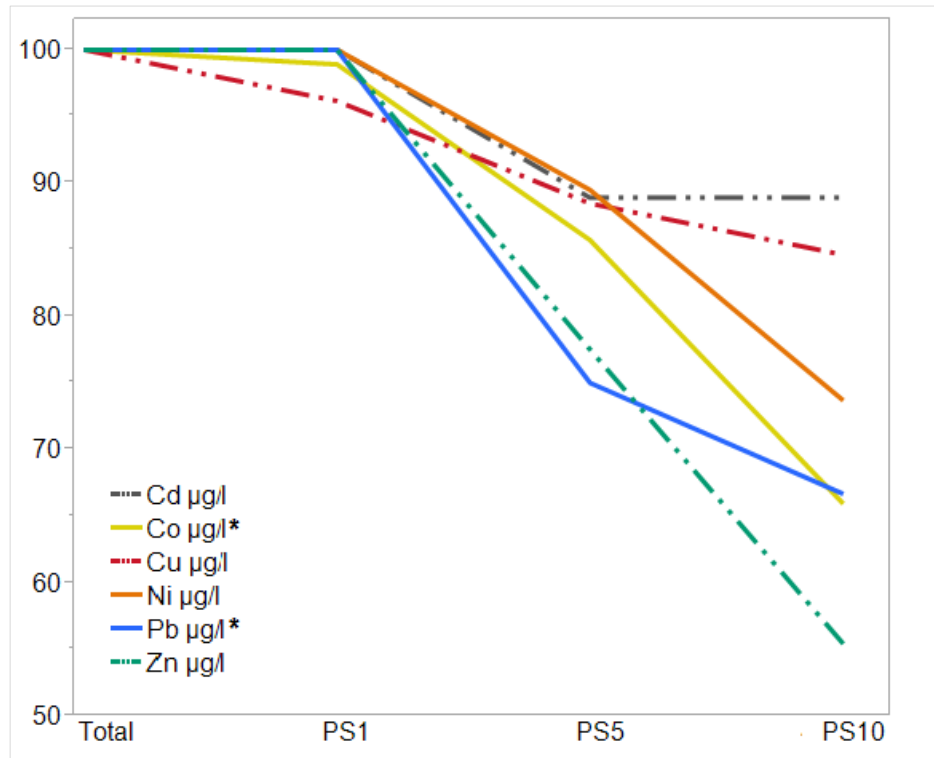


Institutionen för vatten och miljö



Utvärdering av delprogrammet metaller inom miljöövervakning av sjöar

Styrfaktorer och mönster som hjälp för ett reviderat provtagningsprogram

Stephan J. Köhler, Andreja Klavzar, Karin Wallman och Brian Huser

SLU, Vatten och miljö: Rapport 2016:8

Referera gärna till rapporten på följande sätt:

Stephan J. Köhler, Andreja Klavzar, Karin Wallman och Brian Huser (2016) Utvärdering av delprogrammet metaller inom miljöövervakning av sjöar. Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö ; Rapport 2016:x:7

Omslagsfoto: Effekt av metallhalter som funktion av avstånd till punktutsläpp för prover från programmet omdrev.

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU

Tryckår: 2016

Kontakt

Stephan.kohler@slu.se

<http://www.slu.se/vatten-miljo>



NATIONELL
MILJÖÖVERVAKNING
PÅ UPPDRAG AV
NATURVÅRDSVERKET

ÄRENDENUMMER: NV-4313-15
AVTALSNUMMER: 2208-15-003
PROGRAMOMRÅDE: Insatsområden
DELPROGRAM: Prioriterade tillfälliga insatser

Utvärdering av delprogrammet metaller inom miljöövervakning av sjöar- Styrfaktorer och mönster som hjälp för ett reviderat provtagningsprogram

<p>Rapportförfattare Stephan J. Köhler, SLU Andreja Klavzar, SLU Karin Wallman, SLU Brian Huser, SLU</p>	<p>Utgivare Institutionen för vatten och miljö, SLU Postadress P.O. Box 7050 SE-75007 Uppsala Telefon + 46 18 673826</p>
<p>Rapporttitel och undertitel Utvärdering av delprogrammet metaller inom miljöövervakning av sjöar- Styrfaktorer och mönster som hjälp för ett reviderat provtagningsprogram</p>	<p>Beställare Naturvårdsverket 10648 Stockholm Finansiering Nationell Miljöövervakning</p>
<p>Nyckelord för plats Omdrev, trendsjöar, IKEU</p>	
<p>Nyckelord för ämne metaller, miljöövervakning, biotillgänglighet, filtrerade halter metaller, provtagningsfrekvens, landskapsvariabler, variation i tid och rum, modellering</p>	
<p>Tidpunkt för insamling av data 01/01/2007-15/04/2016</p>	
<p>Sammanfattning Den årliga omfattande provtagningen av programmet omdrev som har pågått mellan 2007 till 2016 har varit mycket värdefull för utvärderingen för av faktorer som styr halter av ett antal metaller (Cd, Co, Cu, Ni, Pb och Zn). Det föreliggande dataset kan vara underlag till stöd för länsstyrelsen och kommuner att identifiera höga halter. Regionala skillnader i programmet omdrev har samma mönster som i programmet trendsjöar både med avseende på medianhalter, förekomst av låga värden och trender i påverkade jämfört med opåverkade områden. Ett större antal sjöar i omdrevprogrammet är tydligen påverkad av antropogena källor och kan möjligen uteslutas från metallanalyser i framtiden. Möjligen kan dessa sjöar vara referenser för påverkade områden. För följande metaller fanns det starka (Co, Pb och Zn), svaga (Ni) och inga (Cd, Cu) samband mellan totalhalter och kemiska och landskapsrelaterade styrfaktorer som kan användas för att beräkna förväntade medianhalter i sjöar. Det föreslås att ett större antal sjöar i programmet trendsjöar analyseras 4 gånger per år för att få en bättre uppfattning av den temporala variationen. I områden som är opåverkade av kända punktkällor så kan skattning av biotillgängligheten (Cu, Ni och Zn) eller beräkning av acceptabla gränsvärden (Pb) även fortsättningsvis utföras via metallernas totalhalter och totalhalten organiskt kol (TOC). För metallerna Pb och Zn kan totalhalterna korrigeras via antingen omräkningsfunktioner eller med hjälp av modelleringsverktyget VisualMinteq som är tillgängligt. Beräkningarna antyder att halten TOC samvarierar med den beräknade biotillgängliga fraktionen. Osäkerheter som styrs av pH är minst lika stora som osäkerheter som härrör från TOC. Andra osäkerheter i beräkningarna så som halten Al och Fe som också kan bindas upp av TOC bör belysas närmare vid behov. I sjöar med höga pH värden bör biotillgängligheten av Ni följas upp om totalhalten Ni är ovanligt höga (>25 ppb).</p>	

Innehållsförteckning

FÖRORD	4
Läsanvisning	4
SAMMANFATTNING	5
SUMMARY	8
LISTA ÖVER FIGURER OCH TABELLER	11
Ordlista	15
INTRODUKTION	16
Faktorer som styr variation av metallhalter i sjöar i tid och rum	16
Metaller i miljöövervakning av sjöar	17
Avgränsningar	18
Syfte och mål	19
DATAUNDERLAG	20
Kemiska och fysikaliska parametrar från Miljöövervakningsdata	20
Trendsjöar	20
Omdrevsjöar	21
Analysinstrument och detektionsgränser	21
Statistiska analysmetoder	22
Urvalskriterier för gruppering av sjöar	22
Mann-Whitney U-test	30
Analys av spridning av värden	30
Partition analys och PLS	30
Påverkan av försurningen	31
Upprepad provtagning i trendsjöar	31
RESULTAT OCH DISKUSSION	32
Variation av metallhalter i dataset omdrev	32
Rumslig variation av metallhalter i sjöar inom Sverige	33
Skillnader i en nordlig-sydlig gradient och i ekoregionerna i dataset Omdrev	33
Skillnader i ekoregionerna i dataset trendsjöar	36
Likheter och skillnader i ekoregionerna mellan dataseten trendsjöar och omdrev	38
Variation av metallhalter i sjöar i tid	39

Variation av metallhalter över tid i dataset omdrev	39
Variation av metallhalter över tid i dataset trendsjöar	41
Analys av möjliga faktorer som styr metallhalter	43
Effekt av kemiska parametrar	52
Landskapsvariabler som styrfaktor för variation av metallhalter i programmet omdrev	54
Utvärdering av upprepad provtagning i dataset trendsjöar	59
Bakgrundsdata – jämförelse med Herbert et al	62
Skillnader mellan totalhalter och halter av filtrerade metaller	63
Modellering med VisMinteq	67
Beräknad biotillgänglighet för Bly, Nickel, Zink och Koppar i dataset omdrev	71
Resultat från beräkningar med Pb simulation tool	76
Beräknad biotillgänglighet för Cu, Ni och Zn som funktion av pH och DOC halt i modellvatten	77
Förslag till förändringar i provtagningsprogrammet och vidare analys	80
REFERENSER	81
BILAGOR	83

Förord

Denna rapport är en syntes av två olika uppdrag från Naturvårdsverket. Rapporten strukturerades med hjälp av Karl Lilja (Naturvårdsverket och uppdragsgivare) och bearbetades av fyra personer på institutionen för vatten och miljö nämligen Stephan J. Köhler (projektledare), Karin Wallman, Brian Huser och Andreja Klavzar. Examensarbetet av Andreja Klavzar utgör en viktig grund för denna rapport. Hennes rapport kan erhållas av Brian Huser (Brian.Huser@slu.se) .

Rapporten ska vara till underlag för en förbättrad och anpassad miljöövervakning för metallhalter i sjöar i Sverige.

Läsanvisning

Rapporten är indelad i ett antal större underkapitel som beskriver dataunderlag och metodiken. Rapporten behandlar ett stort antal del aspekter över provtagningsmetodik, beskrivning av variation av metallhalter och deras möjliga orsak, jämförelse mellan olika grupper av sjöar, effekten av provtagningsfrekvens, upprepade provtagningar, bakgrundsvärden, metallernas bindning till humus och beräknad biotillgänglighet samt dess osäkerhet. När underkapitel avslutas så sammanfattas de viktigaste resultaten i infoboxar som nedan.

KORTINFO (Box 1)

Det regionala mönstret av metallhalter i de olika ekoregionerna i programmet trendsjöar och omdrev skiljer sig inte åt.

De största variationerna av metallhalter förekommer i de påverkade områdena i södra Sverige.

Sammanfattning

Den regelbundna nuvarande metodiken för provtagning av trendsjöar och omdrevssjöar ska även användas i framtiden för att fastställa metallhalter i sjöar. Möjliga förändringar föreslås nedan.

Omdrevssjöarnas provtagningsprogram var avgörande för rapportens statistiska analys. Stora datamängder, såsom omdrevssjöar, behövs för att statistiskt beskriva populationer av sjöar, d.v.s. deras medianvärden och variation.

Omdrevssjöarnas program innehåller förmodligen sjöar med mänsklig påverkan som inte bör användas för att beräkna bakgrundsvärden.

Den statistiska utvärderingen av omdrevsprogrammet tyder på att spridning av metallhalter är både beroende av metalltyp och ekoregion. Lägre spridning förekommer i ekoregioner 1-2 och för metallerna Cd och Cu. Stor spridning förekommer för Pb, Zn och Co. Denna stora spridning har förmodligen sin orsak i lokala förhållanden som antingen ökar metallhalter (låga pH värden, punktkällor, hög TOC halt) eller minskar metallhalter (förekomst av myrmark, höga pH värden).

För metallerna Pb, Co och Zn kan en kombination av kemiska variabler (pH, TOC halt) och landskapsvariabler samt avstånd till punktkällor användas för att urskilja sjöar med avvikande halter. Dessa analyser kan vara till stöd för urval av sjöar med förväntad låg eller förväntad hög halt.

Provtagningsprogrammet inom trendsjöar är minst lika värdefullt som omdrevssjöarna när det gäller regionala variationer av metallinnehåll.

Provtagning i sjöar mer än fyra gånger per år leder inte nödvändigtvis till en bättre förståelse av metallinnehåll i sjöar, men kan vara till hjälp för andra parametrar såsom näringsämnen.

En bättre förståelse av metallinnehållet i sjöarna kräver en mer omfattande landskapsbeskrivning såsom placering av våtmarker, jordbruks- respektive tätortsmark nära sjön samt punktkällor med avseende på flödesvägen av vatten från landsmiljön till sjön.

Denna rapport har inte specifikt analyserat trender. En jämförelse av metallhalter mellan 2015 och 2009, visar dock en tendens till lägre värden i omdrevssjöarna 2015 men inte i trendsjöarna. Detta kan vara ett resultat av en minskande effekt av punktkällor i omdrevssjöarna.

För metallerna Cd och Zn är den nuvarande rapporteringsgränsen för hög för att säkert kunna fastställa halter i sjöar med låga värden. För Zn gäller detta för 5 % och Cd för 25 % av alla värden. Denna observation försämrar den övergripande statistiken och beräkningen av bakgrundsvärden för dessa två element.

De förenklade modellerna (Bio-Met and Pbsimulationtool) för beräkning av halten bio-tillgängliga metaller kan tillämpas på den stora majoriteten av sjöarna. För Pb och Zn kan korrigeringar lösta fraktioner göras vid behov. Olika rimliga antaganden för förekomst av

partikulär organiskt kol (max 50 % av TOC) har en lika stor effekt som pH värdet. Redan låga humushalter (TOC = 5) kan skydda biota från Cu då mer än 75 % binds upp. Den effekten är lägre för Ni och lägst för Zn. Den beräknade biotillgängligheten för Ni ökar markant med ökande pH värde i vatten med låga humushalter (TOC < 5).

Föreslagna ändringar och uppföljning

Filtrerade metaller bör analyseras i sjöar där det kan vara av intresse (platser med högt Pb, högt pH och platser med hög ler halt och/eller hög grumlighet). Detta skulle göra det möjligt att bekräfta att den totala halten Pb är hög medan löst Pb och därmed biotillgängligheten Pb är låg.

Fortsätt med det nuvarande programmet trendsjöar. Programmet har pågått i 20 år och är mycket värdefullt för trendanalyser. Intensifiera dock analys av metaller till provfrekvenser upp till fyra gånger per år. Valet kan baseras på den observerade inomårsvariationen. Detta gör det möjligt att analysera de bakomliggande orsakerna till den höga variabiliteten i vissa sjöar inom programmet.

Det finns utrymme för förbättringar i programmet omdrevssjöar när det gäller metaller. Eventuellt kan detta program omstruktureras så att metallbestämning i t.ex. sjöar med kända punktkällor inom upptagningsområdet utblir.

Det finns ett specifikt värde i att årligen analysera ett antal omdrevssjöar. Detta gör det möjligt att bedöma utvecklingen över tiden i både opåverkade sjöar och de som är kända för att påverkas av en viss föroreningskälla. En förutsättning för detta val är utvärderingen av punkt kontra diffusa källor för enskilda sjöar (gruvdrift, gammal gruvdrift, jordbrukspåverkan, tätortspåverkan, skogsbrukets effekt).

Det finns ett behov av bättre analysdata i det lägre koncentrationsområdet för de 5 % lägsta värdena (Q_5) som representerar sanna bakgrundsvärden. Omvärdera analysdata för Zn och Cd i prover som hade koncentrationer under rapporteringsgränsen. Fördelningskurvorna kan räknas om med hjälp av de verkliga analysvärden från instrumentet som inte rapporteras rutinemässigt. Genom att mata in dessa data i fördelningen kommer den övergripande statistiken påverkas och det observerade Q_5 värdet kommer troligen ge lägre bakgrundsvärden. På sikt föreslås analys av Zn och Cd i ett antal sjöar med låg metallhalt ($n = 100$) med ett instrument med högre upplösning än det som används i dagens övervakning. Dessa data kan sedan kors kalibreras till det instrument som för närvarande är i bruk.

Det är av intresse att följa upp om Ni är mer biotillgängligt vid högt pH.

Det är rimligt att använda sig av 25-percentilen som ett rimligt bakgrundsvärde för Pb och Zn efter att ha avlägsnats prover med lågt pH ($\text{pH} < 6$) och hög färg ($\text{AbsF} > 0,1$).

Det är angeläget att även följa upp/dokumentera förorenade områden med samma provtagningsteknik och analysera risk för förorening som funktion av avstånd och andra områdesegenskaper. Sådana tidsserier kan vara mycket värdefulla för bedömning av påverkan.

Effekterna av avstånd till punktutsläpp ska undersökas mera noggrant i ett antal sjöar med hög temporal variation. Det är viktigt att karakterisera typ av verksamhet och om punktutsläppet ligger uppströms eller nedströms sjön.

För vissa aktiviteter kan en systematisk utvärdering av andra metaller (As, Cr, V, Sb, W, U, Ba, Ag och Se) vara av intresse.

Summary

That the current procedure of determination of total metals in regular monitoring of lakes within the trendlakes and omdrev program should be continued. Proposed changes in the respective program are mentioned further down.

That the trendlake sampling program is at least as valuable as the omdrev dataset when it comes to regional variations of metal content.

That the omdrev sampling program was a critical prerequisite for this statistical analysis. Large datasets, such as the omdrev lakes, are needed at some moment in time to statistically describe populations of lakes, i.e. their median values and variation in space.

The omdrev program probably contains lakes with anthropogenic impact that should not be used to calculate background values.

The statistical evaluation of omdrevprogram suggest that the variation in metal content is both dependent on the metal type and ecoregion. Lower spread is observed in ecoregions 1-2 and for the metals Cd and Cu. Large variations are characteristic for metals Pb, Zn and Co. This large spread is probably the cause of the local conditions that either tend to increase metal concentrations (low pH, point sources, high DOC content) or decrease metal (presence of swamps, high pH values).

For the metals Pb, Co and Zn a combination of chemical variables (pH, humus content) and landscape variables and the distance to the point sources can be used to discern lakes with abnormal levels. These analyzes can be to support the selection of lakes with low expected or anticipated high.

Sampling lakes more than four times for metal content per year does not necessarily lead to a better understanding of metal content in lakes, but may be helpful for other parameters such as nutrients.

A better understanding of metal content requires a higher precision of landscape description, i.e. location of wetlands, landcover close to the lake, location of point sources and a better description of the flow path of water from the terrestrial environment to the lake etc.

We did not specifically analyze trends. A comparison of metal concentrations in 2015 and 2009, however indicates lower values in 2015 the omdrev but not in the trendlakes. This could be the result of a decreasing effect of point sources in the omdrev dataset.

For metals Cd and Zn the current quantification limit is below the 5% lowest values observed for the omdrev dataset (Q_5). This observation probably impairs the overall statistics and the calculation of true background values for those two elements.

The simplified models (Bio-Met and Pbsimulationtool) for calculating the level of bioavailable metals can be applied to the vast majority of the lakes. For Pb and Zn corrections for the dissolved fraction can be applied if necessary. The effect of different reasonable assumptions about the occurrence of particulate organic carbon (up to 50% of TOC) re-

sults in the same order of magnitude as has the pH value. Already low humus content (TOC = 5) can protect biota from Cu as more than 75% are bound. The effect is lower for Ni and lowest for Zn. The estimated bioavailability of Ni increases significantly with increasing pH value in water with low humus content (TOC <5).

We propose to

Start to measure filtered metals at some sites where this could be of interest (sites with high Pb and high pH and sites with high clay content and or high turbidity). This would allow to confirm that total lead is high while dissolved lead and thus the bioavailable Pb is low.

Continue with the current trend lake program metal determination. This program goes back 20 years in time and is very valuable for trend analysis.

To intensify the trendlake program to sample frequencies up to four times per year. The selection can be based on the observed variability (high or low variability or whatever is of most interest and value). This allows analyze the underlying reasons for high variability in some lakes within the trendlake program.

There is space for improvements in the omdrev program when it comes to metals. Potentially this program can be restructure diminishing the amount of samples for metal determination e.g. lakes with known point sources inside the catchment area.

There is a specific value in keeping a number of omdrev lakes in the annual program. This will allow to evaluate trends over time in both unaffected lakes and those known to be affected by a specific pollution source. A prerequisite for this selection is the evaluation of point vs. diffuse sources for individual lakes (mining, old mining, effects of agriculture, urban influence, forestry impact).

There is a need for better analytical data in the low concentration range that represents true background values. Reevaluate the analytical data for Zn and Cd in samples that had concentrations below the quantification limit. The distribution curves can be recalculated using the true analytical values that are not extracted routinely. Entering this data into the distribution will affect the overall statistics and decrease the observed Q5 value displaying lower background values. Eventually some measurements in a number of lakes with known low metal content (n = 100) for Cadmium and Zink with an instrument of higher resolution than is currently in use can provide more reliable background values. This data can be cross calibrated to the instrument currently in use.

Verify whether Ni is more bioavailable at high pH.

One can use the 25 percentile as a reasonable background value for lead and Zink after having removed samples with low pH (pH < 6) and high color (AbsF > 0.1).

It is important to state also monitor / document contaminated sites with the same sampling technique and analyze the risk of contamination as a function of distance and other area properties. Such time series can be very valuable for assessing impact.

The effects of distance to point sources should be examined more closely in a number of lakes with high temporal variability.

It is important to characterize the type of activity and the discharge point located upstream or downstream of the lake.

For some activities, a systematic evaluation of occurrence other metals (As, Cr, V, Sb, W, U, Ba, Ag and Se) of interest.

Lista över figurer och tabeller

- Figur 1 Schema över flöden av metaller i ett sjöekosystem som är antropogent påverkat. Flöden från antropogena källor i violett färg (RV = från reningsverk, IND från industriaktiviteter, AGR från jordbruk eller GR från gruvverksamhet). Det finns andra punktkällor så som båtbottnfärg etc som inte har tagits med specifikt. Alla andra tillflöden (import, naturliga källor (NK), tillförsel av partiklar i form av lera, atmosfärisk deposition (DEP som är en blandning av naturliga och antropogena källor) och export i ljusblå. Processer som påverka flöden, t.e retention av metaller i våtmarker (RET) eller netto sedimentation (SED) i blått. Under vissa väderförhållanden kan metaller resuspenderas från sedimenten, detta har inte tagits med i figuren. 16
- Figur 2. Geografisk läge av trendsjöar. Läge inom de olika sju ekoregioner indikeras med sju olika färger enligt kodningen till höger. Förklaringen till ekoregionerna hittas nedan. 20
- Figur 3: Geografisk läge av omdrevsjöar. Läge inom de olika sju ekoregioner indikeras med sju olika färger enligt kodningen till höger. 23
- Figur 4: Karta som visar den valda skiljelinjen mellan sjöar i Norra och Södra Sverige. Ekoregion 1-3 ingick i norra Sverige och 4-7 ingick i södra Sverige. 23
- Figur 5: Punktkällor indelade i riskklasser enligt MIFO maj 2015. 26
- Figur 6: Rumslig variation av omdrevssjöar utan punktkällor runt sjöar i en radie av 1, 5, och 10 km (kartor ovan från vänster till höger). 27
- Figur 7: Förklaring till metoden som användes vid beräkningen av minskningen av medianhalten. 27
- Figur 8: Variation av metallhalter per ekoregion. Den röda linjen anger medianhalten för respektive metall för ER2. Box and whiskers ploten beskriver Q_5 (nedre streck), Q_{25} (nedre värde av fyrkanten), Q_{75} (övre kanten av fyrkanten) och Q_{95} (övre streck). De högsta värdena och de högsta variationerna förekommer i ER5-ER7 medan värden för ER1 ligger lägst. 35
- Figur 9: Variation av metallhalter Cu (till vänster) och Pb (till höger) per ekoregion. Box and whiskers ploten beskriver Q_5 (nedre streck), Q_{25} (nedre värde av fyrkanten), Q_{75} (övre kanten av fyrkanten) och Q_{95} (övre streck). De högsta värden och de högsta variationerna förekommer i ER5-ER7 medan värden för ER1 ligger lägst. 36
- Figur 10: Jämförelse av metallkoncentrationer mellan olika år för omdrevssjöarna. 8 höga resultat för Cd är borttagna, 3 för Co, 6 för Cu, 2 för Ni, 5 för Pb och 7 för Zn. Blå linje=1:1 linje Röd linje=linjär ekvation 40
- Figur 11: Jämförelse av metallkoncentrationer mellan olika år för trendsjöarna i ytvattnet. Figurer för övriga metaller finns i bilaga 2. 8 höga resultat för Co är uteslutna i figuren, 6

resultat för Ni 2007-2013 och 3 resultat för Ni 2009-2015. Blå linjen=1:1 linjen Röd linje=linjär ekvation ●=höstprovtagning ○=vårprovtagning.....	42
Figur 12: Pb median halter ($\mu\text{g/l}$) som funktion av avstånd till punktkällor i ER2. Figuren på vänster sida visar på x-axeln alla 4 klasser som funktion av avstånd till punktkällor och på y-axeln median halter för Pb i $\mu\text{g/l}$. Figuren på höger sida visar på x-axeln alla 4 klasser som funktion av avstånd till punktkällor och på y-axeln % minskning av median värden.....	43
Figur 13: Koppar och koboltkoncentrationerna i dimiktiska och polymiktiska sjöar i respektive ekoregion. Box and whiskers ploten beskriver Q_5 (nedre streck), Q_{25} (nedre värde av fyrkanten), Q_{75} (övre kanten av fyrkanten) och Q_{95} (övre streck). Metallkoncentrationen var högre i dimiktiska sjöar.....	44
Figur 14: Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) och K (mekv/l) som funktion av % jordbruksmark i tillrinningsområdet. Både nickel och kalium ökar med ökande andel jordbruksmark i tillrinningsområdet.....	44
Figur 15: Effekten av sjöns höjd över havet på kobolt- och kopparhalterna i ekoregion 1 respektive 2. Klassningen är gjord utifrån vattendirektivet. Box and whiskers ploten beskriver Q_5 (nedre streck), Q_{25} (nedre värde av fyrkanten), Q_{75} (övre kanten av fyrkanten) och Q_{95} (övre streck). Koncentrationen var högre vid lägre höjd. Lutningen på minskningen med ökande höjd var tydligare i region 2 än i region 1.....	46
Figur 16: Skillnader i kobolthalterna mellan södra Sverige (ekoregion 1, 2, 3) och norra Sverige (ekoregion 4, 5, 6). Data för Co (<0,0001*), Ni (<0,0001*) och Cu (<0,0001*) visar på signifikant skillnad mellan nord och syd.....	47
Figur 17: Variation i pH och i halterna för Cd, Cu, Zn och Pb som funktion av provtagningsmånad för tolv IKEU refsjöar där blå staplar representerar värden med pH över 6.5 och röda staplar sådana med pH under 6.5.....	51
Figur 18: Variation av pH, temperatur och halter av metallerna Pb, Cd, Zn och Cu i subset IKEU. Blå färg representerar värden med pH över 6.5 och röd färg värden med pH under 6.5.....	51
Figur 19: Rumslig variation av pH värden i omdrevsjöar med låga pH värden (röd) och högre pH värden (grön).....	53
Figur 20: Medianhalt av Zn och Cu som funktion av pH för dataset trendsjöar. Prover är kodade enligt NVklass där vita trianglar indikerar låghumösa vatten medan svarta trianglar är vatten med högre humushalt.....	53
Figur 21: Exempel av resultat av en partition analys av halter Pb ($R^2 = 0.47$) i ekoregion 2 (överst) och Cu ($R^2 = 0.04$) (nedan). I högre delen förklaras vilka faktorer som kan användas statistiskt för att urskilja gupper av prover.....	55
Figur 22: Schematiskt förklaring hur en fördelning av metallhalter påverkas av enskilda faktorer. En korrektion av ett antal landskapsvariabler (t.ex. höjd över havet, pH värde	

etc.) kan leda till att medianvärdet av hela populationen förskjuts till högre värden. Det grå området markera prover där det kan finnas överlapp mellan båda populationer och där man inte med säkerhet kan urskilja effekter.....	56
Figur 23: Översikt över sjöar som har legat fyra gånger över (värden högst upp mellan 4-5), sådana som har legat fyra gånger under (längst ner mellan -3 till -4) och sådana som har pendlat mellan att ligger över eller under minst ett av åren.	59
Figur 24: Logaritmiskt plottad fördelning av Pb halter i det reducerade datasetet trendsjöar (44 sjöar med 4 prover per år) till vänster där medianhalt är markerad med blått streck och statistiska värden för alla 352 prover som ingick i undersökningen (44 sjöar under 8 år med 1 provtagning per år)	59
Figur 25: Fördelning av parametrar Abs_F436 och pH för sjöar som låg över medianvärden fyra gånger i rad (till vänster) eller som låg under fyra gånger i rad (till höger)	60
Figur 26: $Me_{\text{filt/ofilt}}$ plottat mot pH. Prover med uppmätta halter lägre än 10 gånger detektionsgränsen finns inte med i beräkningarna. Ett avvikande värde för Cd med en kvot på 1,3 och två Cu med kvot >2 finns inte med i figuren.	65
Figur 27: Beräknad halt plottad mot uppmätt halt i filtrerat prov. Blå linje visar 1:1 linjen. Två avvikande värden för Cu, ett avvikande värde för Co och ett avvikande värde för Pb finns inte med i figuren. Figurer med samtliga prover finns i bilaga 10.	66
Figur 28: Förenklad skiss över hur metallerna fördelar sig mellan tre olika typer av faser (jonform, kolloidal och bundet till mineral eller partiklar) som funktion av pH. $Me_{\text{tot}} = Me_{\text{org}} \text{ (jonform)} + Me_{\text{org}} + \text{Koll-Me (båda kolloidalt bunden)} + \text{Part-Me (mineral- eller partikelbunden)}$	68
Figur 29: Beräknade halter organiskt bundna metaller mot uppmätta halter filtrerade metaller.....	68
Figur 30: Beräknad andel metaller bunden till TOC av metaller i löst form (överst), beräknad andel metaller i jonform av metaller i löst form (mitten) och andel metaller bunden till ferrihydrit (nederst) som funktion av pH. Färgkodning enligt ovan.	69
Figur 31 Modellerat andel Pb i partikulärt form som funktion av uppmätt andel Pb i partikulärt form under antagandet att hälften av ferrihydrit som bildades är partikulärt och därmed inte passera ett 0.45µm filter som användes i omdrevprogrammet.....	70
Figur 32: Beräknad andel Al och Fe i partikulär form som funktion av pH.	70
Figur 33: Distribution av beräknad biotillgänglighet av Cu [$\mu\text{g L}^{-1}$] för tre olika antaganden av andel organiskt kol i löst form.....	72
Figur 34: Beräknad biotillgängligt halt Ni [$\mu\text{g L}^{-1}$] som funktion av pH i datasetet omdrev.	73

Figur 35: Fördelning av Cu halt och förekomst som funktion av pH av koppar i sjöar (n = 980 ca 15 % av alla prover) i datasetet omdrev där Bio-Met inte kunde användas eftersom värden låg utanför kalibreringsområdet. Medianhalten Cu är 0.27 ppb och ca 5% av dessa prover har kopparhalt över 1ppb (n = 26).	73
Figur 36: Beräknad halt biotillgängligt Cu i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. Den röda linjen anger $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de vertikala linjerna skiljer åt de olika ER.	74
Figur 37: Beräknad halt biotillgängligt Zn i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. De vertikala linjerna skiljer åt de olika ER.	74
Figur 38: Beräknad halt biotillgängligt Zn i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. De vertikala linjerna skiljer åt de olika ER på en lägre skala än figuren innan.	75
Figur 39: Beräknad halt biotillgängligt Ni i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. De vertikala linjerna skiljer åt de olika ER.	75
Figur 40: Predicted no effect concentration (PNEC) som funktion av DOC i dataset omdrev på två olika skalor. Den röda linjen anger det beräknade PNEC värde (vänster axel, $[\mu\text{g L}^{-1}]$) och de svarta punkterna uppmätta totalhalter (höger axel, $[\mu\text{g L}^{-1}]$).	76
Figur 41: Fördelning av totalhalt Pb $[\mu\text{g L}^{-1}]$ med $Q_{99.5} = 2.9$, $Q_{90} = 0.86$, $Q_{50} = 0.2$ och medel = 0.38 (till vänster) och beräknad PNEC Pb $[\mu\text{g L}^{-1}]$ med $Q_{99.5} = 60.3$, $Q_{90} = 28.5$, $Q_{50} = 13.6$ och medel = 15.7 (till höger).	76
Figur 42: Risk characterization ratio RCR för Pb i dataset omdrev med $Q_{99.5} = 0.15$, $Q_{90} = 0.04$, $Q_{50} = 0.02$ och medel = 0.02 (till vänster) och RCR som funktion av totalhalt Pb $[\mu\text{g L}^{-1}]$ där prover med TOC > 20 är brun, TOC > 10 orange, TOC > 5 ljus grön och resterade mörk grön (till höger).	77
Figur 43: Beräknad biotillgänglighet av koppar $[\mu\text{g L}^{-1}]$ som funktion av pH, halt DOC och halt kalcium i hypotetiska vatten med en total uppmätt halt koppar, nickel och zink av 1 ppb.	78
Figur 44: Beräknad biotillgänglighet av zink $[\mu\text{g L}^{-1}]$ som funktion av pH, halt DOC och halt kalcium i hypotetiska vatten med en total uppmätt halt koppar, nickel och zink av 1 ppb.	78
Figur 45 Beräknad biotillgänglighet av nickel $[\mu\text{g L}^{-1}]$ som funktion av pH, halt DOC och halt kalcium i hypotetiska vatten med en total uppmätt halt koppar, nickel och zink av 1 ppb.	79

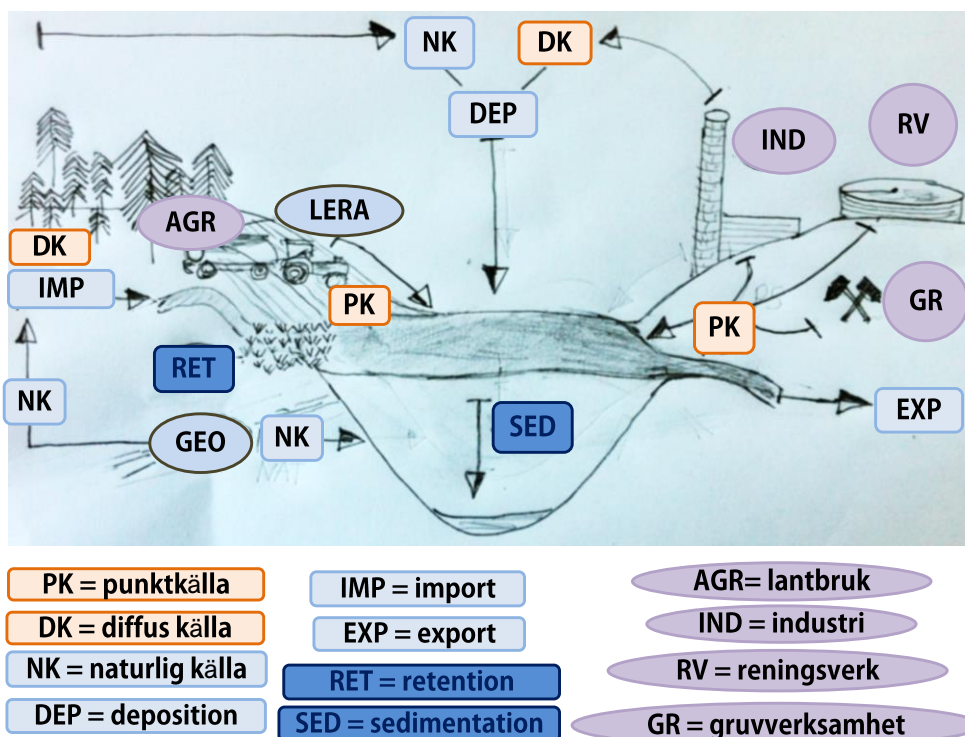
Ordlista

BLM	biotisk ligandmodel
BIO-MET	verktyg för beräkning av biotillgänglig Cu, Ni och Zn
Pb-tool	verktyg för beräkning av biotillgänglig Pb
NMÖ	Nationell miljöövervakning
MKN	Miljökvalitetsnormer (EQS = environmental quality standards)
RCR	Risk characterization ratio = EQS/MeBio
VisualMinteq	Modelleringsverktyg för beräkning av förekomstformer av metaller
DOC	löst organiskt kol (bestäms ej i NMÖ)
TOC	total organiskt kol
SFÄ	särskilt förorenade ämnen (Cu, Zn)
PRIO	prioriterade ämnen (Pb, Hg, Cd, Ni)

Introduktion

Faktorer som styr variation av metallhalter i sjöar i tid och rum

Metallhalter i sjöar påverkas av en rad faktorer så som atmosfärisk deposition, närheten till punktkällor från industrier, gruvverksamhet eller lantbruk och tillrinning av metaller från omkringliggande områden genom vittring av berggrund eller moränmaterial samt fastläggning av metaller i sediment. Det sistnämnda styrs främst av vattnets uppehållstid, skiktning, produktivitet samt pH och humushalt. Detta innebär att faktorer som uppehållstid, fosforhalt, grumlighet, pH och färg måste beaktas.



