



Metaller i vattendrag

Trender och kontrollerande faktorer

Metaller i vattendrag

Trender och kontrollerande
faktorer

Louise Björkvald och
Teresia Wällstedt

Institutionen för vatten och miljö, SLU
Box 7050
750 07 Uppsala
Tel. 018 – 67 31 10
<http://www.ma.slu.se>

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU
Uppsala, 2010-06-28

Förord

Denna rapport utgör redovisning på projektet *Metaller i vattendrag – Trender och kontrollerande faktorer* som har utförts under november 2008 till februari 2009. Projektet finansieras av Naturvårdsverket (Överenskommelse Nr 505 0801; Diarienummer: 235-7286-08Me). I arbetet med rapporten har ett stort datamaterial gått igenom på begränsad tid. Tolv element och ett stort antal ytterligare variabler har analyserats i 80 vattendrag, inkluderande över 9000 observationer. Detta innebär att vi inte har kunnat fördjupa oss i alla detaljer. Denna rapport ska därför främst ses som en genomgång av generella trender och mönster för att utröna områden där vidare studier behövs. I slutet av rapporten föreslås ett antal områden där fördjupade undersökningar är önskvärda.

Louise Björkvald och Teresia Wällstedt

Innehåll

Förord	7
Innehåll	8
Sammanfattning	9
Bakgrund	10
Material och metoder	11
Dataunderlag	11
Analysmetoder	11
Val av vattendrag	11
Databearbetning	12
Trendanalyser	12
Styrfaktorer	12
Multivariata metoder	13
Resultat	15
Långa tidsserier (1987-2007)	15
Trender	15
Kortare tidsserier (1998-2007 och 2001-2007)	21
Trender (1998-2007)	21
Trender (2001-2007)	33
Multivariat analys (1998-2007)	41
PCA	41
PLS	43
Styrfaktorer (1998-2007)	62
Diskussion	91
Trendanalyser	91
Multivariat analys och styrfaktorer	94
Förslag på fortsatta studier	96
Slutsatser	97
Tack/Erkännanden	97
Referenser	98

Sammanfattning

Syftet med denna studie har varit att med hjälp av vattenkemidata från fortlöpande miljöanalys analysera trender för koncentrationer av Fe, Mn, Al, Pb, Cu, Zn, Cd, Co, Ni, As, Cr och V i vattendrag i Sverige samt att undersöka vilka faktorer som kan tänkas påverka de observerade trenderna.

Förutom att analysera trender har vi undersökt hur koncentrationer av olika element påverkas av faktorer som vattenflöde, pH och TOC, samt av olika landskapstyper mm. Vi har också undersökt om det finns skillnader i metallkoncentrationerna mellan norra och södra Sverige.

En hypotes var att många metaller skulle visa minskande trender, eftersom pH ökar i de flesta vattendrag som en effekt av det minskade sura nedfallet och eftersom metalldepositionen från luft har minskat kraftigt under de senaste årtiondena.

Metallkoncentrationerna uppvisar generellt minskande trender. Undantaget är koncentrationerna av As och V som ökar i flertalet vattendrag. Även Fe, Pb och Cr ökar signifikant i ett antal vattendrag i södra Sverige. De ökande trenderna för Fe och Pb beror troligen på ökande koncentrationer av TOC, eftersom Fe och Pb adsorberas starkt till organiskt material. När det gäller As, Cr och V tyder resultaten på att de ökande trenderna skulle kunna vara knutna till de ökande Fe-koncentrationerna, men detta är något som skulle behöva studeras vidare.

Koncentrationen av de flesta metaller är högre i vattendrag i södra Sverige jämfört med vattendrag norr om Dalälven. Detta beror troligen till stor del på depositionsgradienten över Sverige.

För Cd, Zn och Co framstår pH som den viktigaste styrfaktorn, med minskande metallkoncentrationer vid ökande pH. Dock är sambanden mellan pH och metall inte statistiskt signifikant i alla vattendrag.

Fe, Mn och Pb uppvisar starkast korrelationer med TOC, där koncentrationerna ökar med ökande koncentrationer av organiskt material. För Mn kan även pH spela in, medan Pb också uppvisar en viss samvariation med Fe.

Al styrs troligen främst av pH och TOC. Det är välkänt att aluminiums löslighet ökar med minskande pH och att Al binds starkt till organiskt material. Al korrelerar också starkt med Fe, vilket troligen beror på att de generellt styrs av samma faktorer.

As, V och Cr korrelerar främst med Fe och koncentrationerna av As, V och Cr ökar med ökande järnkoncentrationer. Detta gäller speciellt V som visar en mycket stark korrelation med Fe. As och Cr visar också positiv samvariation med TOC.

Cu och Ni uppvisar inget tydligt samband med de undersökta styrfaktorerna. Det tydligaste sambandet för Ni är mot TOC och till viss del mot Fe, medan Cu korrelerar mot pH, TOC och Fe i olika vattendrag. I den multivariata analysen framstår förekomsten av tätort i avrinningsområdet som en viktig parameter för Cu.

Resultaten från den multivariata analysen tyder på att förekomsten av partikulärt material är viktigt för koncentrationerna av Fe, Mn, Al, Pb, Co, Cr och V.

Denna studie visar att metallkoncentrationerna i svenska vattendrag generellt minskar. Men eftersom t.ex Pb, As och V ökar i ett antal vattendrag bör fortsatta studier fokusera på dessa metaller förekomst och det bör utredas ytterligare hur de samverkar med bl.a. Fe och TOC. Detta är av stor vikt för att säkerställa den framtida vattenkvalitén i svenska vattendrag.

Bakgrund

Transporten av metaller med vattendrag från källregioner till havet påverkas av de landskapstyper som vattnet passerar. Resultat från tidigare forskning visar t.ex. att andelen våtmark inom ett avrinningsområde är av stor betydelse för transporten av löst organiskt kol (Buffam et al., 2007), men även för transporten av metaller som Fe (Björkvald et al., 2008).

Eventuella avvikelser i den årliga transporten av organiskt kol kan bero på skillnader i nederbörd och temperatur. Framtida klimatförändringar förväntas bidra till ökad avrinning och ett ökat antal stormtillfällen i Skandinavien (Graham, 2004). En ökad nederbörd kan bidra till en ökad export av löst organiskt kol (DOC) från kontinentala regioner (Köhler et al., 2008). En förväntad konsekvens av en ökad DOC-transport är ett ökat läckage av metaller från våtmarker och skogslandskap, eftersom metaller och spårmetaller i stor utsträckning transporteras som kemiska komplex med organiskt material. Således är det viktigt att öka kunskapen om vilka delar av landskapet som kan förväntas bidra till en ökad metalltransport via vattendragen till havet. I Skandinavien utgör våtmarker ca 20-50% av landarealen (Pakarinen, 1995) och biogeokemiska processer i våtmarksmiljöer är viktiga för metallers förekomst i ytvatten och havsvikar.

I ytvatten härrör element såsom Al, Fe och Mn huvudsakligen från naturliga källor (vittring av berggrund och lösa avlagringar). Den huvudsakliga källan för spårmetaller som t.ex. As och Pb är dock antropogen och idag är det antropogena bidraget större än det naturliga bidraget. Internationella studier har visat att transporten av t.ex. Fe och Pb är starkt förknippat med DOC (Neal et al., 2008, Graham et al., 2006). Vidare visar trendanalyser att koncentrationerna av Fe och DOC i brittiska vattendrag ökat under de senaste 25 åren (Neal et al., 2008). Preliminära resultat från tio vattendrag i Västerbotten visar också att t.ex. Pb är starkt förknippat med DOC och att koncentrationer av Pb i bäckvatten som dränerar våtmarker är signifikant högre jämfört med koncentrationer i bäckar som dränerar skogsdominerade avrinningsområden (Björkvald, 2008).

Befintliga vattenkemiska data från fortlöpande miljöanalys kan belysa variabler som är signifikanta för den rumsliga och temporära variationen av vattenkemin med avseende på metaller. Den övergripande målsättningen med projektet utifrån denna hypotes är att undersöka trender i koncentrationer och transport av metaller (t.ex. Fe, Mn) och spårmetaller (t.ex. Pb, Cr, Cu, As, Zn) i vattendrag och att undersöka vilka faktorer som kan tänkas påverka de observerade trenderna.

Specifika frågeställningar för projektet är bl.a. följande:

- Hur ser trenderna ut för metaller och spårmetaller?
- Hur påverkas koncentrationer och transport av faktorer som t.ex. vattenflöde, pH och DOC?
- Hur påverkar olika landskapstyper koncentrationer och transport?
- Kan vi se några skillnader mellan norra och södra Sverige?
- Kan förändrad nederbördskemi förklara trender i vattendragen?

Material och metoder

Dataunderlag

Befintlig vattenkemidata från SLUs databas

([http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi\\$Project?ID=Intro](http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi$Project?ID=Intro)) användes för projektet.

Databasen omfattar insamlad data från fortlöpande miljöanalys av vattendrag över hela Sverige.

GIS-information, såsom egenskaper hos avrinningsområdet, har tagits fram på Institutionen för Vatten och Miljö, SLU, utifrån tillgängligt kartmaterial (berggrunds- och jordartskartor, topografiska kartor mm).

Analysmetoder

Metallanalyser i de vattendrag som ingår i Integrerad KalkningsEffektUppföljning-projektet (IKEU) har analyserats av Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM), Stockholms Universitet enligt laboratoriets ackreditering (Wilander et. al. 2008). Övrig vattenkemi, inklusive metaller i de vattendrag som inte ingår i IKEU har analyserats av Institutionen för Vatten och Miljö, SLU, enligt laboratoriets ackreditering, (http://www.ma.slu.se/ShowPage.cfm?OrgenhetSida_ID=8096).

Val av vattendrag

Inom fortlöpande miljöanalys finns vattenkemidata från vattendrag över hela Sverige. Olika vattendrag har oftast olika långa tidsserier för de olika metallerna. Många mätstationer har kontinuerlig data från 1985 eller tidigare och omfattar metallerna Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cd, Pb. Miljöövervakningen av metaller i svenska vattendrag utökades 1996 till att omfatta även As, Co, Cr, Ni och V.

Som ett första steg i databearbetningen valdes de vattendrag ut med längst kontinuerliga tidsserier med avseende på totalt organiskt kol (TOC), Fe och Mn. Ytterligare kriterier var att flödesdata fanns tillgänglig från dessa stationer, att vattendraget ingick i provtagningar t o m 2007, samt att tidsserierna för metallerna omfattade minst sju år (för trendanalys). Således blev det urval av 46 vattendrag med kontinuerlig metalldata under perioden 1987-2007 (bilaga 1).

Analysmetoden för spårmetaller ändrades år 1996 till ICP-MS. Det är önskvärt att utvärdera data där samma analysmetod använts, för att undvika att databearbetningen påverkas av eventuell förändring av analysmetod. Därför beslutades att trendanalyser och övrig databearbetning av spårmetaller skulle göras på data från 1996 och framåt. Eftersom spårmetalldata från IKEUs referensvattendrag började analyseras 1998 och det var önskvärt att inkludera dessa vattendrag i projektet beslutades att datamaterialet för spårmetaller skulle omfatta vattendrag med kontinuerlig data under tidsperioden 1998-2007. För de övriga vattendragen med kortare tidsserier (som omfattade data t o m 2007) valdes tidsperioden 2001-2007. Denna tidsperiod valdes dels för att inkludera så många vattendrag som möjligt i utvärderingen och dels för att få en tidsserie som omfattade minst sju år.

I ett tidigare arbete (Naturvårdsverket, 2002, bilaga 2) identifierades ett antal vattendrag som ansågs vara opåverkade av lokala utsläpp. Efter genomgång av befintlig vattenkemidata från

dessa vattendrag valdes vattendrag med långa, kontinuerliga tidsserier på metalldata ur denna grupp ut att gå vidare med.

Efter en första genomgång av befintliga tidsserier identifierades tre olika grupper av tidsserier som kom att ligga till grund för trendanalyser och analys av styrfaktorer. Det var önskvärt att identifiera och välja ut så många vattendrag som möjligt med lika långa tidsserier för att kunna göra en tillförlitlig trendanalys.

- 1987-2007 (omfattar 46 vattendrag, Bilaga 1): TOC, Fe, Mn, inga spårmetaller
- 1998-2008 (omfattar 62 vattendrag, Bilaga 2): TOC, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni, Co, As samt V
- 2001-2007 (omfattar 18 vattendrag, Bilaga 3): TOC, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni, Co, As samt V

Många av de vattendrag som ingick i gruppen 1987-2007 omfattade spårmetalldata för perioden 1998-2007 och ingår således även i denna grupp.

Databearbetning

Tidsserier för metallerna analyserades för att undersöka om det fanns extremvärden (atypiska värden). Då extremvärden inte kunde förklaras av t ex flödesförändringar, samband med pH, TOC, absorbans eller Fe ”flaggades” detta värde inför fortsatt databearbetning. På grund av den omfattande storleken av datamaterialet och antalet metaller som skulle studeras så gjordes endast en översiktlig genomgång där tydliga extremvärden/atypiska värden uteslöts från fortsatt analys.

Trendanalyser

För statistisk analys av eventuella trender i koncentrationer användes ett icke-parametriskt test (Seasonal Kendall; Helsel och Hirsch, 1992) och Theil's slope estimator (Loftis et al., 1991). Följande variabler analyserades för att undersöka eventuella trender i mätserierna: flödet (Q), pH, alkalinitet, Ca, Mg, Si, SO_4^{2-} , TOC och metallerna Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni, Co, As samt V. Trendanalysen utfördes för de olika gruppernas mätperioder, d v s 1987-2007, 1998-2007 samt 2001-2007.

En mer översiktlig analys av trenderna gjordes även för fluxer (transport) av metallerna. Fluxerna erhöles genom att multiplicera koncentrationerna ($\mu\text{g/l}$) med flödet (mm/dag). Dessa figurer redovisas dock ej pga utrymmesskäl men de generella resultaten beskrivs.

Styrfaktorer

För att undersöka sambanden mellan metallerna och olika styrfaktorer såsom pH, TOC samt vattenflöde utfördes linjära regressioner mellan metaller och styrfaktorer. För storskaliga samband utfördes analyser omfattande hela datasetet, men främst har tolkningarna gjorts på beräknade medelvärden för respektive metall respektive styrfaktor i vardera vattendrag. För detta syfte slogs dataserien omfattande tidsperioden 1998-2007 ihop med dataserien omfattande 2001-2007 (omfattar 80 vattendrag, bilaga 4).

Vidare utfördes linjära regressioner mellan varje metall i de enskilda vattendragen och pH, TOC, Fe samt vattenflöde för att analysera i vilka vattendrag signifikanta korrelationer ($p < 0,05$) observerades.

För att undersöka om det finns några skillnader i koncentrationer mellan norra och södra Sverige delades vattendragen in efter provtagningspunktens geografiska läge. Gränsen mellan norra och södra Sverige drogs vid Dalälven. Således grupperades vattendrag med provpunkter norr om Dalälven (inklusive Dalälven) till norra Sverige (39 st) och vattendrag söder om Dalälven till södra Sverige (41 st).

Vid analys av styrfaktorer användes även en del information om avrinningsområdets egenskaper (kringdata), t.ex. avrinningsområdets area, andel torv, morän, våtmark, åker, skog, tätort (% av avrinningsområdets area). Denna information kommer från ett antal olika informationskällor såsom t ex berggrunds- och jordartskartor, topografiska kartor mm. För att kunna åskådliggöra eventuell inverkan av olika kringegenskaper på olika metaller koncentrationer delades vattendragen in i fyra grupper efter kvartiler för respektive "kringdata". Denna indelning användes sedan för gruppera vattendragen efter kringdata i syfte att undersöka om olika kringegenskaper hade någon inverkan på de observerade koncentrationerna av respektive metall. De kringegenskaper som främst användes vid analys av styrfaktorer var andelen torv, sankmark, skog, åker samt avrinningsområdets area.

Multivariata metoder

Databearbetning

Multivariat analys utfördes med SIMCA 11,5 (Umetrics AB). Samtliga variabler centrerades och normaliserades, så att de fick medelvärde = 0 och varians = 1. Detta görs för att samtliga variabler ska samma möjlighet att påverka modellen. Om variablerna inte skalas på detta vis skulle t.ex. x- och y- koordinater (geografiskt läge) som mäts i 100 000-tal ha en mycket större inverkan på modellen än t.ex. absorbans, som mäts i tiondelar. Utan skalning inverkar det dessutom på modellen vilka enheter som används, t.ex. om man väljer att ange metallkoncentrationer i µg/l eller mg/l. De flesta vattenkemiska variabler log-transformerades för att uppnå en fördelning som är så lik normalfördelning som möjligt. Variabler där negativa värden (t.ex. alkalinitet/aciditet) eller värdet noll (t.ex. andel av avrinningsområdet som består av olika marktyper eller bergarter) förekommer ofta transformerades inte.

Knappt 150 observationer med atypiska (extremt höga eller låga) koncentrationer av en eller flera metaller, som inte kunde förklaras av förändringar i tex pH, TOC eller flöde, uteslöts i analysen. Detta motsvarar drygt 1,5 % av samtliga observationer.

Datamaterialet delades också in i nordliga (39 st) och sydliga (41 st) vattendrag. Gränsen drogs vid Dalälven, på så vis att alla vattendrag med provtagningskoordinater söder om provtagningspunkten för Västerdalälven räknades som sydliga vattendrag medan resterande vattendrag (inklusive Dalälven) fick höra till den nordliga gruppen.

I den sydliga gruppen uteslöts variabeln Glaciär, eftersom samtliga vattendrag hade 0 % glaciär i avrinningsområdet. En karta över samtliga stationer som ingår i den multivariata analysen finns i bilaga 4, en förteckning över samtliga variabler finns i bilaga 5.

Vad innebär de multivariata metoderna?

Datasetet innehåller över 9000 observationer och 68 variabler. För att få en överblick över data användes två olika, besläktade, multivariata metoder; PCA (Principal Component Analysis) och PLS (Projection to Latent Structures by means of Partial Least Squares analysis).

PCA går förenklat ut på att programmet letar upp den största variansen i datasetet. Denna får utgöra bas för den första principalkomponenten (PC1). Principalkomponenterna kan också kallas för latent variabler. PC1 går alltså i den längsta riktningen i ett tänkt koordinatsystem

med samma antal axlar som antalet variabler i det ursprungliga datasetet. Därefter letar programmet upp den näst största variansen, som är ortogonal (vinkelrät) mot PC1. Detta resulterar i den andra principalkomponenten (PC2). Programmet fortsätter på samma vis så länge ytterligare principalkomponenter bidrar till modellens prediktionsförmåga. Fördelen med detta är flera. Bland annat innebär det att de ursprungliga variablerna (till skillnad från i t.ex. multipel linjär regression) inte behöver vara oberoende, medan principalkomponenterna per definition alltid är oberoende av varandra (ortogonala). Dessutom innebär det att datasetet ofta kan förklaras med ett mindre antal variabler än det ursprungliga antalet variabler. I en PCA över samtliga data i den här studien ger modellen t.ex. 9 signifikanta komponenter (Fig. 26), att jämföra med de ursprungliga 68 variablerna. En nackdel med den här typen av multivariat analys är att modellerna kan vara svåra att tolka, eftersom de nya latent variablerna (principalkomponenterna) inte nödvändigtvis motsvarar någon enskild ursprunglig variabel.

Man kan sedan plotta de ursprungliga observationerna mot de nya variablerna eller principalkomponenterna, en så kallad score-plot. De ursprungliga variablerna kan också plottas mot principalkomponenterna och man får då en så kallad loading-plot (Fig. 26-28). Dessa plottar kan sedan användas för att analysera t.ex. vilka variabler som samvarierar och vilka variabler som bidrar till den största variansen i datasetet.

PLS fungerar på ett liknande sätt, men här sätter man en eller flera variabler till responsvariabel (y-variabel). Dataprogrammet letar sedan efter den ”riktning” bland övriga variabler (x-blocket) som korrelerar bäst med den största variansen i y-blocket. På samma sätt som i PCA fortsätter programmet sedan på samma vis att leta upp ortogonala latent variabler så länge ytterligare principalkomponenter bidrar till modellens prediktionsförmåga.

Även med PLS kan de ursprungliga observationerna och variablerna plottas mot de nya principalkomponenterna i score- och loadingplottar. Loadingplotten i en PLS kan användas för att analysera vilka variabler som samvarierar med den valda responsvariabeln (y-variabeln). När man har gjort en PLS finns också möjligheten att i SIMCA plotta korrelationskoefficienter. Dessa visar hur de ursprungliga variablerna korrelerar till responsvariabeln, baserat på hela modellen med samtliga signifikanta principalkomponenter. Observera att eftersom korrelationskoefficienterna gäller de skalade (centrerade och normaliserade) variablerna går det inte att direkt utläsa hur t.ex. en ökning av TOC-koncentrationen med 2 mg/l skulle påverka Pb-koncentrationen i vattendrag. Däremot går det att utläsa vilka variabler som uppvisar den största positiva eller negativa korrelationen med den valda responsvariabeln.

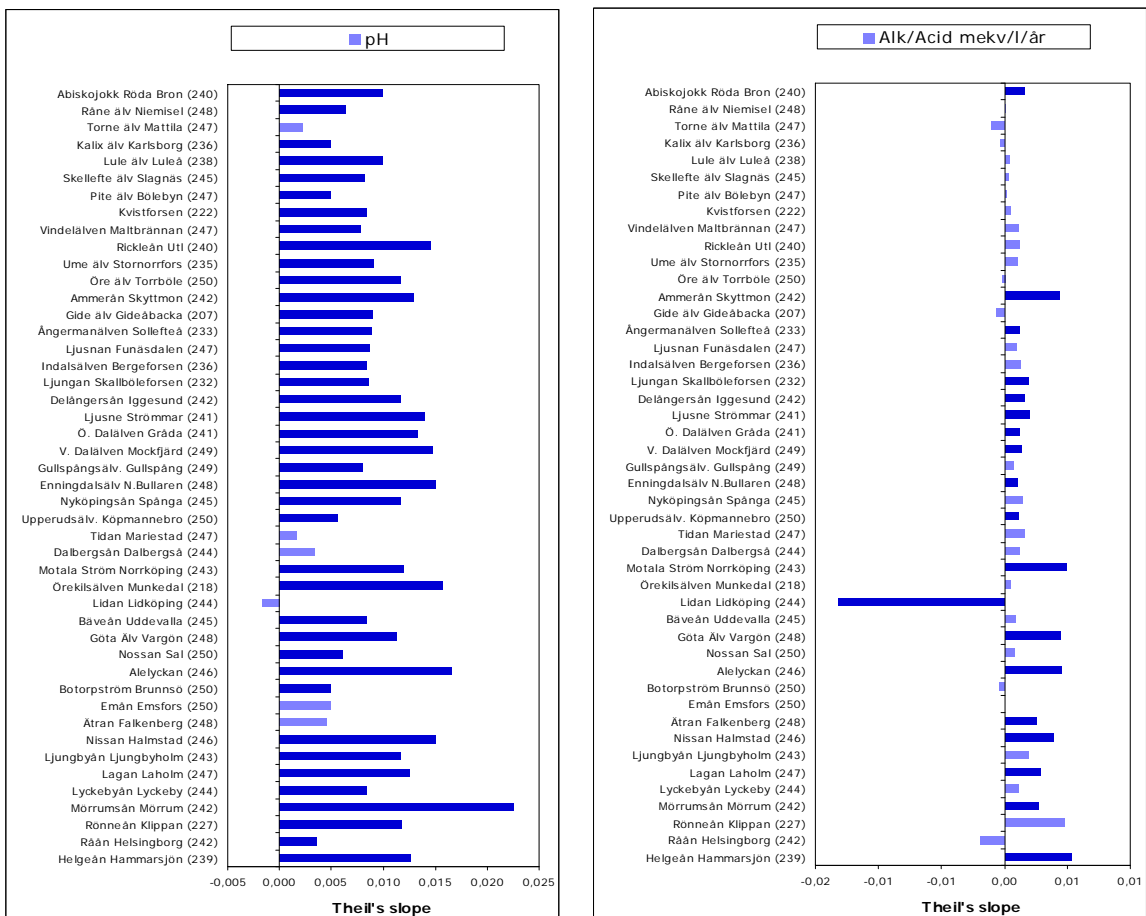
Resultat

Trendanalys gjordes på följande dataset: 1987-2007, 1998-2007 samt 2001-2007. För samtliga dataset gjordes trendanalyser av flödet, pH, alkalinitet, och koncentrationer av Ca, Mg, SO₄²⁻, Si samt TOC. I den längsta dataserien (1987-2007) gjordes trendanalyser endast på metallerna Fe och Mn, medan även Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni, Co, As samt V analyserades i de kortare tidsserierna.

Långa tidsserier (1987-2007)

Trender

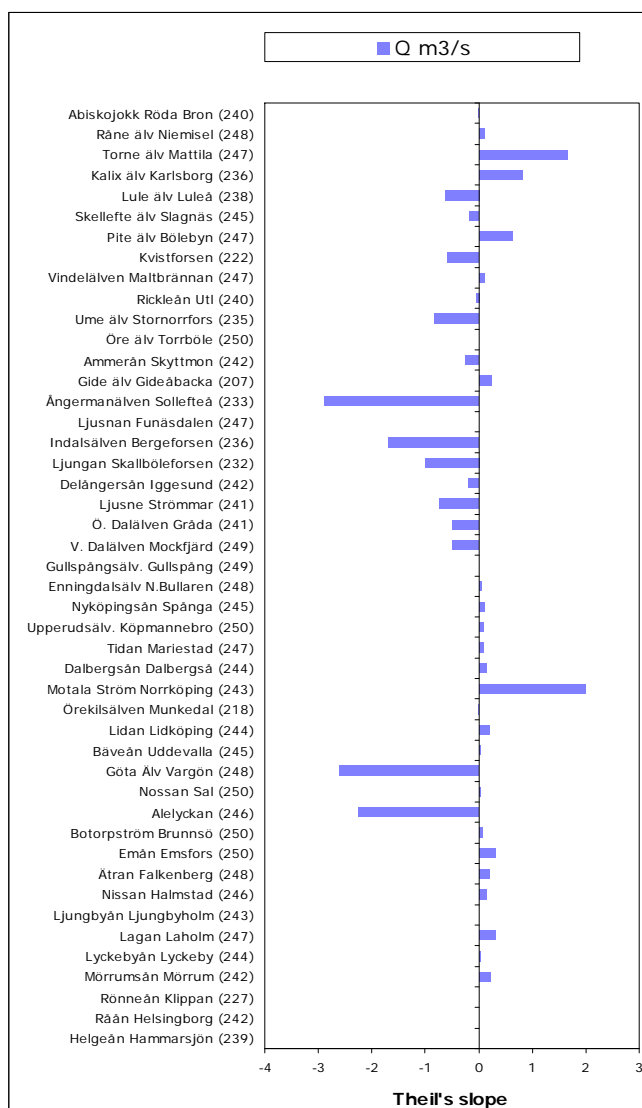
Under tidsperioden 1987-2007 ökar pH i samtliga 46 vattendrag utom i Lidan och ökningen är signifikant i 40 av vattendragen. Ökningen är dock relativt obetydlig med 0,005-0,02 pH enheter per år. Störst signifikant ökning har skett i Mörrumsån där pH ökat med 0,02 pH-enheter per år (Fig. 1). Alkaliniteten ökar signifikant i 18 vattendrag och minskar signifikant endast i Lidan.



Figur 1. *Trender i pH och alkalinitet i 46 vattendrag under perioden 1987-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med*

ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

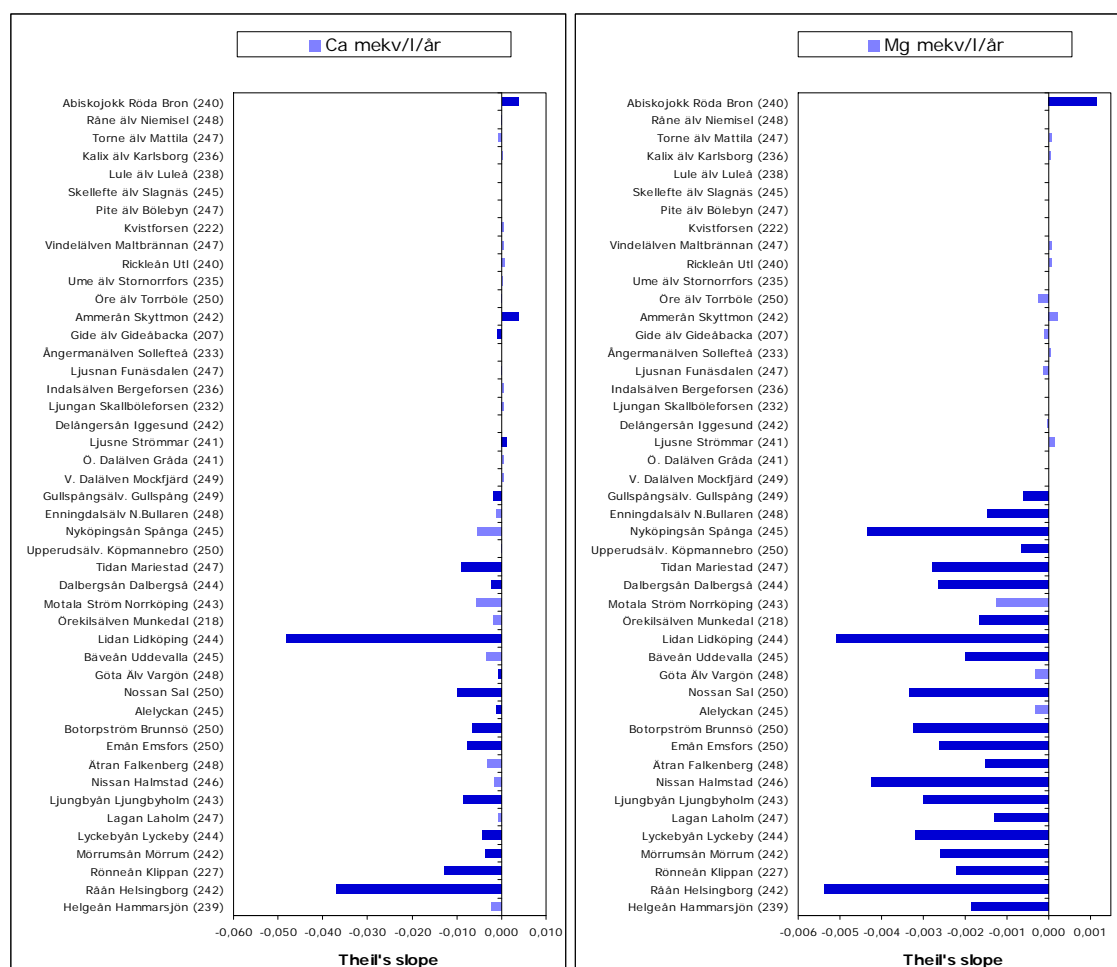
Inga signifikanta trender observerades i flödet men i fem av vattendragen observerades en ökning med 0,5-2 m³ s⁻¹ år⁻¹ (Fig. 2). Likaledes observerades en minskning av flödet med 0,5-3 m³ s⁻¹ år⁻¹ i 11 av vattendragen. Störst minskning av flödet observerades i Ångermanälven samt i Göta älv. Störst ökning observerades i Torne älv samt i Motala ström.



Figur 2. Trender i flödet i 46 vattendrag under perioden 1987-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

Trenderna i koncentrationerna av baskatjonerna Ca och Mg karaktäriseras av signifikant minskande koncentrationer i södra Sverige (Fig. 3). Koncentrationerna av Ca och Mg minskar med ca 0,01-0,05 respektive 0,001-0,005 mekv L⁻¹ år⁻¹. I norra Sverige återfinns inga trender förutom att Ca ökar signifikant i Abiskojokk och Ammerån samt att Mg ökar signifikant i

Abiskojokk. Trendanalysen visar att Mg koncentrationerna i södra Sverige minskar signifikant i 21 av 24 vattendrag. Störst signifikant minskning observerades i Råån och Lidan (ca 0,005 mekv L⁻¹ år⁻¹).

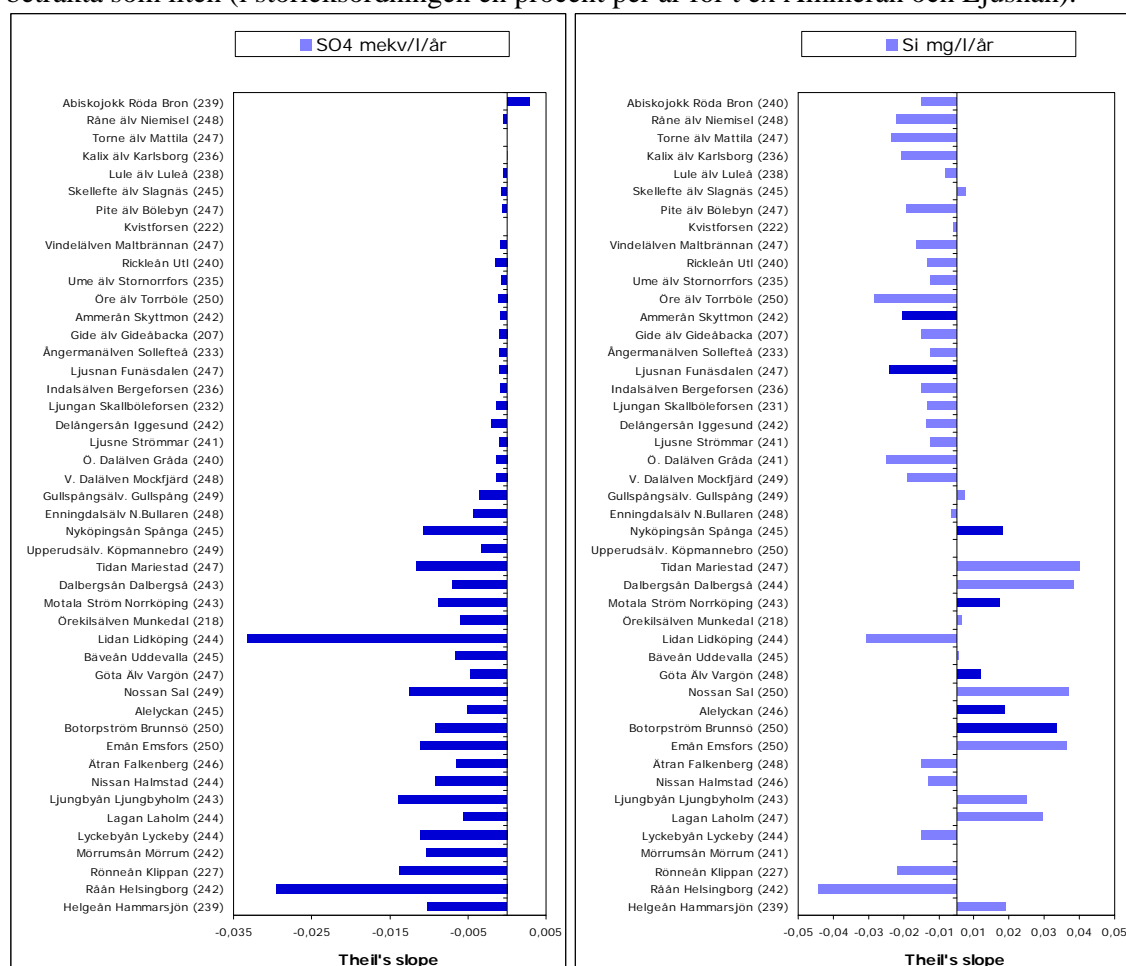


Figur 3. *Trender i Ca och Mg koncentrationer (mekv L⁻¹ år⁻¹) i 46 vattendrag under perioden 1987-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Sulfatkoncentrationen avtar signifikant med ca 0,001-0,03 mekv L⁻¹ år⁻¹ i samtliga vattendrag utom i Abiskojokk (Fig. 4). Det finns en tydlig nord-sydlig gradient i trenden då sulfatkoncentrationerna har avtagit mer i vattendrag i södra Sverige än i vattendrag belägna i norra Sverige. Störst minskning av sulfatkoncentrationen har skett i Råån och i Lidan där koncentrationerna avtagit med ca 0,03 mekv/l/år.

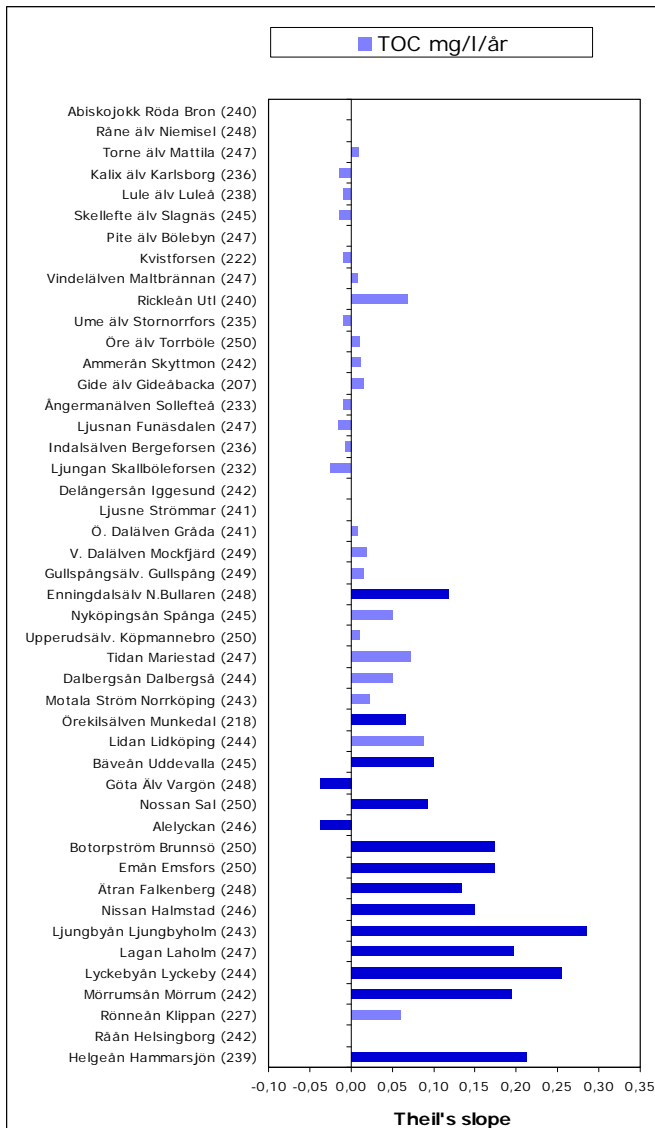
Med undantag för Skellefte Älv observeras minskande Si-koncentrationer i samtliga vattendrag i norra Sverige (Fig. 4). Minskningen var dock endast signifikant i Ammerån och Ljusnan (0,015 respektive 0,019 mg L⁻¹ år⁻¹). I södra Sverige ökar Si koncentrationen signifikant i 5 vattendrag. Ingen signifikant avtagande trend av Si koncentrationen observeras i södra Sverige. Storleken på minskningen eller ökningen är dock i förhållande till

vattendragens Si koncentration vid mätperiodens början (medelvärde under 1987-1989) att betrakta som liten (i storleksordningen en procent per år för t ex Ammerån och Ljusnan).



Figur 4. *Trender i koncentrationerna av SO_4^{2-} (mekv L^{-1} \AA \AA^{-1}) och Si (mg L^{-1} \AA \AA^{-1}) i 46 vattendrag under perioden 1987-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trend (p < 0,05, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trend visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

TOC ökade i 29 vattendrag, varav 13 vattendrag visade en signifikant ökning av TOC med ca 0,07-0,29 mg L^{-1} \AA \AA^{-1} (Fig. 5). Samtliga vattendrag med en signifikant ökning av TOC är belägna i södra Sverige, där koncentrationerna av TOC i vattendragen har ökat i alla vattendrag utom i Göta älv och Alelyckan. I dessa båda vattendrag har TOC koncentrationen minskat signifikant med ca 0,04 mg L^{-1} \AA \AA^{-1} . Störst signifikant ökning av TOC under perioden 1987-2007 observerades i Ljungbyån, där ökningen var 0,29 mg L^{-1} \AA \AA^{-1} , vilket i jämförelse med medelkoncentrationen vid mätperiodens början (12,1 mg/l under 1987-1989) motsvarar en ökning med ca 2,5% per år. I vattendragen i norra Sverige har TOC både ökat och minskat under perioden 1987-2007, men ingen trend var signifikant.

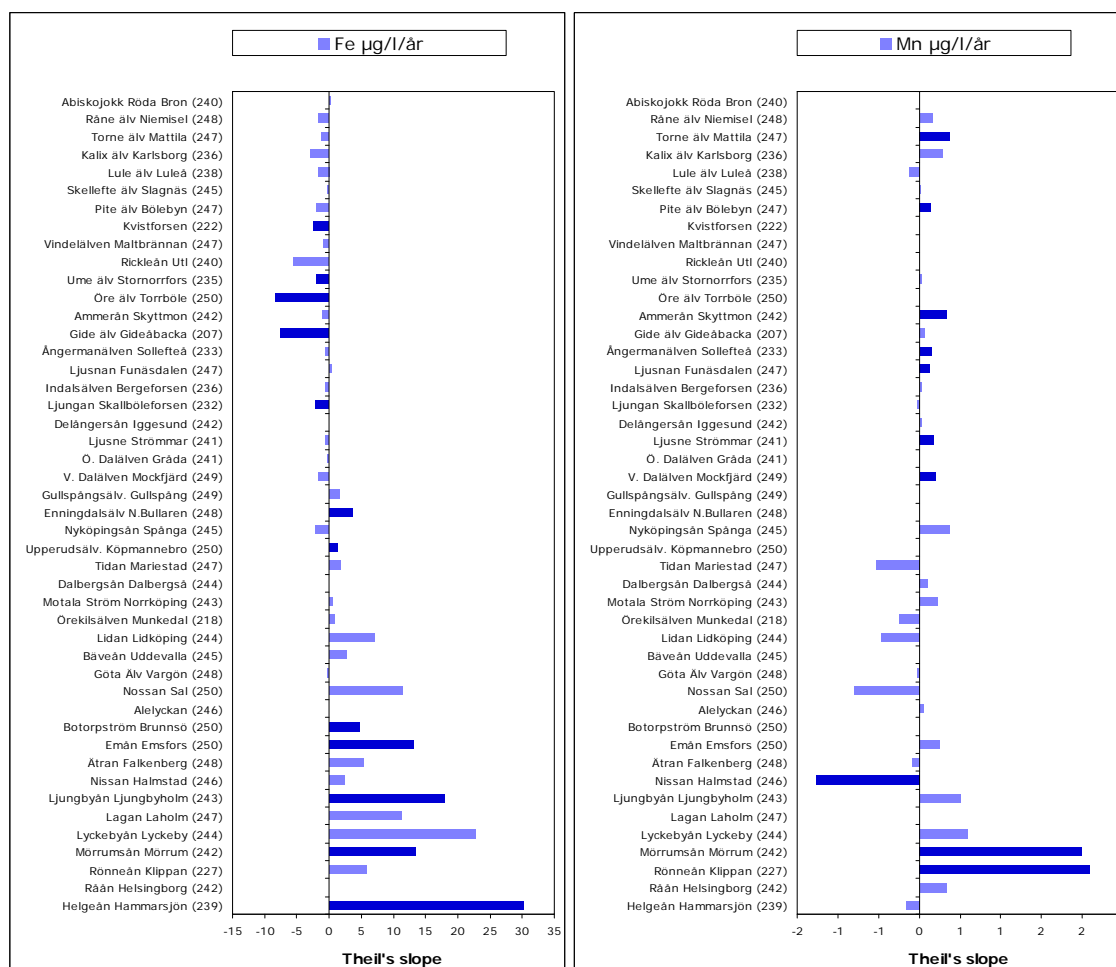


Figur 5. Trender i TOC koncentrationerna ($\text{mg L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 46 vattendrag under perioden 1987-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

I 19 av 46 vattendrag ökar Fe-koncentrationen, men ökningen är endast signifikant i sju av vattendragen. Koncentrationerna av Fe avtar med upp till $8 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i norra Sverige medan koncentrationen ökar i södra Sverige med upp till $30 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ (Fig. 6). I norra Sverige är minskningen av Fe-koncentrationen i vattendragen signifikant i fem av vattendragen (Kvistforsen, Ume älv, Öre älv, Gide älv samt Ljungan). Störst signifikant minskning sker i Öre älv ($8,3 \mu\text{g l}^{-1} \text{år}^{-1}$) motsvarande en minskning på mindre än en procent per år, jämfört med medelkoncentrationen vid mätperiodens början ($1180 \mu\text{g l}^{-1}$ under 1987-1989). I vattendrag i södra Sverige är ökningen av Fe-koncentrationen signifikant i sju av vattendragen (Enningsdalsälven, Upperudsälven, Botorpsström, Emån, Ljungbyån, Mörrumsån samt Helgeån). Störst signifikant ökning observerades i Helgeån ($30 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$), vilket vid jämförelse med ett medelvärde vid mätperiodens början ($1950 \mu\text{g L}^{-1}$ under perioden 1987-

1989) motsvarar en ökning på ca 1,5% per år. I Enningdalsälven är ökningen $3,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, vilket i jämförelse med ett medelvärde på Fe koncentrationen under 1987-1989 motsvarar en ökning med ca 2% per år.

Det finns ingen tydlig geografisk fördelning över trenderna i Mn-koncentrationerna under perioden 1987-2007. Koncentrationerna ökar i 19 av vattendragen och ökningen är signifikant i nio av vattendragen (Fig. 6). Den signifikanta ökningen varierar mellan ca 0,2 och $2 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ med störst signifikant ökning i Mörrumsån och Rönneån i södra Sverige. En ökning med $2 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i Mörrumsån motsvarar en ökning på ca 3% per år vid jämförelse med medelkoncentrationen av Mn vid mätperiodens början ($64 \mu\text{g L}^{-1}$ under perioden 1987-1989). En minskning av Mn-koncentrationen observerades i åtta vattendrag men i endast ett av dessa vattendrag (Nissan) är minskningen signifikant.



Figur 6. *Trender i Fe och Mn koncentrationer ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 46 vattendrag under perioden 1987-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

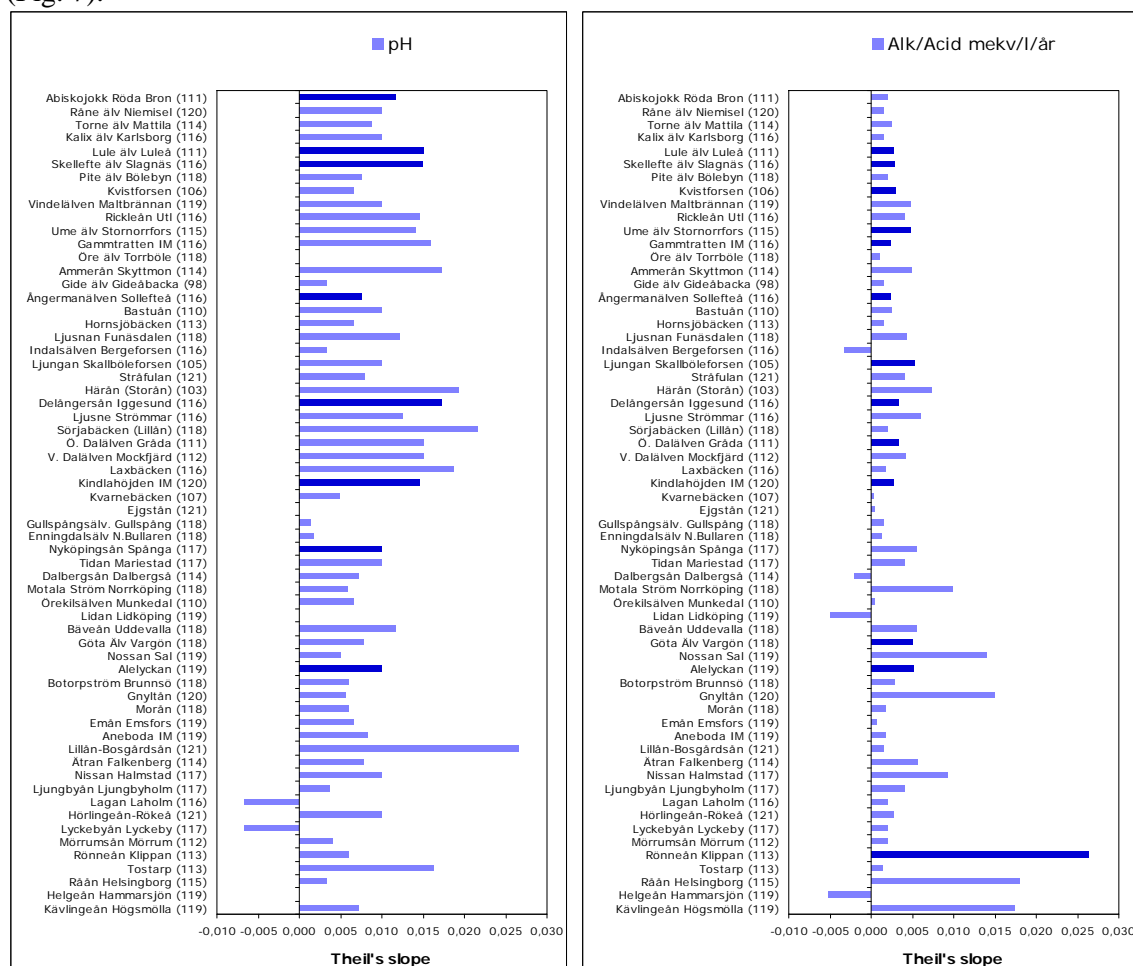
Sammanfattning av trender i flux under perioden 1987-2007

Generellt följer mönstren i trenderna för fluxberäkningarna av Ca, Mg, SO_4^{2-} , Si, TOC (samtliga i $\text{mg m}^{-2} \text{dygn}^{-2}$) samt Fe och Mn ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dygn}^{-1}$) de geografiska mönster och övergripande resultat som observerats för trenderna i koncentrationerna. Den huvudsakliga skillnaden vid trendanalys av fluxberäkningarna jämfört med resultaten vid trendanalysen av koncentrationerna är att färre signifikanta trender observeras vid analys av fluxerna. Detta gäller särskilt Ca och Mg för vilka endast en signifikant trend observerades (minskning av Mg-flux i Nissan).

