

Kvalitetssäkrad vattenkemisk provtagning i vattendrag



Foto: Stefan Löfgren

Stefan Löfgren, Pernilla Rönnback och Fredrik Pilström

Kvalitetssäkrad vattenkemisk provtagning i vattendrag

Stefan Löfgren, Pernilla Rönnback och Fredrik Pilström

Förord

Inom den nationella miljöövervakningen av sjöar och vattendrag har institutionen för vatten och miljö, SLU i uppdrag att samla in, analysera, lagra, kvalitetssäkra och tillgängliggöra data för bl.a. nationella och internationella rapporteringar. En svag länk inom miljöövervakningen är provtagningsmomentet eftersom den inte dokumenteras på samma sätt som görs med proverna från och med att de anlänt till institutionens SWEDAC-ackrediterade laboratorium. Inom ramen för institutionens kvalitetsarbete genomfördes 2009 en informations- och utbildningsinsats riktad mot den externa provtagningspersonalen för att säkerställa en hög kvalitet även vid provtagningsmomentet. Parallellt genomfördes detta projekt vars syfte var att kvantitativt analysera hur insamlandet av prover påverkar de vattenkemiska resultaten. Undertecknad har initierat och ansvarat för genomförandet av studien, som utgjort en strategisk satsning finansierat i huvudsak via institutionsanslag.

Stefan Löfgren

Falun 17 februari 2010

Innehållsförteckning

Förord	3
Innehållsförteckning	4
Sammanfattning	5
Summary	6
Bakgrund och syfte	7
Metoder	7
Vattendrag och områdesbeskrivning	7
Provtagning och vattenkemiska analyser	8
Datahantering och statistiska analyser	9
Resultat och diskussion	10
Variationen i olika typer av vattendrag	10
Variabler som uppvisar hög statistisk variation (CV)	20
Statistiskt signifikanta skillnader mellan provtagarna	23
Slutsatser	27
Referenser	27

Sammanfattning

Inom den nationella miljöövervakningen av sjöar och vattendrag har institutionen för vatten och miljö, SLU i uppdrag att samla in, analysera, lagra, kvalitetssäkra och tillgängliggöra data för bl.a. nationella och internationella rapporteringar. En svag länk inom miljöövervakningen är provtagningsmomentet eftersom den inte dokumenteras på samma sätt som görs med proverna från och med att de anlänt till institutionens SWEDAC-ackrediterade laboratorium. Syftet med den här studien har varit att analysera hur insamlandet av prover påverkar de vattenkemiska resultaten.

Vattenprover insamlades från 10 av de vattendrag som ingår i den nationella miljöövervakningen dels hösten 2008 (oktober-november) och dels våren 2009 (april-maj). Provtagningen utfördes med någon minut mellan provomgångarna dels av institutionens ordinarie, externa provtagare (5 prov) och dels av en vid institutionen anställd person med stor provtagningserfarenhet (5 prov). Därefter skickades proven till laboratoriet för analys av ett 30-tal variabler. Provtagningspunkterna är fördelade i en nord-sydlig gradient och storleken på avrinningsområdena varierar från 1 – 22 650 km². Vattendragen representerar typiska vattensystem som dränerar marker med varierande inslag av skog, myr, fjäll, jordbruk, tätort och enskild bebyggelse. Utgående från de vattenkemiska analysresultaten har variationen för varje variabel kopplat till provtagningsmomentet utvärderats. Hypotesen att det inte förelåg någon skillnad mellan de båda provtagarnas analysresultat testades.

Nedanstående slutsatser kan dras från studien.

- Störst variation, mätt som CV (standardavvikelse/medelvärde), konstaterades för ämnen med halter i det lägre intervallet för analysmetodernas mätområden, vilket innebär främst de oorganiska kväve- och fosforfraktionerna samt metallerna. Vanligtvis var CV lägre än analysosäkerheten för dessa ämnen och variationen mätt som absolutvärden mycket låg. I de fall där variationen för en mätvariabel påtagligt översteg analysosäkerheten var haltvariationen sannolikt kopplad till korttidsdynamiken i ämnestillförsel från källor som dagvatten, erosionsmaterial etc.
- Vid båda provtagningarna uppvisade ungefär en fjärdedel av observationerna ett $CV \geq 5\%$. De vattendrag som uppvisade störst variation var Lill-Fämtan och Råne älv med låga ämneshalter, Norrström med lokal påverkan från Stockholms tätort och Klingavälsån med höga halter partiklar.
- Det förelåg statistiskt signifikanta skillnader ($p < 0,05$, $\beta > 0,8$) mellan den externa och institutionens provtagare vid 6% och 5% av observationerna vid provtagningarna 2008 respektive 2009. Skillnaden i medelvärden mellan provtagarna översteg analysosäkerheten endast för ammoniumkväve vid Norrström, kopper i Råne älv och kobolt i Klingavälsån.
- Konstaterade statistiskt signifikanta skillnader i medelvärden för de båda provtagarna är tämligen betydelselösa ur ett biologiskt perspektiv och för bedömningen av vattenkemisk status.
- Resultaten visar att den ordinarie provtagningspersonalen utförde provtagningen med god precision. Med några få kända undantag, och baserat på de kemiska tidsseriernas variation och dynamik, har institutionens externa provtagare troligtvis agerat lika ansvarsfullt och utfört provtagningsmomentet med samma höga kvalitet även tidigare. Över tiden påverkas de vattenkemiska tidsserierna sannolikt mer av förbättrat kvalitetsarbete på laboratoriet och förändrade analysmetoder än av själva provtagningsmomentet.

Summary

Within the national Swedish monitoring of lakes and streams, the Department of Aquatic Sciences and Assessment, SLU is mandated to collect, analyze, store, quality assure and make data available for e.g. national and international reporting. A weak link in this monitoring is sampling because it is not documented in the same way as is done from the sample arrival at the SWEDAC-accredited laboratory. The aim of this study was to analyze how sampling affects the water chemical results.

Water samples were collected from 10 of the national environmental monitoring sites in autumn 2008 (October-November) and in spring 2009 (April-May). Sampling was carried out within a few minutes between rounds by the regular, external sampling staff (5 samples) and by an employee of the department with great sampling experience (5 samples). Thereafter, the samples were sent to the laboratory for analysis of some 30 variables. The sampling sites are distributed in a north-south gradient and the catchment areas vary from 1 - 22 650 km². The watercourses represent catchments of varying land use with different proportions of forestland, peat land, alpine areas, agriculture, urban areas and rural households. Based on the water chemical results, the variation for each chemical constituent was evaluated with respect to the sampling impact. The hypothesis that there was no difference between analytical results from the two sampling persons was tested.

The following conclusions can be drawn from the study.

- The greatest variation, estimated as CV (standard deviation/mean value), was found for constituents with concentrations in the lower range of the analytical measuring ranges, which primarily refers to the inorganic nitrogen and phosphorus fractions and metals. For these constituents, the CV was generally lower than the analytical accuracy and the variation estimated in absolute terms insignificant. When the variation significantly exceeded the analytical uncertainty, it is likely that the variability was linked to short-term dynamics in substance loads from different sources such as storm water, erosion material, etc.
- About 25% of the observations had a CV >5% at both sampling occasions. The streams that showed the greatest variations were Lill-Fämtan and Råne river with low substance concentrations, Norrström with local impact of the Stockholm urban area and the eutrophic Klingavälsån rich in particles.
- There were statistically significant differences ($p < 0.05$, $\beta > 0.8$) between the external and the department sampling staff at 6% and 5% of the observations in 2008 and 2009, respectively. The differences in mean concentrations between sampling staff exceeded the analytical uncertainty only for ammonium nitrogen at Norrström, copper in Råne River and cobalt in Klingavälsån.
- The observed statistically significant differences in mean concentrations between the sampling staff are small from a biological perspective and insignificant as regards the assessment of water chemical status.
- The results show that the regular sampling staff conducted sampling with good precision. With few known exceptions, and based on the water chemical time series variation and dynamics, the external sampling staff probably have acted as responsibly and with the same high quality throughout the time series. Over time, the water chemical time series are likely more affected by improved laboratory assurance and changed analytical methods than from sampling effects.

Bakgrund och syfte

Institutionen för Vatten och Miljö har som uppdrag att bl.a. vara utförare för nationell miljöövervakning av sjöar och vattendrag samt bedriva fortlöpande miljöanalys av hög kvalitet och samhällsrelevans. I det ingår att samla in, analysera, lagra, kvalitetssäkra och tillgängliggöra data för bl.a. nationella och internationella rapporteringar. En svag länk inom miljöövervakningen är provtagningsmomentet eftersom det inte dokumenteras på samma sätt som görs från och med att proverna anlännt till laboratoriet. Institutionens vattenkemiska tidsserier indikerar dock att provtagningen utförs på ett ansvarsfullt och kvalitetsmedvetet sätt och att de relativt sällsynta systematiska felen i analysserierna i huvudsak förknippats med förbättrat kvalitetsarbete, ändrade analysmetoder och analystekniska problem (Sonesten & Engblom 2001, Bringmark 2007, Wahlin & Grimvall 2008, Wallman et al. 2009). Under 2009 genomförde institutionen ett utvecklingsarbete för att säkerställa kvaliteten på provtagningsmomentet och i detta ingick att mäta och analysera osäkerheten vid provtagningen.

