



Förändringar i vattenkemin i svenska vattendrag under 30 år

av

Jens Fölster och Anders Wilander

Förändringar i vattenkemin i svenska vattendrag under 30 år

av

Jens Fölster och Anders Wilander

ISSN: 1403-977X

Sammanfattning

Utvärderingen beskriver i första hand tidstrender av större konstituenten och organiskt material. Försök görs att belägga även andra typer av systematiska förändringar genom att beräkna brytpunkter i tidserierna och testa förekomsten av en 23-års cykel.

Vattenföringen kunde förklara en mindre del av variationen i de flödesvägda årsmedelvärdena av de vattenkemiska variablerna, oftast mindre än 20%. Hysteresiseffekter, dvs. effekter av stigande eller fallande vattenföring, kunde förklara i genomsnitt ytterligare 10% av förändringen i de vattenkemiska variablerna.

De vattenkemiska variablerna fanns vara korrelerade till North Atlantic Oscillation (NAO). I vissa fall blev korrelationen bättre om NAO gavs en lagperiod på ett år för att kompensera för den fördröjning av vattnet som sker i marken. Dock gav NAO en sämre korrelation med halt jämfört med vattenföring och förändringen i vattenföring från året innan (Q_{Diff}).

De genomsnittliga trenderna av de vattenkemiska variablerna, normerade för vattenföringen, beskrivs i kartor som ofta påvisar regionala skillnader. T ex tycks normerade koncentrationer av Ca, Mg, och Na öka i södra Sverige men minska i norr.

Både alkalinitet och ANC ökade i södra Sverige. Trender för organiskt material (COD_{Mn} och TON_{Kj}) visar inga regionala mönster. I hela landet har däremot det organiska materialet fått en ökad brunhet ($AbsF/C$) och ofta en minskad C/N kvot.

I många fall förekom icke monotona förändringar i form av brytpunkter eller som en 23-års cykler.

Innehåll

BAKGRUND	7
ÖVERVAKNINGSPROGRAMMENS HISTORIK	7
TIDIGARE UTVÄRDERINGAR	7
SYFTE	9
DATAMATERIALET	10
URVALET – ≥30 ÅRIGA TIDSSERIER	10
KEMISKA ANALYSMETODER.....	10
STATISTISKA METODER	11
HUR SKA MAN BESKRIVA LÅNGA TIDSSERIER?	11
MONOTONA TRENDER – PARAMETRISKA ELLER ICKE-PARAMETRISKA METODER?	12
FLÖDESNORMERING	12
BRYTPUNKTER	14
CYKLER	14
AUTOKORRELATION.....	14
RESULTAT.....	15
HUR HAR VATTENFÖRINGEN VARIERAT?	15
HUR MYCKET KAN FÖRKLARAS AV VATTENFÖRINGEN?	16
HYSTERESISEFFEKTEN	17
NORTH ATLANTIC OSCILLATION.....	18
AUTOKORRELATIONEN I TIDEN	20
TRENDER, BRYTPUNKTER OCH SVÄNGNINGAR	21
FÖRSURNING OCH ÅTERHÄMTNING	24
BETYDELSEN AV AVRINNINGSSOMRÅDETS STORLEK OCH MARKANVÄNDNING	26
TACK	27
REFERENSER	28

BILAGOR

- BILAGA 1. KARTA ÖVER VATTENDRAG SOM INGÅR I UTVÄRDERINGEN.
- BILAGA 2. STATISTIK FÖR UNDERSÖKTA AVRINNINGSSOMRÅDEN.
- BILAGA 3:1–5. R^2 FÖR KONCENTRATIONENS BEROENDE AV FLÖDET.
- BILAGA 4:1–5. R^2 FÖR KONCENTRATIONENS BEROENDE AV FLÖDESFÖRÄNDRINGAR
- BILAGA 5:1–5. GENOMSNITTLIG ÅRSTREND MED MARKERINGAR FÖR BRYTPUNKT OCH 23-ÅRS CYKEL
- BILAGA 6. TIDER FÖR BRYTPUNKTER I TIDSSERIENA.

Bakgrund

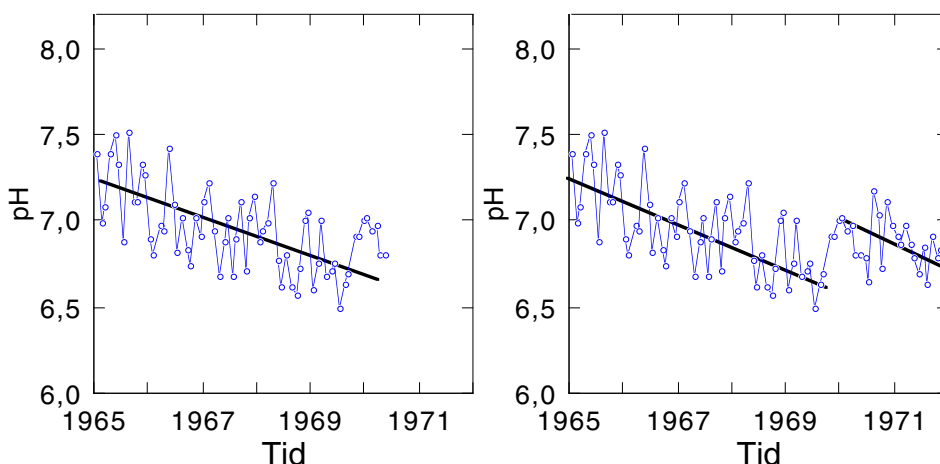
Övervakningsprogrammets historik

Under 1964 startade Mälarundersökningen med målsättningen att främst undersöka själva sjön Mälaren, men betydelsen av kunskap om tillflödenas vattenkemi gjorde att även de inbegreps i mätprogrammet. Strax därefter startade i ett samarbete mellan Torsten Ahl och Svante Odén en mer kontinuerligprovtagning i ett provtagningsnät (YM-nätet) med 15 stationer och antalet ökade efter hand (Odén och Ahl, 1970). Programmet har två delar; dels en omfattande flodmynningar med syfte att följa transporten av ämnen från land till omgivande hav, dels en där mindre vattendrag representerar olika jordartsregioner och försurningstryck.

Förutom parametrar för att följa försurning, omfattade mätprogrammen redan från början näringsämnen (eutrofiering) och allt eftersom analystekniken utvecklades även spårmetaller. Även om de tidigaste resultaten ofta beskrevs som linjära förlopp fanns insikten om att variationen i ett längre tidsperspektiv inte var linjär utan dessutom hade cykliska förlopp (se t.ex. Ahl 1979 och 1984). Mätningarna ger alltså underlag för utvärderingar av tre av Sveriges miljömål: Bara naturlig försurning, Ingen eutrofiering och Giftfri miljö (tungmetaller).

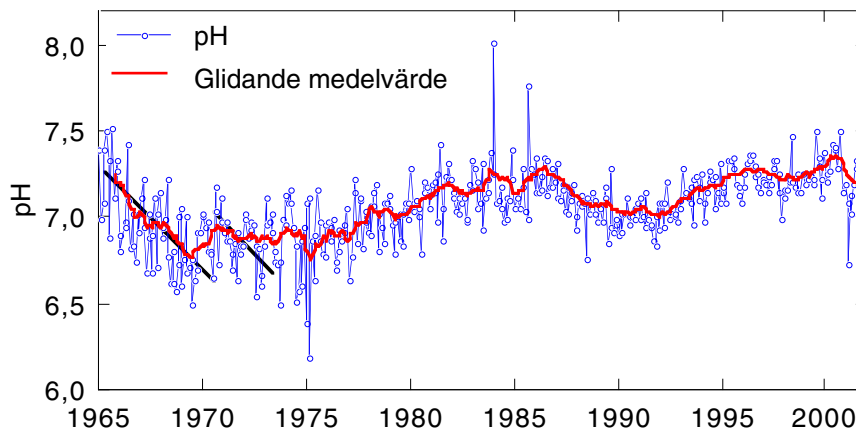
Tidigare utvärderingar

Den första utvärderingen av tidsserier för vattendragen publicerades i Sveriges bidrag till FN's konferensen om miljön (Bolin m fl, 1971) och framgår av figur 1.



Figur 1. Trender presenterade vid FN:s konferens om miljön 1972 beräknade för tiden 1965 till början av 1970 (jfr Bolin m fl, 1971) respektive 1965 till slutet av 1971 (jfr Odén och Ahl, 1972). Göta älv, Trollhättan.

En stegvis höjning av pH-värdet inträffade i slutet av 1969 (figur 1 höger), inte bara i Göta älv, och denna tolkades av Odén och Ahl (1972) som en effekt av en ovanlig meteorologisk situation. Vintern 1969-70 låg ett snötäcke på otjälad mark och under snösmältningen pressas då grundvatten ut, med relativt högt pH-värde. Den stegvisa höjningen gav en temporär effekt, men fortsatt syradeposition sänker enligt Odén och Ahl (1972) fortsättningsvis pH-värdet med samma hastighet. Dagens tidsserie är betydligt mer svårtolkad (Fig. 2).



Figur 2. Tidsserie för pH-värde i Göta älv vid Trollhättan. De linjära trenderna enligt figur 1 är inritade.