Figur 1: Schema över flöden av metaller i ett sjöekosystem som är antropogent påverkat. Flöden från antropogena källor i violett färg (RV = från reningsverk, IND från industriaktiviteter, AGR från jordbruk eller GR från gruvverksamhet). Det finns andra punktkällor så som båtbottnfärg etc som inte har tagits med specifikt. Alla andra tillflöden (import, naturliga källor (NK), tillförsel av partiklar i form av lera, atmosfärisk deposition (DEP som är en blandning av naturliga och antropogena källor) och export i ljusblå. Processer som påverka flöden, t.e retention av metaller i våtmarker (RET) eller netto sedimentation (SED) i blått. Under vissa väderförhållanden kan metaller resuspenderas från sedimenten, detta har inte tagits med i figuren. Bidrag från diffusa källor inom de fem olika vattendistrikten redovisas i bilaga 1.

Förekomst av metaller kan påverkas av småskaliga variationer i jordmånen eller underliggande moränmaterial eller berggrunden. Det är känt att metallhalter kan vara mycket höga i områden med sedimentära eller basiska bergarter ¹.

Metaller i miljöövervakning av sjöar

Uppmätta metallhalter i ytvatten ingår i bedömningen av kemiskt status för alla svenska yt- och grundvatten. Inom miljöövervakningen för sjöar ingår därför regelbundna bestämmningar av metallhalter i provtagningen av sjöar inom det årligen återkommande programmet *omdrevssjöar*, *trendsjöar* och *IKEU sjöar*. Inom delprogrammet *omdrevssjöar* provtas vattenkemi i 800 sjöar per år. Under en sexårsperiod provtas varje år 800 nya sjöar, varefter omdrevet börjar om och sjöarna provtagna det första året provtas igen. Ett omdrev av sjöar under sex år omfattar därmed 4 800 sjöar. Provtagningen sker under höstcirkulationen. Urvalet av *omdrevssjöar* ska vara representativt för den kemiska statusen i en region och yttäckande för hela Sverige (Grandin 2007). Syften med *omdrevs*provtagningarna är bland annat att möjliggöra en bra uppföljning av de nationella miljömålen, att utgöra underlag till kontrollerande övervakning enligt vattenförvaltningen, samt att svara mot internationella krav på rapportering. Inom vattenförvaltningen anges dock att provtagningsfrekvensen för kontrollerande övervakning bör vara 1 gång/månad (under en förvaltningscykel) för prioriterade ämnen respektive 4 ggr/år för särskilda förorenande ämnen (EU:s ramdirektiv för vatten 2000) såvida expertkunskap inte motiverar ett annat intervall. Utöver i *omdrev* bestäms metallhalter även in programmet *tidsseriesjöar* (ca 110 sjöar) och i uppföljningen av kalkningsverksamheten *IKEU-sjöar* (ca 30 sjöar, varav 11 med provtagningar på olika djup). Sjöarna i de tre ovan nämnda program valdes inte ut med avseendet på geologin eller stor avstånd till kända punktutsläpp för metaller. Eventuellt kan det finnas ett antal sjöar i programmen som har metallhalter som inte är representativa för den region som de ligger i.

Sjöarna i *omdrev* valdes ut med syfte på att få så representativt men ekonomiskt försvarbart urval av de mer än 100 000 sjöar med en yta mellan 0.01-100km² som finns i Sverige. *Trendsjöar* valdes ut för att få ett stort urval helst opåverkade men geografiskt representativa sjöar. Objekten i *sjöar IKEU* valdes ut för att få en så bred geografiskt spridning av försurade sjöar och kalkningsverksamheten (okalkade referenser, kalkade och sådana där kalkningen har avslutas). Det är underlag från dessa tre program som kommer att vara underlag för utvärderingen i denna rapport.

Metallernas koncentration kan påverkas av tidpunkten för provtagningen. Provtagning i ytskiktet (epilimnion) av sjön kan ge resultat som är missvisande för resten av sjön. Därför väljer man i delprogrammet *omdrevssjöar* att ta prover en gång per år under hösten när sjöarna är omblandade. En högre provtagningsfrekvens, fler prover per år, och data av samma sjö under en längre period (*tidsseriesjöar* och *IKEU sjöar*) kan a) möjligen ge ett svar på hur stor roll tillrinning och sedimentation spelar i olika sjöar och på så sätt belysa hur viktig retention av metaller i sediment är och b) ge en bättre bild hur akvatiska organ-

¹¹ <https://apps.sgu.se/kartvisare/kartvisare-malm-mineral.html>

ismer i epilimnion utsätts för variationer i metallhalter. I den vanliga miljöövervakningen ingår inga provtagningar i djupare nivåer. För ett mycket begränsat data underlag finns det analysresultat för djupare vatten än ytskikt (11 sjöar inom *IKEU sjöar*).

I det svenska miljöövervakningsprogrammet bestäms totalhalter av metaller i surgjordade dekanterade prover (Wallman et al. 2009) istället för halter av metaller i filtrerade prover. För bedömningen av metallernas biotillgänglighet som ett steg i statusbedömningen ska dock halter av filtrerade metaller eller analysresultat som är jämförbara användas. I en tidigare rapport togs det fram empiriska samband mellan totalhalterna och halter i filtrerade prover för ett större dataunderlag av prover i rinnande vatten (Köhler 2014). I syfte med att jämföra sjöar med rinnande vatten gjordes det analyser för metallhalter i filtrerade prover i ett urval av 180 sjöar av omdrev under 2015 (*omdrev 2015*).

I bedömningen av kemisk status ska metallhalten av beräknad filtrerad halt jämföras med miljökvalitetsnormerna (MKN) och den biotillgängliga fraktionen utvärderas. För metallerna zink, koppar, nickel och bly finns det verktyg som kan användas för att skatta den biotillgängliga fraktionen. I en nyligen publicerat rapport (Gustafsson 2015) visades att en förenklad modell för biotillgänglighet den s.k. ”user-friendly BLM” (Bio-met, 2013) visar en relativt god överensstämmelse med den mera avancerade BLM-modellen. Vidare konstaterades att U-BLM kan användas rutinmässigt för sjöarna för metallerna Zn och Ni. För bly finns det sedan 2015 ett Excel baserad verktyg som ska användas för att skatta den biotillgängliga fraktionen BLMtool3 (2016).

Baserad på ovanstående information kan följande information utvärderas och dokumenteras

- a) variation av metallhalter i tid (*tidsseriesjöar*)
- b) variation av metallhalter i rum (*omdrev och tidsseriesjöar*)
- c) analys viktiga faktorer som styr variation i rum och tid (*omdrev och tidsseriesjöar*)
- d) effekter av provtagning i djupare vatten i (*IKEU sjöar*) om det föreligger tillräckligt antal representativa prover.
- e) jämförelse mellan totalhalter med halter av filtrerade metallhalter (*omdrev 2015*)
- f) antal sjöar som överskrider MKN (*omdrev*)
- g) kemisk och ekologisk status baserad på biotillgängliga halter av nickel, koppar och zink (*omdrev och trendsjöar*)
- h) kemisk status baserad på biotillgänglig fraktion av bly (*omdrev*)
- i) handledning för framtagandet av bakgrundsvärden

Avgränsningar

Många metaller and metalloider så som Arsenik (As), Krom (Cr), Vanadin (V), Selen (Se) är känsliga för redox förhållandena och kan förekomma både som katjoner och anjoner under naturliga förhållanden. I och med att mobiliteten påverkas av laddningen och det inte finns mätvärden i den form som metallerna förekommer i vattenfasen utesluts ovanstående metaller. Rapporten behandlar därför enbart metallerna som under naturliga

förhållanden förekommer som katjoner i vattenfasen så som Koppar (Cu), Bly (Pb), Kobolt (Co), Nickel (Ni), Zink (Zn) och Kadmium (Cd).

Även om det har genomförts ett antal statistiska analyser om vilka faktorer som möjligen kan kopplas till variationer av metallhalter i rum och tid, ligger det utanför rapportens syfte att kvantifiera och analysera varför det ibland kan föreligga stora variationer av metallhalter inom en region.

Eftersom antropogen påverkan så som industriell verksamhet, gruvverksamhet, atmosfärisk deposition av metaller och försurning ändras över tiden kan även metallhalter förändras systematiskt över tiden (Huser et al. 2011). I samband med arbetet av denna rapport har vi varken haft tillgång till underlag över hur depositionen vid enskilda sjöar har ändrats eller uppgifter om metallernas retentionstid i avrinningsområden. Därför ingår inga systematiska analyser av observerade trender av metaller i denna rapport.

Mätvärden begränsas till perioden 2007-2014 där det föreligger mätvärden från omdrevprogrammet.

Syfte och mål

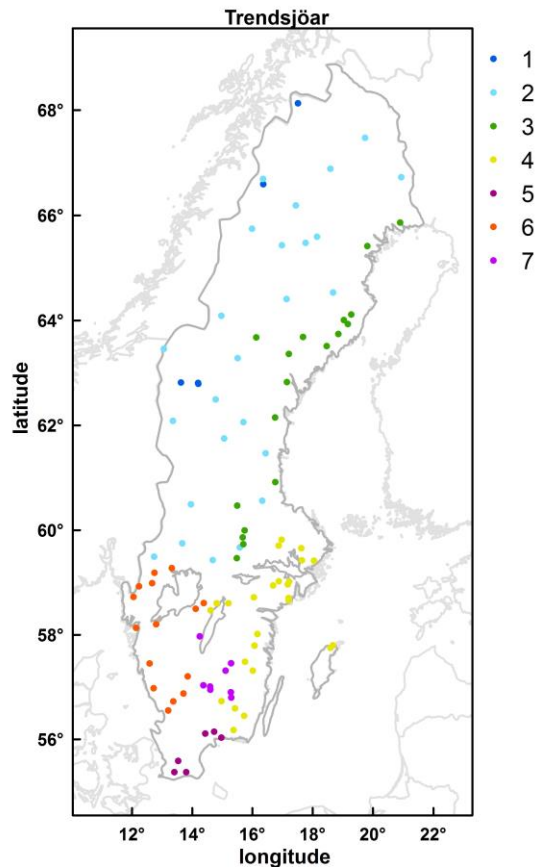
Syftet med föreliggande utredning är att få ett underlag för att bättre kunna bedöma mätresultat för metaller i vatten i omdrevssjöarna och tidsseriesjöar utifrån vattenförvaltningens behov genom att svara på följande frågor:

- Är mätfrekvensen tillräcklig för att ge ett underlag för kontrollerande övervakning i områden utan lokal påverkan?
- Om inte, vilka rekommendationer görs för ett förändrat övervakningsprogram?
- Finns det anledning att göra andra förändringar utifrån kraven på rapportering, miljömålen eller vattenförvaltningen?

Dataunderlag

Kemiska och fysikaliska parametrar från Miljöövervakningsdata

Trendsjöar



Figur 2. Geografisk läge av trendsjöar. Läge inom de olika sju ekoregioner indikeras med sju olika färger enligt kodningen till höger. Förklaringen till ekoregionerna hittas nedan.

Delprogrammet Trendsjöar ingår i Havs- och vattenmyndighetens programområde Söt-vatten inom den nationella miljöövervakningen. De övergripande målen är att:

- övervaka hur förändringar sker över tiden i ett representativt urval av sjöar som inte är påverkade av lokala/regionala utsläpp eller intensiv markanvändning.
- resultaten skall kunna användas som referensvärden vid bedömning av förändringar i mer påverkade områden.
- ge underlag för vidareutveckling och utvärdering av bedömningsgrunder och miljökvalitetsmål.

Delprogrammet omfattar i dagsläget 107 mellanstora sjöar med areor 0,02 - 52,6 km² (Figur 2). Sjöarnas ytvatten provtas för vattenkemisk analys 4 ggr/år motsvarande ett prov per säsong där metallanalyser ingår på hösten. Tio sjöar undersöks mer intensivt och i dessa genomförs månadsvisa provtagningar av vattenkemi under den isfria delen av året. För dessa sjöar ingår metallanalyser på våren och hösten. Data för trendsjöar från 2007-2014 använts i denna rapport. Under rapportens gång blev även 2015 års data färdiga och har använts i jämförelse i metallkoncentrationer mellan olika år.

Omdrevsjöar

Fördelning och läget av sjöarna som ingick i denna studie redovisas i en figur längre ner. Delprogrammet Omdrevssjöar ingår i Havs- och vattenmyndighetens programområde Sötvatten inom den nationella miljöövervakningen. Undersökningarna är landsomfattande och urvalet av omdrevssjöar ska vara representativt och yttäckande. Syftet med omdrevsprovtagningarna är att:

- möjliggöra en bra uppföljning av de nationella miljömålen
- utgöra underlag till kontrollerande övervakning enligt vattenförvaltningen
- svara mot internationella krav på rapportering
- utgöra underlag för vidareutveckling av bedömningsgrunderna
- ligga till grund för officiell statistik och kunna ge en årlig bild av miljötilståndet i Sveriges sjöar

Huvudsakligen har data för omdrevssjöar från 2007-2014 använts i denna rapport. Under rapportens gång blev även 2015 års data färdiga och har använts i jämförelse i metallkoncentrationer mellan olika år. Tungmetaller analyseras inom omdrevssjöarna på ett ofiltrerat prov. Det ofiltrerade provet har då stått i minst ett dygn efter konservering så att eventuella partiklar hunnit sedimentera. Under hösten 2015 gjordes en jämförelse på 194 sjöar mellan filtrerat prov och ofiltrerat prov. Prov från dessa 194 sjöar filtrerades vid ankomst till laboratoriet innan provet konserverades.

Analysinstrument och detektionsgränser

Tungmetaller har sedan 2007 analyserats vid geokemiska laboratoriet med Elan DRC-e ICP-MS. Från och med mars 2015 analyseras proven med Agilent 7900 ICP-MS. Rapporteringsgränserna ändrades i mars 2013 (Tabell 1). Valideringen av det nya Agilent 7900 instrumentet har gjort att rapporteringsgränserna från och med 2016 har sänkts till <0,004 µg L⁻¹ för kadmium, till <0,008 µg L⁻¹ för kobolt och till <0,4 µg L⁻¹ för zink. För koppar, nickel och bly är rapporteringsgränsen oförändrad efter instrumentbytet. Rapporteringsgränsen är samma som tre gånger detektionsgränsen.

Tabell 1: Rapporteringsgränser [$\mu\text{g L}^{-1}$] för metallerna Cd, Co, Cu, Ni, Pb och Zn [ppb] 2009-2015 vid geokemiska laboratoriet.

År	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Cd	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,006	<0,006	<0,006
Co	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02
Pb	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5

Statistiska analysmetoder

Urvalskriterier för gruppering av sjöar

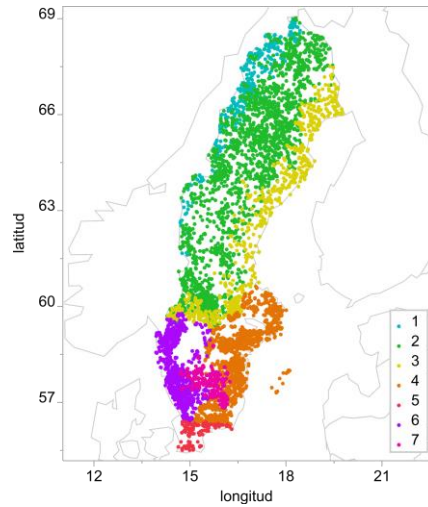
Ekoregioner och indelning norr-söder

Landet är indelat i sju limniska ekoregioner som avgränsats med naturliga klimatologiska eller naturgeografiska gränser.

Sveriges limniska ekoregioner är:

1. Fjällen över trädgränsen
2. Norrlands inland, under trädgränsen över högsta kustlinjen
3. Norrlands kust, under högsta kustlinjen
4. Sydöst, söder om norrlandsgränsen, inom vattendelaren till Östersjön, under 200 m. ö. h.
5. Södra Sverige, Skåne, Blekinges kust och del av Öland.
6. Sydväst, söder om norrlandsgränsen, inom vattendelaren till Västerhavet, under 200 m. ö. h.
7. Sydsvenska höglandet, söder om norrlandsgränsen, över 200 m. ö. h.

Omdrevssjöarna geografiska läge och antal sjöar i respektive ekoregion redovisas i Figur 3 och Tabell 2.

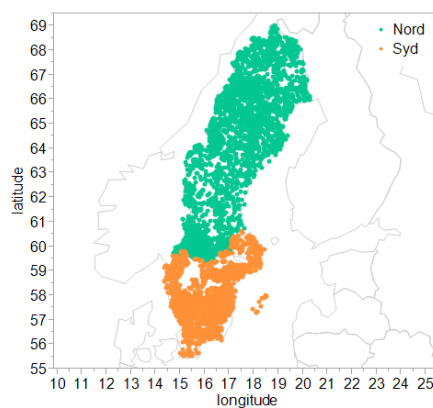


Figur 3: Geografisk läge av omdrevsjöar. Läge inom de olika sju ekoregioner indikeras med sju olika färger enligt kodningen till höger.

Tabell 2: Antal sjöar inom de sju olika ekoregionerna.

Klass	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
N	335	2126	795	1199	145	938	258

Sverige delades även in i södra respektive norra Sverige i denna rapport där region 1-3 ingick i norra Sverige och 4-7 ingick i södra Sverige. Linjen går ungefär vid Limes Norrlandicus (Figur 4). Antal omdrevssjöar inom nord- respektive sydregionen redovisas i Tabell 3.



Figur 4: Karta som visar den valda skiljelinjen mellan sjöar i Norr och Södra Sverige. Ekoregion 1-3 ingick i norra Sverige och 4-7 ingick i södra Sverige.

Tabell 3: Antal sjöar inom Nord och Syd regionerna.

Klass	Nord	Syd
N	3275	2541

Geografisk nord

Metallhalten i sjöar påverkas av geografiskt läge då det finns stora skillnader i atmosfärisk deposition och förekomst av industriell verksamhet i olika regioner. Ursprungligen skulle metallhalter analyseras som funktion av läge i huvudavrinningsområde (HAR-ID) och delavrinningsområde (SUB-ID). Denna klassning gav dock för lågt antal sjöar i varje klass. Därför valdes istället att studera en nordlig-sydlig gradient

Effekt av höjd över havet

En sjös egenskaper kan variera beroende på höjd över havet. Sjöar på hög höjd är mindre påverkade av lokala punktsläpp och har lägre koncentrationer av totalt organiskt kol, vilket kan påverka sjöns pH och metallkoncentration. Vattendirektiven föreslår en klassificering av sjöar med avseende på höjd över havet (Tabell 4).

Tabell 4: Höjdtypologi av sjöar baserad på Direktiv 2000/60/EC (Water framework directive)

Höjdtypologi	Höjd över havet
Hög	>800 m
Medelhög	200 – 800 m
Lågland	<200 m

Signifikanta skillnader mellan de olika höjdklasserna beräknades med Wilcoxon signed-rank test (nonparametric) för ekoregion ER2.

Förhållandet mellan sjöyta och tillrinningsområdets yta

Förhållandet mellan ytan ($Y = yta$) av hela avrinningsområdet (TY) till sjöytan (SY) kan påverka förhållandet mellan metaller som kommer från berggrunden och från atmosfären. Vi klassade därför sjöar i två klasser i enlighet med Tabell 5. Antal sjöar per klass och ekoregion redovisas i Tabell 6.

Tabell 5: Indelning av sjöar i olika typer baserad på förhållandet mellan tillrinningsområdets yta och sjöyta.

TY/SY klassning	Klass 1 (TY/SY < 14)	Klass 2 (TY/SY > 14)
N	1028	1032

Tabell 6: Sjötyper baserad på förhållandet mellan tillrinningsområdets yta och sjöyta - antal sjöar per klass och ekoregion.

Ekoregioner	N	Klass 1	Klass 2
1	340	145	195
2	1857	768	1089
3	552	177	375
4	1140	406	734
5	102	33	69
6	902	424	478
7	256	104	152

Signifikanta skillnader mellan de två klasserna beräknades med Wilcoxon signed rank test för vardera metall och ekoregion.

Markanvändning

Uppgifter om markanvändning hämtades från svenskt marktäckedata.

Effekt av jordbruk och tätort

Metallhalterna i en sjö kan påverkas av förekomsten av tätorter och andel jordbruksmark i avrinningsområdet. Det kan vara svårt att förutsäga påverkansgraden av det ena eller det andra i och med att det i avrinningsområdet ofta förekommer både jordbruksmark och tätortsmark. Sjöarna har klassats i 4 klasser för att lättare kunna studera påverkan från jordbruk respektive tätorter (Tabell 7).

Begränsningar för då andel mark ger påverkan på sjön sattes enligt tidigare studier till 5% respektive 1%.

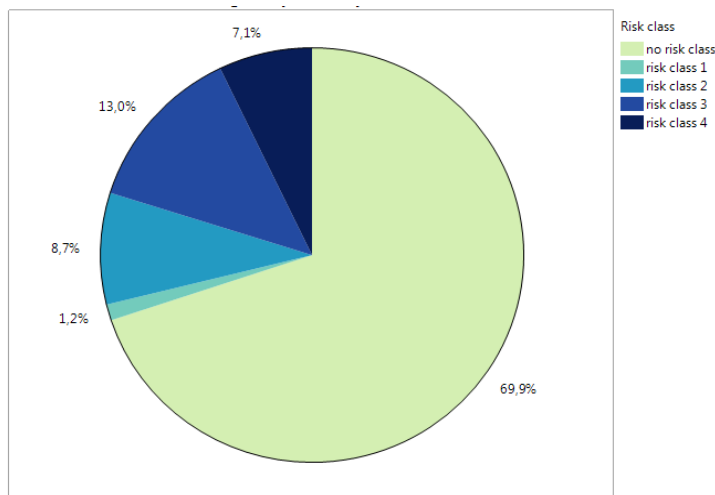
Tabell 7: Klassificering av sjöar med olika andelar av jordbruksmark och tätortsmark i avrinningsområdet.

Klass	Beteckning	Beskrivning	N
1	Jordbruk ej påverkad, tätort ej påverkad	< 5% jordbruksmark, < 1% tätortsmark	4200
2	Jordbruk ej påverkad, tätort påverkad	< 5% jordbruksmark, > 1% tätortsmark	208
3	Jordbruk påverkad, tätort ej påverkad	> 5% jordbruksmark, < 1% tätortsmark	536
4	Jordbruk påverkad, tätort påverkad	> 5% jordbruksmark, > 1% tätortsmark	204

Ett slumpvis urval av 200 sjöar från varje klass användes i beräkningarna i och med att det var stora skillnader i antal sjöar mellan klasserna. Sjöarna delades även in i syd och nord i och med att det är färre andel sjöar i norr med tätorter och jordbruksmark.

Effekt av punktutsläpp

För att identifiera provtagningspunkter som kan ha påverkats av punktutsläpp har provtagningspunkterna jämförts med MIFO-databaserna (Metodik för inventering av förorenade områden (Naturvårdsverket 1999)). Vid tillfället för datauttag i maj 2015 fanns det 70385² punktkällor med potentiell risk för miljön i databasen. Punktkällorna delades in i riskklasser enligt ”Metodik för inventering av förorenade områden”. 1,2 % av punktkällorna klassades som riskgrupp 1 med mycket hög risk (Figur 5). Omkring 70% av de registrerade punktkällorna var fortfarande under utredning.



Figur 5: Punktkällor indelade i riskklasser enligt MIFO maj 2015.

Avstånd till punktutsläpp

Från Länsstyrelsens Mifodatabas beräknades avstånd av sjöarna till punktkällor beräknad från sjöns utlopp. Vi valde 1 (PS1) , 5 (PS5) och 10 km (PS10) avstånd. Tre data set testades för region 2 där sjöarna hade ett avstånd från punktkällorna på 1, 5 respektive 10 km radie. Antal omdrevssjöar i respektive klass redovisas i

Tabell 8 och Tabell 9 och den rumsliga variationen visas i Figur 6.

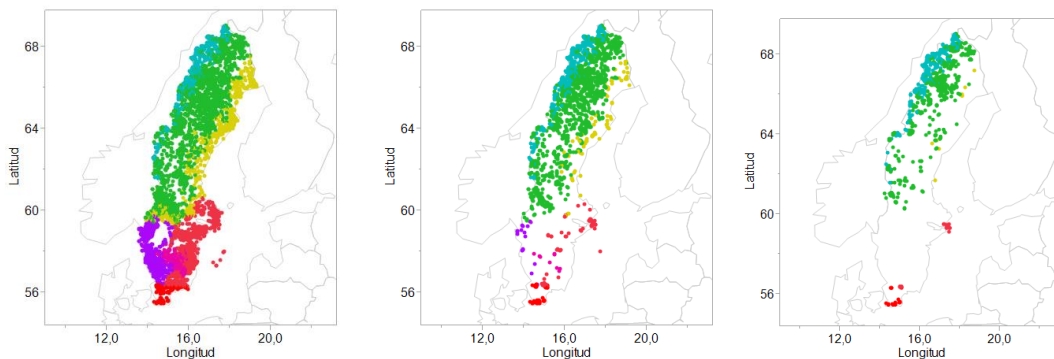
Tabell 8: Klassning av omdrevssjöarna pga. avstånd till punktkällor, antal sjöar (N) per klass (ER 1-7)

Data set	Avstånd av sjöarna till punktkällor	N
Total	0 km	5816
PS1	1 km	4721
PS5	5 km	1731
PS10	10 km	783

2 *

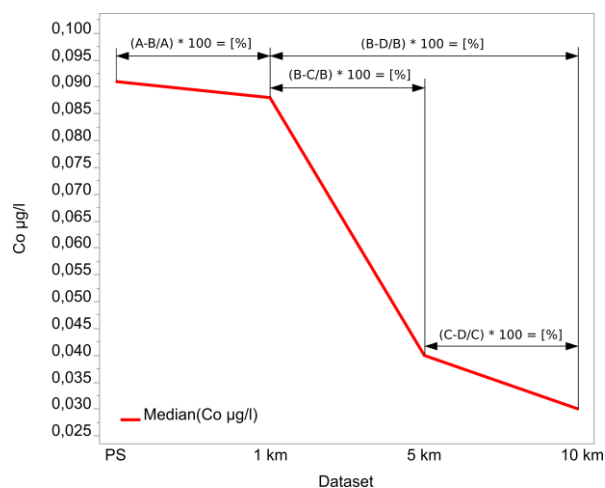
Tabell 9: Klassning av omdrevssjöarna pga. avstånd till punktkällor, antal sjöar (N) per klass (ER 2)

Data set	Avstånd av sjöarna till punktkällor	N
Total	0 km	2128
PS1	1 km	1949
PS5	5 km	1168
PS10	10 km	484



Figur 6: Rumslig variation av omdrevssjöar utan punktkällor runt sjöar i en radie av 1, 5, och 10 km (kartor ovan från vänster till höger).

För de tre olika dataseten jämfördes mediankoncentrationen av metallerna genom att beräkna den absoluta minskningsgraden (Figur 7).



Figur 7: Förklaring till metoden som användes vid beräkningen av minskningen av medianhalten.

Sjötyper

Omblandningstyp (polymiktisk/dimiktisk)

Metallhalter i sjöar kan möjligen påverkas av remobilisering från sediment som virvlas upp under omblandningen. Sjöar som blandas om oftare förväntas därför ha högre metallhalt på grund av högre mängder av partikulärt material i vattnet. För att testa detta klassades sjöarna i sådana som blandas två gånger om året under våren och vintern (dimiktiska sjöar) och sådana som blandas om fler gånger eftersom de är så grunda (polymiktiska sjöar) (Tabell 10). Denna klassning baserades på Osgood – index (Osgood, 1988): Osgood index är ett mått på den väderdrivna stratifieringen i sjöar och är ett indirekt mått på hur bra sjön är omblandat. Sjöar mellan Osgood Index värden mellan 4 och 9 uteslöts eftersom det är svårt att säga om de blandar om eller inte utan ytterligare information om morfologi av sjöarna.

$$\text{Osgood index} = Z_{\text{mean}} (\text{m}) / A (\text{km}^2)$$

Ekvation 1

Tabell 10: Indelning av sjöar i olika typer baserad på Osgood index

Osgood index	Sjö klass
> 9	Dimiktiska sjöar
<4	Polymiktiska sjöar

Signifikanta skillnader mellan de båda klasserna beräknades genom Wilcoxon signed-rank test (nonparametric) för sjöarna i ekoregion ER2. Antal sjöar i respektive klass redovisas i Tabell 11.

Tabell 11: Sjötyper baserad på Osgood index. Antal sjöar (N) per klass, för undergrupp ekoregion 2 (ER2).

Klass	Beskrivning	N
Dimiktiska	Osgood index >9	835
Polymiktiska	Osgood index <4	345

Fosforinnehåll

Omdrevssjöarna delades upp med avseende på totalfosforhalter i sjöarna enligt Tabell 12. De sjöar som ligger i halterna mellan de tre klasserna har uteslutits eftersom de är så nära gränsen mellan klasserna att det är svårt att bestämma klass utan ytterligare information.

Tabell 12: Klassning av sjöar med avseende på totalfosforhalt.

Klass	Tot- P (μgL^{-1})	Förklaring av sjöar
Lågt	$<3 \mu\text{gL}^{-1}$	Klar sjö. Fri från algbloomingar.
Medium	$18 - 27 \mu\text{gL}^{-1}$	Sjö med ökande produktion vilket leder till ackumulering av organiskt material.
Högt	$>30 \mu\text{gL}^{-1}$	Sjö med höga halter av näringsämnen och hög produktion av biomassa.

Kemiska faktorer

Det finns många potentiella drivvariabler för metallhalter i sjöar. Vi valde att studera pH, alkalinitet och färg som styrande variabler eftersom dessa är basparametrar som ingår i nästan alla analyser och därför att dessa parametrar är kända för att ha ett stort inflytande på metallhalter.





Alkalinitet och humushalt

Två typer av alkalinitet testades i denna rapport. För klassgränserna användes en alkalinitet över 1 mekvL^{-1} enligt Herbert et al (2009). Vi testade även en lägre gräns där alkaliniteten sattes till 0.2 mekvL^{-1} . Sjöarna kan indelas i fyra klasser per limnisk region beroende på alkaliniteten och mängden humus enligt Herbert et. al. (2009) (Tabell 14). Detta betecknas som NV_{klass} i denna rapport. Antal omdrevssjöar inom respektive NV klass redovisas i Tabell 13 och Tabell 15.

Tabell 13: Antal sjöar som faller inom en viss NVklass i de olika ekoregionerna. Alkalinitet 1 mekvL^{-1} .

NV klass	N	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
NN	1888	320	979	149	200	23	177	40
NY	165	0	20	2	85	31	24	3
YN	3649	15	1121	640	842	85	733	213
YY	94	0	6	4	72	6	4	2

Tabell 14: Symboler för NV_{klass} NN (sjöar med låg halt av humus och låg alkalinitet), NY (sjöar med låg halt av humus och hög alkalinitet), YN (sjöar med hög halt av humus och låg alkalinitet) och YY (sjöar med hög halt av humus och hög alkalinitet).

		Låg alkalinitet < 1.0 [mekv L^{-1}]	Hög alkalinitet > 1.0 [mekv L^{-1}]
Abs._F (420nm/5cm)	icke humös < 0.1	 NN	 NY
Abs._F (420nm/5cm)	Humös > 0.1	 YN	 YY

Tabell 15: Antal sjöar som faller inom en viss NVclass i de olika ekoregionerna. Alkalinitet 0.2 mekvL⁻¹

NV klass	N	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
NN	1121	217	669	87	49	4	88	7
NY	932	103	330	64	236	50	133	36
YN	2739	13	980	535	478	53	547	133
YY	1004	2	147	109	436	38	190	82

Mann-Whitney U-test

Metallhalter i de olika regionerna eller även andra klasser är inte normalfördelade. Inom en grupp kan metallhalter variera mer än 10 gånger. Detta medför att olika grupper av sjöar inte kan jämföras med en vanlig Student t-test eller likande verktyg för normalfördelade värden. Vi valde att använda oss av en så kallad Mann-Whitney U –test³ som också kallas för Mann-Whitney nonparametric Rank Test

Analys av spridning av värden

Metallhalterna i de olika klasserna utvärderades genom att räkna fram median värden och övre respektive nedre gräns för spridning av metallhalter (Tabell 16).

Tabell 16: Definition av de statistiska värden som beskriver fördelning av metallhalter i olika klasser.

Beteckning	Beskrivning
Q _{0.5}	Inga av 0.5 % av de lägsta värden är högre än Q _{0.5}
Q ₅ [#]	Inga av 5 % av de lägsta värden är högre än Q ₅
Q ₂₅	Inga av 25 % av de lägsta värden är högre än Q ₅
Q ₅₀	Hälften av alla prover har ett högre värde; Medianvärde
Q ₇₅	Bara 25 % av alla prover har en högre halt
Q ₉₅ [#]	Bara 5 % av alla prover har en högre halt
Q _{99.5}	Bara 0.5 % av alla prover har en högre halt

[#]Differensen Q₉₅-Q₅ beskriver intervallet av halterna som omfattar 90 % av alla prover.