Institutionens vattenprovtagning utförs främst av personer som anlitas externt från exempelvis länsstyrelser och olika konsultföretag, men även i viss mån av enskilda personer som bor i närheten av mätstationerna. All personal har instruerats i hur provtagningen ska utföras. Anledningen till att institutionen måste förlita sig på ett stort antal olika provtagare är omfattningen på provtagningen där merparten av alla prover ska insamlas mer eller mindre samtidigt, vanligtvis i mitten på varje månad. Vattenproverna insamlas i enlighet med utförliga provtagningsanvisningar och proverna anländer oftast till laboratoriet dagen efter insamlandet. Upplägget ger en god kontinuitet i provtagningsarbetet och flera personer har varit verksamma som institutionens vattenprovtagare i decennier.

I den här studien har insamlingen av vattenprover från ett urval av de vattendrag som ingår i den nationella miljöövervakningen utvärderats. Syftet var att analysera hur insamlandet av prover påverkar de vattenkemiska resultaten. Utgående från analysresultaten har vi analyserat hur stor variation den ordinarie provtagaren uppvisar och om resultaten avviker från prover som samtidigt insamlats av en vid institutionen verksam och erfaren provtagare. Hypotesen har varit att det inte föreligger någon skillnad i analysresultat mellan provtagarna. Den vattenkemiska variation som uppmäts antas vara betingad av provtagningsmomentet, den kemiska analysosäkerheten samt slumpen enligt nedanstående modell:

$$S = P + A + \varepsilon$$

där S = vattenkemisk variation, P = provtagningsosäkerhet, A = analysosäkerhet och ε = slumpfel. I det följande hanteras variationen orsakad av analysosäkerhet och slumpfel som en enhet. Inga försök har gjorts att separera dem åt.

Metoder

Vattendrag och områdesbeskrivning

Vatten från 10 vattendrag som ingår i den nationella miljöövervakningen har insamlats under två perioder, hösten 2008 (oktober-november) och våren 2009 (april-maj). Vattendragen tillhör övervakningsprogrammet för sötvatten och ingår i delprojekten flodmynningar samt nationella och regionala trendvattendrag (Figur 1). Provtagningspunkterna är fördelade i en nord-sydlig gradient och storleken på avrinningsområdena varierar från 1 – 22 650 km² (Tabell 1). De 10 vattendragen

representerar typiska vattensystem som dränerar marker med varierande inslag av skog, myr, fjäll, jordbruk, tätort och enskild bebyggelse.



Figur 1. Karta över de studerade vattendragsstationerna.
Figure 1. Map over studied watercourses.

Provtagning och vattenkemiska analyser

Institutionens provtagare kontaktade de externa provtagarna och avtalade om tidpunkt då provtagningen skulle utföras. På provtagningsplatsen fick den externa provtagaren instruktioner och en förklaring till varför testet utfördes så att provtagaren inte skulle känna sig kontrollerad eller förnärmad. Vid provtagningen insamlades med någon minuts mellanrum 5 provomgångar ($n_{\text{prov}}=5$) á 4 flaskor, där en provomgång motsvarar en normal provtagning. Meningen var att den normala provtagningen skulle vara ett av de fem prov som den externa provtagaren insamlade, men i några fall hade detta prov redan insamlats ($n_{\text{prov}}=4$). Det senare gäller för Ringsmobäcken 2008 och 2009 samt Råne älv och Torne älv 2009. Den externa provtagaren samlade först in sina prov, dels för att inte påverkas av hur han/hon normalt samlar in proven och dels för att institutionens provtagare skulle få en överblick av hur proverna insamlas. Därefter samlade institutionens provtagare in sina prover och gav samtidigt tips och råd om provtagningsmomentet.

Tabell 1. Allmän information om de studerade vattendragen.
Table 1. General information on the studied watercourses.

Provtagningsstation	Stn_IdNr	Projektnamn	ARO km ²	Län	Dominerande markslag/påverkan
Torne älv, Mattila	1	Flodmynningar	34441	Norrbottnen	Fjäll-, skogs-, myrmark
Råne älv, Niemisel	6	Flodmynningar	3781	Norrbottnen	Skogs-/myrmark
Lill-Fämtan	509	Trendstationer	5,83	Dalarna	Skogs-/myrmark
Ringsmobäcken	501	Trendstationer	1,12	Västra Götaland	Skogs-/myrmark
Domneån Utl. Vättern	247	Trendstationer	66,4	Jönköping	Skogs-/myrmark
Lyckebyån, Lyckeby	46	Flodmynningar	810	Blekinge	Skogs-/myrmark
Norrström, Stockholm	37X	Flodmynningar	22650	Stockholm	Tätort
Sävjaån, Kuggebro	mt 21	Referensvattendrag	725	Uppsala	Jordbruksmark
Råån, Helsingborg	66	Flodmynningar	166	Skåne	Jordbruksmark
Klingavälsån, Vomb	52	Trendstationer	206	Skåne	Jordbruksmark

Vid provtagningen i Klingavälsån och Domneån användes en Fyrisåhämtnare av ”Spindel”-modell och vid Sävjaån och Norrström användes Ruttnerhämtnare. Vid övriga stationer insamlades vatten genom att sänka ned flaskorna i vattnet. Insamlade prover förvarades i 500 ml, 250 ml, 100 ml och 30 eller 60 ml (för analys av metaller) polyetenflaskor. Plasthandskar användes för att undvika kontaminering av proverna. Samtliga vattenprov, både från den externa och från institutionens provtagare, förpackades i kylväskor av institutionens provtagare, som även skickade iväg dem med post eller körde dem själv till laboratoriet beroende på vilket alternativ som var tidsmässigt fördelaktigast. Under höstprovtagningen 2008 insamlades proverna i norr först och därefter i söder, medan det omvända gällde under vårprovtagningen 2009.

Samtliga analyser utfördes vid det SWEDAC-ackrediterade laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU. De parametrar som analyserades var pH, konduktivitet, alkalinitet, Mg, Ca, Na, K, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄-N, NO₂+NO₃-N, Si, Tot-N, Tot-P, TOC, Abs OF, Abs F, Cr, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Mo, Fe, Mn, Al. De fyra sistnämnda analyserades endast under provtagningen 2009. För utförlig information om de använda analysmetoderna hänvisas till institutionens hemsida (http://www.ma.slu.se/metodinfo_kemi).

Datahantering och statistiska analyser

Vid båda provtagningarna (hösten 2008 och våren 2009) insamlades vatten från 10 provtagningsstationer ($n_{\text{vdr}}=10$, Tabell 1). Vid provtagningen hösten 2008 analyserades 28 vattenkemiska variabler ($n_{\text{var}}=28$; Domneån $n_{\text{var}}=19$; Ringsmobäcken $n_{\text{var}}=27$) och våren 2009 analyserades 32 variabler ($n_{\text{var}}=32$) i varje vattenprov. För varje variabel analyserades variationen som var och en av de externa provtagarna uppvisade ($n_{\text{prov}}=5$ per kemisk variabel förutom Ringsmobäcken 2008 och 2009, Råne älv 2009 och Torne älv 2009 där $n_{\text{prov}}=4$). Därefter utvärderades variationen då analysresultat från både den externa provtagaren och institutionens provtagare användes ($n_{\text{prov}}=10$ per kemisk variabel förutom Ringsmobäcken 2008 och 2009, Råne älv 2009 och Torne älv 2009 där $n_{\text{prov}}=9$). Halterna vid höstprovtagningen respektive vårprovtagningen utvärderades separat. Påverkan av tidsmässiga skillnader i vattenkvalitet blir därmed minimal eftersom jämförelsen utförs på provtagningar som sker inom några minuter efter varandra. Fokus ligger följaktligen på att upptäcka systematiska skillnader i själva provtagningsmomentet.

Jämförelserna baseras på medelvärden och variansmättet CV (coefficient of variation, där $CV(\%) = \text{standardavvikelse} * 100/\text{medelvärde}$). Ett högt värde på CV tyder på en stor variation i

halten hos respektive variabel i relation till medelvärdet. En standardavvikelse på 1 µg/l ger ett CV på 50% vid en medelhalt på 2 µg/l, men samma standardavvikelse ger ett CV på bara 5% vid en medelhalt på 20 µg/l. Ett högt CV kan följaktligen förväntas vid låga halter och då analysresultaten ligger nära detektionsgränsen för analysmetoden. Å andra sidan ger en hög standardavvikelse som absolutvärde ett lågt CV om medelvärdet är högt. Vid t.ex. en medelhalt på 2000 µg/l blir $CV = 5\%$ om standardavvikelsen är 100 µg/l.