Kortare tidsserier (1998-2007 och 2001-2007)

Trender (1998-2007)

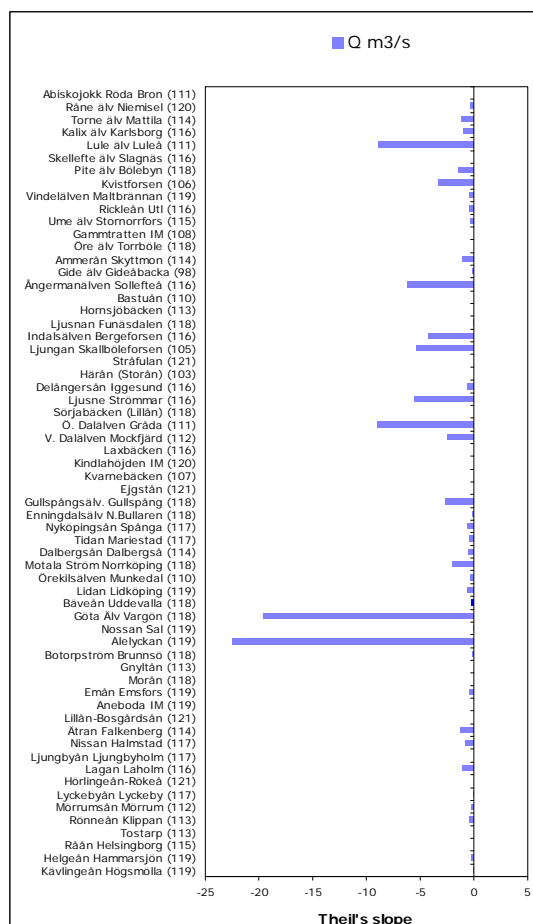
Under perioden 1998-2007 ökar pH i 56 av 62 vattendrag, varav signifikant i åtta av dessa (Fig. 7).



Figur 7. Trender i pH och alkalinitet i 62 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

Endast i Lagan och Lyckebyån minskar pH (med ca 0,007 pH-enheter år^{-1}). I 19 av vattendragen är ökningen större än 0,01 enheter per år, vilket dock är en relativt liten ökning. Störst signifikant ökning med 0,017 pH enheter per år observerades i Delångersån. Alkaliniteten ökar även i samtliga vattendrag (Fig. 7) utom i Indalsälven, Dalbergså, Lidan samt Helgeån där alkaliniteten sjunker (dock ej signifikant). Signifikant ökning av alkaliniteten observerades i 13 vattendrag med störst ökning i Rönneån (0,026 mekv $\text{L}^{-1} \text{år}^{-1}$).

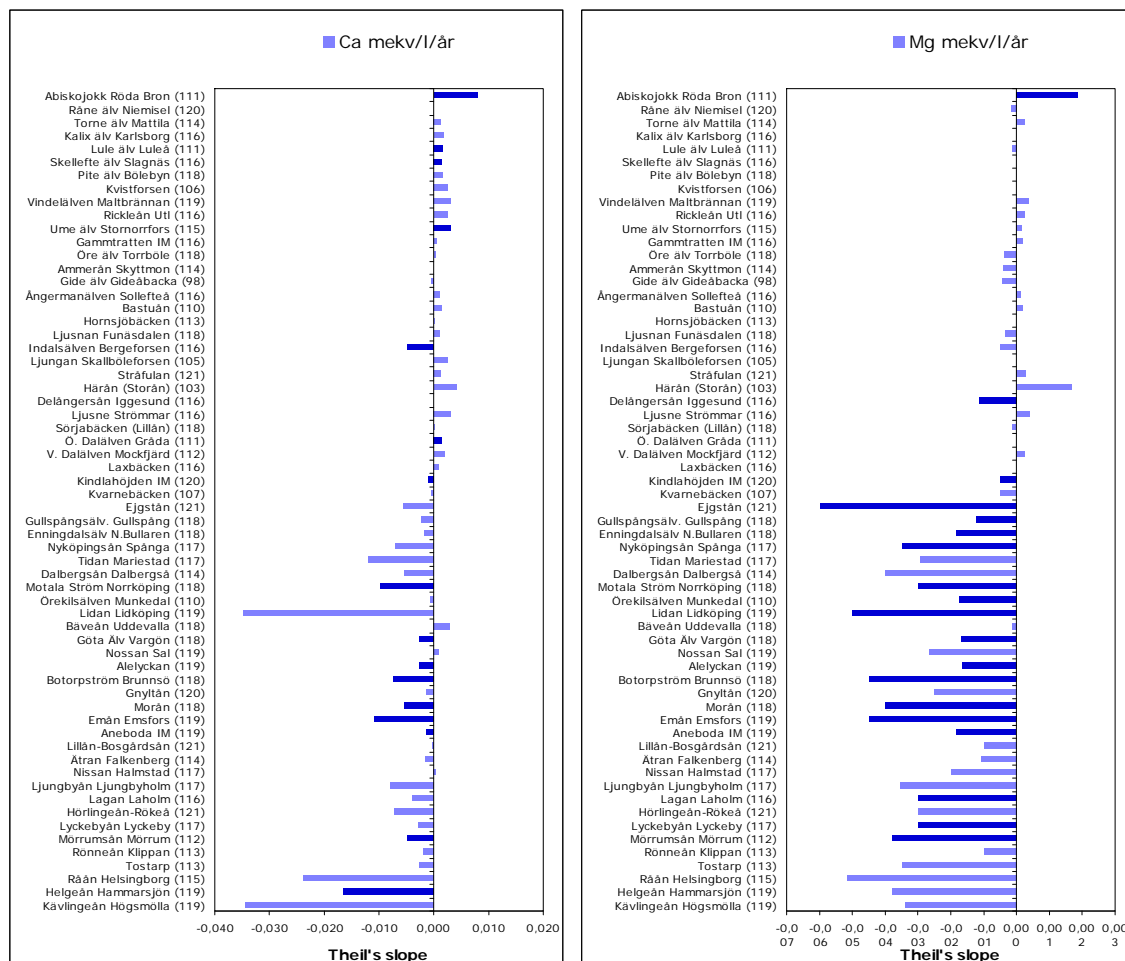
Vid trendanalysen av flödet observerades ett minskat flöde bland de vattendrag där det fanns någon trend (Fig. 8). Endast i Båveån är minskningen signifikant, där flödesminskningen är $0,25 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{år}^{-1}$.



Figur 8. Trender i flödet ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 62 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

I södra Sverige avtar koncentrationen av baskatjonerna Ca och Mg medan koncentrationen både ökar och minskar i norra Sverige (Fig. 9). Koncentrationen av Ca minskar signifikant i 11 av vattendragen, med upp till $0,015 \text{ mekv L}^{-1} \text{år}^{-1}$. Samtliga fyra signifikanta ökning av Ca koncentrationen observerades i norra Sverige, med störst ökning i Abiskojoek ($0,008$

mekv $L^{-1} \text{år}^{-1}$). I Abiskojokk observerades även den enda signifikanta ökningen av Mg ($0,0019 \text{ mekv } L^{-1} \text{år}^{-1}$). Koncentrationerna av Mg avtar signifikant i 18 vattendrag och minskar generellt i samtliga vattendrag i södra Sverige. I Ejgstan minskar Mg koncentrationen mest ($0,006 \text{ mekv } L^{-1} \text{år}^{-1}$).

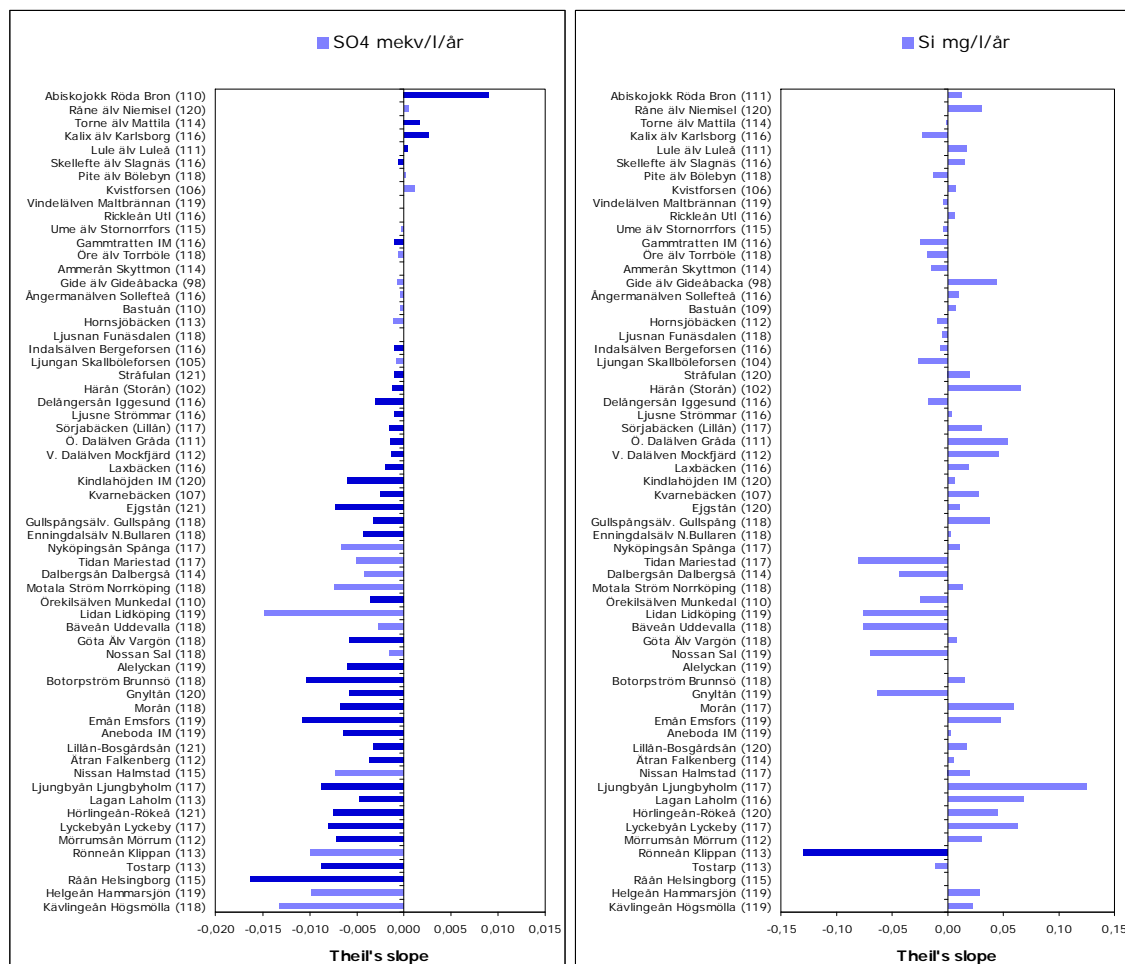


Figur 9. Trender i Ca och Mg koncentrationer ($\text{mekv } L^{-1} \text{år}^{-1}$) i 62 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

Det finns en tydlig trend med minskande sulfatkoncentrationer i vattendrag över hela Sverige då koncentrationerna sjunker i samtliga vattendrag, utom i de fem nordligaste vattendragen (Abiskojokk, Råne älv, Torne älv, Kalix älv, samt Lule älv). I 33 av vattendragen minskar sulfatkoncentrationen signifikant med upp till $0,016 \text{ mekv } L^{-1} \text{år}^{-1}$ i Råån. I vattendragen i södra Sverige har koncentrationerna av sulfat avtagit mer än i vattendragen i norra delarna av landet (Fig. 10).

För Si observerades inte någon geografisk fördelning av trenderna, utan koncentrationerna ökar i vissa vattendrag med upp till $0,125 \text{ mg } L^{-1} \text{år}^{-1}$ (Fig. 10), men minskar i andra

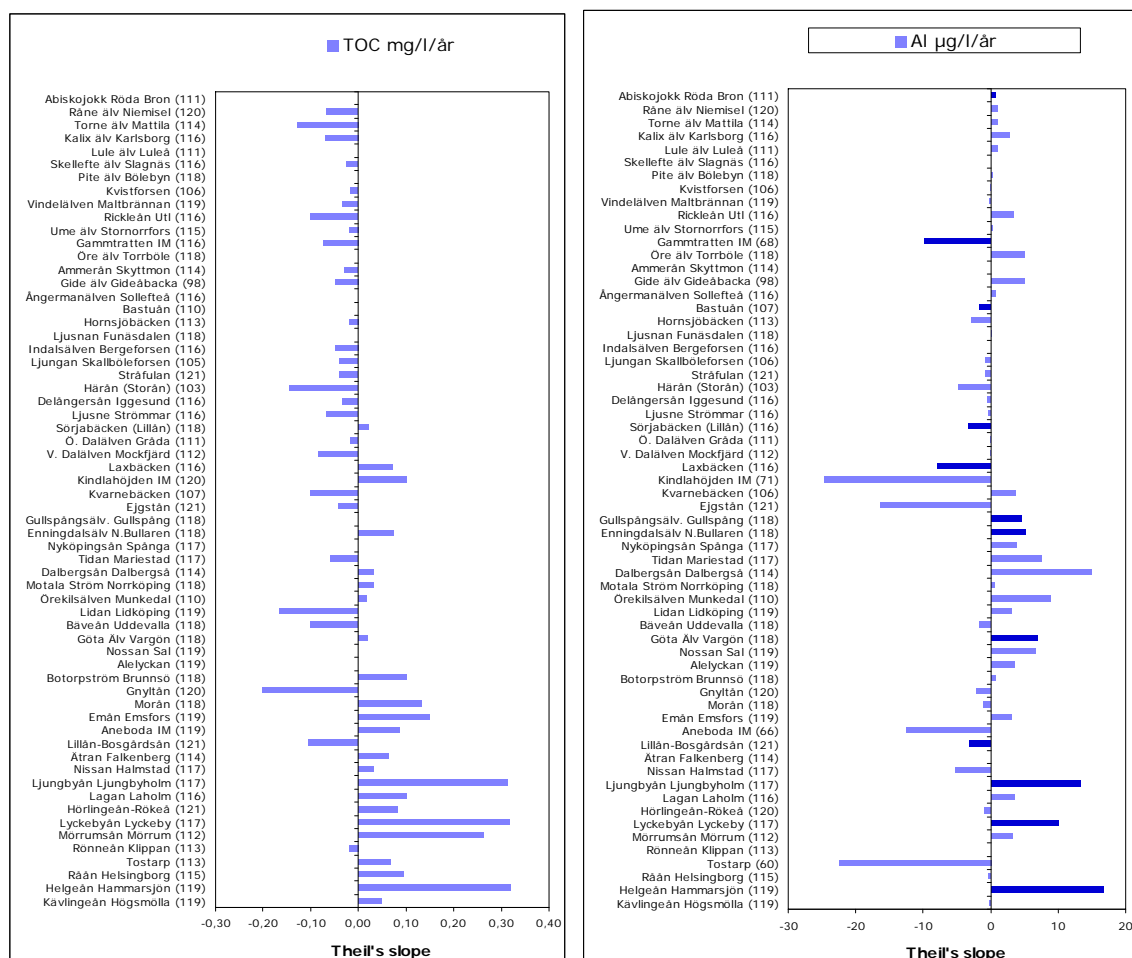
vattendrag. Ingen av ökningarna av Si-koncentration är dock signifikant. Endast i Rönneån observerades en signifikant minskning av Si-koncentrationen ($0,13 \text{ mg L}^{-1} \text{ år}^{-1}$).



Figur 10. *Trender i SO_4^{2-} ($\text{mekvL}^{-1} \text{ år}^{-1}$) och Si koncentrationer ($\mu\text{g L}^{-1} \text{ år}^{-1}$) i 62 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Trenderna i TOC-koncentrationerna under 1998-2007 är inte signifikanta, men generellt avtar koncentrationerna med upp till $0,15 \text{ mg L}^{-1} \text{ år}^{-1}$ i vattendrag i norra Sverige, medan koncentrationerna i de sydligaste vattendragen ökar med upp till $0,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ år}^{-1}$ (Fig. 11). Störst ökning i TOC-koncentration observerades i Ljungbyån, Lyckebyån samt i Helgån. I dessa vattendrag ökade TOC med ca $0,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ år}^{-1}$, vilket motsvarar en ökning på ca 2-2,5% per år jämfört med medelvärdet under två år i mätperiodens början (1998-99). I norra Sverige reduceras TOC-koncentrationen som mest med ca $0,15 \text{ mg L}^{-1} \text{ år}^{-1}$ i Torne älv och i Härån. Motsvarande vattendrag i södra Sverige är Gnyltån där TOC reduceras med ca $0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ år}^{-1}$, vilket vid jämförelse med medelvärdet under 1998-1999 ($7,2 \text{ mg L}^{-1}$) motsvarar en reduktion i TOC-koncentration med ca 3% per år.

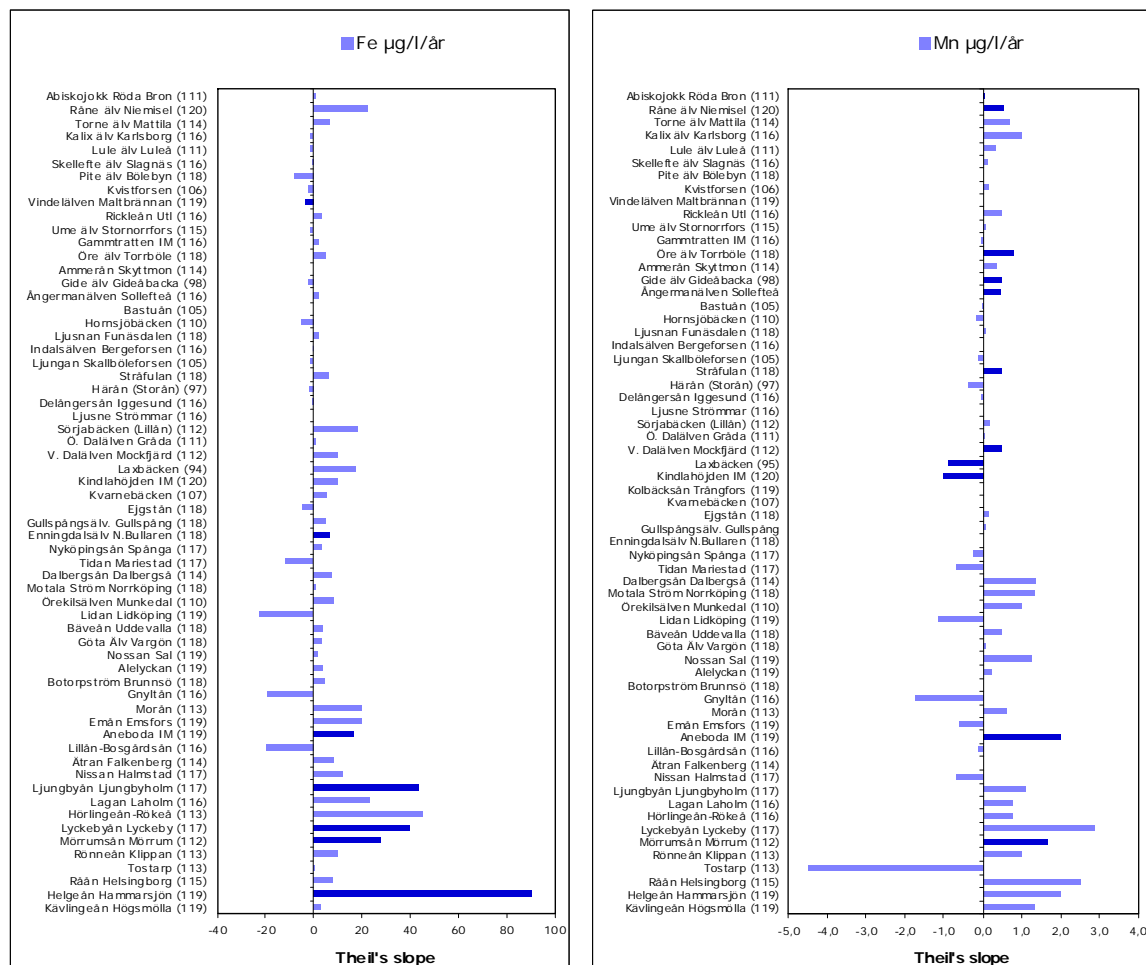
Få signifikanta trender observeras för Al (Fig. 11). Ökande koncentrationer förekommer i fler vattendrag än minskande koncentrationer och i de fall signifikanta trender förekommer är de något oftare ökande än minskande. Det finns inga tydliga geografiska mönster, ökande och minskande trender förekommer i både södra och norra Sverige.



Figur 11. Trender i TOC ($\text{mg L}^{-1} \text{år}^{-1}$) och Al ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) koncentrationerna i 62 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

Trendanalysen påvisar ökande Fe-koncentrationer i 38 vattendrag, varav majoriteten är belägna söder om Dalälven, men ökningen är endast signifikant för sex av vattendragen (Fig 12). I 16 av vattendragen är ökningen $10\text{-}90 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. Helgeån i södra Sverige har störst signifikant ökning med $90 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, vilket motsvarar en ökning på ca 6% per år jämfört med ett medelvärde från mätperiodens början ($1590 \mu\text{g L}^{-1}$ under 1998-1999). Den geografiska fördelningen antyder en större ökning av Fe-koncentrationer i södra Sverige än i norra Sverige och samtliga vattendrag med signifikant ökande Fe-koncentration är belägna i södra Sverige. I endast ett av vattendragen (Vindelälven) sker en signifikant minskning av Fe-koncentrationen, motsvarande ca $3,5 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$.

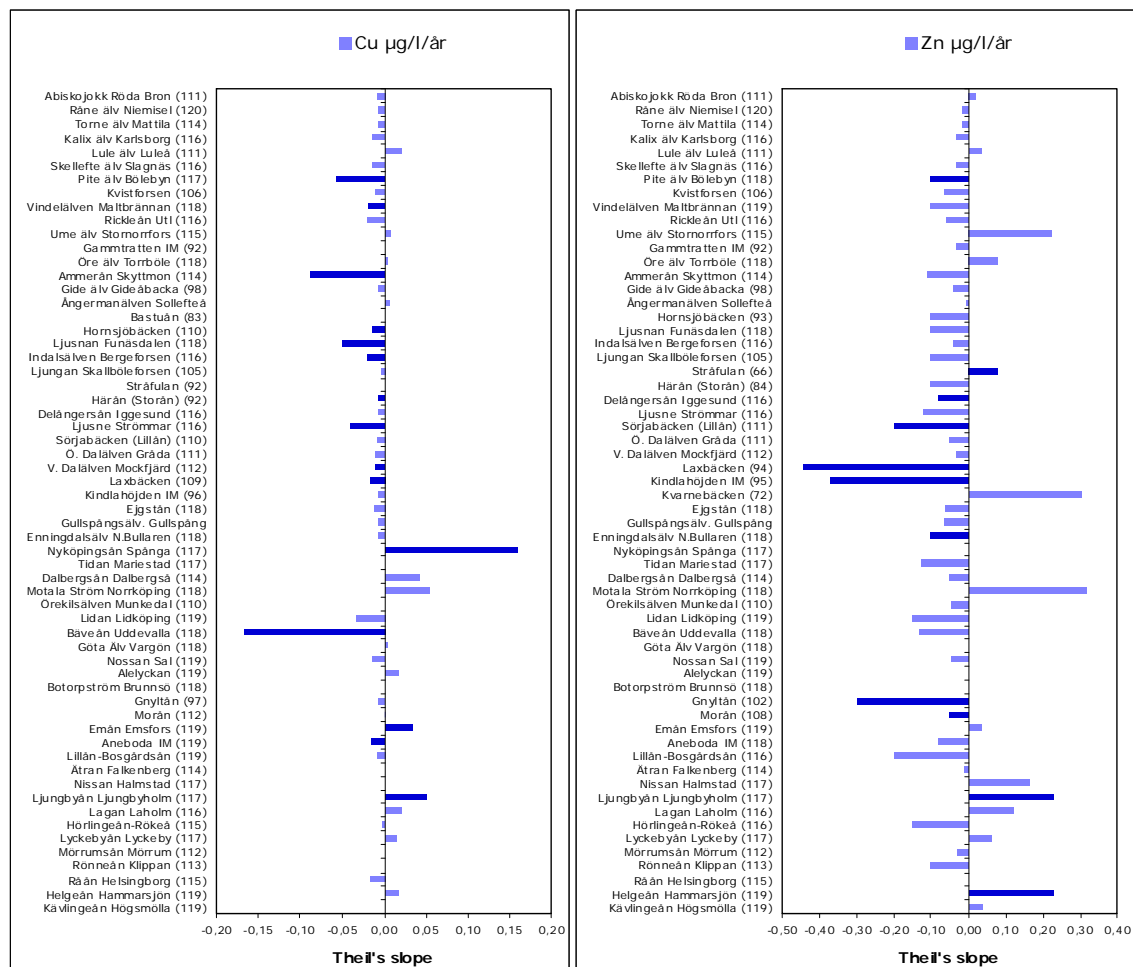
Mn koncentrationen ökar signifikant med 0,5-0,8 $\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i sex av 26 vattendrag i norra Sverige (Fig 12). Störst signifikant ökning i norra Sverige sker i Öre älv, där en ökning med 0,8 $\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ motsvarar en ökning på ca 3% per år, jämfört med medelvärdet under mätperiodens två första år (27 $\mu\text{g L}^{-1}$ under 1998-1999). I södra Sverige sker också en koncentrationsökning i flertalet vattendrag med ca 0,5-3 $\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, men ökningen är endast signifikant i Aneboda (2 $\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) och Mörrumsån (1,7 $\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$). Om ökningen i Aneboda jämförs med medelkoncentrationen av Mn i vattendraget under 1998-1999 (35 $\mu\text{g L}^{-1}$) så har Mn koncentrationen ökat med ca 6% per år sedan 1998. Motsvarande ökning i Mörrumsån är ca 2% per år. I södra Sverige minskar Mn-koncentrationerna signifikant i Laxbäcken och Kindlahöjden.



Figur 12. Trender i Fe och Mn koncentrationer ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 62 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

I norra Sverige minskar koncentrationerna av Cu generellt medan koncentrationerna i vattendrag i södra Sverige både ökar och minskar (Fig. 13). Störst signifikant minskning av Cu-koncentrationen (0,17 $\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) observerades i Bäveån i sydvästra Sverige. I nio av sammanlagt 28 vattendrag i norra Sverige minskar Cu-koncentrationen signifikant från 0,01

$\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i Härån till $0,09 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i Ammerån. I Ammerån motsvarar en minskning med $0,09 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ en reduktion av koncentrationerna med knappt 7% per år jämfört med medelkoncentrationen av Cu under perioden 1998-1999 ($1,2 \mu\text{g L}^{-1}$). Motsvarande siffra för Bäveån är ca 2% per år. Cu-koncentrationen ökar signifikant med $0,16 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i Nyköpingsån, men även i Emån samt Ljungbyån ökar koncentrationerna signifikant. Ökningen i Nyköpingsån motsvarar ca 7% per år jämfört med medelkoncentrationen vid mätperiodens början ($2,2 \mu\text{g L}^{-1}$ under 1998-1999).

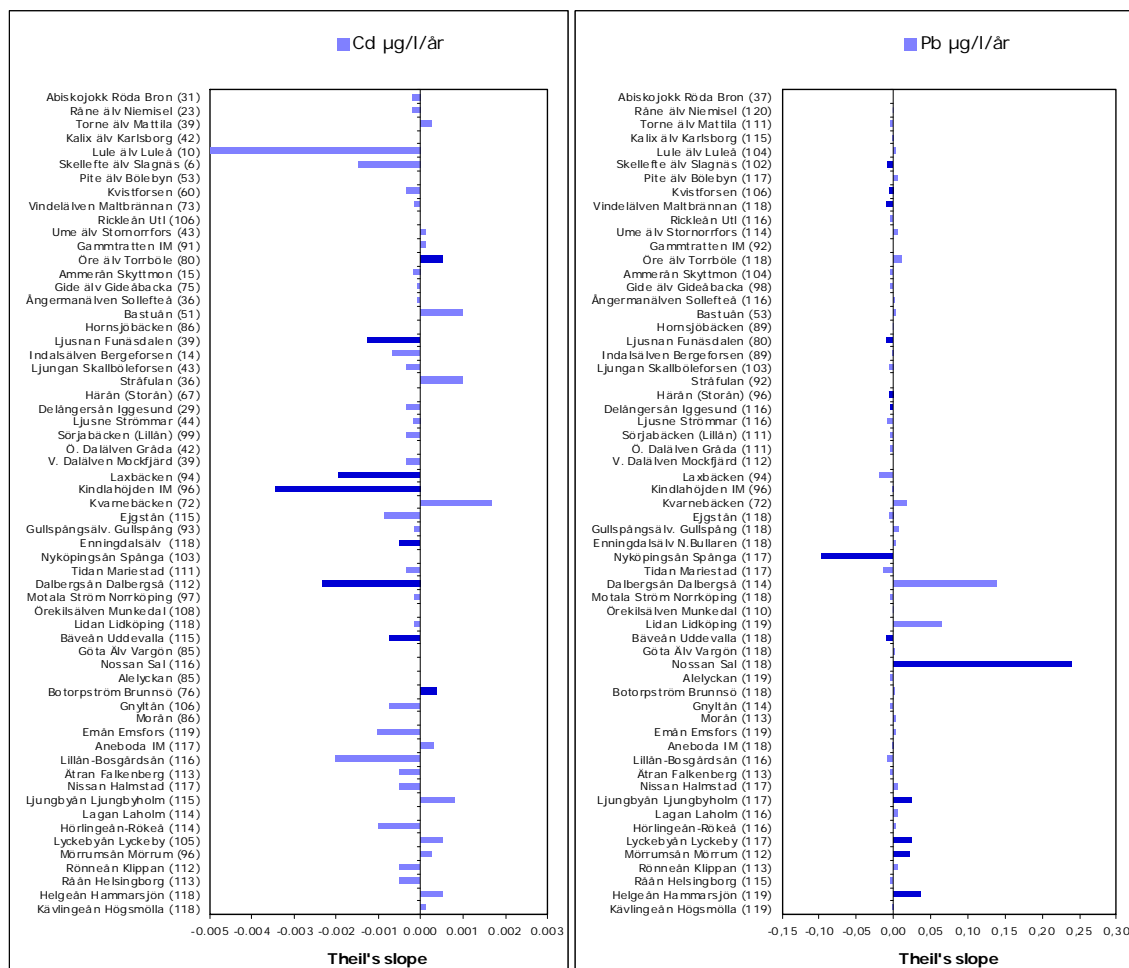


Figur 13. *Trender i Cu och Zn koncentrationer ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 60 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Trendanalysen för Zn under perioden 1998-2007 visar att Zn-koncentrationen i vattendragen avtar med mer än $0,05 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i ca 30 vattendrag (Fig. 13). I åtta av vattendragen minskar koncentrationerna signifikant med $0,05$ - $0,45 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. I Laxbäcken, Kindlahöjden samt Gnyltån sker störst signifikant minskning av Zn koncentrationerna ($0,45 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, $0,37 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ respektive $0,30 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) motsvarande en minskning på ca 3-4% per år. Zn koncentrationerna ökar med mer än $0,05 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i 10 vattendrag varav ökningen är signifikant i tre av vattendragen. Störst signifikant ökning ($0,23 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) sker i Ljungbyån

och Helgeån i södra Sverige, motsvarande en ökning på ca 4% per år i båda vattendragen, jämfört med medelvärdet vid mätperiodens början.

Koncentrationerna av Cd minskade signifikant med 0,5-3,5 ng L⁻¹ år⁻¹ i 6 av vattendragen (Fig. 14). I Kindlahöjden är trenden signifikant minskande med 3,5 ng L⁻¹ år⁻¹, vilket jämfört med medelkoncentrationen under 1998-1999 (90 ng L⁻¹) motsvarar en minskning av Cd-koncentrationen med ca 4% per år. Koncentrationerna ökade signifikant i endast två vattendrag (Öre älv och Botorpsström) och ökningen var endast ca 0,5 ng L⁻¹ år⁻¹. I Öre älv motsvarar det en ökning med ca 5% per år, jämfört med medelvärdet i vattendraget vid mätperiodens början (10 ng L⁻¹ under 1998-1999). Trenderna i Cd bör tas tolkas med viss försiktighet då ca 20% av mätobservationerna exkluderats eftersom dessa var lägre än den analytiska detektionsgränsen (0,005 µg L⁻¹). Dessutom är antalet observationer få i många av vattendragen (t ex i Lule älv och Skellefte älv).



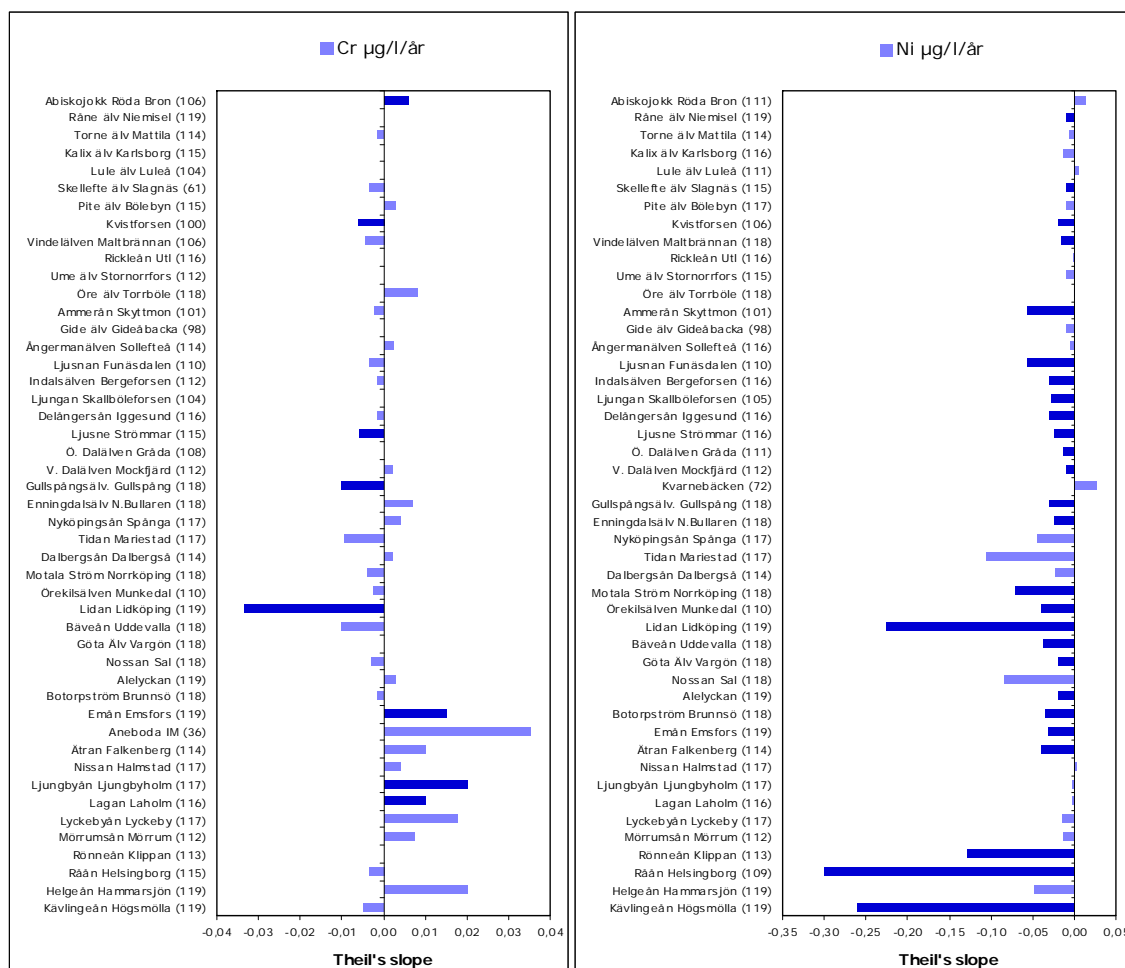
Figur 14. *Trender i Cd och Pb koncentrationer (µg L⁻¹ år⁻¹) i 61 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trend (p < 0,05, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trend visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Bly uppvisar signifikant minskande koncentrationer i sju av de 61 vattendragen (Fig. 14) och signifikant ökande koncentrationer i fem av vattendragen. Den signifikanta minskningen av Pb-koncentrationen är dock lägre än $0,01 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, förutom i Nyköpingsån där koncentrationen avtar med ca $0,1 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. Samtliga vattendrag med signifikant ökande Pb-koncentrationer är belägna i södra Sverige och koncentrationsökningen är ca $0,03 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, förutom i Nossan Sal där ökningen är $0,24 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. I Helgeån motsvarar en ökning på $0,037 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ en ökning med ca 6% jämfört med medelvärdet under perioden 1998-1999 ($0,6 \mu\text{g L}^{-1}$).

Trendanalysen av Cr-koncentrationer i 47 vattendrag under perioden 1998-2007 visar på ökande koncentrationer med mer än $0,005 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i 11 av vattendragen, men ökningen är endast signifikant i fyra vattendrag (Fig. 15). Bland vattendragen i norra Sverige ökar koncentrationen signifikant endast i Abiskojoek, där ökningen är $0,006 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. Vid en jämförelse med medelvärdet för början av mätperioden ($0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ under 1998-1998) motsvaras denna trend av en ökning med ca 5% per år.

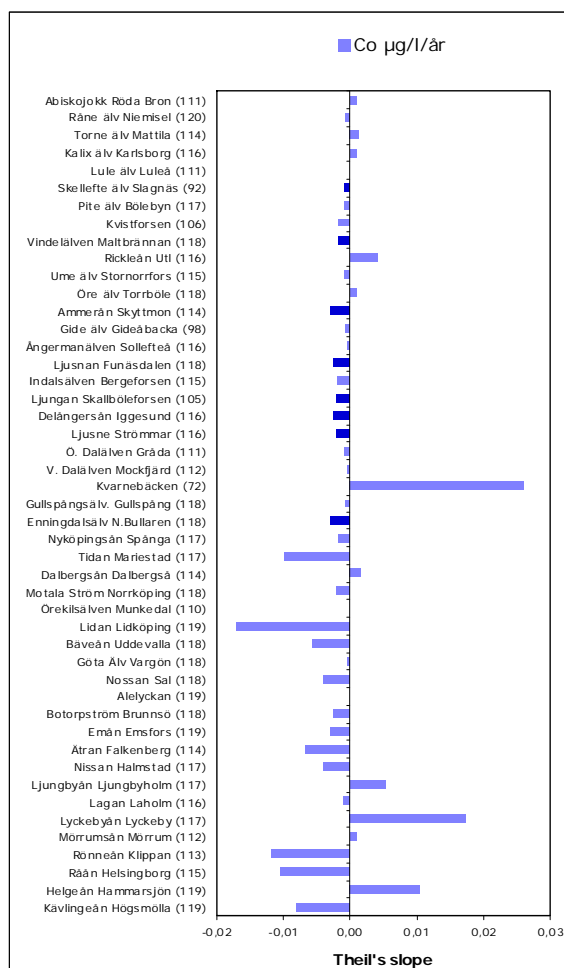
I södra Sverige är ökningen som mest $0,02 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i Ljungbyån, men då Cr-koncentrationen i allmänhet är högre i vattendrag i södra Sverige så motsvarar det en ökning med ca 3% per år jämfört med medelkoncentrationen $0,60 \mu\text{g L}^{-1}$ under 1998-1999. Cr-koncentrationen avtar signifikant i fyra av vattendragen med minskningar upp till $0,03 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i Lidån.

För Ni-koncentrationen finns det en tydlig geografisk trend under tidsperioden 1998-2007 (Fig. 15). Koncentrationerna avtar i samtliga vattendrag utom i två (Abiskojoek och Kvarnebacken) och koncentrationsminskningen är större i södra Sverige än i norra Sverige. I 26 av vattendragen är trenden signifikant med koncentrationsminskningar mellan $0,01 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i norra Sverige (t ex Råne Älv) till $0,30 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i södra Sverige (t ex Råån). I norra Sverige motsvarar den årliga koncentrationsminskningen ca 3-9% av medelvärdet vid mätperiodens början och i södra Sverige motsvarar minskningen ca 9% per år (t ex i Råån och Kävlingeån). Trendanalyserna av Ni bör dock tolkas med viss försiktighet eftersom en metodförändring vid analysen under 2002 kan ha påverkat resultaten. Detta är under utredning.



Figur 15. *Trender i Cr och Ni koncentrationer ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 47 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Trendanalysen av Co-koncentrationen i 47 vattendrag visar att koncentrationerna generellt minskar och att denna trend är signifikant i sju vattendrag i norra Sverige och i ett vattendrag i södra Sverige (Fig. 16). Den signifikanta minskningen varierar från $0,001 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ (Skellefte älv) till $0,017 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ (Lidan). Co-koncentrationerna ökar i ett fåtal vattendrag med upp till $0,03 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ men ökningarna är inte signifikanta. Vid jämförelse av ökningen med medelkoncentrationen av Co vid mätperioden början 1998-1999 ($0,05 \mu\text{g L}^{-1}$) motsvarar minskningen i t.ex. Ammerån ca 6% per år, medan motsvarande minskning i Lidan är ca 4% per år under perioden 1998-2007.

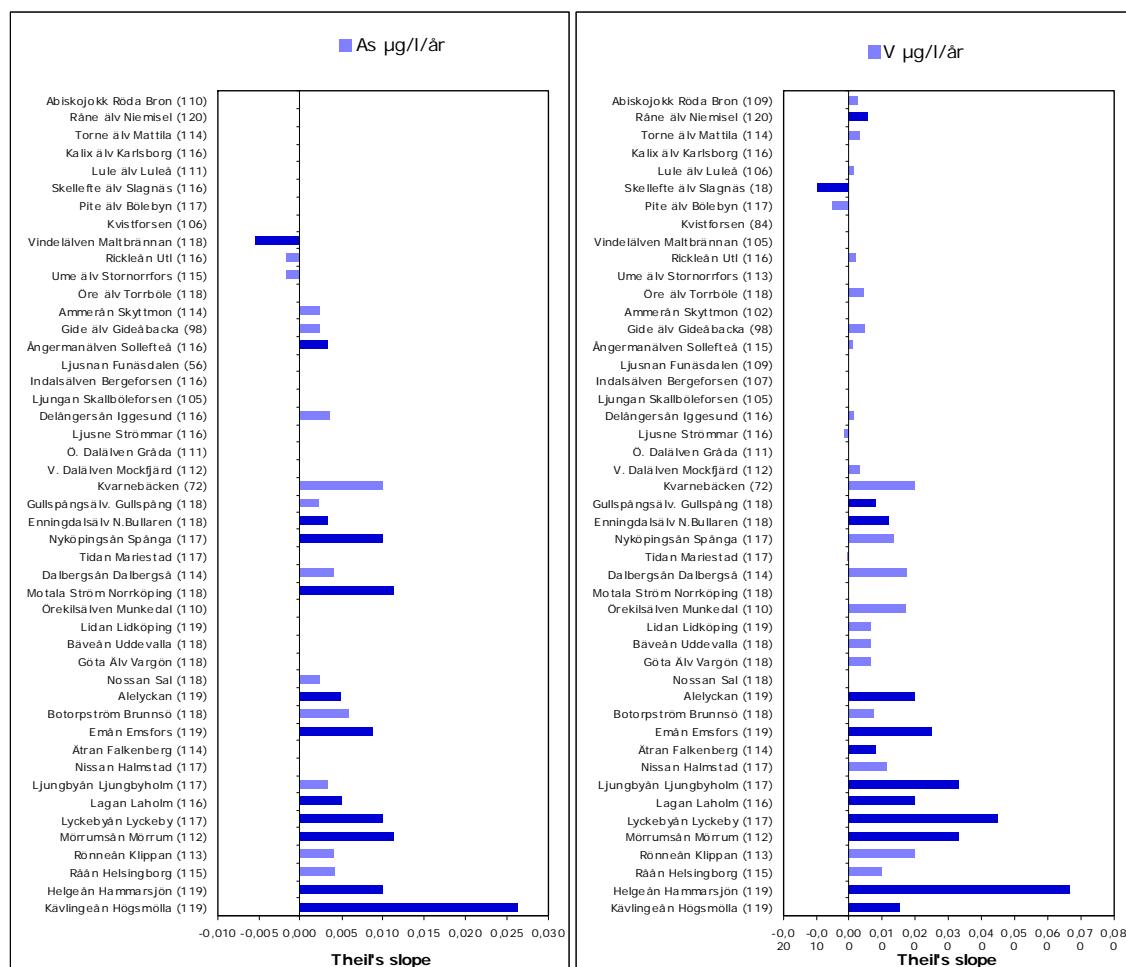


Figur 16. *Trender i Co koncentrationen ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 47 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Metallerna As och V uppvisar motsatt trend jämfört med flertalet av de övriga metallerna. Sammanlagt 25 av de 47 vattendragen uppvisar någon trend i koncentrationerna (Fig 17). I 22 av dessa 25 vattendragen ökar As-koncentrationerna och ökningen är signifikant i 11 vattendrag. Den signifikanta ökningen varierar mellan $0,003 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ (Ångermanälven och Enningdalsälven) till $0,026 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ (Kävlingeån). Koncentrationsökningen är störst i vattendrag i södra Sverige. Jämfört med medelkoncentrationen av As i t ex Kävlingeån vid mätperiodens början ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ under perioden 1998-1999) så motsvarar koncentrationsökningen en ökning med ca 2,5% per år. I Ångermanälven motsvarar ökningen, jämfört med medelvärdet under 1998-1999 ($0,17 \mu\text{g L}^{-1}$), knappt 2% per år. I endast ett vattendrag (Vindelälven) finns en signifikant minskning av As-koncentrationen.

Koncentrationen av V ökar i flertalet vattendrag varav signifikant i 12 av vattendragen (Fig. 17). Koncentrationen minskar endast i tre vattendrag varav signifikant endast i Skellefte älv. I norra Sverige uppvisar enbart Råne älv en signifikant ökande trend i V koncentrationen. Av de 25 vattendragen i södra Sverige uppvisar 22 en ökning i koncentrationen. Ökningen är

signifikant i 11 av vattendragen. Koncentrationsökningen är störst i vattendragen i södra Sverige med en ökning upp till ca $0,07 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i Helgeån, vilket jämfört med medelkoncentration vid mätperiodens början ($0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ under 1998-1999) motsvarar en ökning på ca 7% per år. I Råne älv i norra Sverige är motsvarande ökning ca 3% per år.



Figur 17. *Trender i As och V koncentrationer ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 47 vattendrag under perioden 1998-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Sammanfattning av trender i flux under perioden 1998-2007

Generellt följer mönstren i trenderna för fluxberäkningarna av Ca, Mg, SO_4^{2-} (samtliga i mekv/m² och dygn), Si, TOC samt Fe och Mn ($\mu\text{g m}^{-2}$ och dygn⁻¹) de geografiska mönster och övergripande resultat som observerats för trenderna i koncentrationer. Den huvudsakliga skillnaden vid trendanalys av fluxberäkningarna jämfört med resultaten vid trendanalysen av koncentrationerna är att färre signifikanta trender observeras vid analys av fluxerna. Detta gäller särskilt Ca och Mg. Fluxerna av TOC minskar i samtliga vattendrag utom tre, men minskningen är endast signifikant i två av vattendragen.