Partition analys och PLS

De vattenkemiska data analyserades med hjälp av funktionen fit partition som finns tillgänglig i mjukvaran JMP. Denna typ av analys är ett verktyg som urskilja delmängder av analysresultat baserad på gemensamma egenskaper som statistiskt urskilja två delmängder. T.ex. så kan prover med pH över 6 har statistiskt lägre metallhalt än prover med pH under 6. PLS analys är en statistisk metod som använder sig av flera variabler samtidigt för att urskilja delmängder av prover. Denna metod tillåter till skillnad från multipel linjär regression att även behandla ett flertal parametrar som är beroende av varandra.

³ https://en.wikipedia.org/wiki/Mann%E2%80%93Whitney_U_test

Påverkan av försurningen

Försurningen av kringliggande mark kan ha lett till en ökat mobilisering av metaller till sjöarna. För dataset omdrev testades om det fanns samband mellan MAGIC beräknad försurningsgrad och förhöjda metallhalter. Data för laddades ner från IVLs hemsida⁴.

Upprepad provtagning i trendsjöar

Det är oklart hur många prover som ska tas för att kunna karakterisera metallhalter i en sjö. För trendsjöar föreligger det längre tidsserier av metallhalter som möjliggör en systematisk utvärdering. En del av trendsjöar provtas flera gånger per år och på olika djup. För att kunna jämföra provtagningen med programmet omdrev valdes höstprovtagningen för djupet -0.5m under perioden 2007-2014 ut. Vi utvärderade sannolikheten att 5 prover i rad skulle ge metallhalter som ligger under Q_{50} för en viss region för att skilja åt sjöar som ligger i en region men som har ovanligt stora temporala variation och möjligtvis systematiskt högre metallhalter än andra sjöar i samma region. Sannolikheten att fem konsekutiva prover ligger under Q_{50} fem gånger i rad är $0.5^5 = 0.031$. Finns det sjöar som har ett sådant beteende så kan man vara säkert till nästan 97% att dessa sjöar tillhör populationen av sjöar som beskriver prover som ligger under medianvärdet. Denna metod urskilja sjöar med systematiskt lägre och mera stabil låga metallhalter.

Följande stegvisa beräkningar genomfördes.

- 1) Beräkning av medianhalter i trendsjöar per ekoregion för metallerna Pb, Cu, Cd, Zn, Co och Ni
- 2) Jämförelse mellan regionens medianvärde och uppmätt halt för fem efterföljande år
- 3) Klassning av sjöar i tre olika klasser sådana där halter ligger under medianvärdet för hela perioden, sådana där det förekommer minst en femårs period där det inträffar och sådana som aldrig har fem konsekutiva mätvärden under medianvärdet.

⁴ <http://magicbiblioteket.ivl.se/filerfornarladdning.4.343dc99d14e8bb0f58b6d97.html>

Resultat och diskussion

Variation av metallhalter i dataset omdrev

Rapporteringsgränserna (RG) har varierat under åren för de olika metallerna. Värdet under RG är värdet som sattes till halva RG. För både Cu och Ni ligger alla Q värden över RG, för Cd däremot ligger 25 % av proverna under RG och för Zn gäller detta för 5 % av proverna (Tabell 17, bilaga 2). Spridningen av uppmätta halter kan beskrivas med Q förhållanden. Spridningsmättet Q_{95}/Q_5 visar att metallhalter av 90% av proverna varierar mellan 13-60 gånger.

Tabell 17: Statistisk beskrivning av variation av totalhalter metaller i programmet omdrev (2009-2014)

	Cd (RG 0.006)	Co (RG 0.010)	Cu (RG 0.010)	Ni (RG 0.020)	Pb (RG 0.010)	Zn (RG 0.50)
$Q_{99.5}$	0.225	1.579	5.200	4.833	2.800	27.00
Q_{95}	0.050	0.632	1.600	1.500	1.200	7.60
Q_{75}	0.021	0.221	0.720	0.590	0.460	3.50
Q_{50}	0.011	0.091	0.420	0.350	0.200	1.70
Q_{25}	0.005	0.040	0.250	0.190	0.080	0.80
Q_5	0.003	0.015	0.120	0.070	0.020	0.25
$Q_{0.5}$	0.003	0.005	0.070	0.025	0.005	0.10
$Q_{99.5}/Q_{0.5}$	75	316	74	193	560	270
Q_{95}/Q_5	16	42	13	21	60	30
Q_{75}/Q_{25}	4	6	3	3	6	4

Rödmarkerade ligger under rapporteringsgränsen (RG).

Lägre spridning (t.ex. Cu $Q_{95}/Q_5 = 13$ vilket är mindre än Pb $Q_{95}/Q_5 = 60$) antyder att metallhalten varierar mindre. Variationen ökar i följande stigande led Cu < Cd < Ni < Zn < Co < Pb. Detta tyder på att det finns större lokala skillnader för Pb, Co och Zn och att Cu är mycket jämnare fördelat i alla sjöar. I naturliga system anses Cu vara hårt bundet till lösta organiska ämnen (humus) medan Pb anses binda mycket hårt till mineralytor och partiklar.

Rumslig variation av metallhalter i sjöar inom Sverige

Skillnader i en nordlig-sydlig gradient och i ekoregionerna i dataset Omdrev

Stora skillnader kan observeras mellan medianvärden för olika metaller och i olika ekoregioner. De största skillnaderna för Q_{50} (median) föreligger för Co (0.025-0.20), Pb (0.04-0.39) och Zn (0.39-3.65) (Tabell 18).

Tabell 18: Statistisk beskrivning (median \pm standardavvikelse) av totalhalter metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i omdrev (2009-2014) per ekoregion (ER) samt antal prover (i parentes). RG=rapporteringsgräns 2015.

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
(antal)	(RG 0.006)	(RG 0.010)	(RG 0.010)	(RG 0.020)	(RG 0.010)	(RG 0.50)
1 (347)	0.006 \pm 0.029	0.025 \pm 0.444	0.190 \pm 1.393	0.310 \pm 0.636	0.040 \pm 0.107	0.39 \pm 2.13
2 (2128)	0.009 \pm 0.121	0.046 \pm 0.314	0.190 \pm 0.746	0.260 \pm 3.424	0.120 \pm 0.264	1.20 \pm 40.2
3 (795)	0.011 \pm 0.051	0.120 \pm 0.271	0.395 \pm 0.899	0.570 \pm 1.300	0.250 \pm 1.58	2.20 \pm 18.2
4 (1199)	0.009 \pm 0.036	0.145 \pm 0.396	0.590 \pm 1.305	0.710 \pm 4.710	0.300 \pm 1.314	1.90 \pm 13.3
5 (145)	0.013 \pm 0.063	0.196 \pm 0.276	0.580 \pm 0.784	0.670 \pm 0.506	0.390 \pm 0.615	2.25 \pm 6.85
6 (938)	0.019 \pm 0.023	0.200 \pm 0.321	0.456 \pm 0.490	0.530 \pm 0.459	0.370 \pm 0.957	3.65 \pm 3.28
7 (258)	0.012 \pm 0.019	0.140 \pm 0.253	0.430 \pm 0.303	0.540 \pm 0.428	0.350 \pm 0.533	2.00 \pm 2.45

Rödmarkerade värden indikerar stora variationer inom en region.

Medianvärden för ekoregionerna 3-7 är dock väldigt lika och ligger inom en faktor mindre än 2. Den stora standardavvikelsen (t.ex. Cu i ER2 0.590 \pm 1.305) tyder däremot på att stora variationer inom ekoregioner förekommer för nästan alla metaller. I de tät bebyggda ekoregionerna 5-7 är variationen mindre. Vi tolkar detta som en antropogen påverkan i form av punktkällor (detta ger punktvis högre värden) eller processer som leder till en retention av metaller (detta ger också punktvis lägre värden).

Tabell 19: Statistisk beskrivning (10-percentilerna; Q_{10}) av totalhalter metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i omdrev (2009-2014) per ekoregion (ER) samt antal prover (i parentes).

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1 (34)	0.003	0.010	0.07	0.15	0.01	0.24
2 (212)	0.003	0.016	0.07	0.12	0.02	0.25
3 (79)	0.003	0.034	0.15	0.24	0.07	0.77
4 (119)	0.003	0.046	0.24	0.26	0.06	0.60
5 (14)	0.003	0.075	0.25	0.27	0.06	0.70
6 (93)	0.006	0.050	0.25	0.28	0.07	1.00
7 (25)	0.003	0.030	0.17	0.22	0.06	0.57

Blå markerade värden ligger över rapporteringsgränsen (RG) för (2015).

Det ska uppmärksammas att antal prover i de olika ekoregionerna varierar kraftigt och det finns mycket få (ER 5; n = 14) eller få prover (ER 7; n = 25, ER 1; n = 34) i vissa ekoregioner (Tabell 19). Det är oklart om 14 prover kan representera en hel ekoregion.

Tabell 20: Statistisk beskrivning (25-percentilerna; Q_{25}) av totalhalter metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i omdrev (2009-2014) per ekoregion (ER)

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0.003	0.016	0.21	0.11	0.02	0.25
2	0.003	0.026	0.17	0.11	0.05	0.60
3	0.007	0.061	0.36	0.24	0.13	1.30
4	0.003	0.080	0.42	0.36	0.12	1.00
5	0.007	0.110	0.43	0.37	0.15	1.10
6	0.010	0.100	0.37	0.35	0.17	1.90
7	0.007	0.060	0.34	0.29	0.15	0.98

Blåmarkerade värden ligger över rapporteringsgränsen (RG) för (2015).

De största gradienterna blir tydliga för Pb och Zn från ER1 till ER3 där alla halter ökar med en faktor av minst tre (Tabell 20). Bortsett från ett fåtal undantag (ER6 Zn, ER6 Cd och ER4-ER6 Co) är Q_{25} värden ganska lika i ER 3 till 7. Samma mönster finner man när man gör en liknande analys för Q_{10} . De lägre Q_{25} värdena för alla metaller i ER1 och ER2 jämfört med de andra ekoregionerna antas bero på mindre antropogen påverkan av diffusa källor och skogsbruk. Bakgrundshalter av metaller måste därför åtminstone delas upp i fjälltrakter och i tätt och mindre tätt bebodda områden.

Tabell 21: Relativ variation av totalhalter av metallerna Cd, Co, Cu, Ni, Pb och Zn [$\mu\text{g L}^{-1}$] i omdrev (2009-2014) där medianhalten (Q_{50}) i varje ekoregion (ER) är normaliserad till medianvärdet av hela dataset omdrev.

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0.43	0.26	0.58	0.38	0.15	0.25
2	0.43	0.43	0.47	0.38	0.38	0.60
3	1.00	1.00	1.00	0.83	1.00	1.30
4	0.43	1.31	1.17	1.24	0.92	1.00
5	1.00	1.80	1.19	1.28	1.15	1.10
6	1.43	1.64	1.03	1.21	1.31	1.90
7	1.00	0.98	0.94	1.00	1.15	0.98

Blåmarkerade värden indikerar områden där medianhalten ligger minst 50% under medianhalten i dataset omdrev och rödmarkerade värden där medianhalten ligger minst 50% över medianhalten i dataset omdrev.

Områden med blåmarkerade värden indikerar en lägre grad av förorening eller en lägre bakgrundshalt (Tabell 21). Röd markerade områden indikerar mera förorenade områden eller högre bakgrundshalter. Stora regionala variationer (ER) över landet (t.ex. Zn 0.25-1.9, Co 0.26-1.8 eller 0.15-1.3 för Pb) tolkas som tydliga skillnader i föroreningsgrad och antropogen påverkan. Bakgrundshalter av dessa metaller varierar således kraftigt mellan ekoregionerna.

Relativt lägre variation (t.ex. Cd 0.43-1.43 eller Cu 0.47-1.19) antyder att Cu och Cd varierar mindre än de andra metallerna.

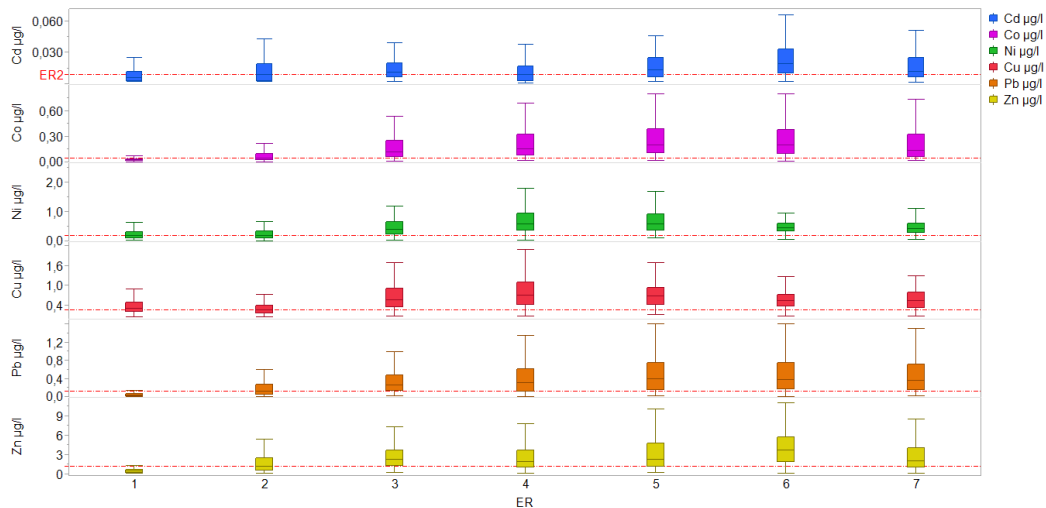
Tabell 22: Relativ variation av totalhalter av metallerna Cd, Co, Cu, Ni, Pb och Zn [$\mu\text{g L}^{-1}$] i omdrev (2009-2014) där medianhalten (Q_{50}) i varje ekoregion (ER) är normaliserad till Q_{10} av hela dataset omdrev.

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1	2.40	1.25	1.19	0.31	1.33	1.02
2	3.60	2.30	1.19	2.60	4.00	3.16
3	4.40	6.00	2.47	5.70	8.33	5.79
4	3.60	7.25	3.69	7.10	10.00	5.00
5	5.20	9.80	3.62	6.70	13.00	5.92
6	7.60	10.00	2.85	5.30	12.33	9.61
7	4.80	7.00	2.69	5.40	11.66	5.26

Värden under tre markerades blått.

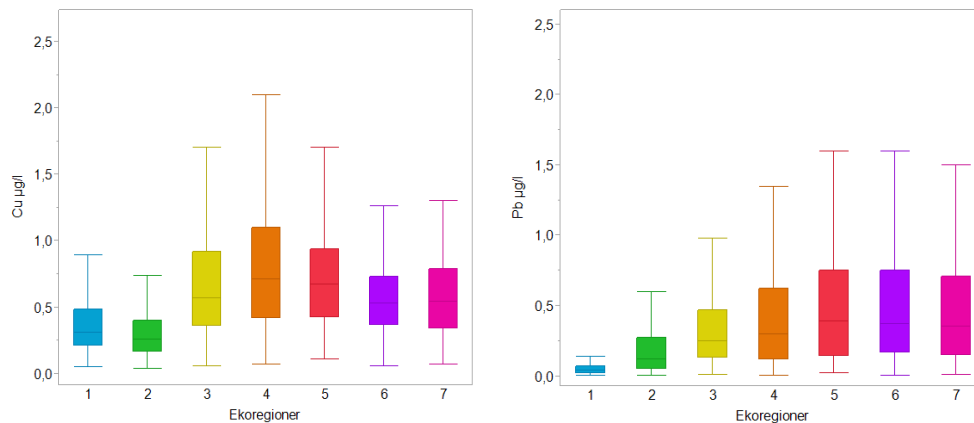
Stora variationer mellan ekoregionerna (Pb, Co, Cd och Zn) antyder att det finns ett stort antal sjöar som är förorenade i vissa ekoregioner. I ER5 ligger medianhalten för Pb 13 gånger och i alla andra minst fyra gånger över de 10 % lägsta värdena (Tabell 22). För dessa metaller finns det dessutom en tendens att Q_{50}/Q_{10} ökar längre söderut. För Cu är variationerna mycket mindre. Detta tolkas som att det finns sjöar med låga värden i alla ekoregioner. I fjällområdet (ER1) finns det förutom för Cd inga stora skillnader och värden ligger nästan alla under två. Möjligen så ligger Q_{50}/Q_{10} runt två i mindre påverkade områden.

Variationer av metallhalter per ekoregion finns uppförd i diagram nedan (Figur 8). De relativa skillnaderna i variationer och halter syns tydligt.



Figur 8: Variation av metallhalter per ekoregion. Den röda linjen anger medianhalten för respektive metall för ER2. Box and whiskers ploten beskriver Q_5 (nedre streck), Q_{25} (nedre värde av fyrkanten), Q_{75} (övre kanten av fyrkanten) och Q_{95} (övre streck). De högsta värdena och de högsta variationerna förekommer i ER5-ER7 medan värden för ER1 ligger lägst.

Nedan ges samma information som i figur 8 uppförd för Cu och Pb. Som det nämndes ovan så är spridningen av koncentrationen för Cu mellan regionerna mycket mindre än för Pb (Figur 9).



Figur 9: Variation av metallhalter Cu (till vänster) och Pb (till höger) per ekoregion. Box and whiskers ploten beskriver Q_5 (nedre streck), Q_{25} (nedre värde av fyrkanten), Q_{75} (övre kanten av fyrkanten) och Q_{95} (övre streck). De högsta värdena och de högsta variationerna förekommer i ER5-ER7 medan värdena för ER1 ligger lägst.

Skillnader i ekoregionerna i dataset trendsjöar

Skillnader i medianhalter metaller per år i trendsjöarnas höstprov per region (ytvatten) redovisas i Tabell 23.

Tabell 23: Statistisk beskrivning av variation av medianhalter (Q_{50}) per ekoregion (ER) av metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i dataset trendsjöar för åren 2007 till 2014.

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0.0025	0.01	0.18	0.09	0.01	0.33
2	0.003	0.03	0.34	0.23	0.11	0.98
3	0.01	0.07	0.68	0.46	0.16	2.50
4	0.01	0.08	0.64	0.41	0.26	2.10
5	0.01	0.12	0.37	0.39	0.24	1.80
6	0.02	0.18	0.61	0.46	0.72	4.80
7	0.02	0.06	1.45	0.40	0.78	7.00

Tabell 24: Antal prover och statistisk beskrivning (10-percentilerna; Q_{10}) av totalhalter metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i datasetet trendsjöar (2007-2014) per ekoregion (ER) samt antal prover (i parentes).

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1 (29)	0.0025	0.005	0.070	0.025	0.005	0.240
2 (182)	0.0025	0.010	0.163	0.080	0.010	0.250
3 (138)	0.0025	0.030	0.309	0.230	0.040	0.892
4 (211)	0.0025	0.020	0.260	0.140	0.032	0.676
5 (41)	0.0025	0.072	0.212	0.170	0.062	0.352
6 (127)	0.0025	0.038	0.338	0.198	0.166	1.300
7 (84)	0.0025	0.030	0.270	0.100	0.160	1.150

Tabell 25: Antal prover och statistisk beskrivning (10-percentilerna; Q_{10}) av totalhalter metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i datasetet trendsjöar (2013-2014) per ekoregion (ECO) samt antal prover (i parentes).

ER	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1 (8)	0.003	0.005	0.060	0.020	0.005	0.25
2 (48)	0.003	0.005	0.169	0.069	0.010	0.25
3 (34)	0.003	0.020	0.290	0.205	0.035	0.70
4 (44)	0.003	0.010	0.240	0.080	0.025	0.38
5 (12)	0.003	0.063	0.205	0.120	0.057	0.25
6 (28)	0.003	0.029	0.347	0.168	0.139	1.30
7 (14)	0.003	0.015	0.150	0.085	0.120	0.80

Det finns inga stora skillnader mellan Q_{10} i omdrev och trendsjöprogrammet. De allra flesta värden ligger inom en faktor 2. I båda programmen ligger Q_{10} värden betydligt högre längre söderut. Detta kan främst observeras för metallerna Pb, Zn, Ni och Co. Mindre variation förekommer för Cu. Detta tolkas som att båda programmen innehåller sjöar med lika låga halter och kan därför användas för jämförelse av lokala variationer av bakgrundsvärden i olika ER.

Tabell 26: Antal prover och statistisk beskrivning (10-percentilerna; Q_{10}) av totalhalter metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i datasetet trendsjöar (2013-2014) per ekoregion (ECO) samt antal prover (i parentes) där bara två höstprover ingick.

ECO	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1 (29)	0.003	0.005	0.060	0.020	0.005	0.25
2 (182)	0.003	0.008	0.160	0.066	0.010	0.25
3 (138)	0.003	0.020	0.289	0.209	0.039	0.78
4 (211)	0.003	0.017	0.240	0.087	0.030	0.64
5 (41)	0.003	0.063	0.205	0.120	0.057	0.25
6 (127)	0.003	0.030	0.344	0.187	0.130	1.27
7 (84)	0.003	0.019	0.158	0.089	0.120	0.80

Utesluts de första 5 åren av trendsjö data och bara de sista två åren används så urskiljer sig Q_{10} värden bara lite (Tabell 26). Detta analyseras även lite längre ner.

KORTINFO (Box 3)

VARIATION AV METALLHALTER DATASET TRENDSJÖ

Förekomsten av metaller i trendsjöar liknar den som observerades i omdrev.

Två års data räcker för att studera låga halter (Q_{10}) av metaller i trendsjöarna (tabell 25 och tabell 26).

Förekomsten av låga värden i trendsjöar och omdrev är jämförbara inom en faktor 2 med undantag för Pb som i region 6 och 7 har högre halter i trendsjöarna. Detta resultat kan orsakas av att det är ett fåtal trendsjöar i de regionerna eller att sjöarna är påverkade av Pb.

Likheter och skillnader i ekoregionerna mellan dataseten trendsjöar och omdrev

Baserat på Q10 resultaten för alla år respektive bara på två års data utvärderas hur olika delmängder av prover skulle påverka Q10. Det jämfördes också om dataseten omdrev och trendsjöar skiljer sig åt.

Tabell 27: Utvärdering av relativa förändringar av Q₁₀. Beräknad Q₁₀/Q₁₀ för hela datasetet trendsjöar delat med Q₁₀ för värden 2013-2014 då bara två prover (höst) ingår (mellan Q₁₀ trend 2013-2014 höst/Q₁₀ trend alla) eller jämfört med Q₁₀ från datasetet omdrev (Q₁₀ trend/Q₁₀ omdrev).

ECO	Cd	Co	Ni	Cu	Pb	Zn
1	1.0	1.00	0.80	0.86	1.00	1.04
2	1.0	0.80	0.83	0.98	1.00	1.00
3	1.0	0.67	0.91	0.94	0.98	0.87
4	1.0	0.85	0.62	0.92	0.94	0.95
5	1.0	0.88	0.71	0.97	0.92	0.71
6	1.0	0.79	0.94	1.02	0.78	0.98
7	1.0	0.63	0.89	0.59	0.75	0.70
	Cd	Co	Ni	Cu	Pb	Zn
1	1.0	0.5	0.4	0.5	0.5	1.0
2	1.0	0.6	1.1	1.4	0.5	1.0
3	0.8	0.9	1.5	1.3	0.6	1.2
4	1.0	0.4	0.6	1.0	0.5	1.1
5	0.8	1.0	0.7	0.8	1.1	0.5
6	0.4	0.8	0.8	1.2	2.4	1.3
7	1.0	1.0	0.6	1.2	2.7	2.0

Höga värden markerades **grön** och låga värden med **röd**. Värden däremellan är ljusgrön till orange i graderingen.

Överlag är alla skillnaderna mellan Q₁₀ från de olika dataseten små (Tabell 27). Q₁₀ värden varierar mindre än en faktor 2 (med ett undantag för Pb). Detta betyder att låga halter av metaller i sjöar varierar inte mer än en faktor tre oavsett dataset. En analys av den översta beräkningen visar att två års mätvärden med totalt två prover (2013-2014) inte skiljer sig mer än en faktor två (det lägsta värdet i tabellen ovan är 0.59: 1/0.59 = 1.7 < 2) från en tidsserie som sträcker sig över 5 år (2009-2014).

Däremot finns det större skillnader mellan Q₁₀ värden från trendsjöar och de som bestämdes i programmet omdrev. Q₁₀ värden är i genomsnitt 50% lägre för Pb i ekoregionerna 1-3 och två gånger högre för ekoregionerna 5-7. Denna nord-syd gradient tyder på att trendsjöar är mindre påverkade än omdrev.

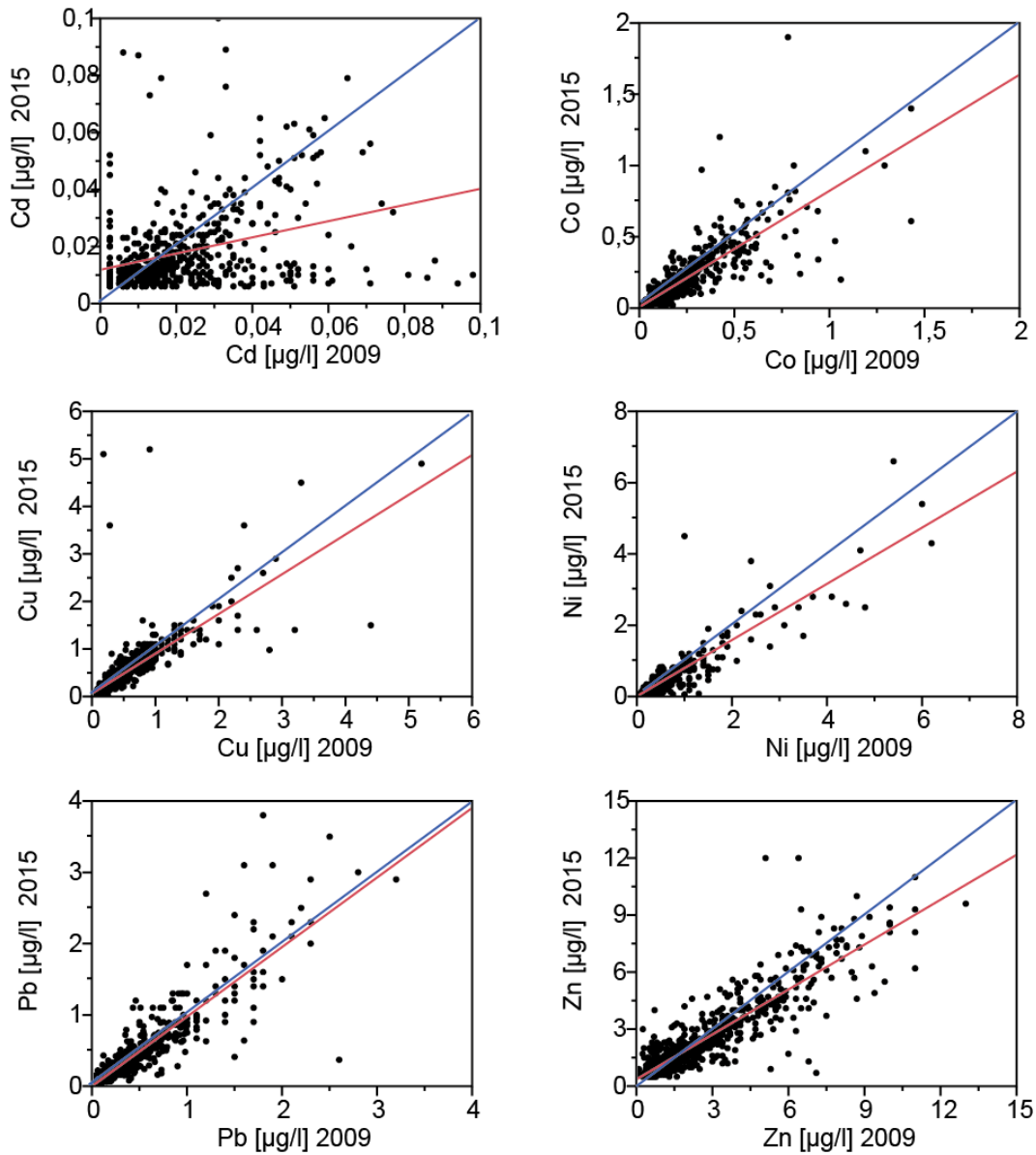
Variation av metallhalter i sjöar i tid**Variation av metallhalter över tid i dataset omdrev****Tabell 28: Statistisk beskrivning av variation av medianhalter(\pm standardavvikelse) av metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i omdrev för åren 2009 till 2014.**

	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
2009	0,018 \pm 0,021	0,093 \pm 0,403	0,34 \pm 0,522	0,38 \pm 1,402	0,18 \pm 0,466	1,50 \pm 4,266
2010	0,010 \pm 0,12010	0,083 \pm 0,531	0,44 \pm 7,263	0,38 \pm 1,205	0,17 \pm 1,032	1,60 \pm 57,887
2011	0,010 \pm 0,034	0,12 \pm 0,265	0,51 \pm 2,059	0,39 \pm 0,697	0,24 \pm 0,495	2,20 \pm 13,517
2012	0,012 \pm 0,093	0,093 \pm 0,273	0,60 \pm 0,928	0,34 \pm 0,638	0,23 \pm 1,140	2,10 \pm 22,209
2013	0,007 \pm 0,113	0,07 \pm 0,170	0,32 \pm 0,759	0,29 \pm 0,531	0,13 \pm 1,009	1,20 \pm 12,142
2014	0,009 \pm 0,052	0,10 \pm 0,315	0,38 \pm 1,307	0,36 \pm 0,835	0,24 \pm 1,404	1,80 \pm 17,451

Medianhalterna för metallerna mellan åren 2009-2014 inom omdrevsprogrammet visade på samstämmiga resultat men med en stor spridning i datasetet (Tabell 28).

Vid jämförelse av 2009 års data och 2015 års data då sjöarna provtogs om igen syntes ett tydligt samband mellan de båda åren av alla metaller utom kadmium (Figur 9). Det finns en tendens till att halterna är något lägre 2015 än 2009.

Spridningen mellan åren för kadmium mellan 2008 års data och 2014 års data samt mellan 2009 års data och 2016 års preliminära data visade även de på dåligt samband mellan åren (Bilaga 3).



Figur 10: Jämförelse av metallkoncentrationer mellan olika år för omdrevssjöarna. 8 höga resultat för Cd är borttagna, 3 för Co, 6 för Cu, 2 för Ni, 5 för Pb och 7 för Zn. Blå linjen=1:1 linjen Röd linje=linjär ekvation

Avvikelsen av metallhalter mellan år jämfördes enligt ekvationen nedan.

$$\text{Avvikelse} = 100 * \frac{Me_{2015} - Me_{2009}}{Me_{2015}}$$

Ekvation 2

Tabell 29: Procentuell avvikelse mellan mätvärden i omdrev för provtagningar 2009 och 2015 av samma sjö (n = 926) enligt ekvation 2 och för mätvärden som ligger 10 gånger över rapporteringsgränsen (Cd 0.06; Co 0.1; Cu 0.1; Ni 0.2; Pb 0.1 och Zn 5.0).

	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Q₉₅	97	44	33	15	42	44
Q₉₀	94	27	25	6	35	25
Median	46	-7	-6	-18	-7	-4
Q₁₀	-84	-72	-44	-55	-55	-35
Q₅	-125	-123	-59	-93	-82	-50

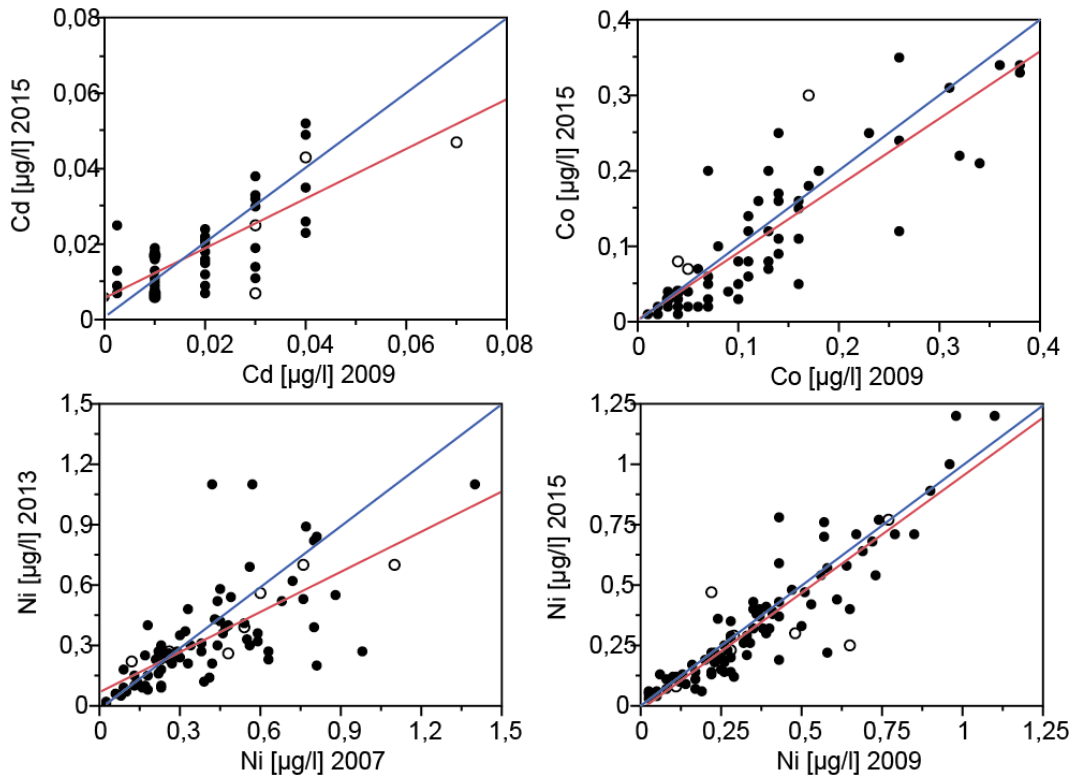
Metallhalter i omdrevssjöarna avviker mindre än 20 % mellan 2009 och 2015 om man bortser från Cd (Tabell 29). För samtliga metaller finns det både högre och lägre värden. De höga negativa avvikelserna beror på att det 2015 var en tendens till lägre värden jämfört med 2009. För 10% av proverna kan det finnas skillnader som är högre än en faktor två.

Variation av metallhalter över tid i dataset trendsjöar

Tabell 30: Statistisk beskrivning av utveckling av medianhalter över tiden (2007-2014) av metaller[$\mu\text{g L}^{-1}$] i dataset trendsjöar för åren 2007 till 2014.

	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
2007	0.01	0.06	0.49	0.38	0.21	1.7
2008	0.01	0.07	0.56	0.46	0.35	3.1
2009	0.01	0.08	0.56	0.33	0.31	3.0
2010	0.01	0.08	0.61	0.38	0.23	2.8
2011	0.01	0.10	0.58	0.42	0.37	3.0
2012	0.01	0.08	0.67	0.34	0.26	2.5
2013	0.003	0.06	0.46	0.29	0.19	1.9
2014	0.007	0.06	0.51	0.28	0.18	2.0

Ingen analys för statistiska skillnader över tiden genomfördes. Mätvärden från tabellen ovan antyder dock inte att det föreligger några trender i trendsjöarna under perioden 2007-2014 (Tabell 30). Vid jämförelse av 2009 års data och 2015 års data för trendsjöarna syns i likhet med omdrevssjöarna ett tydligt samband mellan de båda åren av framförallt nickelhalterna (Figur 11). För trendsjöarna syns även ett samband i kadmiumhalterna mellan åren 2009 och 2015 vilket inte syntes för omdrevssjöarna (jämför Figur 10 och Figur 11). Vid jämförelse mellan 2007 och 2013 samt 2008 och 2014 är sambandet mellan halterna inte lika tydligt som mellan 2009 och 2015 (Bilaga 4, Figur 11).



