



Sveriges
lantbruksuniversitet

Kvicksilvertrender i svenska vattendrag

av

Karin Eklöf, Jens Fölster och Kevin Bishop

Kvicksilvertrender i Svenska vattendrag

av

Karin Eklöf, Jens Fölster och Kevin Bishop

Institutionen för vatten och miljö, SLU
Box 7050
750 07 Uppsala
www.ma.slu.se

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU, 2009.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	5
Inledning.....	7
Metod	8
Vattendrag och områdesdata	8
Provtagning av vattenkemi.....	9
Vattenföring	10
Vattenkemiska analyser.....	10
Datahantering	10
Resultat och diskussion	11
Halter av kvicksilver i vattendragen.....	11
Identifiering av parametrar som samkorrelerar med kvicksilver	12
Trendanalyser	15
Regressionsanalyser	17
Identifiering av faktorer som påverkar Hg/TOC kvoten	18
Slutsatser	23
Tack.....	24
Referenser.....	25
Appendix	

Sammanfattning

I denna rapport har tidseriedata över totalkoncentrationer av kvicksilver från 19 vattendrag runt om i Sverige analyserats. Vattendragen ingår i programmet "Trendvattendrag" inom den nationella miljöövervakningen, vilket syftar till att beskriva tillstånd och studera långtidsförändringar i vattendrag opåverkade av punktutsläpp och intensiv markanvändning. Syftet med denna rapport var att:

- 1) Genom trendanalys studera om det skett några kontinuerliga förändringar av kvicksilverhalter i de studerade vattendragen mellan åren 2000-2008.
- 2) Utredda vilka faktorer som påverkar kvicksilverhalterna i vattendragen.

Den geografiska spridningen av kvicksilvermedelvärden över hela tidsperioden 2000-2008 från vattendragen i denna rapport följer väl de resultat som framkommit i tidigare studier, med högre kvicksilverhalter i söder än i norr, med undantag från ett område längs norra östersjökusten där halterna är relativt höga.

Sambandet mellan avrinningen av kvicksilver och övrig vattenkemi, områdesdata och hydrologi studerades med PLS-analys. Detta gav en första indikation på vilka faktorer som påverkar kvicksilverhalterna i vattendragen. Utifrån dessa analyser gick att utläsa att alla parametrar relaterade till halten organiskt material; totala mängden organiskt kol (TOC), förbrukning av oxidationsmedlet KMnO_4 och filtrerad absorbans, var mycket starkt korrelerade till kvicksilverhalterna. Även faktorer som andra metaller och pH visade sig följa kvicksilverhalterna väl. Anledningen till detta antas vara att även dessa parametrar påverkas av halterna av organiskt material. Huruvida flödet korrelerade till kvicksilver varierade stort mellan vattendragen.

I trendanalysen, som utfördes med Seasonal-Kendall test, framkom att endast ett vattendrag uppvisade en signifikant förändring i kvicksilverhalt under tidsperioden 2000-2008, en ökning med $0.067 \text{ ng}/(\text{L}\cdot\text{år})$. I detta vattendrag har även TOC, absorbans och KMnO_4 ökat signifikant. I de flesta vattendrag gick att utläsa att kvicksilverhalterna samvarierade mycket väl med TOC, absorbans och KMnO_4 .

En djupare analys av faktorer som korrelerar till kvicksilverhalterna utfördes med regressionsanalys. Regressionerna med kvicksilver mot TOC, absorbans och KMnO_4 var alla starkt signifikanta, när data från alla vattendrag används. Detta visar att oberoende av de geografiska skillnader som finns, bland annat genom varierande kvicksilverhalter i depositionen, olika marktyper och nederbördsförhållanden, så är förhållandet mellan TOC och kvicksilver likartat i alla vattendrag.