Trenderna i fluxer av spårmetallerna Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni samt Co har liknande övergripande resultat som observerats för trenderna i koncentrationerna. Spårmetallerna As

och V uppvisar dock motsatta trender vid analys av fluxerna jämfört med trender i koncentrationerna.

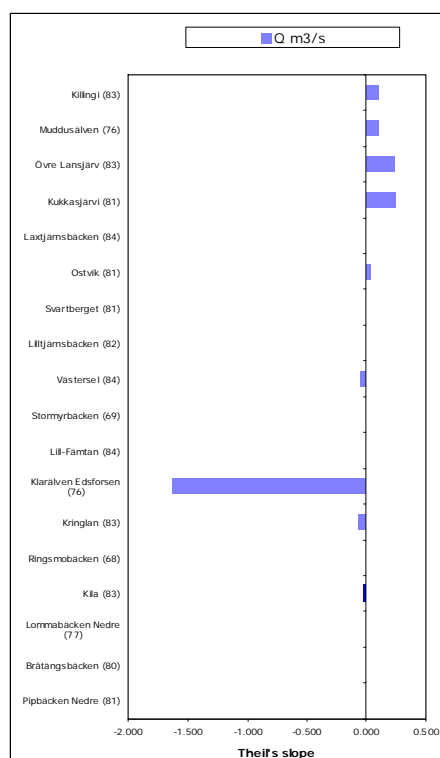
Trender (2001-2007)

Flödet under perioden 2001-2007 uppvisar inte några signifikanta trender (Fig. 18). Trendanalysen visar att pH ökar med ca 0,02-0,03 pH-enheter per år i 10 av 18 vattendrag, men ökningen är endast signifikant i Klarälven (Fig. 19). Alkaliniteten uppvisar liknande trender som pH men ingen signifikant trend i något av vattendragen (Fig. 19).

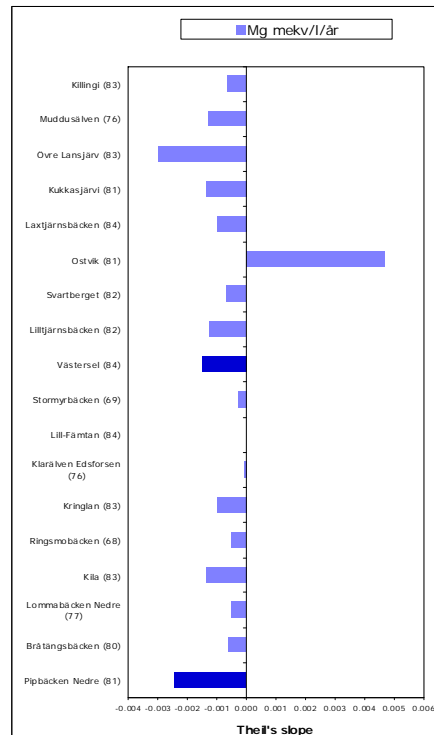
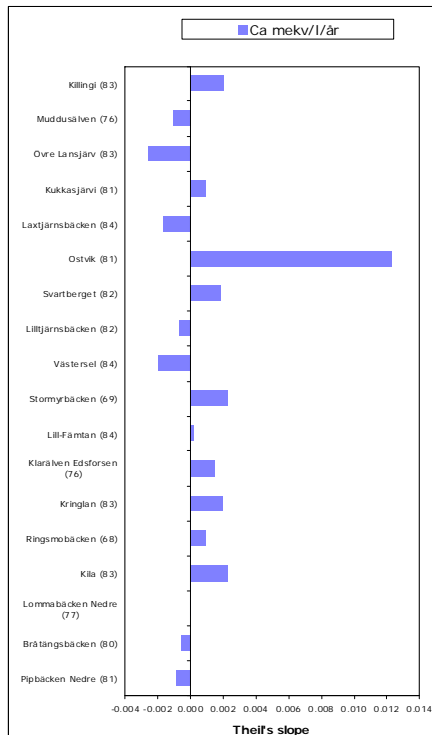
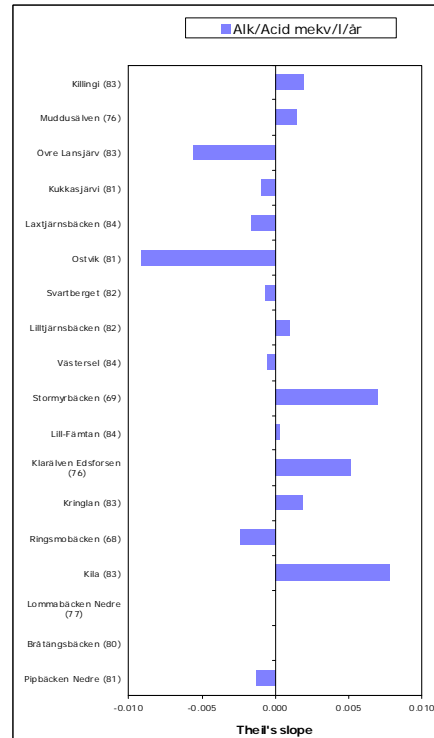
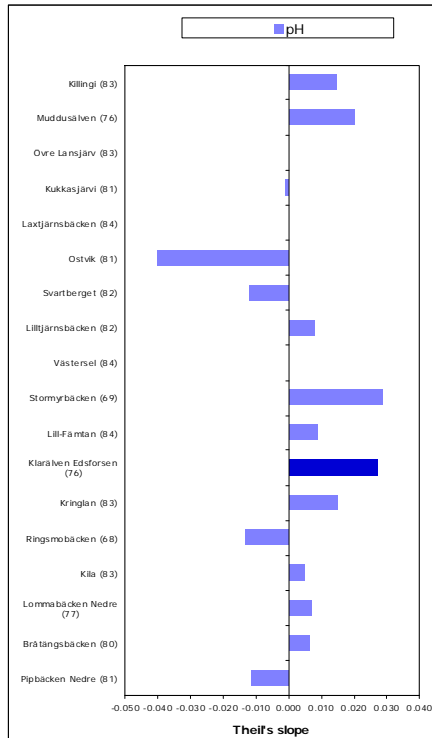
Koncentrationerna av Mg minskar i samtliga vattendrag, utom Ostvik där koncentrationen ökar med 0,005 mekv L⁻¹ år⁻¹ (dock ej signifikant). Mg minskar signifikant i Västersel och Pipbäcken med 0,0015-0,0025 mekv L⁻¹ år⁻¹ (Fig. 19). För Ca finns ingen övergripande trend bland vattendragen. Koncentrationerna både ökar och minskar, men ingen signifikant trend observerades i något av vattendragen (Fig. 19).

Koncentrationerna av Si ökade i 15 av vattendragen med ca 0,02-0,24 mg L⁻¹ år⁻¹, men ingen ökning var signifikant (Fig. 20). Störst ökning observerades i Ostvik. Sulfatkoncentrationerna minskar i samtliga vattendrag utom tre, men minskningen är signifikant i endast tre av vattendragen (Fig. 20). Störst signifikant minskning sker i Pipbäcken med 0,0045 mekv L⁻¹ år⁻¹. En signifikant ökning av sulfatkoncentrationerna observerades i två vattendrag i norra Sverige (Kukkasjärvi och Ostvik).

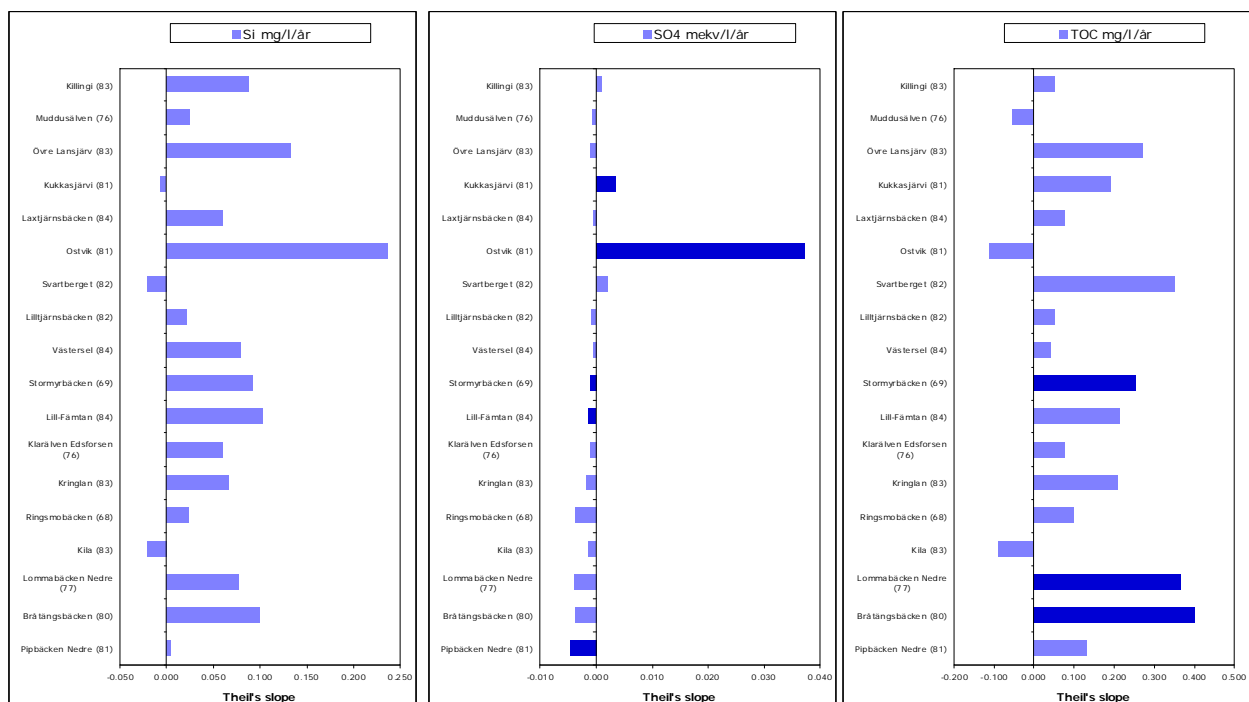
Koncentrationerna av TOC ökar i 15 av 18 vattendrag, från ca 0,05 mg L⁻¹ år⁻¹ i Killingi i norra Sverige, till ca 0,4 mg L⁻¹ år⁻¹ i Lommabäcken och Bråtängsbäcken i södra Sverige (Fig 20). Ökningen är dock endast signifikant i tre av vattendragen (Stormyrbäcken, Lommabäcken samt Bråtängsbäcken). Ökningen i t.ex. Bråtängsbäcken med 0,4 mg L⁻¹ år⁻¹ motsvarar en ökning på ca 2,5% per år, jämfört med medelvärdet under 2001-2002 (16 mg L⁻¹).



Figur 18. Trender i flödet ($m^3 s^{-1} \text{år}^{-1}$) i 18 vattendrag under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.



Figur 19. *Trender i pH, alkalinitet, Ca samt Mg (mekv L⁻¹ år⁻¹) i 18 vattendrag under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trend (p<0,05, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trend visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

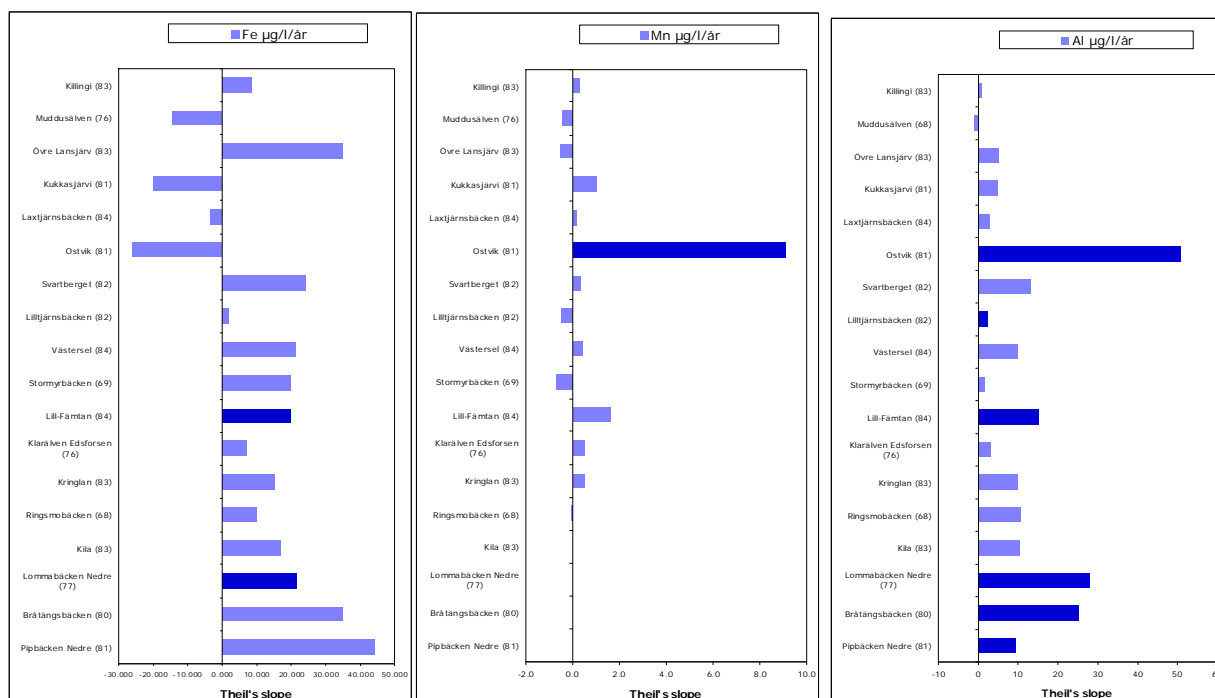


Figur 20. *Trender i koncentrationer av Si, SO₄²⁻ respektive TOC (mg L⁻¹ år⁻¹) i 18 vattendrag under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender (p<0,05, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Trendanalyserna av Fe visar ökande koncentrationer med ca 2-45 µg L⁻¹ år⁻¹ i samtliga vattendrag utom i fyra vattendrag i norra Sverige, där koncentrationerna minskar med 3-25 µg L⁻¹ år⁻¹ (Fig.21). Ingen av koncentrationsminskningarna är dock signifikant. Trenden med ökande Fe-koncentrationer i vattendragen ökar ju längre söderut i Sverige vattendraget är beläget, men ökningarna är bara signifikanta i två av vattendragen (Lill-Fämtan och Lommabäcken). En ökning med t ex 22 µg L⁻¹ år⁻¹ (Lommabäcken) motsvarar en procentuell ökning med ca 5% per år jämfört med medelvärdet vid mätperiodens start (409 µg L⁻¹, medelvärde 2001-2002).

För Mn observerades ingen nord-sydlig gradient i trenderna (Fig. 21), vilket var fallet för Fe. I endast ett vattendrag (Ostvik) observerades en signifikant trend för Mn; en signifikant ökande trend med ca 9 µg L⁻¹ år⁻¹. För övriga vattendrag är ökningarna respektive minskningarna ca 0,5-2 µg L⁻¹ år⁻¹.

Aluminiumkoncentrationerna ökar i samtliga vattendrag utom Muddusälven, och ökningen är signifikant i sex av vattendragen (Fig. 21). Inget tydligt geografiskt mönster observeras i den här gruppen av vattendrag, möjligen finns en tendens till större koncentrationsökningar i södra Sverige om man bortser från Ostvik, som troligen påverkas av närheten till Rönnskärsverken.

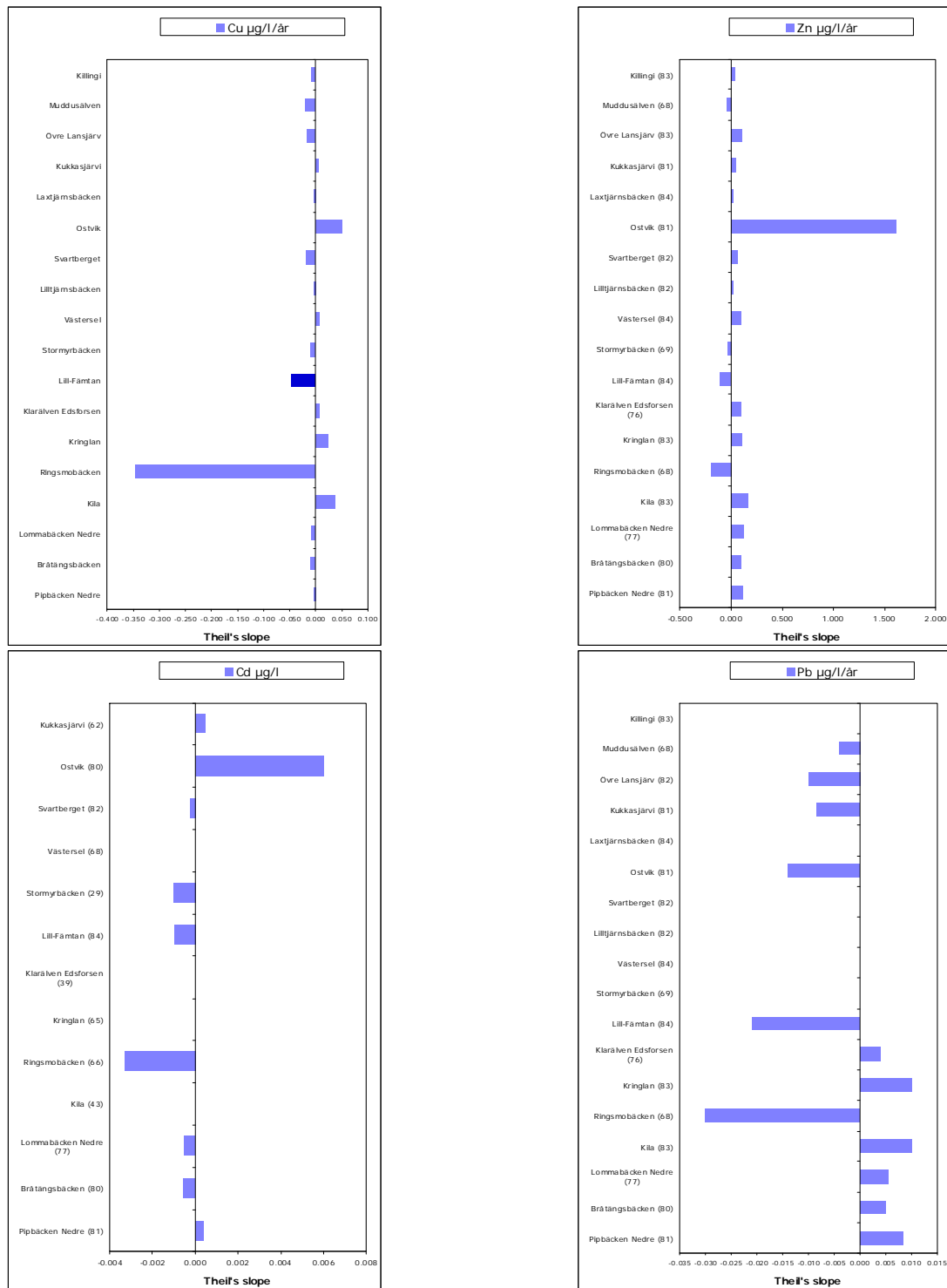


Figur 21. *Trender i koncentrationer av Fe, Mn och Al ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 18 vattendrag under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Trendanalysen av Cu visar koncentrationsökningar med upp till $0,05 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ men även koncentrationsminskningar i ett antal vattendrag (Fig. 22). Endast i vattendraget Lill-Fämtan observerades en signifikant trend som i detta vattendrag var en minskande trend med $0,05 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. Vid en jämförelse med medelkoncentrationen vid mätperiodens början ($0,40 \text{ mg L}^{-1}$ under perioden 2001-2002) motsvarar denna minskning ca 12 % per år.

För Zn finns inga signifikanta trender i koncentrationerna under perioden 2001-2007 (Fig. 22). I de flesta vattendragen sker dock en ökning, med störst ökning i Ostvik ($1,6 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$). Vid trendanalys av Cd observerades inte heller några signifikanta trender i koncentrationerna, men i sex av vattendragen minskar koncentrationerna med upp till $0,0035 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ (Fig. 22). I tre av vattendragen sker en ökning, med störst ökning i Ostvik (ca $0,006 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$).

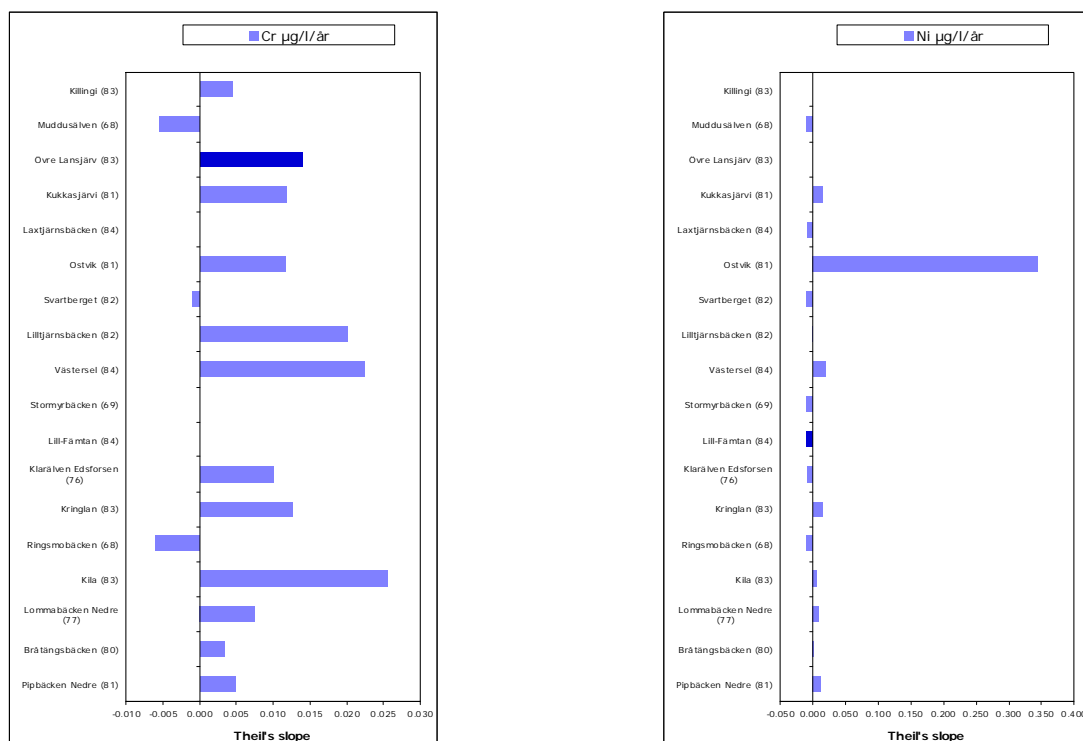
I fem av vattendragen finns ingen trend för Pb och för de övriga 12 vattendragen finns ingen signifikant trend (Fig. 22). I sex av de 12 vattendragen minskar koncentrationerna med upp till $0,03 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ och i de övriga sex vattendragen ökar koncentrationerna med upp till ca $0,01 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$.



Figur 22. Trender i koncentrationer av Cu, Zn, Cd samt Pb ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 18 vattendrag under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trenden ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trenden visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

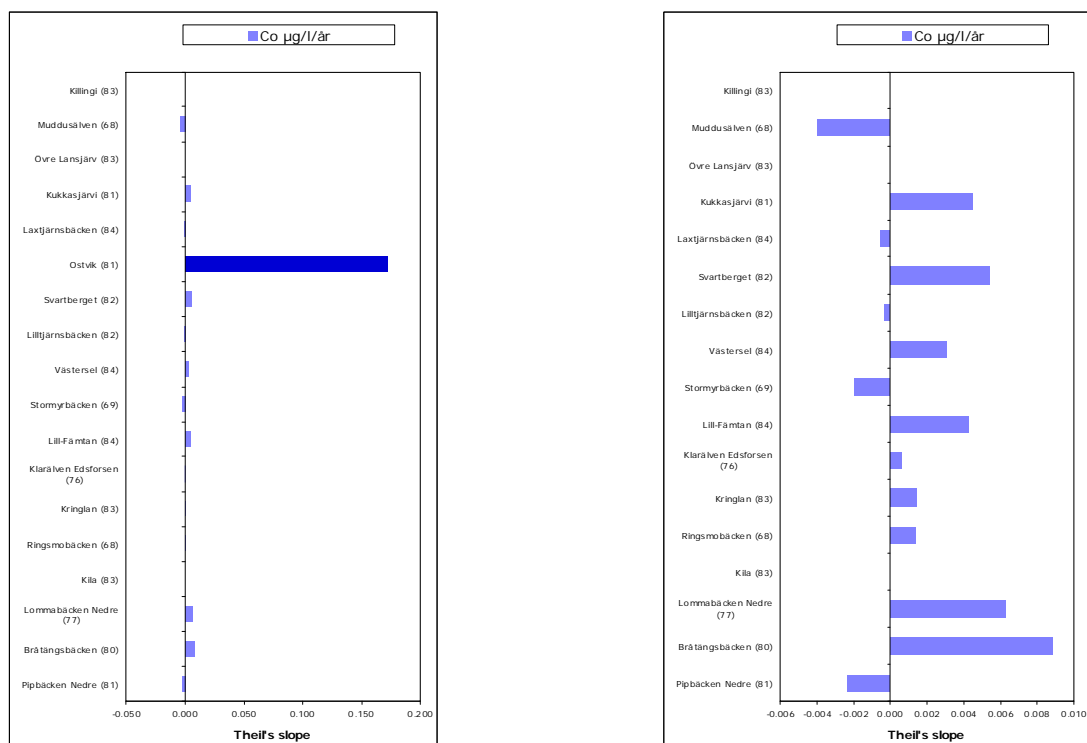
Koncentrationerna av Cr ökar i 12 av vattendragen med upp till $0,025 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, men signifikant ökning observerades endast i Övre Lansjärv, där ökningen är $0,014 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ (Fig 23). I inget av vattendragen observerades en signifikant minskning av Cr koncentrationen.

Koncentrationsökningen av Ni är inte signifikant i något av de åtta vattendrag i vilka koncentrationen ökar (Fig. 23). Ökningen är mellan $0,005$ - $0,02 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ med störst ökning i Ostvik ($0,35 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$). I sju vattendrag minskar Ni koncentrationen men minskningen är bara signifikant i Lill-Fämtan ($0,01 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$).



Figur 23. *Trender i koncentrationer av Cr och Ni ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 18 vattendrag under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

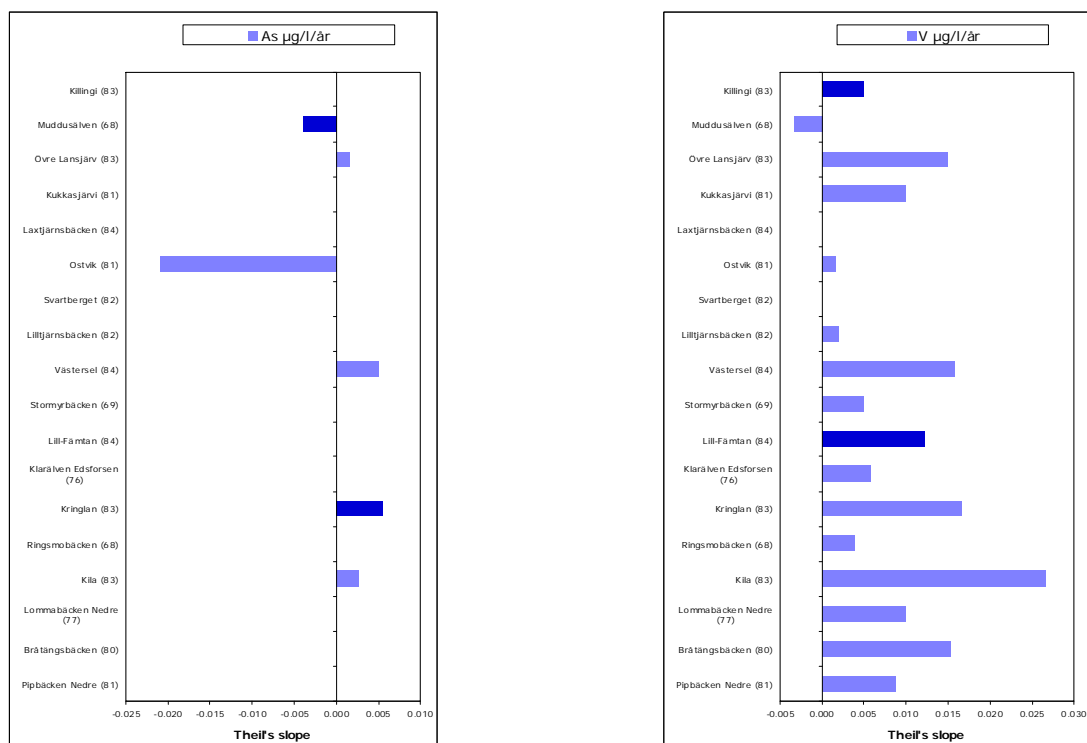
Bland de få vattendrag som uppvisar någon trend i Co koncentration är Ostvik det enda vattendrag med en signifikant trend (Fig 24). I Ostvik ökar koncentrationen med $0,17 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$, vilket är en anmärkningsvärd hög ökning jämfört med övriga vattendrag där ökningen är ca $0,004$ - $0,008 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. I Ostvik motsvarar en ökning med $0,17 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ en ökning med ca 20% per år, då ökningen jämförs med medelvärdet vid mätperiodens början ($0,84 \mu\text{g L}^{-1}$, medelvärde 2001-2002).



Figur 24. *Trender i koncentrationer av Co ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 18 respektive 17 vattendrag (Ostvik undantaget) under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trender ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trender visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.*

Endast sex vattendrag uppvisar någon trend i As-koncentration (Fig 25), varav signifikant minskning av koncentrationen observerades endast i Muddusälven ($0,004 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) och signifikant ökning observerades endast i Kringlan ($0,005 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$). Koncentrationen av As minskar mest i Ostvik ($0,021 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$).

Trendanalysen av V visar att koncentrationerna ökar i 15 av vattendragen (Fig 25). Ökningen är dock signifikant enbart i två av vattendragen (Killingi och Lill-Fämtn), i vilka koncentrationen ökar med $0,005$ respektive $0,012 \mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$. Vid jämförelse med koncentrationen vid mätperiodens början så motsvarar det en ökning med ca 2,5% i Lill-Fämtn ($0,50 \mu\text{g L}^{-1}$, medelvärde 2001-2002) och ca 3% i Killingi ($0,15 \mu\text{g L}^{-1}$, medelvärde 2001-2002). Ingen signifikant minskning av V observerades bland de 18 vattendragen.



Figur 25. Trenderna i koncentrationer av As och V ($\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$) i 18 vattendrag under perioden 2001-2007. Trenderna är beräknade med Theil's slope där statistiskt signifikanta trenderna ($p < 0,05$, Seasonal Kendall) visas med mörkblå staplar, medan icke statistiskt signifikanta trenderna visas med ljusblå staplar. Vattendragen är sorterade från norr (längst upp) till söder (längst ner) och parentes efter vattendragets namn anger antal observationer.

Sammanfattning av trenderna i flux under perioden 2001-2007

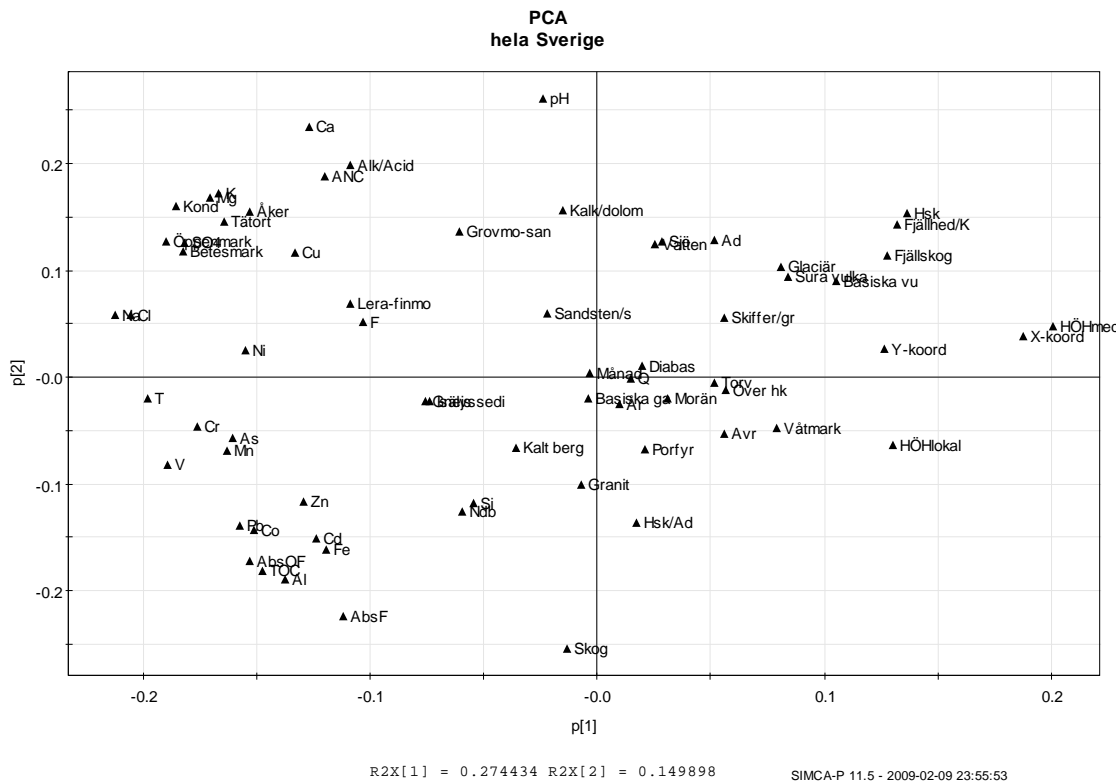
Generellt följer mönstren i trenderna för fluxberäkningarna av Ca, Mg, SO_4^{2-} (samtliga i $\text{mekv m}^{-2} \text{dygn}^{-1}$), Si, TOC samt Fe och Mn ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dygn}^{-1}$) de geografiska mönstren och övergripande resultat som observerats för trenderna i koncentrationerna. Den huvudsakliga skillnaden vid trendanalys av fluxberäkningarna jämfört med resultaten vid trendanalysen av koncentrationerna är att färre signifikanta trenderna observeras vid analys av fluxerna. Detta gäller särskilt Ca och Mg. I de vattendrag som ingick i gruppen omfattande åren 1998-2007 minskar fluxerna av TOC i samtliga vattendrag utom tre, men minskningen är endast signifikant i två av vattendragen. I de vattendrag som ingick i gruppen omfattande åren 2001-2007 ökar dock fluxerna i 10 av de 18 vattendragen, men dock inte signifikant. Trenderna i fluxer av spårmetallerna Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Ni, Co, As samt V har liknande övergripande resultat som observerats för trenderna i koncentrationerna.

Multivariat analys (1998-2007)

PCA

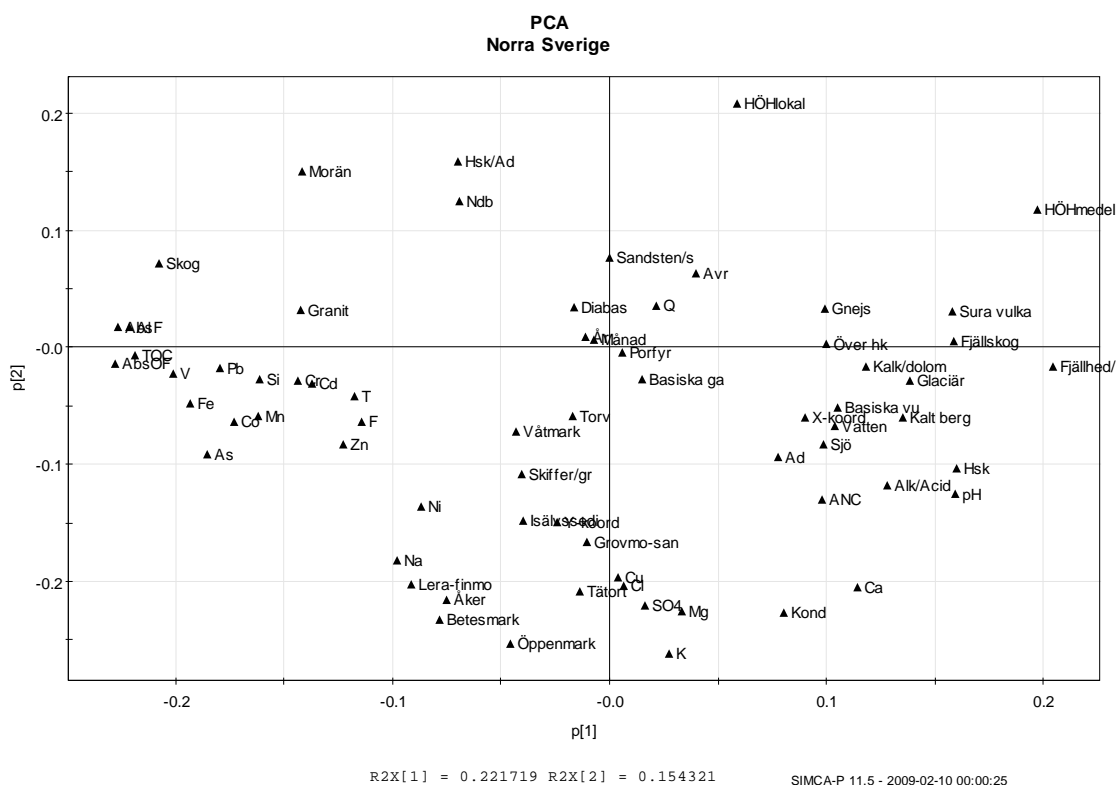
PCA (se beskrivningen av multivariata metoder i avsnittet "Material och Metoder") gjordes på tre olika dataset, hela datamaterialet, vattendrag i norra Sverige och vattendrag i södra Sverige. I Fig. 26-28 visas loadingplottar (PC1 mot PC2) för de tre modellerna. En förteckning över samtliga variabler i den multivariata analysen redovisas i Bilaga 5.

I PCA'n för hela Sverige (Fig. 26) har X-koordinat, höjd över havet, och variabler som har med fjäll att göra höga positiva loadings på den första principalkomponenten (PC1), medan temperatur, Na, Cl, öppen mark och betesmark har stora negativa loadings. Detta kan tolkas som att PC1 till stor del motsvarar en nord-sydlig gradient. PC2 skiljer på vattendrag med högt pH, alkalinitet och ANC från vattendrag med höga koncentrationer av TOC och vars avrinningsområde domineras av skog och PC2 kan alltså antas motsvara en pH-TOC gradient. Samtliga metaller har negativa loadings på PC1, vilket enligt ovanstående resonemang tolkas som att metallkoncentrationerna generellt är högre i södra Sverige än i norra Sverige, vilket stämmer väl överens med det generella depositionsmonstret över Sverige (Kindbom et al., 2001; Rühling och Tyler, 2001). De flesta metallerna har också negativa loadings på PC2. Metallkoncentrationerna ska alltså generellt öka med minskande pH och ökande koncentration av organiskt material, något som också stämmer väl överens med vad som kan förväntas. Ett generellt mönster för metallerna är att de ligger relativt väl samlade i loadingplotten, vilket innebär att de samvarierar i hög grad.

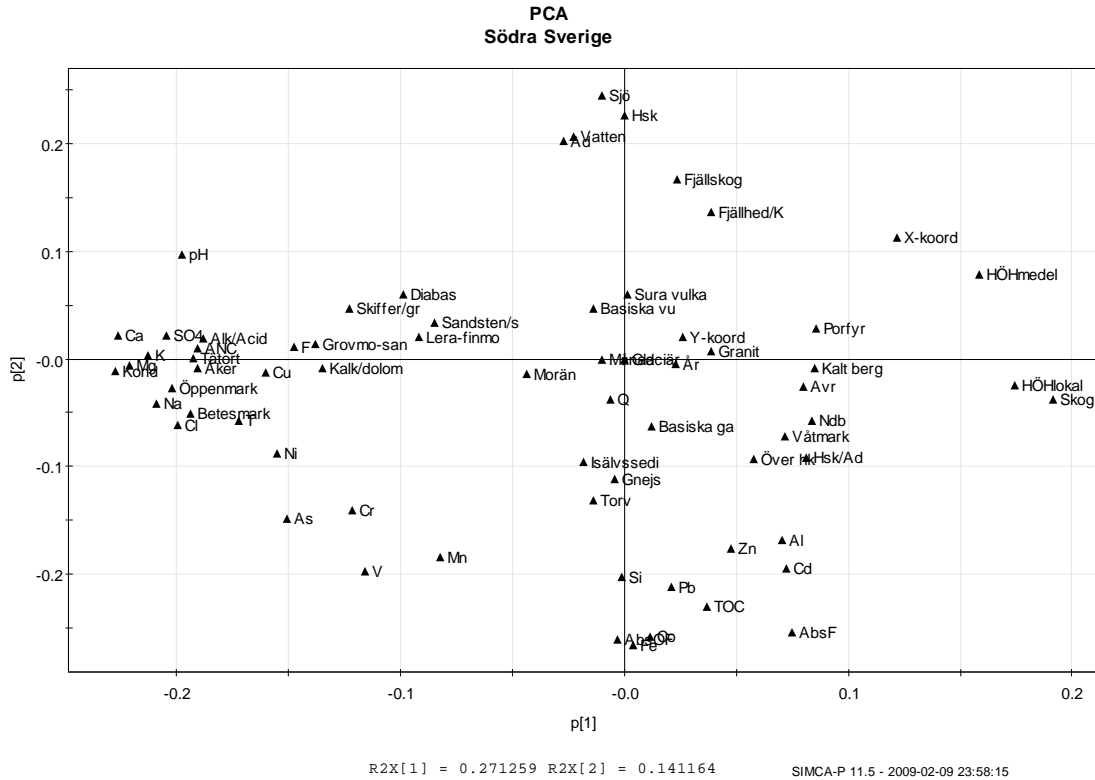


Figur 26. PCA, Loading plot för hela datamaterialet, omfattande data från 80 vattendrag. Modellen har 9 signifikanta komponenter, ($R2X = 0,726$; $Q2(\text{cum}) = 0,549$)

Även i loadingplottarna för de två PCA-modellerna för norra och södra Sverige (Fig. 27 och 28) ligger de flesta metallerna väl samlade, vilket betyder att det finns en samvariation. I loadingplotten för norra Sverige (Fig. 28) har bl.a. pH och alkalinitet höga positiva loadings på den första komponenten, medan TOC, absorbans och de flesta metaller har negativa loadings. Detta tyder på att metallerna samvarierar med koncentrationerna av organiskt material, med ökande metallkoncentrationer vid ökande TOC-koncentrationer, samtidigt som metallkoncentrationerna minskar med ökande pH och alkalinitet.



Figur 27. PCA, Loading plot för vattendrag i norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 10 signifikanta komponenter ($R2X = 0,787$; $Q2(cum) = 0,625$).



Figur 28. PCA, Loading plot för vattendrag i södra Sverige. Modellen har 10 signifikanta komponenter, ($R2X = 0,766$; $Q2(cum) = 0,610$)

PLS

Resultaten för de olika PLS-modellerna visas som korrelationskoefficienter, där samtliga signifikanta principalkomponenter har vägts in i resultatet. Korrelationskoefficienterna relaterar till centrerade och skalade x-data medan y-variabeln endast är skalad, inte centrerad. Detta innebär att koefficienterna i princip visar hur starkt y-variabeln är korrelerad till den systematiska delen av varje x-variabel. Observera att korrelation här används som synonym till samvariation, vilket inte behöver (men kan) betyda att sambandet mellan variablerna är kausalt.

Skalningen gör de olika x-variablerna jämförbara, trots att originalvariablerna har olika enheter och storlekar. Storleken på korrelationskoefficienten representerar förändringen i respons då den aktuella x-variabeln varierar från 0 till 1 (dvs. en standardavvikelse då data är normaliserade till medelvärdet 0 och variansen 1) medan resterande x-variabler hålls konstanta, som sitt medelvärde.

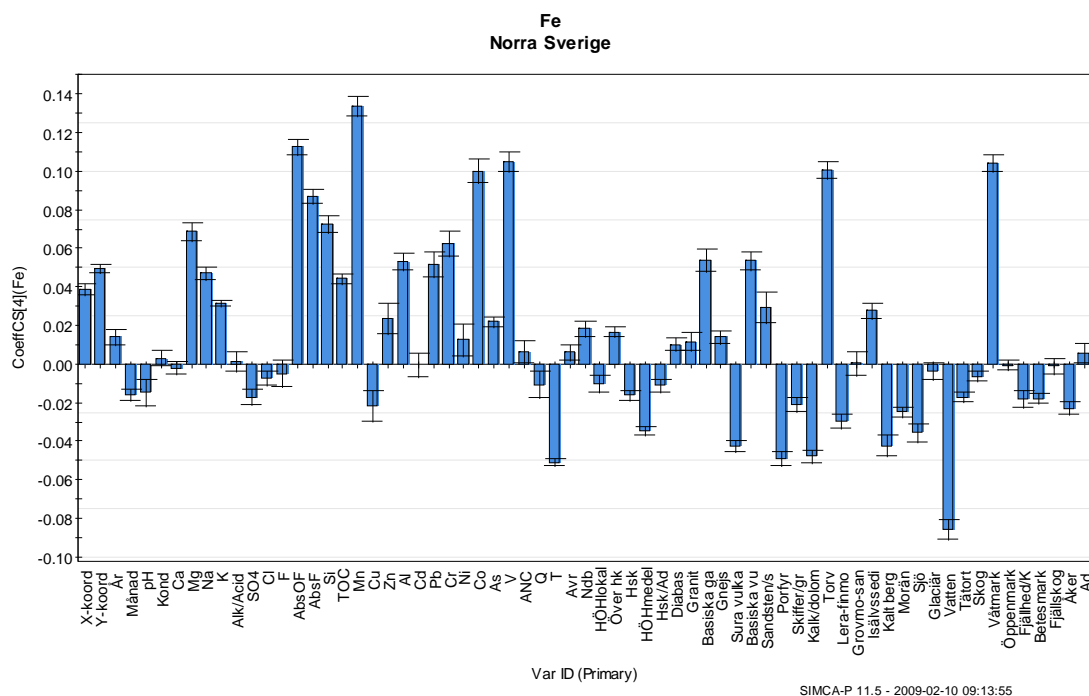
Felstaplarna anger koefficienternas konfidensintervall, vilket är satt till 95 %. Koefficienten är signifikant (större än "bruset" i data) då konfidensintervallet inte korsar noll-punkten, dvs. variabeln inverkar med 95% sannolikhet på responsvariabeln.

Fe

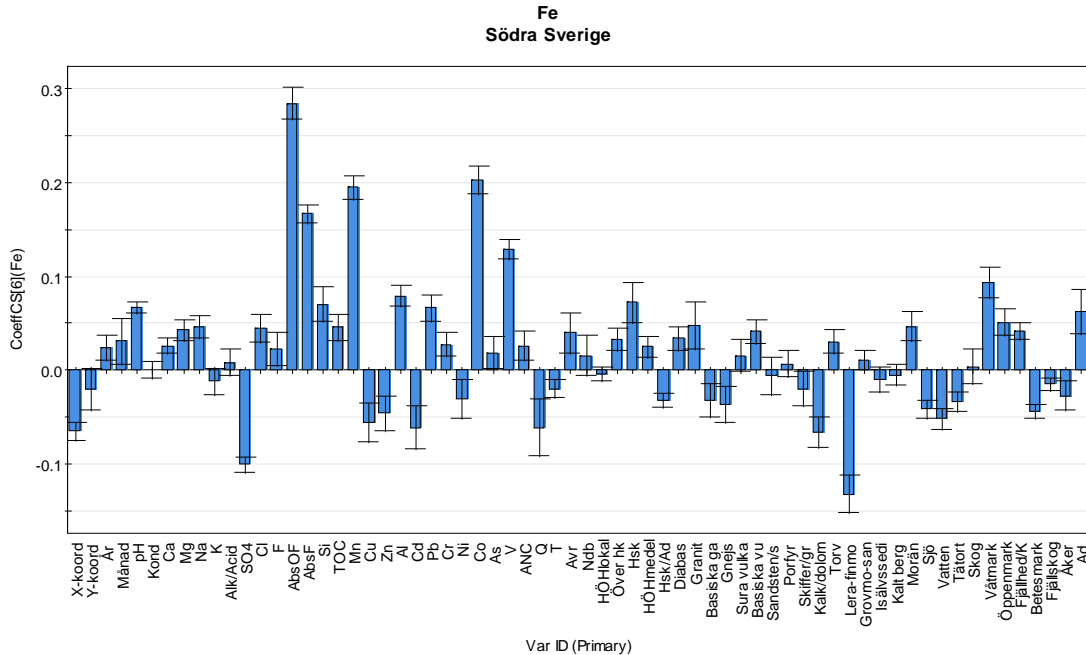
De två PLS-modellerna för norra (Fig. 29) och södra (Fig. 30) Sverige med Fe som responsvariabel (y-variabel) har många likheter, men det finns också skillnader. Modellen för norra Sverige har 4 signifikanta komponenter, $R^2X = 0,494$, $R^2Y = 0,931$ och $Q^2(\text{cum}) = 0,931$ (dvs. ca 49 % av variansen i x-blocket förklarar 93% av variansen i Fe och prediktionsgraden för Fe är 93%). Detta innebär att variansen i Fe-koncentration förklaras relativt bra av modellen och att Fe kan predikteras väl. Däremot används en relativt liten del av variansen i x-blocket för att förklara variansen i Fe, vilket innebär att modellen innehåller en hel del variabler som inte har så stor betydelse för Fe-koncentrationen. Motsvarande modell för södra Sverige har 6 signifikanta komponenter ($R^2X = 0,592$; $R^2Y = 0,919$; $Q^2(\text{cum}) = 0,918$). Gemensamt för båda modellerna är en stark positiv korrelation mellan Fe och absorbans/TOC samt med ett antal övriga metaller, främst Mn, Co och V.