Det är uppenbart att någon entydig linjär trend inte förekommer i ett längre tidsperspektiv. Variationen i Göta älv har flera orsaker förutom en ökande deposition under 1960 och 70-talen och en senare minskning. Här minskade utsläppen av organiska ämnen (lignosulfonsyror) från cellulosaindustrier kraftigt under början av mätperioden och dessutom påbörjades kalkning i framför allt Älvsborgs och Värmlands län. Den omfattande kalkningen i framför allt södra Sverige försvårar utvärderingar av försumningsutvecklingen i alla sydliga vattendrag.

Behovet av mer detaljerade utvärderingar av tidsserier ledde tidigt bland annat till arbeten av Zetterqvist (t.ex. 1991), som utvärderade tre olika statistiska metoder, med bland annat vattenföring och kiselkoncentration som kausala variabler och testade dem på data för Ljungbyån.

Närsalttransporten till havet utvärderades av Ahl och Odén (1972). Eftersom senare utvärderingar av tidsserier för näringsämnen har gjorts av bl.a. Löfgren och Olsson (1990), Persson och Olsson (1992) och mer detaljerat av Stålnacke m fl (1999) behandlas dessa inte här.

Syfte

Syftet med följande rapport är att ge en översikt över de långsiktiga förändringarna i vattenkemin i de rinnande vattnen i Sverige. En viktig uppgift i miljöövervakningen är att skilja på naturlig variation från mänsklig påverkan. Eftersom en stor del av den naturliga variationen kan anses vara relaterad till förändringar i vattenföringen, har vi undersökt hur mycket av variationen som kunnat förklaras utifrån samband mellan halt och vattenföring samt förändring i vattenföring.

Vi har valt att endast behandla årsvisa förändringar i koncentration. Särskilt efter normering med avseende på vattenföring bedömer vi att en god bild av förändringar i tid erhålls trots denna aggregering. Vi har alltså medvetet undvikit att diskutera säsongsvariationens betydelse. Syftet har också varit att visa hur förändringarna varierar regionalt och med avseende avrinningsområdets på storlek, markanvändning mm.

Datamaterialet

Urvalet – ≥30 åriga tidsserier

Vattendrag med tidsserier längre än 30 år valdes ut bland de objekt som undersöks av Inst. f. miljöanalys, antingen på uppdrag av Naturvårdsverket eller av regionala organisationer (se Bilaga 1). Därmed kom många av de numera undersökta vattendragen i sydligaste delen av landet att uteslutas eftersom deras tidsserier är för korta.

Utvärderingen omfattar totalt 59 stationer. Av dessa är 29 mynningsstationer, vilka täcker 371 000 km² motsvarande 82% av Sveriges yta. De övriga 30 stationerna utgörs av biflöden vars delavrinningsområden som överlappar 129 000 km². I en del fall finns uppströms stationer även i delavrinningsområdena, vilket ger ett dubbelt överlapp. Bland biflödena kan t ex nämnas de stora sjöarnas tillflöden. Statistik för de ingående avrinningsområdena redovisas i Bilaga 2.

Huvuddelen av bearbetningarna har gjorts på flödesvägda årsmedelvärden beräknade som årstransporten delat med årsavrinningen. Årstransporten är beräknad som summan av dygnstransporter, beräknade ur dygnsvärden på halt och vattenföring. Dygnshalten är i sin tur beräknad ur månadsvisa mätningar genom linjär interpolering. Dygnsvattenföringen är uppmätt eller modellerad och rapporterad av SMHI.

De uppmätta variabler vi utvärderat är följande: Ca, Mg, Na, K, SO₄, Cl, alkalinitet, Si, totalt organiskt kväve (Kjeldahlkväve - NH₄-N) och COD_{Mn}. Dessutom har följande beräknade variabler utvärderats: koncentrationer av icke marint ursprung (markerade med *) av Ca, Mg, Na, K, SO₄ och summan av icke marina baskatjoner (Umweltbundesamt, 1996) ANC (Ca + Mg + Na + K - SO₄ - Cl - NO₃), Ca/Mg, AbsF/C (Abs_{420nm} på filtrerat prov/ (COD_{Mn} /1,1)) och C/N (TON/(COD_{Mn} /1,1)).

Vid beräkningarna av kvoterna med COD_{Mn} har faktorn 1,1 använts för en omräkning av detta värde till TOC_{Mn} (Wilander, 1988).

Närsalter har inte tagits med i utvärderingen då det nyligen gjorts en mer grundlig utvärdering av förändringarna av närsalttransporter i vattendragen i Sverige (Stålnacke m. fl., 1999).

Kemiska analysmetoder

Analysmetoderna har i flera fall förändrats under undersökningens gång. Vid valet av parametrar för utvärderingarna har för säkerhets skull främst sådana prioriterats för vilka metoderna har varit lika eller bytts mot likvärdiga.

De metoder som används vid tidpunkten för rapportens tryckning redovisas på

[http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi\\$Analysis?ID=AnalysisList](http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi$Analysis?ID=AnalysisList)

Statistiska metoder

Hur ska man beskriva långa tidsserier?

De 30-åriga tidsserierna av flödesvägda årsmedelvärden av vattenkemi i vattendragen i Sverige är ofta sammansatta av flera typer av variation. Den klimatbetingade naturliga variationen kan visa sig en som en slumpmässig variation. Ofta är halterna autokorrelerade i tiden så att t.ex. ett ovanligt högt värde följs av ytterligare ett högt värde – två blöta somrar kommer ofta efter varandra. Längre cykliska variationer med frekvenser på ca 10 eller 20 år har noterats och satts i samband med storskaliga vädersystem som ”North Atlantic Oscillation” (NAO) (Hurrell, 1995). Utöver detta brus försöker man finna förändringar som orsakats av mänsklig påverkan, som t.ex. långsiktiga trender. När det gäller variabler kopplade till försurningen kan man förvänta sig en period av försämrade förhållanden orsakade av ökad deposition, som följs av en återhämtningsfas, då depositionen minskar, alltså med en brytpunkt i tidsserien.

Den sammansatta karaktären av tidsserierna gör att många av de villkor som ställs för statistiska metoder inte är uppfyllda. Olika tekniker finns tillgängliga för att komma tillrätta med dessa problem, men det skulle kräva att varje tidsserie behandlas separat, vilket skulle vara för omständigt i detta sammanhang. Ett sätt att kringgå detta är att inte testa den statistiska signifikansen på de beräknade förändringarna, utan i stället storleken på förändringen. Detta kan motiveras med att det är snarare storleken på en förändring som har en ekologisk relevans än den statistiska signifikansen. Således är t.ex. en 50% ökning av halten organiskt material under 30 år anmärkningsvärd även om p-värdet är så stort som 0,2, medan en statistiskt säkerställd förändring på 1% under samma period saknar betydelse. Genom att avstå från att presentera p-värden undviker vi det stora problemet med att hantera autokorrelationen i tiden som är utpräglad i de flesta tidsserierna av vattenkemi. Autokorrelation innebär att ett värde är mer likt t.ex. det närmast föregående värdet än värden längre bort i tiden. Detta gör att man överskattar antalet frihetsgrader och därmed den statistiska signifikansen. Förutom storleken på förändringen presenterar vi för regressionsmodeller r^2 -värden, som är ett mått på hur stor del av variationen som en modell kan förklara.

Eftersom syftet med detta arbete har varit att med en begränsad insats ge en översiktlig beskrivning av de långsiktiga förändringarna av vattenkemin i de svenska vattendragen har vi använt relativt enkla statistiska metoder. Då vi använt enhetliga metoder för hela materialet, är avvikelserna från villkoren för metoderna i en del enskilda fall så stora att beskrivningen av trender och andra förändringar inte är helt rättvis, men för den allmänna bilden är ändå beskrivningen korrekt. Vill man däremot göra en säker bedömning av enskilda stationer och variabler, krävs särskilda utvärderingar. Det är framför allt avvikelserna från linjäritet, och en förändring av sambandet mellan vattenföring och halt med tiden, som kan ge problem.

Statistiska metoder för att beskriva långa tidsserier diskuteras ingående av bl.a. Hirsch m fl (1991), Helsel & Hirsch (1995) och Esterby (1997).

Monotona trender – parametriska eller icke-parametriska metoder?

För att beskriva en linjär förändring ger en linjär regression den bästa uppskattningen av den genomsnittliga förändringen. Om förändringen däremot inte är linjär, t.ex. exponentiellt avklingande, har en linjär regression en tendens till ge förändringar i början och slutet av tidsserien för stor vikt. Ett alternativ är då Theil's slope (även modifierad av Sen, se Helsel & Hirsch, 1995), som är medianen av lutningarna mellan alla par av data i tidsserien. Theil's slope har använts i samband med Mann-Kendall, som är ett icke parametriskt test av signifikansen av monotona trender. Theil's slope har i stället tendensen att underskatta trenden om den största förändringen sker i mitten av tidsperioden. Oavsett vilken metod man använder är en linjär trend en ofullständig beskrivning av tidsserien. Om tidsserien uppvisar brytpunkter eller svängningar med låg frekvens är relevansen av en trenduppskattning ännu mindre. Väl medvetna om detta har vi ändå velat ge en översiktlig beskrivning av de långsiktiga genomsnittliga förändringarna av halterna av lösta ämnen i vattendragen. Vi har då valt att använda linjär regression, dels för att den finns i vanliga statistikprogram, vilket underlättar utvärderingen, och dels för att man enkelt kan utveckla analysen med t.ex. normering för variation i flödet (se t.ex. Helsel & Hirsch, 1995, Stålnacke m fl, 1999).

