt pH genom närvaron av kalk (vilket bl a är gynnsamt för att fälla flertalet andra metaller). Konsekvensen är att utfällningsgraden av molybden från stålverk och deponier normalt är låg och molybdenhalterna i utgående vatten därmed förhållandevis hög.

### 1.5 Aktuell frågeställning – uppdraget

Genom de mätningar av molybden som påbörjades i Dalälven vid 2000-talets början<sup>c</sup> påvisades en påtaglig ökning av molybdenhalten i älvvattnet när det passerade de stålverk som ligger i anslutning till älven (se Figur 1, s 9). Haltökningen torde ha koppling till den ofullständiga molybdenreningen.

En frågeställning som i detta sammanhang växte fram inom stålbranschen var om detta molybdentillskott kunde ha någon relevans för de blomningar av sk blågrönalger<sup>d</sup> som tidvis inträffar i Östersjön. Anledningen till denna teoretiska koppling är att molybden ingår i det enzym som kvävefixerande växter ( däribland blågröna alger) använder för att ombilda luftens kvävgas till kväveformer som kan utnyttjas för växtens tillväxt och reproduktion.

För att få ökad kunskap och insikt om hur möjlig och rimlig en sådan koppling är, beslutade Jernkontoret att genomföra vissa fördjupade undersökningar och utredningar. Dessa har utgjorts av kompletterande mätningar av molybden i ett antal svenska älvmyningar och i havsområdet utanför Dalälvens mynning. Vidare har en utredning om det aktuella kunskapsläget kring frågan om kopplingen mellan molybden och blågröna alger genomförts (Bilaga 1, Karolina Bauer). Mätresultaten och utredningen redovisas i denna rapport tillsammans med viss ytterligare information som har relevans för frågeställningen.

---

<sup>b</sup> Med legering menas en metallförening som innehåller två eller flera element och i vilken alla faser har metalliska egenskaper.

<sup>c</sup> Mätningarna har genomförts i regi av Dalälvens Vattenvårdsförening, DVVF.

<sup>d</sup> En mer korrekt benämning är cyanobakterier.

## 2 Molybdens betydelse för växter och djur

Molybden utgör mikronäringsämne för bakterier, svampar och gröna växter. Det ingår i olika enzymer, bl a i nitrogenas, som katalyserar en del bakteriers bindning av luftkväve. Molybden är även komponent i bl a nitratreduktas, ett enzym som katalyserar reduktionen av nitrat till nitrit i växter och mikroorganismer. Nitrogenas och nitratreduktas är av utomordentlig betydelse i naturen, eftersom de utgör två av de viktigaste kanalerna för upptagning av kväve i det biogeokemiska kretsloppet (se även Bilaga 1).

Växters upptag av molybden från exempelvis mark beror bara till liten del av den totala molybdenförekomsten. Viktigare faktorer är humustillståndet och förekomsten av fria järnoxider, samt i synnerhet markens surhetsgrad. Försurningen av miljön anses minska molybdenets biologiska tillgänglighet, bl a genom att molybden i sur miljö bildar svårösliga aluminium- och järnmolybdat. I många av Skandinaviens naturligt sura och/eller antropogent försurade jordar är därför molybden närmast att betrakta som ett bristämne.

Kalkningen av sura jordar ökar biotillgängligheten hos molybden. Som ungefärligt riktmärke anges i jordbrukssammanhang, att molybdenhalten i gröda ökar 2–3 gånger om jorden kalkas från pH 5 till pH 6. Det är rimligt att anta att ungefär motsvarande förhållanden gäller för vattenmiljön.

Molybden är även ett essentiellt spårämne hos människa och djur. Det ingår exempelvis som sk kofaktor i vissa enzym (exempelvis sulfinoxidas), och behövs för den katalytiska funktionen hos enzymen xantinoxidas och aldehydoxidas. Molybdenbrist kan hos människan även leda till skador på centrala nervsystemet och sk dislokering av ögonlinsen.

Andra positiva effekter av molybden är att ämnet enligt vissa epidemiologiska studier tycks motverka uppkomsten av karies, troligtvis genom att upptaget av fluor underlättas i närvaro av molybden. Molybdenbehovet hos människa anges till 0,15–0,50 mg per dag för vuxna.

## 3 Möjliga effekter vid molybdenöverskott

Exponering för höga halter av molybden kan orsaka skada på såväl mikroorganismer som växter och djur.

Exempelvis finns indikationer på att molybden kan hämma fosfataktiviteten hos mikroorganismer, och därmed deras förmåga att leverera det för primärproduktionen så nödvändiga fosfatet ur organiskt bunden fosfor i förna<sup>e</sup> och humus. Växter är däremot ofta anmärkningsvärt toleranta mot höga koncentrationer av molybden, och kan därför i extrema situationer ackumulera molybden i koncentrationer som är giftiga för betande djur.

---

<sup>e</sup> Förna är ett samlingsbegrepp för dött organiskt material på och i marken, som ännu inte brutits ned till oigenkännlighet.

Mest uppmärksammat är risken för toxiska effekter av ett högt molybdenintag med födan hos betande husdjur, i första hand kor och får. Giftverkan beror främst på att molybden verkar antagonistiskt mot koppar. Molybden frigör koppar från dess bindningsställen i djurens vävnader, vilket riskerar att leda till kopparbrist. Av central betydelse är därmed kvoten mellan koppar och molybden i djurens föda (i realiteten viktigare än den absoluta koncentrationen av respektive ämne). I litteraturen finns exempel på konstaterade patologiska förändringar hos får, som betat på mark innehållande 2,5 gånger mer molybden än koppar.

Mycket pekar på att den ”sjukdom”, som under 1980-talet uppmärksammades hos älgar i framför allt Älvsborgs län, och som fick benämningen ”Älvsborgssjukan”, i själva verket var orsakat av molybden. Metallen hade genom kalkning frigjorts, ackumulerats i växter, och därefter lett till kopparbrist hos älgen.

Exempel finns även på antagonistisk interaktion i växter och djur mellan molybden och metallerna järn och krom, samt påverkan av molybden på olika organismers sulfatintag (sulfat och molybdat har likartad metabolism varför sulfat kan sänka molybdenets toxicitet).

Underlaget för bedömning av molybdens toxicitet mot vattenlevande organismer är förhållandevis bristfälligt. Av central betydelse i sammanhanget är vattnets pH, hårdhet, humushalt, näringsrikedom m.m. Generellt sett är risken för negativa effekter av metaller mindre i humus- och näringsrika vatten än i vatten med motsatt kvalitet. Beträffande pH gäller för molybden att större andel föreligger i löst, och därmed direkt biotillgänglig, form i alkaliska än i sura vatten.

Vid mitten av 1990-talet presenterade EU och OECD<sup>f</sup> exempel på akut toxicitet hos några testorganismer för ett antal molybdenföreningar (”Base set for the initial evaluation of new and existing chemicals”). Av Tabell 1 framgår att relativt höga koncentrationer tycks krävas för att dessa molybdenföreningar ska orsaka giftverkan under standardiserade förhållanden. Lägsta effektnivå (hämmad tillväxt) konstaterades för alger exponerade för 41 mg/L i form av ammoniummolybdat.

Även saltvattenlevande organismer är föga känsliga för molybden. Två typer av räkor, en fiskart och ostron exponerades för natriummolybdat, varvid det krävdes 500 mg/L för att minska skaltillväxten hos ostronen, respektive flera tusen mg/L för toxicitet mot räkor och fisk.

---

<sup>f</sup> Organisationen för ekonomiskt samarbete och utveckling

Tabell 1. Exempel på akut toxicitet av molybdenföreningar på några testorganismer (se texten).

Akut toxicitet enligt standardmetodik (mg/L)	Fisk LC <sub>50</sub> , 96 t	Kräftdjur EC <sub>50</sub> , 48 t	Algtillväxt IC <sub>50</sub> , 72 t
Molybdentrioxid	130	150	>100
Molybdentrioxid (rostat)	77	88	>100
Ammoniummolybdat	420	140	41
Natriummolybdat	7 600	330	100

Lägsta noterade värde för kronisk toxicitet<sup>g</sup> för molybden är 360 µg/L, som avser exponering i sötvatten av kräftdjuret *Daphnia*. Detta är ca 10 gånger högre än de molybdenhalter som idag förekommer i vissa svenska stålverksrecipienter (se kommande avsnitt).

Även under senare år (2006–2008) har toxicitetsstudier gjorts på olika slags sötvattenorganismer, bl a inom arbetet med att utveckla REACH<sup>h</sup>. Dessa studier har resulterat i EC<sub>10</sub>-värden<sup>i</sup> för molybden på mellan 40 och 240 mg/L för de mest känsliga organismerna<sup>2, 3, 4</sup>. Baserat på dessa och andra data har det sk PNEC<sup>j</sup>-värdet för molybden i sötvatten föreslagits ligga på 12,7 mg/L<sup>5</sup>.