Figur 11: Jämförelse av metallkoncentrationer mellan olika år för trendsjöarna i ytvattnet. Figurer för övriga metaller finns i bilaga 4. 8 höga resultat för Co är uteslutna i figuren, 6 resultat för Ni 2007-2013 och 3 resultat för Ni 2009-2015. Blå linjen=1:1 linjen Röd linje=linjär ekvation ●=höstprovtagning ○=vårprovtagning

Pga. av det mindre dataunderlaget bortsågs i dataset tidsseriesjöar från beräkningar av avvikelser.

KORTINFO (Box 4)

VARIATION AV METALLHALTER I SJÖAR ÖVER TID

Metallhalterna i omdrevssjöarna har god samstämmighet mellan olika provtagningsår med undantag för kadmium. Det finns en tendens till att metallhalterna 2015 är något lägre än 2009.

Metallhalterna i trendsjöarna har god samstämmighet mellan olika provtagningsår för samtliga metaller.

Spridningen på Cd i omdrevssjöarna mellan 2009 och 2015 kan eventuellt bero på en kontaminering vid provtagning alternativt att omdrevssjöarna är mer påverkade.

Analys av möjliga faktorer som styr metallhalter

Variation av metallhalter som funktion av avstånd till punktkällor

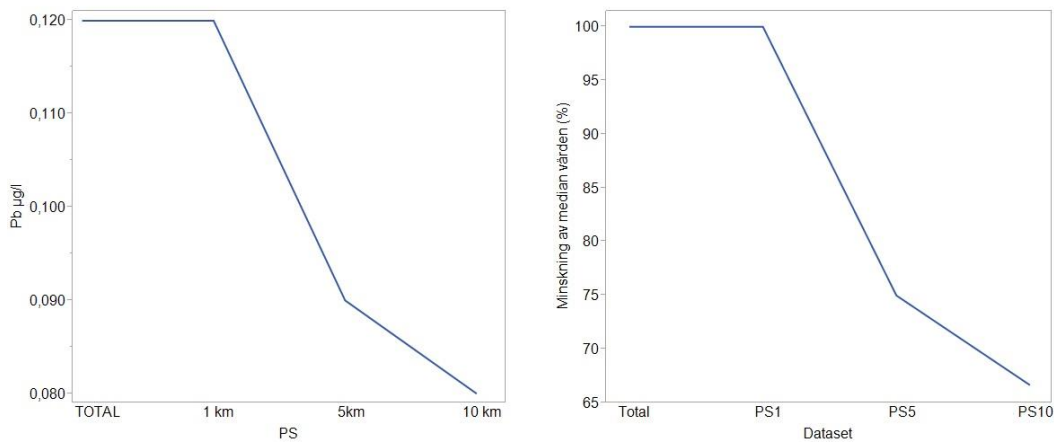
För att bestämma hur avståndet från punktutsläpp påverkar koncentrationen av metaller i sjöar användes data för ekoregion ER 2. Data indelades i fyra olika set, PS (samtliga sjöar), R1km (alla sjöar utan punktutsläpp inom 1 km's radie), R5km (alla sjöar utan punktutsläpp inom 5 km's radie) och R10km (alla sjöar utan punktutsläpp inom 10 km's radie). Signifikanta skillnader mellan de olika dataseten beräknades genom Wilcoxon signed-rank test.

Tabell 31: Signifikanta skillnader i median koncentrationen mellan sjöar med olika avstånd från punktutsläpp beräknade genom Wilcoxon signed-rank test. PS (alla sjöar i ER2) R1km (sjöar utan punktutsläpp inom 1 km's radie) R5km (sjöar utan punktutsläpp inom 5 km's radie) R10km (sjöar utan punktutsläpp inom 10 km's radie). Tabellen redovisar p-värdena.

Metall	PS-R1km	PS-R5km	PS-R10km
Cd	n.s.	<0,0001*	<0,005*
Co	n.s.	<0,0001*	<0,0001*
Ni	n.s.	<0,0001*	<0,0001*
Cu	n.s.	<0,0001*	<0,0001*
Pb	n.s.	<0,0001*	<0,0001*
Zn	n.s.	<0,0001*	<0,0001*

*=signifikanta skillnader

Testerna visade på signifikanta skillnader för Co, Ni, Cu, Pb och Zn mellan hela datasetet (PS) och datasetet där sjöar med punktutsläpp inom 5 km (R5km) samt 10 km (R10km) hade uteslutits (Tabell 31). Resultaten visade inte på några signifikanta skillnader mellan hela datasetet (PS) och datasetet där sjöar med punktutsläpp inom 1 km's avstånd hade uteslutits (R1km). Detta indikerar att punktutsläppen har en större påverkan på en sjö om den ligger inom avståndet 1 km men att effekten är så mycket som 50 % lägre för Pb, när avståndet från punktutsläppet är 5 km eller 10 km (Figur 12).

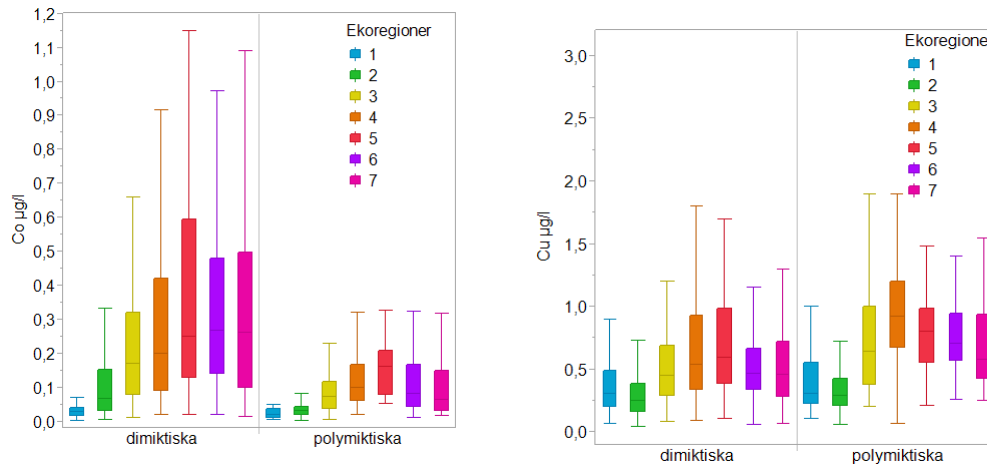


Figur 12: Pb median halter (µg/l) som funktion av avstånd till punktkällor i ER2. Figuren på vänster sida visar på x-axeln alla 4 klasser som funktion av avstånd till punktkällor och på y-axeln median

halter för Pb i $\mu\text{g/l}$. Figuren på höger sida visar på x-axeln alla 4 klasser som funktion av avstånd till punktkällor och på y-axeln % minskning av median värden.

Effekt av sjötyp

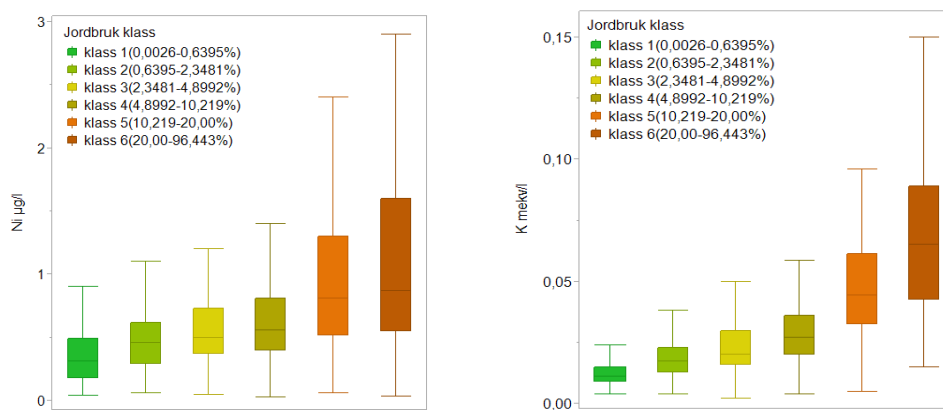
Koncentrationer av Co, Cd, Pb och Zn är generellt sett lägre i polymiktiska sjöar än i dimiktiska sjöar (Figur 13, Bilaga 5). Koncentrationen av Cu och Ni tenderar istället att vara högre i polymiktiska sjöar än i dimiktiska sjöar, särskilt för ekoregion 4 och 5.



Figur 13: Koppar och koboltkoncentrationerna i dimiktiska och polymiktiska sjöar i respektive ekoregion. Box and whiskers ploten beskriver Q_5 (nedre streck), Q_{25} (nedre värde av fyrkanten), Q_{75} (övre kanten av fyrkanten) och Q_{95} (övre streck). Metallkoncentrationen var högre i dimiktiska sjöar.

Koncentrationen av metaller i polymiktiska sjöar är starkt påverkade av internbelastning. Detta kan vara förklaringen till de högre koncentrationerna av Cu och Ni i polymiktiska sjöar i ekoregion 4 och 5 i och med att de i större utsträckning är exponerade för internbelastning än i övriga regioner.

Effekt av jordbruk eller andel lerjord nära sjön



Figur 14: Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) och K (mekv/l) som funktion av % jordbruksmark i tillrinningsområdet. Både nickel och kalium ökar med ökande andel jordbruksmark i tillrinningsområdet.

Det fanns samband mellan kalium (K) och metallhalter (Figur 14). Kaliumhalten hänger ihop med förekomst av lerhaltiga jordar (Eriksson et al 2010) som oftast används för jordbruk. Med vårt dataunderlag kan vi inte avgöra om det är andel jordbruksmark nära sjön eller andel lerjord nära sjön som påverkar metallhalterna. Jordbrukets effekt på metallhalterna i sjöarna observerades för Ni och Cu men inte för Cd, Co, Pb och Zn. Andra parametrar som ingår i gödselmedel såsom fosfor, kväve, kalcium, magnesium, klorid och kalium visade också på ökade koncentrationer i sjöar med högre andel jordbruksmark i avrinningsområdet (se exempel bilaga 6).

Samvariation mellan tätort och jordbruk

Tätorter i kombination med jordbruksmark påverkar sjöars metallkoncentrationer.

Tabell 32: Signifikanta skillnader mellan metallkoncentrationer i sjöar påverkade av jordbruk och/eller tätorter beräknade genom Wilcoxon signed-rank test. Klass 1 (jordbruk ej påverkad, tätort ej påverkad) Klass 2 (jordbruk ej påverkad, tätort påverkad) Klass 3 (jordbruk påverkad, tätort ej påverkad) Klass 4 (jordbruk påverkad, tätort påverkad). Tabellen redovisar p-värden.

Nord/Syd	klass-klass	Cd	Co	Ni	Cu	Pb	Zn
NORD	1-4	0,987	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	0,0089*	0,0286*
	1-3	0,6877	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	0,0148*	0,0122*
	1-2	0,9328	0,0121*	<0,0001*	<0,0001*	0,0077*	0,0002*
SYD	1-4	0,0036*	0,1199	<0,0001*	<0,0001*	0,0003*	<0,0001*
	1-3	0,0036*	0,1496	0,0003*	<0,0001*	0,0020*	<0,0001*
	1-2	0,0036*	0,0348*	0,5343	<0,0001*	0,0131*	0,1456

*=signifikanta skillnader

Tester visade på signifikanta skillnader i koncentrationer för Co, Ni och Cu mellan opåverkade sjöar (klass 1) och sjöar påverkade av både jordbruk och tätorter (klass 4) i de nordliga regionerna (Tabell 32). Sjöar i de sydliga regionerna visade på signifikanta skillnader mellan klass 1 och klass 4 för Ni, Cu och Zn.

Resultaten visade på en kombinerad effekt av tätortsmark och jordbruksmark på Cu i både de nordliga och sydliga regionerna medan den kombinerade effekten enbart påvisades i de nordliga regionerna för Ni. Co i de nordliga regionerna och Zn i de sydliga regionerna visade enbart på en påverkan från jordbruket. Jordbrukets påverkan på metallkoncentrationerna antas vara indirekt kopplade till tillförsel av organiskt material, lera och näringsämnen i sjön.

Förhållandet mellan sjöyta och tillrinningsområdets yta

Förhållandet mellan sjöyta och tillrinningsområdet påverkade i flera fall metallkoncentrationen i sjöarna. Det var en signifikant skillnad mellan de två klasserna för samtliga metaller i region 4 (Tabell 33). För kobolt var det en signifikant skillnad i samtliga regioner.

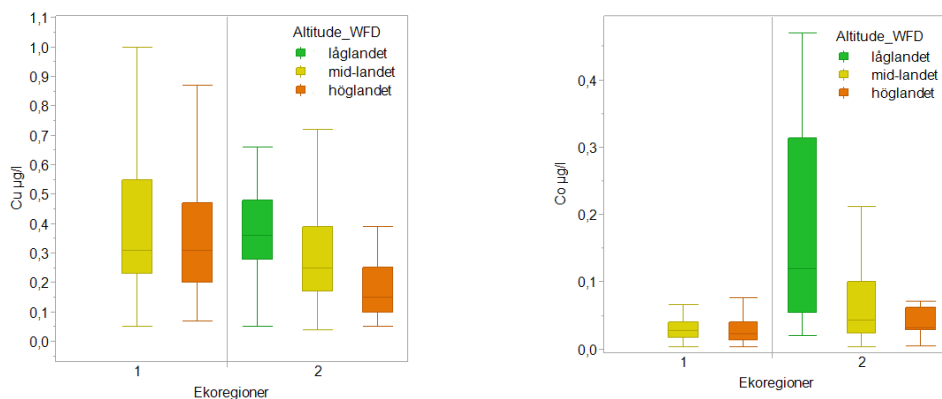
Tabell 33: Signifikanta skillnader beräknade genom Wilcoxon signed-rank test mellan metallkoncentrationer i sjöar klassade utifrån förhållandet mellan sjöyta (SY) och tillrinningsområdets yta (TY). Klass 1 TY/SY<14 Klass 2 TY/SY>14. Tabellen redovisar p-värden.

Metall	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
Cd	0,9474	0,0454*	0,0007*	<0,0001*	0,0147*	<0,0001*	0,0002*
Co	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*
Ni	0,0153*	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	0,0016*	<0,0001*	<0,0001*
Cu	0,1318	<0,0001*	0,0057*	<0,0001*	0,0109*	<0,0001*	0,0369*
Pb	0,2348	0,0011*	0,0615	<0,0001*	0,1271	0,0002*	<0,0001*
Zn	0,6875	<0,0001*	<0,0001*	<0,0001*	0,0583	<0,0001*	<0,0001*

*=signifikanta skillnader

Effekt av höjd över havet

Koncentrationen av metaller var generellt sett högre vid lägre höjder i ekoregion 1 och 2 (Figur 15, Bilaga 7). Ingen jämförelse gjordes i de övriga regionerna i och med att det inte finns högland i dessa regioner. Minskningen i koncentrationen vid ökande höjd var tydligare i ekoregion 2 än i ekoregion 1 (Pb, Co, >Zn, Cu > Ni > Cd).

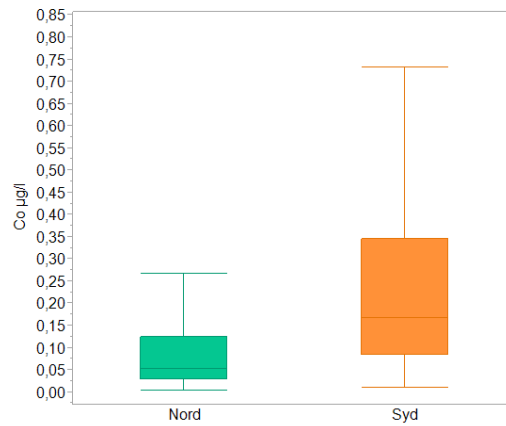


Figur 15: Effekten av sjöns höjd över havet på kobolt- och kopparhalterna i ekoregion 1 respektive 2. Klassningen är gjord utifrån vattendirektivet. Box and whiskers ploten beskriver Q₅ (nedre streck), Q₂₅ (nedre värde av fyrkanten), Q₇₅ (övre kanten av fyrkanten) och Q₉₅ (övre streck). Koncentrationen var högre vid lägre höjd. Lutningen på minskningen med ökande höjd var tydligare i region 2 än i region 1.

Den observerade effekten är ett resultat av att det finns mindre organiskt material i högt liggande torra och branta områden. Utöver det så ökar även förekomst av antropogena källor i låglandet.

Effekt av geografisk läge nord-syd

Co, Cu och Ni visar en tydlig gradient över landet med högre värden söderut (Figur 16).



Figur 16: Skillnader i kobolthalterna mellan södra Sverige (ekoregion 1, 2, 3) och norra Sverige (ekoregion 4, 5, 6). Data för Co (<0,0001*), Ni (<0,0001*) och Cu (<0,0001*) visar på signifikant skillnad mellan nord och syd.

KORTINFO (Box 5)

FAKTORER SOM STYR METALLHALTERNA I SJÖAR

Punktkällor påverka halten av metallerna Co, Cu, Ni, Pb och Zn. Halterna sjunker mellan 15-60% med stigande avstånd till punktkällor främst för metallerna Pb (Figur 12) och Zn.

Omblandningstyp: En ökande omblandning av sjöar minskar halterna av Co, Cd, Pb och Zn troligen till följd av att dessa metaller binds till partiklar som sedan sedimenterar. Cu och Ni har däremot högre halter vilket kan vara till följd av en internbelastning av dessa element.

Andel jordbruk och lertyp: Förekomst av Ni påverkas av andel jordbruk eftersom nickelhalter ökar med stigande halt kalium och fosfor på ett liknande sätt.

Andel jordbruk och tätorter: Resultaten antyder att halterna av Pb och Cd främst drivs av luftburna föroreningar och påverkas inte ytterligare av jordbruk och tätorter i avrinningsområdet (tabell 32). Zn påverkas av jordbruk medan koppar påverkas av både jordbruk och tätorter.

Sjöar som har högre trofiskt status har högre metallhalter i nästan alla ER och det gäller för nästan alla metaller.

Sjöyta och tillrinningsområde: Förhållandet mellan avrinningsområdets yta och sjöns yta påverkar halter av metaller i nästan alla ekoregioner (i mer än hälften av alla klasser). Skillnader kan variera mer än 100% (Appendix).

Höjd över havet: Metallhalterna sjunker med höjd över havet för de analyserade ekoregionerna 1 och 2. Denna trend kan eventuellt kopplas till förekomsten av skog och ökande humushalt i låglandet.

Nord – syd: Co, Cu och Ni visar en tydlig gradient över landet med upp till tre gånger högre värden söderut.

Det finns fler signifikanta skillnader i metallhalter när ALK = 0.2 mekv används som gränsvärde än när man använder ALK = 1 mekv. Nickelhalter ökar med högre ALK medan Pb och Zn sjunker.

Humushalt mätt som absorbans har en mycket stor effekt på metallhalter, främst för Pb>Zn>Cd>Co>N>Cu. Effekten av Cu är förvånansvärt lite. Möjligen binder Cu så hårt att redan små mängder räcker för att mobilisera Cu.

Landskapseffekter har därmed en mycket stor påverkan på metallhalter och bör beaktas när man jämför olika typer av sjöar.

Utvärdering av effekter av inomårsvariation baserad på IKEU refsjöar

För en mindre del av trendsjöar ($n = 12$; IKEU program referenser) finns det mellan 7-8 mätvärden per år för ett antal metaller (Cd, Cu, Zn och Pb) under en längre period (subset för perioden 2007-2011). Innan denna analys genomfördes jämfördes mellanårsvariationer av detta subset med hela datasetet. Tabellen nedan visar att denna delmängd inte skiljer sig från hela datasetet trendsjöar.

Tabell 34: Statistisk beskrivning av variation av medianhalter (Q_{50}) av metaller [$\mu\text{g L}^{-1}$] i hela dataset trendsjöar samt i subdataset IKEU ref intensiv för åren 2007 till 2011.

	Cd	Cd (IKEU)	Cu	Cu (IKEU)	Pb	Pb (IKEU)	Zn	Zn (IKEU)
2007	0.01	0.01	0.49	0.46	0.21	0.26	1.7	3.4
2008	0.01	0.02	0.56	0.51	0.35	0.25	3.1	3.9
2009	0.01	0.02	0.56	0.52	0.31	0.30	3.0	3.5
2010	0.01	0.01	0.61	0.60	0.23	0.29	2.8	3.1
2011	0.01	0.01	0.58	0.62	0.37	0.24	3.0	3.5

Det analyserades hur Q_{90} , Q_{10} , Q_{50} (median) och förhållanden Q_{90}/Q_{10} påverkas av att prover plockas bort systematiskt. Det gjordes fyra analyser enligt tabellen nedan. I typ I ingår bara prover från septemberprovtagningen, i typ II även prover från april osv. Provtagning en gång om året benämns referens (REF) och är det värde som typerna II-IV jämförs med. Ett tabellvärde av $Q_{50}/Q_{50(\text{REF})} = 2$ t.ex. indikerar att medianhalten ligger två gånger över värdet som erhöles om inte bara septemberprovtagningen var tillgänglig.

Tabell 35: Översikt över statistiska mått av halter som beräknades för de fyra typer av provtagningsprogram 8 I bara september, II april och september etc.) för alla 12 sjöar där data var tillgängliga.

Provtagningsstyp	Q_{10} , Q_{50} , Q_{90} , Q_{90}/Q_{10}	$Q_{50}/Q_{50(\text{REF})}$	$Q_{90}/Q_{10(\text{REF})}$
I: september (REF)	$n=12$	Max, Med, Min	Max, Med, Min
II: april, september	$n=12$	Max, Med, Min	Max, Med, Min
III: februari, april juli och september	$n=12$	Max, Med, Min	Max, Med, Min
IV: februari till oktober	$n=12$	Max, Med, Min	Max, Med, Min

Tabell 36: $Q_{50}/Q_{50(REF)}$ för metallerna Cu, Zn, Cd och Pb för de tre möjliga provtagningsfrekvenserna. Max och Min värden anger det högsta resp. lägsta förhållandet som observerades för individuella sjöar. Avvikelse mellan Max och Min ger ett mått på hur mycket individuella sjöar kan avvika från medelvärdet.

Provtagningstyp		Cu	Zn	Cd	Pb
IV	Max	1.4	1.2	1.3	1.1
	Median	1.0	1.0	1.0	0.9
	Min	0.8	0.6	0.7	0.7
III	Max	1.4	1.1	1.2	1.1
	Median	1.0	1.0	1.0	0.9
	Min	0.8	0.6	0.7	0.6
II	Max	1.1	1.1	1.3	1.1
	Median	1.0	1.0	1.0	1.0
	Min	0.6	0.9	0.4	0.4

Röd markerade värden indikerar antingen värden där Q_{50} är minst 50 % under $Q_{50(REF)}$ eller där Q_{50} är minst 50 % över $Q_{50(REF)}$.

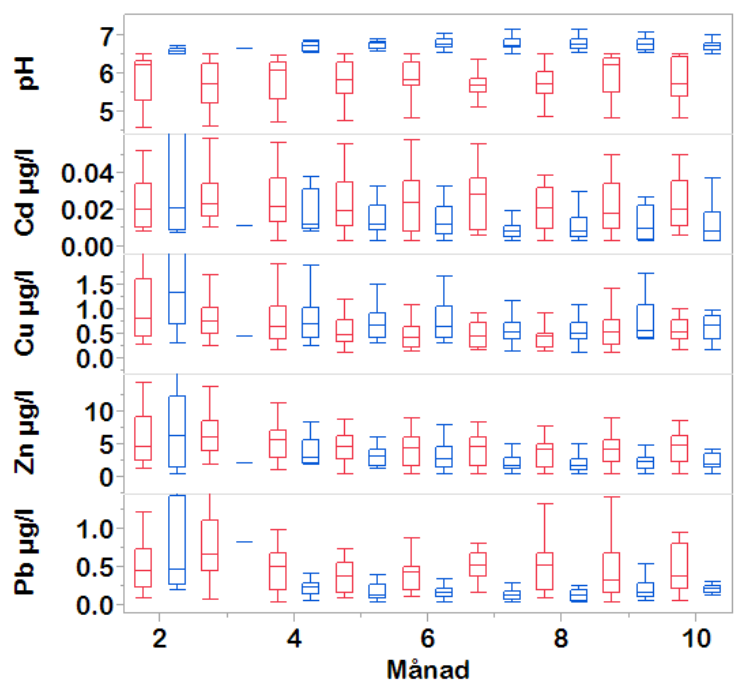
Tabell 37: Förhållanden av $Q_{90}/Q_{10(REF)}$ för metallerna Cu, Zn, Cd och Pb för de tre möjliga provtagningsfrekvenserna. Max och Min värden anger det högsta resp. lägsta förhållandet som observerades för individuella sjöar. Avvikelse mellan Max och Min ger ett mått på hur mycket individuella sjöar kan avvika från medelvärdet.

Provtagningstyp		Cu	Zn	Cd	Pb
IV	Max	3.8	3.1	3.1	2.5
	Median	1.2	1.1	1.2	1.3
	Min	0.7	0.8	0.6	0.7
III	Max	9.4	6.1	2.4	2.8
	Median	1.4	1.2	1.3	1.4
	Min	0.9	0.8	0.7	1.1
II	Max	4.6	5.2	2.3	2.7
	Median	1.7	1.1	1.1	1.1
	Min	0.9	0.6	0.5	0.9

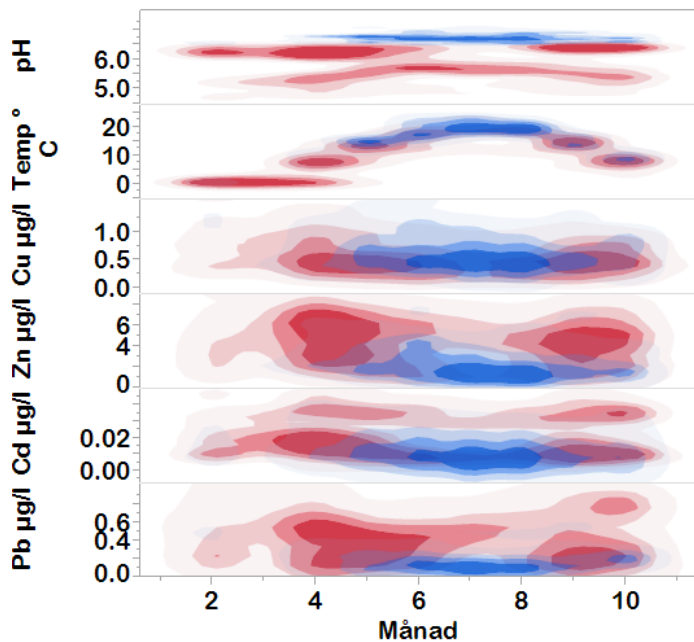
Röd markerade värden indikerar antingen värden där Q_{90}/Q_{10} är minst 50% under $Q_{90}/Q_{10(REF)}$ eller där Q_{90}/Q_{10} är minst 50% över $Q_{90}/Q_{10(REF)}$.

En ökad provtagningsfrekvens med flera prover per år har störst effekt på maximalvärden i sjöarna. För nästan all metaller och nästan alla scenarion kan maximalt uppmätt värde ligga minst dubbelt men upp till nio gånger så högt som medianvärdet från höstprovtagningen. Dessa extremvärden orsakas **dock nästan uteslutande av februariprovtagningen** (Figur 17). Mycket mindre effekt observeras för Q_{90}/Q_{10} som är ett mått på spridning av 80% av de observerade värdena.

Förutom de stora variationerna och genomgående högre värden under februariprovtagningen så finns det inga systematiska skillnader mellan medianvärden och spridningen för de fyra undersökta metallerna. Störst betydelse för inom- och mellanårsvariation har pH, där sjöar med låga pH värden (under 6.5) har större variation och större medianvärden för Pb. Effekten är mindre för Zn och Cd. Cu har högre värden i sjöar med högre pH.



Figur 17: Variation i pH och i halterna för Cd, Cu, Zn och Pb som funktion av provtagningsmånad för tolv IKEU refsjöar där blå staplar representerar värden med pH över 6.5 och röda staplar sådana med pH under 6.5.



Figur 18: Variation av pH, temperatur och halter av metallerna Pb, Cd, Zn och Cu i subset IKEU. Blå färg representerar värden med pH över 6.5 och röd färg värden med pH under 6.5. Se även bilaga 8.

Prover med låga pH värden (röd) har högre metallhalter än sådana med låga pH värden (Figur 18). Effekten är störst för Pb, Zn och Cd. Dessutom kan man se att pH värden är högre under varma förhållanden. De utvalda sjöarna indikerar lägre pH värden utanför

sommarperioden. Provtagning under våren med lägre pH kan således var en förklaring för större variation i metallhalt.

KORTINFO (Box 6)

EFFEKTER AV INOMÅRSVARIATIONER

Medianvärden påverkas inte av antal prover per år. 4 prover per år samma medianvärden som 8 prover per år.

En ökad provtagning leder till högre spridning och 30-40% högre medianvärden (tabell 37). Maximalvärden påverkas mest och kan vara upp till 9 gånger högre.

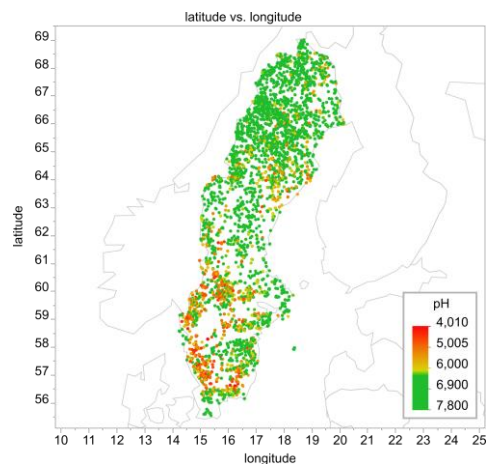
Provtagning under is leder till höga metallhalter och bör undvikas.

Variation under året är störst för prover med låga pH värden.

Effekt av kemiska parametrar

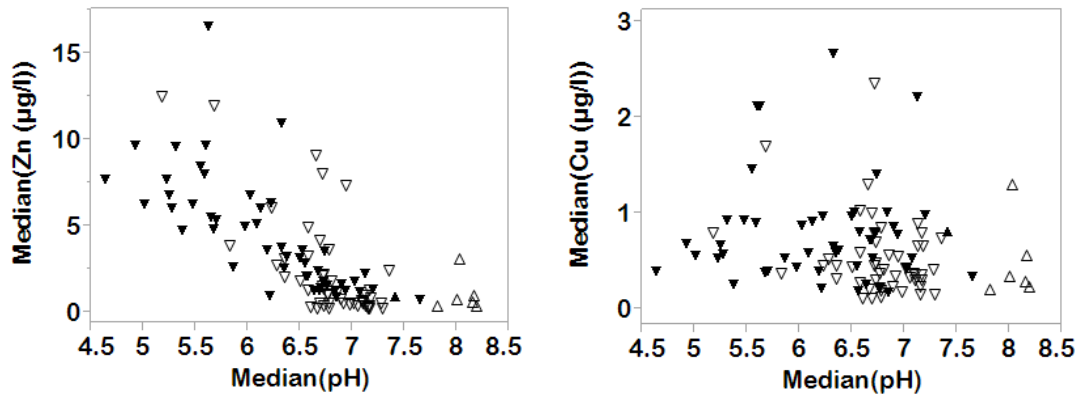
NVklass och pH

Det är känt sedan länge att lågt pH mobiliserar metaller. Därför är den rumsliga variationen av pH en viktig faktor för förekomst av höga metallhalter (Figur 19). Även alkalinitet och humusämnen kan påverka metallernas mobilitet då vissa metaller bildar karbonatkomplex och binds starkt av naturligt organiskt material. I en tidigare rapport har Herbert et al (2009) undersökt hur alkalinitet och humushalt påverkar metallhalter i olika ekoregioner. För att följa upp detta genomfördes en liknande analys med skillnaden att effekten av två olika klassgränser för alkalinitet jämfördes (ALK = 1 och ALK = 0.2). Använder man sig av klassgräns ALK = 0.2 mekv/l hittar man flera signifikanta skillnader i metallhalter i alla ekoregioner (Bilaga 9).



Figur 19: Rumslig variation av pH värden i omdrevsjöar med låga pH värden (röd) och högre pH värden (grön).

Metallerna Zn, Cd och Pb har ökande totalhalter med sjunkande pH (Figur 20). Effekten är mycket mindre för både Ni och Cu (jämför figurer i bilaga 10). I humösa vatten ökar medianhalten Zn med en faktor 10 om pH sjunker från 7 till 4.5.



Figur 20: Medianhalt av Zn och Cu som funktion av pH för dataset trendsjöar. Prover är kodade enligt NVklass där vita trianglar indikerar låghumösa vatten medan svarta trianglar är vatten med högre humushalt.

För omdrevssjöarna finns det liknande observationer som visas i bilaga 11.

KORTINFO (Box 7)

EFFEKT AV KEMISKA PARAMETRAR

Både alkalinitet och färg påverkar metallhalter för de flesta metaller. Klassningen där gränsen för alkalinitet (ALK) sätts till 0.2 istället för 1.0 leder till att antal sjöar i varje klass blir mera jämn. För metallerna Cd och Co kan alla klasser skiljas åt. För de andra metallerna spelar klassningssystem ingen roll.

Pb, Cd and Zn påverkas mycket av pH värdet medan både Co, Ni och Cu inte visar på tydliga trender som funktion av pH.

Landskapsvariabler som styrfaktor för variation av metallhalter i programmet omdrev

Två olika typer av analyser genomfördes. En som baseras på landskapsvariabler och en så kallad partition analys och en annan som baseras på PLS. Variabler som användes för prediktion av observerade metallhalter i de sju olika ekoregionerna där främst landskapsvariabler anses styra är:

Humus (abs_F_5cm > 0.1), MAGIC (dpH > 0.6), area (sjöyta/yta > 10), agri (%jordbruk > 10%), urban (% urban > 10%), höjd över havet (Höh > 300m) , djup (beräknade medeldjup > 10m), punktkällor (punktkälla inom 5km > 1), ALK1 (alkalinitet > 1mM), ALK2 (alkalinitet > 0.2mM), trofisk status (PO₄ > 24 ppb), pH (pH > 6), Osgood (Osgood > 7).