I norra Sverige (Fig. 29) tyder modellen på att Fe samvarierar med andel torv och andel våtmark i avrinningsområdet medan det finns en negativ korrelation med andel vatten i avrinningsområdet.

I södra Sverige (Fig. 30) visar modellen en negativ korrelation mellan Fe och andel lera-finmo i avrinningsområdet samt en positiv korrelation med andel våtmark.



Figur 29. Korrelationskoefficienter mellan Fe och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 4 signifikanta komponenter ($R^2X = 0,494$; $R^2Y = 0,931$; $Q^2(\text{cum}) = 0,931$)



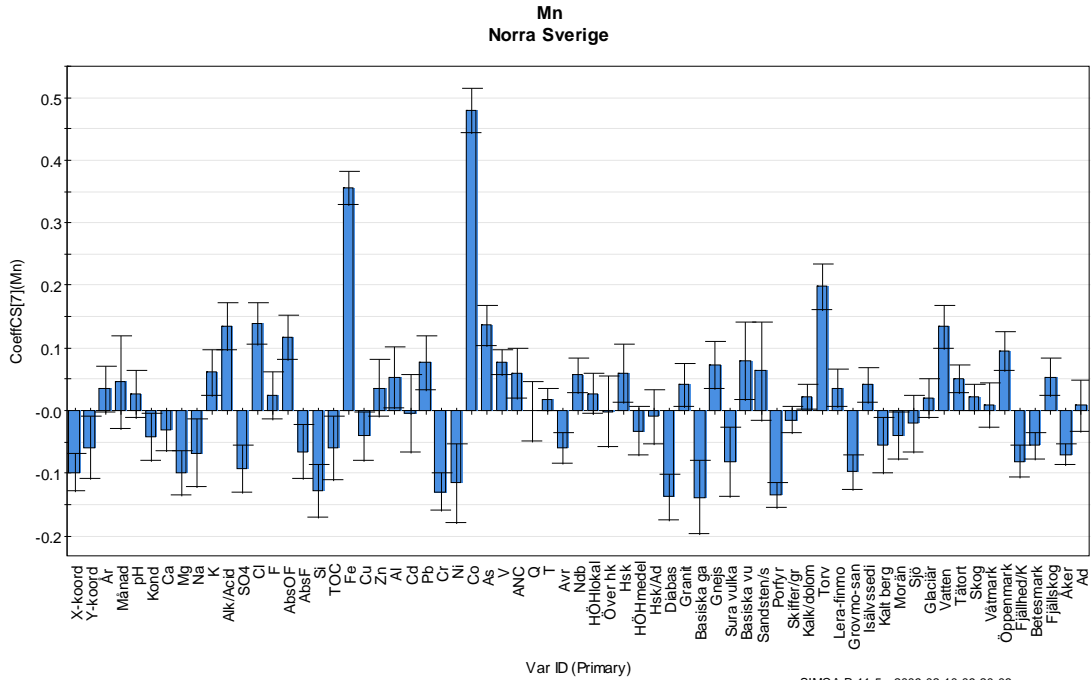
Figur 30. Korrelationskoefficienter mellan Fe och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,592$; $R2Y = 0,919$; $Q2(cum) = 0,918$).

Mn

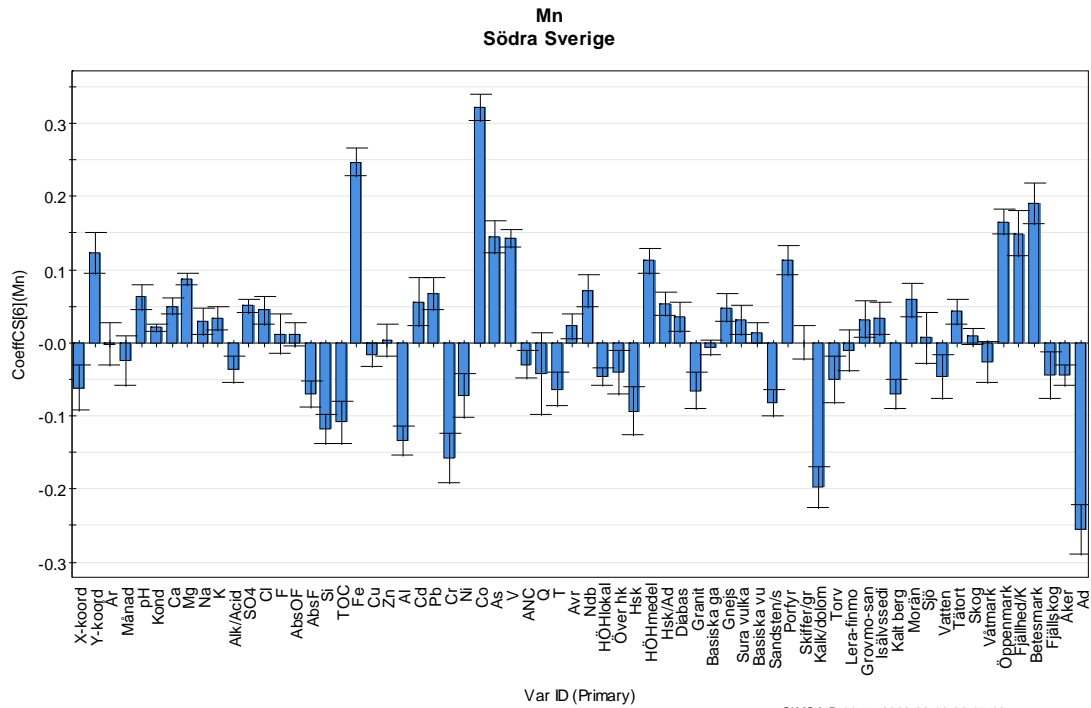
I både norra och södra Sverige (Fig. 31 och 32) är det tydligaste mönstret en stark positiv korrelation med Co och Fe. Dessutom finns svagare positiva korrelationer med bl.a. As, V och Pb. I övrigt skiljer sig modellerna för norra och södra Sverige en hel del.

I norra Sverige (Fig. 31) tyder modellen på att Mn korrelerar positivt med andel torvmark och andel vatten i avrinningsområdet medan negativa korrelationer finns med andel porfyr, basiska gabbro och diabas i avrinningsområdet. Intressant att notera är också att Mn korrelerar positivt med absorbans på ofiltrerade prover medan korrelationerna med absorbans på ofiltrerade prover och TOC är negativa. Detta tyder på att partiklar kan vara viktiga för Mn-koncentrationerna.

I södra Sverige (Fig. 32) visar modellen negativ korrelation mellan Mn och avrinningsområdets area samt andel av avrinningsområdet som domineras av kalksten/dolomit. Dessutom finns relativt kraftiga negativa korrelationer med Cr och Al, medan andel av avrinningsområdet som domineras av öppen mark, fjällhed/kalfjäll och betesmark verkar korrespondera med ökade Mn-koncentrationer. I modellen för södra Sverige återfinns inte den positiva korrelationen mellan Mn och absorbans för ofiltrerade prover som observerades i norra Sverige.



Figur 31. Korrelationskoefficienter mellan Mn och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 7 signifikanta komponenter ($R2X = 0,592$; $R2Y = 0,824$; $Q2(cum) = 0,820$).



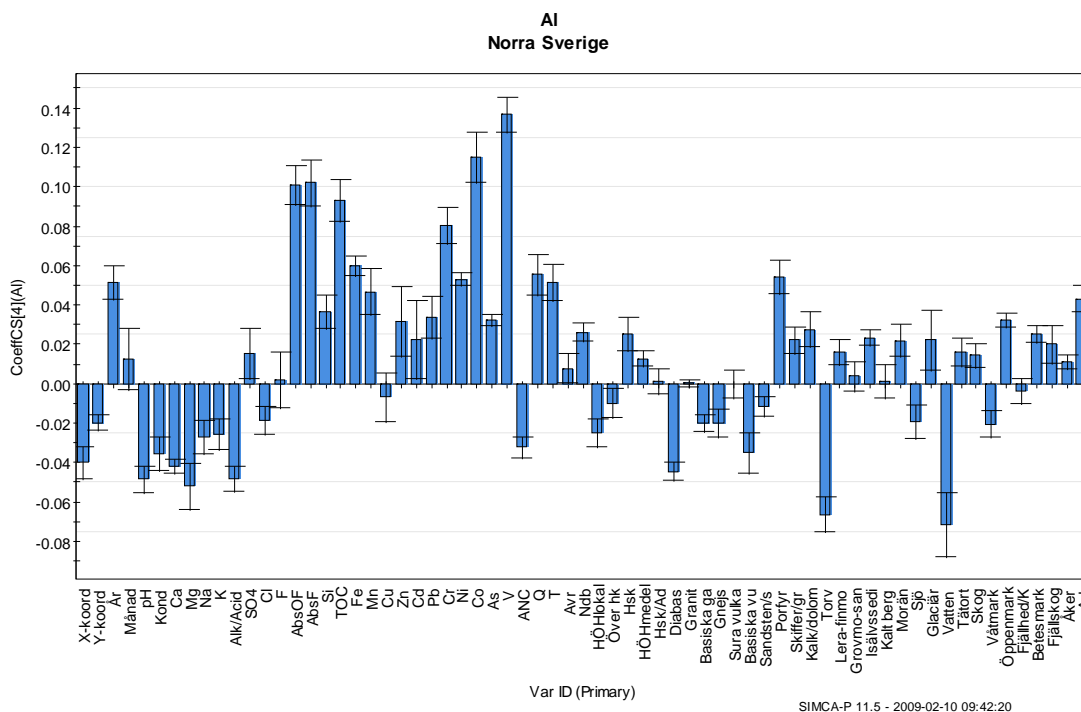
Figur 32. Korrelationskoefficienter mellan Mn och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,596$; $R2Y = 0,787$; $Q2(cum) = 0,784$).

Al

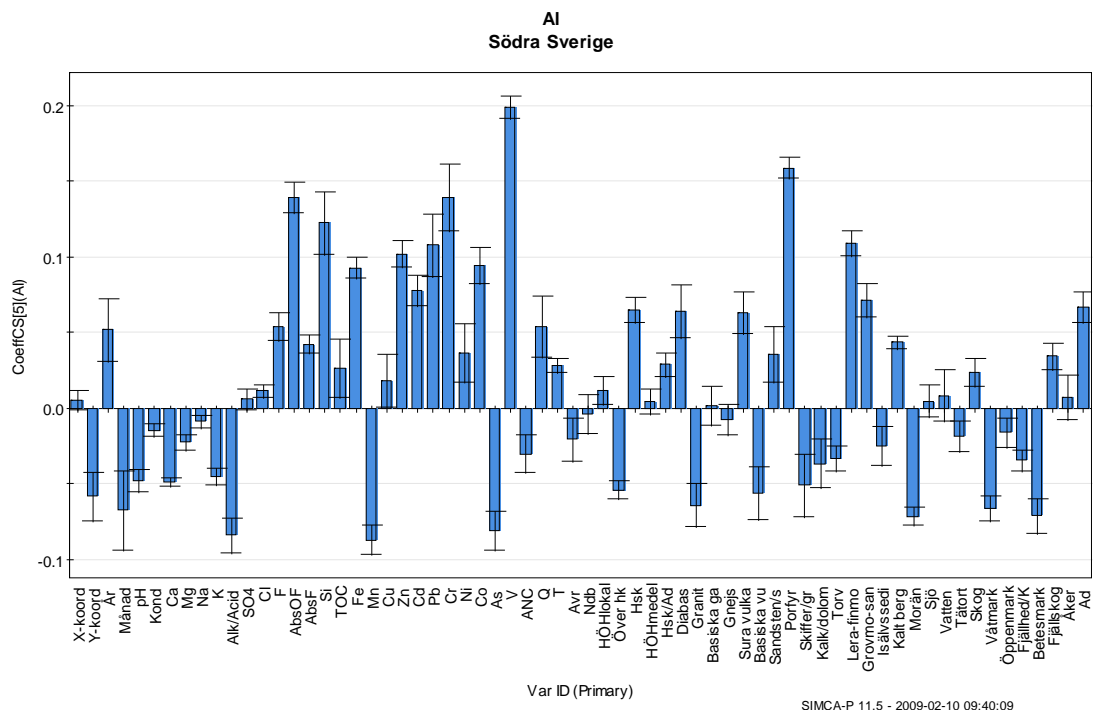
Aluminium samvarierar med de flesta andra metaller, mest tydligt med V, Co och Cr. Dessutom finns en positiv korrelation med absorbans och en svagare negativ korrelation med pH, alkalinitet och flera baskatjoner, som Ca och Mg. Ett annat generellt drag är en positiv korrelation med årtal, vilket tyder på att Al-koncentrationerna generellt ökar både i norra och södra Sverige. En svagare positiv korrelation med vattenflöde (Q) kan också utläsas i båda modellerna (Fig. 33 och 34).

I norra Sverige är samvariationen stark med absorbans både på filtrerade och ofiltrerade prover samt med TOC (Fig. 33), medan i södra Sverige är samvariationen hög med absorbans på ofiltrerade prover, men relativt låg med filtrerad absorbans och TOC (Fig. 34). Detta tyder på att partiklar har en större inverkan på Al-koncentrationer i södra Sverige relativt den norra delen av landet.

Modellen för norra Sverige tyder på att andel torv och andel vatten i avrinningsområdet påverkar Al-koncentrationerna negativt. I södra Sverige verkar Al-koncentrationerna korrelera positivt med andel porfyr och andel lera-finmo i avrinningsområdet. Dessutom finns en svag samvariation med fluorid.



Figur 33. Korrelationskoefficienter mellan Al och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 4 signifikanta komponenter ($R2X = 0,464$; $R2Y = 0,905$; $Q2(cum) = 0,904$).

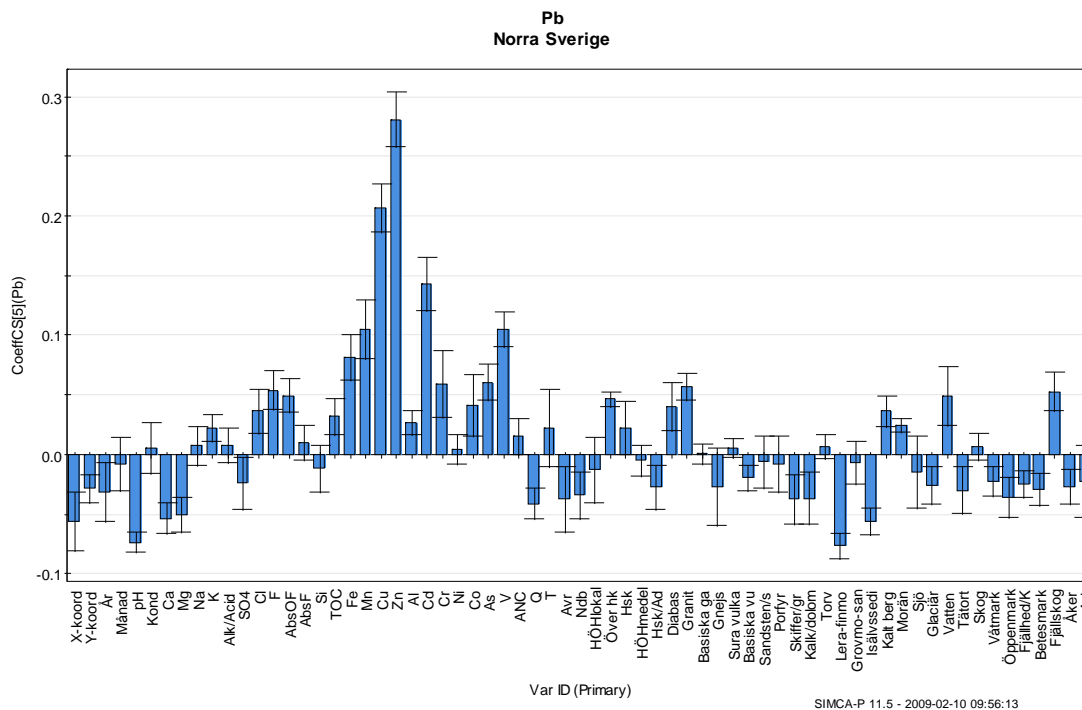


Figur 34. Korrelationskoefficienter mellan Al och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 5 signifikanta komponenter ($R2X = 0,555$; $R2Y = 0,867$; $Q2(cum) = 0,865$).

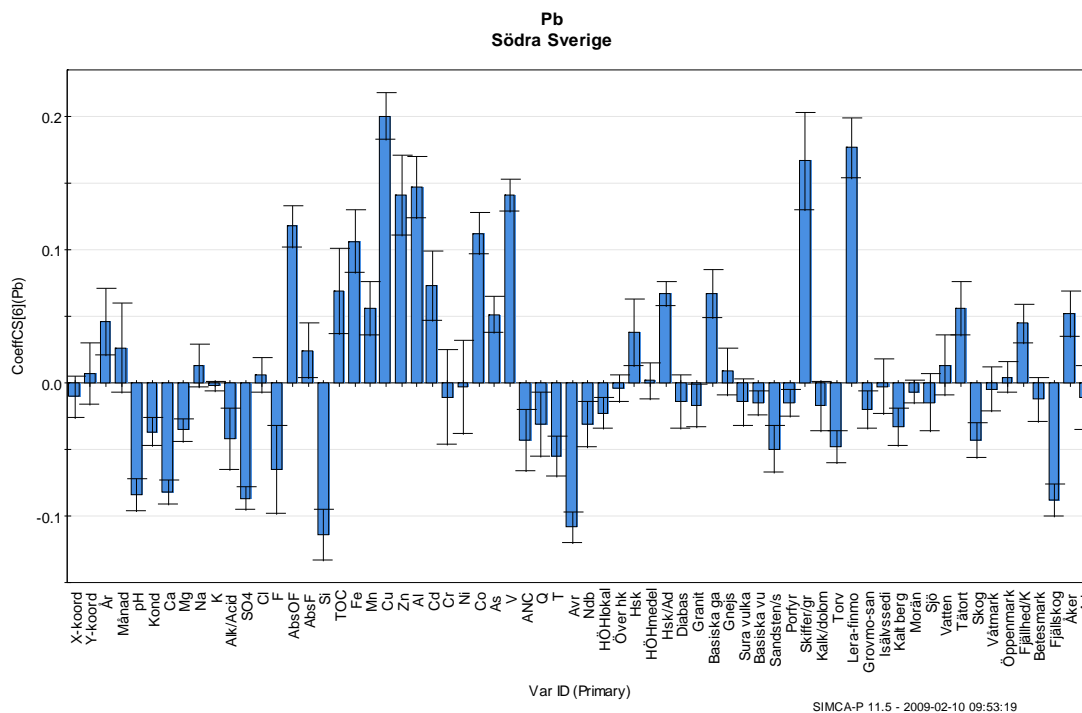
Pb

Bly samvarierar starkt med Zn och Cu i båda modellerna (Fig. 35 och 36). Dessutom finns en positiv korrelation med Al, V, Co, Fe, Mn och Cd. I båda regionerna finns dessutom en negativ korrelation med pH och baskationer (främst Ca).

I södra Sverige (Fig. 36) finns dessutom en relativt stark positiv korrelation med absorbans (ofiltrerade prov) och negativa korrelationer med SO_4^{2-} och Si. Modellen för södra Sverige visar också på en negativ korrelation med områdets medelavrinning och andel fjällskog, samt positiva korrelationer med andel skiffer/gråvacka och andel lera-finno i avrinningsområdet.



Figur 35. Korrelationskoefficienter mellan Pb och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,517$; $R2Y = 0,792$; $Q2(cum) = 0,787$).



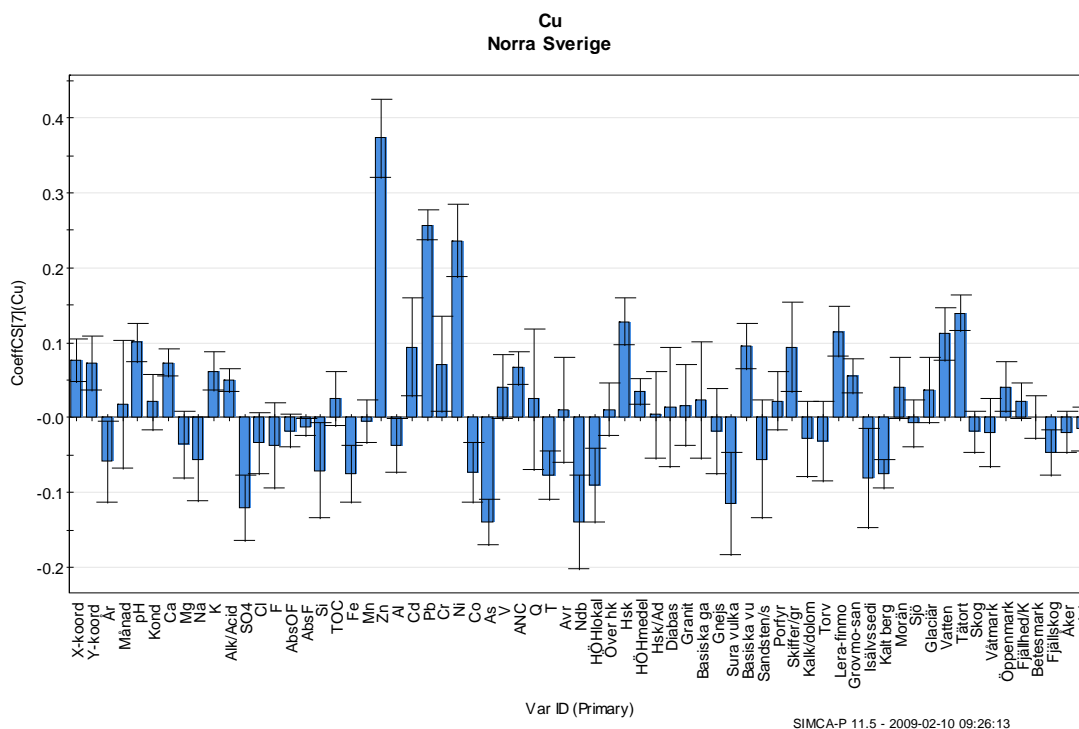
Figur 36. Korrelationskoefficienter mellan Pb och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,610$; $R2Y = 0,771$; $Q2(cum) = 0,767$).

Cu

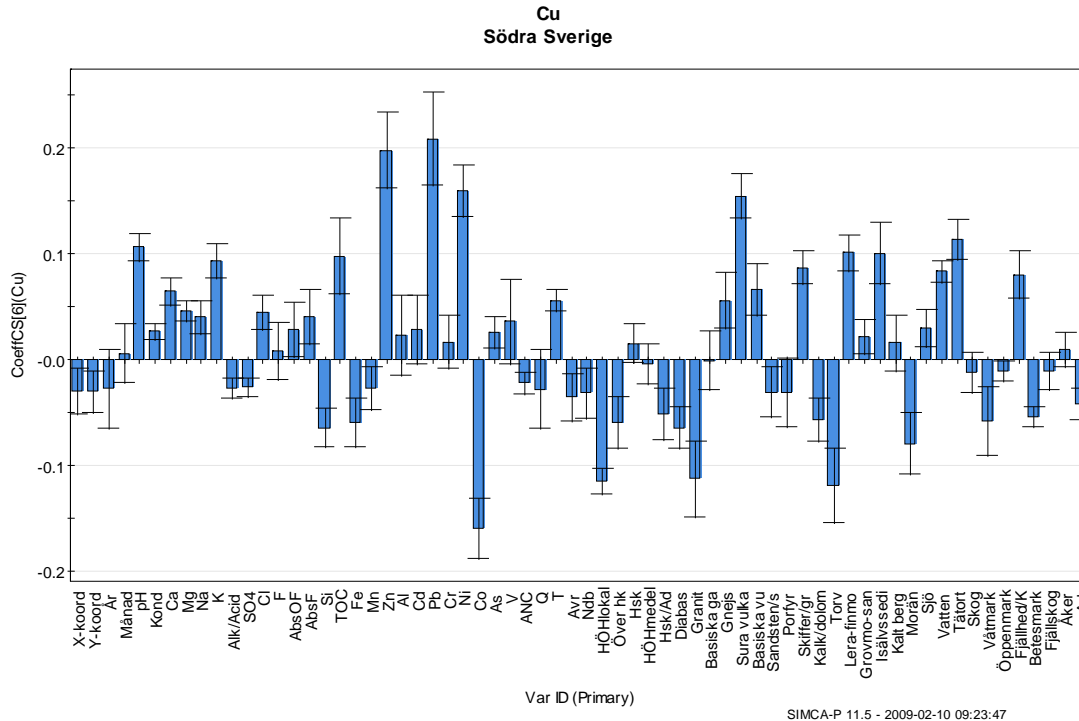
Mest tydligt för koppar, i både norra och södra Sverige (Fig. 37 och 38), är de positiva korrelationerna med Zn, Pb och Ni. Gemensamt för de båda regionerna är också positiv samvariation mellan Cu och andel tätort i avrinningsområdet, lera-finmo och pH.

I norra Sverige tyder modellen på att Cu korrelerar negativt med SO_4^{2-} , As, medelnederbörd och andel sura vulkaniska bergarter i avrinningsområdet, medan andel vatten och höjdskillnad inom avrinningsområdet visar positiva samband med Cu (Fig. 37).

Modellen för södra Sverige (Fig. 38) visar på ett starkt negativt samband mellan Cu och Co. Dessutom korrelerar Cu enligt modellen negativt med bl.a. provtagningslokalens höjd över havet och andel granit och torv i avrinningsområdet, medan andel sura vulkaniska bergarter och isälvsediment i avrinningsområdet korrelerar positivt med Cu.



Figur 37. Korrelationskoefficienter mellan Cu och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 7 signifikanta komponenter ($R2X = 0,599$; $R2Y = 0,789$; $Q2(cum) = 0,780$).



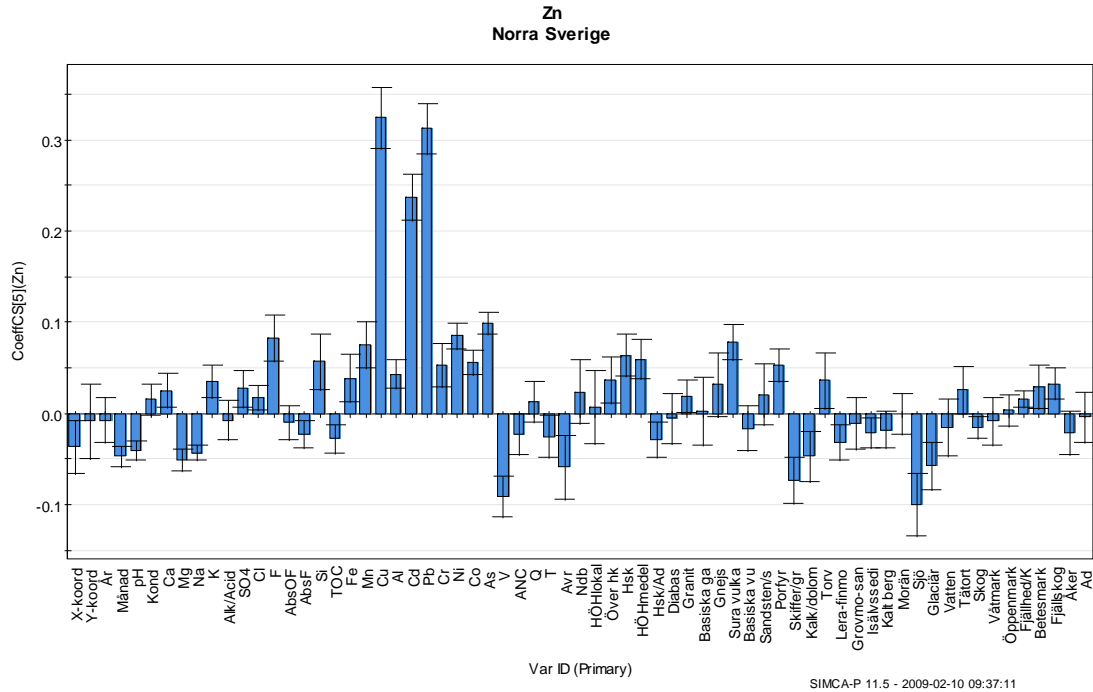
Figur 38. Korrelationskoefficienter mellan Cu och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,612$; $R2Y = 0,816$; $Q2(cum) = 0,812$).

Zn

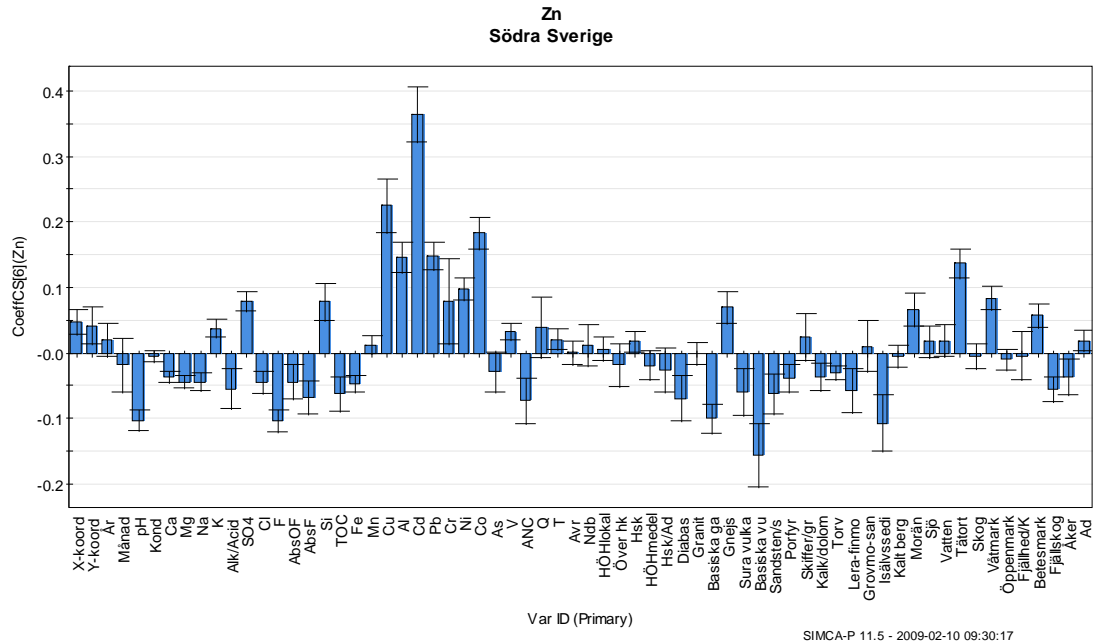
Zink uppvisar en stark positiv korrelation med Cd, Cu i både norra och södra Sverige (Fig. 39 och 40) samt med Pb i norra Sverige. Dessutom samvarierar Zn med de flesta andra metaller i båda regionerna.

I norra Sverige (Fig. 39) finns också bla en negativ korrelation med andelen sjö i avrinningsområdet.

I södra Sverige (Fig. 40) finns en negativ korrelation med pH, andel basiska vulkaniska bergarter och andel isälvssediment i avrinningsområdet och en positiv korrelation med andelen tätort i avrinningsområdet.



Figur 39. Korrelationskoefficienter mellan Zn och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 5 signifikanta komponenter ($R2X = 0,510$; $R2Y = 0,754$; $Q2(cum) = 0,747$).



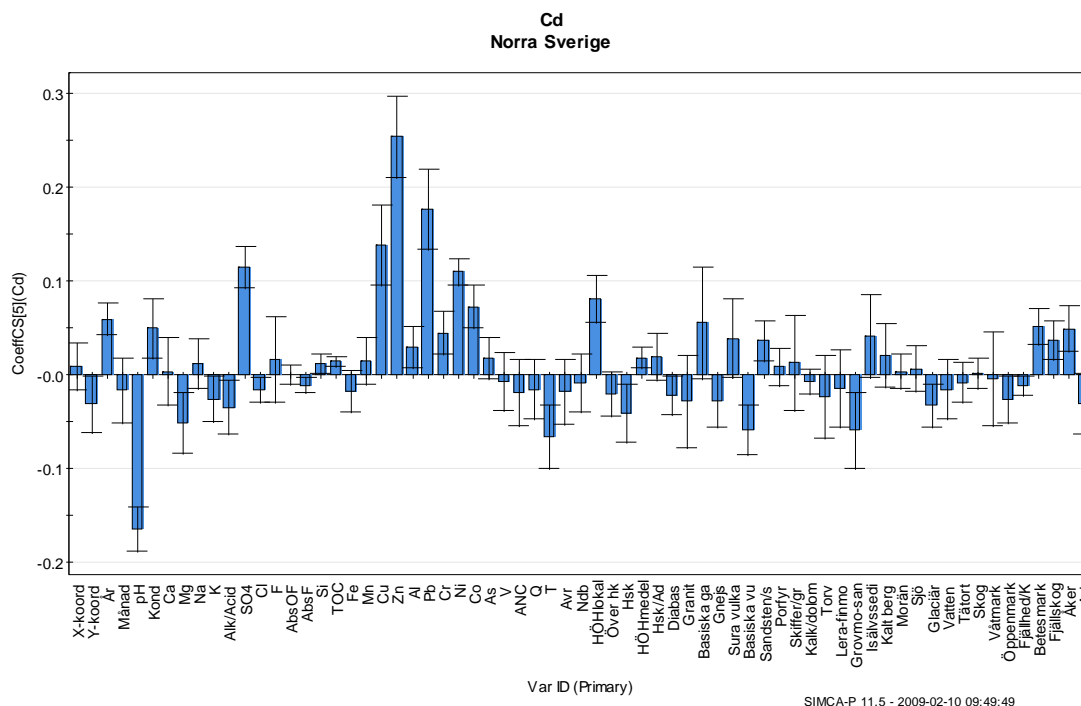
Figur 40. Korrelationskoefficienter mellan Zn och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,596$; $R2Y = 0,767$; $Q2(cum) = 0,763$).

Cd

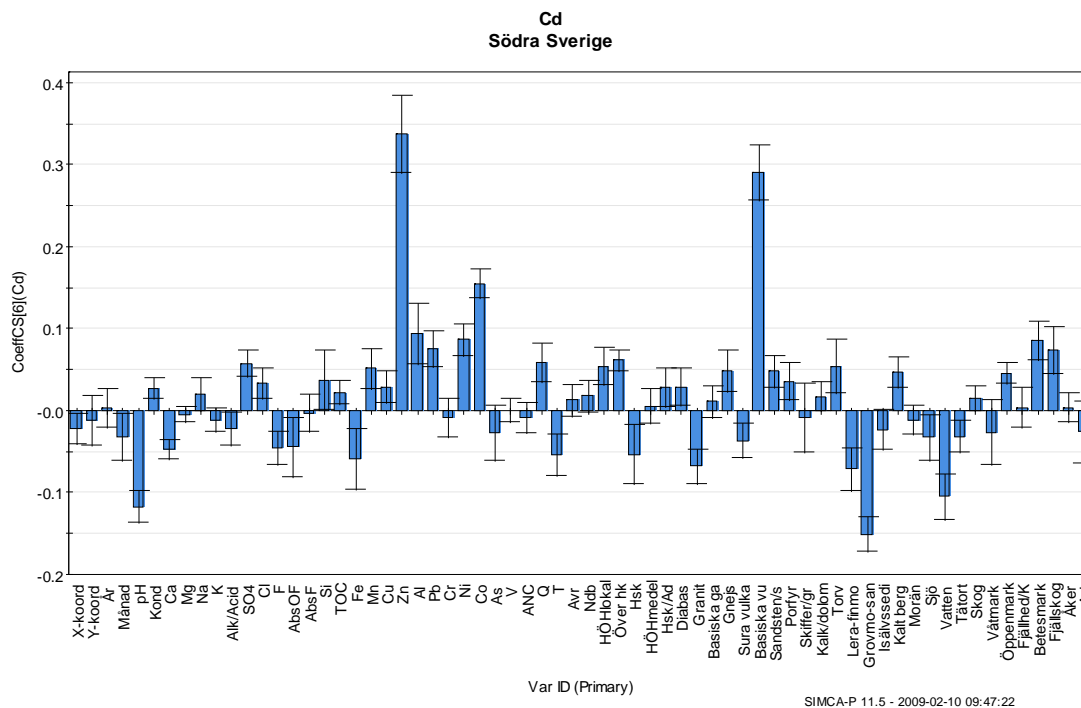
En stark positiv samvariation med Zn är det som tydligast syns i PLS-modellerna för Cd. I övrigt samvarierar Cd med ett flertal andra metaller, mest tydligt med Pb, Cu och Ni i norra Sverige och med Co i södra Sverige. Dessutom finns en tydlig negativ korrelation med pH i båda regionerna (Fig. 41 och 42).

I norra Sverige finns dessutom en relativt stark samvariation med bl.a. SO_4^{2-} .

I södra Sverige finns en tydlig positiv korrelation med andel basiska vulkaniska bergarter inom avrinningsområdet samt negativa samband med andel grovmo-sand-grus och andel vatten.



Figur 41. Korrelationskoefficienter mellan Cd och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 5 signifikanta komponenter ($R2X = 0,507$; $R2Y = 0,637$; $Q2(\text{cum}) = 0,626$).



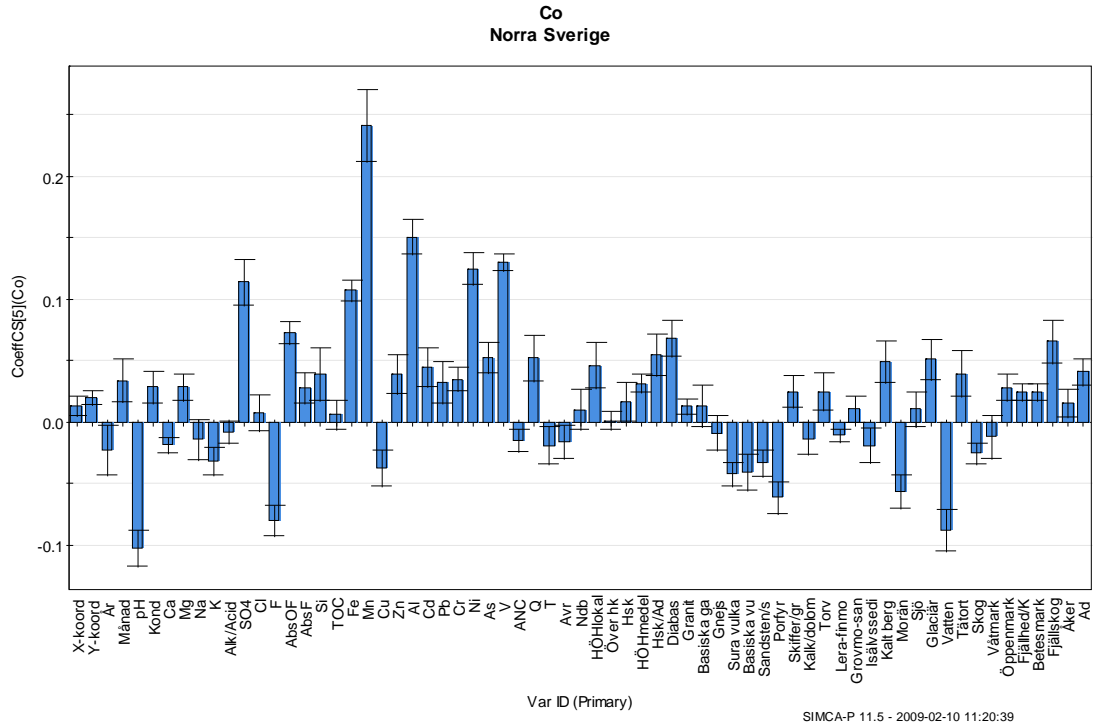
Figur 42. Korrelationskoefficienter mellan Cd och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,588$; $R2Y = 0,799$; $Q2(cum) = 0,794$).

Co

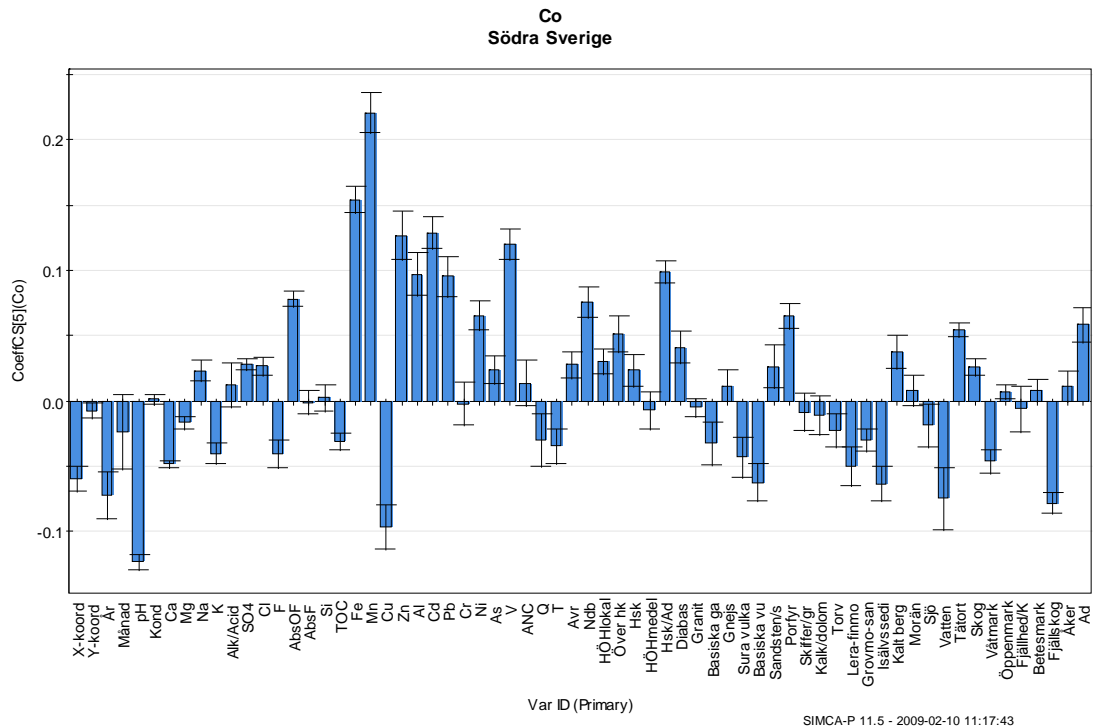
Kobolt uppvisar främst en stark positiv samvariation med Mn och en negativ korrelation med pH i både norra och södra Sverige (Fig. 43 och 44). Dessutom korrelerar Co positivt med Fe, Al, V, Ni, Cd och Zn.

I norra Sverige (Fig. 43) finns också en tydlig positiv korrelation med SO_4^{2-} och en svagare positiv korrelation med absorbans (ofiltrerade prov) samt en negativ korrelation med andel vatten inom avrinningsområdet.

Modellen för södra Sverige (Fig. 44) visar en positiv korrelation med absorbans (ofiltrerade prov) samt en negativ korrelation med andel vatten inom avrinningsområdet.



Figur 43. Korrelationskoefficienter mellan Co och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 5 signifikanta komponenter ($R2X = 0,527$; $R2Y = 0,913$; $Q2(cum) = 0,912$).



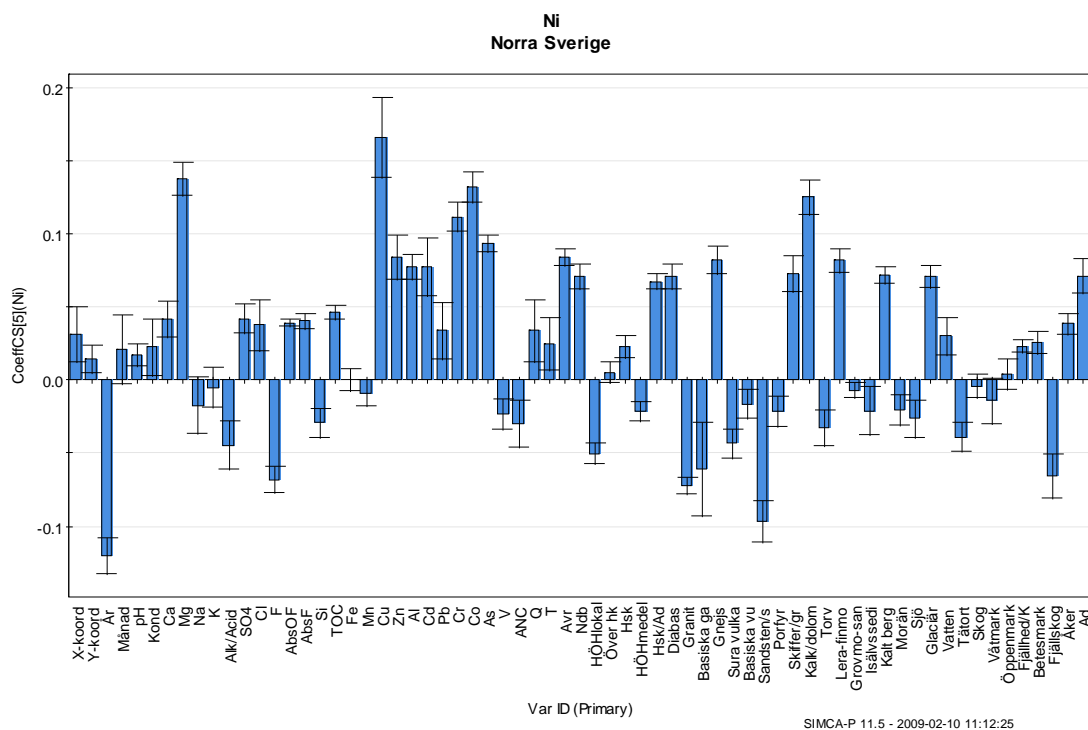
Figur 44. Korrelationskoefficienter mellan Co och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 5 signifikanta komponenter ($R2X = 0,574$; $R2Y = 0,927$; $Q2(cum) = 0,925$).

Ni

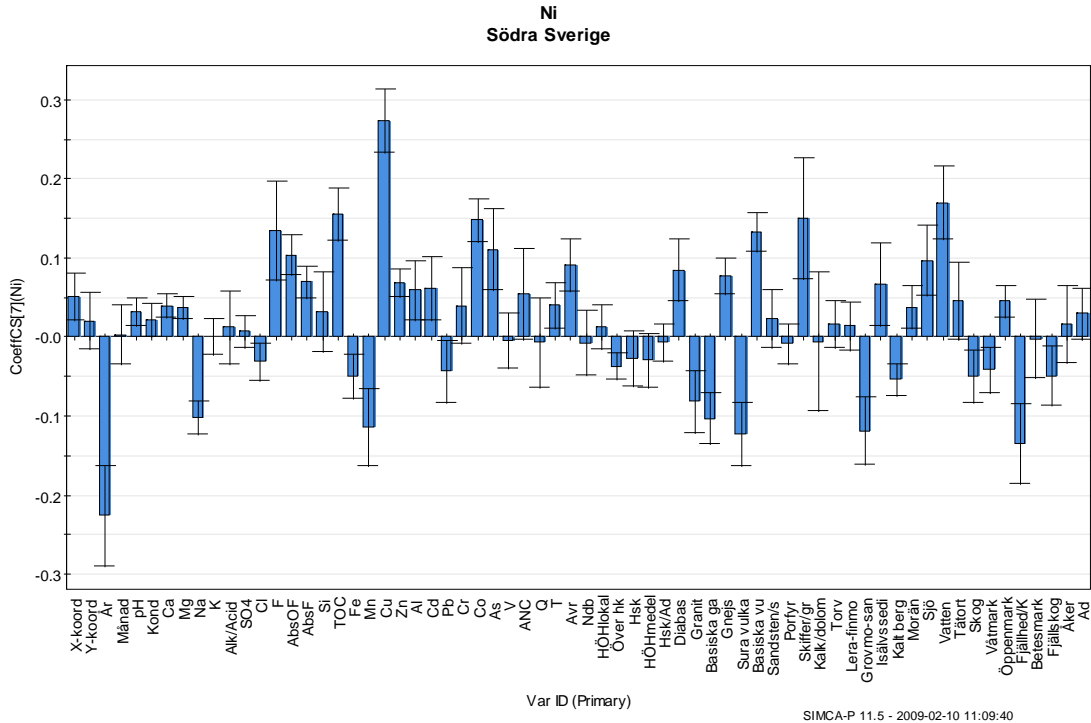
Nickelkoncentrationen korrelerar enligt modellerna starkt positivt med Cu i både norra och södra Sverige (Fig. 45 och 46). Dessutom finns en stark negativ korrelation med årtal, vilket tyder på minskande trender och detta stämmer också överens med resultaten från trendanalyserna (Fig. 15). Generellt korrelerar Ni också positivt med de flesta andra metaller.