## 4 Molybdenhalter i svenska ytvatten

Äldre uppgifter om molybdenhalter i svenska inlandsvatten finns från en undersökning 1995 av 240 slumpvis utvalda sjöar spridda över landet<sup>6</sup>. Som medianhalt<sup>k</sup> uppmättes 0,05 µg/L i dessa sjöar (10:e percentil: 0,01 µg/L, 90:e percentil: 0,26 µg/L).

Uppgifter om senare mätningar av molybden i svenska inlandsvatten finns framför allt från olika delar av Dalälvens avrinningsområde<sup>7</sup>. I övre delarna av älven ned till i höjd med Borlänge ligger molybdenhalten i vattnet normalt på bakgrunds nivå, 0,08 µg/L och därunder (Figur 1). I älvmyningen vid Älvkarleby har halten ökat ca 10 gånger (medelhalt 0,8 µg/L år 2000–2007).

I närområdet till svenska specialstålverk<sup>l</sup> finns exempel på betydligt högre halter av molybden i vattnet. I sjön Amungen, Hedemora, och i dess utlopp Långshytteån, där mätningar av molybden pågått sedan år 2000, ligger medelhalten på 40–60 µg/L respektive 35–40 µg/L<sup>8</sup>. I Storsjöns utlopp i

<sup>g</sup> Ej dödande giftverkan

<sup>h</sup> REACH står för Registration, Evaluation, Authorisation & Restriction of Chemicals och är en EU-gemensam kemikalielagstiftning som trädde i kraft den 1 juni 2007.

<sup>i</sup> Med EC<sub>10</sub> menas den koncentration av molybden då 10 % av försöksorganismerna uppvisar effekt.

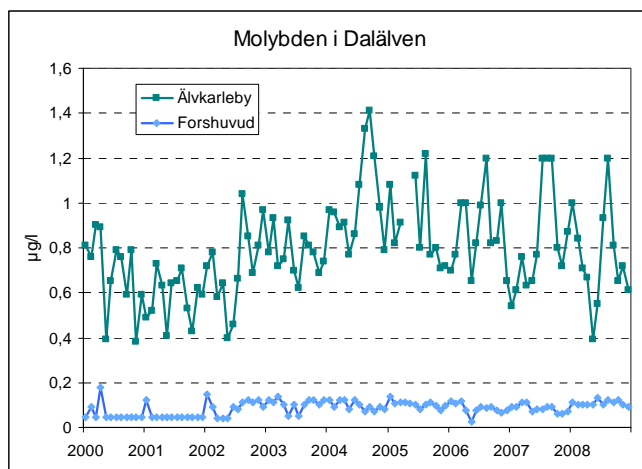
<sup>j</sup> PNEC = Predicted No Effect Concentration (baserat på kronisk toxicitet för akvatiska organismer).

<sup>k</sup> Medianhalt = mittvärde, dvs hälften av värdena är högre och hälften lägre än detta värde.

<sup>l</sup> Specialstål är en samlingsbenämning på legerat stål, särskilt höglegerat stål som innehåller mer än 5 % legeringsämnen.



Gavleån, där molybden mäts två gånger per år, har halter mellan 2 och 10 µg/L uppmätts<sup>9</sup>.

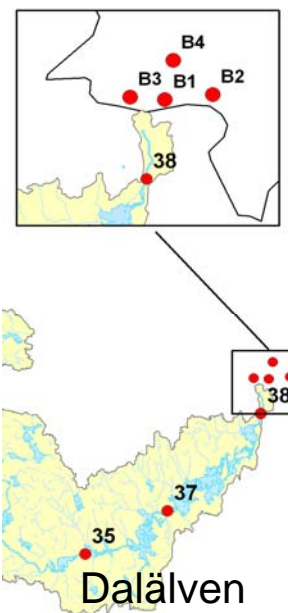


Figur 1. Molybdenhalter i Dalälvens vatten omedelbart nedströms Väster- och Österdalälvens sammanflöde vid Forshuvud respektive i älvmyningen vid Älvkarleby. Mätningar har utförts en gång per månad i regi av Dalälvens Vattenvårdsförening.

Inom ramen för detta uppdrag analyserades molybdenhalten i yt- och bottenvatten i havsområdet utanför Dalälvens mynning 2007. Analyserna gjordes på de vattenprover som fortlöpande uttas av Dalälvens Vattenvårdsförening sex gånger per år<sup>m</sup>. Mätningarna visade, dels att molybdenhalterna genomsnittligt sett var lägre i havsområdets utsötade ytvatten än i det saltare bottenvattnet, dels att halterna ökade med avståndet från Dalälvens mynning.

Tabell 2. Medelhalter för sammanlagt 6 mätningar av molybden under april-november 2007 i yt- och bottenvatten i havsområdet utanför Dalälvens mynning.

Medelhalt 2007 (µg/L)	B1 Billudden (mynningen)	B2 Långsandsöarna	B3 Skutskärsverken	B4 Eggegrund
Ytvatten	1,19	1,27	1,31	1,38
Bottenvatten	1,32	1,31	1,38	1,38



Tolkningen av resultaten är att havsvattnet håller en högre molybdenhalt än älvvattnet (jämför med Figur 1 och Tabell 2) och att Dalälven snarare späder ut havsvattnet än berikar det på molybden.

Halterna i Tabell 2 överensstämmer med mätningar 2006 i ”opåverkade” delar av Stockholms skärgård, Egentliga Östersjön och Bottenhavet. Här uppmättes detta år molybdenhalter mellan 1,4 och 1,8 µg/L (ofiltrerade prover), vilket betraktades som bakgrundshalt för de aktuella kust- och havsvattnen<sup>10</sup>.

<sup>m</sup> Molybdenanalyserna i mynningsområdet gjordes av MeAna-Konsults laboratorium i Uppsala.

Uppgifter finns även från mitten av 1990-talet avseende åtta lokaler från olika delar av Östersjön, där molybdenhalten på olika djup varierade mellan 0,8 µg/L och 7 µg/L (se referens i Bilaga 1, Prange & Kremling, 1985). Den helt dominerande källan för molybdenförekomsten i Östersjön torde vara inflödet av molybdenrikt havsvatten från Atlanten.

I detta uppdrag har även ingått att analysera molybdenhalten i ytterligare sex älvmynnningar, förutom Dalälven. Undersökningen har syftat till att få en uppfattning om skillnaden i molybdenhalt i älvar som har, eller inte har, stålverk lokaliserade inom sina respektive avrinningsområden<sup>n</sup>. Analyserna har pågått under två år på de vattenprover som analyseras på andra variabler inom ramen för nationella mätningar<sup>o</sup>.

Lägst halter har uppmätts i de av de aktuella vattendragen som veterligen inte mottar molybdenberikade avloppsvatten från stålverk, nämligen Ljusne Strömmar, Nyköpingsån, Motala Ström och Emån (Tabell 3). Här ligger molybdenhalten inom intervallet 0,1–0,5 µg/L. I mynningen till Mälaren (Stockholms Ström) och Dalälven ligger haltnivån något högre på 0,8–1,0 µg/L. Här finns flera stålverk lokaliserade som använder sig av molybden.

*Tabell 3. Medelhalter av molybden med 95 % konfidensintervall från månatliga mätningar i flodmynnningar under perioden juni 2007 till mars 2009. De fyra nedre vattendragen mottar veterligen inget molybdenberikat avloppsvatten från stålverk.*

	Medelhalt (µg/L)	95 % konf.intervall
Gavleån	4,43	0,87
Dalälven (strn 38 i Tabell 2)	0,81	0,10
Stockholms Ström	0,93	0,09
Ljusne Strömmar	0,13	0,01
Nyköpingsån	0,38	0,03
Motala Ström	0,45	0,04
Emån	0,23	0,05

Högst molybdenhalt har registrerats i Gavleåns mynning, knappt 4,5 µg/L i genomsnitt. Gavleån mottar knappast mer molybden än Dalälven och Mälaren, utan förklaringen till den högre haltnivån är snarare att ån är betydligt mindre och därmed har en lägre utspädningskapacitet.

## 5 Molybdens roll vid algblomningar

I enlighet med vad som beskrivs i avsnitt 2 spelar molybden en viktig roll i kvävecykeln, och därmed även för vissa arter av cyanobakterier, sk blågröna alger, som till skillnad från ”andra” alger<sup>p</sup> har kapacitet att tillgodogöra sitt kvävebehov genom fixering av atmosfärisk kvävgas. Eftersom blågröna

<sup>n</sup> Avser stålverk som utnyttjar molybden som legeringsämne.

<sup>o</sup> Molybdenanalyserna i flodvatten gjordes av laboratoriet vid Institutionen för Vatten och Miljö, SLU.