Flödesnormering

I många fall kan en stor del av den naturliga variationen förklaras av förändring i vattenflödet. Vid höga flöden är t.ex. grundvattennivåerna höga. Eftersom halten organiskt material i markens övre skikt är högt, förväntar vi oss ökade halter organiskt material i ytvattnet vid hög vattenförling. Vidare är den genomsnittliga uppehållstiden i marken kortare vid höga grundvattennivåer. Detta gör att vi samtidigt förväntar oss lägre halter av vittringsprodukter såsom baskatjoner, alkalinitet och kisel vid hög vattenförling och dessutom att det sker en utspädning. Ett sätt att komma tillrätta med detta är att flödesnormera halterna genom att anpassa en rät linje till förhållandet mellan vattenförling och halt och utnyttja linjens ekvation för att korrigera för avvikelser från normalflöde. En nackdel med detta är att om vattenförlingen förändras med tiden kan flödesnormeringen dölja eller förstärka en verklig trend. Detta kan undvikas genom att göra en multipel regression med både tid och flöde som oberoende variabler och halten som beroende variabel.

Ett annat problem är om sambandet mellan vattenförling och halt förändras med tiden. Det innebär t ex att halten vid hög vattenförling ökat mer än vid låg vattenförling, vilket gör att regressionskoefficienten varierar med tiden. Ett sätt att undersöka förekomsten av en förändring av sambandet mellan halt och flöde är att lägga till korsfaktorn mellan vattenförling och tid i regressionsmodellen och se om det ger ett ökat r^2 -värde. I detta material medverkade korsfaktorerna till att regressionsmodellen ökade r^2 med mer än 0,05 bara i genomsnitt 7 av de 59 stationerna, med en viss variation mellan de olika variablerna. Den största betydelsen av

korsfaktorn var för C/N, där r^2 ökade mer än 0,05 i så många som 22 stationer. Eftersom korsfaktorn för de flesta variabler bara hade betydelse för ett fåtal stationer, uteslöts den från modellen då en variabel med låg förklaringsgrad försämrar modellen. Det innebär att i något enskilt fall kan flödesnormeringen ge missvisande resultat, men vi bedömer att det inte har betydelse för helhetsbilden.

Sambandet mellan halt och flöde förväntas vara störst i homogena, relativt små avrinningsområden. I större vattendrag blandas vatten från områden med olika dynamik och sambandet mellan vattenföring och halter förväntas vara mindre tydligt. Sambandet mellan halt och flöde kan beskrivas med formeln:

$$C = a + b \cdot t + c \cdot Q + e \quad (1)$$

där b uttrycker den genomsnittliga årliga förändringen, oberoende av förändringar i vattenföring, c effekten av vattenföring och e är en felterm (residual). Interceptet, a, saknar här betydelse.

För att ge en enhetlig beskrivning av de olika variablerna presenterar vi trenderna som årlig förändring i % av medelvärde för hela tidsserien.

Vi visar också hur stor del av variationen som kan förklaras av det enkla sambandet mellan den flödesmedelvägda årsmedelhalten och vattenföringen uttryckt som r^2 -värde. Då Q samvarierar med tiden, har vi presenterat ett genomsnittligt r^2 -värde, påverkansgraden (Mac Nally, 2000), som i det här fallet beräknas med formeln:

$$\frac{r^2(Q) + (r^2(t, Q) - r^2(t))}{2} \quad (2)$$

Ofta är sambandet mellan flöde och halt olika beroende på om vattenföringen är ökande eller minskande. När flödet ökar stiger grundvattennivån och ämnen som anrikats i den tidigare omättade marken, sköljs ut. Vi förväntar oss därför högre halter under ökande flöden jämfört med minskande flöden. För att undersöka betydelsen av detta infogade vi även förändringen i vattenföring från året innan (QDiff) som ytterligare en variabel i modellen. Detta innebär naturligtvis en grov förenkling av de dynamiska förloppen i samband med ökande och minskande flöden, men vi finner det intressant att undersöka hur stor del av dynamiken som kan förklaras av en så enkel modell. Den regressionsmodell vi använde såg alltså ut enligt följande:

$$C = a + b \cdot t + c \cdot Q + d \cdot QDiff + e \quad (3)$$

där d är effekten av föregående års vattenföring ($QDiff = Q_t - Q_{t-1}$). För QDiff anges r^2 -värdet bara som ökningen i r^2 då QDiff läggs till modellen $C = f(Q, t)$:

$$r^2(t, Q, QDiff) - r^2(t, Q) \quad (4)$$

Brytpunkter

En linjär trend är som nämnts ofta en grov förenkling av förändringen i tidsserierna. Särskilt gäller detta när det förekommer en brytpunkt där tidsserien kan delas upp i två avsnitt med olika riktning på lutningen (icke monoton tidsserie). För att undersöka förekomsten av brytpunkter gjorde vi på följande sätt. Först normerades de flödesvägda årsmedelhalterna för Q och QDiff enligt formeln:

$$C_{\text{Norm}} = C - k_Q * (Q - Q_{\text{Medel}}) - k_{\text{QDiff}} * (Q\text{Diff} - Q\text{Diff}_{\text{Medel}}) \quad (5)$$

där C är årsmedelkoncentration, k är regressionskonstanter.

Därefter beräknades centrerade glidande 5-årsmedelvärden för att utjämna mellanårsvariationen. (Värdet för året 1985 blir alltså medelvärdet för perioden 1983-1987). Om max- eller minvärdet av dessa beräknade värden befann sig mer än 8 år från början eller slutet på tidsserien, definierades året med extremvärdet som brytpunkt. Om lutningen före och efter brytpunkten (normerade glidande 5 årsmedelvärden) hade olika riktning och var större än 0,2%/år, ansågs tidsserien ha en tydlig brytpunkt.

Cykler

Utöver den slumpmässiga variationen i klimatet talas det ofta om att det dessutom skulle finnas en cyklisk klimatvariation, kopplat till exempelvis solaktiviteten. Ett exempel på det är den 23-åriga cykeln i 250-åriga tidsserier av lufttemperatur i Sverige (Moberg, 1996).

Förekomsten av en sådan cykel testades enligt följande: En sinuskurva med frekvensen 23 år anpassades till samtliga tidsserier för ett urval av parametrar. Anpassningen gjordes först med icke-linjär regression. Vi fann då att nollpunkten för sinuskurvan hamnade kring 1972. För att få en enhetlig analys av alla tidsserier och för att kunna beräkna r^2 -värden, låstes därför nollpunkten till 1972 och analysen utfördes i stället med linjär regression av residualerna från Ekvation 3 som beroende och en sinusfunktion med frekvensen 23 år och 0-punkten 1972 som oberoende variabel. I de fall r^2 värde var $>0,2$, ansågs det föreligga en cyklisk variation.

Autokorrelation

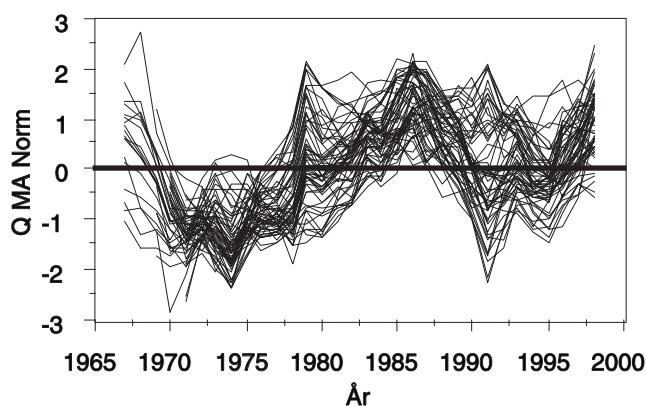
Vattenkemidata uppvisar ofta en stark autokorrelation i tiden, framförallt med en tydlig säsongsvariation. I denna rapport studeras bara flödesvägda årsmedelhalter, vilket gör att vi undviker effekter av säsongsvariationen. Men det kan dessutom förekomma en autokorrelation mellan år. Förekomsten av en sådan autokorrelation testades genom att beräkna korrelationskoefficienterna för residualerna från Ekvation 3 mot residualerna året innan.

Resultat

Hur har vattenföringen varierat?

En stor del av den naturliga variationen av vattenkemi härrör från förändringar i vattenföring. Vid låga vattenföringar, indikerande låg nederbörd och lågt grundvattenstånd, är den genomsnittliga uppehållstiden i marken lång, och halten av vittringsprodukter, som t.ex. baskatjoner och kisel, är hög. Höga vattenföringar hänger samman med höga grundvattennivåer, vilket ger mer ytliga flödesvägar och i sin tur ofta högre halter av organiskt material. Punktkällor i avrinningsområdet har som regel emissioner som är oberoende av vattenföring (konstanta). Därmed minskar halten av det förorenande ämnet med ökad vattenföring. Vattenföringens variation skiljer sig naturligtvis både regionalt och lokalt, beroende på skiftande markförhållanden och klimat. Vidare medför regleringen av många vattendrag att vattenföringen inte alltid direkt avspeglar klimatets variation. Trots det kan man urskilja ett gemensamt mönster i den långsiktiga variationen i vattenföringen (Figur 3). När mellanårsvariationen jämnades ut genom att bilda 5-åriga centrerade glidande årsmedelvärden, och man dessutom normaliserade för skillnader mellan storlek och variation i flöde, genom att dra ifrån medelvärdet och dela med standardavvikelse, uppvisade avrinningen från hela landet ett likartat mönster, med ett minimum i början av 1970-talet, en period av hög vattenföring under hela 1980-talet, och en period av lägre vattenföring i början av 1990-talet (Lindström, 2002).