Då organiskt material var så pass starkt korrelerat till kvicksilverhalten, gjordes en PLS analys av kvoten Hg/TOC , för att finna faktorer som kan förklara variation i kvicksilverdata som inte kunde kopplas till halten av organiskt material. Andel sankmark och vattenflöde visade sig vara de parametrar som bäst förklarade den rumsliga variationen i Hg/TOC kvoten. Slamhalten var den parameter som var överlägset starkast korrelerad till kvoten då tidseriedata analyserades för Svedån, vilket var det enda vattendrag där denna parameter har mätts regelbundet. Detta ger oss en indikation på att slamhalt kan fungera som ett bra komplement till organiskt material då man vill prediktera halter av kvicksilver i vatten.

På senare tid har halterna av organiskt material i Europas vattendrag visat sig öka. Den starka korrelation mellan organiskt material och kvicksilver, som bland annat visats i denna rapport, riskerar därför leda till ökade halter av kvicksilver. Att fortsätta att studera tidserier av kvicksilver i våra vattendrag är därför av största vikt.

Inledning

Kvicksilverhalten i fisk i svenska vattendrag och insjöar ligger i dag på många håll långt över acceptabla nivåer. På grund av den ökade depositionen av kvicksilver sedan industrialiseringen börjar har man beräknat att kvicksilverhalten i fisk har stigit med en faktor fem de senaste 100 åren (Johansson, Bergbäck et al. 2001). Flera studier av sjösediment visar också på drastiska ökningarna i kvicksilverhalter som härstammar från den ökade depositionen (Lucotte, Mucci et al. 1995; Munthe, Wängberg et al. 2007). Kvicksilver i atmosfären kan sprida sig långa sträckor, och uppskattningsvis hela 80% av det kvicksilver som deponeras i Sverige härstammar från emission i andra länder (Johansson, Bergbäck et al. 2001).

I detta projekt har data från vattendrag runt om i Sverige utvärderats för att studera eventuella trender av kvicksilverhalter i vatten samt vilka faktorer som styr kvicksilverhalterna. Vattendragen ingår i programmet "Trendvattendrag" inom den nationella miljöövervakningen. Detta program syftar till att beskriva tillstånd och långtidsförändringar i vattendragen som ej är påverkade av punktutsläpp eller intensiv markanvändning. Trendvattendragen omfattar totalt 67 vattendrag med tidsserier i vissa fall sedan 1984. Kvicksilver har analyserats i 19 av dessa vattendrag sedan 2000. Projektet omfattar en utvärdering av detta urval av data från Trendvattendragen.

Depositionen av kvicksilver har minskat under de senaste årtiondena. Den maximala depositionshastigheten nåddes runt 1960, och sedan dess har kvicksilverdepositionen sakta minskat, med en mer dramatisk minskning runt 1990 efter ekonomiska och politiska förändringar i östeuropa (Munthe, Kindbom et al. 2001). Även om depositionen har minskat de senaste decennierna, så har ackumuleringen av kvicksilver i marken fortsatt att öka (Johansson, Bergbäck et al. 2001).

Många faktorer kan tänkas påverka utflödet av kvicksilver i ett vattendrag. Hydrologin är viktigt, då mer ytliga flödesvägar leder till att en större andel av vattnet rinner genom de övre lagren som är rika på organiskt material och kvicksilver (Bishop and Lee 1997). Eftersom kvicksilver skapar starka bindningar till organiska molekyler reducerade svavel- och syre/kväve-grupper, påverkar det organiska kolet kvicksilvrets transport i hög grad (Ravichandran 2004). Starka korrelationer mellan löst organiskt kol och kvicksilver har identifierats i flera studier (Mierle and Ingram 1991; Watras, Morrison et al. 1995; Scherbatskoy, Shanley et al. 1998; Shanley, Kamman et al. 2005). Andelen våtmarker i avrinningsområdena är en annan faktor som kan påverka avrinningen av kvicksilver, då stora mängder kvicksilver ackumuleras i våtmarker som är rika på organiskt material (Grigal 2003).

Syftet med denna rapport är:

- 1) Genom trendanalys studera ifall det skett några kontinuerliga förändringar av kvicksilverhalter i de studerade vattendragen mellan åren 2000-2008.
- 2) Utredda vilka faktorer som påverkar kvicksilverhalterna i vattendragen. I denna utvärdering ingår information om avrinningsområdet, vattenkemi och hydrologi.