Nollhypotesen (H_0) att det inte förelåg någon skillnad mellan den externa provtagaren och institutionens provtagare vid varje mätstation och provtagningstillfälle testades mot den alternativa hypotesen att det faktiskt gjorde det (H_1). För den statistiska analysen användes ett oparat, tvåsidigt t-test, som förutsätter slumpmässiga stickprov, att materialet är normalfördelat och att spridningen är ungefär lika stor för båda mätserierna. Testet jämför medelvärden och varians för de båda provtagarna. En 95-procentig signifikansnivå ($p < 0,05$) valdes, vilket betyder att 5 % av testerna kan uppvisa statistiskt signifikanta skillnader trots att det inte föreligger sådana (s.k. Typ I fel). Det innebär att om man utför ett stort antal t-tester så kan flera av dem indikera statistiskt signifikanta skillnader ($p < 0,05 \Rightarrow H_0$ förkastas) trots att det inte gör det i realiteten ($H_0 =$ sann). Därför beräknades den statistiska styrkan (eng. power) för de prover som hade $p < 0,05$ för att testa sannolikheten för att det faktiskt förelåg en statistiskt signifikant skillnad mellan provtagarna (H_0 förkastas). Statistisk signifikans antogs om den statistiska styrkan var över 80 % ($\beta > 0,8$). Samtliga statistiska tester utfördes med JMP 7 (www.jmp.com).

Testmetoden säger inget om konstaterade skillnader är relevanta i biologiskt sammanhang utan ger endast ett mått på om det förelåg statistiskt signifikanta skillnader ($p < 0,05$, $\beta > 0,8$) eller ej. Det innebär att mycket små skillnader, som saknar biologisk relevans, också kan falla ut som statistiskt signifikanta i testet.

Resultat och diskussion

Medelvärden och CV för samtliga variabler hos varje extern provtagare ($n_{\text{prov}}=5$) vid respektive vattendrag redovisas i tabell 2 för hösten 2008 och i tabell 3 för våren 2009. Motsvarande värden för extern provtagare inklusive institutionens provtagare ($n_{\text{prov}}=10$) framgår av tabell 4 och 5. I slutet av varje tabell summeras antalet variabler (n_{var}) som uppvisat $CV > 10\%$ respektive $5\% < CV \leq 10\%$ och i tabell 6 summeras hur många variabler som uppvisat $CV > 5\%$.

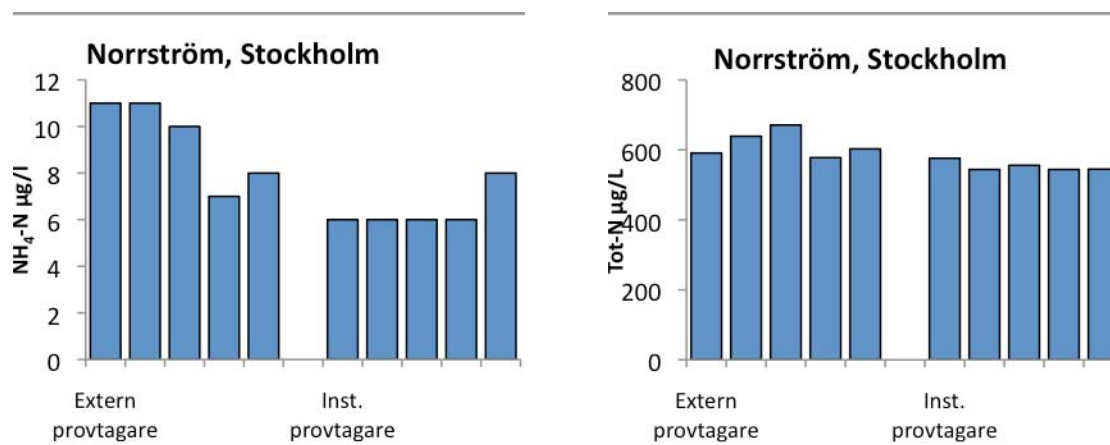
Variationen i olika typer av vattendrag

Resultaten visar att det per vattendrag inte förelåg någon större skillnad mellan höst- och vårprovtagningen 2008 respektive 2009 i antalet variabler (n_{var}) som uppvisade ett $CV \geq 5\%$ (tabell 6) oberoende av om det baseras på 5 eller 10 prov (n_{prov}). Vid båda provtagningarna var antalet observationer ($n_{\text{obs}} = n_{\text{vdr}} \times n_{\text{var}}$) som uppvisade ett $CV \geq 5\%$ ca 25% (24%, respektive 27%). Det totala antalet observationer 2008 och 2009 var 270 respektive 320. Lill-Fämtan och Norrström sticker ut med störst variation följt av Råne älv och Klingavälsån. Lill-Fämtan är det jonsvagaste och näringsfattigaste vattnet i studien och halterna för flera ämnen var låga, vilket förklarar den höga variansen uttryckt som CV. I absoluta tal var dock variationen låg jämfört med de mer jon- och näringsrika vattnen. Även Råne älv är jon- och näringsfattig och förklaringen till den höga variationen är densamma som för Lill-Fämtan.

Norrström, med provtagningsstationen placerad mitt i centrala Stockholm, är betydligt mer jonstark och uppvisade påtagligt högre närings- och metallhalter än skogsvattendragen. Trots det var variation hög för vissa ämnen. Kvävefraktionerna samt en del metaller (Pb, Cd, Zn, Fe och Mn)

uppvisade ett betydligt högre CV än analysosäkerheten för respektive variabel (se nedan), vilket indikerar att andra faktorer än analysosäkerheter orsakade variabiliteten. Haltskillnaderna både inom och mellan provtagare var påtaglig för t.ex. totalkväve och ammoniumkväve i de prover som insamlades hösten 2008 (Figur 2). Mätstationen påverkas sannolikt av tillförsel av dagvatten och om omblandningen uppströms mätstationen varit ofullständig kan det ha gett upphov till högt CV trots att proven insamlades kort tid efter varandra.

Av de välbuffrade och näringsrika jordbruksåarna var det främst Klingavälsån som uppvisar hög variation och då särskilt för metallerna. Den större haltvariationen då båda provtagarnas resultat används ($n_{\text{prov}}=10$) jämfört med då enbart den externa provtagarens resultat beaktas ($n_{\text{prov}}=5$) indikerar att även resultaten från Klingavälsån påverkas av en påtaglig tidsmässig variation sannolikt orsakad av erosionsmaterial. Skillnaden mellan Abs OF och Abs F indikerar tämligen grumligt vatten med mycket partiklar (Tabell 2-5).



Figur 2. Koncentrationer av NH₄-N och Tot-N i proverna från den externa och institutionens provtagare vid Norrström, Stockholm, hösten 2008. Varje stapel motsvarar analysresultatet från ett prov.

Figure 2. NH₄-N and Tot-N concentrations in the samples collected by the external and department's sampler at Norrström, Stockholm, autumn 2008. Each bar corresponds to the analytical result from one sample.

Tabell 2. Medelvärde och CV (coefficient of variation) för samtliga variabler hos varje extern provtagare (n=5, förutom Ringsmobäcken n=4) vid respektive vattendrag, hösten 2008.

Table 2. Mean and CV (coefficient of variation) for all variables by every external sampler (n=5, except Ringsmobäcken n=4) at respective watercourse, autumn 2008.