Den naturliga variationen i vattenföring drivs av variationen i olika klimatvariabler som temperatur, nederbörd och vind. För temperatur finns unika långa tidsserier som kan användas för att se om den noterade variationen i vattenföring under de senaste 30 åren är del i ett större mönster. Utvärderingar av 250-åriga tidsserier av lufttemperatur i Sverige visar på en cyklisk variation i klimatet med en frekvens mellan 22 och 23 år (Moberg, 1996). Eriksson (1981) påvisade en liknande frekvens i nederbördens variation. Frekvensen för dessa tycks alltså likna den observerade svängningen i vattenföring, även om den här utvärderade tidsseriens längd är för kort för att avgöra om variationen verkligen är en periodisk oscillation.

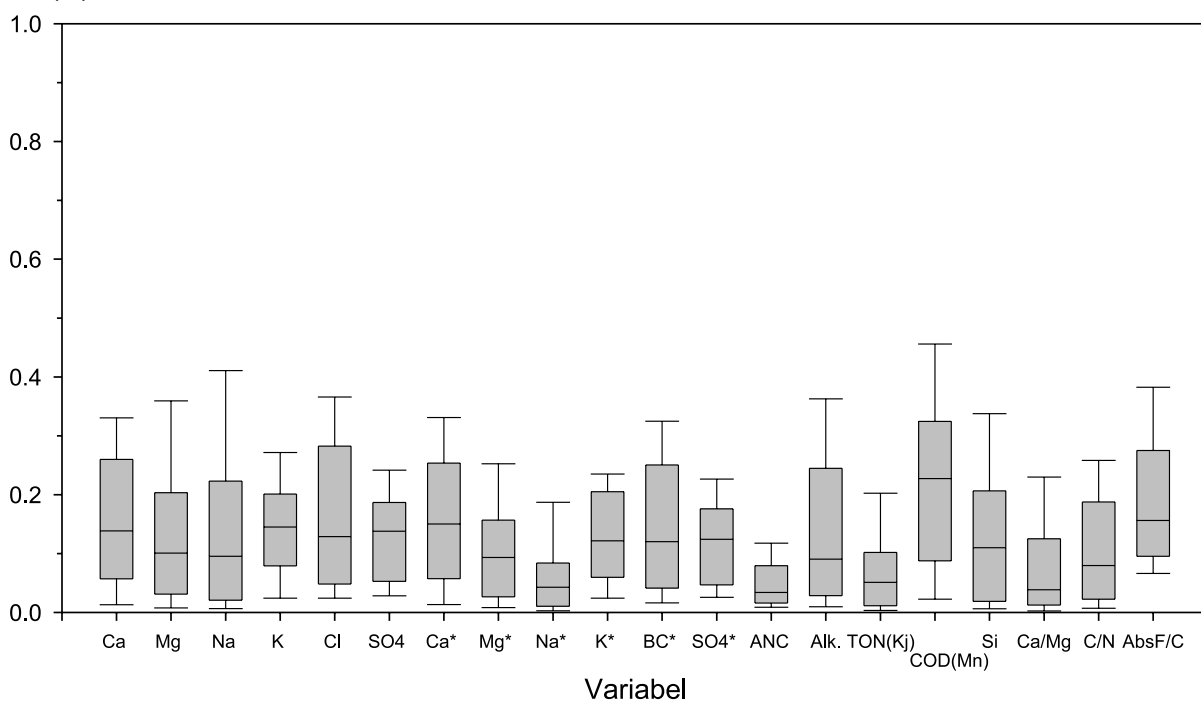


Figur 3. Normaliserade 5-åriga glidande årsmedelvärden av vattenföring i 59 vattendragsstationer.

Hur mycket kan förklaras av vattenföringen?

Ett enkelt samband mellan vattenföring och halter är inte att förvänta sig. Uppehållstiden för vatten inom ett avrinningsområde varierar där en del av nederbördsvattnet passerar snabbt ut till ytvattnet, medan en annan har en lång uppehållstid. Även i mindre avrinningsområden är sambandet mellan halt och vattenföring därför komplicerat (Kirchner m fl, 2000). I större avrinningsområden utgör avrinningen dessutom en blandning av vatten från områden i olika klimatzoner och med helt olika markkaraktär. För små avrinningsområden kan även valet av flödesvägda årsmedelvärden för utvärderingen innebära att en del av sambandet mellan halt och vattenföring suddas ut. Det är därför inte förvånande att påverkansgraden (medelvärdet av r^2 -värdet med och utan tiden i modellen, ekvation 1) oftast ligger under 0,2 (figur 4).

$R^2(Q)$



Figur 4. Påverkansgrad för årsmedelvattenföring (Q) på den flödesvägda årsmedelhalten (ekvation 1). Boxplottarna anger 10, 25, 50, 75 och 90 percentiler.

Den största förklaringsgraden ger vattenföringen för organiskt material, COD_{Mn} med en median av r^2 -värden på 0,23 (ekvation 2). Bland de större konstituenterna ger Ca, Na och Cl de bästa sambanden med vattenföring. Den lägsta förklaringsgraden gav vattenföringen för ANC, vilket kan jämföras med resultaten för alkalinitet, som var högre.

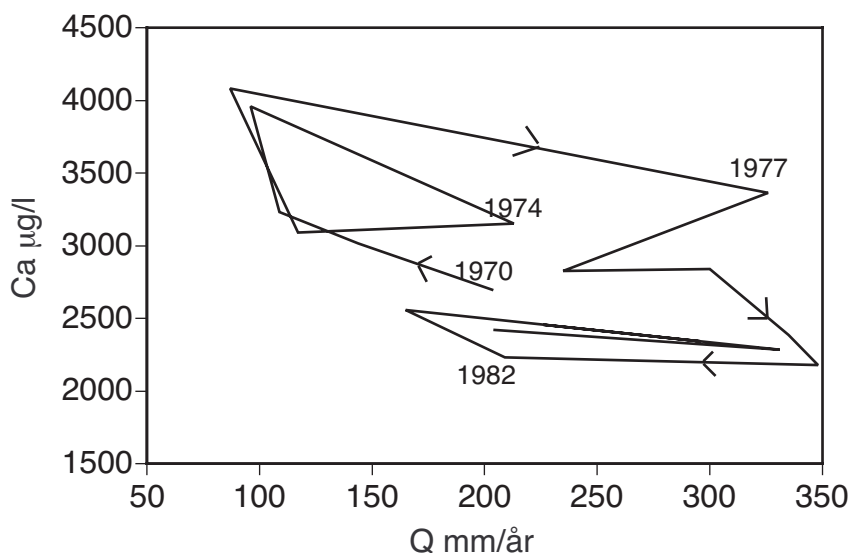
I bilaga 3 redovisas r^2 -värden för Q för varje avrinningsområde i fem klasser; $<-0,3$, $-0,3- -0,1$, $-0,1 - 0,1$, $0,1 - 0,3$ och $>0,3$. Rött respektive blått anger om sambandet var positivt eller negativt. Som väntat dominerade negativa samband för de större konstituenterna, d.v.s. att halterna generellt är lägre under år med höga genomsnittliga flöden. Vid höga flöden är uppehållstiden kortare, och bidraget från vittring är därmed mindre. Det är därför förvånande

att det i många fall är positiva samband för Si, som också är en vittringsprodukt. I korta tidsperspektiv såsom höglödesepisoder i små vattendrag med hög tidsupplösning, minskar Si halten istället med vattenföringen på samma sätt som baskatjoner (Laudon m fl, 2001). I avrinningsområden med stor andel sjöar i avrinningsområdet, som Norrström och Motala ström, kan det positiva sambandet mellan Si-halt och vattenföring förklaras av att det under år med låga flöden är längre uppehållstider i sjöarna, vilket tillåter ett större Si-upptag av växtplankton (jfr Conley m fl 2000). I de stora norrlandsälvarna, kan ett positivt samband mellan flöde och Si troligen orsakas av en liknande effekt i regleringsdammar. Det är också tänkbart med en liknande effekt i rinnande vatten genom upptag av påväxtalger. En annan möjlig orsak skulle kunna sökas i att förhållandet i avrinning från våtmarker respektive fastmark, förändras med vattenföringen. För närvarande kan vi inte ge någon förklaring till varför flödesvägda årsmedelvärden för Si ökar med vattenföringen, men ser en möjlighet till en intressant fördjupning.

Vi hade förväntat oss att sambandet mellan vattenföring och halt skulle vara bättre för mindre avrinningsområden, jämfört med större, men en antydning till ett sådant samband återfanns bara för Na och kvoten C/N.