Metod

Vattendrag och områdesdata

I denna rapport har data från 19 vattendrag studerats under tidsperioden januari 2000 till juni 2008. Områdena är fördelade över hela Sveriges yta (*figur 1*) och deras avrinningsområden varierar i storlek mellan 0.8 till 9900 km². Eftersom programmet med trendvattendrag syftar till att bevaka förändringar i relativt opåverkade vattendrag, så är det endast en mindre del av avrinningsområdena som är påverkat av olika typer av markanvändning. Inget avrinningsområde består till exempel av någon omfattande bebyggelse. Variationen mellan olika naturtyper i avrinningsområdena är relativt stor. Andelen våtmark varierar t. ex mellan 0.2 till 33.4% och andel skog mellan 13.7 till 91.6%. Informationen om inslag av olika naturtyper och markanvändning i avrinningsområdena har tagits fram i GIS med vägkartan som bas.



Figur 1. Lokalisering av de 19 trendvattendragsstationer som ingår i denna rapport.

Provtagning av vattenkemi

Prover för vattenkemi togs i mitten av varje månad. Av kostnadsskäl analyserades kvicksilver bara varannan månad, med undantag för Svedån och Tolångaån. Provtagning av vattenkemin i vattendragen utfördes av lokala provtagare enligt särskilda anvisningar. Till alla vattenprov

används HDP engångsflaskor, vilka kvalitetssäkrats genom skickprov vid ankomst. Provtagningsflaskor som använts till tungmetallanalys syrediskades innan provtagning och förvarades i plastpåse både innan och efter provtagning. För att undvika kontaminering av känsliga parametrar användes plasthandskar vid provtagningen.

Vattenföring

Vattenföringen i vattendragen är antingen modellerade vecko- eller dygnsmedelvärden eller uträknade dygnsmedelvärden utifrån pegelmätning av vattennivån. I Vindelälven, Ammerån, Ljusnan, Klarälven och Tolångaån har pegelmätning använts, medan vattenföringen i de övriga vattendragen är modellerad.

Vattenkemiska analyser

Kvicksilveranalyserna har utförts på IVL, medan övriga parametrar analyserats på Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för Vatten och Miljö. Kvicksilver har analyserats enligt EPA-metoden (Environmental protection agency, metod-EPA 1631), där halterna av totalkvicksilver analyseras genom oxidation med BrCl och reduktion till Hg(0) med SnCl₂ följt av dubbel amalgamerings/atomfluorescens-spektroskopi. I Sverige är metoden ackrediterad av SWEDAC som analysmetod A9. För information om analysmetoder för övriga kemiparametrar hänvisas till Institutionen för Vatten och Miljös hemsida ([http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi\\$Analysis?ID=AnalysisList](http://info1.ma.slu.se/ma/www_ma.acgi$Analysis?ID=AnalysisList)).

Datahantering

Kvicksilveranalys av låga koncentrationer är en krävande analys med stor risk för kontaminering. För att undvika att enstaka extrema värden som troligen kan vara orsakade av kontaminering ska påverka resultaten uteslöt vissa värden. Avvikande kvicksilvervärden, som skulle uteslutas från vidare analys, identifierades genom att kvicksilver plottades upp mot de parametrar som brukar vara starkt korrelerade till kvicksilver; TOC, filtrerad absorbans och KMnO₄. För de kvicksilvervärden där residualen, i alla tre plottar, är mer än två gånger större än standardavvikelsen, då all kvicksilverdata plottades upp, ansågs risken för kontaminering vara stor och dessa värden borttogs från vidare analys. Tre av vattendragen, vilkas kvicksilverhalter var mycket låga, med en medianhalt på under 1 ng/L behandlades på samma sätt men i en egen analys. Ett uppenbart kontaminerat prov, som mer än fördubblade standardavvikelsen, togs bort innan analys. Identifieringen av avvikande kvicksilverdata visade att mer än hälften av alla prov i oktober månad 2000 var uppenbart kontaminerade, vilket tyder på kontaminering i labb. Alla prov under denna månad uteslöts därför från vidare analys. Två av proverna från Pipbäcken med mycket höga kvicksilvervärden (över 15 ng/L), men vilka korrelerade väl till halterna av TOC då även dessa var mycket höga, togs bort från regressionsanalyserna för att inte ha en för stor påverkan på dessa. Totalt uteslöt 21 (23 för regressionsanalyserna) av totalt 843 kvicksilveranalyser.