2008			Torne	Råne	Lill-	Ringsmo-	Domne-	Lyckeby-	Norr-	Sävjaån	Råån	Klinga-
Variabel		älvs	älvs	Fämtan	bäcken	ån	ån	ström				välsån
pH	medel		6,9	6,8	4,6	4,3	6,8	6,7	7,7	7,4	7,8	7,8
	% CV		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Kond.	mS/m medel		4,32	2,43	1,71	4,26	7,69	8,62	21	40	48	43
	% CV		<1	<1	5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	mekv/l medel		0,198	0,133	0,017	0,018	0,368	0,348	1,11	2,58	3,87	3,64
	% CV		1	<1	3	19	1	<1	1	<1	2	<1
Mg	mekv/l medel		0,108	0,056	0,011	0,029	0,146	0,141	0,391	0,692	0,51	0,369
	% CV		<1	<1	<1	2	<1	<1	1	<1	2	1
Na	mekv/l medel		0,098	0,059	0,038	0,147	0,239	0,297	0,528	0,655	0,546	0,48
	% CV		<1	2	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
K	mekv/l medel		0,02	0,009	0,003	0,002	0,037	0,041	0,069	0,131	0,074	0,08
	% CV		<1	16	<1	<1	1	1	1	<1	2	<1
Alk.	mekv/l medel		0,208	0,134	-0,041	-0,079	0,217	0,153	1,068	2,01	3,23	3,1
	% CV		<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
Klorid	mekv/l medel		0,044	0,021	0,022	0,152	0,236	0,276	0,436	0,557	0,592	0,51
	% CV		3	3	7	2	1	<1	3	1	1	1
Sulfat	mekv/l medel		0,105	0,024	0,025	0,033	0,105	0,204	0,51	1,29	0,524	0,817
	% CV		2	2	3	2	2	1	2	1	3	<1
Florid	mg/l medel		0,056	0,1	0,098	0	0,058	0,146	0,264	0,244	0,264	0,226
	% CV		16	7	5	<1	14	6	2	4	6	2
Tot-N	µg/l medel		210	253	234	338	990	874	616	2516	8786	1727
	% CV		3	3	1	3	5	4	6	3	2	3
NH ₄ -N	µg/l medel		11	14	4,8	6	68	18	9,4	85	38	137
	% CV		10	7	23	<1	1	3	19	1	3	<1
NO ₂ + NO ₃	µg/l medel		12	21	3,8	1,5	409	231	179	2138	8846	1069
	% CV		9	9	47	67	3	5	2	1	7	4
Tot-P	%µg/l medel		35	14	5,8	3	36	28	26	140	200	61
	% CV		2	4	22	47	4	2	4	<1	11	11
PO ₄ -P	µg/l medel		10	3,8	2	1	13	8	17	78	117	28
	% CV		<1	12	<1	<1	3	<1	3	2	1	3
Si	mg/l medel		4,12	3,33	2,52	1,42	3,76	4,44	0,602	8,58	7,91	5,29
	% CV		3	5	5	5	1	3	4	1	10	2
TOC	mg/l medel		8,4	9,48	11	15	24	20	8,66	21	9,66	12
	% CV		2	2	1	<1	6	2	9	6	5	12
Abs OF	medel		0,358	0,314	0,248	0,243	0,911	0,48	0,076	1	1,01	0,191
	% CV		<1	2	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	2
Abs F	medel		0,155	0,198	0,233	0,236	0,712	0,395	0,038	0,251	0,086	0,07
	% CV		4	4	1	<1	<1	<1	1	5	5	4
Bas	n	CV>10	1	1	3	3	1	0	1	0	1	2
	n	5<CV≤10	2	2	1	0	1	0	2	1	3	0

Tabell 2. Fortsättning
Table 2. Continued

2008			Torne	Råne	Lill-	Ringsmo-	Domne-	Lyckeby-	Norr-	Sävjaån	Råån	Klinga-
Variabel			älv	älv	Fämtan	bäcken	ån	ån	ström			vålsån
Fe	µg/l	medel										
	%	CV										
Mn	µg/l	medel										
	%	CV										
Al	µg/l	medel										
	%	CV										
Cu	µg/l	medel	0,832	0,342	0,224	0,333	0	1,38	2,96	5,82	3,22	0,884
		CV	3	12	27	6	<1	3	7	<1	1	6
Zn	µg/l	medel	2,86	1,25	5,06	7,15	0	5,8	4,12	17	11	2,14
	%	CV	5	26	23	5	<1	8	22	3	<1	13
Pb	µg/l	medel	0,274	0,138	0,842	0,95	0	1,24	0,77	1,84	2,02	0,352
	%	CV	3	37	37	3	<1	4	41	21	4	16
Cd	µg/l	medel	0,01	0,006	0,025	0,038	0	0,022	0,008	0,067	0,048	0,018
	%	CV	24	43	29	13	<1	10	49	8	3	13
Cr	µg/l	medel	1,18	0,23	0,218	0,42	0	0,476	0,228	4,74	2,54	0,346
	%	CV	4	7	9	3	<1	3	7	1	2	7
Ni	µg/l	medel	1,36	0,308	0,39	0,718	0	1,28	2,74	12	3,3	0,984
	%	CV	8	29	40	12	<1	3	3	<1	4	9
V	µg/l	medel	1,18	0,314	0,462	0,468	0	1,18	0,572	4,32	3,08	0,816
	%	CV	4	2	6	5	<1	4	2	1	3	5
Co	µg/l	medel	0,558	0,067	0,197	0,314	0	0,451	0,087	1,94	0,797	0,234
	%	CV	2	7	4	2	<1	1	6	2	3	4
As	µg/l	medel	0,218	0,212	0,188	0,37	0	0,522	0,548	0,944	0,702	1,62
	%	CV	4	9	9	4	<1	4	6	2	1	3
Mo	µg/l	medel										
	%	CV										
Metaller	n	CV>10	1	5	5	2	0	0	3	1	0	3
	n	5<CV≤10	1	3	3	1	0	2	4	1	0	3
Totalt	n	CV>10	2	6	8	5	1	0	4	1	1	5
	n	5<CV≤10	3	5	4	1	1	2	6	2	3	3

Tabell 3. Medelvärde och CV (coefficient of variation) för samtliga variabler hos varje extern provtagare (n=5, förutom Ringsmobäcken, Råne älv och Torne älv n=4) vid respektive vattendrag, våren 2009.

Table 3. Mean and CV (coefficient of variation) for all variables by every external sampler (n=5, except Ringsmobäcken n=4, Råne River and Torne River n=4) at respective watercourse, spring 2009.

2009			Torne älv	Råne älv	Lill-Fämtan	Ringsmobäcken	Domne-ån	Lyckeby-ån	Norrström	Sävjaån	Råån	Klingavälsån
Variabel												
pH	medel		6,8	6,4	4,5	4,5	6,9	6,8	8,4	7,5	8	7,9
	% CV		<1	<1	1	<1	<1	<1	5	<1	<1	<1
Kond.	mS/m medel		2,77	1,87	1,75	3,42	18	7,9	20	36	54	42
	% CV		1	<1	3	<1	<1	<1	<1	<1	1	1
Ca	mekv/l medel		0,126	0,087	0,009	0,015	0,859	0,296	1,06	2,51	4,11	3,42
	% CV		<1	<1	5	4	1	<1	<1	1	<1	2
Mg	mekv/l medel		0,068	0,042	0,006	0,024	0,327	0,132	0,378	0,595	0,707	0,373
	% CV		<1	<1	<1	<1	1	<1	1	2	<1	1
Na	mekv/l medel		0,051	0,041	0,023	0,129	0,502	0,284	0,487	0,608	0,892	0,478
	% CV		1	1	<1	2	2	2	<1	1	<1	5
K	mekv/l medel		0,017	0,016	0,003	0,008	0,059	0,037	0,066	0,099	0,076	0,07
	% CV		<1	<1	<1	6	2	1	2	2	<1	2
Alk.	mekv/l medel		0,136	0,083	-0,062	-0,063	0,829	0,144	1,02	2,16	3,885	3,102
	% CV		<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1
Klorid	mekv/l medel		0,02	0,015	0,009	0,119	0,453	0,271	0,413	0,54	0,821	0,469
	% CV		2	<1	20	2	3	3	3	<1	2	<1
Sulfat	mekv/l medel		0,05	0,019	0,016	0,033	0,325	0,162	0,509	1,01	0,739	0,733
	% CV		3	3	6	3	2	2	3	<1	2	1
Florid	mg/l medel		0,035	0,06	0,06	0,02	0,1	0,144	0,26	0,248	0,22	0,234
	% CV		16	<1	<1	<1	7	4	5	3	<1	4
Tot-N	µg/l medel		248	297	255	331	1445	805	577	1525	4643	1474
	% CV		4	6	5	3	2	3	<1	1	<1	<1
NH ₄ -N	µg/l medel		9,75	9,25	6,4	8,75	109	11	9,4	85	25	42
	% CV		5	5	14	11	<1	7	10	1	2	4
NO ₂ +NO ₃	µg/l medel		7,5	12	3,4	17	763	179	125	627	3739	853
	% CV		8	5	26	3	4	2	24	<1	7	5
Tot-P	%µg/l medel		19	21	11	4	26	28	28	64	37	45
	% CV		3	3	5	<1	3	4	3	<1	3	2
PO ₄ -P	µg/l medel		4	4	2	1,3	18	6,8	3	30	15	10
	% CV		<1	<1	<1	40	21	12	<1	6	3	4
Si	mg/l medel		1,98	2,14	1,39	1,42	7,11	5,12	0,182	4,69	1,08	2,81
	% CV		<1	<1	<1	2	10	9	39	<1	8	4
TOC	mg/l medel		7,8	10	13	14	9,3	19	10	21	9,9	16
	% CV		<1	4	<1	<1	4	2	1	3	19	3
Abs OF	medel		0,213	0,324	0,276	0,241	0,247	0,444	0,113	0,452	0,08	0,138
	% CV		<1	<1	2	<1	2	<1	9	<1	4	3
Abs F	medel		0,154	0,226	0,254	0,23	0,176	0,359	0,061	0,232	0,032	0,058
	% CV		1	<1	<1	<1	1	<1	13	2	8	5
Bas	n	CV>10	1	0	3	2	1	1	3	0	1	0
	n	5<CV≤10	1	1	1	1	2	2	2	1	3	0