<sup>p</sup> Sk blågröna alger är inga alger utan istället bakterier, cyanobakterier.

alger regelbundet blommar i Östersjön under sommarhalvåret har Jernkontoret ställt sig frågan om molybden eventuellt kan ha en signifikant roll i dessa blomningar. Karolina Bauer vid Stockholms Universitet ombads därför att utreda denna frågeställning. Utredningen utgör Bilaga 1 till denna rapport.

I utredningen konstateras att det finns för få och motstridiga studier om hur molybden påverkar tillväxt och fysiologiska aktiviteter hos naturligt förekommande blågrönalger i Östersjön och svenska inlandsvatten för att några säkra och generella slutsatser ska kunna dras. Vidare fastslås att en rad omständigheter och faktorer, såsom artsammansättning, vattnets salt- och sulfathalt, alkalinitet mm påverkar tillväxten hos en viss art eller algpopulation i ett specifikt system.

Betydelsen av "begränsande faktorer" inom biologin betonas. Molybden är ett mikronäringsämne, vilket innebär att det är nödvändigt för levande organismer, men bara i mycket små mängder. Andra sk essentiella ämnen som kväve, syre, kol och väte är nödvändiga i mycket högre mängder. För varje atom molybden behöver en växt exempelvis ca 1 miljon kväveatomer för sin uppbyggnad. Detta innebär i grova drag att så länge tillgången på molybdenatomer är större än en miljontedel av tillgången på kväveatomer så finns molybden i överskott. Ytterligare tillskott av molybden påverkar inte produktionen eftersom växtens behov av molybden är uppfyllt. Molybden är under dessa förhållanden inte begränsande för den primära biologiska produktionen och påverkar därför inte denna.

De studier som finns att tillgå indikerar att molybden är tillväxtbegränsande för blågröna alger vid en haltnivå i vatten kring 0,02 µg/L. Enligt vad som redovisats ovan ligger molybdenhalten i de flesta svenska vatten på en högre nivå än detta. I synnerhet gäller det Östersjön där molybdenhalten mestadels överstiger 1 µg/L. Snarare verkar ämnen som fosfor och järn vara begränsande.

Blågröna alger verkar alltså kunna tillgodogöra sig molybden vid väldigt låga koncentrationer. Samtidigt finns uppgifter om att molybden kan vara begränsande för andra växtplankton vid betydligt högre koncentrationer eftersom dessa är mindre effektiva på att assimilera molybden<sup>9</sup>. Om dessa uppgifter är korrekta och allmängiltiga kan de leda till två konsekvenser. Dels skulle smärre haltökningar av molybden under vissa betingelser kunna stimulera tillväxten av andra växtplankton än blågröna alger. Dels skulle de blågröna algerna paradoxalt nog gynnas konkurrensmässigt i vatten med riktigt låga molybdenhalter eftersom de tycks ha ett effektivare upptag av molybden än övriga växtplankton.

De svenska forskarna Walve och Larsson<sup>11</sup> har på basis av sina studier i Östersjön kommit till slutsatsen att det är osannolikt att molybden begränsar förekomsten av blågröna alger i detta hav till följd av den naturligt höga

---

<sup>9</sup> Alla växtplankton behöver viss tillgång till molybden eftersom detta spårämne är en komponent i nitratreduktas, det enzym som katalyserar reduktionen av nitrat till nitrit.

molybdenhalten. De nya uppgifter som presenteras i denna rapport föranleder inte någon omvärdering av forskarnas bedömning.

## 6 Slutsats

Slutsatsen är att det bedöms som osannolikt att molybden begränsar förekomsten av blågröna alger i Östersjön, vilket överensstämmer med uppfattningen hos svenska forskare som studerat blågröna algers förekomst. Anledningen är den naturligt höga molybdenhalten i Östersjöns vatten, som i sin tur främst orsakas av inflödet av molybdenrikt havsvatten från Atlanten.

## 7 Referenser

- 
- <sup>1</sup> Faktauppgifter från Nationalencyklopedin, [http://www.ne.se/jsp/search/article.jsp?i\\_art\\_id=258098](http://www.ne.se/jsp/search/article.jsp?i_art_id=258098).
  - <sup>2</sup> Parametrix, 2007 & 2008. Early life stage toxicity of molybdenum to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) and Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) under flow-through conditions. Rapporter för The International Molybdenum Association (IMOIA).
  - <sup>3</sup> De Schampelaere KAC, Nguyen LTH, Janssen CR, 2008. Ecotoxicity of molybdate ion ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) to eight freshwater species. Rapport för The International Molybdenum Association (IMOIA).
  - <sup>4</sup> Canton SP, Wall LG, Chadwick JW, draft publication 2006. Acute and chronic molybdenum toxicity to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna*, *Chironomus tentans*, *Girardia dorocephala* and *Pimephales promelas*.
  - <sup>5</sup> Heijerick D, 2009. Freshwater effects assessment of molybdenum: data evaluation and PNEC-derivation. Rapport för The International Molybdenum Association (IMOIA).
  - <sup>6</sup> Alm, G. m.fl., 1999. Metaller. Avsnitt i Naturvårdsverkets bakgrundsrapport till Bedömningsgrunder för Miljö kvalitet, Sjöar och vattendrag, rapport 4920.
  - <sup>7</sup> Dalälvens Vattenvårdsförening, mätresultat redovisade i föreningens årsrapporter och på hemsidan, [www.dalalvensvdf.se](http://www.dalalvensvdf.se).
  - <sup>8</sup> Mätningar i regi av Dalälvens Vattenvårdsförening.
  - <sup>9</sup> Mätningar i regi av Gästriklands Vattenvårdsförening.
  - <sup>10</sup> Herbert, R, Björkvald, L, Wällstedt, T & Johansson, K, 2009. Bakgrundshalter av metaller i svenska inlands- och kustvatten. SLU, Inst. för Vatten & Miljö. Rapport 2009:12.
  - <sup>11</sup> Walve, J. & Larsson, U. (2007). Blooms of Baltic Sea *Aphanizomenon* sp. (Cyanobacteria) collapse after internal phosphorus depletion. *Aquat. Microb. Ecol.*, v 49: 57-69.

Bilaga 1

# **Molybdens roll i cyanobakterie (blågrön alg)- blomningar**

utredning beställd av Jernkontoret

**Karolina Bauer**  
**Oktober, 2007**



## Sammanfattning

Molybden är ett essentiellt mikronäringsämne som förekommer i små mängder i djur, växter och bakterier. Molybden spelar en viktig roll i kvävecykeln och särskilt vid fixering av atmosfäriskt kväve ( $N_2$ ), en process som utförs av vissa arter av cyanobakterier (sk blågröna alger), samt vid nitratreduktion (den process när nitrat reduceras till nitrit). I naturliga vatten förekommer molybden vanligen löst i jonform som molybdat,  $MoO_4^{2-}$ .

Blomningar av toxinbildande cyanobakterier är ett ökande miljöproblem, framförallt i Östersjön, men även i vissa insjöar. Vissa av dessa toxinbildande arter kan fixera kväve med hjälp av enzymet nitrogenas, som innehåller bl a järn och molybden. Studier har visat att tillsats av molybden kan stimulera fotosyntes, kvävefixering och/eller tillväxt i vissa cyanobakterier, men resultaten är inte entydiga. I vissa försök har tillsatser av andra näringsämnen, så som järn och fosfor, haft större effekt. Troligen är upptag och behov av molybden inte lika för alla cyanobakterier.

Det är stora skillnader mellan den Mo-koncentration som rapporterats som begränsande för cyanobakterien *Anabaena oscillarioides*, 0.02  $\mu\text{g/L}$ , och de koncentrationer som gav optimal primär produktion hos fytoplankton i en sjö i Kalifornien, 5–25  $\mu\text{g/L}$ . Detta exempel antyder att cyanobakterier, i detta fall *Anabaena*, har effektivare upptagning av molybden än vad övriga fytoplankton har.

Koncentrationen av molybden i sjöar och hav understiger sällan 0.05  $\mu\text{g/L}$  och borde därför inte vara begränsande för tillväxt av cyanobakterier om koncentrationer av molybden som är begränsande ligger kring 0.02  $\mu\text{g/L}$ . Värden som uppmätts i t ex Dalälven och närliggande områden i Östersjön (ca 0.4–1.2  $\mu\text{g/L}$ ) är markant högre. Så länge koncentrationen i naturen är högre än de värden som anses som begränsande för tillväxt betyder det att organismens behov av ämnet är uppfyllda och det är andra faktorer som begränsar tillväxt. Om molybden är begränsande för tillväxt för en viss art eller population i ett specifikt system kan variera beroende på en rad abiotiska och biotiska faktorer, så som artsammansättning, salthalt, alkalinitet och sulfatkoncentrationer.