I norra Sverige (Fig. 45) finns även en relativt stark samvariation med Mg och andel kalksten/dolomit i avrinningsområdet.

I södra Sverige (Fig. 46) finns relativt starka korrelationer till ett stort antal variabler. Mest uttalade är positiva korrelationer med andel vatten, skiffer/gråvacka och basiska vulkaniska bergarter i avrinningsområdet, TOC samt fluorid och negativa korrelationer med Mn, andel fjällhed/kalfjäll, grovmo-sand-grus samt sura vulkaniska bergarter i avrinningsområdet.



Figur 45. Korrelationskoefficienter mellan Ni och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 5 signifikanta komponenter ($R2X = 0,563$; $R2Y = 0,849$; $Q2(cum) = 0,846$).



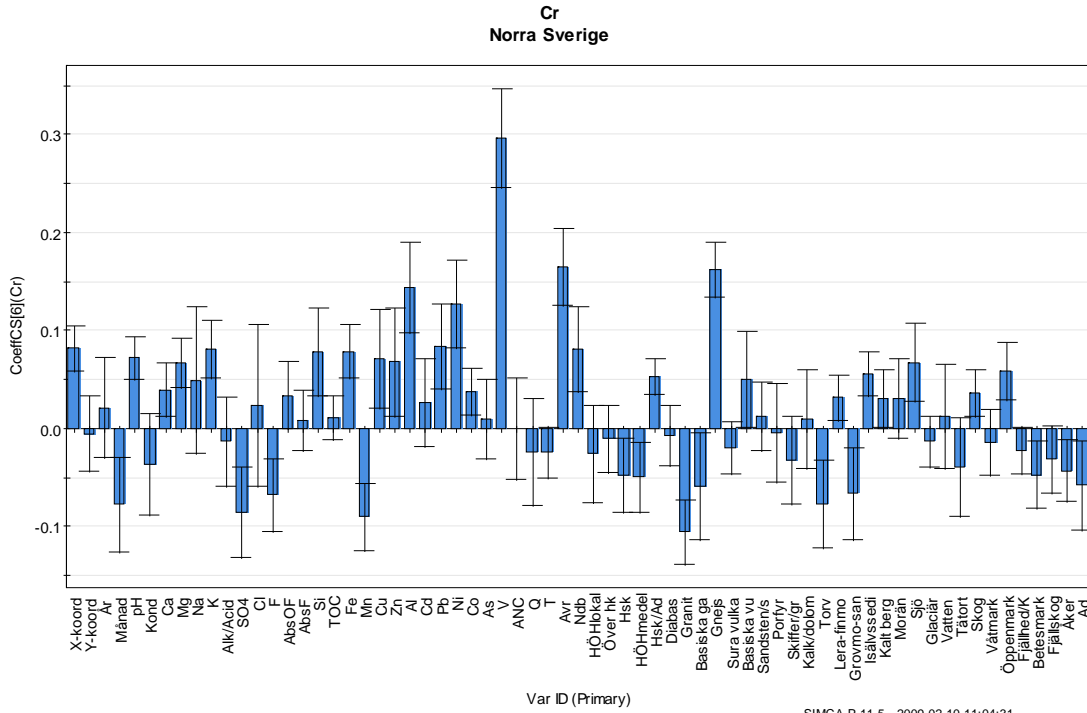
Figur 46. Korrelationskoefficienter mellan Ni och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 7 signifikanta komponenter ($R2X = 0,635$; $R2Y = 0,790$; $Q2(cum) = 0,784$).

Cr

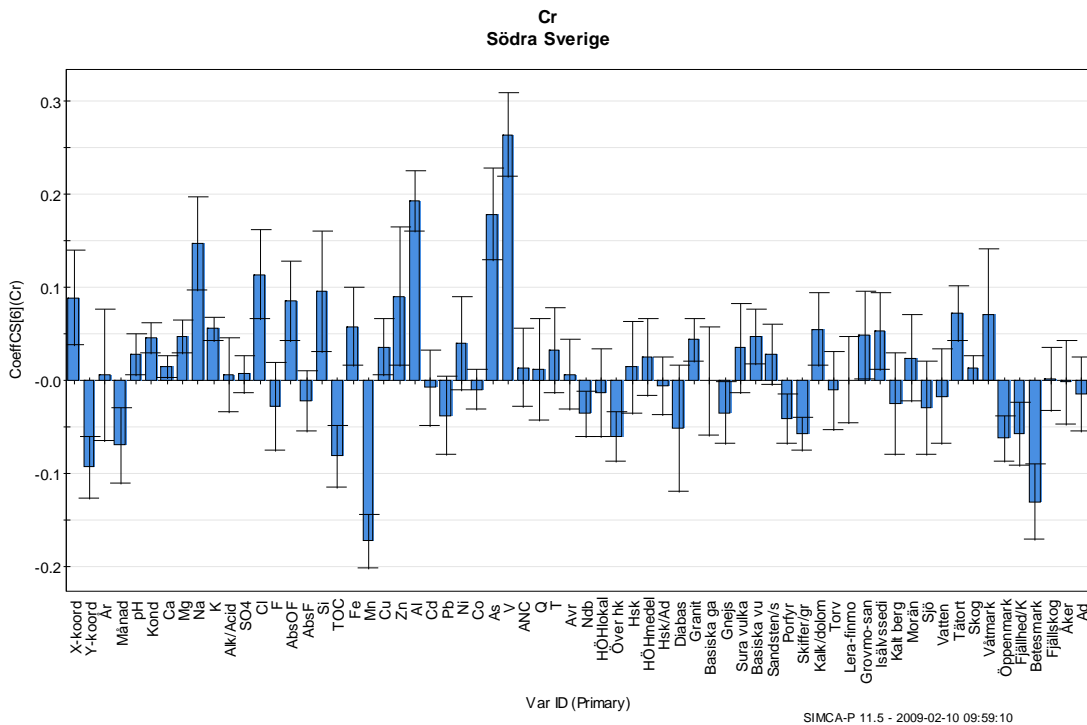
Cr uppvisar en stark positiv korrelation med V i båda modellerna (Fig. 47 och 48). Dessutom samvarierar Cr med ett flertal andra metaller, Al i både norra och södra Sverige, Ni i norra Sverige och As i södra Sverige.

I modellen för norra Sverige (Fig. 47) finns också en positiv korrelation med medelavrinning och andel gnejs i avrinningsområdet och en negativ korrelation med andel granit.

I södra Sverige finns enligt modellen (Fig. 48) en relativt stark negativ korrelation med Mn samt positiv korrelation med Na och Cl. Dessutom verkar andel betesmark i avrinningsområdet korrelera negativt med Cr-koncentrationen.



Figur 47. Korrelationskoefficienter mellan Cr och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,514$; $R2Y = 0,803$; $Q2(cum) = 0,794$).



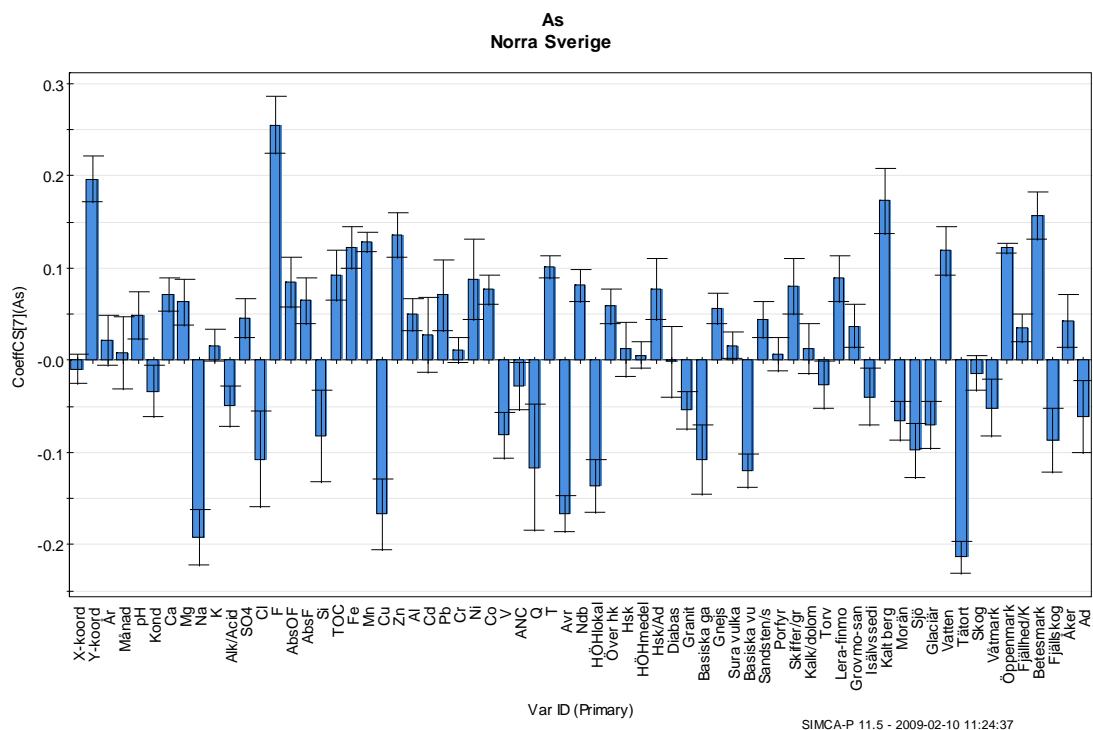
Figur 48. Korrelationskoefficienter mellan Cr och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,610$; $R2Y = 0,716$; $Q2(cum) = 0,706$).

As

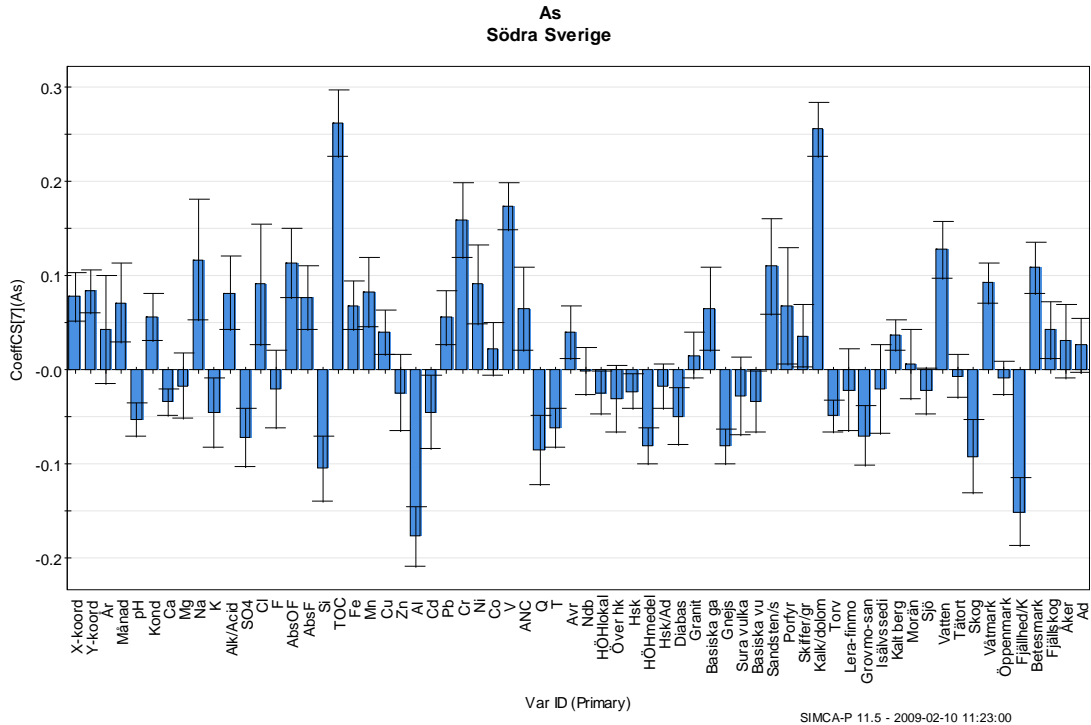
Modellerna för As i norra och södra Sverige ser väldigt olika ut och det är svårt att se några generella mönster (Fig. 49 och 50).

I modellen för norra Sverige (Fig. 49) dominerar en positiv korrelation med fluorid, y-koordinat (dvs högre koncentrationer ju längre österut man kommer), andel kalksten/dolomit i avrinningsområdet och svagare positiva korrelationer med Fe, Mn, Zn och andel vatten i avrinningsområdet. Variabler som korrelerar negativt med As är bl.a. Na, Cl, Cu, vattenflöde, medelavrinning samt andel tätort i avrinningsområdet.

I södra Sverige visar modellen (Fig. 50) på positiva samband med bl.a. TOC, Cr, V, Na absorbans och andel kalksten/dolomit, sandsten/skiffer, vatten och betesmark i avrinningsområdet. Negativa korrelationer med As i södra Sverige uppvisar bl a Al, Si och andel fjällhed/kalfjäll i avrinningsområdet.



Figur 49. Korrelationskoefficienter mellan As och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 7 signifikanta komponenter ($R2X = 0,610$; $R2Y = 0,866$; $Q2(cum) = 0,864$).



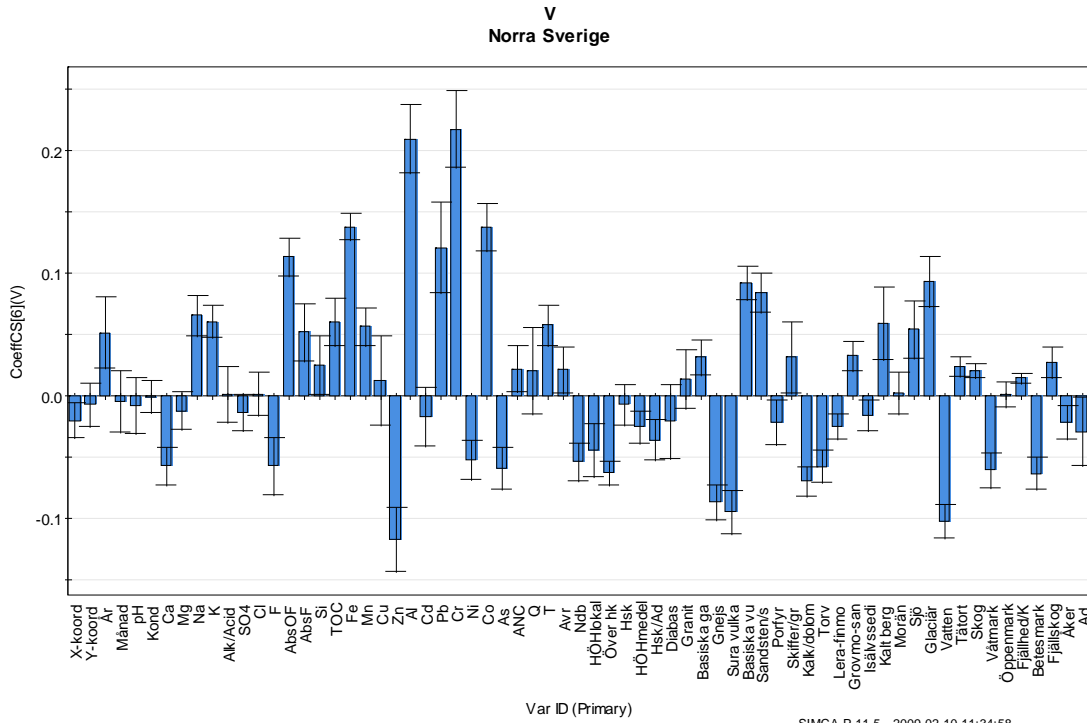
Figur 50. Korrelationskoefficienter mellan As och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 7 signifikanta komponenter ($R2X = 0,646$; $R2Y = 0,881$; $Q2(cum) = 0,876$).

V

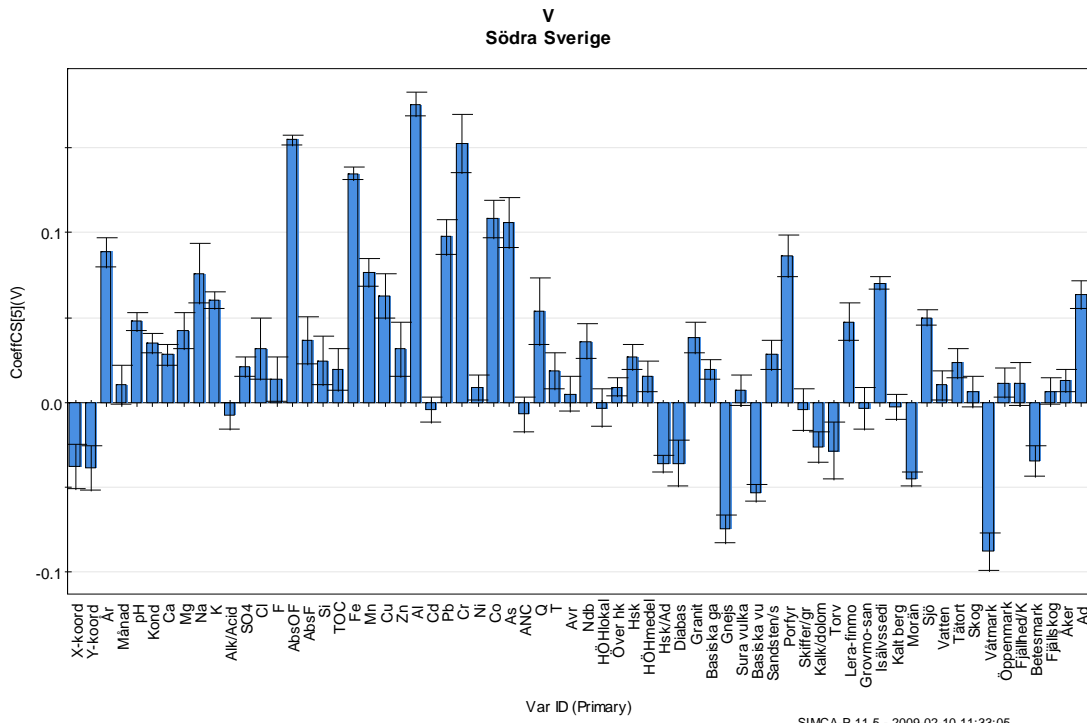
Vanadin uppvisar liknande mönster i norra och södra Sverige (Fig. 51 och 52) med stark positiv korrelation med Al, Cr, Fe, absorbans (ofiltrerade prov) samt Co.

I norra Sverige visar modellen (Fig. 51) också att V korrelerar positivt med Pb samt negativa korrelationer med Zn och andel vatten i avrinningsområdet.

I modellen för södra Sverige (Fig. 52) finns dessutom positiva korrelationer mellan V och As, Na och årtal samt en negativ korrelation med andel våtmark i avrinningsområdet.



Figur 51. Korrelationskoefficienter mellan V och övriga variabler (centrerade och normaliserade), norra Sverige, 39 vattendrag. Modellen har 6 signifikanta komponenter ($R2X = 0,596$; $R2Y = 0,918$; $Q2(cum) = 0,916$).



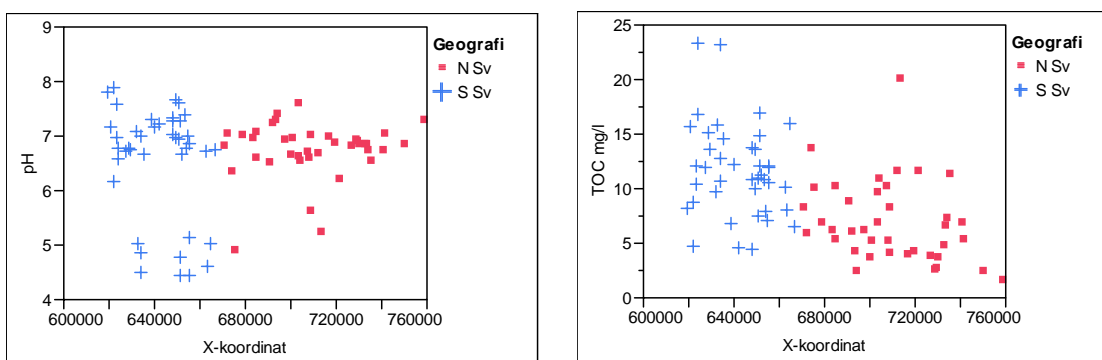
Figur 52. Korrelationskoefficienter mellan V och övriga variabler (centrerade och normaliserade), södra Sverige, 41 vattendrag. Modellen har 5 signifikanta komponenter ($R2X = 0,572$; $R2Y = 0,919$; $Q2(cum) = 0,917$).

Styrfaktorer (1998-2007)

För denna utvärdering har data med vattenkemi från vattendragen som omfattar tidsperioden 1998-2007 kombinerats med data omfattande tidsperioden 2001-2007. Sammanlagt ingår 80 vattendrag i utvärderingen.

Medelvärdet för koncentrationen av TOC i vattendragen (N=80) varierar mellan 1,5 mg L⁻¹ i Abiskojokk (median 1,3 mg L⁻¹) och 23 mg L⁻¹ i Hörlingeån (median 21 mg L⁻¹). Medelvärdet av pH bland vattendragen varierar mellan 4,5 (median 4,4) i Ringsmobäcken och Lommabäcken och 7,9 (median 7,9) i Råån. Det finns dock en stor temporal variation av både TOC och pH inom ett vattendrag under ett år, t.ex. i samband med vårfloed och regnperioder under sommar och/eller höst.

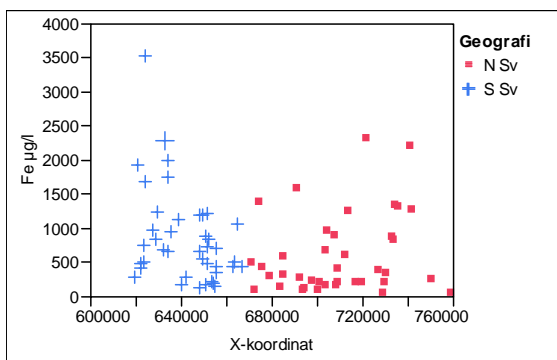
Koncentrationen av TOC avtar från södra till norra Sverige ($r^2=0,32$, $p<0,001$) och koncentrationen i vattendrag i södra Sverige är signifikant högre än i vattendrag i norra Sverige (t-test, $p<0,001$). Motsvarande geografiska mönster observerades inte för pH (Fig. 53).



Figur 53. Fördelning av pH och TOC (medelvärden, N=80) i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige.

Fe

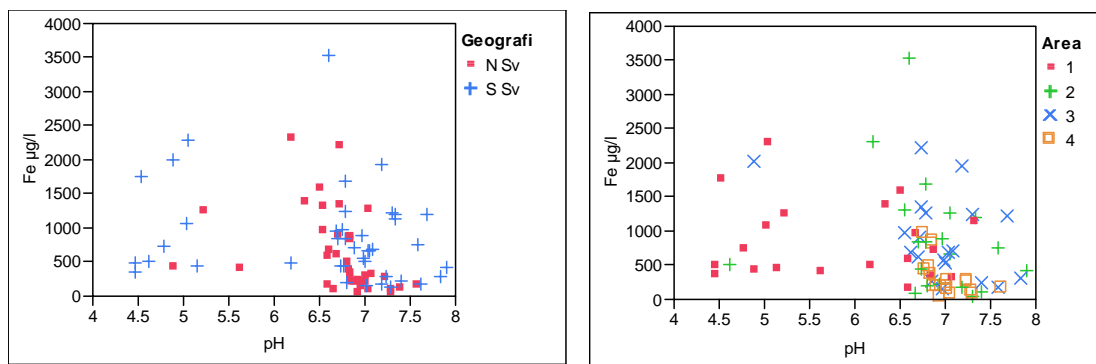
Medelvärdet på Fe-koncentrationen varierar från 38 µg L⁻¹ i Abiskojokk (median 27 µg L⁻¹) till 3524 µg L⁻¹ i Hörlingeån-Rökeå (median 2840 µg L⁻¹). Det fanns ingen signifikant skillnad i Fe-koncentration mellan vattendrag i norra och södra Sverige (Fig. 54).



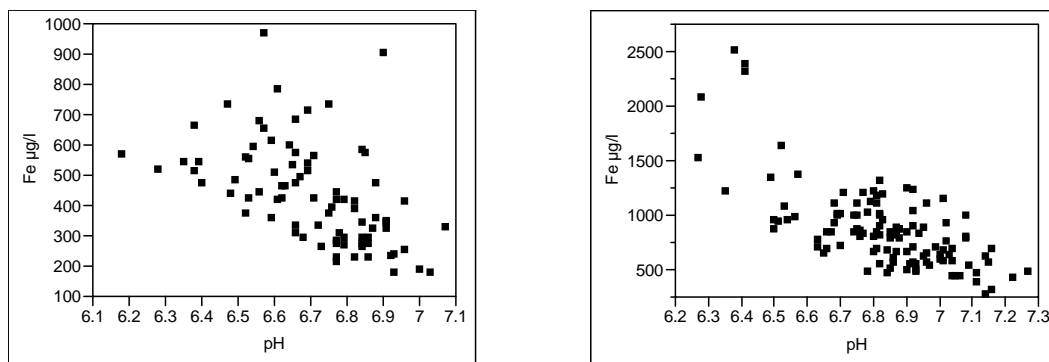
Figur 54. Koncentration av Fe (µg l⁻¹) i vattendrag i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, N=80).

Inget signifikant samband mellan Fe och pH (Fig. 55) finns då samtliga vattendrag inkluderades (medelvärden). I vattendragen i norra Sverige observerades en signifikant negativ korrelation mellan Fe och pH ($r^2=0,41$, $p<0,001$) bland vattendrag med pH inom intervallet 6-7,5 (Fig. 55) (dvs. Svartberget, Gammtratten och Lill-Fämtan är exkluderade). Någon motsvarande korrelation observerades inte bland vattendragen i södra Sverige.

Vid analys av sambandet mellan Fe och pH i de enskilda vattendragen observerades signifikanta negativa samband i 17 av 80 vattendrag, men sambanden var i allmänhet svaga, vilket exemplifieras av vattendraget Kringlan (Fig. 56). I tre vattendrag (Kila, Ostvik samt Stormyrbäcken) fanns ett signifikant positivt samband mellan Fe och pH men korrelationerna var svaga ($r^2=0,23-0,39$, $p<0,001$). Den negativa korrelationen mellan Fe och pH var mest signifikant i Kalixälven ($r^2=0,49$, $p<0,001$), men även i andra norrländska vattendrag som t.ex. Pite Älv och Rickleåns utlopp var korrelationen mellan Fe och pH signifikant (Fig. 56).



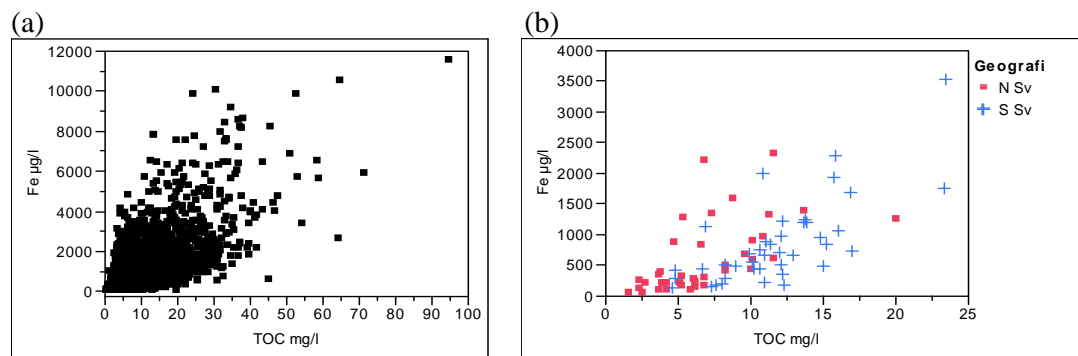
Figur 55. Samband mellan Fe och pH (medelvärden) i förhållande till vattendragens geografiska läge respektive avrinningsområdets storlek (1=0,2-78 km², 2=78-1080 km², 3=1080-4600 km², 4=4600-48190 km²)



Figur 56. Samband mellan Fe koncentrationer och pH i Kringlan ($r^2=0,27$, $p<0,001$, $N=83$) respektive Kalix älv ($r^2=0,49$, $p<0,001$, $N=116$).

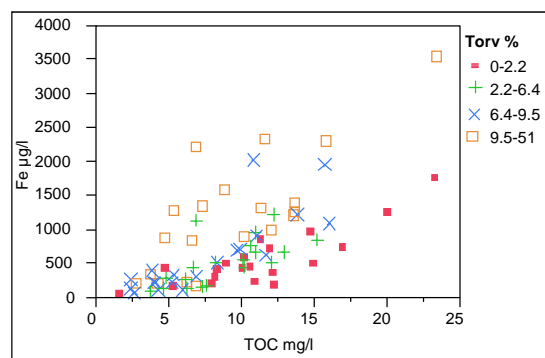
Sambandet mellan Fe och TOC-koncentration (Fig 57a) var signifikant då samtliga observationer ($N=9207$) inkluderades och även då medelvärden ($N=80$) användes ($r^2=0,41$, respektive $r^2=0,43$, $p<0,001$). Koncentrationerna av Fe i vattendrag i norra och södra Sverige

är liknade medan koncentrationerna av TOC är högre i södra Sverige än i norra Sverige (Fig 57b).

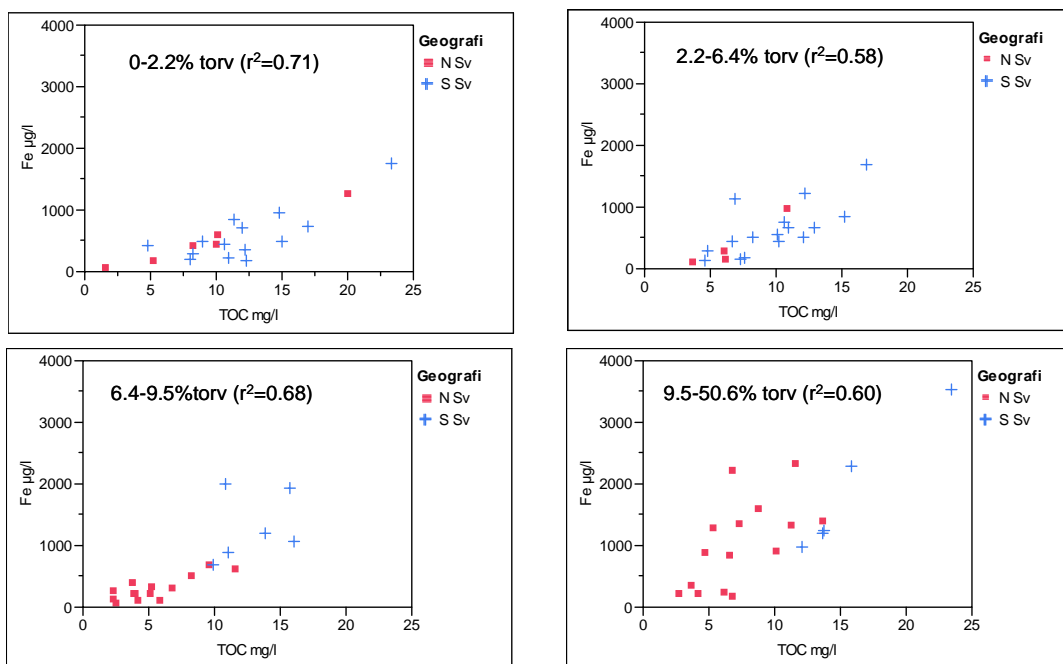


Figur 57. Samband mellan Fe och TOC. (a) Samtliga observationer ($r^2=0,41$, $p<0,001$, $N=9207$) samt (b) vattendragens medelvärden i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige ($r^2=0,43$, $p<0,001$, $N=80$).

Då vattendragen indelades i fyra grupper efter andelen torv inom avrinningsområdet, observerades signifikanta korrelationer mellan Fe och TOC inom vardera "torvgrupp" ($r^2=0,58$ till $r^2=0,71$, $p<0,001$) (Fig. 58, Fig. 59). Det fanns även ett svagt samband mellan Fe-koncentration och andel torv inom avrinningsområdet ($r^2=0,26$, $p<0,001$).



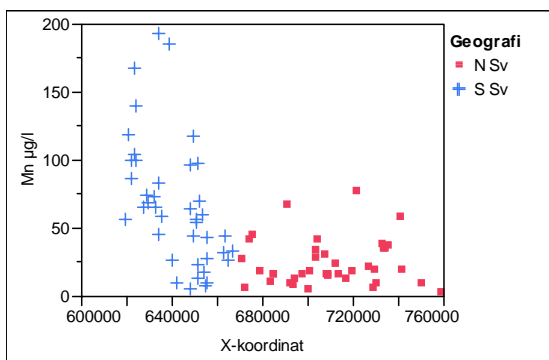
Figur 58. Samband mellan Fe och TOC (medelvärden, $N=80$) i förhållande till andelen torv (%) inom avrinningsområdet ($r^2=0,43$, $p<0,001$).



Figur 59. Korrelation mellan Fe och TOC i förhållande till andelen torvmark inom avrinningsområdet (indelade efter 1:a till 4:e kvartilen). Andelen torvmark inom avrinningsområdet varierar från 0 till 50,6%

Mn

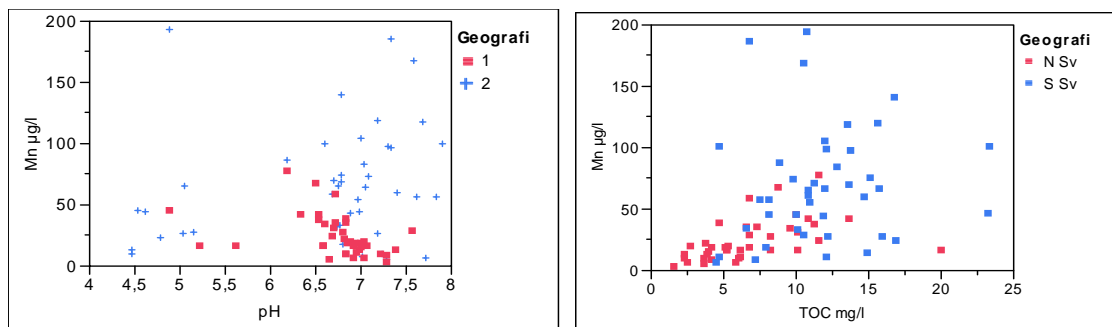
Medelkoncentrationen av Mn i vattendragen varierade från $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ i Abiskojokk (median $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$) till $193 \mu\text{g L}^{-1}$ i Pipbäcken (median $170 \mu\text{g L}^{-1}$). Medelkoncentrationerna av Mn var högre i södra Sverige än i norra Sverige (Fig. 60) och skillnaden mellan de båda regionerna var signifikant (t-test, $p=0,001$). Linjär regression mellan Mn-koncentration och X-koordinat visade ett svagt men statistiskt signifikant samband ($r^2=0,34$, $p<0,0001$).



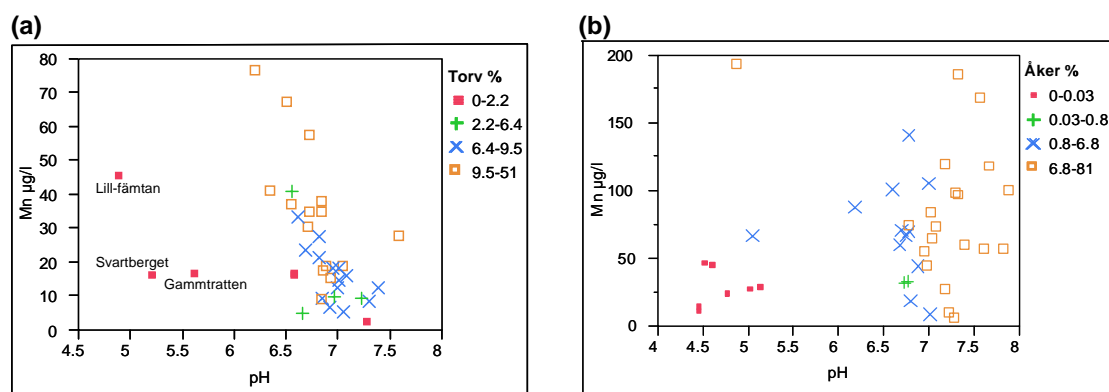
Figur 60. Koncentration av Mn i vattendrag i förhållande till vattendragens geografiska läge i södra respektive norra Sverige (medelvärden, $N=80$).

Det fanns ingen signifikant korrelation mellan Mn och pH (Fig. 61). Bland de norrländska vattendragen fanns dock en signifikant negativ korrelation mellan pH och Mn ($r^2=0,42$, $p<0,001$) för vattendrag med ett avrinningsområde större än 6 km^2 (Fig. 62a). Inom vattendragen i norra Sverige observerades höga Mn-koncentrationer i vattendrag med relativt lågt pH och hög andel torv inom avrinningsområdet. Bland vattendragen i södra Sverige

sammanfaller de vattendrag som har högt pH och hög Mn-koncentration med de vattendrag som har störst andel åkermark inom avrinningsområdet (Fig 62b).

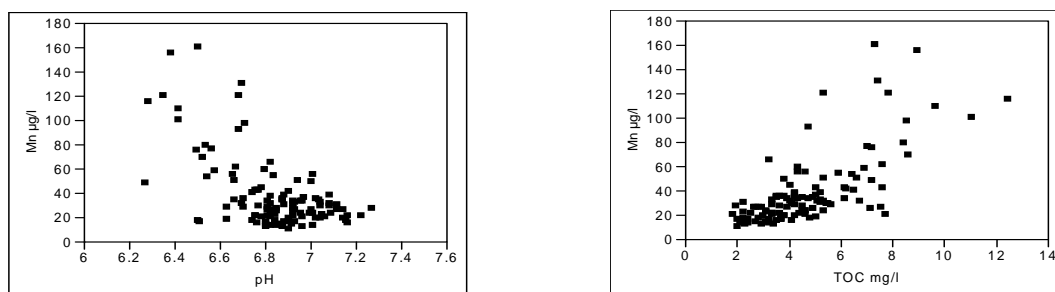


Figur 61. Samband mellan Mn och pH respektive TOC i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden $N=80$).



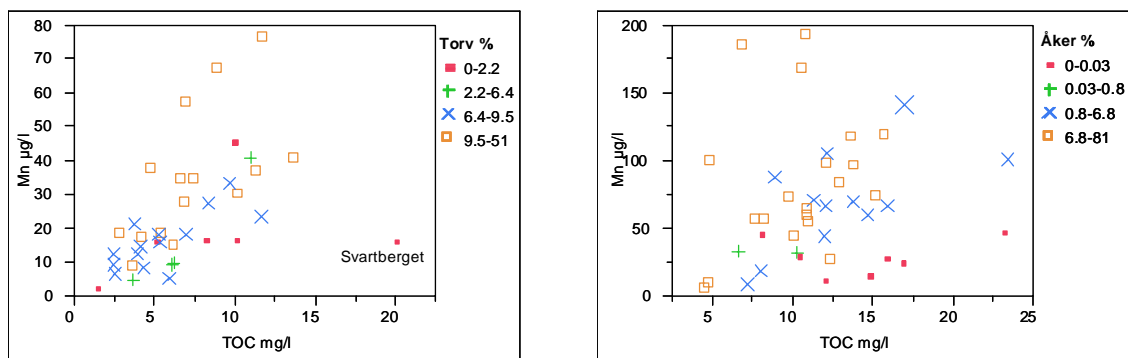
Figur 62. (a) Samband mellan Mn och pH i vattendrag i norra Sverige i förhållande till andelen torv inom avrinningsområdet. De tre markerade vattendragen har avrinningsområde $<6 \text{ km}^2$ och då dessa exkluderas är korrelationen mellan Mn och pH signifikant ($r^2=0,42$, $p<0,001$). (b) Sambandet mellan Mn och pH i södra Sverige i förhållande till andelen åkermark inom avrinningsområdet (indelad efter 1:a till 4:e kvartilen).

Bland de enskilda vattendragen observerades ett fåtal signifikanta negativa korrelationer mellan pH och Mn. Dessa var i allmänhet svaga. Starkast korrelation observerades i Bastuån och Kalixälven ($r^2=0,37$, $p<0,001$) (Fig. 63), alla andra vattendrag visade lägre korrelation. I t.ex Lill-Fämtan och Pipbäcken nedre observerades en positiv korrelation mellan pH och Mn ($r^2=0,34$ respektive $r^2=0,39$, $p<0,001$)



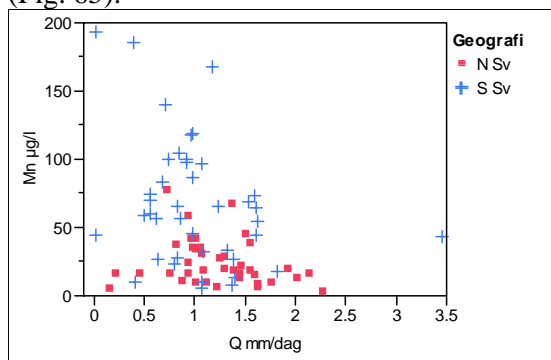
Figur 63. Samband mellan Mn koncentrationen och pH ($r^2=0,37$, $p<0,001$) respektive TOC ($r^2=0,51$, $p<0,001$) i Kalix älven under perioden 1998-2007 ($N=116$).

Då de tre vattendragen med högst Mn koncentrationer exkluderas (Pipbäcken, Gnyltån och Rönneån) återfinns ett svagt men signifikant samband mellan Mn och TOC ($r^2=0,31$, $p<0,001$). I norra Sverige finns en signifikant positiv korrelation mellan Mn och TOC ($r^2=0,43$, $p<0,001$) (då Svartberget exkluderas) och högre koncentrationer av Mn och TOC observeras ju större andelen torvmark inom avrinningsområdet är (Fig. 64). I södra Sverige återfinns inget signifikant samband mellan Mn koncentrationer och TOC utan spridning i data är stor.



Figur 64. (a) Samband mellan Mn och TOC i norra Sverige ($r^2=0,43$, $p<0,001$) i förhållande till andelen torv inom avrinningsområdet (medelvärden, $N=39$). (b) Sambandet mellan Mn och TOC i södra Sverige i förhållande till andelen åkermark inom avrinningsområdet (medelvärden, $N=41$).

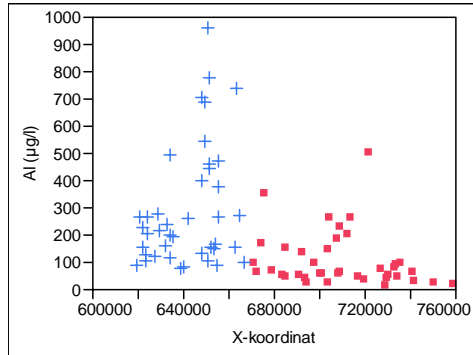
Bland de enskilda vattendragen observerades positiva korrelationer mellan Mn och TOC men korrelationerna var sällan signifikanta och inte lika starka som mellan Fe och TOC. Starkast korrelation observerades i Bastuån ($r^2=0,60$, $p<0,001$), Kvistforsen ($r^2=0,51$, $p<0,001$) samt i Kalix älv ($r^2=0,51$, $p<0,001$). Det var endast i dessa vattendrag som förklaringsgraden (r^2) mellan Mn och TOC var större än 0,5. Det finns inget signifikant samband mellan Mn-koncentrationer och flödet men högre koncentrationer observeras generellt vid lägre flöden (Fig. 65).



Figur 65. Samband mellan Mn koncentrationer och flödet (medelvärden, $N=80$) i de vattendrag som ingår i serierna 1998-2007 och 2001-2007.

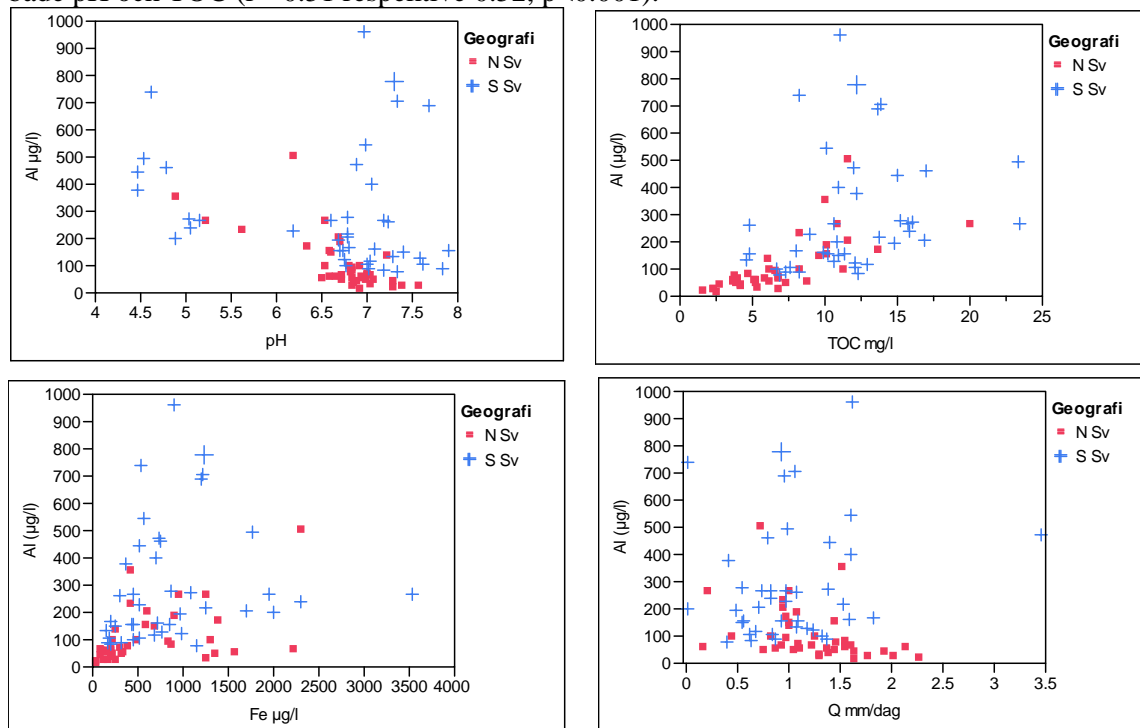
Al

Medelkoncentrationen av Al varierade från 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ i Skellefte älv (median 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) till 960 $\mu\text{g L}^{-1}$ i Dalbergsån (median 670 $\mu\text{g L}^{-1}$). Koncentrationerna av Al är signifikant (t-test, $p < 0.001$) högre i södra Sverige än i norra Sverige (Fig. 66).



Figur 66. Koncentration av Al i vattendrag i förhållande till vattendragens geografiska läge i södra respektive norra Sverige (medelvärden, $N=80$).

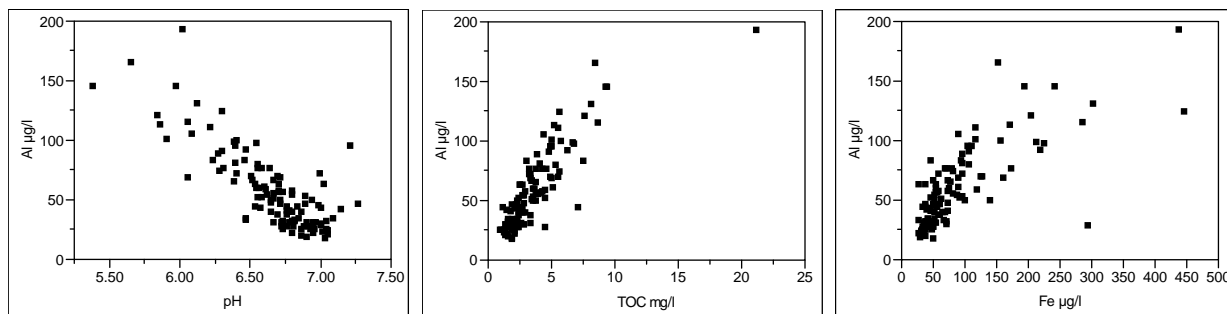
Ingen signifikant korrelation observerades mellan Al-koncentration och pH, Fe eller flöde men däremot var korrelationen mellan Al och TOC signifikant ($r^2=0.27$, $p < 0.001$) och positiv (Fig. 67). Bland vattendragen i norra Sverige observerades en signifikant korrelation med både pH och TOC ($r^2=0.51$ respektive 0.52, $p < 0.001$).