Tabell 3. Fortsatt
Table 3. Continued

2009			Torne	Råne	Lill-	Ringsmo-	Domne-	Lyckeby-	Norr-	Sävjaån	Råån	Klinga-
Variabel			älv	älv	Fämtan	bäcken	ån	ån	ström			vålsån
Fe	µg/l	medel	748	2000	232	335	1420	1360	75	744	168	228
	%	CV	<1	<1	4	2	8	7	48	3	8	15
Mn	µg/l	medel	24	27	20	6,3	140	51	7,58	99	41	62
	%	CV	3	4	3	3	93	49	43	17	38	19
Al	µg/l	medel	83	61	284	363	60	258	132	342	67	65
	%	CV	3	1	2	1	14	5	8	2	4	8
Cu	µg/l	medel	0,538	0,333	0,216	0,408	0,488	1,32	3,26	3,04	1,26	0,622
	%	CV	6	3	13	8	6	6	15	4	4	8
Zn	µg/l	medel	0,958	1,7	3,4	5,6	2,38	5,62	3,22	6,18	1,76	0,792
	%	CV	6	13	36	12	4	17	35	2	12	16
Pb	µg/l	medel	0,073	0,13	0,872	0,908	0,173	0,794	0,86	0,488	0,118	0,146
	%	CV	13	11	8	2	3	2	43	2	16	9
Cd	µg/l	medel	0,005	0,006	0,019	0,042	0,006	0,023	0,009	0,041	0,014	0,01
	%	CV	<1	10	12	7	8	7	24	6	6	14
Cr	µg/l	medel	0,343	0,173	0,142	0,37	0,14	0,476	0,288	1,14	0,146	0,154
	%	CV	1	3	6	2	<1	9	3	5	10	14
Ni	µg/l	medel	0,548	0,205	0,196	0,498	0,345	0,79	2,7	9,02	0,958	0,648
	%	CV	3	5	53	8	4	3	4	2	16	6
V	µg/l	medel	0,373	0,303	0,468	0,413	0,315	0,976	0,54	1,56	0,522	0,578
	%	CV	3	3	4	1	2	2	6	4	3	5
Co	µg/l	medel	0,218	0,085	0,12	0,289	0,254	0,489	0,096	2,22	0,242	0,185
	%	CV	5	4	3	3	1	3	7	2	3	2
As	µg/l	medel	0,095	0,203	0,17	0,395	0,36	0,454	0,526	0,76	0,424	1,38
	%	CV	6	5	6	4	2	6	5	2	4	3
Mo	µg/l	medel	0,148	0,14	0,01	0,007	0,373	0,063	0,906	0,834	0,468	2,13
	%	CV	3	<1	<1	43	3	8	4	2	2	2
Metaller	n	CV>10	1	2	4	2	2	2	6	2	4	5
	n	5<CV<10	2	1	2	3	3	6	3	1	3	4
Totalt	n	CV>10	2	2	7	4	3	3	9	2	5	5
	n	5<CV≤10	3	2	3	4	5	8	5	2	6	4

Tabell 4. Medelvärde och CV (coefficient of variation) för samtliga variabler hos varje extern provtagare inklusive institutionens provtagare (n=10, förutom Ringsmobäcken n=9) vid respektive vattendrag, hösten 2008.

Table 4. Mean and CV (coefficient of variation) for all variables by every external sampler inclusive the department's sampler (n=5, except Ringsmobäcken n=9) at respective watercourse, autumn 2008.

2008			Torne	Råne	Lill-	Ringsmo-	Domne-	Lyckeby-	Norr-	Sävjaån	Råån	Klinga-
Variabel		älv	älv	Fämtan	bäcken	ån	ån	ån	ström			vålsån
pH	medel		6,9	6,8	4,6	4,3	6,8	6,7	7,7	7,4	7,8	7,8
	% CV		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Kond.	mS/m medel		4,32	2,43	1,73	4,26	7,69	8,62	21	40	48	43
	% CV		<1	<1	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ca	mekv/l medel		0,198	0,133	0,017	0,017	0,367	0,347	1,1	2,58	3,83	3,62
	% CV		<1	<1	2	13	1	1	<1	<1	1	<1
Mg	mekv/l medel		0,108	0,056	0,011	0,029	0,147	0,141	0,39	0,692	0,503	0,37
	% CV		<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	2	<1
Na	mekv/l medel		0,097	0,058	0,038	0,147	0,24	0,296	0,527	0,657	0,543	0,481
	% CV		1	1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
K	mekv/l medel		0,02	0,009	0,003	0,002	0,038	0,041	0,069	0,131	0,073	0,08
	% CV		2	13	<1	<1	1	<1	<1	<1	2	<1
Alk.	mekv/l medel		0,209	0,133	-0,042	-0,079	0,216	0,153	1,07	2	3,23	3,1
	% CV		<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1
Klorid	mekv/l medel		0,044	0,021	0,022	0,151	0,237	0,278	0,438	0,559	0,593	0,511
	% CV		2	3	5	1	1	<1	2	<1	<1	1
Sulfat	mekv/l medel		0,104	0,023	0,025	0,033	0,105	0,205	0,507	1,29	0,531	0,819
	% CV		1	3	3	2	2	1	1	1	3	<1
Florid	mg/l medel		0,056	0,1	0,099	0	0,058	0,149	0,256	0,245	0,267	0,225
	% CV		12	5	3	<1	14	5	4	3	4	2
Tot-N	µg/l medel		210	255	222	337	987	908	585	2509	8708	1706
	% CV		2	3	7	4	3	5	7	2	2	3
NH ₄ -N	µg/l medel		11	14	4,9	5,67	69	18	7,9	86	38	137
	% CV		11	7	24	12	2	3	26	2	2	1
NO ₂ + NO ₃	µg/l medel		12	21	3	2	410	233	177	2110	8863	1062
	% CV		7	6	50	57	2	4	3	2	6	3
Tot-P	%µg/l medel		35	15	5,2	2,89	37	28	26	140	207	63
	% CV		2	4	22	40	4	2	3	1	8	8
PO ₄ -P	µg/l medel		10	4,4	2,1	1	13	8	16	79	118	28
	% CV		<1	16	15	<1	2	<1	3	2	2	3
Si	mg/l medel		4,08	3,28	2,5	1,42	3,77	4,38	0,608	8,58	7,55	5,28
	% CV		3	4	4	4	1	3	6	1	9	1
TOC	mg/l medel		8,37	10	11	15	23	21	8,69	21	9,31	12
	% CV		2	2	3	<1	4	3	8	4	10	9
Abs OF	medel		0,358	0,313	0,248	0,245	0,913	0,482	0,076	1	1,01	0,191
	% CV		<1	2	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	1
Abs F	medel		0,153	0,199	0,233	0,235	0,714	0,395	0,039	0,254	0,084	0,069
	% CV		4	3	<1	<1	<1	<1	1	4	5	3
Bas	n	CV>10	2	2	4	4	1	0	1	0	0	0
	n	5<CV≤10	1	2	1	0	0	0	3	0	4	2

Tabell 4. Fortsatt
Table 4. Continued

2008 Variabel		Torne älv	Råne älv	Lill- Fämtan	Ringsmo- bäcken	Domne- ån	Lyckeby- ån	Norr- ström	Sävjaån	Råån	Klinga- välsån
Fe	µg/l medel										
	% CV										
Mn	µg/l medel										
	% CV										
Al	µg/l medel										
	% CV										
Cu	µg/l medel	0,835	0,308	0,184	0,318		1,39	2,93	5,79	3,18	0,908
	% CV	2	15	32	7		2	8	1	2	9
Zn	µg/l medel	2,81	1,1	4,5	6,89		5,68	4	17	11	2,34
	% CV	4	25	22	5		6	25	2	4	16
Pb	µg/l medel	0,273	0,131	0,777	0,961		1,22	0,633	1,74	1,99	0,391
	% CV	3	28	28	4		3	40	16	4	16
Cd	µg/l medel	0,010	0,006	0,023	0,036		0,020	0,008	0,066	0,046	0,02
	% CV	26	34	23	10		18	34	6	9	20
Cr	µg/l medel	1,21	0,237	0,213	0,41		0,469	0,23	4,69	2,54	0,38
	% CV	5	6	7	4		5	5	2	2	12
Ni	µg/l medel	1,34	0,253	0,319	0,641		1,23	2,7	12	3,33	1,11
	% CV	6	34	42	15		8	3	3	3	23
V	µg/l medel	1,19	0,31	0,448	0,454		1,19	0,572	4,28	3,07	0,872
	% CV	3	2	6	5		3	2	1	2	8
Co	µg/l medel	0,567	0,068	0,194	0,314		0,453	0,086	1,94	0,783	0,251
	% CV	3	5	3	2		2	5	2	3	8
As	µg/l medel	0,215	0,213	0,187	0,363		0,531	0,539	0,93	0,692	1,67
	% CV	6	7	7	5		4	5	3	3	6
Mo	µg/l medel										
	% CV										
Metaller	n CV>10	1	5	5	1		1	3	1	0	5
	n 5<CV≤10	2	2	3	2		2	1	1	1	4
Totalt	n CV>10	3	7	9	5		1	4	1	0	5
	n 5<CV≤10	3	4	4	2		2	4	1	5	6

Tabell 5. Medelvärde och CV (coefficient of variation) för samtliga variabler hos varje extern provtagare inklusive institutionens provtagare (n=10, Ringsmobäcken, Råne älv och Torne älv n=9) vid respektive vattendrag, våren 2009.