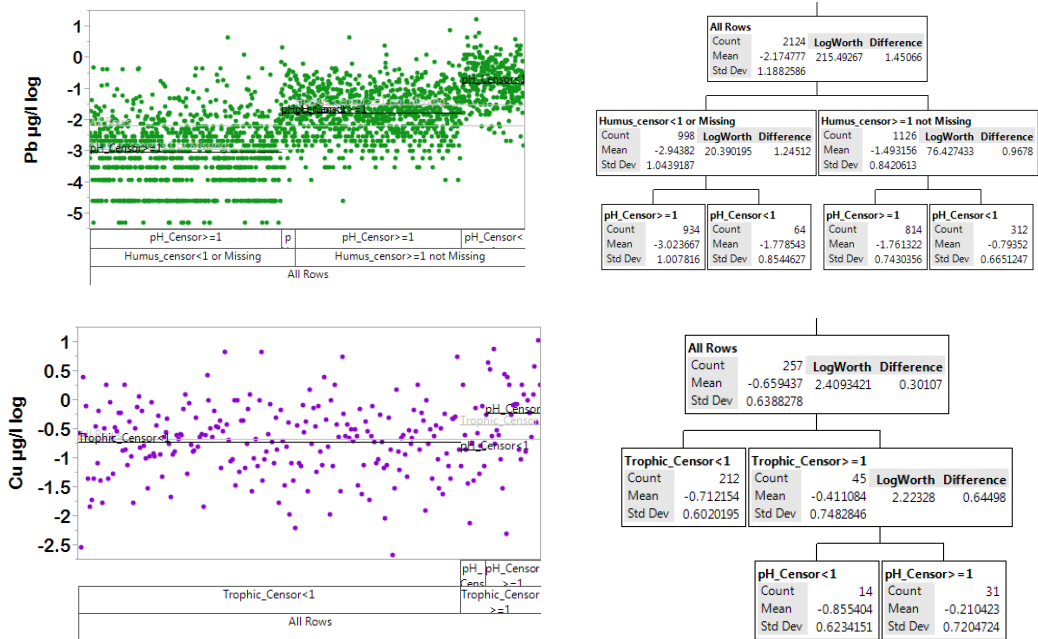
Eftersom metallhalter visade stora variationer inom ekoregionerna användes ln normaliserade värden som prediktionsvariabel. Ett mycket stort antal olika statistiska analyser genomfördes för de sex olika metallerna i de sju olika ekoregionerna. Nedan redovisas ett urval av representativa resultat av dessa analyser.

Partition analysis

Tabell 38: Förklaringsgrad av observerade värden (R²) med upp till tre olika variabler och där skillnaden i modellen med ytterligare en variabel skulle leda till mindre än 10 % relativ förbättring.

ER	Cd	Co	Ni	Cu	Pb	Zn
1	0.13	0.11	0.033	0.04	0.13	0.12
	humus,Magic	pH, humus	Djup, humus	Humus, djup	Humus, djup	Humus, Alk2
2	0.09	0.45	0.10	0.03	0.47	0.37
	pH, humus	humus, pH	Humus, Alk2	Punkt, Alk2	humus, pH	Humus, pH
3	0.14	0.28	0.12	0.10	0.26	0.23
	pH, humus	humus, pH	Humus, agri	Osgood, punkt	humus, pH	pH, humus
4	0.27	0.32	0.28	0.13	0.39	0.31
	pH, humus	humus, pH	Trofisk, Magic	Trofisk, Osgood	humus, ALK2	Alk2, pH
5	0.13	0.29	0.25	0.16	0.45	0.35
	Alk2, humus	humus, pH	Alk1, humus	Humus, magic	humus, trofisk	Humus,pH
6	0.43	0.41	0.14	0.10	0.54	0.55
	pH, humus	pH, humus	Trofisk, humus	Trofisk, Osgood	humus, pH	pH, humus

7	0.39	0.49	0.19	0.07	0.54	0.52
	pH, humus	humus, pH	Humus, Magic	Trofisk, pH	Humus,pH	pH, humus



Figur 21: Exempel av resultat av en partition analys av halter Pb ($R^2 = 0.47$) i ekoregion 2 (överst) och Cu ($R^2 = 0.04$) (nedan). I högre delen förklaras vilka faktorer som kan användas statistiskt för att urskilja grupper av prover.

Av analysen framgår att denna typ av analys kan beskriva upp till 54 % av den observerade variationen. Det är dock bara ett fåtal områden och ett fåtal metaller där analysen ger värdefull information (Co i ER2, ER6 och ER7 och för Pb i ER2, ER5 och ER6). Den observerade variationen av Cu kan inte beskrivas med de tillgängliga variablerna. Denna analys låg till grunde för urval av parameter för den nedanstående multivariata analysen.

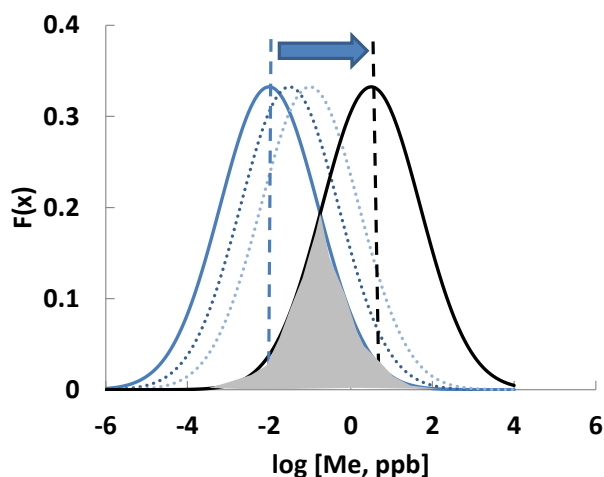
PLS analys

Parameterurval av faktorer som styr metallhalter gjordes även med PLS analys. Parametrar som användes för detta är baserad på klassgränser som presenterades tidigare. Följande parametrar ingick i analysen:

Humus_Censor, Trophic_Censor, Osgood_Censor, Alk_Censor2, ALK_Censor1, pH_Censor, PointSource_Censor, Altitude_Censor, Depth_Censor, Urban_Censor, Agri_Censor, Area_Censor, No point source in R1km, No point source in R5km, No point source in R10km och North_Censor

I ett första steg modellerades de logaritmiska metallhalterna för alla metaller med alla variabler. Därefter analyserades med hjälp av VIP vilka variabler var statistisk signifikant i relation av antal faktorer och antal variabler. För de allra flesta modeller tillkom det inte mer än 2 % prediktionsförmåga efter 2 komponenter. Därför valdes det att bara använda två komponenter.

I denna del av rapporten undersöks om man kan använda olika typer av sjöar för att urskilja skillnader i metallhalter. I föregående del av rapporten användes ett antal klassningar för att urskilja vilka landskapsvariabler som möjligen kan styra metallhalter. Denna analys ska utvidgas genom att genomföra en PLS analys som beskriver vilka av de olika faktorerna som är signifikanta för att urskilja olika gruppers medianvärden. Som det beskrivs nedan så kan en sådan analys bara urskilja förskjutningar av medianvärden av populationer och inte dras fördelningar (standardavvikelser).



Figur 22: Schematiskt förklaring hur en fördelning av metallhalter påverkas av enskilda faktorer. En korrektion av ett antal landskapsvariabler (t.ex. höjd över havet, pH värde etc.) kan leda till att medianvärdet av hela populationen förskjuts till högre värden. Det grå området markera prover där det kan finnas överlapp mellan båda populationer och där man inte med säkerhet kan urskilja effekter

Tabell 39: Signifikanta faktorer som styr metallhalter (ln Me) i omdrevsjöar för metallerna bly (Pb), koppark (Cu), nickel (Ni), zink (Zn), kobolt (Co) och Kadmium (Cd). Tabellen anger medelvärde (intercept), förklaringsgrad efter en faktor (R2_fac1), och efter ytterligare en faktor (R2_Fac2) samt konstanterna för de olika signifikanta bidragen till modellerna. T.ex., så ökar metallhalten för Pb med ungefär en log enhet (0.98) när absorbansen (AbsF_420_5cm) överstiger 0.1 (Humus_censor). Blå markerade parametrar indikerar en ökning av medelhalten medan röd markerade parametrar indikerar en sänkning.

	Pb µg/l ln	Cu µg/l ln	Ni µg/l ln	Zn µg/l ln	Co µg/l ln	Cd µg/l ln
Intercept	-1.29 -----	-0.75 -----	-1.64 -----	0.98	++++ -2.19 -----	-4.02 -----
R2_Fac 1	56.7	23.8	33.8	45.6	46.9	18.1
R2_Fac 2	1.0	2.4	4.1	9.2	9.8	3.7
Humus_censor	0.98 ++++	0.22 +++	0.67 +	0.89 ++++	0.34 ++	
Alk_Censor2	-0.56 --	0.23	-0.50 ---	-0.34		
pH_Censor	-0.94 ----		-0.76 ----	-0.92 --	-0.71 -	
Trophic_censor		0.35 -	0.41 +			
Altitude_Censor	-0.38 --	-0.23 +++	-0.24 ++	-0.28 --	-0.39 -	-0.10
NPS in R1km		-0.21 -				
NPS in R5km	-0.24 -	-0.20 ++	-0.18	-0.30 -	-0.20	-0.12
NPS in R10km	-0.20 -	0.04 ++	-0.07	-0.21 -	-0.12	-0.03
Agri_Censor		0.34 --	0.50 +			
Area_Censor			0.29 +			
North_censor	0.28 +	0.26	0.32	0.16 +	0.42 +	

För metallerna Pb, Zn, Co och Cd fins en signifikant ökning av metallhalter med ökande humushalt. Prover med pH värden över 6 (pH_censor) leder till en signifikant sänkning av halterna för metallerna Pb, Zn, Co och Cd. Prover med alkalinitet över 0.2 mekvL⁻¹ förväntas ha lägre metallhalter för metallerna Pb, Zn och Cd). För att kunna läsa tabellen anges följande exempel för halten Pb i en sjö med egenskaper enligt tabellen nedan.

Tabell 40: Förklarande exempel för skattning av medelhalt Pb i en sjö med ovanstående karaktärs-egenskaper (Abs_F >0.1, ALK < 0.2, pH > 6, PS finns inom 10km, sjön ligger ovanför 300m höjd och inom ER1-3).

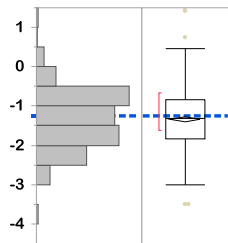
	Abs_F > 0.1	ALK < 0.2mekv	pH > 6	Höjd > 300m	PS_5m	PS_10k m	ER4- 7
EX 1	JA	NEJ	JA	NEJ	JA	JA	NEJ
	Humus_C	ALK_C2	pH_C	Alt_C	PS_R5	PS_R10	North
	+0.98	0	-0.94	0	0	0	0
EX 2	NEJ	NEJ	JA	JA	NEJ	NEJ	NEJ
	Humus_C	ALK_C2	pH_C	Alt_C	PS_R5	PS_R10	North
	0	0	-0.94	-0.38	-0.24	.0.2	0

De förväntade medelvärden för ln Pb för sjötyp 1 och 2 kan räknas ut och sedan back-transformas till halter i µg L⁻¹ :

$$\text{EX 1: Ln [Pb]} = -1.29 + 0.98 - 0.94 = -1.25 \quad (0.34 \text{ ppb} ; 0.34 = 2.303^{-1.25})$$

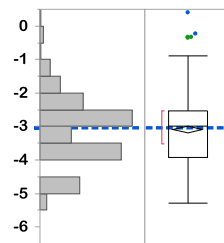
$$\text{EX 2: Ln [Pb]} = -1.29 - 0.94 - 0.38 - 0.24 - 0.2 = -3.05 \quad (0.08 \text{ ppb} ; 0.08 = 2.303^{-3.05})$$

Nedan jämförs det predikterade medianvärdet med hela populationen för båda exemplen. De blåa linjerna anger det modellerade medianvärdet. I båda fallen ligger det modellerade värdet mycket nära det verkliga medianvärdet. I båda grupper förekommer dock prover med både högre och lägre värden enligt förklaringen ovan. Spridningen av populationen påverkas av antal sjöar som faller i denna landskapsklass (EXP 1 , n = 298 och EXP2 = 351).



Quantiles	
100.0%	maximum 1.43508
99.5%	1.41111
97.5%	0.09531
90.0%	-0.5276
75.0%	quartile -0.844
50.0%	median -1.3093
25.0%	quartile -1.8326
10.0%	-2.3026
2.5%	-2.6593
0.5%	-3.5066
0.0%	minimum -3.5066

Summary Statistics	
Mean	-1.335159
Std Dev	0.7180445
Std Err Mean	0.0359923
Upper 95% Mea	-1.264399
Lower 95% Mean	-1.405918
N	398



Quantiles	
100.0	maximu 0.40547
99.5%	-0.0818
97.5%	-1.1587
90.0%	-1.8971
75.0%	quartile -2.5257
50.0%	median -2.9957
25.0%	quartile -3.912
10.0%	-4.6052
2.5%	-4.6052
0.5%	-5.2983
0.0%	minimu -5.2983

Summary Statistics	
Mean	-3.096818
Std Dev	0.973664
Std Err Mean	0.0519703
Upper 95% Mea	-2.994604
Lower 95% Mea	-3.199031
N	351

Tabell 41: Förklarande exempel för skattning av medelhalt Pb i en sjö med ovanstående karaktärs-egenskaper (Abs_F >0.1, ALK < 0.2, pH > 6, PS finns inom 10km, sjön ligger ovanför 300m höjd och inom ER1-3).

	Abs_F > 0.1	ALK < 0.2mekv	pH > 6	Höjd > 300m	PS_5m	PS_10k m	ER4-7
Högst	JA	NEJ	JA	NEJ	JA	JA	JA
	Humus_C	ALK_C2	pH_C	Alt_C	PS_R5	PS_R10	North
	+0.98	0	-0.94	0	0	0	0
Lägst	NEJ	NEJ	JA	JA	Ja	Ja	NEJ
	Humus_C	ALK_C2	pH_C	Alt_C	PS_R5	PS_R10	North
	0	0	-0.94	-0.38	-0.24	.02	0

Högst (n = 636 sjöar): -0.97 (0.45 ppb ; 0.45 = 2.303^{-0.97})

Lägst (n= 147 sjöar): -3.61 (0.05 ppb ; 0.05 = 2.303^{-3.61})

Likande analyser skulle kunna göras för Zn eller Co där modellprediktioner är nästan lika bra ($R^2 > 0.5$) Däremot är förväntningar låga för att denna typ av modell kan beskriva förhållanden för Cu, Ni och Cd.

KORTINFO (Box 8)

Landskapsvariablers effekt på metallhalter

PLS analysen visar att landskapvariablerna kan användas för att urskilja medianhalter i populationer av prover.

För Pb, Co och Zn kan de användas för att jämföra olika landskapseffekter.

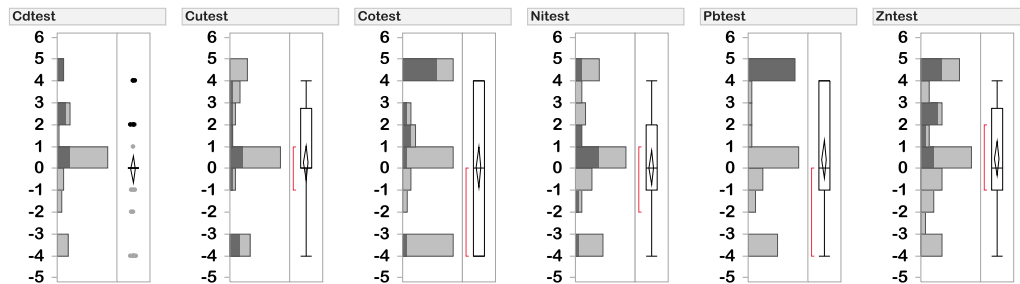
För Pb kan variationer av en faktor upp till 8 förklaras med ett fåtal landskapsparameter.

Den stora spridningen av koncentrationer kan således kvantitativt kopplas till landskapet och hjälp att ta fram förväntade värden i okända sjöar och hjälp vid urval av objekt för att ta fram bakgrundsvärden.

Utvärdering av upprepad provtagning i dataset trendsjöar

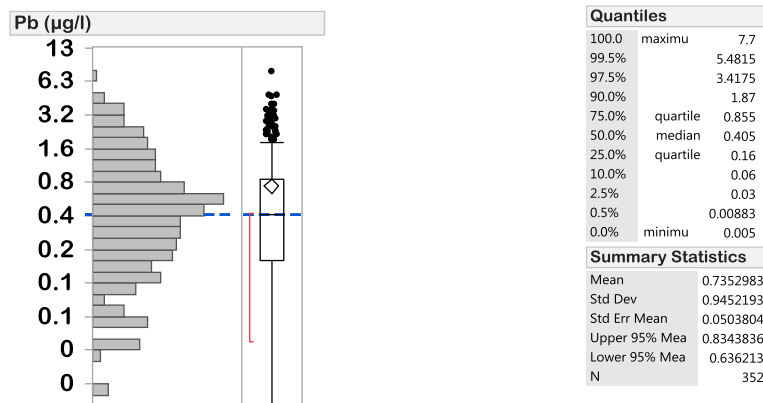
Beräkningar av bakgrundsvärden för sjöar påverkas av den temporala variationen av metallhalter över tid. Stora variationer i en och samma sjö över tiden leder till en stor standardavvikelse som gör det svårt att statistiskt urskilja sjöar med låga halter från sådana som har högre halter. Sjöar med lågt pH har oftast högre metallhalter men bildar en mindre grupp av sjöar. Det finns dock även sjöar med högre halter och hög variation som har högre pH värden. Dessa sjöar vill man kunna identifiera för att kunna sälla bort när man tar fram bakgrundsvärden.

I denna sektion undersöktes om det fanns sjöar som hade uppmätta metallhalter som låg under medianhalten för hela populationen fyra år i rad (2007-2010). Enligt metod delen är sannolikheten att detta inträffar mindre än 4 %. Dataunderlaget för detta test är ett urval av trendsjöar (n= 44) där mätvärden fanns för hela perioden 2007-2010. I nedanstående diagram redovisas antal sjöar där analysresultat fyra år i rad har haft värden som låg under medianvärdet för hela datasetet.



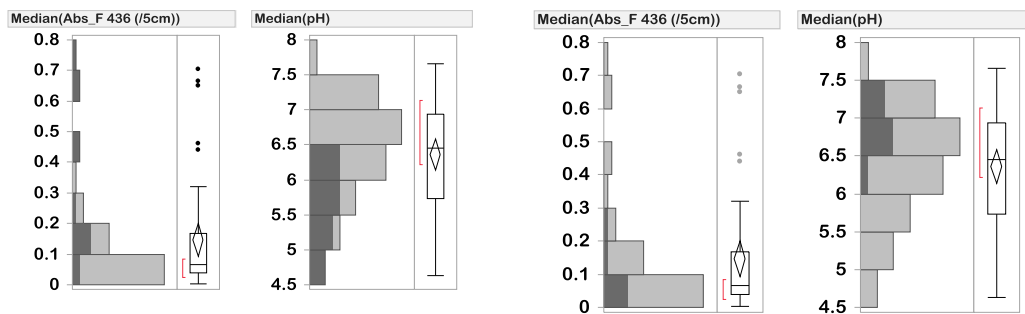
Figur 23: Översikt över sjöar som har legat fyra gånger över (värden högst upp mellan 4-5), sådana som har legat fyra gånger under (längst ner mellan -3 till -4) och sådana som har pendlat mellan att ligger över eller under minst ett av åren.

Istället för att utvärdera alla metaller så koncentrerar sig nedanstående text på bly som hade en medianhalt av $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ och som är en av de viktigaste metallerna vid bedömningen av miljötillståndet.



Figur 24: Logaritmsikt plottad fördelning av Pb halter i det reducerade datasetet trendsjöar (44 sjöar med 4 prover per år) till vänster där medianhalt är markerad med blått streck och statistiska värden för alla 352 prover som ingick i undersökningen (44 sjöar under 8 år med 1 provtagning per år)

I följande sjöar har det förekommit uppmätta halter av Pb som låg över Q_{50} (median) fyra år i rad: Hällsjön, Gipsjön, Sännen, Harasjön, Svartesjön, Svartesjön, Rammsjön, Gris-sjön, Älgarydssjön, Rammsjön, Storasjö, Hinnasjön, Tomeshultagölen, Grissjön, Lång-sjön, och Ämten. I följande sjöar har Pb värden haft halter som låg under Q_{50} (median) fyra år i rad: Bysjön, St. Lummersjön, Öjsjön, Tväringen, Hagasjön, Tångerdasjön, Yman, Glimmingen. För att kunna identifiera vilka faktorer som styr låga bakgrundshalter vore det intressant att undersöka vilka faktorer som urskiljer dessa sjöar från de andra. Två viktiga faktorer är pH och absF. Det är ganska tydligt att det går en skiljelinje vid pH 6 och Abs_F > 0.1. Detta bekräftar de andra resultaten i denna studie.



Figur 25: Fördelning av parametrar Abs_F436 och pH för sjöar som låg över medianvärden fyra gånger i rad (till vänster) eller som låg under fyra gånger i rad (till höger)

Sjöar med lågt pH (under pH 6) i kombination med högre halter TOC (AbsF > 0.1) har förmodligen naturligt högre halter Pb än sådana som har högre pH och lägre TOC.

Baserad på denna analys kan det undersökas varför vissa sjöar som uppfyller samma krav (pH > 6 och AbsF < 0.1) ändå har högre halter av Pb under vissa år. Under hela mätperioden 2007-2014 har 15 sjöar haft Pb halter minst två gånger över medianvärdet fast pH värdet var under pH 6 och Abs_F under 0.1. Bortser man från halter som ligger inom 50% felmarginal från median (Pb < 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$) och från de sjöarna som bara överskrider medianvärdet en gång under hela åtta årsperioden så återstår sjöarna Hinnasjön (8), Svart-sjön (8), Långsjön (6), Sännen (5), Västra Solsjön (4), Siggeforasjön (3) och Stora Tre-sticklan (3) samt Fagertärn (2). Dessa sjöar har överskridit medianhalten Pb med mer än 50% upprepade gånger fast de hade låg humushalt (abs_F < 0.1) och högre pH värde (pH > 6) vid provtagningen.

Detta skulle kunna undersökas vidare. Möjligen så finns det a) en naturlig orsak för större inomårsvariationer i dessa sjöar som har en naturlig orsak eller så kan det vara så att det förekommer en återkommande förorening under vissa år. Geologin inom området eller antropogen påverkan skulle kunna undersökas vidare. Denna metodik tillåter att urskilja sjöar med större inomårsvariation och kan möjligen användas för att ta fram bättre bakgrundsvärden i sjöar med relativt lägre humushalt och neutral pH.

Analysen visar att det finns sjöar över hela landet med Pb halter under 0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ som möjligen kan användas som en övre gräns för naturlig bakgrundshalt av Pb. Denna analys

skulle kunna bekräfta en tidigare bedömning av naturvårdsverket där $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ansågs vara ett lågt värde (Naturvårdsverket 1999) som också sammanfaller med medianvärdet för omdrev (2009-2014). Möjligen kan bakgrundshalten ligga lägre närmare $0.06 \mu\text{g L}^{-1}$ som representera Q_{25} i dataset omdrev efter att man bortser från 900 objekt som har pH under 6 och $\text{AbsF}_{420} > 0.1$. Detta värde är mycket nära till det lägsta beräknade värde från PLS modellen ($0.05 \mu\text{g L}^{-1}$) som beskrivs längre ner. Dessa värden ligger bara runt sex gånger över kvantifieringsgränsen av Pb i dagens MÖ program. Skulle man välja samma kriterium för Cd som också styrs av pH och färg så erhåller man ett värde av 0.003 (Q_{25}) för det reducerade omdrev datasetet. Värdet för Pb och Cd ligger mer än tre gånger under värdet som angavs 1999 (Naturvårdsverket 1999) som låga värden. I de flesta vattendrag och sjöar har både Pb och Cd halten sjunkit under de senaste 20 åren och återgår, mycket långsamt, till naturliga halter.

KORTINFO (Box 9)

Variation av metallhalter över tid

För att kunna urskilja sjöar med låga halter och låg variation från sjöar med hög variation föreslås att minst 4 prover ska tas (4 prover under ett helt år 4 år i rad varje år vid samma tidspunkt).

Denna metod kan användas för att ta fram bakgrundsvärden för sjöar.

Stor temporal variation av metallhalter styrs oftast av stor variation av pH och färg.

Sjöar som har stor temporal variation i metallhalter över tid men samtidigt en jämt höga pH värden (> 6) och låg färg ($< 0.1 \text{ absF}_{5cm}$) är möjligen påverkad av punktkällor eller diffusa källor som inte är aktiva under hela året. Dessa sjöar bör exkluderas från beräkningen av bakgrundsvärden.

Den statistiska analysen (urval av trendsjöar med 4 prover per år, Q_{25} och resultat från PLS) indikerar att bakgrundsvärden för Pb kan ligga runt $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ och för Cd runt $0.003 \mu\text{g L}^{-1}$.

Bakgrundsdata – jämförelse med Herbert et al

I de flesta klasserna blev bakgrundshalterna beräknade på omdrevssjöarna lägre jämfört med i den tidigare studien gjord av Herbert et. al 2009. I klass S5YN d.v.s. sjöar i region 5 med hög humushalt och låg alkalinitet blev resultaten samstämmiga. För kobolt blev bakgrundshalterna i flera av klasserna betydligt högre än Herbert et. al. (2009)

Tabell 42: Procentuell jämförelse av medianvärdena Herbert et al (2009) och omdrevssjöar i respektive region och klass. Negativa värden betyder att denna studie erhöll lägre värden. Omdrevssjöar med punktkällor inom 1 km radie finns ej med i datasetet. Sjöar med avvikande resultat (>3*s) är exkluderade i datasetet.

ER	Class	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
1	S1NN	9,52	36,36	100,00	33,33	-10,00
2	S2NN	-26,47	-74,19	-36,36	-81,48	-85,81
2	S2YN	26,98	-73,03	-11,54	-62,50	-68,33
3	S3NN	50,00	-13,95	-26,92	-40,00	-68,00
4	S4NN	42,86	-22,66	-22,37	-46,43	-66,52
4	S4NY	-22,22	-36,36	-49,28	-71,05	-62,69
4	S4YN	-25,33	-10,31	-3,73	-33,33	-47,27
4	S4YY	107,69	-69,09	37,50	-50,00	-30,00
5	S5NN	-90,91	-22,45	-47,37	-91,78	-92,00
5	S5NY	46,24	-5,47	21,00	-75,00	-49,09
5	S5YN	6,36	-11,54	-1,67	3,28	-17,24
5	S5YY	**	**	**	**	**
6	S6NN	92,31	-55,63	0,00	-60,23	-34,31
6	S6YN	210,00	-30,30	25,00	-51,88	-28,92
7	S7NN	-42,67	2,08	-16,67	-70,37	-80,73
7	S7YN	-66,52	-34,72	-23,21	-42,05	-54,24

Klasser: +/- 20%=gul
 >50% lägre värden=mörk grön
 >50% högre värden=röd
 20-50% lägre värden=ljus grön
 20-50% högre värden= orange
 ** värden saknas pga. för få sjöar (<3 sjöar)

KORTINFO (Box 10)

Bakgrundsdata – Jämförelse med Herbert et. al.

Medianvärden av omdrev är lägre än i en tidigare analys (Herbert et al.). Omdrev har över lag lägre Pb, Cu och Zn medianhalter. Detta kan ha orsakats av flera faktorer. I våran analys uteslöt vi punktkällor, sjöar som påverkas av tätort eller jordbruk och kalkade sjöar. Det är dessutom tänkbart att metallhalter har sjunkit de senaste tio åren.

Halten Co i sjöarna var delvis högre.

Skillnader mellan totalhalter och halter av filtrerade metaller

Resultaten från de filtrerade och ofiltrerade proverna i omdrevssjöarna 2015 kan jämföras mot en tidigare studie som gjordes på vattendrag (Köhler S., 2014). I den studien hade förhållandet mellan filtrerade och ofiltrerade beräknats på prover med uppmätta halter över 3 gånger detektionsgränsen d.v.s. rapporteringsgränsen. När samma kriterier används för denna studie så överensstämmer resultaten väl (Tabell 43)

De olika kvoterna har klassats och $Me_{\text{filt}/\text{ofilt}}$ mellan 0,5-1 (grönmarkerade) kan anses vara acceptabla resultat där skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade är logiska. Medianvärdet visar att skillnaden mellan filtrerade och ofiltrerade prover i merparten av proven ger liknande resultat med undantag för bly och kobolt. Bly och kobolt blir högre i de ofiltrerade proven än i de filtrerade proven vilket överensstämmer med tidigare studier utförda vid Geokemiska laboratoriet (Wallman K., Andersson J., 2009).

För en del ämnen är precisionen låg kring rapporteringsgränsen vilket eventuellt kan vara en orsak till att kvoter över 1 förekommer. Om enbart prover med uppmätta halter över 10 gånger detektionsgränsen studeras så blir $Me_{\text{filt}/\text{ofilt}}$ likvärdig resultaten från då prover med uppmätta halter över 3 gånger detektionsgränsen studeras (jämför Tabell 43 och Tabell 44). Prover med en kvot över 1 (vit markerade) beror troligtvis istället på kontaminering vid filtrering.

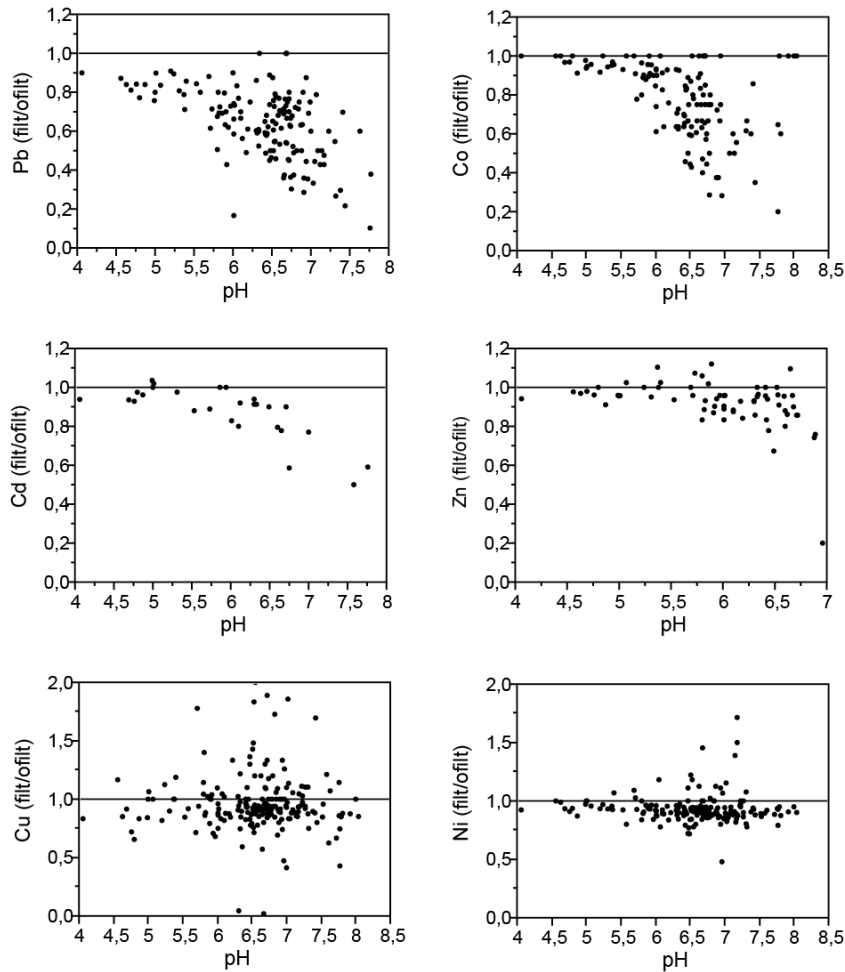
Tabell 43: Förhållandet mellan resultaten från filtrerade och ofiltrerade prover inom omdrevssjöarna 2015. Prover med uppmätta halter lägre än 3 gånger detektionsgränsen finns inte med i beräkningarna. Kvoter inom parentes är hämtade från tidigare studie på vattendrag (Köhler, 2014). Klasser: $Me_{\text{filt/ofilt}} < 0,25$ -0,5 gul $Me_{\text{filt/ofilt}} < 0,5$ -1 grön $Me_{\text{filt/ofilt}} > 1$ gul.

	Cu filt/ofilt	Zn filt/ofilt	Cd filt/ofilt	Pb filt/ofilt	Co filt/ofilt	Ni filt/ofilt
Q ₅	0,66 (0,64)	0,60 (0,41)	0,46 (0,61)	0,29 (0,22)	0,33 (0,31)	0,77 (0,66)
Q ₂₅	0,85 (0,84)	0,80 (0,64)	0,75 (0,80)	0,50 (0,45)	0,50 (0,56)	0,88 (0,85)
Median	0,93 (0,92)	0,90 (0,82)	0,88 (0,90)	0,63 (0,61)	0,73 (0,72)	0,92 (0,91)
Q ₇₅	1,04 (1,03)	0,97 (0,94)	0,98 (1,00)	0,76 (0,79)	0,94 (0,91)	0,96 (0,96)
Q ₉₅	1,70 (1,61)	1,31 (1,32)	1,09 (1,20)	1,00 (0,94)	1,00 (0,99)	1,18 (1,15)
N	194	148	98	180	176	192

Tabell 44: Förhållandet mellan resultaten från filtrerade och ofiltrerade prover inom omdrevssjöarna 2015. Prover med uppmätta halter lägre än 10 gånger detektionsgränsen finns inte med i beräkningarna. Klasser: $Me_{\text{filt/ofilt}} < 0,25$ -0,5 gul $Me_{\text{filt/ofilt}} < 0,5$ -1 grön $Me_{\text{filt/ofilt}} > 1$ gul.