I tidsserieanalysen behandlades data utifrån säsong. För Svedån och Tolångaån sågs varje månad som en egen säsong, medan övriga provplatser delades in i 6 säsonger, januari-februari, mars-april, maj-juni, juli-augusti, september-oktober och november-december för kvicksilver, medan varje månad behandlas som en enskild säsong för övriga parametrar. Trendanalysen gjordes med icke parametriska metoder som inte är känsliga för enskilda extremvärden och tar hänsyn till säsongsvariationen. Storleken på trenderna beräknades med

Theils slope och trenderna statistiska signifikans testades med Seasonal-Kendall (Loftis, Taylor et al. 1991). Beräkningarna utfördes med ett excel-makro (SK-THEILS.XLS).

Sambandet mellan kvicksilver och andra parametrar studerades med PLS och linjär regression. För PLS analyser användes programmet Simca-p 11.5 och för linjära regressioner JMP 7. 1. Signifikansnivån sattes till 5% för alla regressionsanalyser.

Resultat och diskussion

Halter av kvicksilver i vattendragen

Trendvattendragen är spridda över hela Sverige och deras lokalisering visas i figur 1. För varje station beräknades medelvärde, medianvärde och robust CV (coefficient of variation) av kvicksilverhalter över tidsperioden 2000-2008 (*tabell 1*). Robust CV är en metod för att uppskatta variansen i ett dataset, och beräknas utifrån medianvärden och normaliserade IQR (Inter Quartile Range) (2006). Ett högt värde på robust CV tyder på en stor variation i kvicksilverhalten.

Halterna av kvicksilver följer en liknande geografisk utbredning som visats i tidigare studier av kvicksilverhalt i de övre lagren i sjösediment (Munthe, Wängberg et al. 2007), med högre kvicksilverhalter i söder än i norr, med undantag från ett område längst östersjökusten vid mätstationerna i Vindelälven, Höjdabäcken och Västersel. Fjällkedjan i väster uppvisar mycket låga kvicksilverhalter (*tabell 1*).

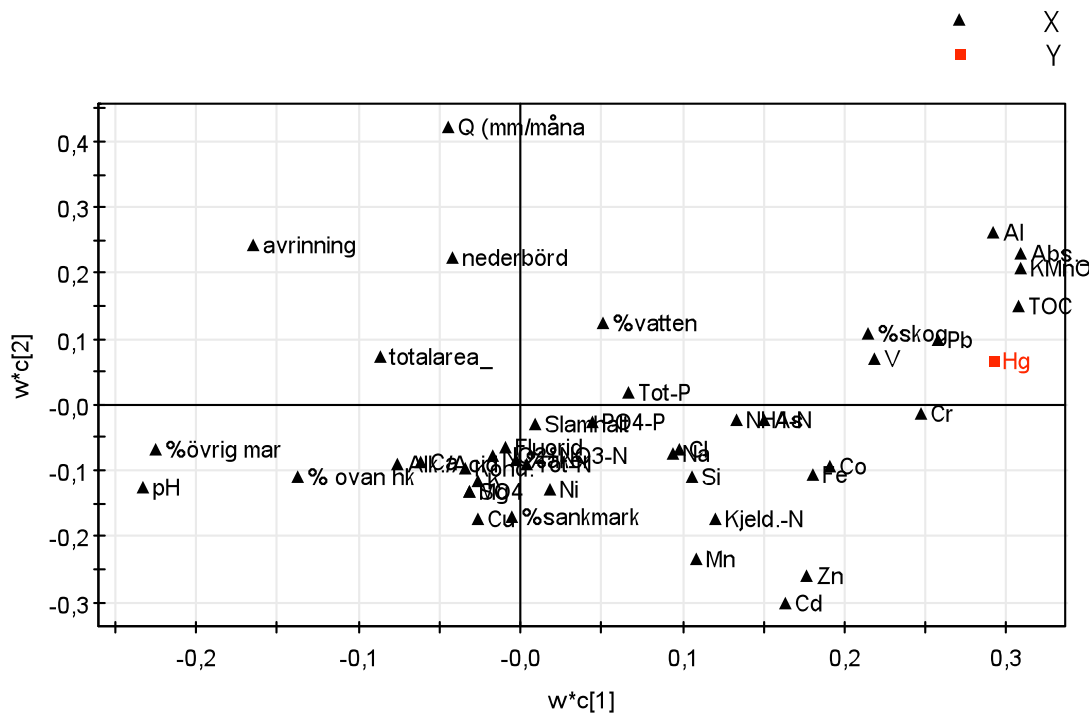
Tabell 1. Medelvärden, medianvärden och robust CV (coefficient of variation) för kvicksilverhalter över åren 2000-2008 för trendvattendragsstationerna där kvicksilver mäts.