Table 5. Mean and CV (coefficient of variation) for all variables by every external sampler inclusive the department's samplers (n=10, except Ringsmobäcken, Råne River and Torne River n=9) at respective watercourse, spring 2009.

2009			Torne	Råne	Lill-	Ringsmo-	Domne-	Lyckeby-	Norr-	Sävjaån	Råån	Klinga-
Variabel		älv	älv	Fämtan	bäcken	ån	ån	ån	ström			välsån
pH	medel	6,8	6,4	4,5	4,5	7	6,8	8,5	7,5	8	7,9	
	% CV	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	<1	<1	
Kond.	mS/m medel	2,74	1,87	1,76	3,43	18	7,91	20	36	54	42	
	% CV	1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Ca	mekv/l medel	0,126	0,087	0,009	0,015	0,858	0,294	1,07	2,51	4,11	3,4	
	% CV	<1	<1	3	3	<1	1	<1	1	<1	2	
Mg	mekv/l medel	0,068	0,042	0,006	0,024	0,327	0,131	0,38	0,596	0,705	0,373	
	% CV	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	1	
Na	mekv/l medel	0,051	0,041	0,023	0,129	0,498	0,282	0,488	0,605	0,895	0,472	
	% CV	1	1	2	2	2	1	<1	<1	<1	4	
K	mekv/l medel	0,017	0,016	0,003	0,008	0,06	0,037	0,067	0,099	0,077	0,07	
	% CV	<1	<1	<1	4	1	1	2	1	<1	1	
Alk.	mekv/l medel	0,136	0,085	-0,063	-0,062	0,828	0,144	1,02	2,15	3,88	3,1	
	% CV	<1	5	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1	
Klorid	mekv/l medel	0,02	0,015	0,009	0,12	0,453	0,273	0,416	0,537	0,821	0,47	
	% CV	2	<1	17	2	2	2	2	<1	1	<1	
Sulfat	mekv/l medel	0,05	0,019	0,016	0,032	0,326	0,163	0,512	1	0,742	0,736	
	% CV	2	2	5	2	1	2	2	<1	2	1	
Florid	mg/l medel	0,03	0,06	0,06	0,02	0,10	0,15	0,26	0,25	0,22	0,23	
	% CV	15	<1	11	<1	5	4	4	3	2	3	
Tot-N	µg/l medel	250	299	254	330	1448	787	583	1518	4642	1474	
	% CV	6	5	4	3	1	4	1	1	<1	<1	
NH ₄ -N	µg/l medel	10	10	6,6	8,33	108	11	9,2	85	26	43	
	% CV	6	5	11	8	<1	5	7	1	7	4	
NO ₂ + NO ₃	µg/l medel	7,22	12	3,3	17	774	178	132	625	3654	853	
	% CV	9	4	20	5	4	2	16	<1	5	6	
Tot-P	%µg/l medel	19	20	11	4	26	28	28	63	38	45	
	CV	5	3	4	<1	3	3	3	2	5	2	
PO ₄ -P	µg/l medel	4	4	2	1,1	18	6,5	3,2	29	15	10	
	% CV	<1	<1	<1	30	14	11	13	5	3	3	
Si	mg/l medel	1,98	2,14	1,38	1,41	7,45	5,18	0,17	4,68	1,11	2,74	
	% CV	<1	<1	<1	1	8	6	31	<1	6	6	
TOC	mg/l medel	7,86	10	13	14	9,18	19	9,97	21	9,3	15	
	% CV	2	3	1	1	4	3	2	3	19	7	
Abs OF	medel	0,215	0,323	0,278	0,241	0,247	0,444	0,117	0,453	0,08	0,138	
	% CV	2	<1	1	<1	2	<1	7	<1	3	2	
Abs F	medel	0,155	0,226	0,254	0,23	0,176	0,36	0,062	0,234	0,031	0,059	
	% CV	1	<1	<1	<1	<1	<1	9	2	6	3	
Bas	n	CV>10	1	0	4	1	1	1	3	0	1	0
	n	5<CV≤10	3	0	0	1	1	1	3	0	3	3

Tabell 5. Fortsatt
Table 5. Continued

2009			Torne	Råne	Lill-	Ringsmo-	Domne-	Lyckeby-	Norr-	Sävjaån	Råån	Klinga-
Variabel			älv	älv	Fämtan	bäcken	ån	ån	ström			vålsån
Fe	µg/l	medel	752	2000	232	338	1370	1380	67	759	166	213
	%	CV	<1	<1	3	1	7	5	38	4	6	13
Mn	µg/l	medel	24	26	21	6,36	105	49	5,99	106	39	57
	%	CV	5	3	3	3	90	35	46	15	29	17
Al	µg/l	medel	83	60	283	364	58	256	132	353	70	62
	%	CV	2	1	2	1	11	4	6	4	8	10
Cu	µg/l	medel	0,53	0,35	0,23	0,42	0,48	1,35	3,15	2,96	1,25	0,60
	%	CV	4	18	19	13	5	5	17	4	4	7
Zn	µg/l	medel	1,03	2,42	3,25	5,89	2,33	5,45	3,32	6,07	1,75	0,728
	%	CV	18	110	27	14	4	12	61	2	9	15
Pb	µg/l	medel	0,07	0,15	0,86	0,91	0,16	0,80	0,99	0,49	0,12	0,14
	%	CV	11	47	6	2	7	2	35	2	13	9
Cd	µg/l	medel	0,005	0,007	0,018	0,040	0,007	0,023	0,010	0,041	0,015	0,010
	%	CV	<1	82	12	8	15	9	22	5	11	14
Cr	µg/l	medel	0,34	0,17	0,14	0,37	0,15	0,47	0,28	1,14	0,15	0,16
	%	CV	4	6	7	3	12	8	5	5	9	10
Ni	µg/l	medel	0,55	0,23	0,18	0,50	0,35	0,81	2,72	8,90	0,99	0,66
	%	CV	4	40	42	7	5	3	3	2	12	4
V	µg/l	medel	0,36	0,29	0,47	0,41	0,32	0,99	0,54	1,53	0,52	0,57
	%	CV	4	7	3	1	2	2	5	3	2	3
Co	µg/l	medel	0,22	0,08	0,12	0,29	0,25	0,50	0,10	2,18	0,25	0,18
	%	CV	3	16	2	2	2	3	5	3	3	2
As	µg/l	medel	0,09	0,20	0,17	0,40	0,35	0,46	0,51	0,75	0,42	1,39
	%	CV	6	6	6	3	2	4	5	3	3	2
Mo	µg/l	medel	0,15	0,14	0,01	0,01	0,37	0,06	0,90	0,81	0,46	2,13
	%	CV	3	4	<1	36	3	12	3	4	3	2
Metaller	n	CV>10	2	6	4	3	4	3	6	1	4	4
	n	5<CV≤10	1	3	3	2	2	2	1	0	4	4
Totalt	n	CV>10	3	6	8	4	5	4	9	1	5	4
	n	5<CV≤10	4	3	3	3	3	3	4	0	7	7

Tabell 6. Antalet variabler (n_{var}) där $CV > 5\%$ uppdelat per vattendrag och provtagningsår samt för extern provtagare ($n_{prov}=5$) och extern provtagare inklusive institutionens provtagare ($n_{prov}=10$).
 Table 6. The number of variables (N_{var}) where $CV > 5\%$ per watercourse and sampling year and by external sampler ($n_{prov}=5$) and by every external sampler inclusive the department's sampler ($n_{prov}=10$).