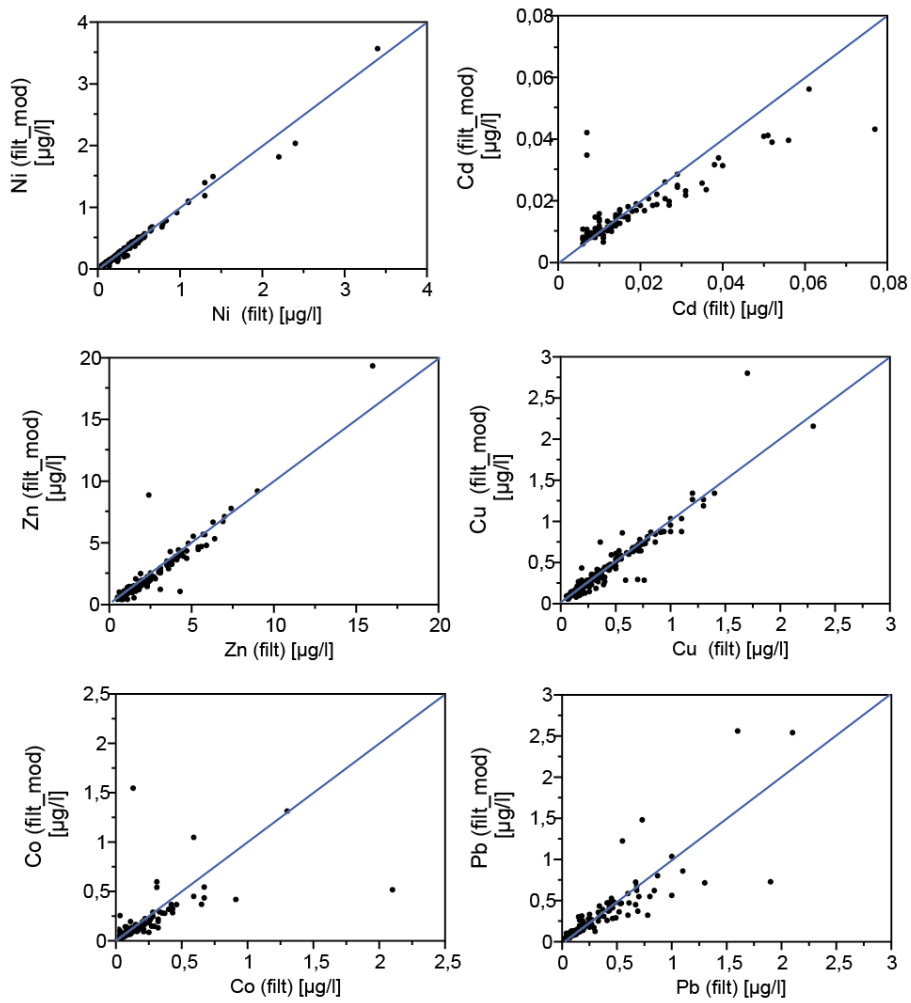
	Cu filt/ofilt	Zn filt/ofilt	Cd filt/ofilt	Pb filt/ofilt	Co filt/ofilt	Ni filt/ofilt
Q ₅	som ovan	0,75	0,54	0,32	0,38	0,79
Q ₂₅	som ovan	0,88	0,81	0,52	0,64	0,88
Median	som ovan	0,95	0,92	0,67	0,80	0,92
Q ₇₅	som ovan	0,98	0,98	0,77	0,94	0,95
Q ₉₅	som ovan	1,09	1,17	0,90	1,00	1,13
N	194	66	28	147	125	179

För Pb och Co ökar skillnaden mellan ofiltrerat och filtrerat prov tydligt med ökat pH (Figur 26). För Cd och Zn syns ett svagt samband mellan pH och $Me_{\text{filt/ofilt}}$ medan det för Ni och Cu inte syns något samband alls.



Figur 26: $Me_{\text{filt/ofilt}}$ plottat mot pH. Prover med uppmätta halter lägre än 10 gånger detektionsgränsen finns inte med i beräkningarna. Ett avvikande värde för Cd med en kvot på 1,3 och två Cu med kvot >2 finns inte med i figuren.

Empiriska modeller finns för att modellera halten av lösta metaller med hjälp av andra kemiska parametrar (Köhler, S., 2014) (se bilaga 12 för ekvationerna). De modellerade värdena överensstämmer väl med de uppmätta halterna i de filtrerade proven (Figur 27). Det ena provet som avviker på Cd samt provet som avviker på Co har mycket hög konduktivitet (111 mS/m25). Det prov som avviker på bly har lägst pH av alla prov (pH 4.06). Eventuellt har modellen begränsningar vad gäller i vilket pH intervall som ekvationen fungerar.



Figur 27: Beräknad halt plottad mot uppmätt halt i filtrerat prov. Blå linje visar 1:1 linjen. Två avvikande värden för Cu, ett avvikande värde för Co och ett avvikande värde för Pb finns inte med i figuren. Figurer med samtliga prover finns i bilaga 13.

KORTINFO (Box 11)

Skillnader mellan totalhalter och halter filtrerade metaller

Filtrerade halter av metaller kan beräknas enligt tidigare anvisning.

Förhållandet mellan resultaten från filtrerade och ofiltrerade prover i sjöar liknar den från rinnande vatten d.v.s. att Pb och Co tenderar att bli högre i ett ofiltrerat prov samt att det föreligger risk för kontaminering av Cu, Zn, Cd och Ni vid filtrering.

Både Co och Pb påverkas av pH medan de andra metallerna förekommer främst som lösta metaller oberoende av pH (Köhler).

För Cu verkar filtreringen leda till artefakter med högre halter i det filtrerade provet som bör undersökas vidare.

Andel metaller i löst form sjunker i följande ordning: Cu, Ni, Cd > Zn > Co > Pb.

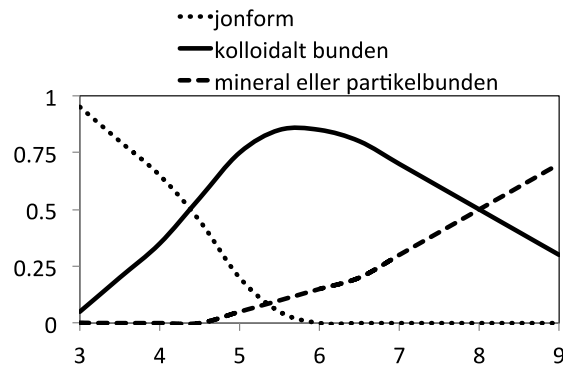
Den tidigare erhållna beräkningsmetoden för halten för filtrerade metaller är robust och kan även användas för sjöar.

Modellering med VisMinteq

I svag syra eller neutrala vatten föreligger de flesta metaller antingen som lösta metaller i oorganisk form, bunden till humus eller bunden till ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), lera, gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$). De sistnämnda faserna har olika storlek men anses inte vara löst då de antingen är i kolloidal eller partikulär form. En mera detaljerad beskrivning hittar man i Köhler (2014). Detta är schematiskt uppförd i figuren nedan.

Ferrihydrit kan antingen föreligga i kolloidal form (storlek < 50nm) eller i partikulär form (storlek > 0.45 μm) vilket gör det svårt att bestämma halten metaller som är bundna till ferrihydrit. Modelleringssverktyg VisualMinteq⁵ kan användas för att beräkna koncentration av metaller bundna till lösta humusämnen och koncentration av metaller bundna till kolloidalt eller partikulärt järn. Programmet kan också skatta koncentration av järn i form av ferrihydrit. Indata till programmet är totalhalter metaller (Me_{tot}), Fe, Al, TOC, pH och koncentration av huvudämnena.

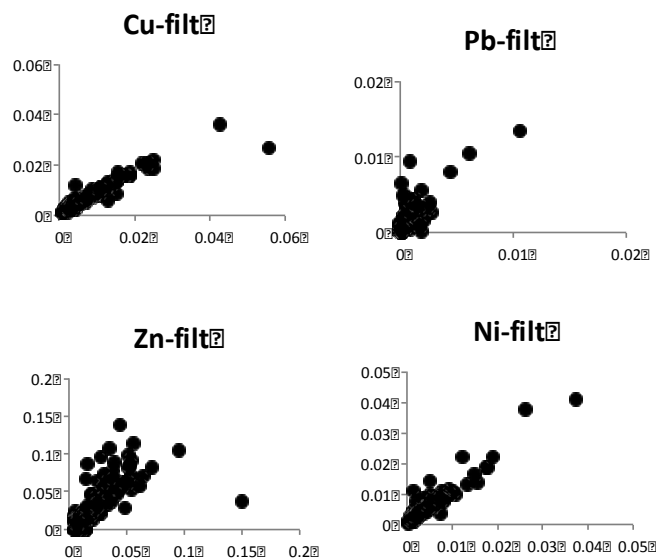
⁵ <http://vminteq.lwr.kth.se/>



Figur 28: Förenklad skiss över hur metallerna fördelar sig mellan tre olika typer av faser (jonform, kolloidalt bunden till mineral eller partiklar) som funktion av pH. $Me_{tot} = Me_{org} \text{ (jonform)} + Me_{org} + Koll-Me \text{ (båda kolloidalt bunden)} + Part-Me \text{ (mineral- eller partikelbunden)}$.

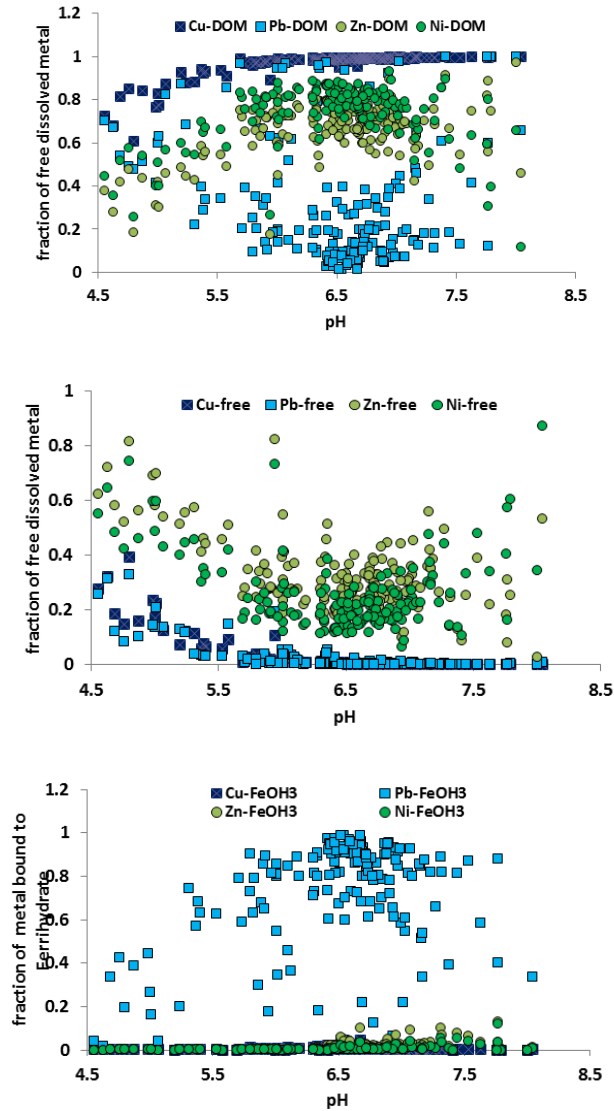
$$Me_{tot} = Me_{org} \text{ (jonform)} + Me_{oorg} + Koll-Me \text{ (kolloidalt bunden till antingen TOC eller ferrihydrit)} + Part-Me \text{ (mineral- eller partikelbunden)} = Me_{filt} + Me_{part}$$

Om metallerna föreligger främst bunden till TOC så bör man kunna jämföra halter av **filtrerade metaller** med humusbundna metaller. Under omdrevprovtagning 2015 genomfördes ca 170 analyser av både filtrerade halter metaller och totalhalter.



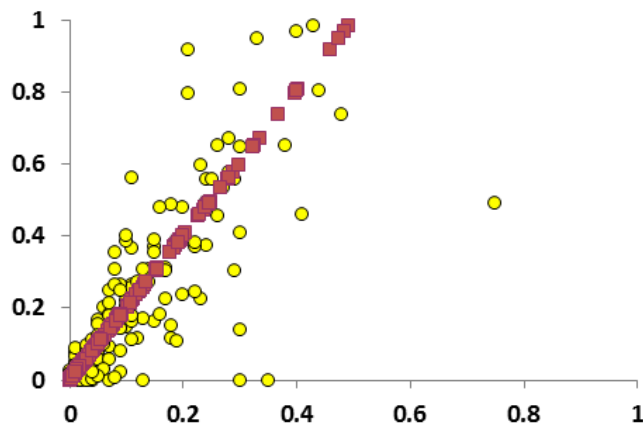
Figur 29: Beräknade halter organiskt bundna metaller mot uppmätta halter filtrerade metaller

För alla metaller finns det bra samband mellan koncentration av halter filtrerade metaller och beräknade halter bunden till TOC (Figur 29). Både Cu och Ni har mycket bra samband vilket antyder att en stor andel av dessa två metaller är bunden till TOC. För Zn finns det en systematisk avvikelse där den filtrerade halten ligger över den beräknade halten bunden till TOC. Detta tolkas som att det finns en betydlig mängd Zn även i jonform. Denna tolkning bekräftas nedan där andelen metaller bunden till TOC av filtrerad halt beräknades som funktion av pH.



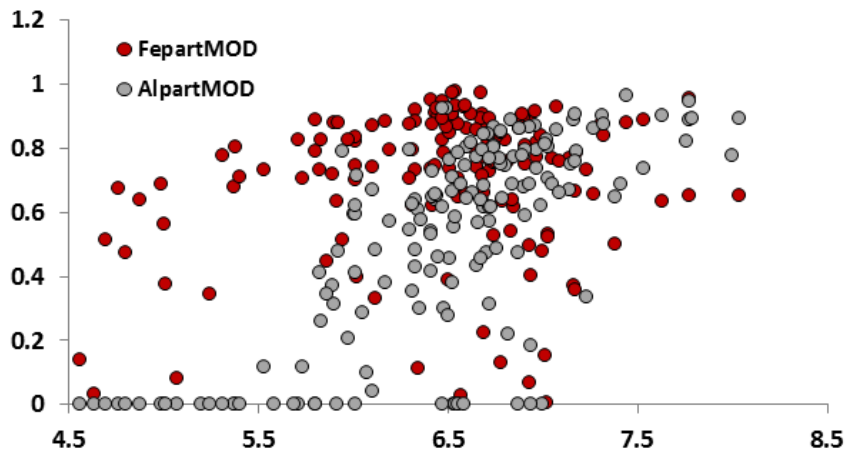
Figur 30: Beräknad andel metaller bunden till TOC av metaller i löst form (överst), beräknad andel metaller i jonform av metaller i löst form (mitten) och andel metaller bunden till ferrihydrit (nederst) som funktion av pH. Färgkodning enligt ovan.

Visual Minteq beräkningarna visar att det bara är Pb som till stor del är bunden till ferrihydrit inom pH området 5.5 till 7 (Figur 30). Detta möjliggör att även jämföra halten partikulärt bundet Pb och uppmätta halt partikulärt bundet Pb ($Me_{part} = Me_{tot} - Me_{filt}$). Antar man att hälften av allt ferrihydrit föreligger i partikulär form så finns det en bra överensstämmelse mellan uppmätta och modellerade halter partikulärt Pb (Figur 31).



Figur 31 Modellerat andel Pb i partikulärt form som funktion av uppmätt andel Pb i partikulärt form under antagandet att hälften av ferrihydrit som bildades är partikulärt och därmed inte passera ett 0.45 μ m filter som användes i omdrevprogrammet.

Beräkningen av partikulärt bundet Pb baseras på beräkningar av förekomst av partikulär Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Nedan redovisas andel Fe (röd) och andel Al (grå) som beräknas föreligger i partikulär form. För Al är det tydligt att andel Al i partikulär form ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ökar snabbt när pH är större än pH 6. För Fe däremot kan det finnas en stor andel Fe i partikulär form även vid pH under 5.5. Storleken på partiklarna som bildas är mycket större för Al (> 1 μ m) är för järn (0.05-2 μ m). detta medför att man kan kvantitativt filtrera bort partikulärt Al dock ej partikulärt Fe.



Figur 32: Beräknad andel Al och Fe i partikulär form som funktion av pH.

KORTINFO (Box 12)

Modellering med Vis Minteq

Modellerad halt organiskt bundna metaller kan också användas för att skatta halten filtrerade metaller.

Med stigande pH värde binds metallerna Cu, Ni och Zn av humussubstan-
ser.

Både Cu och Ni föreligger förmodligen till stor del bunden till TOC.

Enligt modellen så kan både Zn och Ni förekomma i betydande andel (>20) i oorganisk form både under sura (pH <6) och alkaliska förhållanden (pH >8).

Pb förekommer till stor andel som partikulärt eller kolloidal bundet Pb. Andel Pb som är biotillgänglig borde därför överskattas.

Är man intresserad av att bättre kunna förstå förekomst av partikulärt och löst Pb bör man utöver totalhalt Fe även analysera filtrerad Fe.

***Beräknad biotillgänglighet för Bly, Nickel, Zink och Koppar
i dataset omdrev***

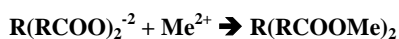
De tre viktigaste parametrarna för beräkningen av biotillgängliga halter metaller är pH, halt löst metall samt halten löst organiskt kol. I omdrevs- och trendsjöarna bestämmer man metallhalter i ofiltrerade men dekanterade prover. Även halten organiskt kol bestäms bara i ofiltrerade prover som TOC (totalt organiskt kol). Dessa analystekniker skulle kunna leda till att halten löst metall överskattas. Ovan redogjordes hur man kan använda sig av två olika tekniker för att räkna fram halt löst metall i vatten. Halten totalt organiskt kol (TOC) i vatten består av partikulärt organiskt kol (POC) och löst organiskt kol (DOC) enligt:

$$\text{TOC} = \text{POC} + \text{DOC}.$$

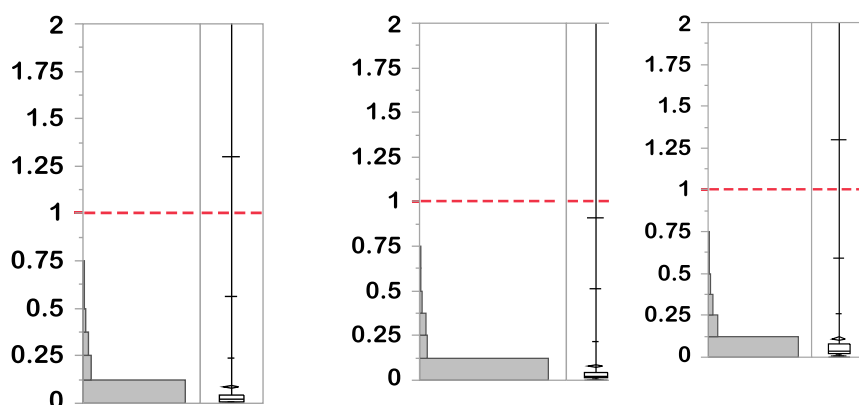
Höga halter DOC binder upp mera metaller och sänker därmed den biotillgängliga andel metall i vatten. POC anses dock inte ha samma kapacitet att binda upp metaller och därför kan värden som baseras på TOC mätningar möjligen leda till en överskattning av den skyddande effekten. Det finns ett större antal studier gjorda i Sverige som visar att POC utgör som mest 30% av TOC. En annan möjlig viktig faktor är skillnader i karaktären hos DOC som beror på nedbrytning och nybildning av DOC. Nybildad DOC som förekommer i näringsrika sjöar med lång omsättningstid har förmodligen en lägre komplexeringskapacitet än DOC som härrör från marken. Eftersom det finns osäkerheter om hur mycket partikulärt organiskt kol som kan finnas i sjöar och hur DOC skiljer sig i sin karaktär

användes Bio-met programmet (Bio-met_bioavailability_tool_v2.3_04-12-2013) med tre olika antaganden. All organiskt kol är DOC (TOC=DOC), 85% är DOC (0.85*TOC = DOC) och bara 50% är löst (0.5*TOC = DOC). Det sistnämnda antagandet är mycket konservativt och risken att överskatta den skyddande effekten av TOC är liten.

Antagandet att bara 50% av TOC är DOC leder till att biotillgängligheten av koppar ökar med en faktor 2 för de flesta proverna (Q₇₅, Q₅₀ och Q₂₅). Det andra mycket mera rimligt antagande att 15% av TOC är i partikulärt form har en försumbar effekt. Metaller kan bindas i komplex med karboxyl- (RCOO⁻) eller fenolgrupper men även med andra laddade så kallade funktionella grupper hos det organiska materialet enligt:



Ekvation 3

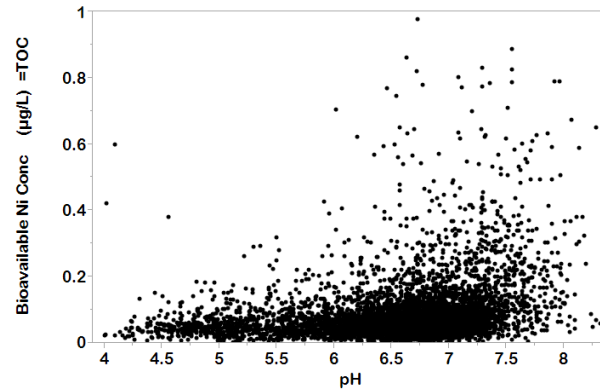


Q _{97.5}	0.56	Q _{97.5}	0.51	Q _{97.5}	0.59
Q ₉₀	0.24	Q ₉₀	0.22	Q ₉₀	0.26
Q ₇₅	0.04	Q ₇₅	0.04	Q ₇₅	0.08
Q ₅₀	0.02	Q ₅₀	0.02	Q ₅₀	0.04
Q ₂₅	0.01	Q ₂₅	0.01	Q ₂₅	0.02
Q ₁₀	0.01	Q ₁₀	0.01	Q ₁₀	0.01
Q _{2.5}	<0.01	Q _{2.5}	<0.01	Q _{2.5}	<0.01
TOC = DOC		TOC*0.85 = DOC		TOC*0.5 = DOC	

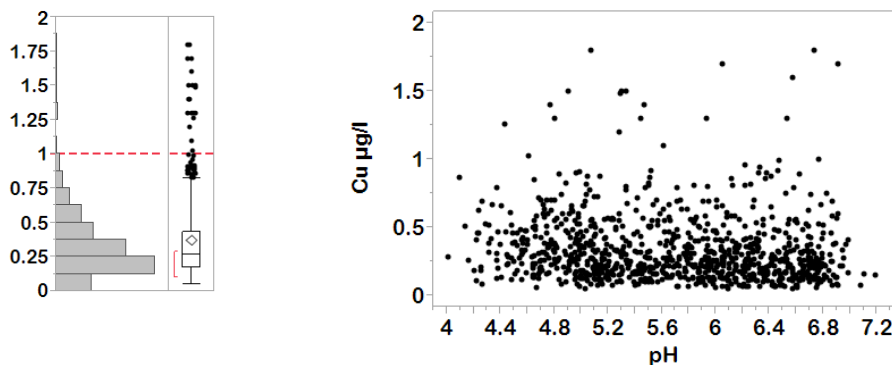
Figur 33: Distribution av beräknad biotillgänglighet av Cu [$\mu\text{g L}^{-1}$] för tre olika antaganden av andel organiskt kol i löst form.

Eftersom det finns en begränsad mängd sådana funktionella grupper minskar närvaro av andra metaller som också binds upp den skyddande komplexbindningen. T.ex. så förekommer det höga halter av aluminium och järn i många humusrika (TOC > 15) och sura sjöar (pH < 6) som delvis konkurrerar ut Cu eller andra spårmetaller på bindningsplatserna av DOC. Detta leder till att biotillgängligt koppar kan underskattas i dessa lägen. Modellen i sin nuvarande form tar inte specifikt hänsyn till detta.

Resultat av beräkningar för Ni och Zn visar som väntat på mindre DOC effekter på biotillgängligheten. Medianvärdet för biotillgängligheten för Ni är 0.06 ppb och för Zn 0.36 ppb. I enlighet med simuleringar som utfördes för de syntetiska vattnen så ökar den biotillgängliga fraktionen med ökande pH.



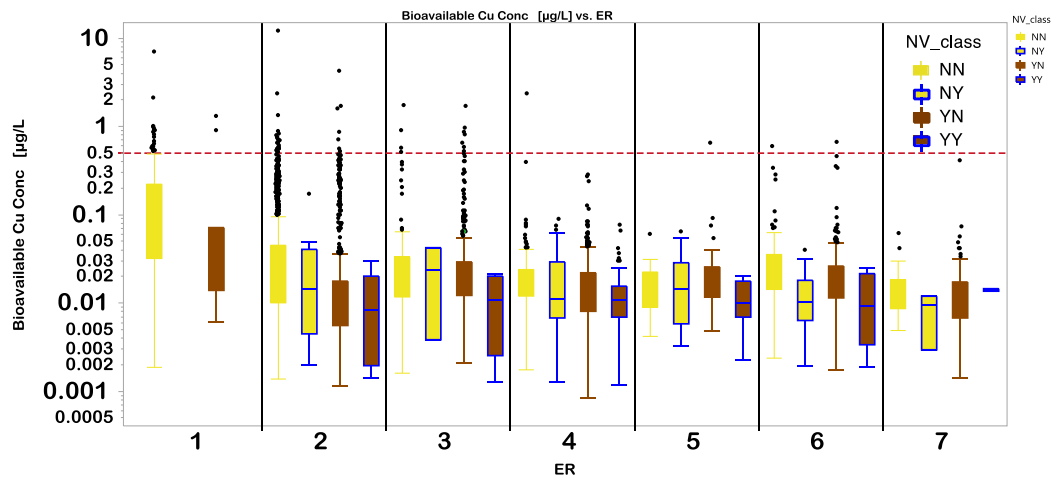
Figur 34: Beräknad biotillgängligt halt Ni [$\mu\text{g L}^{-1}$] som funktion av pH i datasetet omdrev.



Figur 35: Fördelning av Cu halt och förekomst som funktion av pH av koppar i sjöar ($n = 980$ ca 15 % av alla prover) i datasetet omdrev där Bio-Met inte kunde användas eftersom värden låg utanför kalibreringsområdet. Medianhalten Cu är 0.27 ppb och ca 5% av dessa prover har kopparhalt över 1ppb ($n = 26$).

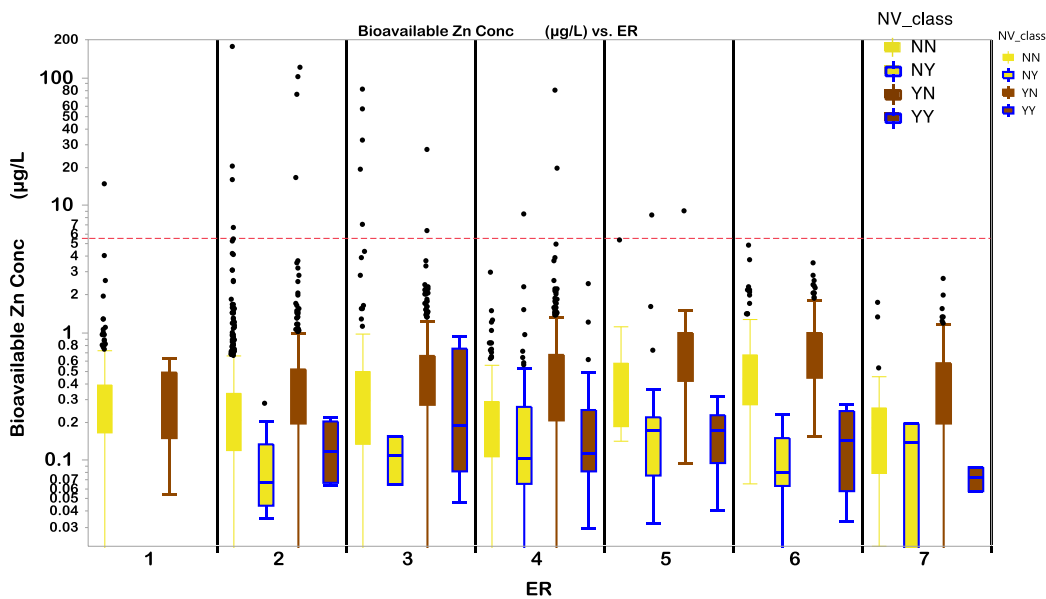
Biotillgängligheten beräknades för tre olika antaganden ($\text{DOC}=\text{TOC}$, $\text{DOC} = 0.85*\text{TOC}$ och $\text{DOC} = 0.5*\text{DOC}$). Här redovisas först resultaten för $\text{DOC}=\text{TOC}$. Sedan jämförs resultaten för $\text{DOC}=\text{TOC}$ och $\text{DOC}=0.5*\text{TOC}$.

Det finns ingen tydlig trend för ER eller mellan de olika NV klasser. Prover med högre halt TOC ligger lite lägre än sådana med lägre halt TOC. Förutom i ER 1 är biotillgänglig Cu under $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ för 95% av alla prover. Av de runt 4700 prover som användes i beräkningen har tre beräknade halter över $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Runt 2.5% av sjöarna har en beräknad biotillgänglig mängd Cu som överstiger $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$.



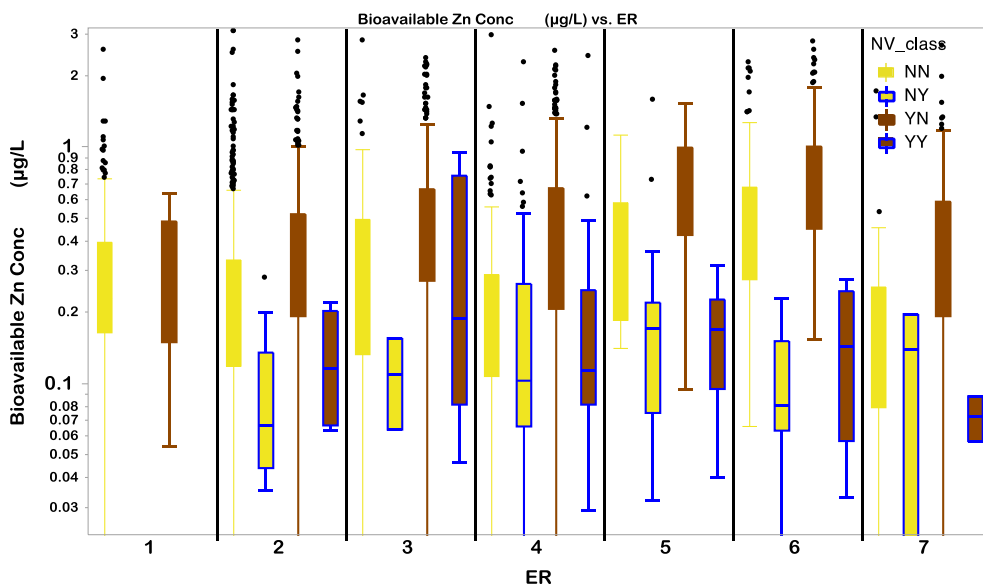
Figur 36: Beräknad halt biotillgängligt Cu i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. Den röda linjen anger $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ de vertikala linjerna skiljer åt de olika ER.

Nedan redovisas även beräkningar för Zn och Ni.



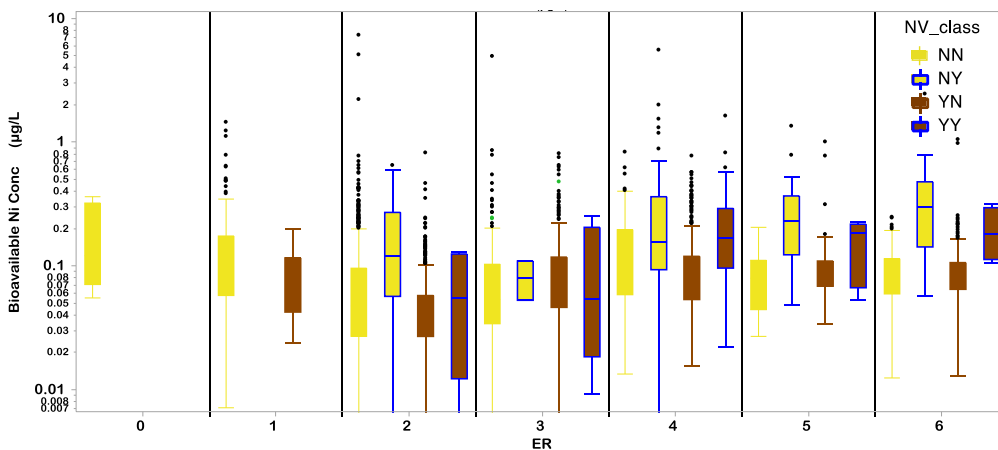
Figur 37: Beräknad halt biotillgängligt Zn i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. Den röda linjen anger $5.5 \mu\text{g L}^{-1}$ de vertikala linjerna skiljer åt de olika ER.

För Zn finns det ett större antal prover med höga värden av biotillgänglig Zn i ER2, ER3 och ER4. Enligt HVMFS 2013.19 ska beräknad biotillgängligt Zink ligga under $5.5 \mu\text{g L}^{-1}$ för ytwater. I datasetet omdrev finns det 23 fyra prover med halter över $5.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Prover med högre alkalinitet har lägre biotillgänglighet av Zn då totalhalter oftast är lägre i sura sjöar. Detta belyses även i figuren nedan.



Figur 38: Beräknad halt biotillgängligt Zn i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. De vertikala linjerna skiljer åt de olika ER på en lägre skala än figuren innan.

Högre halter TOC leder till högre halter biotillgängligt Zn under sura förhållanden (NVklass = YN). Detta resultat kan förklaras med att totalhalterna Zn är mycket högre i sura sjöar med högre TOC.

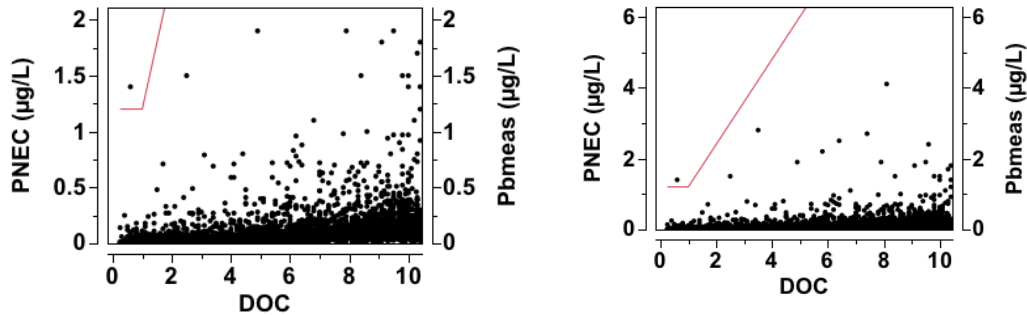


Figur 39: Beräknad halt biotillgängligt Ni i de fyra olika NV klasserna och som funktion av de sju ekoregioner (ER). Obs att Y-axeln har en logaritmisk skala där DOC = TOC. De vertikala linjerna skiljer åt de olika ER.

Prover med högre alkalinitet (NY och YY) har högre halt beräknad biotillgängligt Ni. De beräknade halterna ligger under $1 \mu\text{g L}^{-1}$ i nästan alla sjöar. Enligt HVMFS 2013.19 ska beräknad biotillgängligt Nickel ligger under $4 \mu\text{g L}^{-1}$ för ytvatten. I datasetet omdrev finns det 4 fyra prover med halter över $4 \mu\text{g L}^{-1}$.

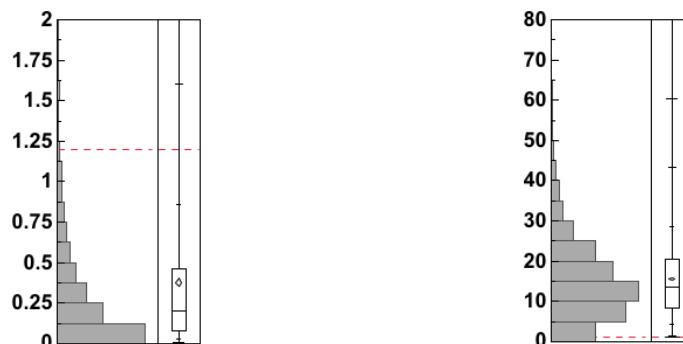
Resultat från beräkningar med Pb simulation tool

Biotillgänglig halt för Pb beräknades med verktyget Pb simulation tool (BLMtool3 2016). Nedan red; ovisas den beräknade halten Pb där man möjligen kan förvänta sig en biologisk skada (PNEC) och de uppmätta totalhalterna av Pb i programmet omdrev. Mätvärden som ligger under den röda linjen anger då halten Pb ligger under PNEC värdet. I hela dataset finns det ett enda prov som ligger över den röda linjen.