## Förkortningar

µg	Mikrogram ( $10^{-6}$ gram)
µM	Mikromolar ( $10^{-6}$ molar)
Fe	Järn
M	Molar ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )
Mo	Molybden
N	kväve
P	Fosfor
Psu	Practical salinity units

## Innehållsförteckning

1. MOLYBDEN OCH DESS BIOLOGISKA FUNKTIONER.....	5
2. CYANOBAKTERIER.....	5
3. KVÄVEFIXERING.....	7
4. UPPKOMST AV ALGBLOMNINGAR.....	9
5. KAN MOLYBDEN BEGRÄNSA TILLVÄXT?.....	9
6. MOLYBDEN OCH CYANOBAKTERIER.....	10
7. ALGBLOMNINGAR OCH MOLYBDEN.....	11
8. DISKUSSION.....	13
9. SLUTSATSER.....	15
10. REFERENSER.....	16



# 1. Molybden och dess biologiska funktioner

Det metalliska grundämnet molybden är ett essentiellt mikronäringsämne som förekommer i små mängder i djur, växter och bakterier. Molybden spelar en viktig roll i kvävecykeln och särskilt vid fixering av atmosfäriskt kväve ( $N_2$ ), en process som utförs av vissa arter av cyanobakterier (sk blågröna alger), samt vid nitratreduktion (den process när nitrat reduceras till nitrit).

Kväve är ofta ett begränsande näringsämne för tillväxt i marina miljöer och kvävefixerande cyanobakterier blommar regelbundet i Östersjön under sommarhalvåret. Frågan har därför framkommit huruvida tillgång på molybden i vattenmassan påverkar tillväxten av dessa, i vissa fall toxinbildande växtplankton (mikroskopiska alger eller cyanobakterier frilevande i vatten).

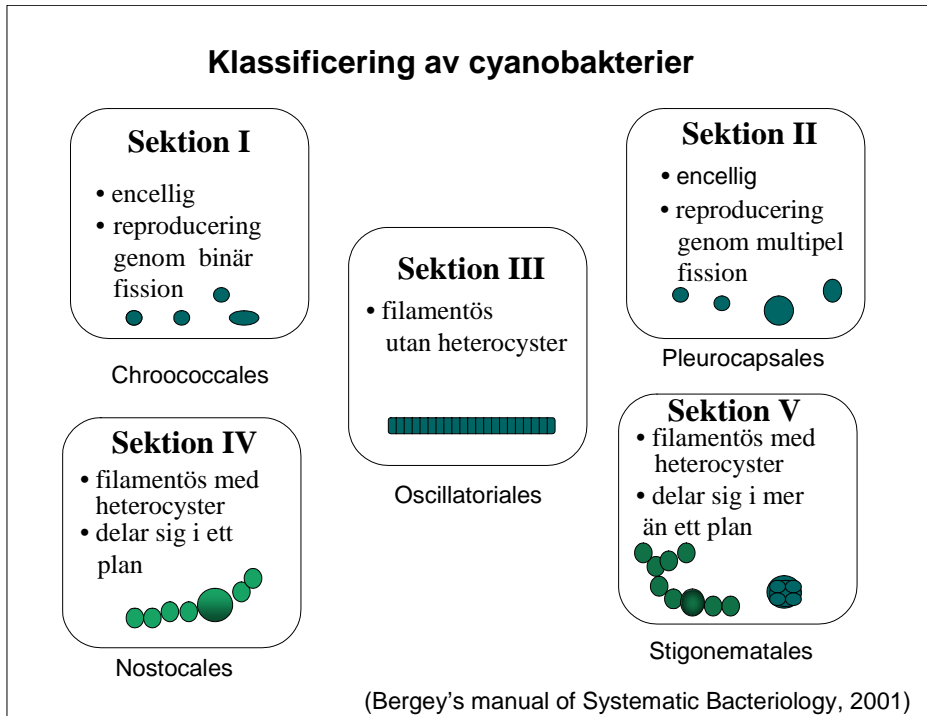
Inom biologin talar man om ”begränsande faktorer” som kontrollerar en viss biologisk process, t ex tillväxt av en organism eller utbredning av en art. Begränsande faktorer kan t ex utgöras av tillgång på näringsämnen, predation eller, när det gäller växter, tillgång på ljus. Om ett näringsämne är begränsande innebär det att tillgången på näringsämnet i fråga kontrollerar processen som diskuteras, i detta fall tillväxt av cyanobakterier. Frågan här gäller om molybden kan vara det begränsande näringsämnet för tillväxt av cyanobakterier.

I naturen återfinns man molybden i fast form i vissa mineraler (såsom  $PbMoO_4$  och  $CaMoO_4$ ) men det är framförallt molybden disulfid ( $MoS_2$ ) som används för kommersiell utvinning av molybden.

I naturliga vatten förekommer molybden vanligen löst i jonform som molybdat,  $MoO_4^{2-}$ . Det är även i denna form som molybden tas upp och transporteras i växter, djur och bakterier. På grund av det något alkaliska pH (8.3) och den höga syrehalten förekommer molybden nästan uteslutande som molybdat i havsvatten och i andra vatten med liknande egenskaper (Sigel and Sigel, 2002). I syrefria miljöer eller vid lågt pH förekommer andra, mindre vanliga, jonformer av molybden. Små mängder molybden kan även förekomma i fast form som en del av lösta partiklar eller bundet i sulfidrika sediment. I syrefria vatten bildas thiomolybdat (molybden-svavel joner).

## 2. Cyanobakterier

Cyanobakterier är vanligt förekommande en- eller flercelliga prokaryota (utan cellkärna) organismer (Figur 1). Det finns omkring 2000 olika arter av cyanobakterier beskrivna i litteraturen och i Sverige finns 559 arter rapporterade (Willén, 2001). Anledningen till att cyanobakterier först klassificerades som alger beror på deras pigmentering och förmåga att omvandla solenergi till kemisk energi genom fotosyntes, en process som vanligtvis associeras till högre växter och alger. Det som karakteriserar cyanobakterier, förutom



**Figur 1.** Klassificering av cyanobakterier enligt Bergey's Manual of Systematic Bacteriology (Castenholz, 2001).

deras prokaryota natur och kapacitet att fotosyntetisera, är förekomsten av specifika pigment (phycoerythrin och phycocyanin).

Cyanobakterier är nyckelaktörer i globala näringscykler och uppskattas att bidra med upp till ca 50% av all marin primärproduktion (produktion av ny biomassa genom fotosyntes) (Paerl, 2000). Även ur ett evolutionärt perspektiv är cyanobakterier en mycket viktig organismgrupp då man anser att de genom fotosyntes gav upphov till den syrerika atmosfär som var en förutsättning för uppkomsten av aeroba livsformer. Cyanobakterier anses även vara föregångare till kloroplaster i växter. Tabell 1 innehåller några av de vanligast förekommande cyanobakterierna i svenska vatten.

Tabell 1. Några vanligen förekommande cyanobakterier i Sverige. Första delen av namnet är genus namnet, t.ex. *Nodularia* och andra delen är artnamnet, *spumigena*. Sp. används om arten är okänd och spp. används som ett samlingsbegrepp för flera arter av samma genus. Ofta kan olika arter av samma genus ha helt olika egenskaper och habitat, vissa arter är t ex toxinbildande och andra inte.

Art	Habitat	Kvävefixerare	Toxinproducerande
<i>Nodularia spumigena</i> (b)	Östersjön	Ja (med heterosyster)	Ja
<i>Aphanizomenon</i> spp. (b)	Östersjön/ Sötvatten	Ja (med heterocyster)	Nej/Ja**
<i>Anabaena</i> spp. (b)	Östersjön/ Sötvatten	Ja (med heterocyster)	Nej/Ja**
<i>Synechococcus</i> sp. *	Östersjön	Nej	Nej
<i>Pseudanabaena</i> sp.	Östersjön	?	Nej
<i>Microcystis</i> spp. * (b)	Sötvatten (Östersjön)	Nej	Ja/Nej**
<i>Oscillatoria</i> spp. (b)	Sötvatten/Marin	?	Nej
<i>Planktothrix</i> spp. (b)	Sötvatten (Östersjön)	Nej	Ja/Nej**
<i>Nostoc</i> spp.	Sötvatten/Land	Ja (med heterocyster)	Nej

\* encelliga arter

\*\* varierar beroende på art

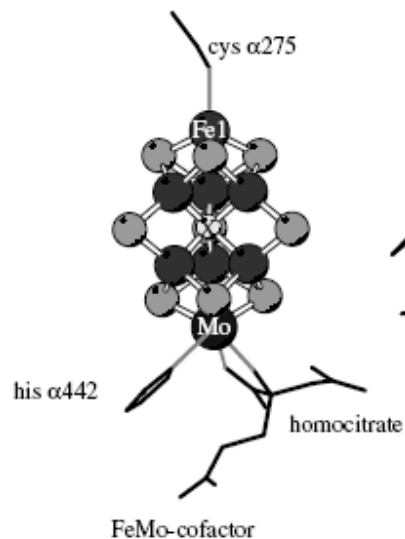
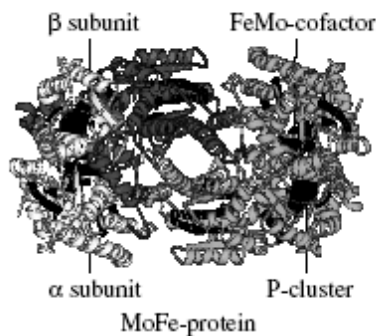
(b) – vanliga arter i algblomningar

I Östersjön uppkommer under sommarhalvåret cyanobakterieblomningar (även kallade algblomningar), som ofta utgörs av de vanligt förekommande arterna *Nodularia spumigena* och *Aphanizomenon* sp., båda kvävefixerare. *Nodularia spumigena* producerar även ett toxin, levergiftet Nodularin, som är farligt för djur och i viss utsträckning även för människor.