Hysteresiseffekten

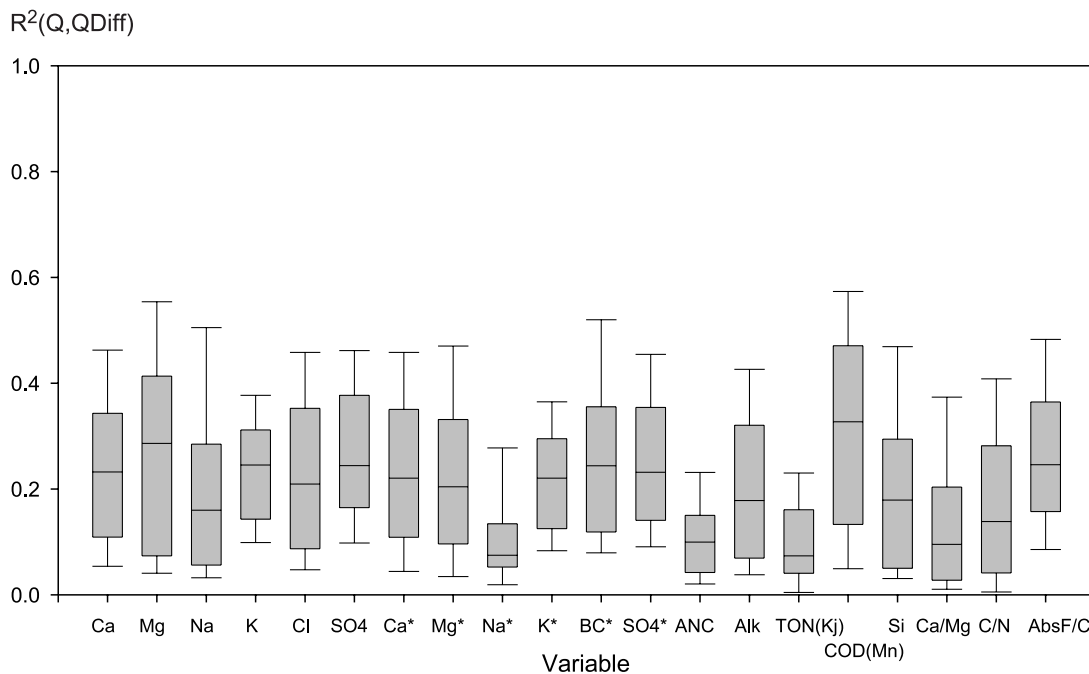
En av orsakerna till den låga förklaringsgraden av vattenföringen för halterna är att sambandet mellan halt och flöde ofta är olika under ökande respektive minskande flöde. En mekanism är att de lösta ämnena koncentreras i markvattnet genom avdunstning under låg grundvattensnivå. När grundvattennivån sedan stiger sköljs det ut med grundvattnet. Exemplet från Sävjaån i figur 5 visar hur halten minskar med ökande vattenföring, samtidigt som halten vid stigande vattenföring är högre under stigande flöde, jämfört med vid minskande flöde.



Figur 5. Hysteresiseffekt. Ca haltens variation med vattenföringen (Q) i Sävjaån, Kuggebro.

Genom att lägga till förändringen i vattenföring i förhållande till närmast föregående år ($QDiff = Q_t - Q_{t-1}$) i regressionsmodellen (ekvation 3) ökar förklaringsgraden med i genomsnitt 0,1. Den största betydelsen hade QDiff för Mg halten där medianen för ökningen i r^2 -värde var 0,19. I bilaga 4 presenteras r^2 -ökningen för QDiff för varje avrinningsområde som klasser. Generellt överväger ett positivt samband, i de fallen r^2 -värdet överskrider 0,1, d.v.s. det är högre halter vid ökande flöden, jämfört med minskande flöden vid samma vattenföring. Det motsatta förhållandet kan man möjligen se för Si, COD_{Mn} och AbsF/C.

Tillsammans förklarar Q och QDiff över 20% av variationen ($r^2 > 0,2$) för de flesta av de större konstituenterna (figur 6). Den lägsta förklaringsgraden var för TON, 0,07 (median), vilken kan jämföras med COD_{Mn} som hade den högsta förklaringsgraden, 0,33 som median. Det är också intressant att påpeka att ANC påverkas betydligt mindre av vattenföringen jämfört med alkaliniteten.

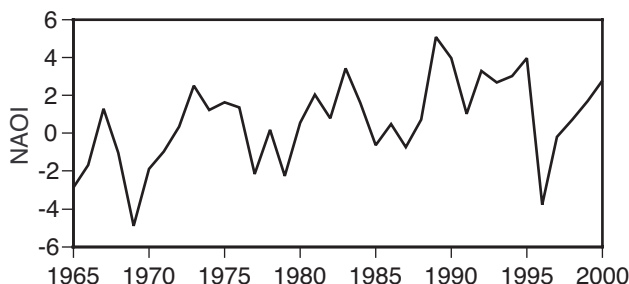


Figur 6. Påverkansgrad för årsmedelvattenföring (Q) och förändring av vattenföringen från året innan (QDiff) på den flödesvägda årsmedelhalten (ekvation 4). Boxplottarna anger 10, 25, 50, 75 och 90 percentiler.

North Atlantic Oscillation

Den storskaliga variationen i klimatet över norra Europa har kunnat sättas i samband med lufttrycksskillnaden mellan nordligaste och ekvatoriala Atlanten. Fenomenet brukar kallas NAO (North Atlantic Oscillation) och storleken på tryckskillnaden uttrycks i NAOI (North Atlantic Oscillation Index) (Hurrell, 1995). Vid höga index ökar de västliga vindarna över Atlanten vintertid, vilket ger varmare och regnigare vintrar i Nordeuropa. NAO har visat sig ha stort inflytande på fysikaliska, kemiska och biologiska parametrar i sötvatten, med t. ex. högre vattenföring vid höga NAOI (Straile m fl, 2002).

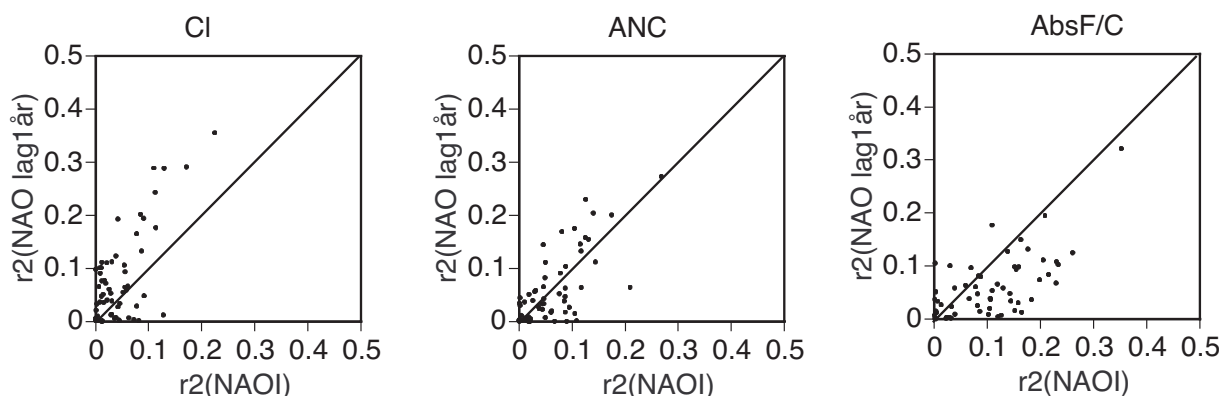
Under den senaste 30-årsperioden har NAOI uppvisat en ökande trend (figur 7) vilket borde medföra ökande vattenföring, varmare vintrar och mer västliga stormar. Ett enkelt samband mellan NAOI och vattenföring tycks emellertid inte råda. Vattenföringen ökar visserligen generellt under de senaste 30 åren (figur 3), men dynamiken ser helt annorlunda ut jämfört med NAOI.



Figur 7. Variation in NAOI (North Atlantic Oscillation Index)

<http://www.met.rdg.ac.uk/cag/NAO/index.html>.

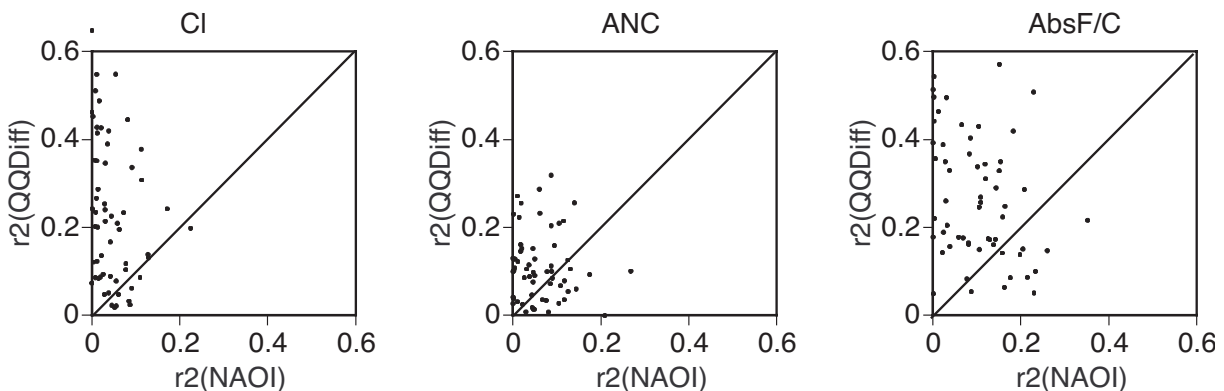
Eftersom vi förväntar oss ett samband mellan klimat och vattenkemi borde man också kunna hitta ett samband mellan NAO och halter. Vi hittade ett sådant samband, även om sambandet oftast var ännu svagare jämfört med sambandet mellan halt och vattenföring. En effekt av ett högt NAOI är som nämnts en ökad förekomst av västliga stormar. Man borde i så fall förvänta sig en ökad deposition av havssalt, vilket skulle visa sig i ökade kloridhalter. Eftersom det tar en tid för saltet att transporteras genom marken innan det når ytvattnet förväntar man sig ett bättre samband mellan halt och NAOI en viss tid innan, jämfört med NAOI samma år. I figur 8a ser man att så faktiskt är fallet. Nästan samtliga vattendrag med höga r^2 -värden för Cl och NAOI året innan (NAO lag1) var små vattendrag i södra Sverige där det marina inflytandet är stort. Även för ANC gav NAOI året innan en större förklaringsgrad jämfört med NAOI samma år (figur 8b). För kvoten mellan AbsF/C, som är ett mått på hur färgat det organiska materialet är, var däremot sambandet störst med NAOI samma år (figur 8c).