Provtagningsplats	Avrinningsområdets storlek (km ²)	Andel sankmark (%)	Medel/Median (ng/L)	Robust CV
Abiskojojokk Röda Bron	566	0.2	0.52/0.36	72.1
Laxtjärnsbäcken	10.9	20.6	1.06/0.87	51.8
Mesjön	330	21.8	1.30/1.20	36.0
Vindelälven Maltbrännan	9827	13.0	1.26/1.00	40.8
Höjdabäcken	6	19.9	3.11/2.85	31.1
Västersel	1465	15.6	3.56/3.25	33.6
Ammerån Skyttmon	2488	24.8	1.36/1.40	44.1
Ljusnan Funäsdalen	299	9.8	0.73/0.57	77.4
Stormyrbäcken	3.21	30.8	2.30/2.20	42.6
Lill-Fämtan	5.83	6.0	4.18/3.80	31.7

Klarälven Edsforsen	8570	10.0	2.32/2.10	38.8
Ringsmobäcken	1.12	14.2	3.87/3.40	39.0
Ö. Anräsälven	46	2.4	4.24/3.60	47.4
Lommabäcken Nedre	1.04	8.5	4.16/3.98	21.4
Svedån Sved	43.2	8.3	2.08/1.90	65.4
Pipbäcken Nedre	0.93	33.4	2.40/2.05	66.8
Dammån	33.5	12.7	3.10/2.70	46.7
Verkaån, Haväng	152.6	0.8	2.44/1.80	102.3
Tolångaån Tolånga	262	0.6	2.40/2.05	47.9

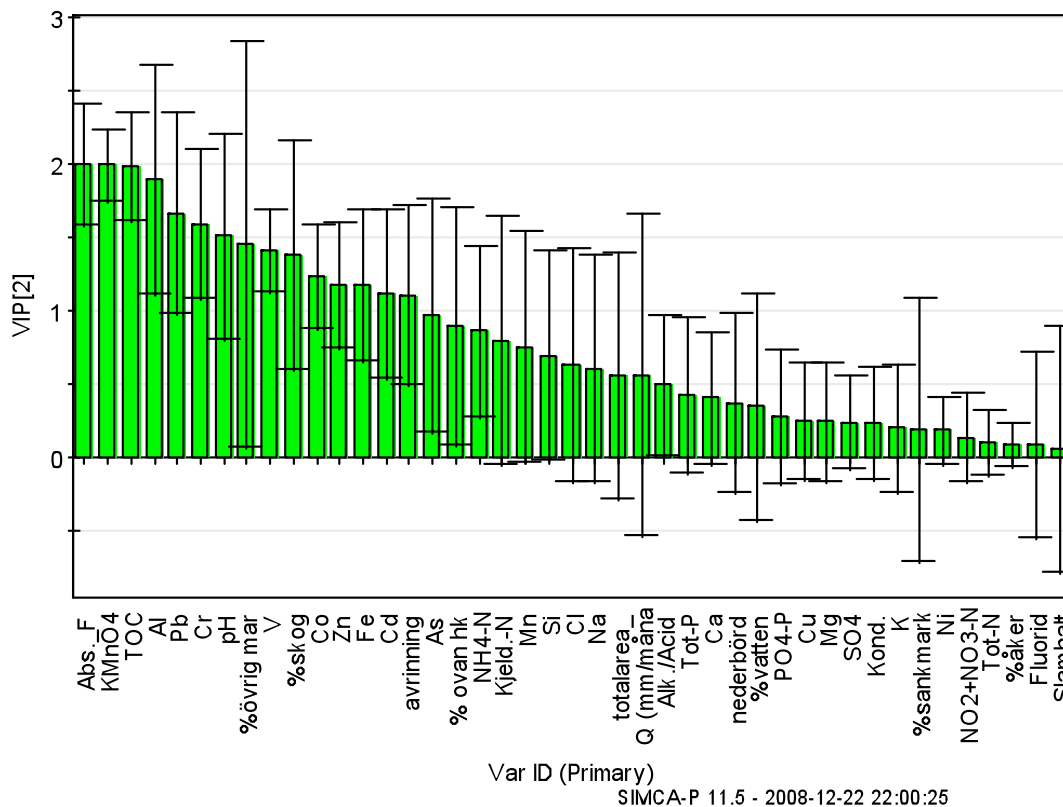
Identifiering av parametrar som samkorrelerar med kvicksilver