År	n_{prov}	Torne älv	Råne älv	Lill-Fämtan	Ringsmobäcken	Domne-ån	Lyckeby-ån	Norrström	Sävjaån	Råån	Klingavälsån	n_{var}	
												5	10
2008	n=5	5	11	12	6	2	2	10	3	4	8	5	10
	n=10	6	11	13	7	8	3	8	2	5	11	6	11
2009	n=5	5	4	10	8	8	11	14	4	5	5	5	10
	n=10	7	9	11	7	8	7	13	1	12	11	7	11

Grått markerar att $n_{var} \geq 10$

Variabler som uppvisar hög statistisk variation (CV)

Tabell 7 visar antalet observationer (n_{obs}) för respektive variabel med ett $CV > 5\%$ baserat på samtliga vattendrag ($n_{vdr}=10$) och prover insamlade av både den externa och institutionens provtagare ($n_{prov}=10$) under 2008 respektive 2009. Av tabellen framgår att variationen var lägst ($n_{obs} \leq 1$ både 2008 och 2009) för pH, alkalinitet, konduktivitet, de större konstituenterna inklusive nitrat samt kobolt. De variabler som uppvisade högst variation ($n_{obs} \geq 5$ både 2008 och 2009) var ammoniumkväve, koppar, zink, bly och kadmium medan nitrat, kisel, mangan, krom och nickel uppvisade ett $CV > 5\%$ i minst hälften av vattendragen något av åren.

Jämför man medelhalterna för de ämnen som uppvisade högst CV ($n_{obs} > 5$ både åren) med den analysosäkerhet som institutionens laboratorium är ackrediterade för inom olika koncentrationsintervall (Tabell 8) finner man att den uppmätta variationen för ammoniumkväve ligger inom analysosäkerheten. Det gäller även i de flesta fall för metallerna, men Råne älv, Lill-Fämtan, Ringsmobäcken och Norrström uppvisar en större variation än förväntat för koppar, samt i Råne älv och Norrström även för zink och bly. Vad gäller de ämnen som uppvisat ett $CV > 5\%$ i minst hälften av vattendragen något av åren finner man att nitrat- och fosfathalten i Norrström 2009 varierade mer än förväntat jämfört med analysosäkerheten. Både metallerna och närsalterna indikerar följaktligen att Norrström påverkas av Stockholms tätort, vilket ger en stor korttidsvariation. Nickelhalterna varierade mer än förväntat i Råne älv och Lill-Fämtan, vilket även gällde för mangan vid mätstationerna från Norrström och de övriga mätstationerna i södra Sverige förutom Ringsmobäcken på Västkusten (tabell 5 och 6, figur 1).

Orsaken till de procentuellt sett stora haltvariationerna för vissa metaller i Råne älv och Lill-Fämtan är oklar, men båda mätstationerna ligger i områden med potentiella metallkällor. I Råne älv togs proverna direkt från land strax nedströms ett hyporeiskt markområde med genomströmning av ytvatten samt ca 20 meter uppströms en rostig järnvägsbro. Numera insamlas proven med Fyrishämtare. Vid mätstationen i Lill-Fämtan finns slagg och andra lämningar kopplat till myrsmalmstillverkning. Det är därför möjligt att dessa faktorer kan påverka metallernas korttidsdynamik. Metallhalterna både i Råne älv och Lill-Fämtan låg dock i det lägre koncentrationsintervallet, vilket gör att variationen i absoluta tal var låg. Även för mangan är det oklart vad som orsakade de oväntat höga CV-värdena under 2009 i södra Sverige. Under oxiderade förhållande bör mangan i hög grad transporteras som manganoxid ($MnO_2(s)$, brunsten) i form av kolloider eller partiklar, vilka eventuellt inte förekommer helt homogent i vattenmassan.

Resultaten visar som förväntat störst variation för ämnen med halter i det lägre intervallet för analysmetodernas mätområden, vilket innebär främst de oorganiska kväve- och fosforfraktionerna samt metallerna. Variationsmönstren mellan olika vattendrag och provtagare (extern respektive

institutionens) indikerar att variationen inte orsakas av provhanteringen. I de fall där variationen för en mätvariabel påtagligt överstigit analysosäkerheten är den förra sannolikt kopplad till korttidsvariationer orsakad av olika typer av tillförelskällor.

Tabell 7. Antalet observationer (n_{obs}) för respektive variabel med ett $CV > 5\%$ baserat på samtliga vattendrag ($n_{vdr}=10$) och prover insamlade av både den externa och institutionens provtagare ($n_{prov}=10$) under 2008 respektive 2009.

Table 7. The number of observations (n_{obs}) per variable with a $CV > 5\%$ based on all watercourses ($n_{vdr}=10$) and samples collected by both the external inclusive the department's sampler ($n_{prov}=10$) during 2008 and 2009.

Variabel	Antal obs då $CV > 5\%$	
	2008	2009
	max $n_{obs} = 10$	
pH	0	0
Kond.	0	0
Ca	1	0
Mg	0	0
Na	0	0
K	1	0
Alk.	0	0
Klorid	0	1
Sulfat	0	0
Florid	2	2
Tot-N	2	1
NH ₄ -N	5	5
NO ₂ + NO ₃	5	4
Tot-P	4	0
PO ₄ -P	2	4
Si	2	5
TOC	3	2
Abs OF	0	1
Abs F	0	2
Fe	nd	4
Mn	nd	6
Al	nd	4
Cu	5*	5
Zn	5*	8
Pb	5*	7
Cd	9*	8
Cr	3*	6
Ni	6*	4
V	2*	1
Co	1*	1
As	4*	3
Mo	nd	2

* $n_{vdr}=9$

Grått markerar att $n_{vdr} \geq 5$

nd = ej analyserad

Tabell 8. Samtliga variablers analysosäkerhet, mätområde samt rapporteringsgräns.
 Table 8. The analysis uncertainties, measure area and report limit of all variables.

Analysvariabel	Analysosäkerhet ^a	Mätområde ^b	Rapporteringsgräns µg/l
pH	0,34 pH-enh.	3-10 pH-enh.	3
Konduktivitet	0,5 mS/m 5%	0,1-10 mS/m 10-70 mS/m	0,1
Ca	0,007 mekv/l 13%	0,001-0,050 mekv/l 0,050-5,0 mekv/l	0,001
Mg	0,002 mekv/l 10%	0,001-0,02 mekv/l 0,02-1,0 mekv/l	0,001
Na	0,003 mekv/l 14%	0,001-0,02 mekv/l 0,02-3,0 mekv/l	0,001
K	0,0003 mekv/l 6%	0,0005-0,005 mekv/l 0,005-0,3 mekv/l	0,0005
Alkalinitet	0,012 mekv/l 5%	0-0,1 mekv/l 0,1-1,0 mekv/l	0
Sulfat	0,005 mekv/l 5%	0,01-0,10 mekv/l 0,10-1,7 mekv/l	0,1
Klorid	0,002 mekv/l 8%	0,004-0,020 mekv/l 0,020-0,6 mekv/l	0,004
Florid	0,02 mg/l 18%	0,05-0,10 mg/l 0,10-4 mg/l	0,05
Tot-N	17% 7%	50-1000 µg/l 1000-5000 µg/l	50
NH ₄ -N	1,5 µg/l 15%	1-10 µg/l 10-100 µg/l	1
NO ₃ +NO ₂ -N	9 µg/l 9%	1-100 µg/l 100-700 µg/l	1
Tot-P	1 µg/l 18%	1-5 µg/l 5-50 µg/l	1
PO ₄ -P	1 µg/l 12%	1-5 µg/l 5-20 µg/l	1
Si	18%	0,5-8 mg/l	0,5
Absorbans	0,008 abs.enh. 12%	0,001-0,1 abs. enh. 0,1-1,0 abs. enh.	0,001
TOC	15% 13%	0,5-20 mg/l 20-100 mg/l	0,5

Tabell 8. Fortsättning.

Table 8. Continued.

Analysvariabel	Analysosäkerhet ^a	Mätområde ^b	Rapporteringsgräns µg/l
Fe	5 µg/l 13%	5-40 µg/l 40-2000 µg/l	5
Mn	2 µg/l 6%	0,5-40 µg/l 40-2000 µg/l	0,5
Al	8 µg/l 21%	5-40 µg/l 40-2000 µg/l	5
Cu	10% 10%	0,04-2 µg/l 2-20 µg/l	0,04
Zn	33% 17%	0,04-2 µg/l 2-20 µg/l	0,04
Pb	28% 10%	0,02-1 µg/l 1-20 µg/l	0,02
Cd	41% 9%	0,005-0,100 µg/l 0,1-20 µg/l	0,005
Co	45% 9%	0,006-0,100 µg/l 0,100-20 µg/l	0,006
Cr	21% 25%	0,05-1 µg/l 1-20 µg/l	0,05
Ni	22% 11%	0,05-1 µg/l 1-20 µg/l	0,05
V	24% 10%	0,03-2 µg/l 2-20 µg/l	0,03
As	16% 15%	0,03-1 µg/l 1-20 µg/l	0,03
Mo		0,02-20 µg/l	0,02

^a) Mätosäkerhet – Laboratoriets egen beräknad med täckningsfaktor 2 (enl. SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut Rapport 2003:23)