### 3. Kvävefixering

Största delen av vår atmosfär (78%) består av kvävgas (N<sub>2</sub>). Kväve är efter kol, syre och väte det allra viktigaste näringsämnet i alla levande organismer. Växter och djur kan endast tillgodogöra sig kväve i form av nitrat-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrit- (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) eller ammoniumjoner (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) medan vissa grupper av bakterier, t ex vissa arter av cyanobakterier, kan omvandla luftens kväve till ammonium genom s.k. kvävefixering.

Denna process katalyseras av enzymkomplexet nitrogenas. Molybden ingår som en viktig komponent i en av delarna i detta komplex (Figur 2.). Ett problem med kvävefixering i cyanobakterier utgörs av det faktum att nitrogenas är mycket känsligt för syre. Eftersom de flesta cyanobakterier lever aerobt (med tillgång till syre) och dessutom internt



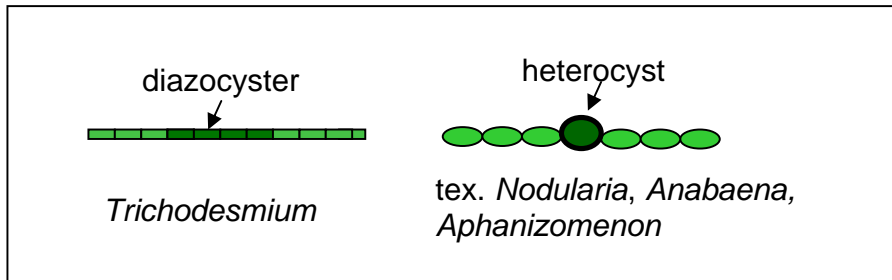
**A**

**B**

**Figur 2.** A) Schematisk bild av MoFe-proteinet i nitrogenas. B) Struktur av MoFe-cofaktorn, Mo utmärker molybden molekylen (Rees et al., 2005).

producerar syrgas genom fotosyntes måste kvävefixeringsprocessen separeras från fotosyntes.

Olika arter löser detta dilemma på olika sätt, antingen genom att separera kvävefixering i specialiserade celler, heterocyster eller diazocyster (Figur 3.), som inte utför fotosyntes, eller genom att separera processerna i tid, dvs. fotosyntes i ljus under dagen och kvävefixering i mörker på natten (Bergman et al., 1997). Kvävefixering är en kostsam process för cyanobakterier och finns det tillräcklig tillgång till oorganiskt kväve ( $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{NH}_4^+$ ) så sker upptag av dessa kvävearter framför kvävefixering, även i heterocystförsedda arter. Generellt sett tar cyanobakterier i första hand upp ammonium, i andra hand nitrat och i sista hand, om de är kapabla till kvävefixering, atmosfäriskt kväve. Om kvävekällan utgörs av atmosfäriskt kväve eller nitrat är tillgång till molybden mycket viktig för att nitrogenas och enzymet nitratreduktas ska kunna syntetiseras, men om ammonium finns tillgängligt påverkar inte molybden i lika stor utsträckning då dess upptag och assimilering är oberoende av Mo (Attridge and Rowell, 1997; Cole et al., 1986; Howarth and Cole, 1985). Nitrat är den kväveform som är mest löslig i vatten. Trots detta är det mellan 25 och 100 gånger mer  $\text{N}_2$  än nitrat i havsvatten. Denna kemiska obalans beror dels på de starka bindingarna mellan kväveatomerna i  $\text{N}_2$  molekylerna och dels på denitrifiering (omvandling av nitrat, via nitrit, till  $\text{N}_2$ ) som utförs av vissa bakterier.



**Figur 3.** Celler specialiserade för kvävefixering, diazocyter respektive heterocyster i olika typer av cyanobakterier.

## 4. Uppkomst av algblomningar

Algblomningar kännetecknas av kraftig tillväxt och ansamling vid ytan av en eller flera arter av alger eller cyanobakterier. De viktigaste faktorerna som reglerar uppkomst av algblomningar är starkt ljus, hög temperatur och liten turbulens, dvs de förhållanden som råder under vackra sommardagar i Sveriges sjöar och i Östersjön, samt tillgång på makronäringsämnen (N och P) och betning (när andra organismer, t ex zooplankton eller fisk konsumerar cyanobakterier eller andra fytoplankton). Mikronäringsämnen som järn (Fe) och molybden (Mo) har även diskuterats som viktiga faktorer. Fosfor (P) anses dock vara det näringsämne som huvudsakligen begränsar algblomningar i Östersjön (Walve and Larsson, 2007).

Blomningar med cyanobakterier som har heterocyster förekommer framför allt i sjöar och är mycket ovanliga i estuarier (ett vattenområde där söt- och saltvatten blandas och en saltgradient uppstår, t ex så som i Östersjön) och öppna oceaner, med få undantag. Östersjön utgör ett av de undantagen och rikliga blomningar av cyanoakterier med heterocyster återkommer där årligen. Frånvaron av blomningar i de flesta estuarier har föreslagits bero på en rad faktorer, bland annat tillgång på Fe och Mo men även betning av zooplankton (mikroskopiska djurarter) har diskuterats vara en kontrollerande faktor (Howarth et al., 1999).

Även icke kvävefixerande arter, så som *Microcystis* spp. och *Planktothrix agardhii*, blommar ofta i sötvattensjöar (och även i lokala delar av Östersjön där salthalten är som lägst) och orsakar ofta problem i form av toxinbildning

## 5. Kan molybden begränsa tillväxt?

Molybden har visats ha en essentiell roll både hos växter (Arnon and Stout, 1939) och alger (Arnon et al., 1955). I naturliga vatten förekommer molybden i halter mellan 1 nM och ca 100 nM (ca 0.01–10 µg/L). Generellt är koncentrationen av molybden låg i sjöar och de allra högsta värdena är uppmätta i havsvatten. Molybden är ett mikronäringsämne. Det betyder att det är nödvändigt, men bara i mycket små mängder, för levande

organismer. Makronäringsämnen, t ex kväve, syre, kol och väte, är nödvändiga i mycket högre mängder. Växter innehåller för varje atom molybden 1 000 000 atomer kväve och 60 000 000 atomer väte.

I litteraturen är information angående molybden som begränsande näringsämne för tillväxt i samband med algbloomingar dock knapphändig. Vad som däremot är känt är att tillgång på molybden skiljer sig mellan limnisk (sötvatten) och marin miljö.

Anledningen att tillgången varierar tros bero på att sulfat, som är strukturellt mycket lik molybdatjonen ( $\text{MoO}_4^{2-}$ , den vanligaste formen av molybden i vatten), förekommer i höga halter i marin miljö och inhiberar upptaget av molybdat hos cyanobakterier (Cole et al., 1986; Cole et al., 1993; Howarth and Cole, 1985; Marino et al., 2003; Marino et al., 1990). Trots att molybdenkoncentrationen alltså generellt sett är högre i marina system kan tillgången för levande organismer vara begränsad på grund av att upptaget inhiberas av sulfat. Frågan om tillgång av molybden kan begränsa tillväxt av cyanobakterier är alltså starkt beroende av vilken typ av akvatiskt system som avses och möjligheten att ta upp molybden är inte enbart beroende av molybdenkoncentrationen i vattnet utan även av koncentrationen av sulfat.

Det finns dock en studie av mikrobiella mattor och sjögräsängar med cyanobakterier i kustzonen kring North Carolina som visade att varken molybden- eller järntillsatser stimulerade kvävefixering. Inga negativa effekter uppmättes heller vid förhöjda sulfatnivåer, däremot stimulerades kvävefixering vid tillsats av organiskt material, mannitol och maltose (Paerl et al., 1987). Detta tyder på att sulfatinhibering spelar en mindre roll i bentiska (bottenlevande) system än planktoniska. Liknande resultat framkom i en senare studie i samma område och visade tydligare att molybden inte är begränsande för kvävefixering i dessa bentiska system utan att brist på organiskt material och inhibering av syre begränsar kvävefixering (Paulsen et al., 1991).