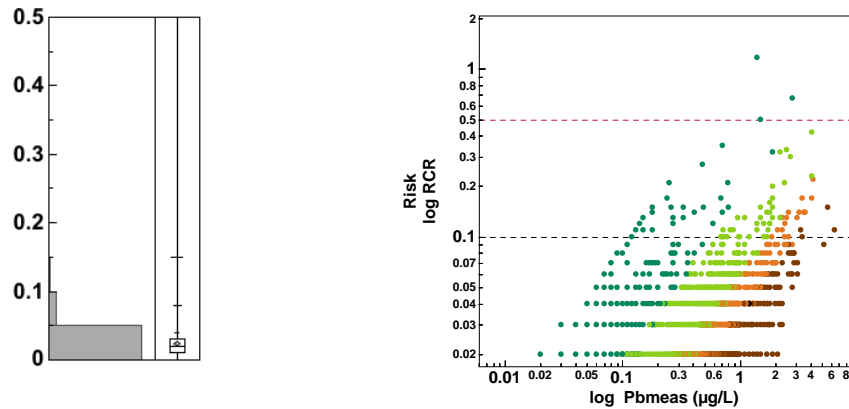
Figur 40: Predicted no effect concentration (PNEC) som funktion av DOC i dataset omdrev på två olika skalor. Den röda linjen anger det beräknade PNEC värde (vänster axel, [$\mu\text{g L}^{-1}$]) och de svarta punkterna uppmätta totalhalter (höger axel, [$\mu\text{g L}^{-1}$])

Nedan redovisas fördelningen av totalhalter Pb och beräknad PNEC för Pb i dataset omdrev.



Figur 41: Fördelning av totalhalt Pb [$\mu\text{g L}^{-1}$] med $Q_{99,5} = 2.9$, $Q_{90} = 0.86$, $Q_{50} = 0.2$ och medel = 0.38 (till vänster) och beräknad PNEC Pb [$\mu\text{g L}^{-1}$] med $Q_{99,5} = 60.3$, $Q_{90} = 28.5$, $Q_{50} = 13.6$ och medel = 15.7 (till höger).

De beräknade PNEC värdena och totalhalterna kan användas för att ta fram förhållanden mellan dessa två, den så kallade "risk characterisation ratio" (RCR).



Figur 42: Risk characterization ratio RCR för Pb i dataset omdrev med $Q_{99,5} = 0.15$, $Q_{90} = 0.04$, $Q_{50} = 0.02$ och medel = 0.02 (till vänster) och RCR som funktion av totalhalt Pb [$\mu\text{g L}^{-1}$] där prover med TOC > 20 är brun, TOC > 10 orange, TOC > 5 ljus grön och resterade mörk grön (till höger)

Väldigt få prover har RCR över 0.1. Vid samma halt Pb sjunker RCR markant med stigande halt TOC. För prover med TOC över 10 (orange) finns det inga prover med RCR över 0.2. Möjligtvis kan det vara intressant att undersöka de fåtal sjöar med låg TOC halt (< 10) och som har RCR > 0.3.

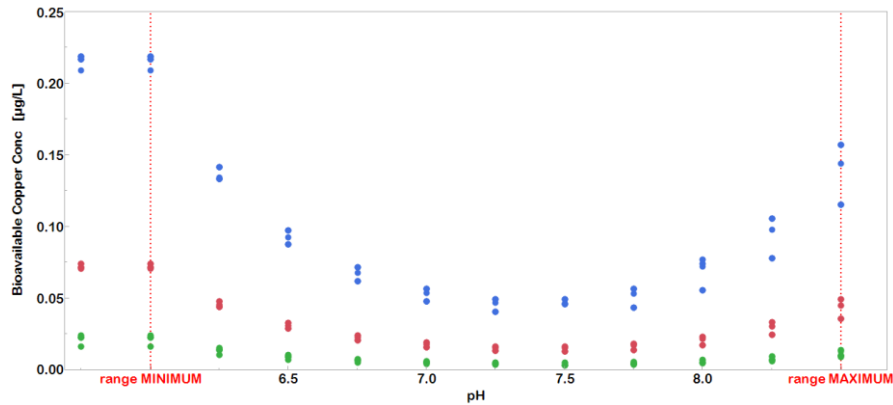
Beräknad biotillgänglighet för Cu, Ni och Zn som funktion av pH och DOC halt i modellvatten

För att kunna skatta hur känslig Bio-Met modellen är för förändringar av pH, kalcium och DOC genomfördes ett antal beräkningar med hypotetiska vatten där halten DOC antogs vara 5, 15 och 45 mg L^{-1} (3 steg), där pH varierades mellan 4.5 till 9 (19 steg), där halten koppar, zink och nickel antogs vara 1 ppb och där Ca halten varierades mellan 5 till 45 mg L^{-1} (9 steg). Totalt genomfördes 513 ($3 \cdot 19 \cdot 9$) beräkningar.

Tabell 45: Intervallgränser för parametrarna DOC, pH och kalcium som varierades.

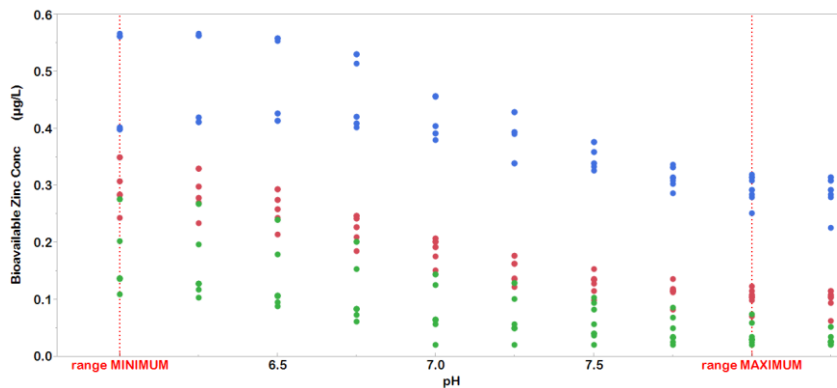
parameter	DOC	pH	Ca	Ni, Cu, Zn
Enhet	[mg L^{-1}]	[]	[mg L^{-1}]	[ppb]
Nedre	5	4.5	5	1
övre	45	9	45	1
Antal steg	3	19	9	1

Resultat av dessa beräkningar sammanfattas i tre grafer nedan. Färgkodning är likadan för alla grafer (● DOC = 5 mg L^{-1} ; ● DOC = 15 mg L^{-1} ; ● DOC = 45 mg L^{-1}). För Zink och Koppar finns det dessutom en effekt av biotillgänglighet som funktion av halt kalcium. De högsta värden för symboler med samma färg och vid samma pH anger biotillgängligheten vid högsta koncentration av kalcium (45 mg L^{-1}) medan de lägsta för symboler med samma färg och vid samma pH anger biotillgängligheten vid lägsta koncentration av kalcium (5 mg L^{-1}). Värden som ligger utanför kalibreringsområden markerades med (range MINIMUM och range MAXIMUM).



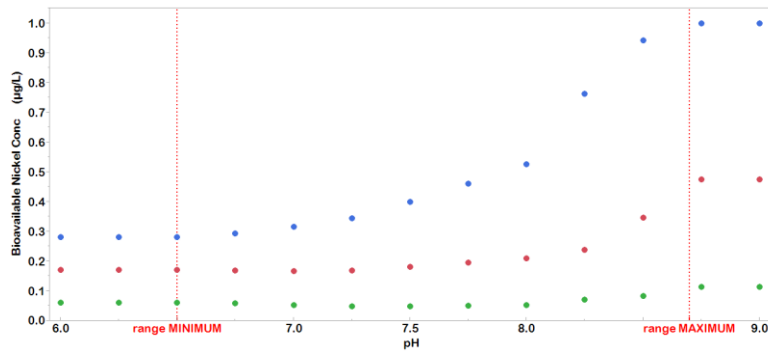
Figur 43: Beräknad biotillgänglighet av koppar [$\mu\text{g L}^{-1}$] som funktion av pH, halt DOC och halt kalcium i hypotetiska vatten med en total uppmätt halt koppar, nickel och zink av 1 ppb.

För koppar syns en tydlig effekt av ökande biotillgänglighet när pH sjunker under 7 och när pH stiger över 8. Eftersom koppar binder hårt till DOC så räcker 5 mg L^{-1} DOC för att binda upp minst 75% och upp till 95% av all koppar. DOC halter av 15 mg L^{-1} ger en betydlig högre skydd där mellan 92-96% av all koppar föreligger i bunden form. Kalciumhalt har en väldigt liten effekt. I naturliga vatten kan det dock finnas höga halter av aluminium och järn särskilt under sura förhållanden ($\text{pH} < 6$) som leder till högre biotillgänglighet än vad som kan räknas fram med Bio-Met.



Figur 44: Beräknad biotillgänglighet av zink [$\mu\text{g L}^{-1}$] som funktion av pH, halt DOC och halt kalcium i hypotetiska vatten med en total uppmätt halt koppar, nickel och zink av 1 ppb.

För zink så sjunker biotillgängligheten med ökande pH. Eftersom zink binder mindre hårt till DOC så har låga halter av DOC (5 mg L^{-1}) en betydlig lägre skyddande effekt. Mellan 40-70% av all zink föreligger i bunden form. Även vid mycket höga DOC halter av 45 mg L^{-1} kan upp till 30% av all zink fortfarande vara biotillgängligt. Effekten av ökande halter kalcium är betydlig större för zink än för koppar.



Figur 45 Beräknad biotillgänglighet av nickel [$\mu\text{g L}^{-1}$] som funktion av pH, halt DOC och halt kalcium i hypotetiska vatten med en total uppmätt halt koppar, nickel och zink av 1 ppb.

För nickel ökar biotillgängligheten med stigande pH. Den skyddande effekten av DOC ligger mellan den som observerades för zink och koppar. I kalkrika områden med pH över 8 kan mer än hälften av all nickel vara biotillgänglig. Det är rimligt att anta att biotillgängligheten av nickel ökar vid lägre pH mer än vad modellen är kalibrerad för och att beteendet motsvarar kurvan av koppar. De ovanstående beräkningar kan inte användas som underlag för bedömning av förorenade områden eftersom halter ligger på naturliga nivåer. Dessutom har förhållandet av metallhalter också en betydelse för fastläggning hos DOC.

KORTINFO (Box 13)

Biotillgänglighet

Effekten av pH för biotillgängligheten (Bio) varierar mellan metallerna: Bio-Ni ökar och Bio-Zn sjunker med stigande pH medan Bio-Cu har ett minimum vid neutralt pH.

Störst risk för att biota kan utsättas för skada genom Cu och Zn är sura vatten med höga metallhalter t.ex. gruvområden eller sulfidrika områden.

Störst risk för att biota kan utsättas för skada genom Ni är alkaliska vatten med höga metallhalter t.ex. områden med basiska mineralrika bergarter.

Effekten av kalcium för biotillgängligheten är större för Zn än Cu.

Effekten av DOC på biotillgängligheten sjunker $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$.

Biotillgängligt zink är högre i humusrika sura vatten än i sura ofärgade vatten. Detta förklaras av de högre totalhalterna Zn i närvaro av humusämnen.

Förslag till förändringar i provtagningsprogrammet och vidare analys

- Filtrerade metaller bör analyseras i sjöar där det kan vara av intresse (platser med högt Pb, högt pH och platser med hög ler halt och/eller hög grumlighet). Detta skulle göra det möjligt att bekräfta att den totala halten Pb är hög medan löst Pb och därmed biotillgängligheten Pb är låg.
- Fortsätt med det nuvarande programmet trendsjöar. Programmet har pågått i 20 år och är mycket värdefullt för trendanalyser. Intensifiera dock analys av metaller till provfrekvenser upp till fyra gånger per år. Valet kan baseras på den observerade inomårsvariationen. Detta gör det möjligt att analysera de bakomliggande orsakerna till den höga variabiliteten i vissa sjöar inom programmet.
- Det finns utrymme för förbättringar i programmet omdrevssjöar (Fölster et al 2014) när det gäller metaller. Eventuellt kan detta program omstruktureras så att metallbestämning i t.ex. sjöar med kända punktkällor inom upptagningsområdet uteblir.
- Det finns ett specifikt värde i att årligen analysera ett antal omdrevssjöar. Detta gör det möjligt att bedöma utvecklingen över tiden i både opåverkade sjöar och de som är kända för att påverkas av en viss föroreningskälla. En förutsättning för detta val är utvärderingen av punkt kontra diffusa källor för enskilda sjöar (gruvdrift, gammal gruvdrift, jordbrukspåverkan, tätortspåverkan, skogsbrukets effekt).
- Det finns ett behov av bättre analysdata i det lägre koncentrationsområdet för de 5 % lägsta värdena (Q_5) som representerar sanna bakgrundsvärden. Omvärdera analysdata för Zn och Cd i prover som hade koncentrationer under rapporteringsgränsen. Fördelningskurvorna kan räknas om med hjälp av de verkliga analysvärden från instrumentet som inte rapporteras rutinmässigt. Genom att mata in dessa data i fördelningen kommer den övergripande statistiken påverkas och det observerade Q_5 värdet kommer troligen ge lägre bakgrundsvärden. På sikt föreslås analys av Zn och Cd i ett antal sjöar med låg metallhalt ($n = 100$) med ett instrument med högre upplösning än det som används i dagens övervakning. Dessa data kan sedan kors kalibreras till det instrument som för närvarande är i bruk.
- Det är av intresse att följa upp om Ni är mer biotillgängligt vid högt pH.
- Det är rimligt att använda sig av 25-percentilen som ett rimligt bakgrundsvärde för Pb, Cd och Zn efter att ha avlägsnats prover med lågt pH ($\text{pH} < 6$) och hög färg ($\text{AbsF} > 0,1$).
- Det är angeläget att även följa upp/dokumentera förorenade områden med samma provtagnings teknik och analysera risk för förorening som funktion av avstånd och andra områdesegenskaper. Sådana tidsserier kan vara mycket värdefulla för bedömning av påverkan.
- Effekterna av avstånd till punktutsläpp ska undersökas mera noggrant. Det är viktigt att karakterisera typ av verksamhet och om punktutsläppet ligger uppströms eller nedströms sjön.
- För vissa aktiviteter kan en systematisk utvärdering av andra metaller (As, Cr, V, Sb, W, U, Ba, Ag och Se) vara av intresse.

Referenser

Ejhed, H., Lijeberg, M., Olshammar, M., Wallin, M., Rönnbäck, P. och Stenström, A. (2010) Bruttobelastning på vatten av metaller från punktkällor och diffusa källor. SMED rapport Nr 41, Norrköping, 68 sidor. http://www.smed.se/wp-content/uploads/2011/05/SMED_Rapport_2010_41.pdf

Gustafsson, J-P. (2015). Utvärdering av den biotiska ligandmodellen (BLM) i Dalarnas gruvprojekt. Internrapport utförd för Länsstyrelsen Dalarna. 25 sidor.

Herbert R., Björkvald L., Wällstedt T., Johansson K. (2009). Bakgrundshalter av metaller i Svenska inlands- och kustvatten. Rapport Institutionen för Vatten och Miljö, SLU 2009:12

Wallman K., Andersson J. (2009). Tungmetallanalys – Jämförelse av ICP-MS-resultat från ofiltrerade, konserverade prov och filtrerade prov. Intern rapport Geokemiska laboratoriet, Institutionen för Vatten och Miljö.

Grandin, Ulf (2007). Strategier för urval av sjöar som ska ingå i den sexåriga omdrevsinventeringen av vattenkvalitet i svenska sjöar. Uppsala: (NL, NJ) > Institutionen för miljöanalys, Sveriges lantbruksuniversitet. Rapport / Sveriges lantbruksuniversitet, Miljöanalys; 2007:10. <http://pub.epsilon.slu.se/12399/>

EU:s ramdirektiv för vatten (2000) Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>

Köhler, Stephan (2014). Faktorer som styr skillnader mellan totalhalter och lösta halter metaller i ett antal svenska ytvatten. Uppsala, Sweden: (NL, NJ) > Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet. Rapport / Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö; 2012:21. <http://pub.epsilon.slu.se/11407/>

Gustafsson, J.P. (2015) Utvärdering av den biotiska ligandmodellen (BLM) i Dalarans gruvprojekt. Institutionen för mark och miljö, SLU. Rapporten kan erhållas från författaren via mail (jon-petter-gustafsson@slu.se)

Biomet (2013) Bio-met Bioavailability TOOL User guide (version2.3) Guidance document on the use of the bio-met bioavailability tool <http://www.bio-met.net>

BLMtool3 (2016) Excelmacro för beräkning av PNEC värden. (tillhandhållits av Karl Lilja, Naturvårdsverket via mail i februari 2016 version 3 2010).

CIRCABC (2011) Environmental quality standards (EQS) dossier for lead and its compounds. <https://circabc.europa.eu/sd/d/be12c5a9-19b2-40eb-87ce-f62eb3b43b39/Lead%20and%20its%20compounds%20EQS%20dossier%202011.pdf>

Huser, B. J., Köhler, S. J., Wilander, A., Johansson, K., & Fölster, J. (2011). Temporal and spatial trends for trace metals in streams and rivers across Sweden (1996-2009). *Bio-geosciences*, 8(7), 1813–1823. . <http://doi.org/10.5194/bg-8-1813-2011>

Osgood, R. A., 1988. Lake mixes and internal phosphorus dynamics. *Arch. Hydrobiol.* 113: 629–638

Naturvårdsverket (1999) Metodik för inventering av förorenade områden, Stockholm 152 sidor. ISBN 91-620-4918-6
<https://www.naturvardsverket.se/OmNaturvardsverket/Publikationer/ISBN/4000/91-620-4918-6/>

Eriksson, J. ,Mattsson, L. och Söderström, M. (2010) Tillståndet i svensk åkermark och gröda. Rapport 6349. Naturvårdsverket, Stockholm, 131 sidor.

Fölster, J., Hallstan, S. och Johson, R. (2014) utvärdering av de nationella miljöövervakningsprogrammen av sjöar. Rapport SLU, vatten och miljö 2014:3 69 sidor. Uppsala.

Bilagor

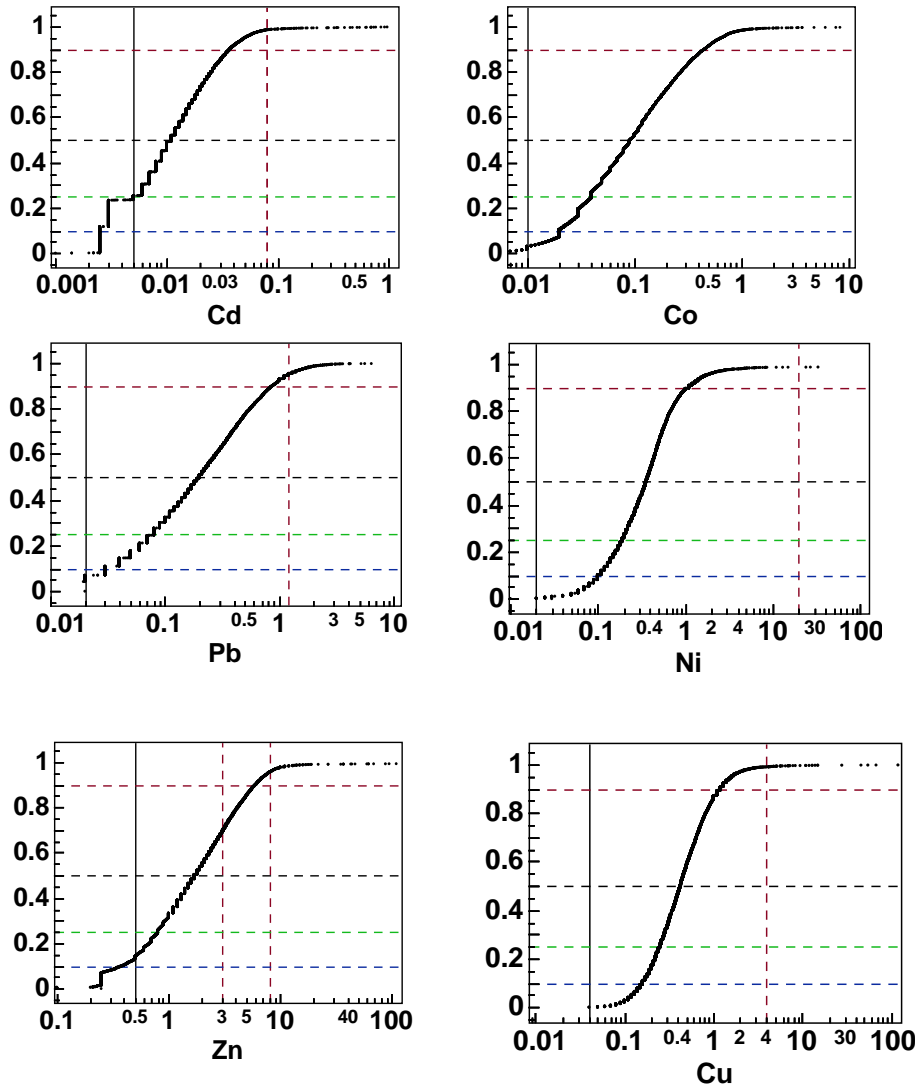
Bilaga 1: Relativt bidrag från olika källor för 5 metaller i de fem olika vatten-distrikten. Bidrag från dagvatten (%dag), atmosfärisk deposition (%dep), läckage från jordbruksmark (%jord) och från beskogade områden (%skog) samt summa av dessa bidrag (Summa i %). Sista kolonnen redovisar den beräknade exporten per yta av metaller om ingen fastläggning skulle ske (Ejhed et al 2010).

		%dag	%dep	%jord	%skog	Summa	mg/m ²
Cu	Bottenviken	12%	10%	4%	41%	67%	0.22
	Bottenhavet	19%	10%	9%	39%	77%	0.23
	Norra Östersjön	40%	8%	23%	16%	86%	0.49
	Södra Östersjön	30%	5%	31%	15%	80%	0.48
	Västerhavet	23%	9%	25%	30%	86%	0.83
Ni	Bottenviken	3%	12%	8%	46%	67%	0.14
	Bottenhavet	5%	11%	17%	49%	81%	0.14
	Norra Östersjön	14%	8%	42%	25%	88%	0.30
	Södra Östersjön	9%	4%	53%	23%	89%	0.31
	Västerhavet	8%	10%	45%	25%	88%	0.48
Pb	Bottenviken	8%	28%	1%	44%	82%	0.13
	Bottenhavet	15%	27%	2%	45%	88%	0.14
	Norra Östersjön	41%	26%	6%	22%	95%	0.27
	Södra Östersjön	35%	20%	10%	28%	93%	0.22
	Västerhavet	26%	33%	7%	26%	92%	0.41
Zn	Bottenviken	5%	19%	1%	49%	74%	1.22
	Bottenhavet	8%	19%	2%	49%	79%	1.35
	Norra Östersjön	31%	19%	7%	31%	88%	2.00
	Södra Östersjön	24%	12%	11%	37%	83%	1.76
	Västerhavet	19%	22%	8%	39%	88%	3.19
Cd	Bottenviken	7%	29%	1%	37%	74%	5.3^{&}
	Bottenhavet	12%	31%	1%	39%	83%	5.7^{&}
	Norra Östersjön	33%	30%	4%	26%	92%	11.6^{&}
	Södra Östersjön	23%	18%	5%	38%	85%	11.1^{&}
	Västerhavet	19%	35%	4%	33%	91%	18.8^{&}

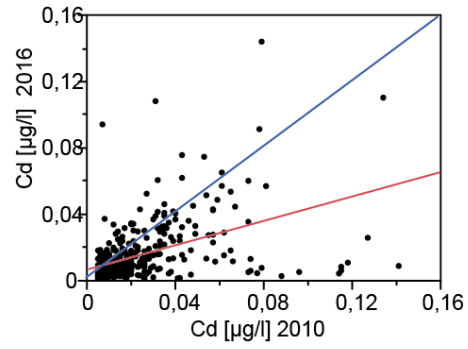
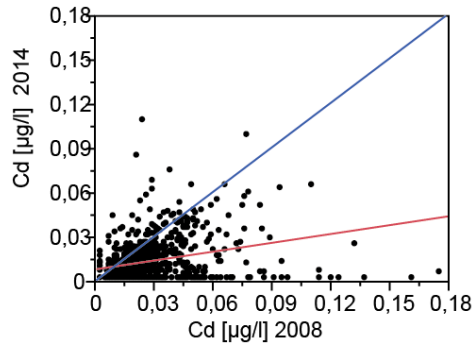
[&] enhet är microg/m² för kadmium.

För alla ämnen syns en tydlig gradient med sjunkande belastning mot norr där de nordligaste områden har ungefär tre till fyra gånger lägre belastning jämfört med områden i söder. Överlag dominerar bidrag från skog, följt av dagvatten, deposition och jordbruk. Andel från dagvatten och deposition är stor för bly i söder men i norr dominerar bidraget från skog. Bidrag från jordbruk är mycket stor för nickel i södra delen av landet. Dagvatten bidrar med betydande mängder koppar i östersjöområdet.

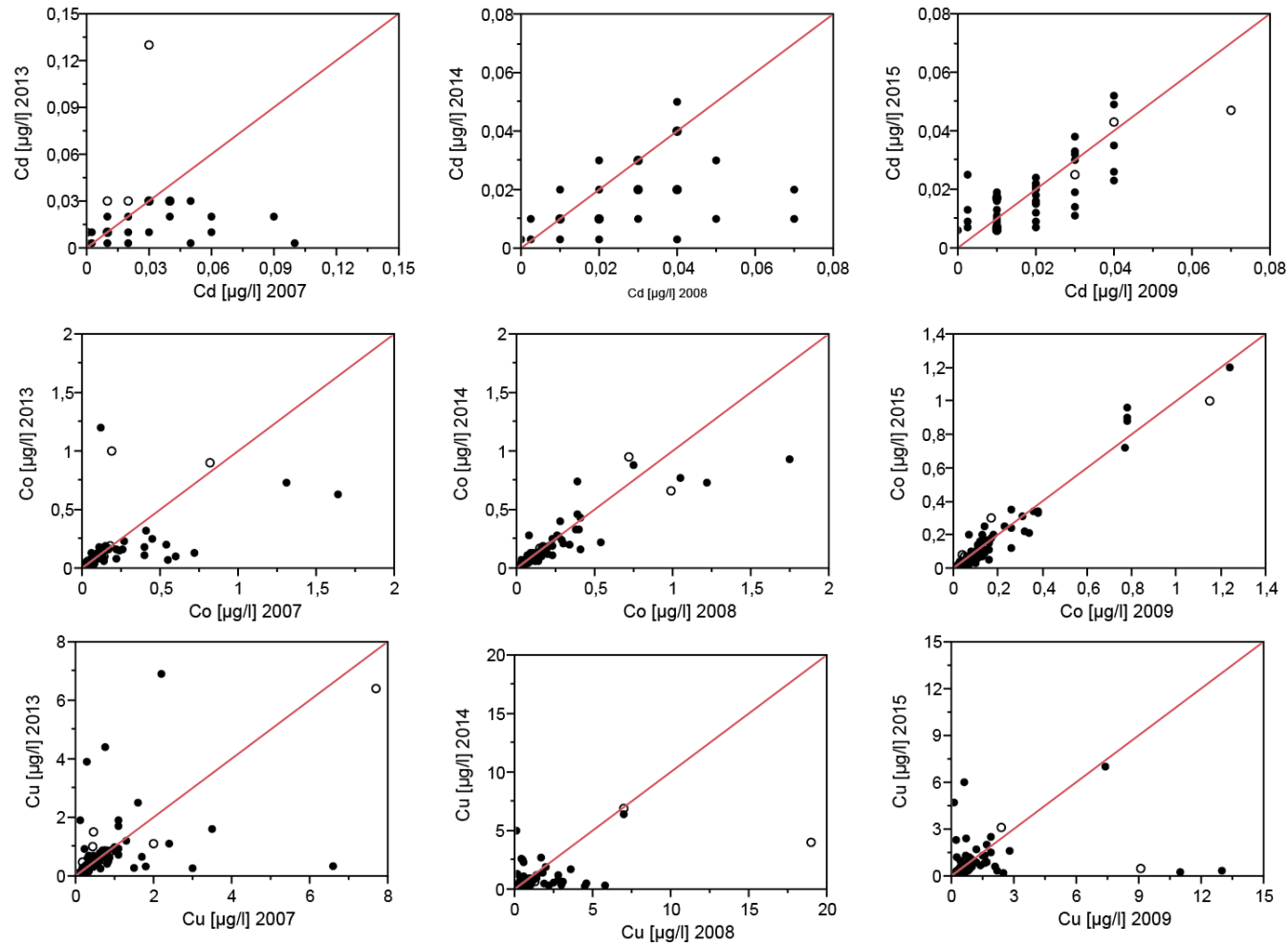
Bilaga 2: Fördelningskurvor av metallhalter [$\mu\text{g L}^{-1}$] i dataset omdrev för metallerna Cd, Co, Pb, Ni, Zn och Cu. De streckade horisontala linjerna indikerar Q_{90} , Q_{50} , Q_{25} och Q_{10} . Vertikala linjer anger gränsvärdena för EQS (till höger) och RG (till vänster).

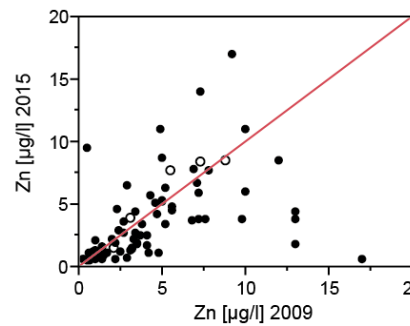
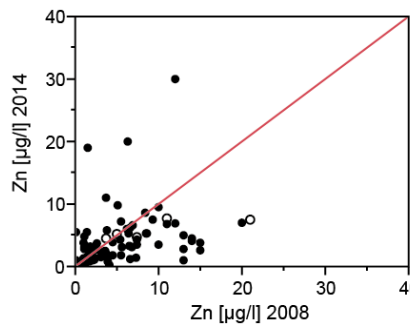
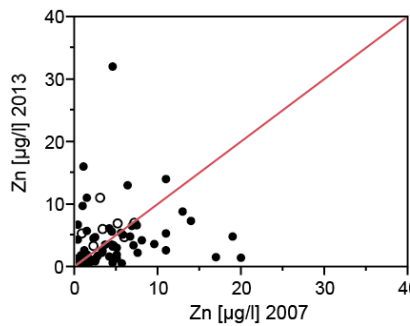
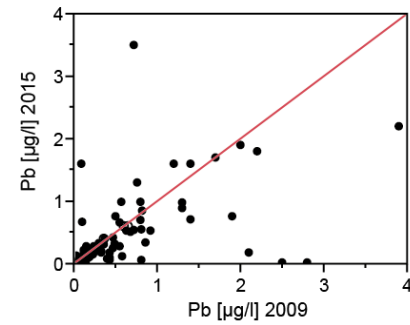
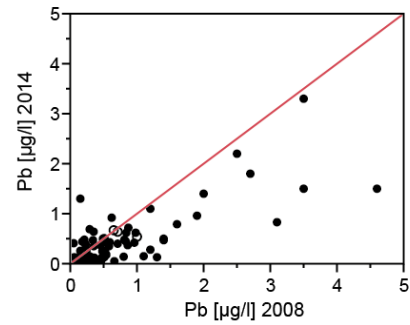
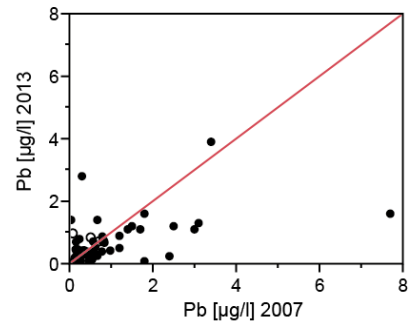
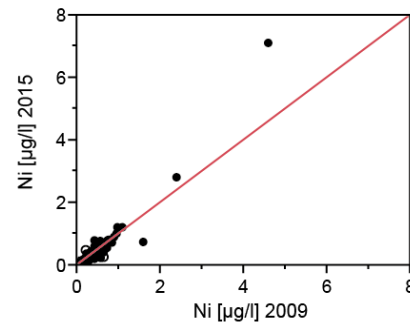
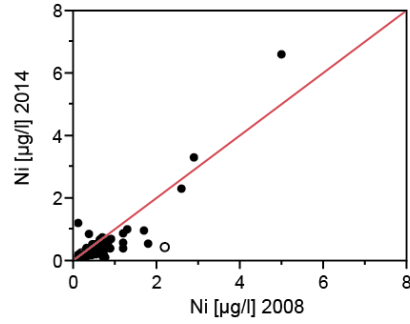
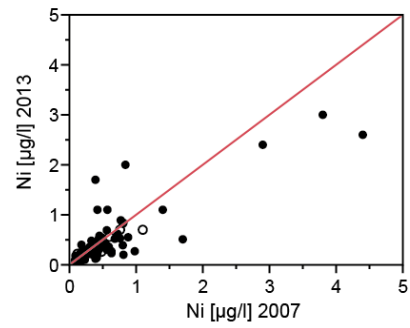


Bilaga 3: Jämförelse av kadmiumkoncentrationer mellan olika år för omdrevssjöar. 10 höga resultat har uteslutits i figuren 2008-2014 och 8 höga resultat har uteslutits i figuren 2010-2016.