^b) Mätområde - Analyserbart område utan spädning

Statistiskt signifikanta skillnader mellan provtagarna

Analyserna där skillnader i halter mellan den externa och institutionens provtagare testades, visar att ett fåtal variabler per provomgång gav statistiskt signifikant skilda resultat ($p < 0,05$, $\beta > 0,8$). Både hösten 2008 och våren 2009 uppvisade 16 observationer (n_{obs}) statistiskt signifikant skilda medelvärden (Tabell 9 och 10). Sammanlagt gjordes 270 respektive 320 observationer vilket innebär att för 6% respektive 5% av jämförelserna måste H_0 -hypotesen, att det inte förekommer någon skillnad mellan provtagarnas medelvärden, förkastas. Jämför man skillnaderna i medelvärden mellan den externa och institutionens provtagare (Tabell 9 och 10) med analysosäkerheten för respektive variabel (Tabell 8) finner man att skillnaden mellan provtagarna överstiger analysosäkerheten endast för tre mätvariabler och då vid höstprovtagningen 2008. Den ena observationen utgörs av ammoniumkväve vid Norrström (Figur 2), den andra av koppar i Råne älv och den tredje av kobolt i Klingavälsån. Dessa stationer har tidigare visats uppvisa stor variation och är därmed svåra att provta så att man får representativa prov eftersom korttidsvariationen förefaller vara stor (se ovan). För de övriga 29 observationerna är analysosäkerheten större än de uppmätta faktiska skillnaderna i medelhalter. I det stora hela tyder resultaten på att det inte förelåg några betydelsefulla skillnader mellan den externa provtagaren och institutionens provtagare och att konstaterade skillnader i huvudsak beror på slumpen och analysosäkerheter.

Med några få kända undantag, och baserat på de kemiska tidsseriernas variation och dynamik (se t.ex. Bringmark 2007, Wahlin & Grimvall 2008), har institutionens externa provtagare troligtvis

agerat lika ansvarsfullt och utfört provtagningsmomentet med samma höga kvalitet även tidigare. Över tiden påverkas de vattenkemiska tidsserierna sannolikt mer av förbättrat kvalitetsarbete på laboratoriet och förändrade analysmetoder än av själva provtagningsmomentet.

Det statistiska testet säger inget om de uppmätta skillnaderna är biologiskt relevanta utan ger endast ett mått på om det förelåg statistiskt signifikanta skillnader eller ej. Jämför man medelvärdena för ammoniumkväve, koppar och kobolt, som uppvisade större skillnader mellan provtagarna än vad som kan förväntas av analysosäkerheten, finner man att för både koppar och kobolt var medelhalterna under medianvärdena för respektive regions bakgrundshalter (Herbert et al. 2009). Även medelhalterna för ammoniumkväve var låga ($\leq 10 \mu\text{g/l}$), vilket indikerar att skillnaderna i medelvärde för de båda provtagarna är tämligen betydelslösa ur ett biologiskt perspektiv och för bedömningen av vattenkemisk status.

Tabell 9. Jämförelse av medelvärden som uppvisar statistiskt signifikanta skillnader ($p < 0,05$; t -test, $\beta > 0,8$) mellan extern provtagare (P1) och institutionens provtagare (P2) hösten 2008.

Table 9. Comparisons of means, which show statistically significant differences ($p < 0.05$; t -test, $\beta > 0.8$) between external sampler (P1) and the department's sampler (P2) autumn 2008.

2008	Prov- tagare	Medelvärde											
		Na mekv/l	Alk.	Florid mg/l	NH ₄ -N $\mu\text{g/l}$	Tot-N $\mu\text{g/l}$	PO ₄ -P $\mu\text{g/l}$	TOC mg/l	Abs F	Cr $\mu\text{g/l}$	V $\mu\text{g/l}$	Co $\mu\text{g/l}$	Cu $\mu\text{g/l}$
Torne älv	P1	0,098	0,208										
Torne älv	P2	0,096	0,209										
Råne älv	P1												0,342
Råne älv	P2												0,274
Lill-Fämtan	P1					234		11,2					
Lill-Fämtan	P2					210		10,7					
Lyckebyån	P1					874		20,3					
Lyckebyån	P2					942		21,3					
Norrström	P1			0,264	9,4	616			0,038				
Norrström	P2			0,248	6,4	553			0,039				
Råån	P1	0,546											
Råån	P2	0,539											
Klingavälsån	P1						28,0		0,346	0,816	0,234		
Klingavälsån	P2						28,2		0,414	0,928	0,267		

Tabell 10. Jämförelse av medelvärden som har en signifikant skillnad mellan extern provtagare (P1) och institutionens provtagare (P2) våren 2009.
 Table 10. Comparison of mean, which have a significant difference between external sampler (P1) and the department's sampler (P2) spring 2009.

2009		Medelvärde														
Station	Prov- tagare	Kond. mekv/l	Ca mekv/l	Na mekv/l	Alk. mekv/l	Klorid mekv/l	NH ₄ -N µg/l	Tot-N µg/l	PO ₄ -P µg/l	Abs F µg/l	V µg/l	Co µg/l	Ni µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	Mo µg/l
Torne älv	P1	2,77								0,154						
Torne älv	P2	2,71								0,157						
Råne älv	P1						9,3				0,303					
Råne älv	P2						10,0				0,272					
Lill-Fämtan	P1			0,023												
Lill-Fämtan	P2			0,022												
Domneån	P1								17,6						0,173	
Domneån	P2								18,0						0,154	
Lycebyån	P1		0,296									0,489	0,790			
Lycebyån	P2		0,291									0,514	0,828			
Norrström	P1							577								
Norrström	P2							589								
Sävjaån	P1				2,16	0,540						2,22		6,18		0,834
Sävjaån	P2				2,15	0,533						2,14		5,96		0,782

Slutsatser

- Störst variation, mätt som CV (standardavvikelse/medelvärde), konstaterades för ämnen med halter i det lägre intervallet för analysmetodernas mätområden, vilket innebär främst de oorganiska kväve- och fosforfraktionerna samt metallerna. Vanligtvis var CV lägre än analysosäkerheten för dessa ämnen och variationen mätt som absolutvärden mycket låg. I de fall där variationen för en mätvariabel påtagligt översteg analysosäkerheten var haltvariationen sannolikt kopplad till korttidsdynamiken i ämnestillförsel från källor som dagvatten, erosionsmaterial etc.
- Vid båda provtagningarna uppvisade ungefär en fjärdedel av observationerna ett $CV \geq 5\%$. De vattendrag som uppvisade störst variation var Lill-Fämtan och Råne älv med låga ämneshalter, Norrström med lokal påverkan från Stockholms tätort och Klingavälsån med höga halter partiklar.
- Det förelåg statistiskt signifikanta skillnader ($p < 0,05$, $\beta > 0,8$) mellan den externa och institutionens provtagare vid 6% och 5% av observationerna vid provtagningarna 2008 respektive 2009. Skillnaden i medelvärden mellan provtagarna översteg analysosäkerheten endast för ammoniumkväve vid Norrström, koppel i Råne älv och kobolt i Klingavälsån.
- Konstaterade statistiskt signifikanta skillnader i medelvärden för de båda provtagarna är tämligen betydelselösa ur ett biologiskt perspektiv och för bedömningen av vattenkemisk status.
- Resultaten visar att den ordinarie provtagningspersonalen utförde provtagningen med god precision. Med några få kända undantag, och baserat på de kemiska tidsseriernas variation och dynamik, har institutionens externa provtagare troligtvis agerat lika ansvarsfullt och utfört provtagningsmomentet med samma höga kvalitet även tidigare. Över tiden påverkas de vattenkemiska tidsserierna sannolikt mer av förbättrat kvalitetsarbete på laboratoriet och förändrade analysmetoder än av själva provtagningsmomentet.

Referenser

- Bringmark, E. 2007. Angående kritik av kvaliteten på miljöövervakningens vattenanalyser på SLU i relation till miljömålsuppföljningen, Dnr SLU ma 15/07 1.9
- Herbert R., Björkvald L., Wällstedt T. och Johansson K. 2009. Bakgrundshalter av metaller i Svenska inlands- och kustvatten. Institutionen för vatten och miljö, SLU. Version 2009-05-29.
- Sonesten, L. och Engblom, S., 2001. Totalfosforanalyser vid institutionen för miljöanalys 1965-2000. (<http://publikationer.slu.se/Filer/TotP.pdf>).
- Wahlin, K. & Grimvall, A. (2008). Uncertainty in water quality data and its implications for trend detection: lessons from Swedish environmental data. Environ. Sci. Pol. 11:115-124.
- Wallman K., Löfgren S., Sonesten L., Demandt C., From A-L. 2009. Totalkväveanalyser vid Institutionen för vatten och miljö - En genomgång av olika analysmetoder och deras betydelse för tidsserierna. Rapport / Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö vol 2009:8. (<http://publikationer.slu.se/Filer/TotN.pdf>)