En av de få studier som undersöker molybden som begränsande näringsämne generellt för fytoplankton (mikroskopiska alger och cyanobakterier) gjordes i en sjö i Kalifornien och visade att tillsats av molybden stimulerade tillväxt av fytoplankton (Goldman, 1960). Vilken koncentration av molybden som ökade tillväxten varierade beroende på årstid. Tillsats av 0.100 ppm (mg/L) stimulerade fotosyntes under juni månad och i oktober hade 0.050 ppm större effekt än högre koncentrationer. Under vintern inkuberades kulturer (odlingar) under en meter is och då var den optimala koncentrationen 0.025 ppm (25  $\mu\text{g/L}$ ) och under tidig sommar var 0.005 ppm (5  $\mu\text{g/L}$ ) den optimala koncentrationen för att stimulera fotosyntes.

## 6. Molybden och cyanobakterier

Molybden är en viktig komponent i nitrogenas, det enzymkomplex som katalyserar kvävefixering. Vidare är molybden även inblandat i nitratreduktion, den process som omvandlar det nitrat som tas upp av t.ex. cyanobakterier till ammonium i slutändan.

På grund av den inhiberande effekt som sulfat tros ha på molybdenupptag och därmed också på kvävefixering studerades förekomst av kvävefixerande cyanobakterier i 13 salina sjöar i Alberta i förhållande till sulfat:molybden kvot. Denna kvot visade sig vara en stark indikator på abundans av kvävefixerande, planktoniska cyanobakterier och att tillgång på molybden är en avgörande faktor för reglering av kvävefixerare i dessa sjöar (Marino et al., 1990). En ytterligare studie i åtta av de tidigare undersökta saltsjöarna visade att fytoplankton biomassa begränsades av tillgång på järn eller fosfor snarare än molybden. Tillsats av järn och molybden hade samma effekt som tillsats av endast järn. Tillsats av kväve och molybden hade ingen effekt alls (Evans and Prepas, 1997). Kvävefixerande cyanobakterier förekom nu inte i någon större utsträckning i någon, med undantag av en, av sjöarna och detta föreslås bero på ökad alkalinitet (pH) som i sin tur kan orsaka järnbrist.

Det finns även en rad studier av specifika arter av cyanobakterier och hur de påverkas av olika koncentrationer av molybden. En av de första studierna gjordes av Wolfe som visade att tillväxten av *Anabaena cylindrica* i kultur inte påverkas av molybden om dess kvävekälla är ammonium. Finns kväve att tillgå endast i form av nitrat eller genom kvävefixering ökade tillväxten med 150% respektive 200% vid tillsats av molybden (Wolfe, 1954).

I studier av *Anabaena oscillarioides* har det framkommit att nitrogenaseaktivitet stimuleras vid molybdenkoncentrationer mellan 0.005 och 0.04 µg/L. Halter på 0–0.02 µg/L anses som begränsande för *A. oscillarioides* och mättnad sker vid koncentrationer mellan 0.04–25 µg/L (Ter Steeg et al., 1986). I sötvatten är koncentrationen av molybden sällan lägre än 0.05 µg/L (Bachmann and Goldman, 1964) och bör därför inte vara begränsande för cyanobakterier (Ter Steeg et al., 1986).

*Lyngbya majuscula* är en kvävefixerande marin cyanobakterie, vanligen förekommande i tropiska vatten. En studie visade att tillsats av molybden (0.1 µM (= 10 µg/L)) stimulerade filamentlängd och produktivitet i *L. majuscula*. Störst effekt på tillväxt och fotosyntes (4.5 gånger kontrollen) gav en kombination av tillsatt järn, fosfor och molybden (Ahern et al., 2006).

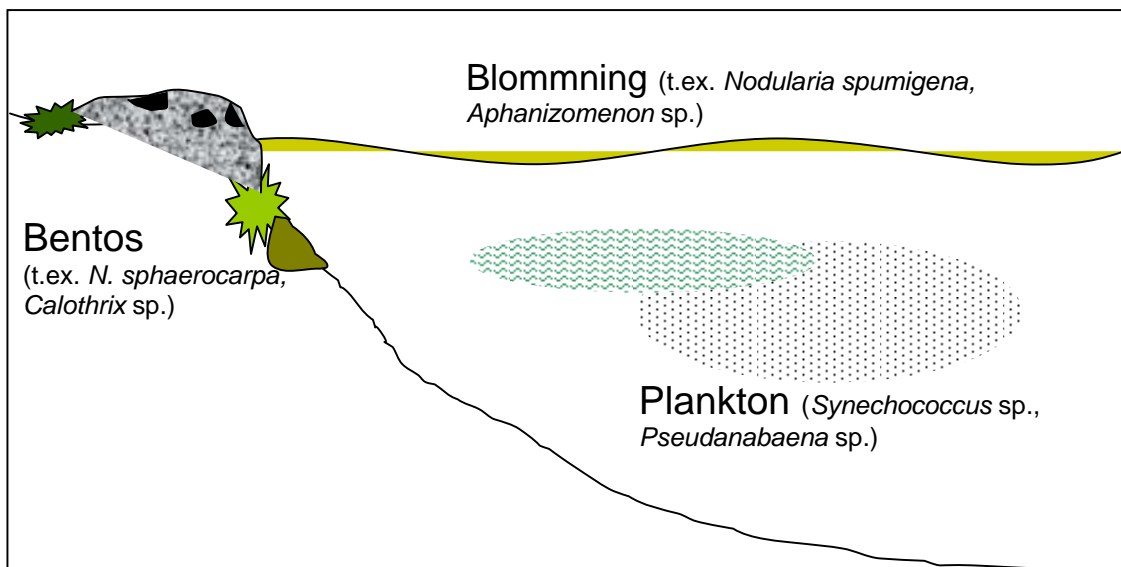
I en studie av en annan, globalt sett mycket viktig, marin kvävefixerare *Trichodesmium* spp. sågs ingen effekt på kvävefixering och tillväxt vid tillsats av molybden (0.5 och 1 µM (= 50 och 100 µg/L)). Tillsats av järn hade dock positiv effekt på kvävefixering, fotosyntes samt tillväxt (Paerl et al., 1994).

## 7. Algblomningar och molybden

Cyanobakterieblomningar, även kallade blågrönalgbloomningar, är vanligt förekommande i Östersjön och i många av våra insjöar under sommarhalvåret (Stal et al., 2003). Många olika hypoteser förekommer angående vilket eller vilka näringsämnen som kan vara

begränsande för dessa blomningar och särskilt fosfor från organiskt material och som frigörs från botten anses spela en viktig roll (Jonasson, 2006).

I Östersjön följer vanligen cyanobloomningarna på de stora vårbloomningarna av andra växtplankton (kiselalger och dinoflagellater). Efter vårbloomningarna är tillgången på kväve i vattnet låg i förhållande till fosfor (låg N:P kvot) och kvävefixerande cyanobakterier har därmed en konkurrensfördel gentemot andra alger. Det har föreslagits att dessa cyanobakterier begränsas av tillgång på fosfor. Det finns dock även en stor population encelliga picocyanobakterier (mindre är 2-3  $\mu\text{m}$ ), *Synechococcus* sp., i Östersjön under sommaren och dessa har hittills inte visats vara kvävefixerande. Det är därför en möjlighet att olika faktorer begränsar kvävefixerande cyanobakterier och alla cyanobakterier i Östersjön som helhet (Stal et al., 1999). Utöver planktoniska cyanobakterier förekommer även vissa bentiska (bottenlevande) arter på klippor och i vattenbryn (Figur 4.).



**Figur 4.** Olika förekomst av cyanobakterier i Östersjön.

Salthalten i Östersjön sträcker sig från 1–2 psu i Bottenviken i norr till 9 psu i Egentliga Östersjön i söder. Salthalten i djupare vatten uppgår till 10–13 psu i Egentliga Östersjön. Enligt mätningar från mitten på 90-talet vid åtta olika stationer och olika djup i Östersjön varierar molybdenhalten mellan 8.9 och 66.7 nmol/Kg (0.8–7  $\mu\text{g/L}$ ). En god korrelation uppvisades mellan salthalt och molybdenkoncentration (Prange and Kremling, 1985).

Uppmätta Mo-halter i floder och vattendrag befanns vara betydligt lägre än halter uppmätta i öppna vatten i Östersjön. Detta tyder på att tillförsel av molybden i Östersjön främst kommer från inflöde av molybdenrikt havsvatten från Atlanten.

Med undantag av en nyligen publicerad studie (Walve and Larsson, 2007), finns det få och inaktuella studier i Östersjön och svenska sjöar av cyanobakterier och hur de påverkas av molybden.