Figur 67. Samband mellan koncentrationen av Al och pH, TOC, Fe samt flödet i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, $N=80$).

Bland de enskilda vattendragen observerades signifikanta negativa korrelationer ($r^2 > 0.4$, $p < 0.001$) mellan Al-koncentration och pH i 18 vattendrag. Starkast korrelation ($r^2=0.65$, $p < 0.001$) observerades i Bastuån (Fig. 68). Signifikanta positiva korrelationer mellan Al och

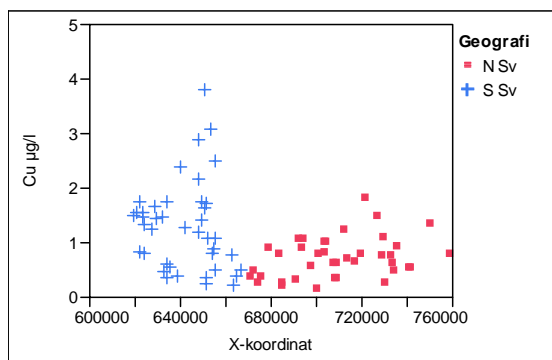
TOC ($r^2 > 0.4$, $p < 0.001$) observerades i 31 vattendrag, varav 11 vattendrag hade $r^2 > 0.6$. Starkast korrelation mellan Al och TOC observerades i Aneboda och Pipbäcken ($r^2 = 0.84$, $p < 0.001$). Al-koncentrationen korrelerade signifikant och positivt med Fe-koncentrationen i majoriteten av alla vattendrag. I 46 vattendrag var förklaringsgraden större än 0.4, varav 21 vattendrag uppvisade stark korrelation ($r^2 > 0.75$, $p < 0.001$). I 20 av vattendragen korrelerade Al-koncentrationen även signifikant positivt med flödet ($r^2 > 0.4$, $p < 0.001$).



Figur 68. Samband mellan Al och pH, TOC respektive Fe ($r^2 = 0,65$, $r^2 = 0,73$ respektive $r^2 = 0,58$, $p < 0,001$) i Bastuån ($N = 114$).

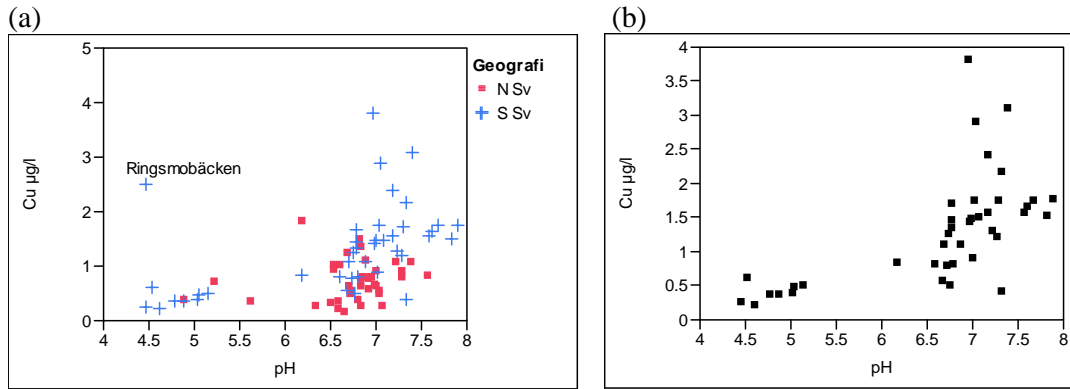
Cu

Medelkoncentrationen av Cu varierade från $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ (median $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$) i Bastuån till $3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ i Dalbergsån (median $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$). Koncentrationerna av Cu i vattendrag i södra Sverige (Fig. 69) var signifikant högre än i vattendrag i norra Sverige (t-test, $p < 0,001$).



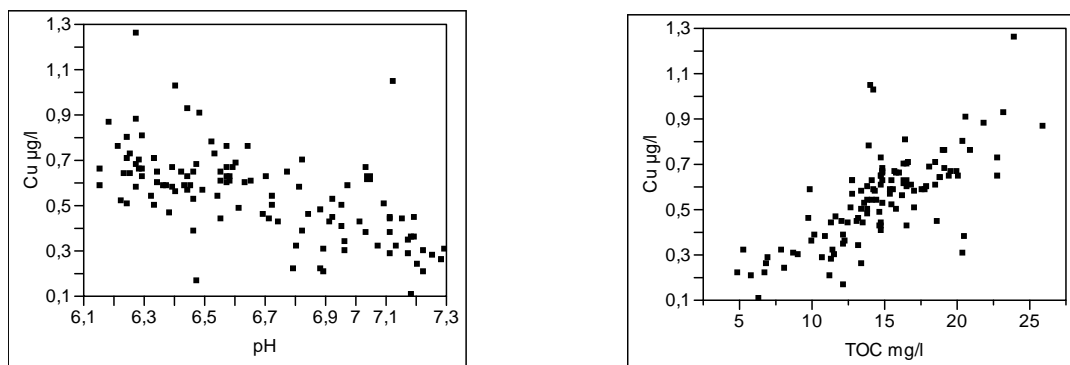
Figur 69. Koncentration av Cu i vattendrag i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige ($N = 80$).

Inga signifikanta korrelationer observerades mellan Cu-koncentration och variablerna pH, TOC eller Q (medelvärden). Inom vattendragen i södra Sverige observerades dock en svag men signifikant positiv korrelation mellan Cu och pH ($r^2 = 0,38$, $p < 0,001$), då Ringsmobäcken exkluderas (Fig. 70).



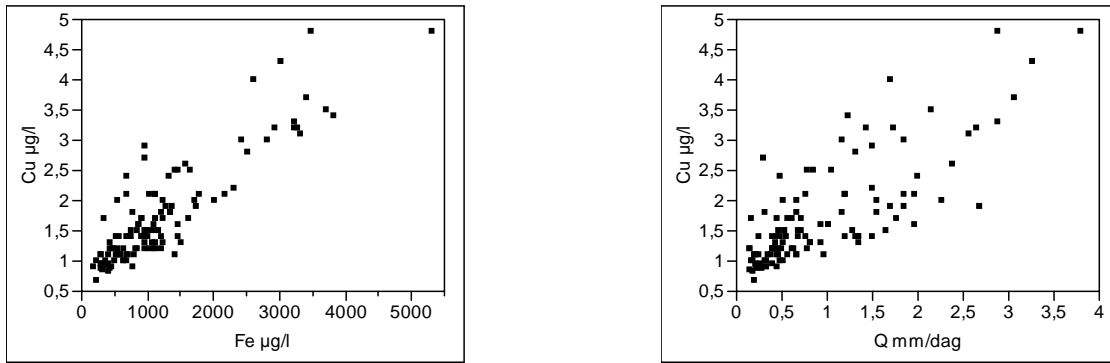
Figur 70. (a) Samband mellan Cu koncentration och pH (medelvärden, $N=80$). (b) Sambandet mellan Cu och pH ($r^2=0,38$, $p<0,001$) i södra Sverige (Ringsmobäcken exkluderad, $N=40$).

Bland de enskilda vattendragen observerades signifikanta negativa korrelationer mellan Cu och pH och positiva korrelationer mellan Cu och TOC (Fig. 71). Dessa korrelationer var dock inte signifikanta och/eller svaga i majoriteten av vattendragen. I tre av vattendragen (Morån, Lyckebyån, Ostvik) var förklaringsgraden mellan Cu och TOC större än 0,5 ($p<0,001$). I sex av vattendragen (Morån, Härån, Svartberget, Lyckebyån, Bastuån samt Rönneån) var korrelationen mellan Cu och pH större än 0,35. Starkast korrelation mellan Cu och pH observerades i Svartberget ($r^2=0,46$, $p<0,001$).



Figur 71. Samband mellan Cu koncentrationen och pH ($r^2=0,40$, $p<0,001$) respektive TOC ($r^2=0,52$, $p<0,001$) i Morån under perioden 1998-2007 ($N=114$).

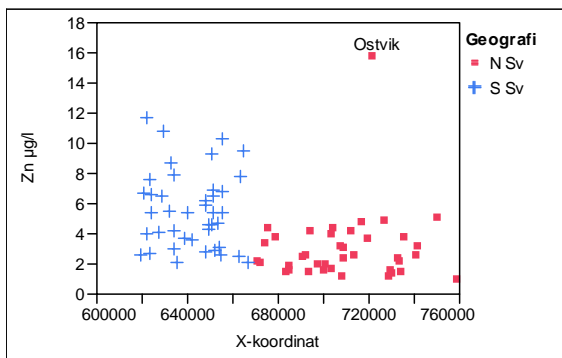
Bland de enskilda vattendragen observerades även en signifikant korrelation mellan Cu och Fe. Sambandet var starkast i Lidån och Tidån ($r^2=0,73$ respektive $r^2=0,78$, $p<0,001$). Positiv korrelation observerades även mellan Cu och flödet, men dessa samband var dock svaga. I Lidån (Fig. 72) observerades positiva korrelationer mellan Cu och både flödet och Fe ($r^2=0,62$ respektive $r^2=0,78$).



Figur 72. Samband mellan Cu-koncentration och Fe respektive flöde i Lidan under perioden 1998-2007 ($r^2=0,62$ respektive $r^2=0,78$, $p<0,001$).

Zn

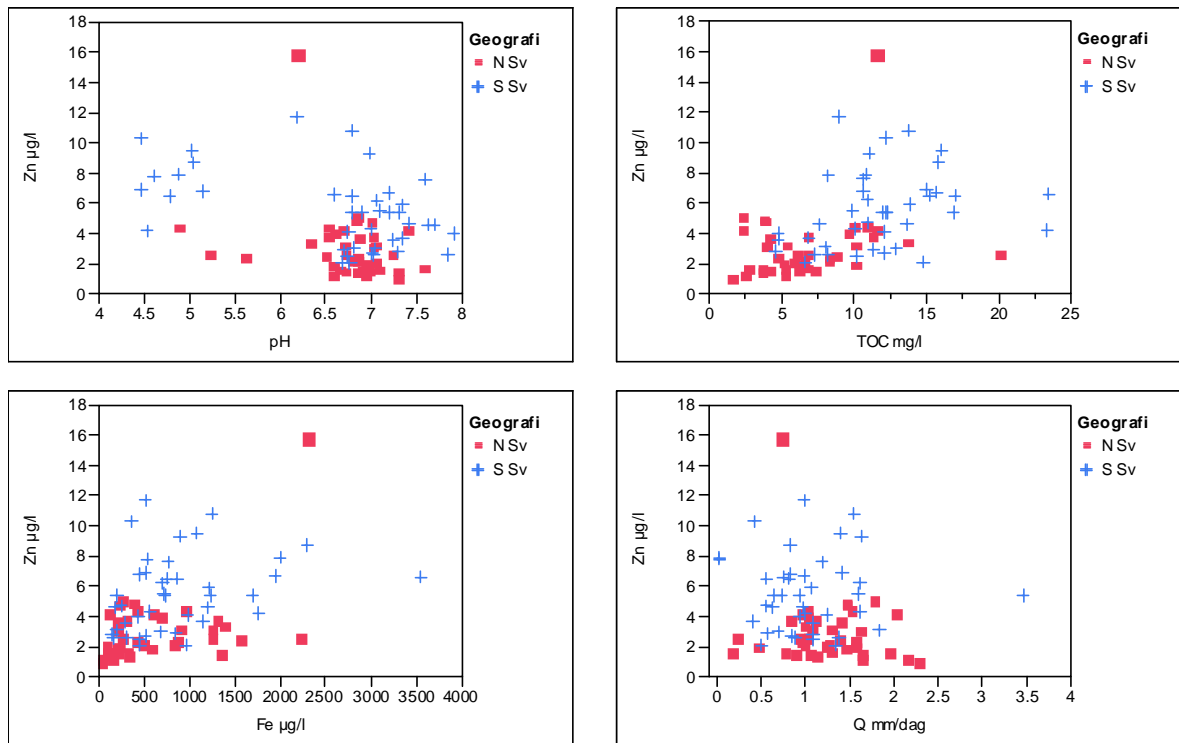
Koncentrationen av Zn i vattendragen varierade från $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ i Abiskojokk (median $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$) till $15,7 \mu\text{g L}^{-1}$ i Ostvik (median $13,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Zn-koncentrationerna i vattendragen var signifikant lägre i norra Sverige (Fig. 73) jämfört med vattendragen i södra Sverige (t-test, $p<0,001$).



Figur 73. Koncentration av Zn i vattendrag i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, $N=80$).

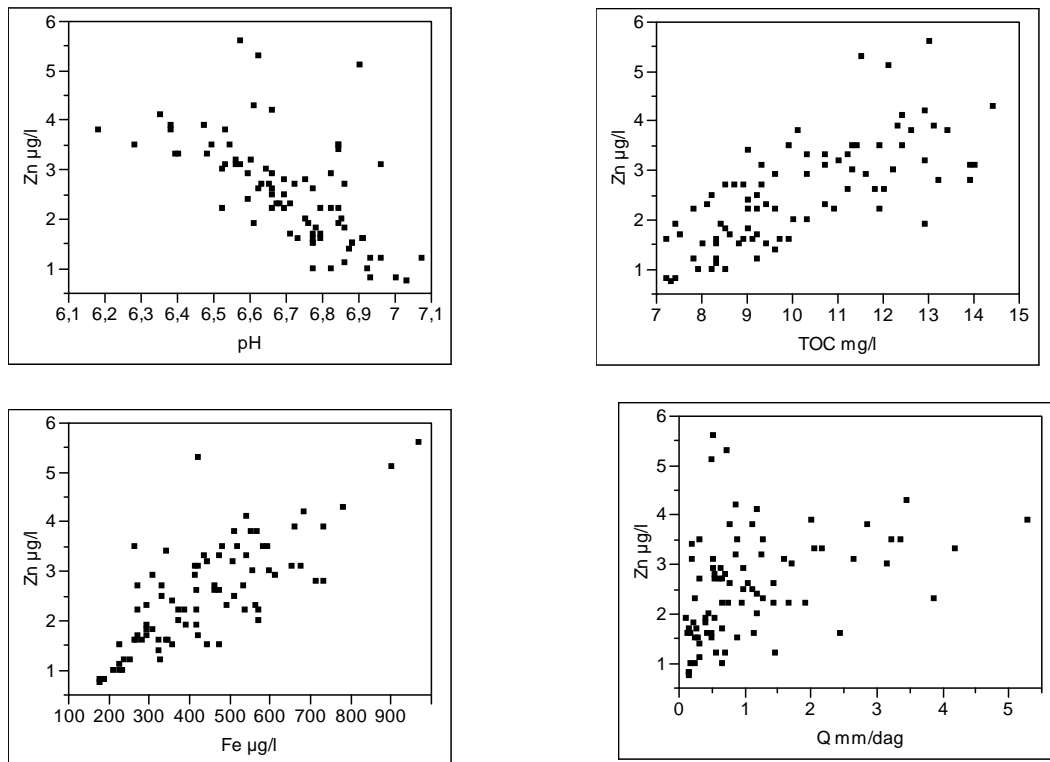
Det fanns ingen signifikant korrelation mellan medelkoncentration av Zn och pH (Fig. 74). Sambandet mellan koncentrationen av Zn och TOC respektive Fe (medelvärden) var svagt ($r^2=0,21$ respektive $r^2=0,18$, $p<0,001$).

Bland de enskilda vattendragen observerades negativa samband mellan Zn och pH (Fig 75) men bland majoriteten av vattendragen var sambandet svagt och/eller inte signifikanta. I nio av vattendragen var förklaringsgraden större än 0,4 (Ejgstån, Härån, Svartberget, Lyckebyån, Kringlan, Ljungbyån, Sörjabäcken, Ostvik samt Hörlingeån-Rökeå). Störst signifikant korrelation mellan Zn och pH observerades i Lyckebyån ($r^2=0,67$, $p<0,001$, $N=116$). Bland de enskilda vattendragen observerades en positiv korrelation ($r^2>0,4$) mellan Zn och TOC i endast fem vattendrag (Svartberget, Kringlan, Kvistforsen samt Sörjabäcken). Störst signifikant korrelation mellan Zn och TOC ($r^2=0,52$, $p<0,001$) observerades i vattendraget Kringlan (Fig 75).



Figur 74. Samband mellan koncentrationen av Zn och pH, TOC, Fe samt flödet i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, N=80).

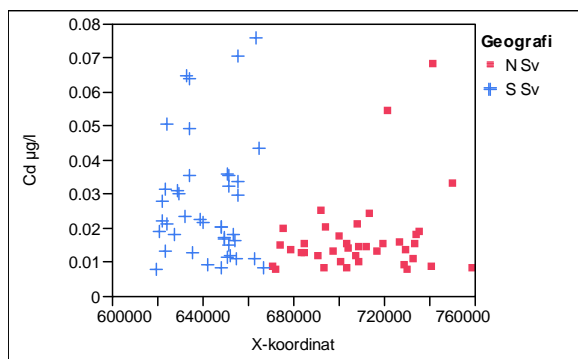
Signifikant positiv korrelation mellan Zn och Fe (Fig 75) observerades i flertalet vattendrag. Förklaringsgraden (r^2) var större än 0,5 i Råån, Kävlingeån, Lyckebyån, Göta Älv, Kringlan, Örekilsälven, Tidan, Nossan sal, Helgeån samt Lidan, d v s endast vattendrag i södra Sverige). Korrelationen mellan Zn och Fe var mest signifikant i Tidan ($r^2=0,72$, $p<0,001$). Till skillnad från övriga metaller observerades en positiv korrelation ($r^2>0,4$, $p<0,001$) mellan Zn och flödet i ett antal vattendrag (t ex Lyckebyån, Kävlingeån, Örekilsälven, Nossan Sal, V. Dalälven, Ljungbyån, Lidan).



Figur 75. Samband mellan Zn och pH, TOC, Fe samt flöde i Kringlan under perioden 1998-2007 (N=83).

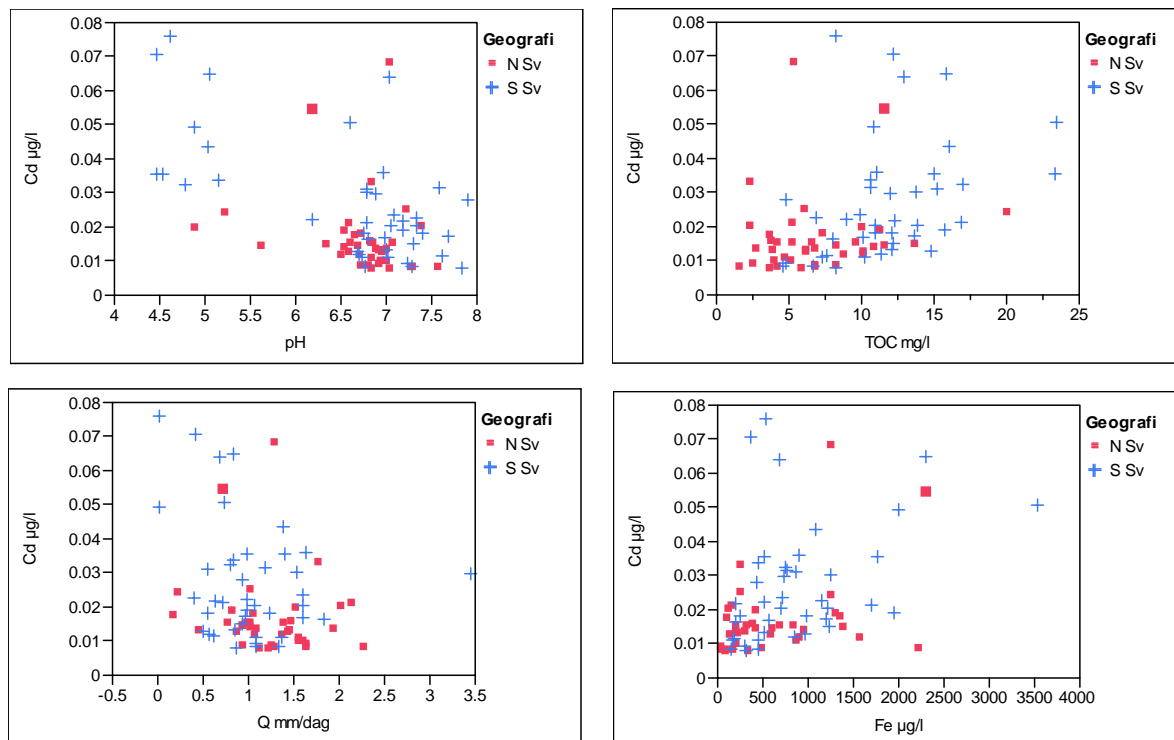
Cd

Lägst Cd-koncentration observerades i Östra Dalälven där medelkoncentrationen under perioden 1998-2007 var $0,0075 \mu\text{g L}^{-1}$ (median $0,0075 \mu\text{g L}^{-1}$, N=44). Högst Cd-koncentration observerades i Kindlahöjden (N=196) där medelkoncentrationen var 10 gånger högre än i Östra Dalälven (medelvärde $0,075 \mu\text{g L}^{-1}$, median $0,077 \mu\text{g L}^{-1}$). Generellt observerades högre koncentrationer i södra Sverige (Fig. 76), men Muddusälven och Ostvik i norra Sverige avviker från de övriga vattendragen i den regionen. Då dessa vattendrag exkluderas var Cd-koncentrationerna i södra Sverige signifikant högre än i norra Sverige (t-test, $p < 0,001$).



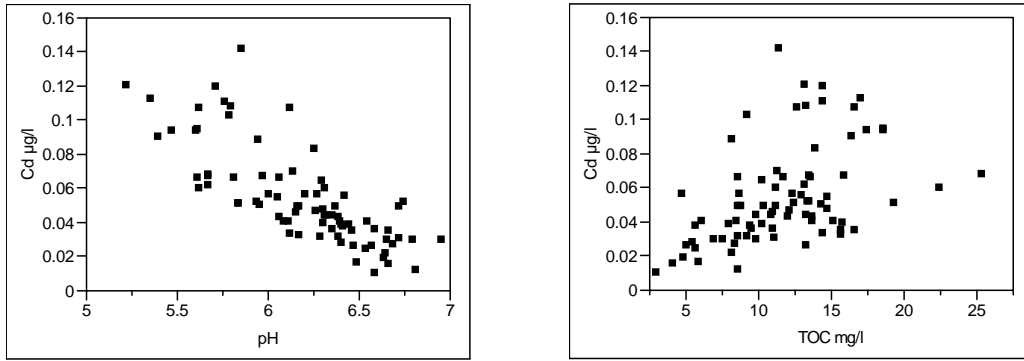
Figur 76. Koncentration av Cd i vattendrag i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, N=79).

Sambanden var svaga eller obefintliga mellan Cd och pH, TOC, Fe respektive flödet (Fig. 77). Det negativa sambandet mellan Cd och pH (N=79) var svagt ($r^2=0,29$, $p<0,001$) men bland vattendragen i södra Sverige var korrelationen mellan Cd och pH starkare ($r^2=0,44$, $p<0,001$, N=40). Det fanns även en antydning till högre Cd-koncentrationer vid ett lägre flöde men sambandet var inte signifikant.



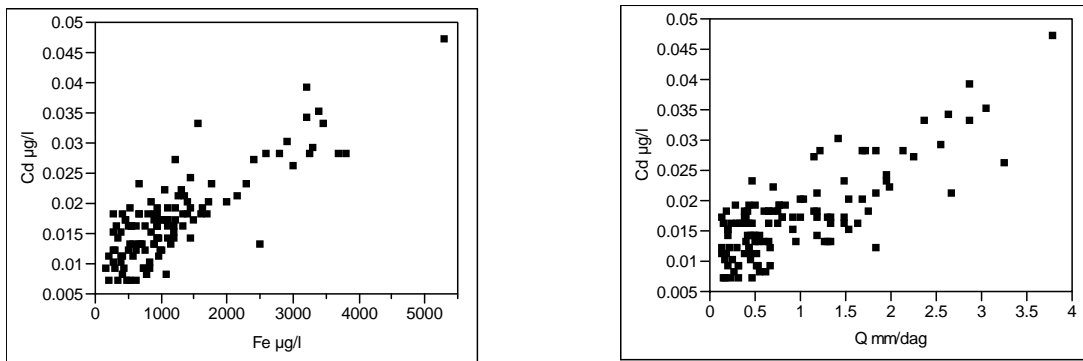
Figur 77. Samband mellan Cd och pH, TOC, Fe respektive flödet i vattendrag under perioden 1998-2007 (medelvärden, N=79).

Bland de enskilda vattendragen observerades en negativ korrelation mellan Cd-koncentrationen och pH (Fig. 78), men sambandet var inte alltid statistiskt signifikant. I följande vattendrag var förklaringsgraden (r^2) större än 0,40 ($p<0,001$): Svartberget, Kindlahöjden, Lyckebyån, Rönneån, Ljungbyån, Rickleån, Ostvik samt Hörlingeån-Rökeå. Mest signifikant korrelation mellan Cd och pH ($r^2=0,61$, $p<0,001$) observerades i Ostvik (Fig. 78). Sambandet mellan Cd och TOC var inte lika tydligt som för pH. Endast i två vattendrag (Lill-Fämtan och Gammtratten) var $r^2>0,4$ ($p<0,001$) medan korrelationen var signifikant men svag för många andra vattendrag.



Figur 78. Samband mellan Cd koncentration och pH ($r^2=0,61$, $p<0,001$) respektive TOC ($r^2=0,22$, $p<0,001$) i Ostvik ($N=80$).

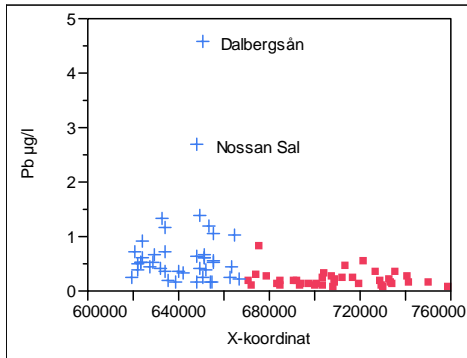
Det positiva sambandet mellan Cd och Fe var signifikant ($r^2>0,3$, $p<0,001$) i nio vattendrag och likaså observerades en ökning i Cd-koncentrationer vid ökat flöde (Fig. 79). Starka signifikanta samband mellan Cd och Fe observerades i Råån och Kävlingeån ($r^2=0,73$ respektive $0,78$, $p<0,001$). I vattendragen Tidan, Västersel, Nossan Sal, Helgeån, samt Lidan var r^2 -värdet mellan Cd och Fe större än $0,5$.



Figur 79. Samband mellan Cd och Fe ($r^2=0,70$, $p<0,001$) samt flödet ($r^2=0,63$, $p<0,001$) i Lidan ($N=118$).

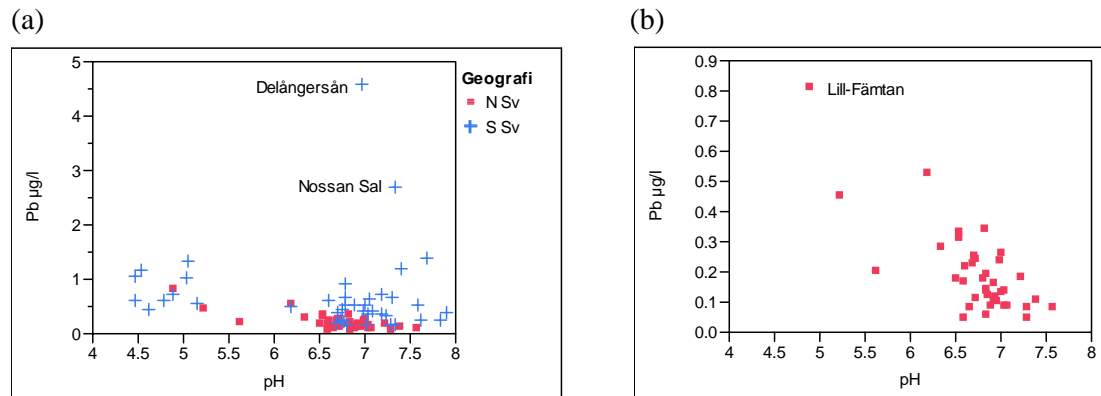
Pb

Medelkoncentrationen av Pb varierade från $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ i Abiskojokk (median $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$) till $4,6 \mu\text{g L}^{-1}$ i Dalbergsån (median $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$). Endast ett fåtal vattendrag hade dock medelkoncentrationer som översteg $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Laxbäcken, Ringsmobäcken, Nyköpingsån, Dalbergsån, Nossan Sal, Aneboda samt Lillån-Bosgårdsån). Koncentrationen av Pb var signifikant högre i vattendrag i södra Sverige (Fig. 80) jämfört med vattendrag i norra Sverige (t-test, $p<0,001$).

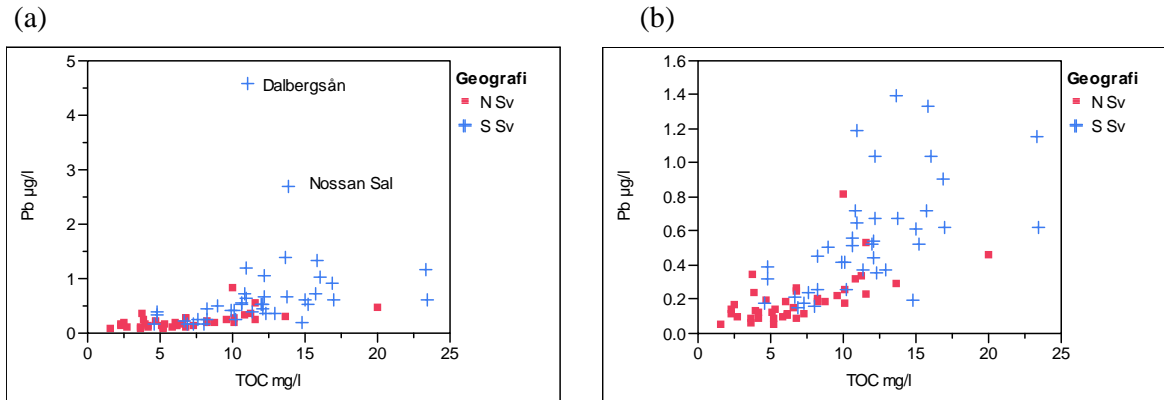


Figur 80. Koncentration av Pb i vattendrag i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, $N=79$).

Ingen korrelation fanns mellan Pb och pH då samtliga vattendrag inkluderades (Fig. 81a). Bland vattendragen i norra Sverige (Fig. 81b) observerades en signifikant negativ korrelation mellan Pb och pH ($r^2=0,59$, $p<0,001$) och en signifikant, men svag, positiv korrelation mellan Pb och TOC ($r^2=0,38$, $p<0,001$). En tydlig outlier bland de norrländska vattendragen var Lill-Fämtan och då denna station exkluderas är r^2 -värdet mellan Pb och TOC 0,50. Bland vattendragen i södra Sverige observerades ingen signifikant korrelation mellan Pb och pH och inte heller mellan Pb och TOC. Sambandet mellan Pb och TOC för samtliga stationer var svagt (Fig. 82a). Blykoncentrationerna i Dalbergsån och Nossan Sal ligger signifikant utanför den övriga populationen och anledningen till detta bör undersökas ytterligare. Då Dalbergsån och Nossan Sal exkluderas (Fig. 82b) observerades ett signifikant samband ($r^2=0,50$, $p<0,001$) mellan Pb och TOC. Även i södra Sverige blir korrelationen mellan Pb och TOC svag men dock signifikant ($r^2=0,35$, $p<0,001$).



Figur 81. (a) Samband mellan Pb koncentrationer och pH (medelvärden, $N=80$). (b) Sambandet mellan Pb och pH i vattendrag i norra Sverige (medelvärden, $N=39$).

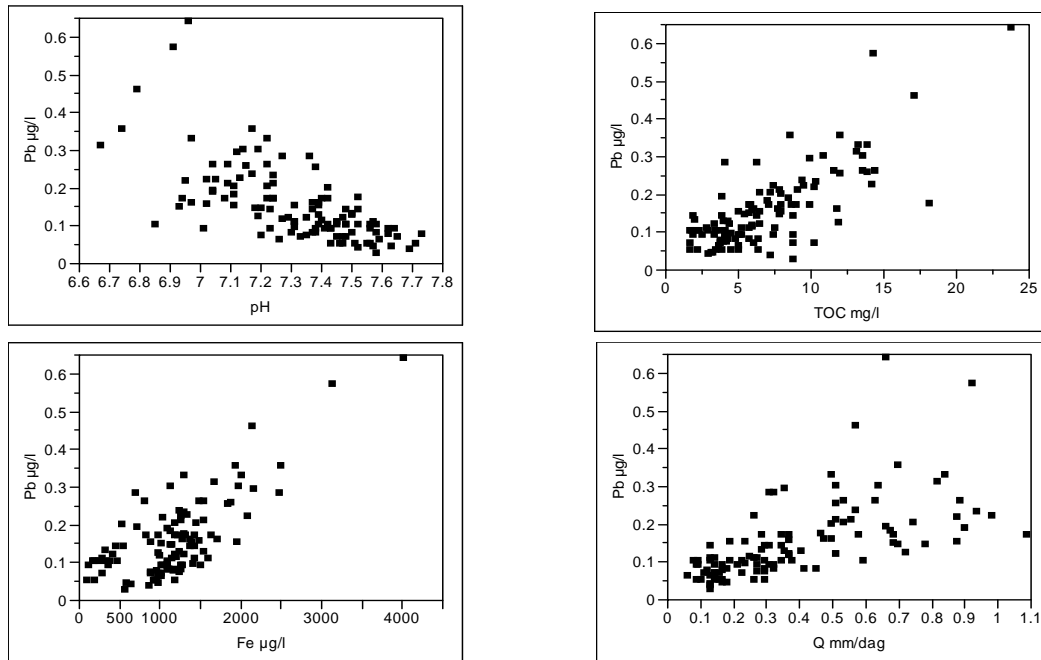


Figur 82. (a) Samband mellan Pb-koncentrationer och TOC för samtliga stationer (medelvärden, $N=80$). (b) Samband mellan Pb och TOC då stationerna Nossan Sal och Delångersån exkluderas ($r^2=0,50$, $p<0,001$).

Sambandet mellan Pb och pH i de enskilda vattendragen var i allmänhet svaga eller obefintliga. De signifikanta korrelationer som dock observerades var negativa (Fig. 83). Starkast signifikant samband observerades i Evgstån ($r^2=0,52$, $p<0,0001$). Signifikanta korrelationer med $r^2>0,3$ ($p<0,001$) observerades i Härån (Storån), Enningsdalsälven, Bastuån, Kringlan, Gnyltån samt Lagan. I tex. vattendraget Gnyltån (Fig. 83) var korrelationen mellan Pb och pH negativt ($r^2=0,45$, $p<0,001$) medan korrelationerna mellan Pb och TOC, Fe respektive flödet var positiva ($r^2=0,58$, $0,53$, respektive $0,39$, $p<0,0001$).

Pb korrelerade positivt med TOC och 17 av vattendragen hade en förklaringsgrad (r^2) som var större än 0,4 (Aneboda, Morån, Härån, Lommabäcken, Bråtängsbäcken, Svartberget, Kindlahöjden, Bastuån, Kringlan, Gnyltån, Ume älv, Pipbäcken, Laxbäcken, Nissan, Lagan, Lillån-Bosgårdsån, Hörlingeån-Rökeå). Av dessa 17 vattendrag hade 11 en förklaringsgrad större än 0,5. Sambandet var starkast signifikant i Pipbäcken ($r^2=0,94$, $p<0,0001$).

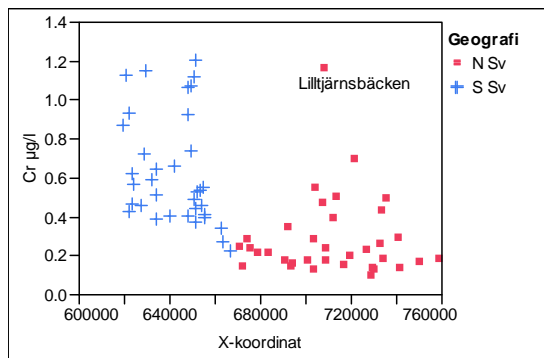
I de fall då signifikant samband observerades mellan Pb och Fe var sambandet positivt. I 15 av vattendragen var $r^2>0,70$, men ytterligare 17 vattendrag hade en förklaringsgrad $r^2>0,5$. Sambandet var starkast i Kävingeån ($r^2=0,94$, $p<0,001$) där även sambandet mellan Pb och flödet var signifikant ($r^2=0,39$, $p<0,001$). I de vattendrag där en signifikant korrelation observerades mellan Pb och flödet var sambandet positivt. Endast ett vattendrag (Råån) hade en förklaringsgrad som var större än 0,5. I små vattendrag med lågt flöde ($<2,5$ mm/dag) observerades ett negativt samband mellan Pb och flödet. Dessa samband var dock ej statistiskt signifikanta.



Figur 83. Samband mellan Pb och pH, TOC, Fe respektive flödet i Gnyltån (N=114).

Cr

Koncentrationerna av Cr i vattendragen varierade mellan $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ i Skellefte Älv (median $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$) till $1,20 \mu\text{g L}^{-1}$ i Tidan (median $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$). Det fanns en signifikant men svag negativ korrelation mellan Cr-koncentrationen och X-koordinat ($r^2=0,32$, $p<0,001$) och koncentrationerna i södra Sverige var signifikant högre än i norra Sverige (t-test, $p<0,001$) (Fig. 84). Ett avvikande vattendrag i norra Sverige var Lilltjärnsbäcken och om det vattendraget exkluderas blir den negativa korrelationen mellan Cr och X-koordinat starkare ($r^2=0,38$, $p<0,001$).

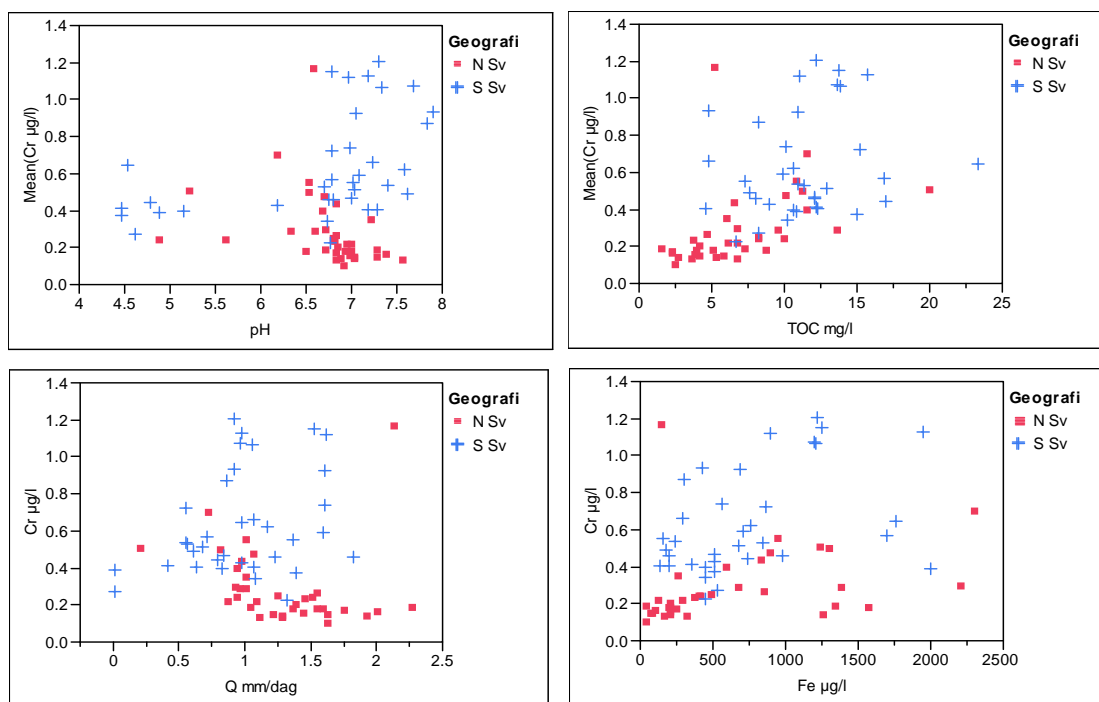


Figur 84. Koncentration av Cr i vattendrag i förhållande till dess geografiska läge i södra respektive norra Sverige (N=70).

Sambandet mellan Cr och pH var inte signifikant. Kromkoncentrationerna ökar då TOC ökar, men sambandet är svagt ($r^2=0,25$, $p<0,001$). Bland de norrländska vattendragen (Fig. 85) är korrelationen starkare ($r^2=0,50$, $p<0,001$, Lilltjärnsbäcken exkluderad).

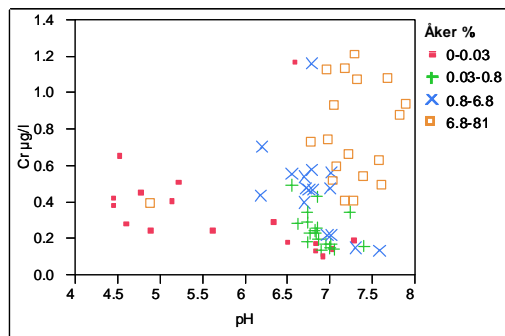
Även korrelationen mellan Cr och Fe var signifikant bland de norrländska vattendragen ($r^2=0,36$, $p<0,001$, Lilltjärnsbäcken exkluderad), dock inte lika starkt som mellan Cr och pH.

Ett negativt samband mellan Cr och flöde i de norrländska vattendragen observerades ($r^2=0,42$, $p<0,001$), medan koncentrationerna ökade med ökande flöde i södra Sverige..Det sistnämnda sambandet var dock inte statistiskt signifikant.

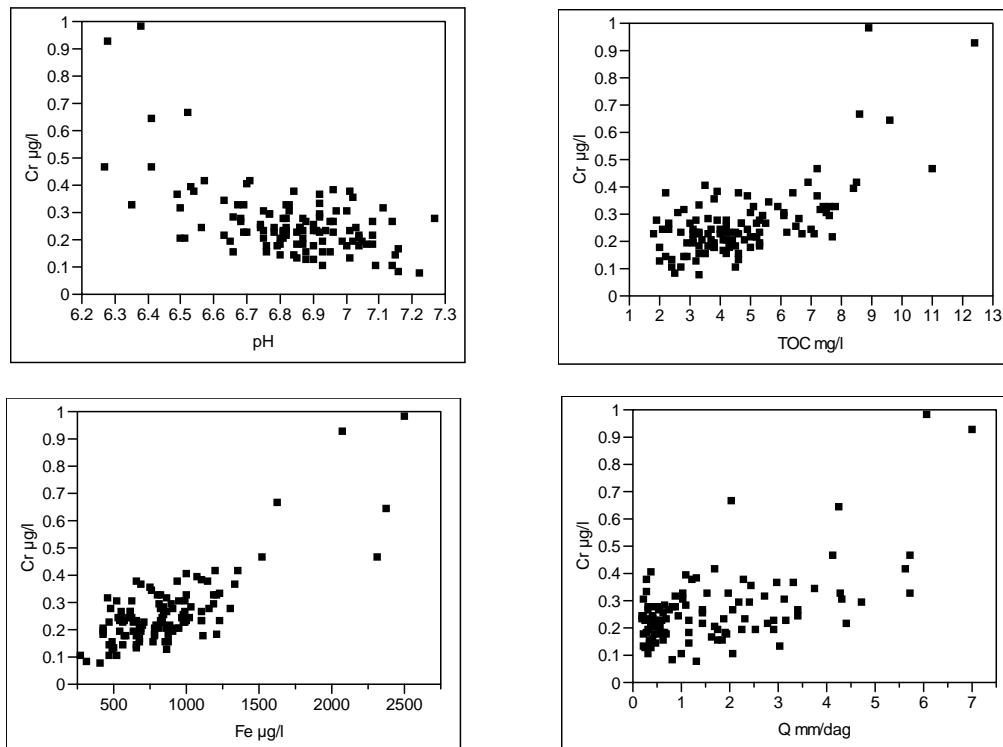


Figur 85. Samband mellan koncentrationerna av Cr och pH, TOC, Fe samt flödet i förhållande till vattendragens geografiska läge (medelvärden, $N=70$).

Högst koncentrationer av Cr återfinns i de vattendrag som har högst pH och en hög andel av åkermark inom avrinningsområdet (Fig. 86). Bland de enskilda vattendragen observerades negativa samband mellan Cr och pH och positiva samband mellan Cr och TOC. Korrelationerna var dock generellt svaga. Starkast signifikant korrelation mellan Cr och pH observerades i Kalixälven ($r^2=0,34$, $p<0,001$) där Cr även korrelerar signifikant med både TOC och Fe ($r^2=0,45$ respektive $r^2=0,61$, $p<0,001$) (Fig. 87). Cr korrelerade även signifikant ($r^2>0,35$) med Fe i 26 av vattendragen och med flödet i åtta av vattendragen.



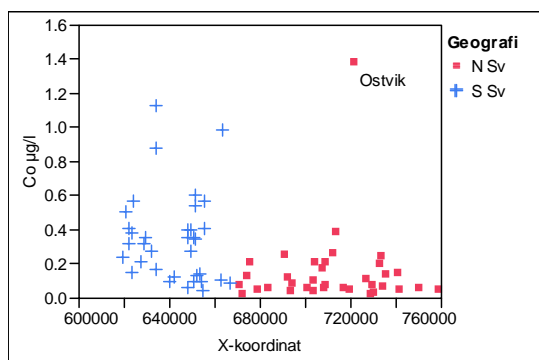
Figur 86. Samband mellan Cr och pH i förhållande till andelen åkermark inom avrinningsområdet (medelvärden, $N=70$).



Figur 87. Samband mellan Cr och pH, TOC, Fe respektive flödet i Kalix älv under perioden 1998-2007 ($r^2=0,34, 0,45, 0,61$ respektive $0,33, p<0,001, N=115$).

Co

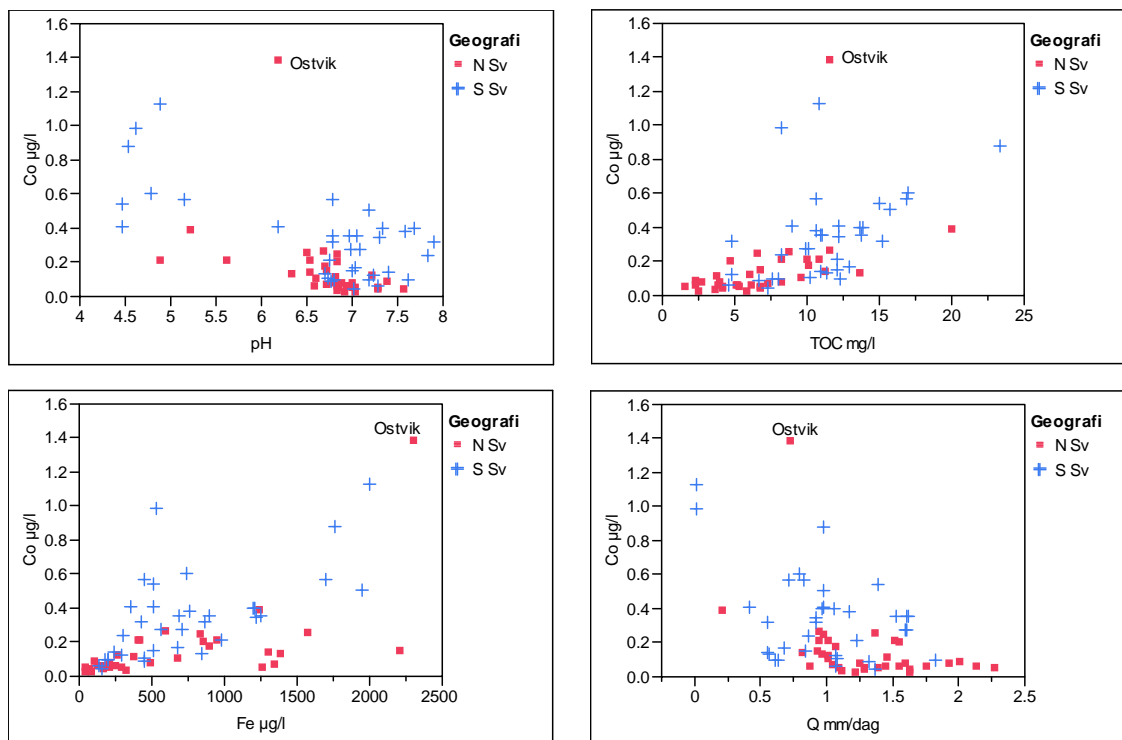
Koncentrationen av Co varierade mellan $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ i Skellefteälv (median $0,010 \mu\text{g L}^{-1}$) till $1,37 \mu\text{g L}^{-1}$ i Ostvik (median $1,17 \mu\text{g L}^{-1}$). De höga koncentrationerna i Ostvik avvek från Co-koncentrationerna i de övriga vattendragen i norra Sverige (Fig. 88). Generellt är Co-koncentrationerna högre i vattendrag i södra Sverige jämfört med vattendrag i norra Sverige och skillnaden är signifikant (t-test, $p=0,000$).