Figur 8. r^2 värdet för linjär regression av halt mot NAOI (x-axeln) respektive NAOI året innan (y-axeln). Linjen anger 1:1 förhållandet, dvs. lika samband för bägge alternativen.

Trots att ett visst samband finns mellan halt och NAOI, var dessa ändå svagare än mellan halt och Q och QDiff (figur 9). Detta visar att vattenföring generellt sett är en bättre variabel än NAOI för att förklara den naturliga variationen i flödesvägda årsmedelhalter.

Dillon m fl (1997) fann ett liknande samband mellan sulfatkoncentration och El Niño, beskriven som Southern Oscillation Index. Sambandet ansåg de berodde på extrem torka i de små svrinningsområdena som orsakade oxidation av organiskt bundet svavel som frigjordes vid ökad vattenföring. På samma sätt som i vår utvärdering tycks en fördröjning med ett år ge den bästa förklaringen.



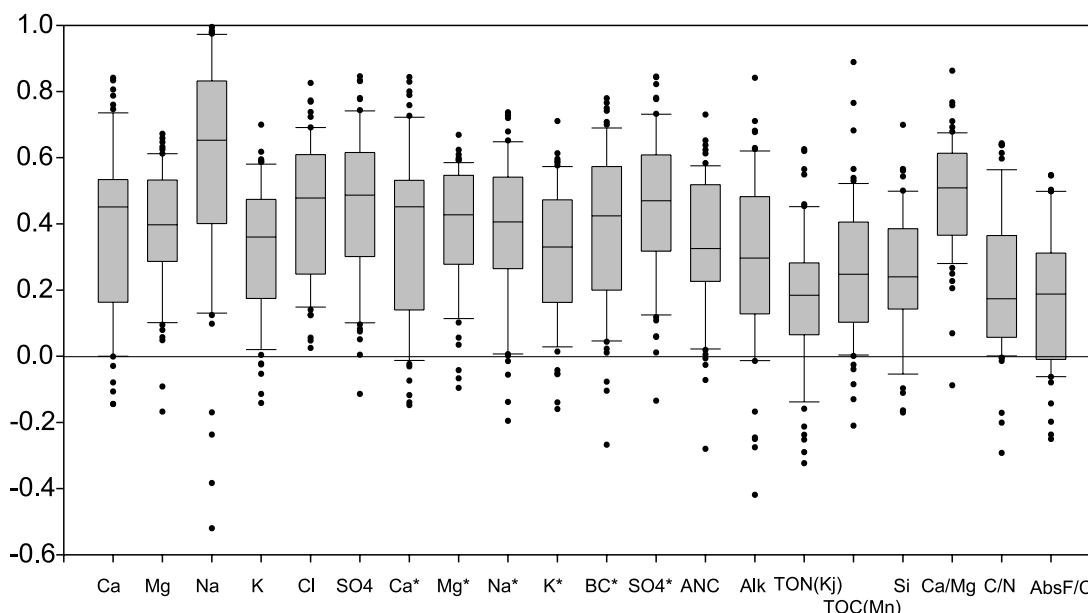
Figur 9. r^2 värdet för linjär regression av halt mot NAO I (x-axeln) respektive en multipel regression av halt mot År, Q och QDiff.

Autokorrelationen i tiden

I metodavsnittet anges att villkoren för att göra statistiska signifikanstest av sambanden mellan halter och flöden och av eventuella tidstrender, inte alltid är uppfyllda. Där nämndes att residualerna från en linjär regression av halt mot År, Q och QDiff är autokorrelerade. Det innebär att halten vid en tidpunkt är mer lik den vid en närliggande tidpunkt, jämfört med ett värde längre bort i tiden även om man bortser från trender och vattenföringens variation.

Förekomsten av autokorrelation testades genom att beräkna korrelationskoefficienterna för residualerna mot residualerna året innan. Autokorrelationen var generellt sett hög med medianvärden kring 0,4 för större konstituenten och något lägre värden för variabler relaterade till organiskt material (Figur 10).

Autokorrelation



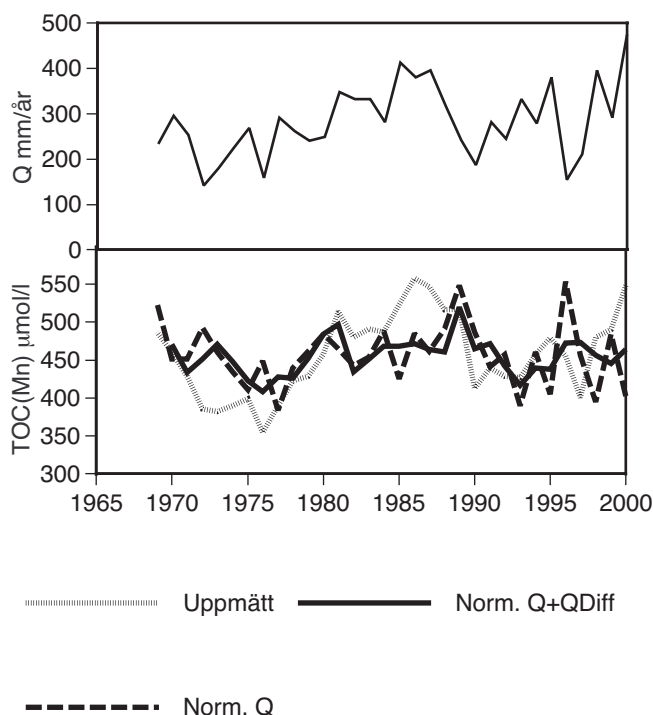
Figur 10. Autokorrelation i tiden, 1 års fördröjning, av residualerna från den linjära regressionsmodellen $c=f(Q, Q_{diff}, \text{År})$. Y-axeln anger korrelationskoefficienten.

Trender, brytpunkter och svängningar

I detta avsnitt presenterar vi slutsatser av gjorda utvärderingar av tidsserier med tre olika angreppssätt. Trender är beräknade med förutsättningen att tidsserien är monoton, medan de andra metoderna gäller icke monotona serier.

Flödesnormerade trender

Variationen i tiden av vattenkemin låter sig sällan beskrivas av enkla matematiska funktioner som räta linjer eller exponentiella funktioner. Trots det kan det vara intressant att se om det skett någon genomsnittlig förändring av halten under den senaste 30-årsperioden. En sådan förändring kan både bero på en trend orsakad av mänsklig påverkan, men också vara en del av den naturliga variationen. Som de ovanstående resultaten visar kan en del av variationen förklaras av vattenföringen och i vilken mån vattenföringen ökar eller minskar, uttryckta som en linjär funktion av halten mot vattenföringen (Q) och förändring i flöde sedan föregående år (Q_{diff}). För att kunna studera trender oberoende av förändringar av vattenflödet har vi presenterat trender normerade för Q och Q_{diff} (se Statistiska metoder). Inverkan av normalisering på tidsserierna, visar vi i ett exempel där det var ett relativt starkt samband mellan koncentration, Q och Q_{diff} (figur 11).



Figur 11. Vattenföring och TOC(Mn) i Delångersån. För TOC(Mn) visas även halten normerad för vattenföring (Q) och förändring i vattenföring (QDiff).

När TOC(Mn)-halten i Delångersån normerades för vattenföring försvann en stor del av mellanårsvariationen. Året 1996, däremot uppstod ett avvikande högt värde pga. av att det blev en överkompensation för den låga vattenföringen det året. När halten dessutom normerades för QDiff, försvann det höga Q-normerade värdet 1996. Dessutom eliminerades mycket av mellanårsvariationen i det här exemplet. Trots det ser man en samvariation mellan vattenföringen och den normerade halten, vilket visar att normeringen inte tar bort all klimatbetingad variation. Man bör också påpeka att i de flesta fallen har normeringen betydligt mindre inverkan på halten än i fallet med organiskt material i Delångersån.

I bilaga 5 presenteras resultaten för trenderna i samtliga vattendrag med mer än 30-åriga tidsserier, där avrinningsområdet färgats med blått för minskande trend och rött för ökande trend. Trenderna är normerade för Q och QDiff (se Statistiska metoder).

Den tydligaste förändringen i vattenkemin i Sveriges vattendrag de senaste 30 åren är minskningen av SO_4 . Minskningen har skett i hela landet med några få undantag (Bilaga 5) och får ses som en effekt av den minskade depositionen (Kindbom m fl 2001). Att SO_4 -halten ökat i Torne och Kalix älvar är ett resultat av att de är obetydligt påverkade av svaveldepositionen från kontinenten. Ett annat intressant undantag är SO_4 -ökningen i Vätterns utlopp, som kan förklaras av att omsättningstiden i Vättern är c. 60 år, och att vi där nu ser effekterna av 1900-talets ökande svaveldeposition. I södra halvan av Sverige har SO_4 -minskningen resulterat i ökande alkalinitet och ANC.