Howarth och Cole (1985) rapporterade fältförsök som utfördes i Östersjön 1983 med avseende på kvävefixering efter tillsats av molybden och sulfat. Enligt deras mätningar innehöll ytvattnet vid provtagningarna 0.02  $\mu\text{M}$  molybdat (3.2  $\mu\text{g/L}$ , 1.92  $\mu\text{g/L}$  molybden) och 4.8 mM sulfat. Vid tillsats av 0.1  $\mu\text{M}$  molybdat (fyra dagar) var kvävefixering ca 50 %. Sulfat:molybdat kvoten i dessa försök var ca 6 gånger lägre än kontrollen med en salthalt på 6 psu. Vid en sulfat:molybdat kvot ca dubbelt så hög som under naturliga förhållanden i Östersjön, minskade kvävefixeringen med ca 25%. Det framgår dock inte i studien vilka arter som undersöktes.

I ett annat försök med populationer från Östersjön inkuberades *Nodularia spumigena* under 48 timmar med 1.7  $\mu\text{M}$  molybdat i sjövattnet och i artificiellt medium med eller utan sulfat (7 psu salthalt) (Stal et al., 1999). Resultaten visade att kvävefixering inte stimulerades vid tillsats av molybdat, däremot skedde en markant stimulering av kvävefixering när sulfathalten minskades. Vidare utfördes försök med olika salthalt och sulfatkoncentrationer (7 eller 28 psu och 7 eller 28 mM sulfat). Molybdenkoncentrationen dubblades (3.4  $\mu\text{M}$ ) och effekten av sulfat på kvävefixering undersöktes genom att sänka koncentrationen till 1 mM eller höja till 28 mM. Dessa försök visade att kvävefixeringen minskade med 50% när salthalten ökades till 28 psu. I försök med 7 psu salthalt och ökad koncentration sulfat skedde varken stimulering eller inhibering av kvävefixering. När sulfathalten minskades till 1 mM skedde stimulering i både 7 och 28 psu. I 28 psu och med dubbel molybdatkoncentration stimulerades kvävefixering på ett liknande sätt som vid minskning av sulfat. Eftersom minskning av sulfatkoncentration men inte ökning av molybdat stimulerar kvävefixering är det uppenbarligen mer än kvoten mellan dessa två ämnen som styr upptaget. I samma studie undersöks också tillgång på järn och författarna hypotiserar att det snarare är järn som begränsar tillväxt och kvävefixering.

Enligt en aktuell rapport (Lindeström, 2007) varierade molybdenhalterna i Dalälven under 2006 mellan 0.4 och 0.6  $\mu\text{g/L}$ . I de närliggande områdena i Östersjön varierade uppmätta Mo-värden under 2007 mellan 0.87 och 1.26  $\mu\text{g/L}$ . Vidare har det påvisats att frekvensen av heterocyster (kvävefixerande celler) minskar parallellt med minskning av molybdenhalt i *Aphanizomenon* sp. i Östersjön (Walve and Larsson, 2007). Andra studier har dock visat att heterocystfrekvensen ökar som ett svar på molybdensvält (Fay and Vasconce.Ld, 1974; Ter Steeg et al., 1986). Dock ökar inte kvävefixering eftersom molybden behövs för att syntetisera det kvävefixerande enzymet nitrogenas. Walve och Larsson drar dock slutsatsen att molybdenbegränsning hos cyanobakterier i Östersjön är osannolik pga de höga halter som naturligt förekommer.

## 8. Diskussion

Informationen om i vad mån molybden begränsar tillväxten av cyanobakterier är inte entydig. Att kvävefixering stimuleras vid tillsats av molybden i vissa arter innebär inte med nödvändighet att tillväxten ökar. För att dra en sådan slutsats krävs faktiska mätningar vilka saknas. I de fall där molybden stimulerar kvävefixering och brist på organiskt kol har sagts begränsa fixering kan man misstänka att de kvävefixerande

organismerna utgörs av heterotrofa bakterier snarare än cyanobakterier. Cyanobakterier kan fotosyntetisera och är därför självförsörjande med avseende på organiskt kol. När man gör försök i naturliga system är det därför ofta avgörande att veta vilka organismer som finns där och vilka som kan vara potentiella kvävefixerare. Detta uppnås enklast med hjälp av molekylära metoder med vilka man kan identifiera gener som är inblandade i kvävefixeringsprocessen.

I vissa fall har det visats att tillsats av molybden stimulerar produktivitet i cyanobakterier och/eller fytoplankton generellt. I andra studier har tillsatser av järn, fosfor eller en kombination av flera olika näringsämnen varit mer effektiva för att öka tillväxt eller stimulera kvävefixering. Det är även stora skillnader mellan den molybdenkoncentration som rapporterats som begränsande för *Anabaena oscillarioides*, 0.02 µg/L, och de koncentrationer som gav optimal primärproduktion hos fytoplankton i en sjö (i Kalifornien), 5–25 µg/L. Detta antyder att cyanobakterier, i detta fall *Anabaena*, har effektivare upptag av molybden än övriga fytoplankton.

Den låga salthalten, 6–8 psu som råder i Egentliga Östersjön, gör att sulfathalten är låg i Östersjön i förhållande till i marin miljö, c:a 6 gånger lägre. Den borde således inte begränsa upptag av molybden i någon större utsträckning. Studier har dock visat att kvävefixering i Östersjön påverkas positivt vid tillsats av molybdat, dvs när kvoten sulfat:molybdat minskar (Howarth and Cole, 1985). I motsats till detta har det påvisats att kvävefixering i *Nodularia spumigena* i Östersjön inte ökar vid tillsats av molybden (Stal et al., 1999). Återigen kan det röra sig om skillnader mellan olika arter av kvävefixerare, även när det rör sig om cyanobakterier.

I sötvattensjöar där sulfathalten är låg borde inte molybdenupptag inhiberas. Trots att koncentrationerna av molybden är lägre än i saltvatten är det inte troligt att molybden är det begränsande näringsämnet. Vissa cyanobakterier har troligen mer effektiv upptagsförmåga av molybden, och endast mycket låga halter (0–0.02 µg/L för t ex *Anabaena*) av molybden rapporteras som begränsande. Så länge koncentrationen i naturen är högre än de nivåer som anses vara begränsande för tillväxt betyder det att organismens behov av ämnet är uppfyllt och det är andra faktorer som begränsar tillväxt. De molybdenvärden som uppmätts i t ex Dalälven och närliggande områden i Östersjön (ca 0.4–1.2 µg/L) är markant högre än det värde som rapporterats som begränsande för cyanobakterier men lägre än de värden som rapporterats som begränsande för fytoplankton i en specifik sjö (5–25 µg/L i Castle Lake, Kalifornien). Om dessa värden är riktiga skulle det rent hypotetiskt kunna antyda att låga halter av molybden gynnar cyanobakterier därför att deras upptag är mer effektivt vid låga koncentrationer än upptaget i andra alger. De senare är även de beroende av molybden för att kunna tillgodogöra sig kväve i form av nitrat.

I de flesta studier där specifika cyanobakterier har undersökts har fokus legat på kvävefixerande cyanobakterier, med eller utan heterocyster. Information om hur molybden påverkar andra toxinbildande cyanobakterier som vanligen blommar i insjöar, så som *Microcystis* och *Planktoniella*, är obefintlig. I många studier används

modellorganismer, så som *Anabaena*, eller görs försök med naturliga populationer utan att identifiera och kvantifiera olika arter.

Vid tillsats av Mo uppvisar vissa arter stimulerad fotosyntes, kvävefixering och/eller tillväxt, men i vissa fall verkar tillsatser av Mo inte ha någon effekt. Troligen är inte upptag och behov av molybden lika i alla cyanobakterier och framför allt är en eventuell begränsning pga låga koncentrationer av molybden mycket varierande, beroende på vilket system som studeras. Vilka andra abiotiska och biotiska faktorer som råder, vilka olika arter som förekommer, salthalt, alkalinitet och sulfatkoncentration spelar stor roll för resultatet. Vad som gäller för de arter som återfinns i Östersjön och andra svenska vattendrag bör undersökas närmare, då mycket få studier är gjorda i dessa vatten. Studier är nödvändiga för att klargöra skillnader mellan olika arter av blommande cyanobakterier och molybden, i sjöar, i vattendrag och i Östersjön.