En analys av vilka faktorer som styr kvicksilverhalten gjordes med PLS. Analysen omfattade övrig vattenkemi, områdesdata och hydrologi. Detta gav en första vägledning om vilka parametrar som har störst påverkan på kvicksilverkoncentrationerna i vattendragen. I resultaten från PLS analysen (*figur 2 och 3*), där medianvärden av alla parametrar i vardera vattendrag använts, går att utläsa att filtrerad absorbans, TOC och KMnO_4 alla är positivt korrelerade till kvicksilverkoncentrationerna. Dessa parametrar är även starkt korrelerade till varandra vilket förklaras av att de är olika mått på halten löst organsikt material. Organiska fraktioner i vatten har i flera studier visat sig vara den faktor som bäst korrelerar mot kvicksilverhalten. I en studie av Johansson och Iverfeldt (1991) visade sig halten av humöst material i vattnet, tillsammans med halten av kvicksilver och humöst material i marken, vara de faktorer som bäst förklarade variationer i vattnets kvicksilverhalter. I vår PLS analys är även aluminium starkt korrelerat, medan pH är negativt korrelerad till kvicksilverkoncentrationerna. Att pH värdet är så pass starkt kopplat till kvicksilverkoncentrationerna beror med största sannolikhet på att pH är starkt kopplat till mängden organiskt material (Köhler, Hruška et al. 1999). Organiskt material har en naturligt försurande verkan på vattnet då det bryts ner till organiska syror. Även bly samvarierar kvicksilverhalten och avrinning av denna metall följer avrinningen av kvicksilver mycket bra. Avrinningen av bly och kvicksilver härstammar båda till stor del från marken, där dessa metaller under lång tid ackumulerat, och utläckage av de båda ämnena är starkt kopplat till humusämnen (Borg and Johansson 1989). Aluminium är också en metall som är starkt kopplad till organiskt material, samt även till pH-värdet (Driscoll and Postek 1996), och är därför även korrelerad till kvicksilver.



R2X[1] = 0,244601 R2X[2] = 0,151208 SIMCA-P 11.5 - 2008-12-23 23:48:59

Figur 2. PLS "scatter plot" på data över medianvärden från varje vattendrag för de parametrar som skulle kunna tänkas påverka kvicksilverhalten.



Figur 3. PLS "Variable importans plott" på data över medianvärden från varje vattendrag för de parametrar som skulle kunna tänkas påverka kvicksilverhalten.

Då datan som använts i figur 2 och 3 är medianvärden från varje station, speglar detta den rumsliga variationen. Tidserierna från varje station har använts för att skapa enskilda PLS analyser från vardera vattendrag (*Appendix I*). Varje parameter har från dessa enskilda plottar fått ett värde på dess bidrag till att förklara variationen i kvicksilverkoncentrationer. I tabell 2 redovisas medianvärden över varje parameters bidrag (Variable importance) från alla vattendragen.