Figur 88. Co koncentration i vattendrag i förhållande till dess geografiska läge i södra respektive norra Sverige (medelvärden, $N=70$).

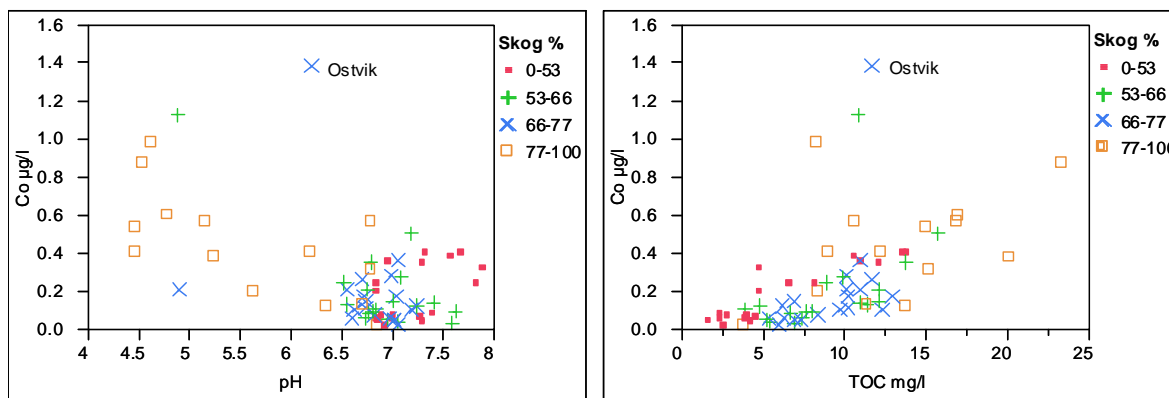
Korrelationen mellan Co och pH (Fig. 89) var svag men signifikant negativ ($r^2=0,32, p<0,001$) medan en positiv korrelation mellan Co och TOC observerades ($r^2=0,32, p<0,001$) Sambandet mellan Co och Fe respektive flödet var också signifikanta men svaga ($r^2=0,37$

respektive $r^2=0,24$, $p<0,001$). Om Ostvik exkluderas blir sambandet mellan Co och både pH och TOC starkare i norra Sverige ($r^2=0,45$, respektive $r^2=0,54$, $p<0,001$). Även i södra Sverige är korrelationen mellan Co och pH signifikant ($r^2=0,49$, $p<0,001$), medan sambandet mellan Co och TOC är svagare i södra Sverige än i norra Sverige ($r^2=0,22$, $p<0,001$). Korrelationen mellan Co och Fe i södra Sverige ($r^2=0,41$, $p<0,001$) var något starkare än motsvarande korrelation i vattendrag i norra Sverige ($r^2=0,37$, $p<0,001$).



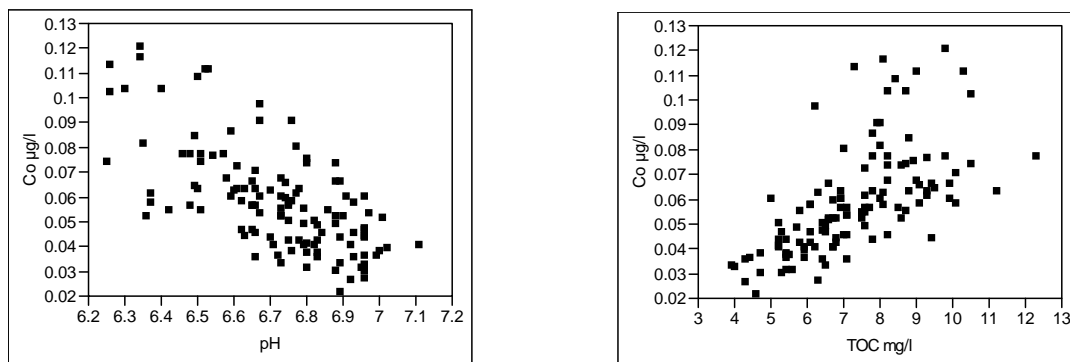
Figur 89. Samband mellan koncentrationen av Co och pH, TOC, Fe samt flödet för vattendrag i norra respektive södra Sverige (medelvärden, $N=70$).

Sambandet mellan Co och pH i förhållande till andelen skog inom avrinningsområdet indikerar att höga koncentrationer av Co sammanfaller med lägre pH i vattendrag med en hög andel skog inom avrinningsområden (Fig. 90).



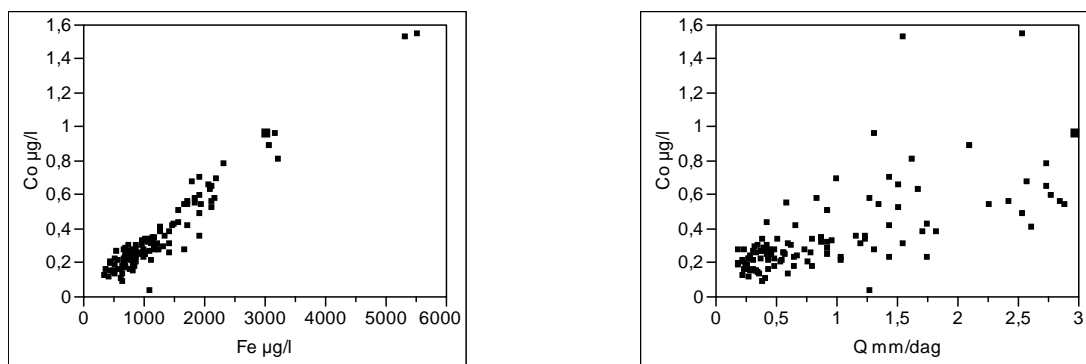
Figur 90. Samband mellan Co och pH respektive TOC i förhållande till andelen skog inom avrinningsområdet. Sambanden är baserade på medelvärden för 70 vattendrag under perioden 1998-2007.

Bland de enskilda vattendragen observerades ökande Co-koncentrationer med minskande pH (Fig. 91), men som för övriga metaller observerades detta samband inte för samtliga vattendrag och sambanden var inte alltid signifikanta. Starkast samband mellan Co och pH observerades i Råne älv ($r^2=0,45$, $p<0,001$). Andra vattendrag med signifikant korrelation ($r^2>0,40$, $p<0,001$) var Aneboda, Svartberget, Kvarnebäcken, Rickleån samt Ostvik. Positiv korrelation mellan Co och TOC (Fig. 91) observerades också i många vattendrag men för majoriteten av vattendragen var sambanden inte statistiskt signifikanta. Det starkaste sambandet mellan Co och TOC observerades i Gammtratten ($r^2=0,87$, $p<0,001$). Andra vattendrag med starka samband var Aneboda ($r^2=0,78$, $p<0,001$), Kringlan, Pipbäcken nedre, Lagan, Kvistforsen, Ostvik, Kalix älv och Råne älv ($r^2>0,4$, $p<0,001$).



Figur 91. Samband mellan Co koncentration och pH ($r^2 = 0,45$, $p<0,001$) respektive TOC ($r^2=0,41$, $p<0,001$) i Råne älv under perioden 1998-2007 (N=120).

Sambandet mellan Co och Fe var statistiskt signifikant och starkt i många av vattendragen (Fig. 92). I 19 av 70 vattendrag var förklaringsgraden för sambandet mellan Co och Fe större än 0,7. Likaledes var förklaringsgraden för sambandet mellan Co och flödet större än 0,4 i sju av vattendragen (Fig. 92).

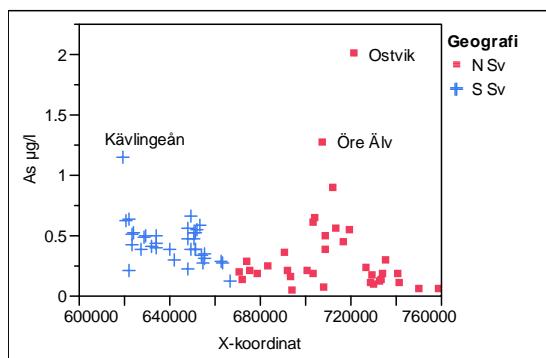


Figur 92. Samband mellan Co-koncentration och Fe ($r^2 = 0,93$, $p<0,001$) respektive flödet ($r^2=0,45$, $p<0,001$) i Tidån under perioden 1998-2007 (N=117).

As

Medelkoncentrationen av As varierade mellan $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ i Ljusnan (median $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$) till $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ i Ostvik (median $0,79 \mu\text{g L}^{-1}$). Det fanns ingen signifikant skillnad mellan As-koncentrationerna i vattendrag i norra Sverige jämfört med vattendrag i södra Sverige (Fig. 93). Bland vattendragen i norra Sverige har Ostvik, Öre älv samt Rickleån högre As-

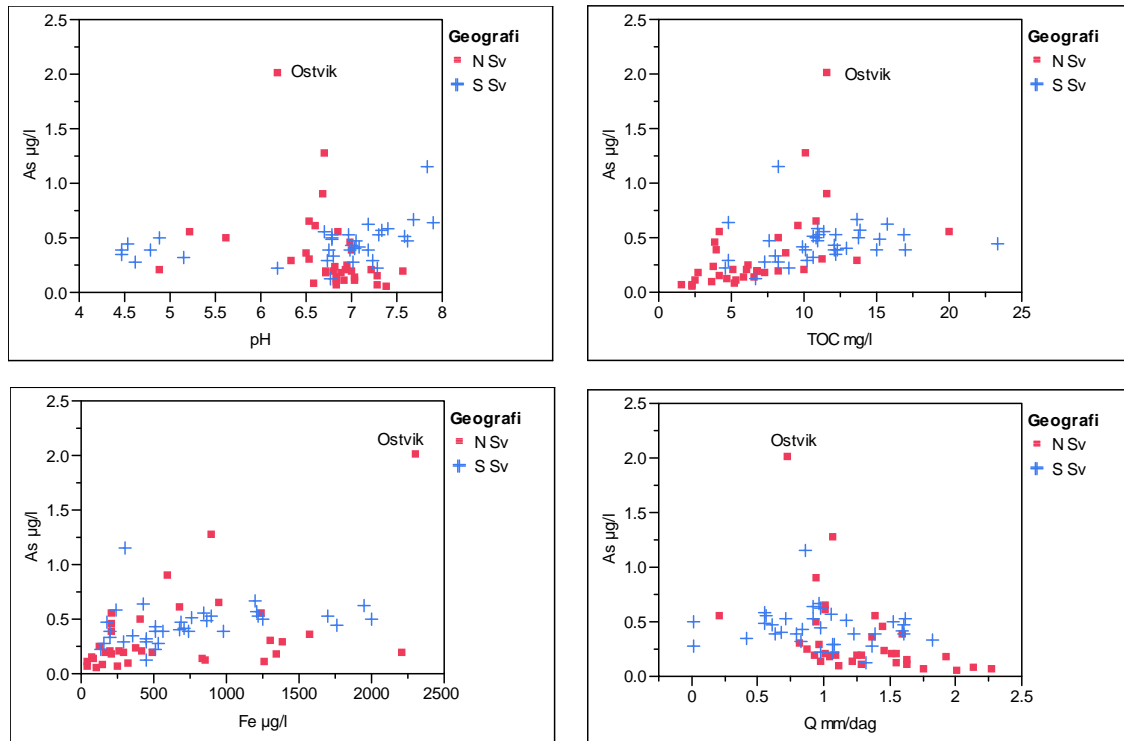
koncentrationer jämfört med den övriga populationen. Öre älv och Rickleån har tidigare identifierats som vattendrag där As-koncentrationerna kan vara påverkade av lokala utsläppskällor, i detta fall Rönnskärsverken. Ostvik ligger ca 30 km nordväst om Rönnskärsverken och påverkas således också av luftburen deposition från smältverken i Rönnskär.



Figur 93. As-koncentrationen i vattendrag i förhållande till dess geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, $N=70$).

Det fanns inget signifikant samband mellan As och varken pH, TOC, Fe eller flödet. (Fig. 94). Sambandet mellan As och pH i vattendrag i norra Sverige var svagt ($r^2=0,25$, $p=0,002$). Anmärkningsvärt är att sambandet mellan As och pH är negativt i norra Sverige medan det är positivt i södra Sverige (dock ej signifikant korrelation i södra Sverige). Eftersom sambanden är svaga bör resultaten dock tolkas med försiktighet. Bland vattendragen i norra Sverige observerades ett positivt samband mellan As och TOC men sambandet var inte statistiskt signifikant ($r^2=0,33$, $p<0,002$). I södra Sverige fanns ingen signifikant korrelation mellan As och varken TOC, Fe eller flödet.

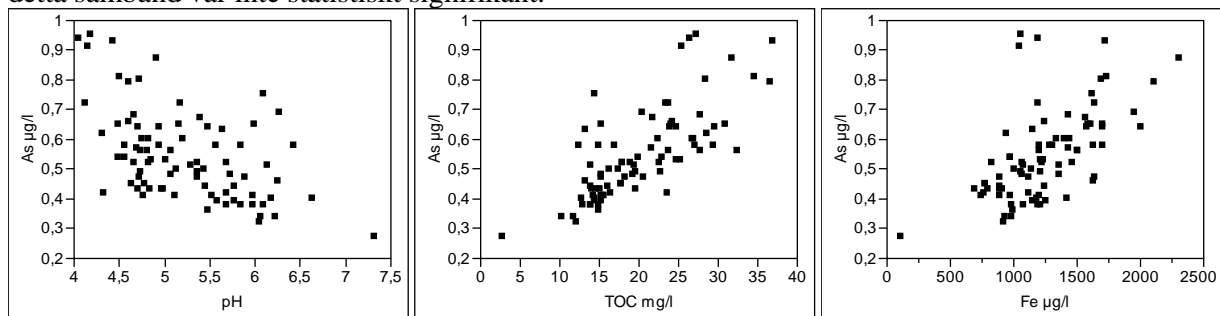
De sju vattendrag i södra Sverige som har lågt pH och intermediära As koncentrationer har relativt små avrinningsområden ($<100\text{km}^2$). Dessa sju vattendrag är alla skogsvattendrag med $>60\%$ skog inom avrinningsområdet. Om dessa sju vattendrag med lågt pH exkluderas så finns ett svagt men signifikant positivt samband mellan As koncentrationer och pH i pH intervallet 6 till 8 ($r^2=0,38$, $p=0,0006$). Bland dessa sju vattendrag observerades en signifikant positiv korrelation mellan As och Fe ($r^2=0,75$, $p=0,01$).



Figur 94. Samband mellan koncentrationen av As och pH, TOC, Fe samt flödet i förhållande till vattendragens geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, N=70). .

Bland de enskilda vattendragen observerades signifikanta men svaga negativa korrelationer ($r^2 > 0,3$, $p < 0,001$) mellan As och pH (Fig. 95) i endast tre vattendrag (Aneboda, Kävlingeån samt Kalix älv). För övriga vattendrag är sambanden svagare eller obefintliga. Positiva men svaga samband mellan As och pH ($r^2 > 0,25$, $p < 0,001$) noterades för Kila, Delångersån och Stormyrbäcken.

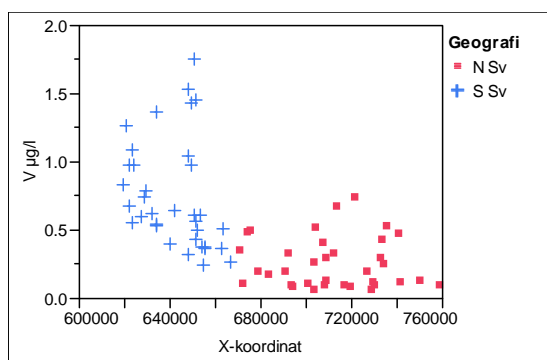
Korrelationen mellan As och TOC var positiv och förklaringsgraden var större än 0,5 ($p < 0,001$) i 14 av de 70 vattendragen (Fig. 95). I tre av vattendragen (Aneboda, Pipbäcken, samt Kvistforsen) var sambandet starkt ($r^2 > 0,70$, $p < 0,001$). Starkast samband observerades i Pipbäcken ($r^2 = 0,96$, $p < 0,001$) och i detta vattendrag var också korrelationen mellan As och Fe stark ($r^2 = 0,95$, $p < 0,001$). Ett starkt positivt samband mellan As och Fe ($r^2 > 0,5$) observerades i totalt 23 av vattendragen, med en förklaringsgrad större än 0,70 i 13 vattendrag. Bland de enskilda vattendragen fanns en antydning till lägre As koncentrationer vid högre flöde men detta samband var inte statistiskt signifikant.



Figur 95. Samband mellan As koncentration och pH, TOC samt Fe ($r^2 = 0,28$, $0,58$ respektive $0,36$, $p < 0,001$) i vattendraget Svartberget under perioden 1998-2007 (N=82).

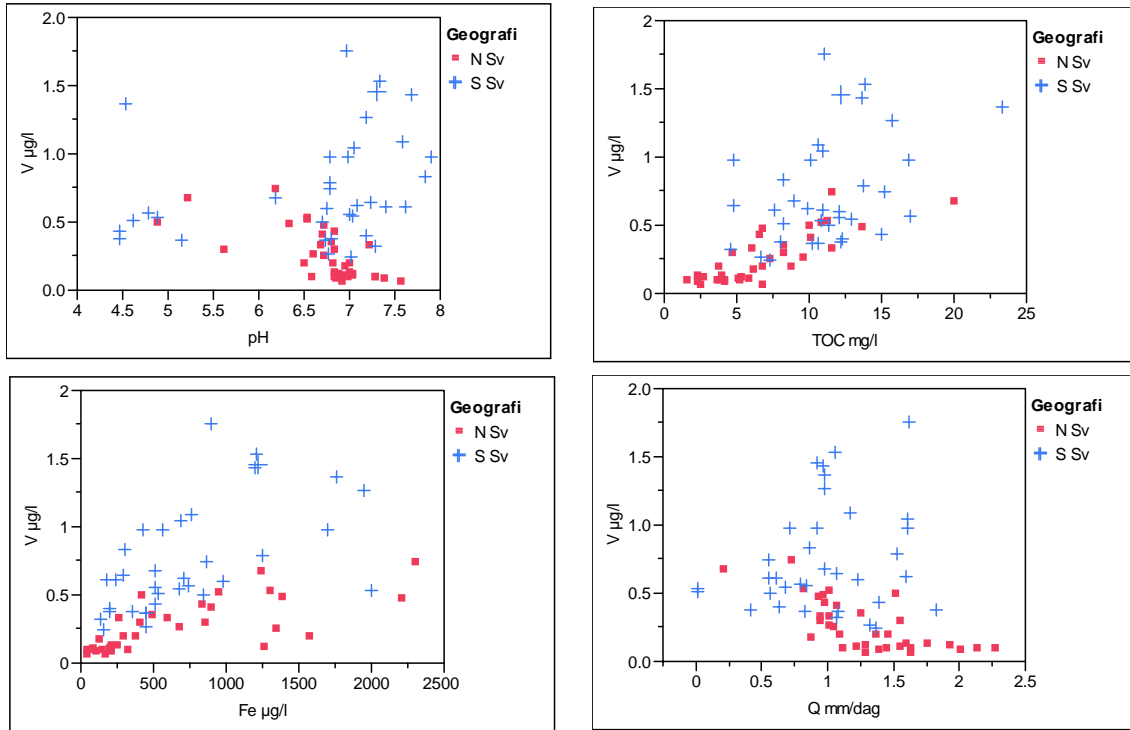
V

Medelkoncentrationen av V i de vattendrag som ingår i serien 1998-2007 samt 2001-2007 varierade från $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ i Ammerån (median $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$) till $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ i Dalbergsån (median $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$). Det fanns ett signifikant negativt samband mellan V-koncentrationerna i vattendragen och x-koordinat, dvs minskande koncentrationer från söder till norr ($r^2=0,37$, $p<0,001$) (Fig. 96). Skillnaden i V-koncentrationerna mellan vattendrag i södra Sverige jämfört med koncentrationerna i vattendrag norra Sverige är signifikant (t-test, $p<0,001$).

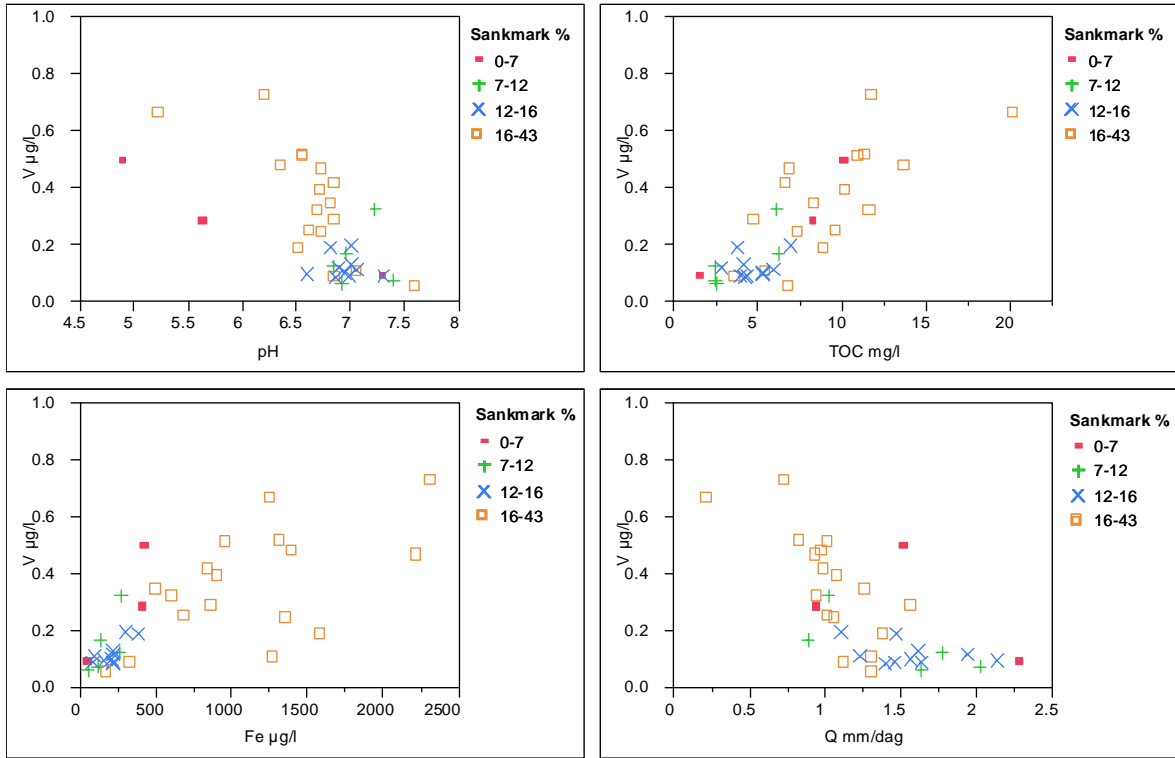


Figur 96. V-koncentrationen i vattendrag i förhållande till dess geografiska läge i norra respektive södra Sverige (medelvärden, $N=69$).

Inget signifikant samband återfanns mellan V och pH (medelvärden). Korrelationen mellan V och TOC var signifikant (fig. 97) och positivt men svagt ($r^2=0,42$, $p<0,001$, $N=69$) och mellan V och Fe var sambandet positivt ($r^2=0,25$, $p<0,001$), men svagt (Fig. 97). Bland vattendragen i norra Sverige ($N=35$) observerades ett signifikant negativt samband mellan V och pH ($r^2=0,44$, $p<0,001$) och positiva signifikanta samband mellan V och TOC, Fe respektive flödet ($r^2=0,68$, $0,53$ respektive $0,49$, $p<0,001$). Motsvarande samband mellan V och både TOC och Fe återfanns i södra Sverige men korrelationerna var inte signifikanta. Bland vattendragen i norra Sverige återfinns de högsta koncentrationerna av V i de vattendrag som har högst andel sankmark inom avrinningsområdet (Fig. 98).



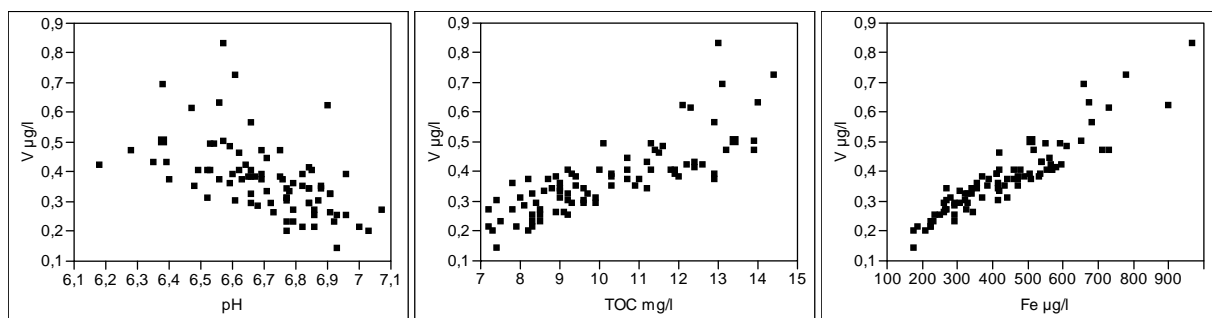
Figur 97. Samband mellan V-koncentration och pH, TOC, Fe samt flödet i vattendrag i norra respektive södra Sverige (medelvärden, N=69).



Figur 98. Samband mellan V och pH, TOC, Fe och flödet i vattendrag i norra Sverige i förhållande till andelen sankmark inom avrinningsområdet (medelvärden, N=35).

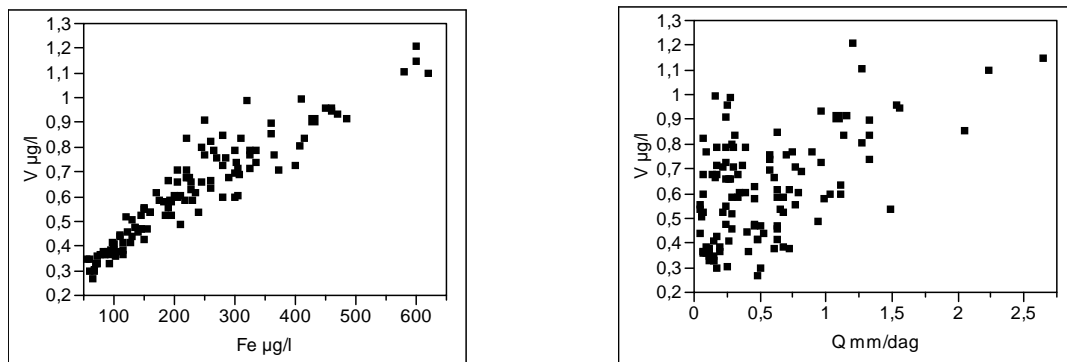
Bland de enskilda vattendragen observerades ett negativt samband mellan V och pH i flera vattendrag (Fig. 99). I majoriteten av vattendragen var dock spridningen stor och korrelationen således inte signifikant. Starkast signifikant negativt samband mellan V och pH observerades i Pite Älv ($r^2=0,53$, $p<0,0001$). Signifikant positiv korrelation observerades i Stortjärnsbäcken ($r^2=0,34$, $p<0,0001$).

Bland de enskilda vattendragen observerades en positiv korrelation mellan V och TOC (Fig. 99). Korrelationen var signifikant och stark ($r^2>0,50$) i sju av vattendragen (Aneboda, Emån, Kringland, Mörrumsån, Pipbäcken nedre, Kvistforsen samt Kalix älv). Starkast samband mellan V och TOC fanns i Aneboda ($r^2=0,75$, $p<0,0001$). I ytterligare fyra vattendrag var förklaringsgraden (r^2) större än 0,4 (Gammtratten, Lyckebyån, Pite Älv samt Ume älv).



Figur 99. Samband mellan V och pH, TOC samt Fe ($r^2=0,30$, $0,64$ respektive $0,85$, $p<0,0001$) i Kringlan ($N=83$).

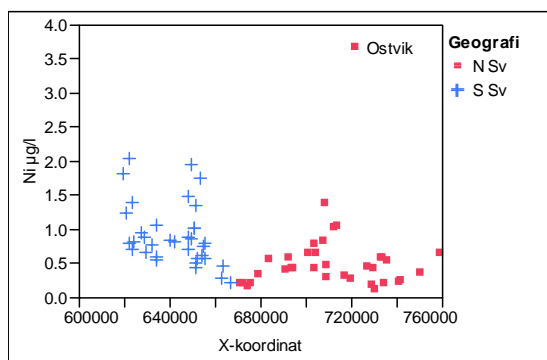
I 61 av de 69 vattendragen med analyserade V koncentrationer var korrelationen mellan V och Fe (Fig. 99 och 100) signifikant ($p<0,0001$). I 46 av dessa vattendrag var sambandet starkt ($r^2>0,50$), varav nio hade en mycket stark korrelation ($r^2>0,90$). Ökade V koncentrationer observerades i samband med ökat flöde, framförallt i de större vattendragen. Störst signifikant korrelation mellan V och flödet observerades i Ljusnan ($r^2=0,77$, $p<0,0001$). I mindre skogsvattendrag ($<5 \text{ km}^2$) var dock koncentrationerna högre vid lägre flöden (t ex Aneboda, Lill-Fämtan)



Figur 100. Samband mellan V och Fe ($r^2=0,87$, $p<0,0001$) respektive flödet ($r^2=0,42$, $p<0,0001$) i Nyköpingsån under perioden 1998-2007 ($N=117$).

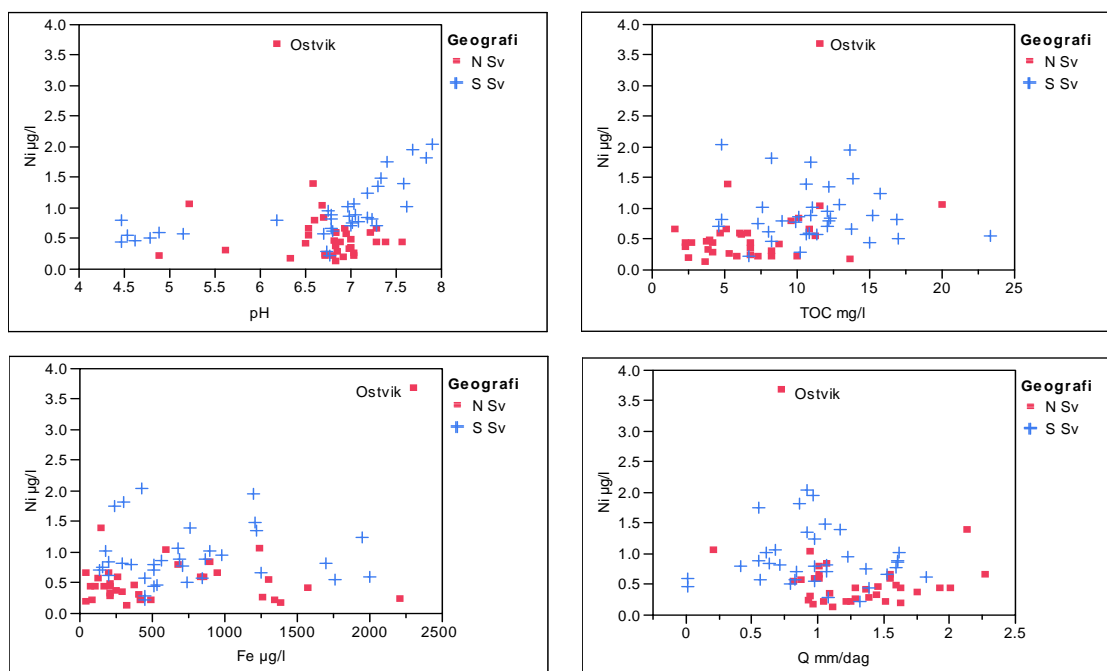
Ni

Medelkoncentrationerna av Ni varierade från $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ i Laxtjärnsbäcken (median $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$) till $3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ i Ostvik (median $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$). Medelkoncentrationen av Ni i Ostvik skiljer sig från de övriga vattendragen (Fig. 101). Detta vattendrag har även avvikande koncentrationer av As (se tidigare avsnitt om As) och troligtvis är de förhöjda halterna av Ni också ett resultat av deposition av luftföroreningar med ursprung i Rönnskärsverken. Då Ostvik exkluderas finns en signifikant skillnad i medelkoncentrationen av Ni mellan vattendrag i norra Sverige jämfört med vattendrag i södra Sverige (t-test, $p=0,000$).



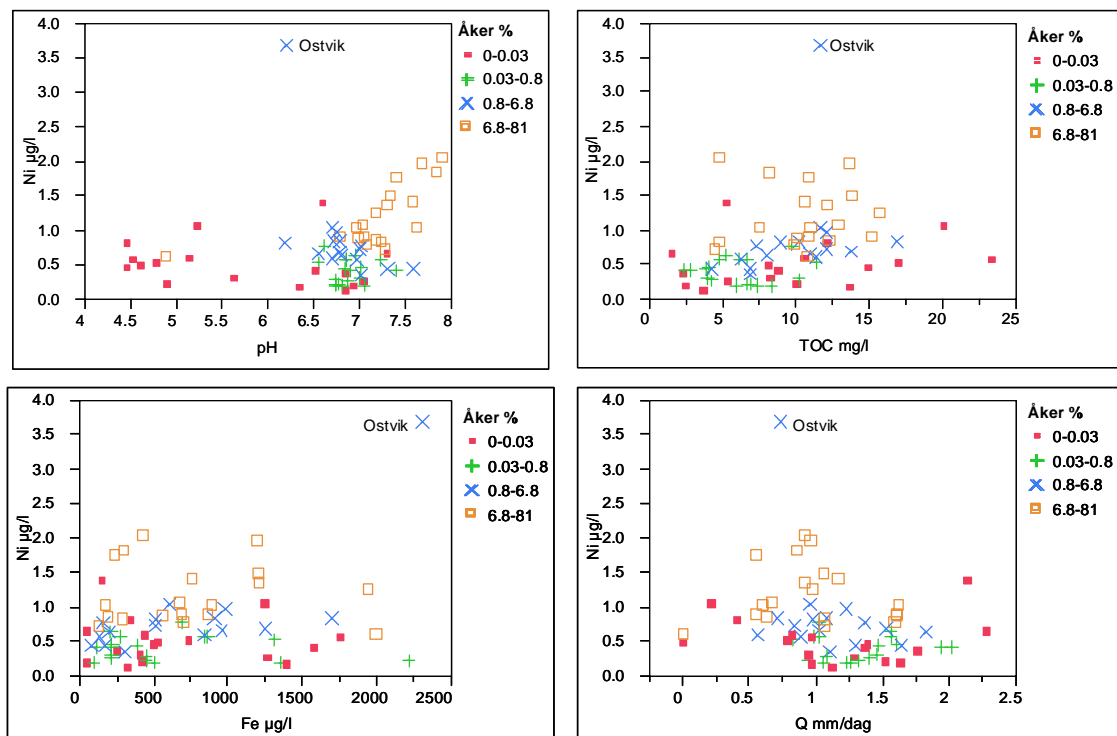
Figur 101. Ni-koncentration i vattendrag i förhållande till dess geografiska läge i södra respektive norra Sverige (medelvärden $N=69$).

Det fanns ingen signifikant korrelation ($p<0,01$) mellan Ni och någon av variablerna pH, TOC eller flöde (Fig. 102). Inom gruppen av vattendrag i södra Sverige fanns en svag men signifikant positiv korrelation mellan Ni och pH ($r^2=0,37$, $p<0,001$).



Figur 102. Samband mellan Ni-koncentration och pH, TOC, Fe samt flödet i vattendrag i södra respektive norra Sverige (medelvärden, $N=69$).

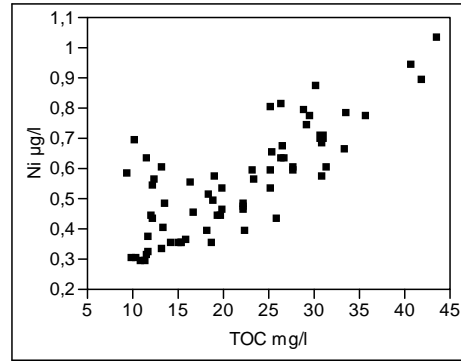
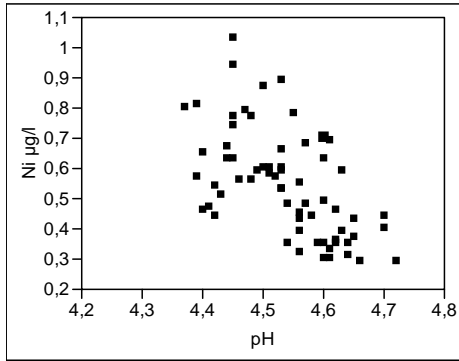
Då Ostvik undantas är Ni-koncentrationen i vattendragen högre ju mer åkermark som finns inom avrinningsområdet (Fig. 103). Bland vattendragen i södra Sverige med högst andel åkermark (6-81%) är den positiva korrelationen mellan Ni och pH signifikant ($r^2=0,60$, $p<0,001$) (Pipbäcken nedre exkluderad, $N=18$). Det finns också ett signifikant men svagt positivt samband mellan Ni-koncentration och andelen tätort inom avrinningsområdet ($r^2=0,32$, $p<0,001$), där tätort utgör max 2,7% av avrinningsområdets area. Sambandet mellan Ni och andelen öppen mark samt åker var signifikant ($r^2=0,48$ respektive $r^2=0,37$, $p<0,001$).



Figur 103. Samband mellan Ni och pH, TOC, Fe samt flödet i förhållande till andelen åkermark inom avrinningsområdet (medelvärden, $N=69$).

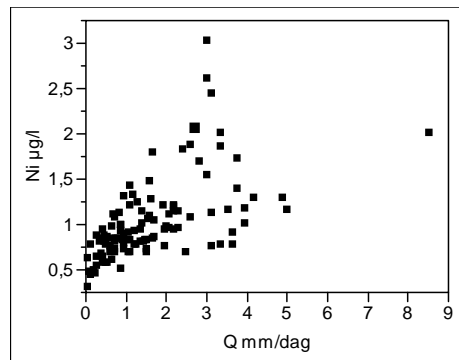
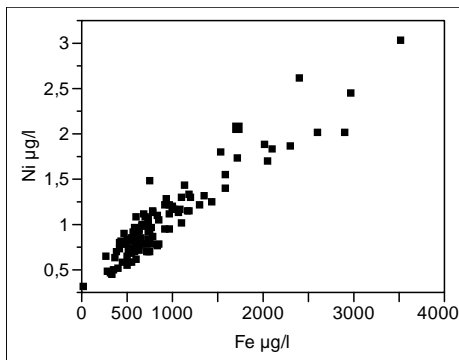
Bland de enskilda vattendragen var sambandet mellan Ni och pH generellt obefintliga eller svaga (Fig. 104) och då signifikant korrelation observerades var denna negativ. Endast i tre vattendrag var förklaringsgraden större än 0,3 (Aneboda, Ostvik samt Rickleån). Starkast signifikant samband mellan Ni och pH observerades i Ostvik ($r^2=0,52$, $p<0,001$).

Sambandet mellan Ni och TOC (Fig. 104) var positivt och starkt ($r^2>0,5$, $p<0,0001$) i vissa vattendrag (Aneboda, Gammtratten, Bråtängsbäcken, Lyckebyån samt Torne älv), men i de flesta vattendrag var korrelationen svagare eller obefintlig. Starkast korrelation mellan Ni och TOC observerades i Pipbäcken nedre ($r^2=0,85$, $p<0,0001$).



Figur 104. Samband mellan Ni och pH ($r^2=0,34$, $p<0,001$) samt TOC ($r^2=0,62$, $p<0,001$) i Aneboda ($N=65$).

Sambandet mellan Ni och Fe var positivt (Fig. 105) och starkt ($r^2>0,50$, $p<0,001$) i 10 vattendrag (Gammtratten Bråtängsbäcken, Västersel, Dalbergsån, Ume älv, Pipbäcken nedre, Nossan Sal, Vindelälven, Kvistforsen samt Öre älv). Starkast samband observerades i Dalbergsån ($r^2=0,88$, $p<0,001$). Både positiva och negativa samband mellan Ni och flödet observerades men i allmänhet var korrelationerna statistiskt insignifikanta eller svaga. Den starkaste korrelationen mellan Ni och flödet observerades i Dalbergsån (Fig. 105).



Figur 105. Samband mellan Ni och Fe ($r^2=0,88$, $p<0,001$) respektive flödet ($r^2=0,35$, $p<0,001$) i Dalbergsån under perioden 1998-2007 ($N=113$).

Diskussion

Trendanalyser

De gemensamma trenderna för vattendragen är att pH generellt ökar (Fig. 1, 7 och 19) och att sulfatkoncentrationerna generellt minskar, speciellt i södra Sverige (Fig. 4, 10 och 20). Detta resultat beror troligtvis på att sulfatdepositionen minskat under de senaste årtiondena (Mylona, 1996; Kindbom, et al., 2001). Ökande alkalinitet i de flesta vattendrag tyder även på en återhämtning från tidigare perioder med hög deposition av svavel (Fig. 1, 7 och 19). pH-ökningen är relativt liten, med ca 0,005-0,02 pH enheter per år under perioden 1987-2007. Även i trendanalysen omfattande 2001-2007 är pH ökningen i samma storleksordning, vilket indikerar att ökningen av pH troligtvis ”släpar efter” i förhållande till reduktionen av svaveldepositionen. De vattendrag som ingår i trendanalysen under perioden 1987-2007 är dessutom huvudsakligen stora vattendrag och/eller provtas i flodmynningar. De pH-förändringarna som observeras i dessa system är troligtvis mindre jämfört med vattendrag som har mindre avrinningsområden.

Trenderna för TOC under en 20-års period visar att TOC ökar signifikant i 13 av 46 vattendrag (Fig. 5, 11 och 20) och att dessa signifikanta ökning förkommer i vattendrag i södra Sverige. Ökande TOC-koncentrationer i vattendrag har även observerats i flera internationella studier (tex. Evans et al., 2005; Eimers et al., 2008; Monteith et al., 2007) men även i nationella studier (tex. Erlandsson et al., 2008; Köhler, et al., 2008). Anledningen till ökningen av TOC diskuteras. En förklaring som har föreslagits är att det kan vara en konsekvens av minskad svaveldeposition, då lösligheten av organiskt material i marken ökar som en respons på bl.a förändrat pH (Monteith et al., 2007) och jonstyrka. En annan tänkbar anledning till ökad transport av TOC anses vara ett resultat av klimateffekter där en ökad nederbörd resulterar i en ökad transport av TOC (Worrall et al., 2003). Att signifikant ökande TOC-koncentrationer observerades enbart i södra Sverige i den här studien kan tänkas bero på att svaveldepositionen här har varit hög jämfört med i norra Sverige och därmed blir pH-ökningen vid återhämtning mer märkbar, vilket i sin tur påverkar lösligheten av TOC. Det kan också tänkas bero på att klimateffekter är mer märkbara i södra Sverige.

När det gäller metaller kan man förvänta sig att trenderna generellt ska vara minskande, eftersom depositionen från luft har minskat kraftigt under de senaste årtiondena. Data från mosskarteringar i södra Sverige visar att medianvärdet för 60 element i mossa hade minskat med i snitt 60 % mellan 1975 och 2000 (Rühling och Tyler, 2004). Av de element som ingår i den här studien var det bara Mn som inte visade någon minskande trend i studien av Rühling och Tyler (2004), medan koncentrationen av övriga element i mossa minskade med mellan 41-91%. Koncentrationen minskade mest för Pb (91%) följt av V (82%), As (81%) och Cd (71%). I norra Sverige har depositionen historiskt varit lägre än i södra delen av landet och minskningen är därmed också troligen lägre, men samma generella minskande trender i deposition syns även där (Kindbom, et al., 2001; Rühling och Tyler, 2001).

Å andra sidan kan en tänkbar konsekvens av ökande TOC koncentrationer vara att även metallkoncentrationerna ökar, eftersom vissa metaller (t ex Al, Fe och Pb) bildar komplex med organiskt material.

Trendanalyserna visar att Fe-koncentrationerna ökar signifikant med upp till 90 $\mu\text{g L}^{-1} \text{år}^{-1}$ i ett antal vattendrag i södra Sverige under perioden 1987-2007 (Fig. 6). Även under de kortare

tidsperioderna (1998-2007 och 2001-2007) observeras signifikanta ökning av koncentrationerna (Fig. 12 och 21). Det kan tyckas anmärkningsvärt att Fe ökar så pass mycket eftersom Fe är en av de metaller där den luftburna depositionen minskat mest, ca 70 % i södra Sverige (1975-2000) enligt mosskarteringar (Rühling och Tyler, 2004). Då Fe bildar komplex med organiskt material (Davisson 1993, Tipping 1981) i de övre markskikten bidrar en ökad transport av TOC till vattendragen även till att Fe koncentrationerna ökar. Vid analys av styrfaktorerna korrelerade Fe signifikant med TOC ($r^2=0,43$, $p<0,001$, $N=80$) (Fig. 57). Detta samband har tidigare påvisats i ett flertal studier i bl a norra Sverige (Björkvald et al., 2008, Andersson et al., 2006), vilket delvis har förklarats av att Fe kolloider bildar komplex med organiskt material. En ökning av Fe koncentrationer har även rapporterats i t ex Storbritannien (Neal, et al., 2008). Anledningen till detta har föreslagits vara en ökad bindning av micro-partikulärt (kolloidalt) Fe till organiskt material som en följd av minskad försurning.

De generella dragen i trendanalyserna av spårmetallerna under 1998-2007 samt 2001-2007 visar att koncentrationerna av de flesta metaller generellt minskar. Undantaget är koncentrationerna av As och V som ökar i flertalet vattendrag (Fig. 17 och 25). Även Pb ökar signifikant i ett antal vattendrag i södra Sverige (Fig. 14 och 22). Att koncentrationerna av spårmetaller minskat generellt beror troligtvis på att den atmosfäriska depositionen av metaller minskat under de senaste decennierna (Kindbom, et al., 2001; Rühling och Tyler, 2001; 2004). En annan bidragande orsak kan vara att pH ökat vilket minskar lösligheten för t. ex. Cd och Zn. I t.ex. Kindlahöjden har pH ökat signifikant och då har även koncentrationerna av metallerna Mn, Zn och Cd minskat signifikant. Även Cu har minskat (dock ej signifikant). I detta vattendrag är dock pH generellt lågt (medelvärde 4,6) varvid små förändringar av pH kan påverka koncentrationen av pH-känsliga metaller såsom Zn och Cd. Att ingen övergripande geografisk skillnad återfinns i trenderna av spårmetallerna kan eventuellt bero på lokala punktkällor, som bidrar till att regionala skillnader i koncentrationer inte kan identifieras.