## 9. Slutsatser

Följande slutsatser kan dras utifrån de studier som refererats till ovan:

- **Det finns för få och motstridiga studier av hur molybden påverkar tillväxt och fysiologiska aktiviteter hos kvävefixerande/icke kvävefixerande cyanobakterier naturligt förekommande i sjöar, vattendrag och i Östersjön för att generella slutsatser ska kunna dras.**
- **Naturliga koncentrationer av molybden i sjöar och hav understiger sällan 0.05 µg/L och borde därför inte vara begränsande för tillväxt av cyanobakterier.**
- **Om molybden är begränsande för tillväxt av en viss art eller en population i ett specifikt system kan variera beroende på en rad abiotiska och biotiska faktorer, så som artsammansättning, salthalt, alkalinitet och sulfatkoncentrationer.**
- **Tillsats av molybden kan stimulera fotosyntes, kvävefixering och/eller tillväxt i vissa cyanobakterier.**
- **Troligen är inte upptag och behov av molybden lika för alla cyanobakterier.**
- **Eventuellt är cyanobakterier mer effektiva på att ta upp molybden än andra fytoplankton.**

## 10. Referenser

- Ahern, K. S., J. M. O'Neil, J. W. Udy, and S. Albert, 2006, Effects of iron additions on filament growth and productivity of the cyanobacterium *Lyngbya majuscula*: *Marine and Freshwater Research*, v. 57, p. 167-176.
- Arnon, D. I., P. S. Ichioka, G. Wessel, A. Fujiwara, and J. T. Woolley, 1955, Molybdenum in Relation to Nitrogen Metabolism .1. Assimilation of Nitrate Nitrogen by *Scenedesmus*: *Physiologia Plantarum*, v. 8, p. 538-551.
- Arnon, D. I., and P. R. Stout, 1939, Molybdenum as an essential element for hight plants: *Plant Physiol.*, v. 14, p. 599-602.
- Attridge, E. M., and P. Rowell, 1997, Growth, heterocyst differentiation and nitrogenase activity in the cyanobacteria *Anabaena variabilis* and *Anabaena cylindrica* in response to molybdenum and vanadium: *New Phytologist*, v. 135, p. 517-526.
- Bachmann, R. W., and C. R. Goldman, 1964, The Determination of Microgram Quantities of Molybdenum in Natural Waters: *Limnology and Oceanography*, v. 9, p. 143-146.
- Bergman, B., J. R. Gallon, A. N. Rai, and L. J. Stal, 1997, N<sub>2</sub> fixation by non-heterocystous cyanobacteria: *FEMS Microb Rev*, v. 19, p. 139-185.
- Castenholz, R. W., 2001, Phylum BX. Cyanobacteria. Oxygenic Photosynthetic Bacteria, *in* D. R. Boone, R. W. Castenholz, and G. M. Garrity, eds., *Bergey's manual of systematic bacteriology*: New York, Springer, p. 473-487.
- Cole, J. J., R. W. Howarth, S. S. Nolan, and R. Marino, 1986, Sulfate Inhibition of molybdate assimilation by planktonic algae and bacteria - some implications for the aquatic nitrogen-Cycle: *Biogeochemistry*, v. 2, p. 179-196.
- Cole, J. J., J. M. Lane, R. Marino, and R. W. Howarth, 1993, Molybdenum Assimilation by Cyanobacteria and Phytoplankton in Fresh-Water and Salt-Water: *Limnology and Oceanography*, v. 38, p. 25-35.
- Evans, J. C., and E. E. Prepas, 1997, Relative importance of iron and molybdenum in restricting phytoplankton biomass in high phosphorus saline lakes: *Limnology and Oceanography*, v. 42, p. 461-472.
- Fay, P., and Vasconcelos, 1974, Nitrogen-Metabolism and Ultrastructure in *Anabaena-Cylindrica* .2. Effect of Molybdenum and Vanadium: *Archives of Microbiology*, v. 99, p. 221-230.
- Goldman, C. R., 1960, Molybdenum as a Factor Limiting Primary Productivity in Castle Lake, California: *Science*, v. 132, p. 1016-1017.
- Howarth, R. W., F. Chan, and R. Marino, 1999, Do top-down and bottom-up controls interact to exclude nitrogen-fixing cyanobacteria from the plankton of estuaries? An exploration with a simulation model: *Biogeochemistry*, v. 46, p. 203-231.
- Howarth, R. W., and J. J. Cole, 1985, Molybdenum Availability, Nitrogen Limitation, and Phytoplankton Growth in Natural-Waters: *Science*, v. 229, p. 653-655.
- Jonasson, S., 2006, Monitoring the cellular phosphate status in bloom-forming cyanobacteria of the Baltic Sea: Doctoral thesis, Stockholm University, Stockholm, 50 pp. p.
- Lindeström, L., 2007, Lägesrapport om projektet Molybdenhalter i ytvatten och molybdenets roll i algblooming, Fryksta, Svensk MKB, p. 3 .

- Marino, R., R. W. Howarth, F. Chan, J. J. Cole, and G. E. Likens, 2003, Sulfate inhibition of molybdenum-dependent nitrogen fixation by planktonic cyanobacteria under seawater conditions: a non-reversible effect: *Hydrobiologia*, v. 500, p. 277-293.
- Marino, R., R. W. Howarth, J. Shames, and E. Prepas, 1990, Molybdenum and Sulfate as Controls on the Abundance of Nitrogen-Fixing Cyanobacteria in Saline Lakes in Alberta: *Limnology and Oceanography*, v. 35, p. 245-259.
- Paerl, H. W., 2000, Marine plankton, in B. A. Whitton, and M. Potts, eds., *The ecology of cyanobacteria : their diversity in time and space*: Boston, Kluwer Academic, p. 121-148.
- Paerl, H. W., K. M. Crocker, and L. E. Prufert, 1987, Limitation of N<sub>2</sub> fixation in coastal marine waters: relative importance of molybdenum, iron, phosphorus, and organic matter availability.: *Limnol. Oceanogr.*, v. 32, p. 525-536.
- Paerl, H. W., L. E. Prufertbebout, and C. Z. Guo, 1994, Iron-stimulated N<sub>2</sub> fixation and growth in natural and cultured populations of the planktonic marine cyanobacteria *Trichodesmium* spp.: *Appl Environ Microbiol*, v. 60, p. 1044-1047.
- Paulsen, D. M., H. W. Paerl, and P. E. Bishop, 1991, Evidence That Molybdenum-Dependent Nitrogen-Fixation Is Not Limited by High Sulfate Concentrations in Marine Environments: *Limnology and Oceanography*, v. 36, p. 1325-1334.
- Prange, A., and K. Kremling, 1985, Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in baltic sea waters: *Mar Chem*, v. 16, p. 259-274.
- Rees, D. C., F. A. Tezcan, C. A. Haynes, M. Y. Walton, S. Andrade, O. Einsle, and J. B. Howard, 2005, Structural basis of biological nitrogen fixation: *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, v. 363, p. 971-984.
- Sigel, A., and H. Sigel, 2002, Molybdenum and tungsten : their roles in biological processes: *Metal ions in biological systems* ; v. 39: New York, Marcel Dekker, lix, 810 p. p.
- Stal, L. J., P. Albertano, B. Bergman, K. von Brockel, J. R. Gallon, P. K. Hayes, K. Sivonen, and A. E. Walsby, 2003, BASIC: Baltic Sea cyanobacteria. An investigation of the structure and dynamics of water blooms of cyanobacteria in the Baltic Sea - responses to a changing environment: *Continental Shelf Research*, v. 23, p. 1695-1714.
- Stal, L. J., M. Staal, and M. Villbrandt, 1999, Nutrient control of cyanobacterial blooms in the Baltic Sea: *Aquatic Microbial Ecology*, v. 18, p. 165-173.
- Ter Steeg, P. F., P. J. Hanson, and H. W. Paerl, 1986, Growth-limiting quantities and accumulation of molybdenum in *Anabaena oscillarioides* (Cyanobacteria): *Hydrobiologia*, v. 140, p. 143-147.
- Walve, J., and U. Larsson, 2007, Blooms of Baltic Sea *Aphanizomenon* sp. (Cyanobacteria) collapse after internal phosphorus depletion: *Aquat Microb Ecol*, v. 49, p. 57-69.
- Willén, E., 2001, Checklista över Cyanobakterier i Sverige: Uppsala, ArtDatabanken, SLU, 77 pp. p.
- Wolfe, M., 1954, The Effect of Molybdenum Upon the Nitrogen Metabolism of *Anabaena-Cylindrica* .1. A Study of the Molybdenum Requirement for Nitrogen

Fixation and for Nitrate and Ammonia Assimilation: *Annals of Botany*, v. 18, p. 299-308.



## **DEN SVENSKA STÅLINDUSTRINS BRANSCHORGANISATION**

Organisationen grundades 1747 och ägs sedan dess av de svenska stålföretagen. Jernkontoret företräder stålindustrin i frågor som berör handelspolitik, forskning och utbildning, standardisering, energi och miljö samt skatter och avgifter. Jernkontoret leder den gemensamma nordiska stålforskningen. Dessutom utarbetar Jernkontoret branschstatistik och bedriver bergshistorisk forskning.

**JERNKONTORET**

Box 1721, 111 87 Stockholm Kungstr dg rdsgatan 10  
Telefon 08 679 17 00 Fax 08 611 20 89  
E-post office@jernkontoret.se www.jernkontoret.se