En annan tydlig trend är en minskning av K-halten i hela landet. Trenden kan vara en artefakt, då K-halterna generellt är låga och analysmetoderna successivt förbättras. De ökande Cl-halterna i stora delar av landet tyder på att det marina inflytandet varit större under den senare delen av perioden, vilket är i överensstämmelse med att NAOI ökat under de senaste decennierna. Ett ökat NAOI är förknippat med en högre frekvens av västliga stormar som medför en ökad deposition av havssalter över landet.

Förändringarna i halten av organiskt material (COD_{Mn}) varierar, med både ökande och minskande halter. Minskningarna kan vara kopplade till minskade utsläpp av organiskt material, medan ökningarna kan vara klimatrelaterade på ett sätt som normeringen inte kan kompensera för. Betydligt mer entydlig är förändringen i det organiska materialets kvalitet mot ett mer brunfärgat och kväverikt material, vilket visar sig i ökande AbsF/C kvoter och minskande C/N-kvoter.

Brytpunkter

De ovan redovisade trenderna ger den genomsnittliga förändringen under hela tidsperioden. I många fall ger den linjära trenden en dålig beskrivning av tidsutvecklingen då en period med en trend i en riktning avlösts av en trend i motsatt riktning. I de fall det förekom en tydlig brytpunkt i dataserierna (se Statistiska metoder) har detta markerats med symboler i kartorna i bilaga 5. I Bilaga 6 redovisas även vilka år maxima eller minima förekom.

I södra Sverige avspeglar sig t.ex. depositionsutvecklingen i många fall med ett maximum av SO_4 -halten i början av 70-talet. Även Si-halten har ofta ett maximum i mitten av perioden. Ännu mer uttalat är detta för Ca/Mg kvoten, där de flesta stationerna hade ett maximum i 1980-1981. C/N-kvoten däremot gav vanligen ett minimum under början av 80-talet. Hållförändringen av organiskt material, COD_{Mn} , uppvisade ett regionalt mönster med de högsta halterna i mitten av perioden i många vattendrag i norra Sverige, och ett motsatt förhållande i södra Sverige. Motsvarande regionala mönster förekom även för Na, vilket var särskilt tydligt för den icke marina andelen, Na^+ , där halten var högst kring 1985 i norra Sverige, medan det i södra Sverige ofta var ett minimum i mitten av perioden.

Finns det en 23-årscykel hos vattenkemiska data?

En eventuell förekomst av cyklisk variation i vattendragens vattenkemi liknande den 23-åriga cykeln i 250-åriga tidsserier av lufttemperatur i Sverige (Moberg, 1996) har undersökts. En sinusfunktion med frekvensen 23 år anpassades till residualerna till regressionsmodellen

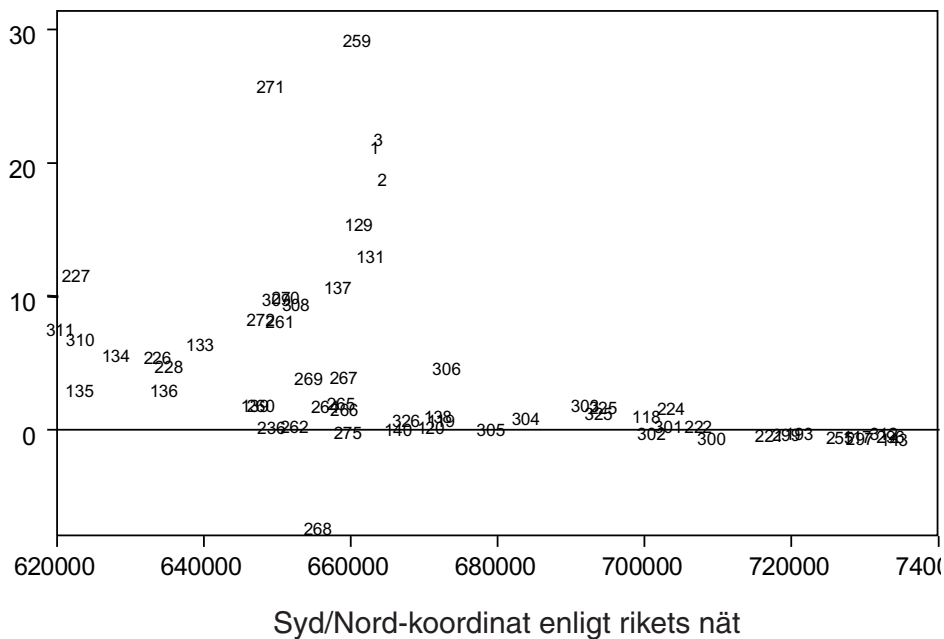
$c = f(\text{Tid}, Q, Q\text{Diff})$. Vi fann att den bästa anpassningen om sinuskurvan startade 1972, dvs. med ett maximum vid 1978. I bilaga 5, där tidstrenderna presenteras, markeras med en sinussymbol då en sinuskurva kunde förklara mer än 20% av variationen i residualerna. En 23-årig cykel förekommer i första hand i södra Sverige för variablerna Ca, K och Cl. Det stora antalet avrinningsområden i södra Sverige där klorid uppvisar en cyklisk variation tyder på en

marin påverkan med perioder av kraftiga västliga stormar (bilaga 5:3). Resultaten visar den 23-åriga cykeln som visat sig i temperaturen de senaste 250 åren mycket väl kan motsvaras av en cyklisk variation i vattenkemin, även om vi är väl medvetna om att utvärderingar av tidsserier med en längd av ungefär 30 år med avseende på en eventuell 23-års cykel är vanskligt. Den eventuella förekomsten av en cyklisk förändring framträder tydligare när man tittar på hur maxima och minima fördelar sig över tidsperioden för t.ex. Ca, Ca/Mg, Si och C/N (Bilaga 6).

Försurning och återhämtning

Ett av miljöövervakningens huvudsyften är att följa upp om åtgärder inom miljövårdsarbetet har haft avsedd effekt. De senaste tre decennierna har försurningen varit ett av de mest prioriterade miljöproblemen, och stora utgifter har lagts ner på att minska utsläppen av försurande ämnen, framför allt svavel. Det är därför intressant att undersöka om åtgärderna har visat sig i vattenkemin i de stora svenska vattendragen. Helt klart är att SO_4 -halten har minskat i hela landet med några få undantag som nämnts ovan. Dessutom ökar både alkalinitet och ANC i södra halvan av landet. I södra Sverige har förändringen varit påtaglig. I många fall var den årliga förändringen $>3,3 \mu\text{ekv/L}$ år vilket motsvarar en genomsnittlig ökning av $100 \mu\text{ekv/L}$ på 30 år (figur 12).

ANCtrend ($\mu\text{eq/L}$ År)



Figur 12. Linjär trend för ANC normerat för Q och QDiff i undersökta vattendrag i förhållande till en nord-sydgradient. Siffrorna anger stationsnummer enligt Bilaga 1.

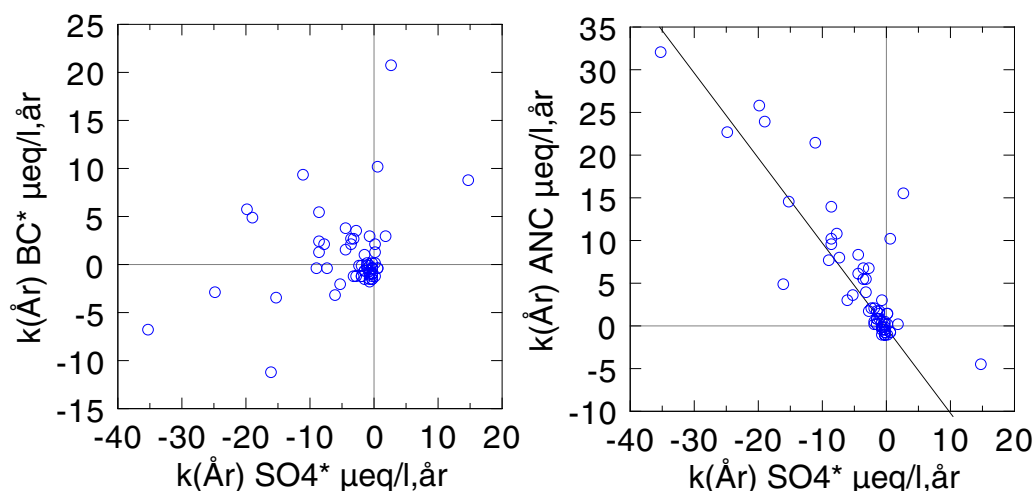
Om den genomsnittliga ökningen i alkalinitet och ANC under 30 år kan tolkas som en återhämtning från försurning innebär det att större vattendrag ända upp till och med Gavleån och söder om Dalälven åtminstone tidigare varit påverkade av försurning. Trots att trenderna är normerade för Q och QDiff, är det ändå möjligt att förändringen kan ha en naturlig orsak som inte fångas upp i normeringarna. Förändringar i depositionen av marina salter kan t.ex. påverka surhetstillståndet. Det faktum att ANC och alkalinitet ökade trots att kloridhalterna

uppvisade ökande trender, styrker dock hypotesen att ökningarna i buffertkapacitet kan härledas till de minskade SO_4 -halterna och därmed tolkas som en återhämtning från försurning. Om man jämför ANC förändringen med SO_4 förändringen ser man ett tydligt samband mellan minskad sulfathalt och ett ökat ANC (figur 13).