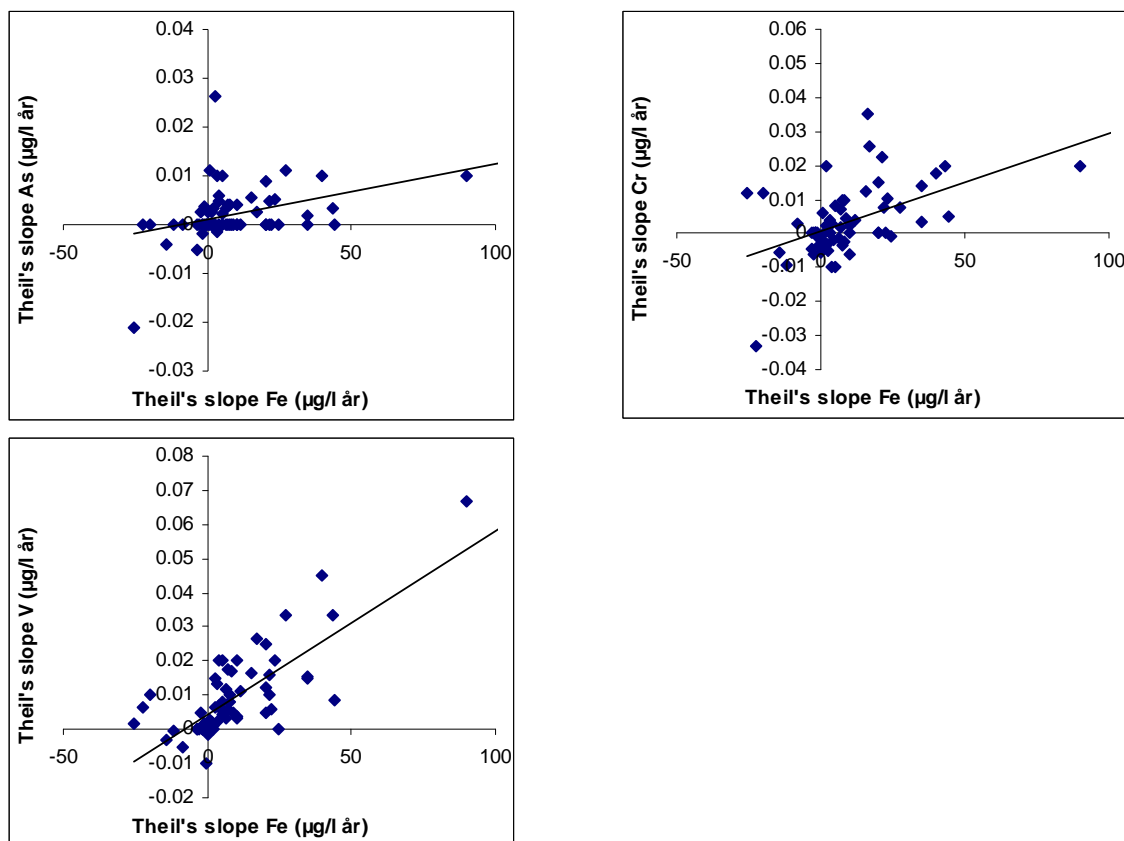
En signifikant ökning av Pb observerades för ett antal vattendrag i södra Sverige (Fig. 14 och 22). Detta resultat beror troligtvis på en ökad koncentration av TOC eftersom Pb gärna bildar organiska komplex och har hög affinitet för organiskt material (Warren och Haack, 2001). Oorganiskt Fe kan också ha betydelse för mobiliteten av Pb genom markprofilen och hur Pb transporteras vidare ut i vattendragen (Kaste et al., 2005). Bland de enskilda vattendragen var korrelationen mellan Pb och Fe generellt starkare än mellan Pb och TOC.

Trendanalyserna för As- och V-koncentrationer i vattendragen påvisade en generell ökande trend och främst för V var ökningen större i södra delarna av landet än i norra Sverige (Fig. 17 och 25). Ingen trend observerades för As i de allra nordligaste vattendragen. Anledningen till de ökande koncentrationerna av As och V i vattendrag i södra Sverige kan eventuellt bero på att pH ökat, då både As och V kan bilda negativa sk. oxoanjoner vilket innebär ökande löslighet av dessa ämnen vid höga pH-värden (tex. Sjöstedt et.al., 2009). En annan förklaring kan vara att As har högre affinitet för Fe oxyhydroxider vid neutralt pH (Pierce och Moore, 1982; Mushak, 1985; Manning et al., 1998). En ökad mobilitet av As i vatten med neutralt pH kan således vara ett resultat av att Fe oxyhydroxider mobiliseras i den bäcknära zonen. Eftersom Fe-koncentrationerna ökar i södra Sverige kan således även As-koncentrationerna förväntas öka eftersom As adsorberar starkt till Fe oxyhydroxider vid neutralt pH (Drever, 2002).

Vanadin verkar vara mycket lite undersökt i ytvatten, men ligger nära Cr i det periodiska systemet och kan därmed tänkas ha liknande egenskaper. V bildar dessutom, liksom Cr, As,

Mo m.fl. positivt laddade oxyanjoner vid höga pH-värden och har därmed en ökad löslighet med ökande pH. Dessutom uppvisar V i den här studien starka positiva korrelationer med Fe i merparten av de studerade vattendragen och det är därmed en rimlig hypotes att koncentrationsökningarna för V styrs av koncentrationsökningarna för Fe. Detta borde studeras vidare, t.ex. med hjälp av geokemisk modellering.

Hypotesen att de ökande trenderna för As och V skulle kunna vara en effekt av ökande Fe-koncentrationer styrks ytterligare av signifikanta samband mellan trenderna för Fe, As och V. Även trenderna för Cr visar ett signifikant samband med Fe-trenderna (Fig. 106).



Figur 106. Korrelation mellan trenderna (Theil's slope). Fe mot a) As ($r^2=0,361$, $p<0,005$), b) Cr ($r^2=0,50$, $p<0,0001$), c) V ($r^2=0,758$, $p<0,0001$).

Trendanalyserna skulle kunna förbättras något av en mer ordentlig genomgång av mätdata för varje metall och varje vattendrag. Trendanalysen är dock inte särskilt känslig för enstaka extremvärden (Helsel och Hirsch, 1992) men kan påverkas av mer kontinuerliga perioder med avvikande observationer. Vidare bör en mer noggrann studie göras av inverkan av flödet på koncentrationerna, eftersom många av de variabler som undersökts i denna studie till viss del kan tänkas vara hydrologiskt kontrollerade. Förslagsvis bör koncentrationerna flödesviktas så att inverkan av flödet på koncentrationerna inte blir lika stort som då oviktade koncentrationer används.

Multivariat analys och styrfaktorer

Generellt finns stor samvariation mellan de flesta metaller, vilket troligen till stor del beror på det atmosfäriska depositionsområdet över Sverige med högre deposition av både metaller och försurande ämnen i södra delen av landet och generellt minskande deposition ju längre norrut man kommer (Kindbom, et al., 2001; Rühling och Tyler, 2001). Dessutom styrs många metaller av samma faktorer. Lösligheten ökar t.ex. generellt med minskande pH och många metaller adsorberas starkt till organiskt material (TOC/DOC).

För många av metallerna observerades signifikant högre koncentrationer i södra Sverige jämfört med i norra Sverige. Detta gäller Mn, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Co, V och Ni (Fig. 60, 66, 69, 73, 76, 80, 84, 88, 96 och 101). De geografiska skillnaderna i koncentrationer mellan södra och norra Sverige beror troligen främst på skillnader i långväga luftburen deposition, eftersom det finns ett generellt depositionsområde över Sverige med högre deposition i södra Sverige och minskande deposition norrut (Kindbom, et al., 2001; Rühling och Tyler, 2001). Även skillnader i surt nedfall, som följer samma generella depositionsområde, kan spela in eftersom lösligheten för många metaller ökar med minskande pH.

För As och Fe-koncentrationerna finns det dock ingen signifikant skillnad mellan norra och södra Sverige. Höga As-koncentrationer i norra Sverige kan kanske delvis förklaras av markgeokemin med förhöjda As-koncentrationer i delar av norra Sverige, men detta måste undersökas närmare. Relativt höga Fe-koncentrationer i norra Sverige kan tänkas bero på att det i norra Sverige finns en större andel våtmarker (myrmarker) med torv och att Fe kan reduceras i denna miljö varvid Fe blir mer mobilt. En annan tänkbar faktor är att TOC-koncentrationerna i mindre avrinningsområden i norra Sverige kan vara relativt höga, vilket kan bidra till att högre Fe-koncentrationer observeras i dessa vattendrag, särskilt i samband med vårfloden (Björkvald, 2008).

Vid analys av styrande faktorer för metallkoncentrationer i vattendrag brukar pH men även koncentrationen av TOC och Fe vara de faktorer som identifieras som viktigast. Denna studie indikerar att TOC är en viktigare variabel än pH. Detta ska dock tolkas med viss försiktighet eftersom pH-intervallet i många av de vattendrag som ingår i denna studie är runt neutralt pH. Många av vattendragen är flodmynningar och har ofta ett medel pH kring 6-7 och många av de stora vattendragen i södra Sverige har inte så stora årstidsvariationer i pH. För många av de metaller som undersökts i denna studie ökar lösligheten vid lägre pH än 6-7. Om vattendrag med små avrinningsområden studeras kommer troligtvis pH att spela större roll. Det vore därför önskvärt att i en fortsatt studie dela in vattendragen i olika kategorier, t ex efter andel skog eller avrinningsområdets area för att få mer homogena grupper. Inverkan av t ex pH och TOC på koncentrationerna kan då utvärderas och sedan jämföras mellan olika kategorier av vattendrag.

Även de multivariata modellerna i den här studien tyder på att pH spelar förvånansvärt liten roll för metallkoncentrationerna. Negativa korrelationer med pH observerades för Al (Fig. 33 och 34), Pb (Fig. 35 och 36), Zn, (främst i södra Sverige, Fig. 40), Cd (Fig. 41 och 42), Co (Fig. 43 och 44) samt i viss mån As i södra Sverige (Fig. 50), men starka samband fanns enligt modellerna endast för Cd och Co. Zink är, liksom Cd, en mycket pH-känslig metall där man kan förvänta sig ett starkt negativt samband med pH. Även för Mn och i viss mån för Fe kan man förvänta sig ökande löslighet med minskande pH, men detta samband syns i princip inte alls i de multivariata modellerna (Fig. 29-32, 39, 40). Detta kan bero på den stora skalan i modellerna. Det är sannolikt att pH-förändringar i ett enskilt vattendrag påverkar lösligheten och därmed koncentrationen av dessa element i vattnet, vilket också syns när styrfaktorerna utvärderas för ett vattendrag i taget. T.ex. finns signifikanta korrelationer mellan pH och Fe

respektive Mn i ett antal vattendrag (Fig. 56 och 63) och även Zn uppvisar signifikanta samband med pH i flera vattendrag (Fig. 75). På den större skalan är det däremot inte säkert att sådana samband syns tydligt. T.ex. är pH-värdena generellt är högre i de stora flodmynningarna jämfört med små skogsbäckar, men det är inte nödvändigtvis så att metallkoncentrationerna därför är lägre. För element som Fe och Mn är det också troligt att förekomsten av partiklar spelar en stor roll för koncentrationerna och i vatten med mycket partiklar kommer förekomsten av partiklar då att överkugga effekten av förändringar i pH.

Variationer i flödet kan ha stor inverkan på olika kemiska variabler såsom t ex. DOC, som till stor del kan vara hydrologiskt kontrollerat (Schiff et al., 1998). Det är också tänkbart att även metaller till stor del kan vara hydrologiskt kontrollerade. Liksom för pH tyder de multivariata modellerna dock på att vattenflödet (Q) har en relativt liten inverkan på koncentrationerna. Däremot fanns signifikanta samband med flöde och metallkoncentration i flera enskilda vattendrag för t.ex. Cu, Zn, Cd, Cr, Co och V (Fig. 72, 75, 79, 87, 92 och 100). Att dessa samband inte syns i de multivariata modellerna kan bero på att sambanden inte syns på den större skalan, samt på att sambanden inte finns i alla vattendrag. Dessutom kan sambanden se olika ut i olika vattendrag, vilket t.ex. är fallet för V där koncentrationerna ofta var positivt korrelerade med flödet i större vattendrag medan en negativ korrelation med flödet fanns i flera mindre vattendrag (se Resultat, Styrfaktorer, Vanadin). Den typen av varierande responser kan inte modelleras med den storskaliga gruppering som användes i den multivariata analysen i den här studien, men det vore intressant att gå vidare och utvärdera data utifrån flera typer av grupperingar, t.ex. utifrån avrinningsområdes-karakteristika som andel skog, våtmark, fjäll och betesmark. Storleken på avrinningsområdet kan också vara en betydande faktor för de observerade koncentrationerna.

Intressant att notera är att de multivariata analyserna ofta visar på en starkare korrelation mellan metaller och absorbans på ofiltrerade prover jämfört med absorbans på filtrerade prover. Detta gäller t.ex. Fe, Mn, Al, Pb, Co, Cr och V och tyder på att förekomsten av partiklar är viktig för koncentrationen av dessa metaller. När det gäller Fe, Mn och Al är det troligt att de förekommer som partiklar i vattendragen, medan Pb, Co, Cr och V med stor sannolikhet ofta förekommer adsorberade till oxihydroxider av Fe, Mn och/eller Al. Koncentrationerna av t.ex. As, Co, Cr och V styrs ofta till stor del av Fe, Mn och Al. Det har t.ex. visats i tidigare studier att As ofta samvarierar med Fe (Pierce och Moore, 1982; Mushak, 1985; Belzile et al., 2004) medan Co i sjösediment samvarierade mycket starkt med Mn i en studie av Belzile et al (2004). I den nuvarande studien finns också en tydlig positiv korrelation mellan koncentrationer av Co och Mn både i norra och södra Sverige (Fig. 43 och 44).

Vanadin uppvisar tydlig positiv samvariation med både Fe och Al i de multivariata analyserna (Fig. 51 och 52) och sambandet mellan V-koncentration och Fe var signifikant positivt i 61 av de 69 enskilda vattendrag där V-analyser finns (Fig. 99 och 100). Även trenderna för Fe och V är signifikant korrelerade (Fig. 106). Sammantaget styrker detta hypotesen att V-trenderna styrs starkt av Fe.

I en studie i tre sjöar i sydvästra Sverige (Sjöstedt, 2008; Sjöstedt et al., 2009), tre förrådskalkade sjöar med höga pH värden (pH omkring 7,5) och en sur referenssjö (pH ca 5,5) modellerades specieringen av bl.a. As och Cr med den geokemiska modellen Visual MINTEQ (Gustafsson, 2007, <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>) inklusive Stockholm Humic Model (SHM) (Gustafsson, 2001). Arsenik modellerades som adsorberad till ferrihydrit (järnoxid) i båda sjöarna med högt pH och en modellering med varierande pH tyder på att As till största delen förekommer adsorberad till ferrihydrit inom pH-intervallet 6-

8. För Cr tyder studien på att adsorption till ferrihydrit är viktigt vid pH-värden mellan ca 5-6, medan den lösta oxyanjonen kromat (CrO_4^{2-}) dominerar vid högre pH-värden.

I de multivariata modellerna i den nuvarande studien är det svårt att finna motsvarande mönster för As. Många olika variabler verkar påverka As-koncentrationerna och det är svårt att se några generella mönster. Detta kan bero på att arsenik lokalt förekommer i förhöjda halter i berggrunden, bl.a. i områden med sulfidrik berggrund men också i områden med sedimentära bergarter som glimmergnejser, skifferar och gråvackor. Detta kan vara en förklaring till den positiva korrelationen med andel sandsten/skiffer i PLS-modellen för södra Sverige (Fig. 50). Dessa relativt småskaliga variationer kan leda till att större generella mönster inte kan ses i dessa ganska storskaliga modeller. I norra Sverige är det också troligt att närheten till punktkällor har en större inverkan på As-koncentrationerna än storskaliga geografiska mönster eller små förändringar i vattenkemi, såsom varierande pH och koncentrationer av organiskt material. I norra Sverige finns Rönnskärsverken som historiskt haft en mycket stor inverkan på den luftburna depositionen i närområdet (<http://www3.ivl.se/miljo/projekt/mossa/as.asp>) och koncentrationerna av t.ex. As och Ni i vattendrag som Ostvik och Öre älv påverkas sannolikt av närheten till detta smältverk. I trendanalyserna av metalldata för Ostvik påvisades att t.ex. Co ökat signifikant i vattendraget under 2001-2007 medan As minskat (dock ej signifikant). Detta resultat kan eventuellt bero på att smältverket har olika produktioner under olika tidsperioder. Sedan 1960 talet har utsläppen av tungmetaller dock minskat med 99%.

Förslag på fortsatta studier

En fortsatt genomgång av datamaterialet är att rekommendera för att undersöka och utvärdera extremvärden. Då ett flertal extremvärden inkluderas kan korrelationerna bli avsevärt lägre, varför resultaten i denna rapport bör tolkas med viss försiktighet. På grund av den begränsade tidsramen för detta projekt har enbart en övergripande genomgång av datamaterialet gjorts och ytterligare genomgång krävs för att bestämma extremvärdenas ursprung.

Det är intressant att vissa vattendrag uppvisar en stark korrelation mellan t.ex. Pb och TOC medan den är svag eller obefintlig i andra vattendrag. Fortsatta studier skulle kunna fokusera mer på enskilda vattendrag och undersöka vad som karaktäriserar de vattendrag som uppvisar dessa starka korrelationer. För vilka sorts vattendrag blir korrelationerna starka och varför blir korrelationerna svaga i andra vattendrag?

Det vore också intressant att gå vidare och utvärdera data utifrån flera typer av grupperingar, t.ex. utifrån avrinningsområdes-karakteristika som andel skog, våtmark, fjäll och betesmark.

På samma vis vore det intressant att använda markgeokemisk data över Sverige för att undersöka inverkan av markgeokemin på metallkoncentrationerna och även att jobba vidare med inverkan av geologiska karakteristika. Storleken på avrinningsområdet kan också vara en betydande faktor för de observerade koncentrationerna, som diskuterats ovan. I en fortsatt studie bör det även övervägas om metallkoncentrationerna ska flödesviktas eller ej.

Då koncentrationen av metaller i vattendrag är viktig för hurvida en metall är toxisk eller ej för biota, bör en fortsatt studie även fokusera på variationer i koncentrationer och relatera koncentrationerna till de bedömningsgrunder som finns för förekomsten av metaller i ytvatten.

Många av de vattendrag som är med i denna studie är opåverkade (Naturvårdsverket, 2002, Bilaga 2). För övriga vattendrag som ingår i den här studien kan det vara svårt att avgöra vilka

vattendrag som är påverkade av punktkällor. I en fortsatt studie bör mer tid läggas på att utreda vilka vattendrag som är att betrakta som ”helt” opåverkade av punktkällor.

Mycket intressant är också att koncentrationerna av Fe, As och V ökar i vattendrag i södra Sverige trots att den depositionen från luft har minskat kraftigt under de senaste årtiondena (Kindbom, et al., 2001; Rühling och Tyler, 2001; 2004). Det har visats i Storbritannien att ökande Fe-halter med största sannolikhet är kopplade till ökande TOC-koncentrationer (Neal, et al., 2008). En hypotes utifrån den nu utförda studien är att de ökande koncentrationerna av As och V som hittats är kopplade till ökande Fe-koncentrationer, men detta borde studeras vidare, t.ex. genom geokemisk modellering.

Slutsatser

- Metallkoncentrationerna uppvisar generellt minskande trender. För Cd, Zn och Co framstår pH som den viktigaste styrfaktorn och de generellt minskande trenderna för dessa metaller beror troligen till stor del på ökande pH-värden men även på minskande atmosfärsdeposition.
- Även koncentrationerna av Ni och Cu minskar i de flesta vattendragen. För dessa metaller är det svårt att peka på någon enskild styrfaktor som den viktigaste. TOC, pH och Fe verkar ha en viss inverkan, men det är troligt att minskande luftdeposition är en viktig faktor. För Cu verkar också närheten till tätort ha en inverkan på koncentrationerna.
- Koncentrationerna av As och V ökar i flertalet vattendrag och även Fe, Pb och Cr ökar signifikant i ett antal vattendrag i södra Sverige. De ökande trenderna för Fe och Pb beror troligen på ökande koncentrationer av TOC, medan de ökande trenderna för As, Cr och V skulle kunna bero på ökande Fe-koncentrationer. Detta behöver dock studeras vidare.
- Denna studie visar att multivariata statistiska analysmetoder är ett bra verktyg för att utvärdera omfattande vattenkemidata och kan ge en bra överblick över storskaliga mönster i datamaterialet. Dessa metoder bör dock kompletteras med andra statistiska analyser för att även kunna identifiera eventuella samband inom de enskilda vattendragen.

Tack/Erkännanden

Vi vill tacka Jakob Nisell för framtagandet av all GIS-information samt Bert Karlsson och Karin Wallman på institutionen för Vatten och Miljö, SLU, för stor hjälp med att sammanställa data för projektet.

Detta projekt finansierades av Naturvårdsverket.

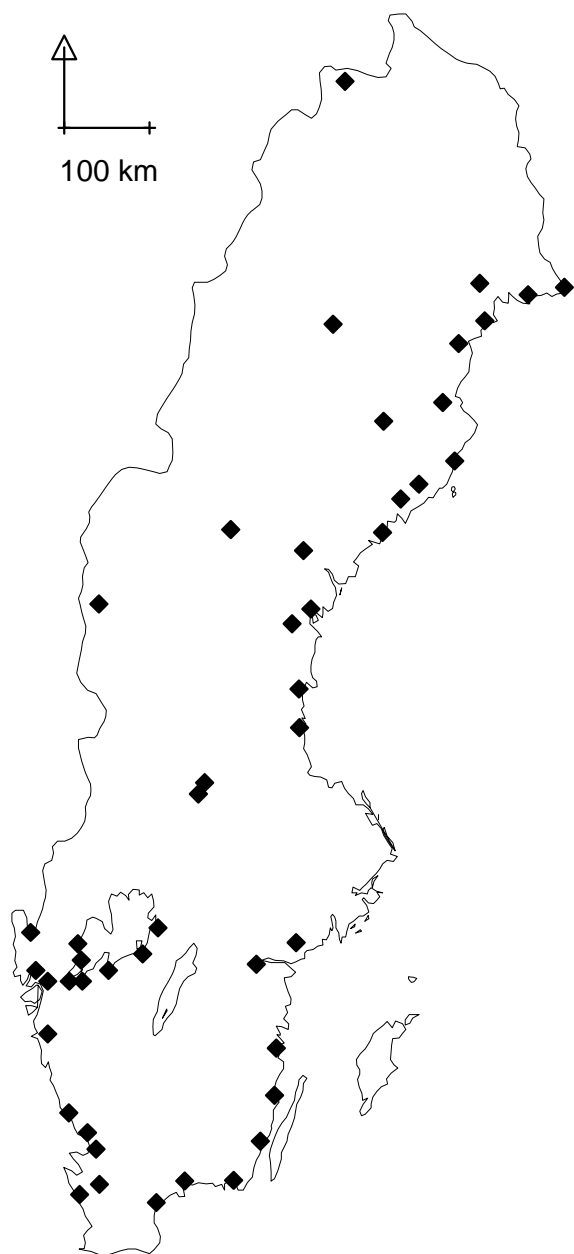
Referenser

- Andersson, K., Dahlgvist, R., Turner, D., Stolpe, B., Larsson, T., Ingri, J., och Andersson, P., 2006. Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distributions during the spring flood. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(13), 3261-3274.
- Belzile, N., Chen, Y.W., Gunn, J.M., Dixit, S.S., 2004. Sediment trace metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence. *Environmental Pollution* 130, 239-248.
- Björkvald, L., 2008. Landscape hydrogeochemistry of Fe, Mn, S and trace elements (As, Co, Pb) in a boreal stream network, PhD Thesis. Department of Geology and Geochemistry. Stockholm University, Stockholm.
- Björkvald, L., Buffam, I., Laudon, H., Mörth, C.-M., 2008. Hydrogeochemistry of Fe and Mn in small boreal streams: The role of seasonality, landscape type and scale. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 2789-2804.
- Buffam, I., Laudon, H., Temnerud, J., Morth, C.M., Bishop, K., 2007. Landscape-scale variability of acidity and dissolved organic carbon during spring flood in a boreal stream network. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 112.
- Davison, W., 1993. Iron and manganese in Lakes. *Earth-Science Reviews* 34(2), 119-163.
- Drever, J. I., 2002. *The geochemistry of natural waters : surface and groundwater environments*, 3. ed. .
- Eimers, M. C., Watmough, S. A., and Buttle, J. M., 2008. Long-term trends in dissolved organic carbon concentration: a cautionary note. *Biogeochemistry* 87(1), 71-81.
- Erlandsson, M., Buffam, I., Fölster, J., Laudon, H., Temnerud, J., Weyhenmeyer, G.A., Bishop, K., 2008. Thirty-five years of synchrony in the organic matter concentrations of Swedish rivers explained by variation in flow and sulphate. *Global Change Biology* 14, 1-8.
- Evans, C. D., Monteith, D. T., and Cooper, D. M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution* 137(1), 55-71.
- Graham, M. C., Vinogradoff, S. I., Chipchase, A. J., Dunn, S. M., Bacon, J. R., and Farmer, J. G., 2006. Using size fractionation and Pb isotopes to study Pb transport in the waters of an organic-rich upland catchment. *Environmental Science & Technology* 40(4), 1250-1256.
- Gustafsson, J.P., 2001. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 244, 102-112.
- Gustafsson, J.P., 2007. A Windows version of MINTEQA2 version 4.0, <<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>> Visual MINTEQ Version 2.53. MINTEQA2 was released by the US Environmental Protection Agency in 1999.
- Helsel, D.R., Hirsch, R.M., 1992. *Statistical Measures in Water Research*. Elsevier Science BV, Amsterdam.
- Kaste, J. M., Friedland, A. J., and Miller, E. K., 2005. Potentially mobile lead fractions in montane organic-rich soil horizons. *Water Air and Soil Pollution* 167(1-4), 139-154.
- Kindbom, K., Svensson, A., Sjöberg, K., Pihl Karlsson, G., 2001. Trends in air concentration and deposition at background monitoring sites in Sweden - major inorganic compounds, heavy metals and ozone. IVL Swedish Environmental Research Institute.
- Köhler, S.J., Buffam, I., Laudon, H., Bishop, K.H., 2008. Climate's control of intra-annual and interannual variability of total organic carbon concentration and flux in two

- contrasting boreal landscape elements. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 113, 12.
- Loftis, J.C., Taylor, C.H., Newell, A.D., Chapman, P.L., 1991. Multivariate Trend Testing of Lake Water-Quality. *Water Resources Bulletin* 27, 461-473.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., and Goldberg, S., 1998. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science & Technology* 32(16), 2383-2388.
- Monteith, D.T., Stoddard, J.L., Evans, C.D., de Wit, H.A., Forsius, M., Hogasen, T., Wilander, A., Skjelkvale, B.L., Jeffries, D.S., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopacek, J., Vesely, J., 2007. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 450, 537-U539.
- Mushak, P., 1985. Potential Impact of acid precipitation on arsenic and selenium. *Environmental Health Perspectives* 63, 105-113.
- Myllona, S., 1996. Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus-Series B - Chemical and Physical Meteorology* 48, 662-689.
- Naturvårdsverket, 2002. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag. Bakgrundrapport, kemiska och fysikaliska parametrar. Bilaga 2.
- Neal, C., Loftis, S., Evans, C.D., Reynolds, B., Tipping, E., Neal, M., 2008. Increasing iron concentrations in UK upland waters. *Aquatic Geochemistry* 14, 263-288.
- Pakarinen, P., 1995. Classification of Boreal Mires in Finland and Scandinavia - a Review. *Vegetatio* 118, 29-38.
- Pierce, M.L., Moore, C.B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 16, 1247-1253.
- Rühling, Å., Tyler, G., 2001. Changes in atmospheric deposition rates of heavy metals in Sweden; A summary of Nationwide Swedish surveys in 1968/70 - 1995. *Water Air and Soil Pollution: Focus* 1, 311-323.
- Rühling, Å., Tyler, G., 2004. Changes in the atmospheric deposition of minor and rare elements between 1975 and 2000 in south Sweden, as measured by moss analysis. *Environmental Pollution* 131, 417-423.
- Schiff, S., Aravena, R., Mewhinney, E., Elgood, R., Warner, B., Dillon, P., and Trumbore, S. (1998) Precambrian shield wetlands: Hydrologic control of the sources and export of dissolved organic matter. *Climatic Change* 40(2), 167-188.
- Sjöstedt, C., 2008. Metal speciation in excessively limed lakes. , Självständigt arbete i tillämpad miljövetenskap, 30 hp, 2008:1, Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms Universitet.
- Sjöstedt C, Wällstedt T, Gustafsson JP, Borg H., 2009. Speciation of aluminium, arsenic and molybdenum in excessively limed lakes. *Science of the Total Environment* 407, 5119-5127, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.05.034.
- Tipping, E., 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 191-199.
- Warren, L. A. and Haack, E. A., 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews* 54(4), 261-320.
- Wilander, A., Andrén, C., Bergquist, B., Holmgren, K. & Sundbom, M., 2008. Provtagning och analysarbete – Redovisning av delprojekt 1a inom IKEU-utvärderingen 2008, *in press*.
- Worrall, F., Burt, T., Shedden, R., 2003. Long term records of riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry* 64, 165-178.

Bilaga 1.

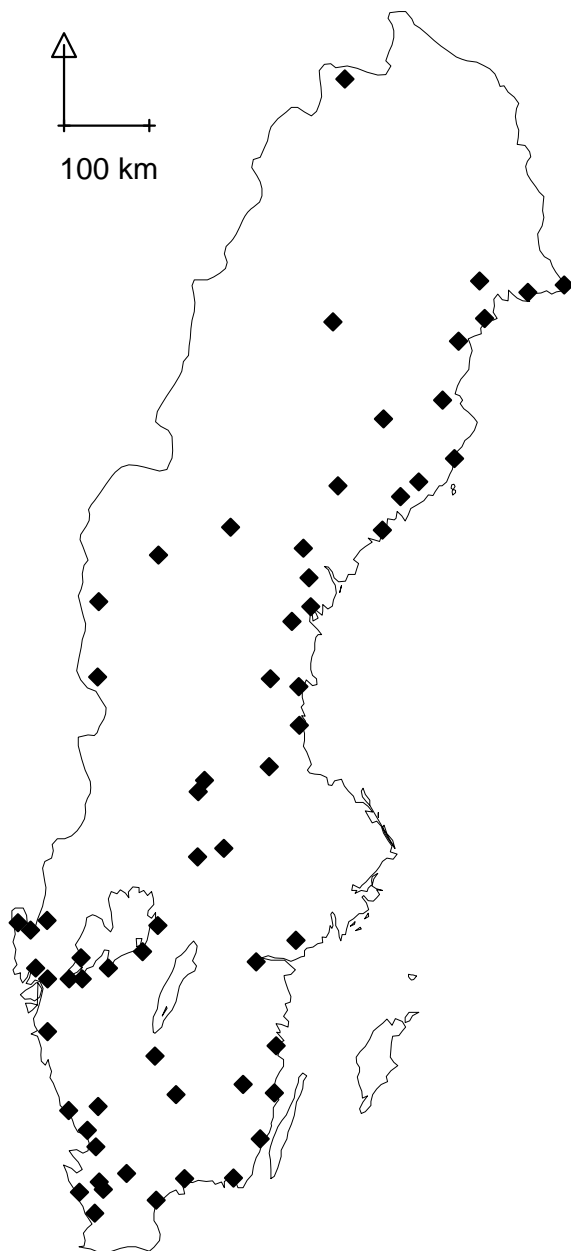
Vattendrag som ingår i trendanalys under tidsperioden 1987-2007. I tabellen är vattendragen sorterade från norr till söder (N=46).



Vattendrag	X	Y
Abiskojokk Röda Bron	758793	162214
Råne älv Niemisel	733833	177925
Torne älv Mattila	733351	187900
Kalix älv Karlsborg	732407	183604
Lule älv Luleå	729186	178575
Skellefte älv Slagnäs	728796	160764
Pite älv Bölebyn	726410	175525
Kvistforsen	719095	173622
Vindelälven Maltbrännan	716805	166700
Rickleån Utl	711900	175034
Ume älv Stornorrfor	708979	170865
Öre älv Torrböle	707160	168739
Ammerån Skyttmon	703411	148805
Gide älv Gideåbacka	703055	166572
Ångermanälven Sollefteå	700773	157350
Ljusnan Funäsdalen	694231	133350
Indalsälven Bergeforsen	693587	158205
Ljungan Skallböleforsen	691743	155984
Delångersån Iggesund	683661	156793
Ljusne Strömmar	678924	156862
Ö. Dalälven Gråda	672117	145779
V. Dalälven Mockfjärd	670757	145007
Gullspångsälv. Gullspång	654151	140275
Enningdalsälv N.Bullaren	653621	125394
Nyköpingsån Spånga	652370	156442
Upperudsälv.		
Köpmannebro	652205	130917
Tidan Mariestad	650960	138526
Dalbergsån Dalbergså	650164	131327
Motala Ström Norrköping	649673	151838
Örekilsälven Munkedal	648930	125964
Lidan Lidköping	648892	134530
Bäveån Uddevalla	647582	127369
Göta Älv Vargön	647577	129929
Nossan Sal	647568	131469
Alelyckan	641071	127372
Botorpström Brunnsö	639339	154122
Emån Emsfors	633520	153920
Åtran Falkenberg	631338	129833
Nissan Halmstad	628877	132040
Ljungbyån Ljungbyholm	627831	152255
Lagan Laholm	626875	133051
Lyckebyån Lyckeby	623006	149119
Mörrumsån Mörrum	622950	143450
Rönneån Klippan	622467	133458
Råån Helsingborg	621205	131122
Helgeån Hammarsjön	620277	140091

Bilaga 2.

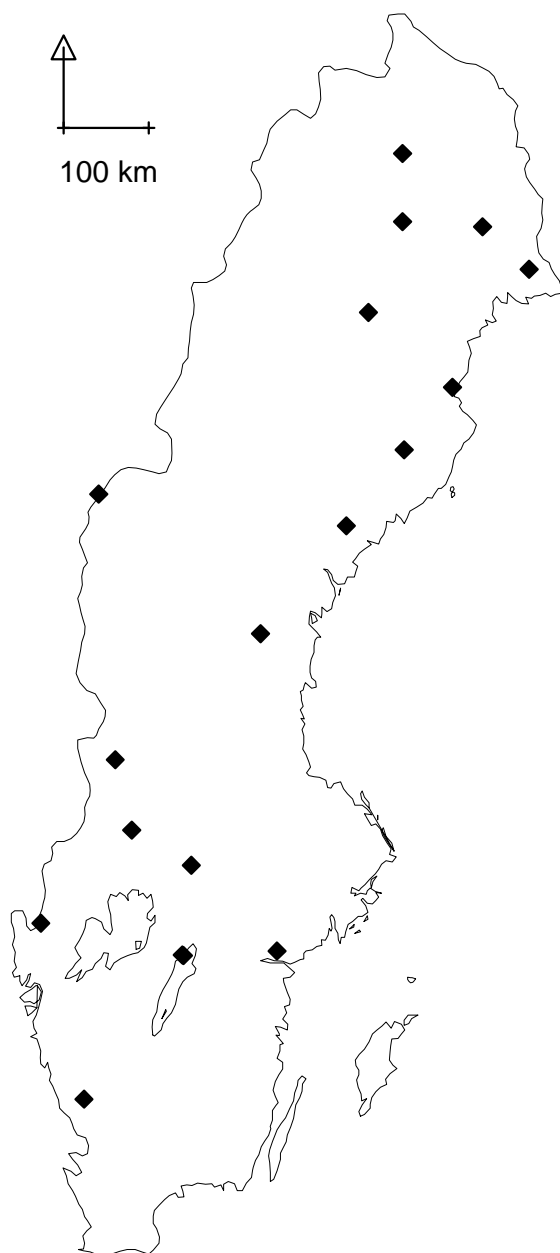
Vattendrag som ingår i trendanalys under tidsperioden 1998-2007. I tabellen är vattendragen är sorterade från norr till söder (N=80).



Vattendrag	X	Y
Abiskojokk Röda Bron	758793	162214
Råne älv Niemisel	733833	177925
Torne älv Mattila	733351	187900
Kalix älv Karlsborg	732407	183604
Lule älv Luleå	729186	178575
Skellefte älv Slagnäs	728796	160764
Pite älv Bölebyn	726410	175525
Kvistforsen	719095	173622
Vindelälven Maltbrännan	716805	166700
Rickleån Utl	711900	175034
Ume älv Stornorrfors	708979	170865
Gammtratten IM	708507	161362
Öre älv Torrböle	707160	168739
Ammerån Skyttmon	703411	148805
Gide älv Gideåbacka	703055	166572
Ångermanälven Sollefteå	700773	157350
Bastuån	699972	140367
Hornsjöbäcken	697145	157980
Ljusnan Funäsdalen	694231	133350
Indalsälven Bergeforsen	693587	158205
Ljungan Skallböleforsen	691743	155984
Stråfulan	684875	133226
Härån (Storån)	684705	153450
Delångersån Iggesund	683661	156793
Ljusne Strömmar	678924	156862
Sörjabäcken (Lillån)	673815	153365
Ö. Dalälven Gråda	672117	145779
V. Dalälven Mockfjärd	670757	145007
Laxbäcken	663718	148037
Kindlahöjden IM	662629	144976
Kvarnebäcken	654809	127352
Ejgstån	654552	123925
Gullspångsälv. Gullspång	654151	140275
Enningdalsälv N.Bullaren	653621	125394
Nyköpingsån Spånga	652370	156442
Tidan Mariestad	650960	138526
Dalbergsån Dalbergså	650164	131327
Motala Ström Norrköping	649673	151838
Örekilsälven Munkedal	648930	125964
Lidan Lidköping	648892	134530
Bäveån Uddevalla	647582	127369
Göta Älv Vargön	647577	129929
Nossan Sal	647568	131469
Alelyckan	641071	127372
Botorpström Brunnsö	639339	154122
Gnyltån	638065	139975
Morån	634570	150290
Emån Emsfors	633520	153920
Aneboda IM	633280	142425
Lillån-Bosgårdsån	631840	133310
Ätran Falkenberg	631338	129833
Nissan Halmstad	628877	132040
Ljungbyån Ljungbyholm	627831	152255
Lagan Laholm	626875	133051
Hörlingeån-Rökeå	623562	136656
Lyckebyån Lyckeby	623006	149119
Mörrumsån Mörrum	622950	143450
Rönneån Klippan	622467	133458
Tostarp	621576	133939
Råån Helsingborg	621205	131122
Helgeån Hammarsjön	620277	140091
Kävlingeån Högsmölla	618678	132881

Bilaga 3.

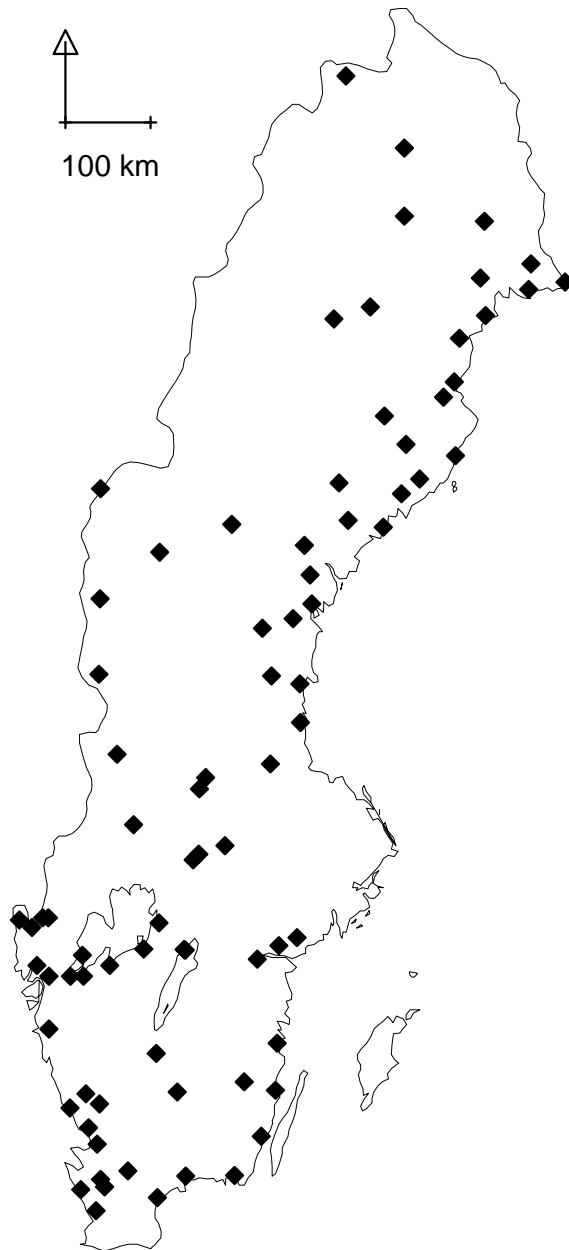
Vattendrag som omfattas av trendanalys under perioden 2001-2007. Vattendragen är i tabellen sorterade från norr till söder (N=18).



Vattendrag	X	Y
Killingi	749870	169055
Muddusälven	741419	169012
Övre Lansjärv	740810	178405
Kukkasjärvi	735526	183905
Laxtjärnsbäcken	730224	165025
Ostvik	721000	174904
Svartberget	713297	169256
Lilltjärnsbäcken	707822	133430
Västersel	703847	162474
Stormyrbäcken	690530	152405
Lill-Fämtan	675032	135400
Klarälven		
Edsforsen	666294	137309
Kringlan	661974	144297
Ringsmobäcken	654845	126685
Kila	651375	154304
Lommabäcken		
Nedre	650920	143244
Bråtängsbäcken	650799	143323
Pipbäcken Nedre	633070	131710

Bilaga 4.

Vattendrag som ingår i analys av styrfaktorer (multivariata analyser och linjära regressioner), omfattande vattendragen i grupp 1998-2007 och 2001-2007 (N=80). Vattendragen är i tabellen sorterade från norr till söder.



Vattendrag som ingår i analys av styrfaktorer (multivariata analyser och linjära regressioner).

Vattendrag	X	Y	Vattendrag	X	Y
Abiskojokk Röda Bron	758793	162214	Klarälven Edsforsen	666294	137309
Killingi	749870	169055	Laxbäcken	663718	148037
Muddusälven	741419	169012	Kindlahöjden IM	662629	144976
Övre Lansjärv	740810	178405	Kringlan	661974	144297
Kukkasjärvi	735526	183905	Ringsmobäcken	654845	126685
Råne älv Niemisel	733833	177925	Kvarnebäcken	654809	127352
Torne älv Mattila	733351	187900	Ejgstån	654552	123925
Kalix älv Karlsborg	732407	183604	Gullspångsälv.	654151	140275
Laxtjärnsbäcken	730224	165025	Gullspång		
Lule älv Luleå	729186	178575	Enningdalsälv	653621	125394
Skellefte älv Slagnäs	728796	160764	N.Bullaren		
Pite älv Bölebyn	726410	175525	Nyköpingsån Spånga	652370	156442
Ostvik	721000	174904	Kila	651375	154304
Kvistforsen	719095	173622	Tidan Mariestad	650960	138526
Vindelälven	716805	166700	Lommabäcken Nedre	650920	143244
Maltbrännan			Bråtängsbäcken	650799	143323
Svartberget	713297	169256	Dalbergsån Dalbergså	650164	131327
Rickleån Utl	711900	175034	Motala Ström	649673	151838
Ume älv Stornorrfor	708979	170865	Norrköping		
Gammtratten IM	708507	161362	Örekilsälven Munkedal	648930	125964
Lilltjärnsbäcken	707822	133430	Lidan Lidköping	648892	134530
Öre älv Torrböle	707160	168739	Båveån Uddevalla	647582	127369
Västersel	703847	162474	Göta Älv Vargön	647577	129929
Ammerån Skyttmon	703411	148805	Nossan Sal	647568	131469
Gide älv Gideåbacka	703055	166572	Alelyckan	641071	127372
Ångermanälven	700773	157350	Botorpström Brunnsö	639339	154122
Sollefteå			Gnyltån	638065	139975
Bastuån	699972	140367	Morån	634570	150290
Hornsjöbäcken	697145	157980	Emån Emsfors	633520	153920
Ljusnan Funäsdalen	694231	133350	Aneboda IM	633280	142425
Indalsälven	693587	158205	Pipbäcken Nedre	633070	131710
Bergeforsen			Lillån-Bosgårdsån	631840	133310
Ljungan	691743	155984	Ätran Falkenberg	631338	129833
Skallböleforsen			Nissan Halmstad	628877	132040
Stormyrbäcken	690530	152405	Ljungbyån Ljungbyholm	627831	152255
Stråfulan	684875	133226	Lagan Laholm	626875	133051
Härån (Storån)	684705	153450	Hörlingeån-Rökeå	623562	136656
Delångersån Iggesund	683661	156793	Lyckebyån Lyckeby	623006	149119
Ljusne Strömmar	678924	156862	Mörrumsån Mörrum	622950	143450
Lill-Fämtan	675032	135400	Rönneån Klippan	622467	133458
Sörjabäcken (Lillån)	673815	153365	Tostarp	621576	133939
Ö. Dalälven Gråda	672117	145779	Råån Helsingborg	621205	131122
V. Dalälven Mockfjärd	670757	145007	Helgeån Hammarsjön	620277	140091
			Kävlingeån Högsmölla	618678	132881

Bilaga 5.

Variabler i den multivariata analysen

Variabelnamn	Förklaring, variabel	Transformeringsmetod
X-koordinat	SMHI-koordinat (nord-syd)	---
Y-koordinat	SMHI-koordinat (öst-väst)	---
År	Kalenderår	---
Månad	Kalendermånad	---
pH	pH	---
Kond	Konduktivitet (ledningsförmåga)	Log
Ca	Kalciumkoncentration	Log
Mg	Magnesiumkoncentration	Log
Na	Natriumkoncentration	Log
K	Kaliumkoncentration	Log
Alk/Acid	Alkalinitet/Aciditet (buffertförmåga)	---
SO ₄	Sulfatkoncentration	Log
Cl	Kloridkoncentration	Log
F	Fluoridkoncentration	Log
AbsOF	Absorbans (ofiltrerat prov)	Log
AbsF	Absorbans (prov filtrerat, 0,45µm)	Log
Si	Kiselkoncentration	Log
TOC	Koncentration Totalt Organiskt Kol	Log
Fe	Järnkoncentration	Log
Mn	Mangankoncentration	Log
Cu	Kopparkoncentration	Log
Zn	Zinkkoncentration	Log
Al	Aluminiumkoncentration	Log
Cd	Kadmiumkoncentration	Log
Pb	Blykoncentration	Log
Cr	Kromkoncentration	Log
Ni	Nickelkoncentration	Log
Co	Koboltkoncentration	Log
As	Arsenikkoncentration	Log
ANC	Syraneutraliserande förmåga	---
Q	Vattenflöde	---
T	Medeltemperatur (lufttemp)	---
Avr	Medelavrinning	---
Ndb	Medel-nederbörd	---
HÖHlokal	Provtagningslokalens höjd över havet	---
Över hk	Andel av avrinningsområdet över högsta kustlinjen	---
Hsk	Höjdskillnad inom avrinningsområdet (högsta punkt-lägsta punkt)	---
HÖHmedel	Avrinningsområdets medelhöjd över havet	---
Hsk/Ad	Höjdskillnad inom avrinningsområdet/Avrinningsområdets area	---
Diabas	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är diabas	---
Granit	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är granit	---

Variabler i den multivariata analysen, forts.

Variabelnamn	Förklaring, variabel	Transformeringsmetod
Basiska ga	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är basiska gabbro o dyl	---
Gnejs	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är gnejs	---
Sura vulka	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är sura vulkaniska bergarter	---
Basiska vu	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är basiska vulkaniska bergarter	---
Sandsten/s	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är sandsten eller skiffer	---
Porfyr	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är porfyr	---
Skiffer/gr	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är skiffer eller gråvacka	---
Kalk/dolom	Andel av avrinningsområdets area där dominerande bergart är kalksten/dolomit	---
Torv	Andel av avrinningsområdets area där dominerande marktyp är torv	---
Lera-finmo	Andel av avrinningsområdets area där dominerande marktyp är lera-finmo	---
Grovmo-san	Andel av avrinningsområdets area där dominerande marktyp är grovmo-sand-grus	---
Isälvssedi	Andel av avrinningsområdets area där dominerande marktyp är isälvssediment	---
Kalt berg	Andel av avrinningsområdets area där dominerande marktyp är kalt berg	---
Morän	Andel av avrinningsområdets area där dominerande marktyp är morän	---
Sjö	Andel av avrinningsområdets area som täcks av sjö	---
Glaciär	Andel av avrinningsområdets area som täcks av glaciär	---
Vatten	Andel av avrinningsområdets area som täcks av vatten (inkl sjö)	---
Tätort	Andel av avrinningsområdets area som täcks av tätort	---
Skog	Andel av avrinningsområdets area som täcks av skog	---
Våtmark	Andel av avrinningsområdets area som täcks av våtmark	---
Öppenmark	Andel av avrinningsområdets area som täcks av öppen mark	---
Fjällhed/k	Andel av avrinningsområdets area som täcks av fjällhed eller kalfjäll	---
Betesmark	Andel av avrinningsområdets area som täcks av betesmark	---
Fjällskog	Andel av avrinningsområdets area som täcks av fjällskog	---
Åker	Andel av avrinningsområdets area som täcks av åker	---
Ad	Avrinningsområdets area	Log