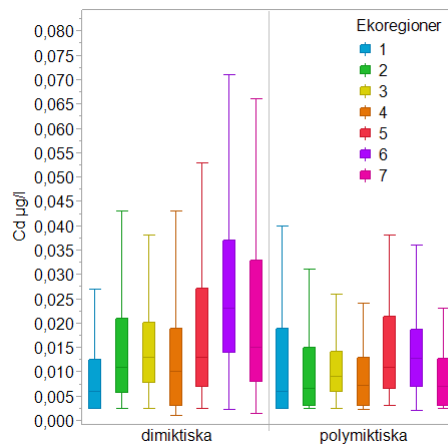
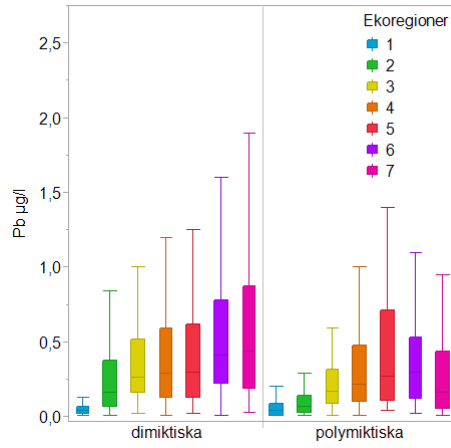
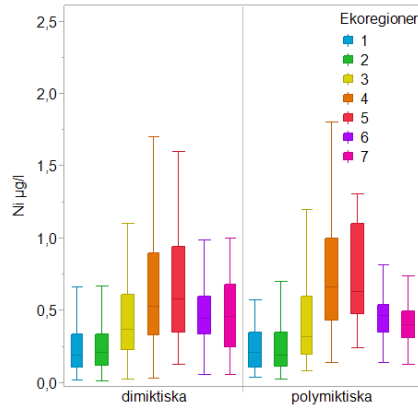
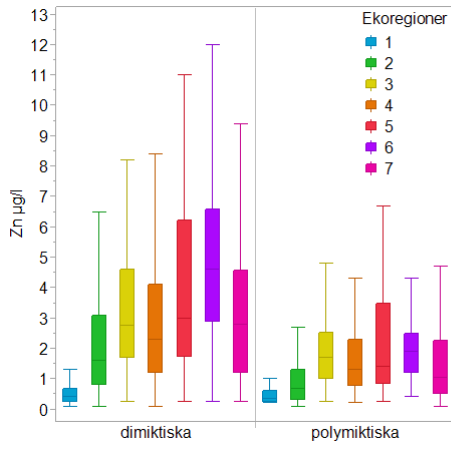


Bilaga 4: Jämförelse av metallkoncentrationer mellan olika år för trendsjöarna i ytvattnet. ●=höstprovtagning ○=vårprovtagning

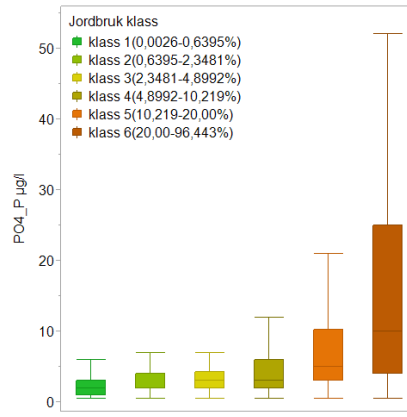
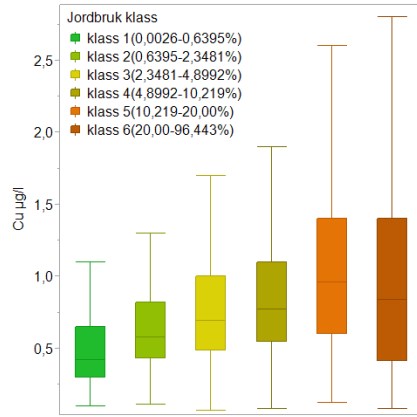




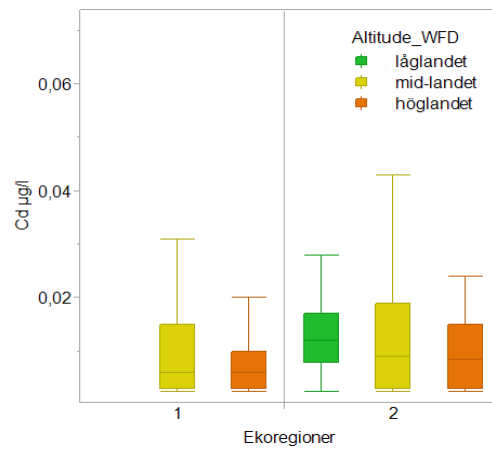
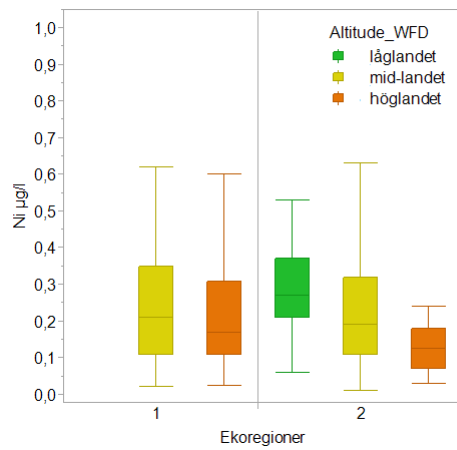
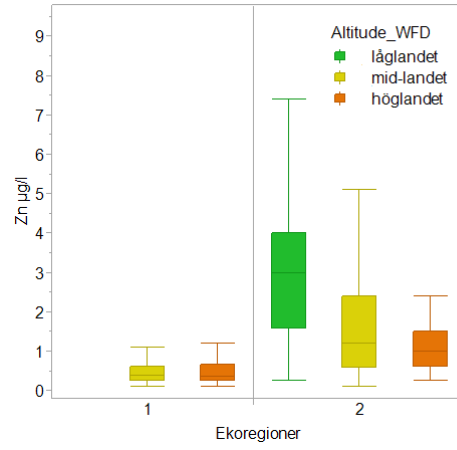
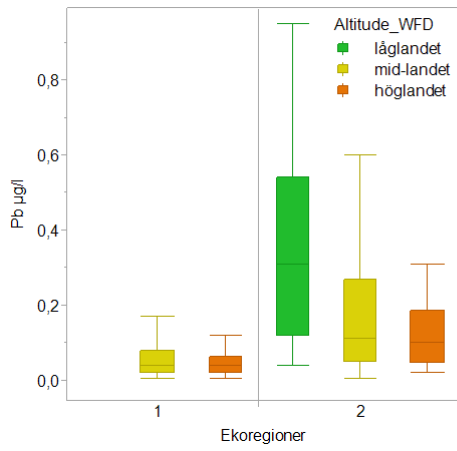
Bilaga 5: Halter av metallerna Pb, Zn, Ni och Cd som funktion av blandningstyp av sjö i alla ekoregioner.



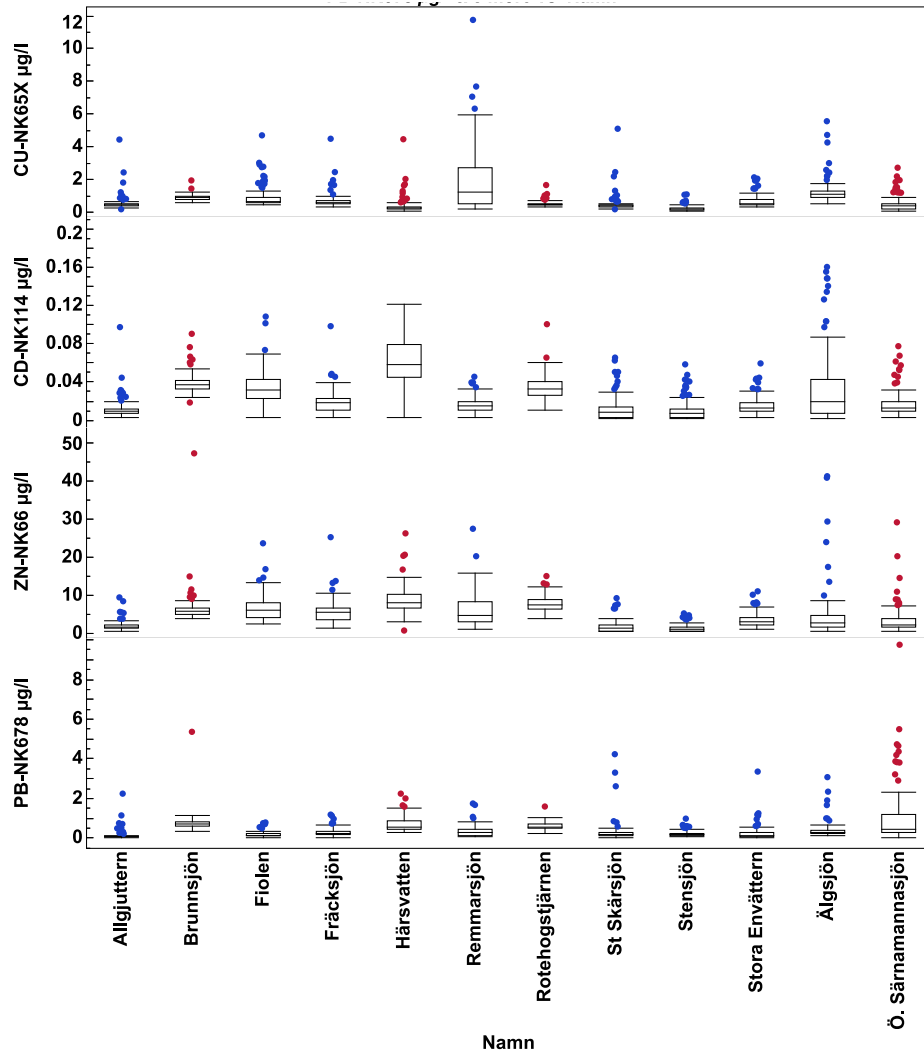
Bilaga 6: Halter av metallerna Cu och fosfor (PO₄) som funktion av jordbruksklass.

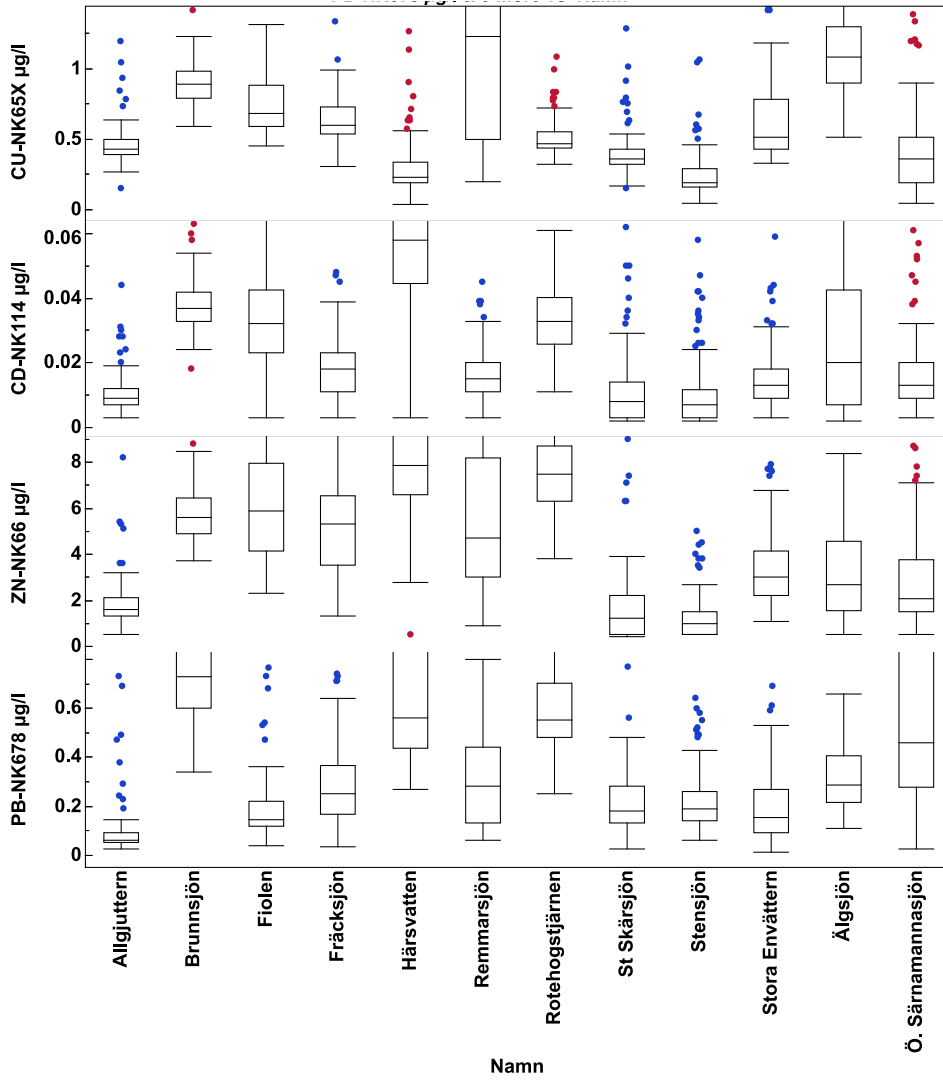


Bilaga 7: Halter av metallerna Pb, Zn, Ni och Cd som funktion av höjdklass i ER1 och ER2



Bilaga 8: Variation i metallhalt i subsett IKEU sjöar. Blå markerade sjöar är alkaliskt (pH > 6) medan röd markerade är sur (pH < 6) med två olika skalor.





Bilaga 9: Resultat av den statistiska analysen av skillnader i provgrupper baserad på variablerna WA/LA = förhållandet mellan avrinningsområdets yta och sjöyta, AGRI = förekomst av jordbruk (> 5%), OSGOOD INDEX= blandningstyp av sjö, ALK= alkalinitet med gränsvärde ALK = 0.1 resp. 0.2 mekv och HUMUS = färg (AbsF_5cm > 0.1) i de sju olika ekoregionerna (ER1-ER7) och för de sex undersökta metaller. Blå färgade fält indikera skillnader som är signifikant för p < 0.001. För dessa är de beräknade förhållanden angivna i kolumnerna till höger (t.e. WA/LA i ER 1 och Co = 0.03/0.017 = 1.8, eller WA/LA i ER7 för Ni = 0.198/0.07 = 2.8. Orden ”hög” eller ”låg” indikera om det finns systematiskt högre eller systematiskt lägre värden i de olika klasserna.

WA/LA

	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
Cd	0.0030	0.0060	0.008	0.009	0.006	0.0090	0.0140
(P=0,394)		(P=0,002)	(P=0,114)	P<0,001	(P=0,171)	P<0,001	(P=0,021)
Co	0.0170	0.025	0.090	0.076	0.1100	0.1050	0.070
P<0,001	0.0300	P<0,001	(P=0,010)	P<0,001	(P=0,006)	P<0,001	P<0,001
Ni	0.1200	0.105	0.290	0.330	0.4400	0.3500	0.290
(P=0,004)	0.2000	P<0,001	(P=0,012)	P<0,001	(P=0,211)	P<0,001	P<0,001
Cu	0.2950	0.190	0.330	0.440	0.4250	0.4300	0.540
(P=0,375)	0.3100	P<0,001	(P=0,006)	P<0,001	(P=0,036)	P<0,001	(P=0,817)
Pb	0.0400	0.080	0.160	0.170	0.1300	0.2500	0.150
(P=0,852)	0.0400	P<0,001	(P=0,125)	P<0,001	(P=0,104)	P<0,001	(P=0,004)
Zn	0.2700	0.800	1.500	1.300	1.4000	2.5000	1.600
(P=0,059)	0.3800	P<0,001	(P=0,014)	P<0,001	(P=0,038)	P<0,001	(P=0,034)

ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
			1.7		1.5	
1.8	2.1		2.4		2.4	2.8
	2.1		2.0		1.4	1.6
	1.4		1.7		1.3	
	1.6		1.9		1.7	
	1.6		1.6		1.6	

hög
hög
hög
hög
hög
hög

TrophicState

	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
Cd	0.0060	0.010	0.009	0.010	0.006	0.0100	0.0170
(P=0,119)	0.0120	(P=0,341)	(P=0,028)	0.013	(P=0,349)	0.0120	(P=0,881)
Co	0.0170	0.025	0.090	0.076	0.1100	0.1050	0.070
(P=0,006)	0.0300	P<0,001	P<0,001	P<0,001	(P=0,018)	P<0,001	P<0,001
Ni	0.1900	0.190	0.290	0.360	0.3910	0.4200	0.380
(P=0,888)	0.1700	(P=0,087)	0.140	P<0,001	0.980	P<0,001	P<0,001
Cu	0.3100	0.260	0.450	0.490	0.6800	0.4700	0.500
(P=0,364)	0.3800	(P=0,644)	0.290	P<0,001	0.880	P<0,001	(P=0,004)
Pb	0.0400	0.100	0.160	0.130	0.1700	0.2700	0.160
(P=0,002)	0.1700	P<0,001	0.155	P<0,001	0.390	P<0,001	P<0,001
Zn	0.3700	1.100	2.100	1.200	2.5000	3.4000	1.400
(P=0,071)	0.7800	(P=0,570)	1.150	(P=0,562)	1.900	P<0,001	(P=0,506)

ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
			1.8			
	2.1	1.4	2.4		2.4	2.8
		1.9	2.7	2.0	1.6	1.4
		2.0	2.0		2.0	
	1.6	2.2	3.0	2.9	1.6	4.1
			1.8			

hög
hög
hög
hög
hög
hög

Institutionen för vatten och miljö

AGRI

ER1	ER1	ER2	ER2	ER3	ER3	ER4	ER4	ER5	ER5	ER6	ER6	ER7	ER7
Cd	0.0000	0.0000	0.000	0.011	0.009	0.010	0.010	0.0133	0.0103	0.0210	0.0150	0.014	0.008
		(P=0,001)		(P=0,185)	(P=0,001)		(P=0,056)		(P=0,001)		(P=0,001)		
Co	0.0170	0.0170	0.025	0.090	0.076	0.1100	0.1100	0.1100	0.1100	0.1050	0.1050	0.070	0.070
		(P=0,155)		(P=0,109)	(P=0,065)		(P=0,235)		(P=0,131)		(P=0,010)		0.198
Ni	0.0000	0.0000	0.200	0.330	0.490	0.4900	0.4900	0.4900	0.4900	0.4400	0.4400	0.400	0.400
		(P=0,365)		(P=0,001)	(P=0,001)		(P=0,001)		(P=0,001)		(P=0,001)		0.544
Cu	0.0000	0.0000	0.255	0.470	0.610	0.6900	0.6900	0.6900	0.6900	0.4810	0.4810	0.400	0.400
		(P=0,706)		(P=0,001)	(P=0,001)		(P=0,883)		(P=0,001)		(P=0,001)		0.544
Pb	0.0000	0.0000	0.120	0.240	0.340	0.3800	0.3800	0.3800	0.3800	0.4200	0.4200	0.450	0.450
		(P=0,018)		(P=0,344)	(P=0,001)		(P=0,370)		(P=0,001)		(P=0,001)		0.175
Zn	0.0000	0.0000	1.200	2.300	2.200	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	4.0500	4.0500	2.600	2.600
		(P=0,088)		(P=0,255)	(P=0,001)		(P=0,004)		(P=0,001)		(P=0,001)		1.100

ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
x			0.7		0.7	0.6
x			2.4			
x		1.9	1.7	1.6	1.2	1.4
x		2.0	1.6		1.5	1.4
x			0.6		0.6	0.4
x			0.6		0.6	0.4

låg
hög
hög
hög
låg
låg

OSGOODINDEX

ER1	ER1	ER2	ER2	ER3	ER3	ER4	ER4	ER5	ER5	ER6	ER6	ER7	ER7
Cd	0.0060	0.0060	0.007	0.011	0.009	0.008	0.008	0.0110	0.0110	0.0130	0.0130	0.008	0.008
	(P=0,555)	(P=0,001)		(P=0,521)	(P=0,001)		(P=0,468)		(P=0,001)		(P=0,001)		0.015
Co	0.0170	0.0170	0.025	0.090	0.076	0.1100	0.1100	0.1100	0.1100	0.1050	0.1050	0.070	0.070
	(P=0,011)	(P=0,001)		(P=0,001)	(P=0,001)		(P=0,088)		(P=0,001)		(P=0,001)		0.198
Ni	0.1600	0.1600	0.190	0.345	0.640	0.6200	0.6200	0.6200	0.6200	0.4500	0.4500	0.420	0.420
	(P=0,316)	(P=0,290)		(P=0,598)	(P=0,001)		(P=0,143)		(P=0,739)		(P=0,746)		0.450
Cu	0.3100	0.3100	0.280	0.645	0.919	0.8070	0.8070	0.8070	0.8070	0.6600	0.6600	0.580	0.580
	(P=0,493)	(P=0,001)		(P=0,001)	(P=0,001)		(P=0,025)		(P=0,001)		(P=0,002)		0.480
Pb	0.0400	0.0400	0.080	0.200	0.240	0.5040	0.5040	0.5040	0.5040	0.2500	0.2500	0.220	0.220
	(P=0,837)	(P=0,001)		(P=0,001)	(P=0,042)		(P=0,152)		(P=0,001)		(P=0,001)		0.440
Zn	0.3100	0.3100	0.780	1.800	1.300	1.8000	1.8000	1.8000	1.8000	2.0000	2.0000	1.300	1.300
	(P=0,128)	(P=0,001)		(P=0,001)	(P=0,065)		(P=0,065)		(P=0,001)		(P=0,001)		3.100

ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
		1.6		1.3		1.7 1.9
		2.1	1.4	2.4		2.4 2.8
				0.8		
	0.9	0.7	0.6		0.7	
	2.0	1.4			1.7	2.0
	2.1	1.4	1.8		2.3	2.4

hög
hög
låg
låg
hög
hög

Institutionen för vatten och miljö

ALK0.2mekv

ER1	ER1	ER2	ER2	ER3	ER3	ER4	ER4	ER5	ER5	ER6	ER6	ER7	ER7
Cd	0.0070	0.010	0.012	0.013	0.0220	0.0240	0.018						
(P0.020)	0.0030	0.007	0.009	0.006	0.0100	0.0114	0.007						
Co	0.0170	0.025	0.090	0.076	0.1100	0.1050	0.070						
(P0.036)	0.0300	0.052	0.124	0.183	0.2400	0.2500	0.198						
Ni	0.1650	0.190	0.400	0.470	0.5200	0.4500	0.440						
(P0.006)	0.2300	0.220	0.390	0.720	0.6400	0.4600	0.410						
Cu	0.3000	0.240	0.550	0.610	0.6900	0.5300	0.530						
(P0.097)	0.3300	0.310	0.740	0.810	0.6180	0.5200	0.540						
Pb	0.0400	0.150	0.290	0.550	0.6300	0.5100	0.609						
(P0.095)	0.0300	0.050	0.160	0.160	0.2750	0.2100	0.155						
Zn	0.4300	1.400	2.400	3.300	3.7000	4.7000	3.600						
(P0.001)	0.2500	0.600	1.600	1.200	1.4000	1.8000	1.100						

ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
	0.7	0.8	0.5	0.5	0.5	0.4
	2.1	1.4	2.4	2.2	2.4	2.8
	1.2		1.5			
	1.3		1.3			
	0.3	0.6	0.3	0.4	0.4	0.3
	0.6	0.4	0.7	0.4	0.4	0.3

låg
hög
hög
låg
låg

ALK0.0mekv

ER1	ER1	ER2	ER2	ER3	ER3	ER4	ER4	ER5	ER5	ER6	ER6	ER7	ER7
Cd	0.0000	0.009	0.012	0.009	0.0130	0.0190	0.012						
	0.0000	0.007	0.009	0.006	0.0120	0.0130	0.011						
Co	0.0170	0.025	0.090	0.076	0.1100	0.1050	0.070						
	0.0300	0.052	0.124	0.183	0.2400	0.2500	0.198						
Ni	0.0000	0.190	0.400	0.540	0.5200	0.4500	0.420						
	0.0000	0.290	0.315	1.100	1.1000	0.7700	0.550						
Cu	0.0000	0.260	0.570	0.700	0.6850	0.5400	0.540						
	0.0000	0.245	0.670	0.840	0.5000	0.2700	0.420						
Pb	0.0000	0.120	0.260	0.350	0.5090	0.3850	0.360						
	0.0000	0.040	0.165	0.110	0.1140	0.0300	0.080						
Zn	0.0000	1.200	2.200	2.100	3.0000	3.7500	2.050						
	0.0000	0.400	1.350	0.955	1.0000	0.5100	0.490						

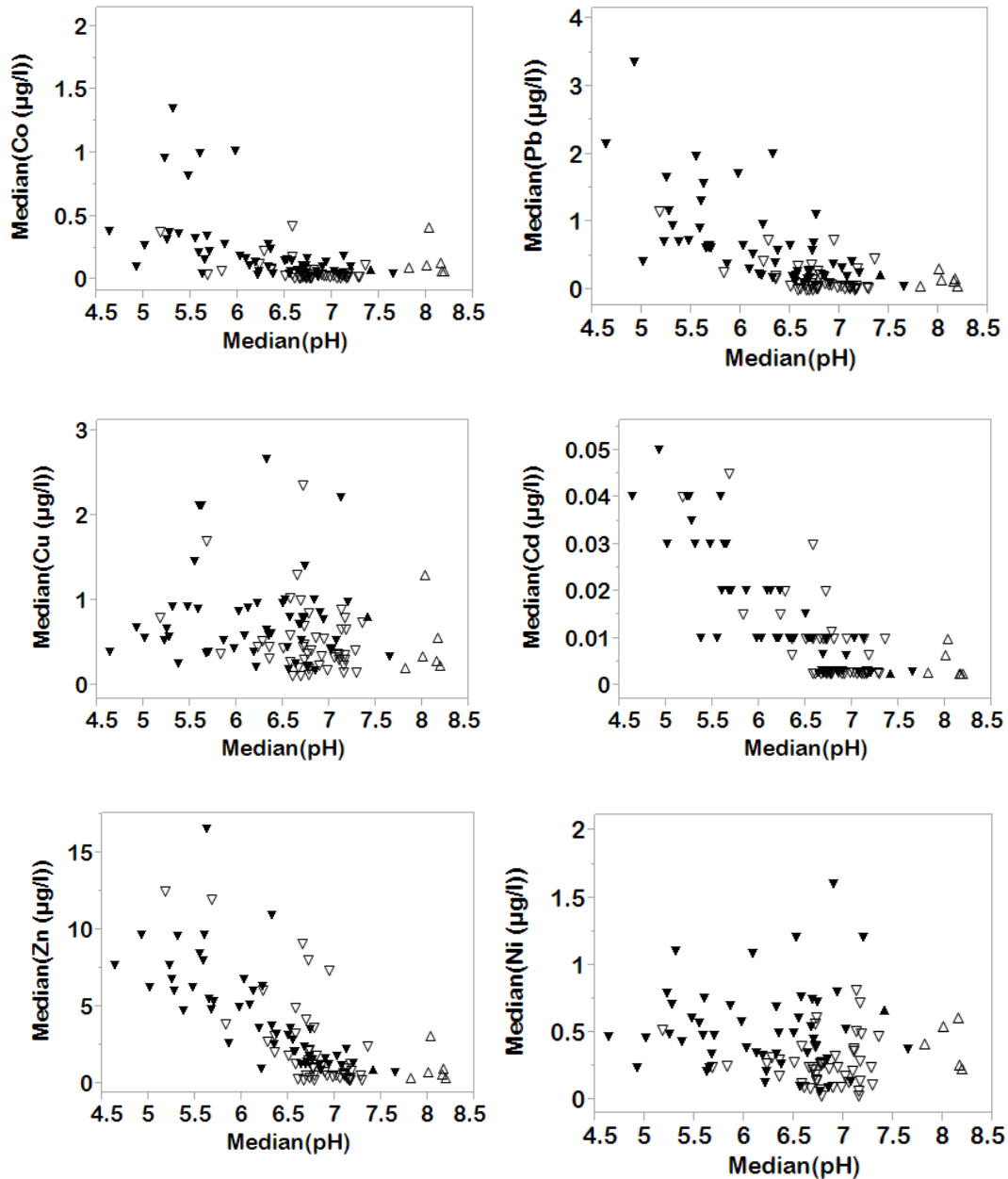
ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7
x						
x						
x			2.0	2.1	1.7	
x					0.5	
x	0.3		0.3	0.2	0.1	
x	0.3		0.5	0.3	0.1	

hög
låg
låg
låg

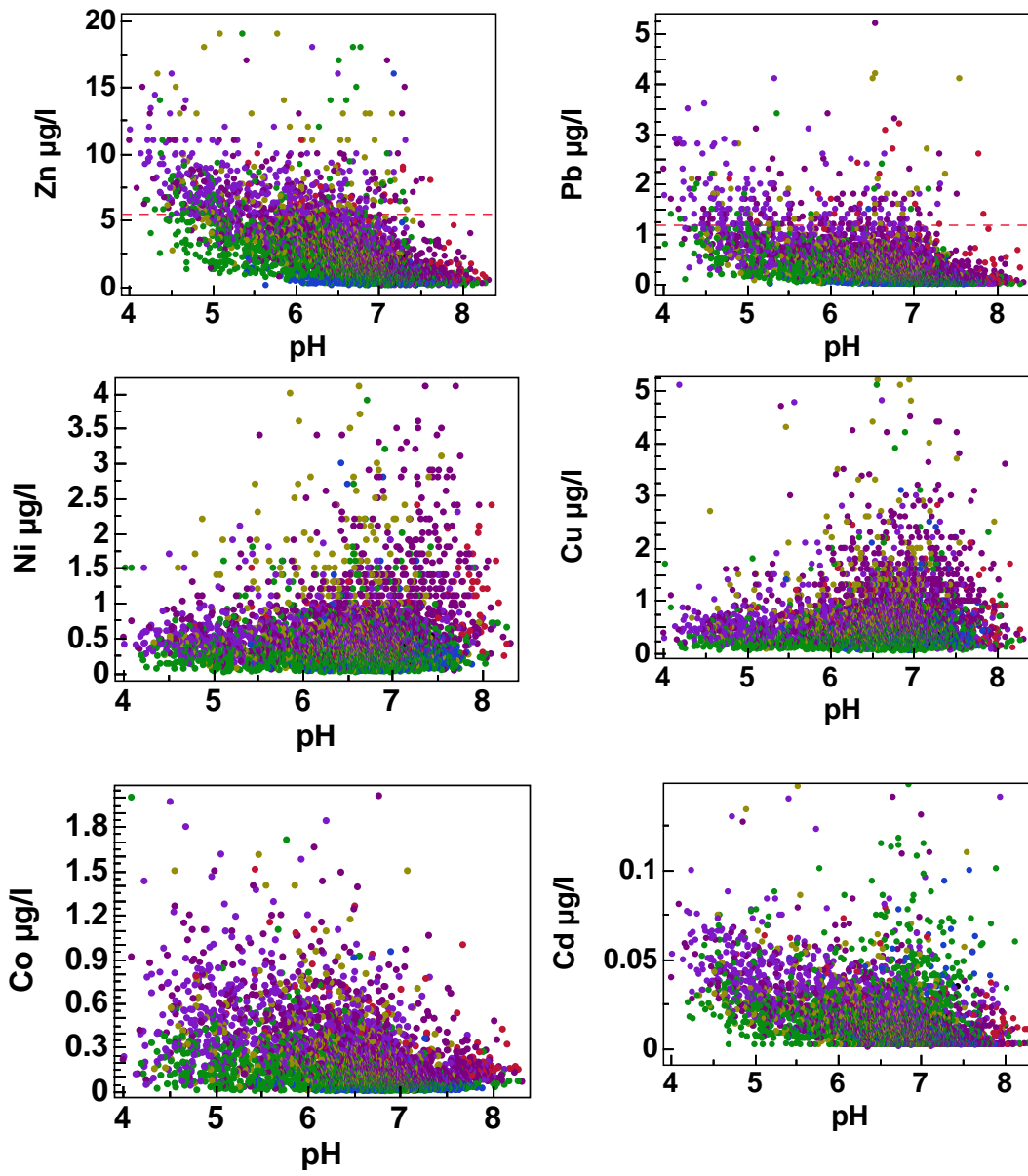
Institutionen för vatten och miljö

HUMUS																						
ER1	ER1	ER2	ER2	ER3	ER3	ER4	ER4	ER5	ER5	ER6	ER6	ER7	ER7	ER1	ER2	ER3	ER4	ER5	ER6	ER7		
Cd	0.0060	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.003	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.003									
P(0,001)	0.0160	0.012	0.012	0.013	0.013	0.013	0.013	0.011	0.0186	0.0186	0.0220	0.0220	0.014	2.7	1.7	1.9		2.1	2.4	4.7	hög	
Co	0.0170	0.025	0.025	0.090	0.090	0.090	0.090	0.076	0.1100	0.1100	0.1050	0.1050	0.070	1.8	2.1	1.4		2.2	2.4	2.8	hög	
P(0,001)	0.0300	0.052	0.052	0.124	0.124	0.124	0.124	0.183	0.2400	0.2400	0.2500	0.2500	0.198									
Ni	0.1800	0.140	0.140	0.210	0.210	0.210	0.210	0.560	0.6150	0.6150	0.3600	0.3600	0.300									
(P(0,271)	0.2200	0.230	0.230	0.430	0.430	0.430	0.430	0.600	0.5600	0.5600	0.4760	0.4760	0.460		1.6	2.0			1.3	1.5	hög	
Cu	0.3100	0.260	0.260	0.438	0.438	0.438	0.438	0.680	0.4550	0.4550	0.4160	0.4160	0.420									
(P(0,005)	0.6700	0.250	0.250	0.590	0.590	0.590	0.590	0.720	0.7600	0.7600	0.5500	0.5500	0.550			1.3		1.7	1.3		hög	
Pb	0.0400	0.060	0.060	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.1100	0.1100	0.0824	0.0824	0.060									
P(0,001)	0.1500	0.225	0.225	0.310	0.310	0.310	0.310	0.410	0.6290	0.6290	0.4900	0.4900	0.430	3.8	3.8	3.4		5.7	5.9	7.2	hög	
Zn	0.3650	0.600	0.600	0.950	0.950	0.950	0.950	0.800	1.0000	1.0000	1.3000	1.3000	0.600									
P(0,001)	1.1000	2.100	2.100	2.400	2.400	2.400	2.400	2.400	3.4000	3.4000	4.2000	4.2000	2.600	3.0	3.5	2.5		3.4	3.2		hög	

Bilaga 10: Medianhalt av metaller i programmet trendsjöar som funktion av pH. En punkt för koppar (Övre Skärsjön $Cu_{median} = 7$ ppb) och en för nickel (Fysingen $Ni_{median} = 6$ ppb) med ovanligt höga värden har kapats i diagrammen.



Bilaga 11: Metallhalter som funktion av pH i de olika ekoregionerna för omdrevs-sjöar.



Bilaga 12: Ekvationer för att beräkna mängden löst metall med hjälp av andra kemiska parametrar.

Metall	Ekvation
Pb (mod_filt)	$\text{Exp}(0.736 - 0.319 \cdot \text{pH} + 0.702 \cdot \text{Ln}(\text{Pb } \mu\text{g/l}) + 1.39 \cdot \text{abs_F_420/5})$
Cu (mod_filt)	$\text{Exp}(-0.132 + 0.907 \cdot \text{Ln}(\text{Cu } \mu\text{g/l}))$
Co (mod_filt)	$\text{Exp}(1.32 + 0.64 \cdot \text{Ln}(\text{Co } \mu\text{g/l}) - 0.489 \cdot \text{pH} + 1.18 \cdot \text{abs_F_420/5} + 0.0557 \cdot \text{Kond ms/m25})$
Ni (mod_filt)	$\text{Exp}(-0.052 + 1.03 \cdot \text{Ln}(\text{Ni } \mu\text{g/l}) - 0.0301 \cdot \text{Turb.FNU})$
Cd (mod_filt)	$\text{Exp}(-0.0360 - 0.199 \cdot \text{pH} + 0.234 \cdot \text{SO}_4 \text{ mekv/l} + 0.746 \cdot \text{Ln}(\text{Cd } \mu\text{g/l}))$
Zn (mod_filt)	$\text{Exp}(0.665 + 1.02 \cdot \text{Ln}(\text{Zn } \mu\text{g/l}) - 0.146 \cdot \text{pH})$

Bilaga 13: Beräknad halt plottad mot uppmätt halt i filtrerat prov. Blå linje visar 1:1 linjen.