Tabell 2. Varje parameters bidrag till att förklara variationen i kvicksilverdatan uttryckt som ett medianvärde av "variable importance" från PLS analyserna från de enskilda vattendragen.

Variable	Variable importance	n	Variable	Variable importance	n
Abs._F	1.53	19	Co	0.93	16
KMnO ₄	1.41	16	Na	0.92	19
TOC	1.37	19	SO ₄	0.91	19
Alk./Acid	1.19	19	Kjeld.-N	0.89	7
Al	1.14	16	Zn	0.86	16
Q (m ³ /s)	1.12	17	Ca	0.84	19
pH	1.11	19	Mn	0.84	18
Pb	1.10	16	Fe	0.80	18
Mg	1.05	19	PO ₄ -P	0.77	19
Tot-P	1.04	19	Cu	0.73	16
Kond.	1.03	19	Cl	0.70	19
As	1.01	16	K	0.70	19
Cd	0.98	16	NO ₂ +NO ₃ -N	0.69	19
V	0.97	16	Cr	0.69	16
Ni	0.96	16	Si	0.57	19
Fluorid	0.94	19	NH ₄ -N	0.57	19
Slamhalt	0.94	7	Tot-N	0.56	19

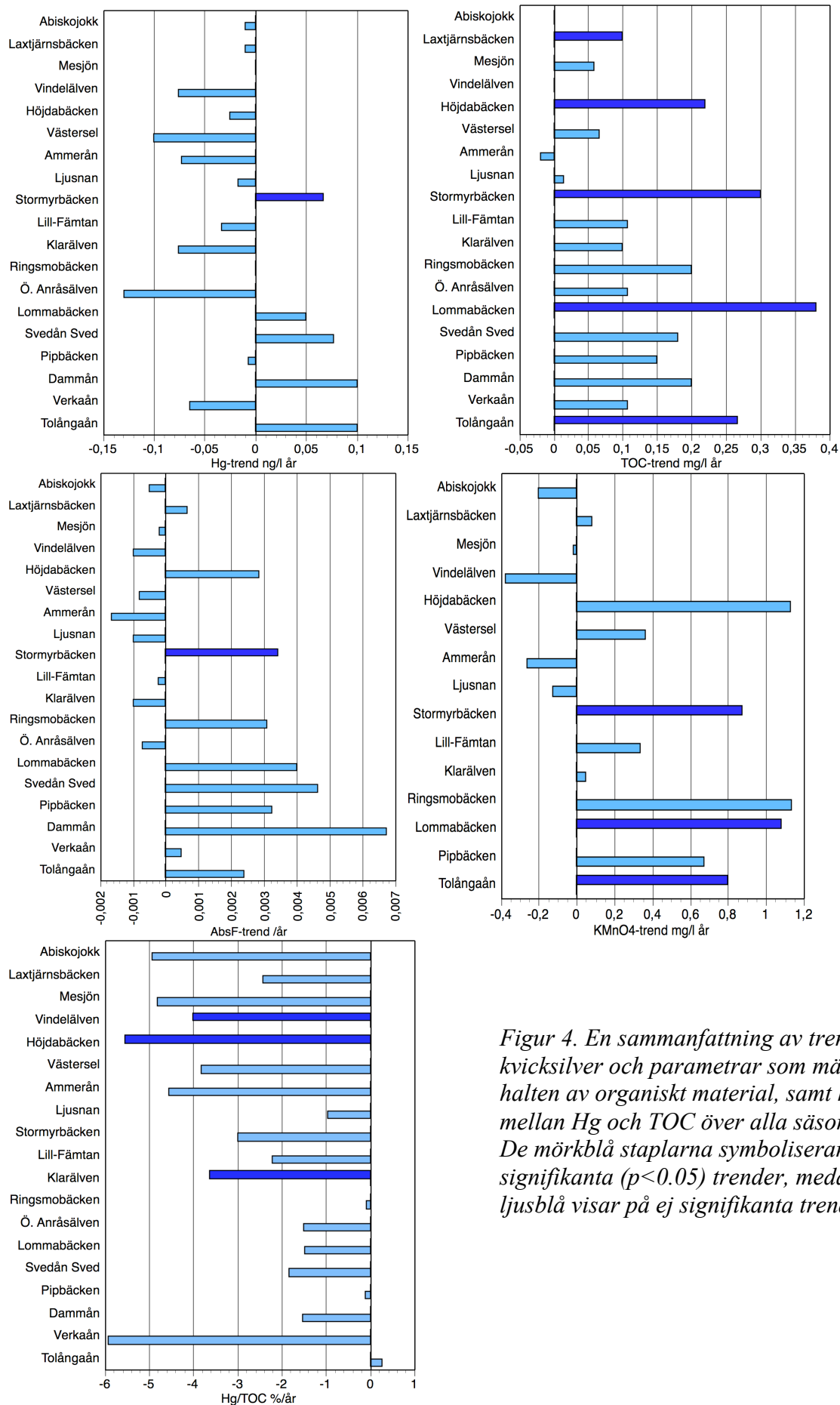
Även analyserna baserade på tidseriedata (*tabell 2*) visar att parametrar relaterade till organiskt material ger den största förklaringsgraden till variationen i kvicksilverhalter. I de enskilda PLS analyserna av tidseriedata från varje vattendrag fanns en viss variation i hur väl olika faktorer korrelerade till kvicksilver (*Appendix I*). Flödet är mycket starkt korrelerat till kvicksilver i vissa vattendrag, så som Ammerån, Klarälven, Laxtjärnsbäcken, Lill-Fämtan, Stormyrbäcken, Svedån och Tolångaån. I flera av plottarna från de enskilda vattendragen är näringsämnen totalfosfor, fosfat och ammonium starkt korrelerade till kvicksilver och detta kan sannolikt förklaras med kopplingen mellan näringsämnena och organiskt material. Olika metaller korrelerar olika starkt till kvicksilverhalten i olika vattendrag och i Dammån, Höjdabäcken och Ringsmobäcken är nickel mycket starkt korrelerat till kvicksilver. Även denna metall är starkt korrelerade till organiskt material, då den transporteras bunden till organiskt material.