Återhämtningen från försurningen har tidigare visats för referenssjöar (Wilander, 1997) och små referensbäckar (Fölster and Wilander, 2002) från mitten av 1980-talet och framåt och bilden av att södra Sverige genomgår en återhämtning från försurning styrks nu. Man brukar anse att återhämtningen började först i slutet av 1980-talet. De här presenterade resultaten med flödesnormerade trender visar att återhämtningen i många vattendrag kom igång redan i början av 1970-talet (Bilaga 6) d.v.s. samtidigt som depositionen minskade. Det skulle i så fall tyda på en betydligt snabbare respons på depositionsförändringar än vad annars ofta anses vara fallet, men man bör komma ihåg att de här presenterade resultaten bara är en grov översikt över de genomsnittliga förändringarna i hela Sverige under en 30-årsperiod. Resultaten visar på ett behov av en fördjupad utvärdering.

Stora insatser har gjorts för att minska försurningens skadeverkningar genom kalkning. Kalkningen görs i första hand i källsjöar, där försurningsproblemen är störst, men det är troligt att kalkningen har påverkat kemin även i större vattendrag på vissa håll (jfr Bernes, 1991). En indikation på detta är att Ca/Mg kvoten ökat i t.ex. Gavleån, Norsälven och ytterligare några sydliga vattendrag. Det är därmed sannolikt att en del av ANC-ökningen för sydliga vattendrag beror på kalkning, förutom en minskning i svaveldepositionen.

Förändringen i sulfat var inte signifikant korrelerad med förändringen i summan av icke-marina katjoner (BC^*), men däremot signifikant negativt korrelerad med ANC (figur 13). Att ökningen av ANC är så väl korrelerad till sulfatminskningen i de flesta vattendragen kan alltså förklaras av att förändringarna i BC^* är jämförelsevis små.



Figur 13. Förhållandet i ändring av icke marin sulfatkoncentration och icke marina baskatjoner samt ANC (normerade för vattenföring och vattenföring året före). En 1:1 linje är dragen i högra figuren.

Betydelsen av avrinningsområdets storlek och markanvändning

Sambandet mellan avrinningsområdets storlek och förändringar i tiden beräknade vi både för absolut och relativ förändring. Med undantag för sulfat var det en negativ korrelation mellan avrinningsområdets storlek och den absoluta förändringen. I de flesta fallen var den dessutom signifikant, beräknad med Kendall's tau. Detta innebär att ett större avrinningsområde leder till en mindre förändring med tiden. Självklart bör ett stort vattendrag ha en viss tröghet beroende på att vatten med olika "ålder" blandas i vattendraget. Dock är många av de största avrinningsområdena belägna i norra Sverige, och därmed kommer en nord-syd gradient in. Förhållandet för sulfat antyder således detta. Utvärderingar baserade på relativa förändringar ger i stort sett samma bild.

Andelen skog i avrinningsområdet ger endast en signifikant korrelation med ANC och alkalinitet, i bägge fallen negativ. Det innebär att områden med högre andel skog har mindre öknings- och trender för ANC och alkalinitet än sådana med lägre andel.

Myrandelen korrelerar dessutom signifikant med den absoluta förändringen av Ca, Cl, SO₄ och BC*; negativt för alla utom för sulfat. Däremot är korrelationen inte signifikant för TOC(Mn), vilket man skulle kunna förvänta sig.

Trenderna för TON(Kj), TOC(Mn) och Si är signifikant negativt korrelerade med andelen sjö i avrinningsområdet. En större sjöandel minskade alltså förändringen av dessa parametrar. Man kan tolka det som en effekt av biotiska processer i sjöar som bryter ned eller fastlägger ämnena. De flesta övriga parametrarna påverkas inte av processer i sjöarna.

Tack

Utredningen har bekostats av Naturvårdsverkets miljöövervakningsenhet. Tack vare en noggrant arbetande laboratoriepersonal och att många analysmetoder har varit desamma under hela undersökningsperioden är det få systematiska förändringar i databasen, som därmed är mycket homogen.

Data för hela perioden har ansvarsfullt lagrats av Bert Karlsson och kartorna gjorts av Jakob Nisell. Johan Temnerud gav värdefulla kommentarer till texten.

Referenser

- Ahl, T. 1979. Natural and human effects on trophic evolution. Arch. Hydrobiol. Beih. 13:259–277.
- Ahl, T. 1984. Tidsmässig variation i vattendragens koncentration och transport av växtnäringsämnen. Jordbrukets förorening av vattenmiljön. Tjugonde nordisk symposiet om vatten forskning. Nordforsk Miljövårdsserien Publikation 1984:2.
- Ahl, T. & Odén, S. 1972. River discharges of total nitrogen, total phosphorus and organic matter into the Baltic Sea from Sweden. – Ambio, Special Report, 1:51-56.
- Bernes, C. 1991. Förurning och kalkning av svenska vatten. Naturvårdsverket Monitor 12.
- Bolin, B. m fl (Red.) 1971. Air pollution across national boundaries. The impact on the environment of sulfur in air and precipitation. Sweden's case study for the United Nations conference.
- Conley, D.J., Stålnacke, P., Pitkänen, H. & Wilander, A. 2000. The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland. – Limnol. Oceanogr. 45(8): 1850-1853.
- Dillon, P.J., Molot, L.A. & Futter, M. 1997. The effect of El Niño on the-related drought on the recovery of acidified lakes. Envir. Mon. Assessment 46: 105-111.
- Eriksson, B. 1981. Statistisk analys av nederbördsdata. Del III 200-åriga nederbördsserier. SMHI RMK 27.
- Esterby, S.R. 1997. Review of methods for the detection and estimation of trends with emphasis on water quality applications. I Peters, N.E., Bricker, O.P. & Kennedy, M.M. (red.) Water quality trends and geochemical mass balance pp. 3-25.
- Fölster, J. and Wilander, A. 2002. Recovery from acidification in Swedish forest streams. Environmental Pollution 117: 379-389.
- Helsel, D.R. & Hirsch, R.M. 1995. Statistical methods in water resources. Studies in environmental science 49.
- Hirsch, R.M., Alexander, R.B. & Smith, R.A. 1991. Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality. Wat. Res. Res. 27:803-813.
- Hurrell, J.W. 1995. Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: regional temperatures and precipitation. Science 269: 676-679.

- Kindbom, K., Svensson, A., Sjöberg, K. & Pihl Karlsson, G. 2001. Trends in air concentration and deposition at background monitoring sites in Sweden. IVL report B 1429.
- Kirchner, J.W., Xiaohong, F. & Neal, C. 2000. Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. *Nature* 403: 524-527.
- Laudon, H., Westling, O., Löfgren, S. & Bishop, K. 2001. Modeling preindustrial ANC and pH during the spring flood in northern Sweden. *Biogeochemistry* 54: 171-195.
- Lindström, G., 2002. Vattentillgångar och höga flöden i Sverige under 1900-talet. SMHI Rapport 18:2002.
- Löfgren, S. and Olsson, H. (1990) Tillförseln av kväve och fosfor till vattendrag i Sveriges inland. Rapport 3692, Naturvårdsverket.
- Mac Nally, R.M. 2000. Regression and model-building in conservation biology, biogeography and ecology: the distinction between--and reconciliation of-- 'predictive' and 'explanatory' models. *Biodiversity and Conservation* 9: 655-671.
- Moberg, A. 1996. Temperature variations in Sweden since the 18th century. Doctoral Thesis, Department of Physical Geography, Stockholm University.
- Odén, S. & Ahl, T. 1970. Försurning av skandinaviska vatten. – *Ymer*, Årsbok 103-122.
- Odén, S. & Ahl, T. 1972. The longterm changes in the pH of lakes and rivers in Sweden. Supporting studies to Sweden's case study for the United Nations conference on the human environment. Stockholm.
- Persson, G., & Olsson, H. 1990. Eutrofiering i svenska sjöar och vattendrag: tillstånd, utveckling, orsak och verkan. Naturvårdsverket Rapport 4147.
- Straile, D., Livingstone, D.M., Weyhenmeyer, G.A. & George, D.G. 2002. Impacts of the North Atlantic Oscillation on Freshwater Ecosystems. I (Red. Hurrell, E. m fl) *The North Atlantic Oscillation. Geophysical Monograph Series* i tryck.
- Stålnacke, P., Grimvall, A., Sundblad, K. and Wilander, A. 1999. Trends in nitrogen transport in Swedish rivers. *Environmental Monitoring and Assessment* 59: 47-72.
- Umweltbundesamt 1996. Manual on methodologies and criteria for mapping critical loads/levels. (Mapping Manual). Texte 71/96. Berlin, UBA.
- Wilander, A. 1997. Referenssjöarnas vattenkemi under 12 år; tillstånd och trender. Rapport 4652. Stockholm, Naturvårdsverket.

Wilander, A. 1988. Organiskt material i vatten. En jämförelse av resultat från olika analysmetoder. Vatten 44:217-224.

Zetterqvist, L. 1991. Statistical estimation and interpretation of trends in water quality time series. Water Res. Res. 27:1637-1648.