Organiskt material visade sig i PLS studien vara starkt korrelerat till kvicksilver, och därför har trender av filtrerad absorbans, TOC och KMnO₄ studerats parallellt med kvicksilvertrenderna för att se om dessa sammanfaller. En trendanalys har även utförts för kvoten mellan kvicksilver och TOC.

Trendanalyser

Då man studerar trenderna över alla säsonger, vilka åskådliggörs i figur 4, är få av trenderna signifikanta på grund av den stora variationen i koncentrationer under året. Endast i Stormyrbäcken (*figur 4*) har det skett en signifikant förändring av kvicksilverhalten, vilken har ökat med $0.067 \text{ ng}/(\text{L}\cdot\text{år})$. Både absorbans, TOC och KMnO_4 visar även de på signifikant ökande trender i Stormyrbäcken ($p=0.03$, $p=0.01$, $p=0.02$). Det vattendrag som visar upp den största ökande trenden när det gäller kvicksilverhalter är Dammån (*figur 4*) som ökar med $0.10 \text{ ng}/(\text{L}\cdot\text{år})$, ökningen är dock ej signifikant ($p=0.08$). Även i detta vattendrag sammanfaller trenderna med ökande trender för TOC och absorbans (KMnO_4 analyserades ej i detta vattendrag), som ej är signifikanta ($p=0.07$, $p=0.1$).

Vid jämförelse mellan diagrammen (*figur 4*) ser vi att kvoten mellan Hg och TOC i de flesta vattendrag har minskat, medan halterna av TOC i de flesta vattendrag har ökat. Detta skulle kunna tyckas vara logiskt eftersom halterna av kvicksilver antingen minskat eller ökat men inte i samma takt som TOC. Detta ger oss en viktig indikation på att ökade halter av TOC i vatten inte nödvändigtvis behöver leda till ökade halter av kvicksilver.

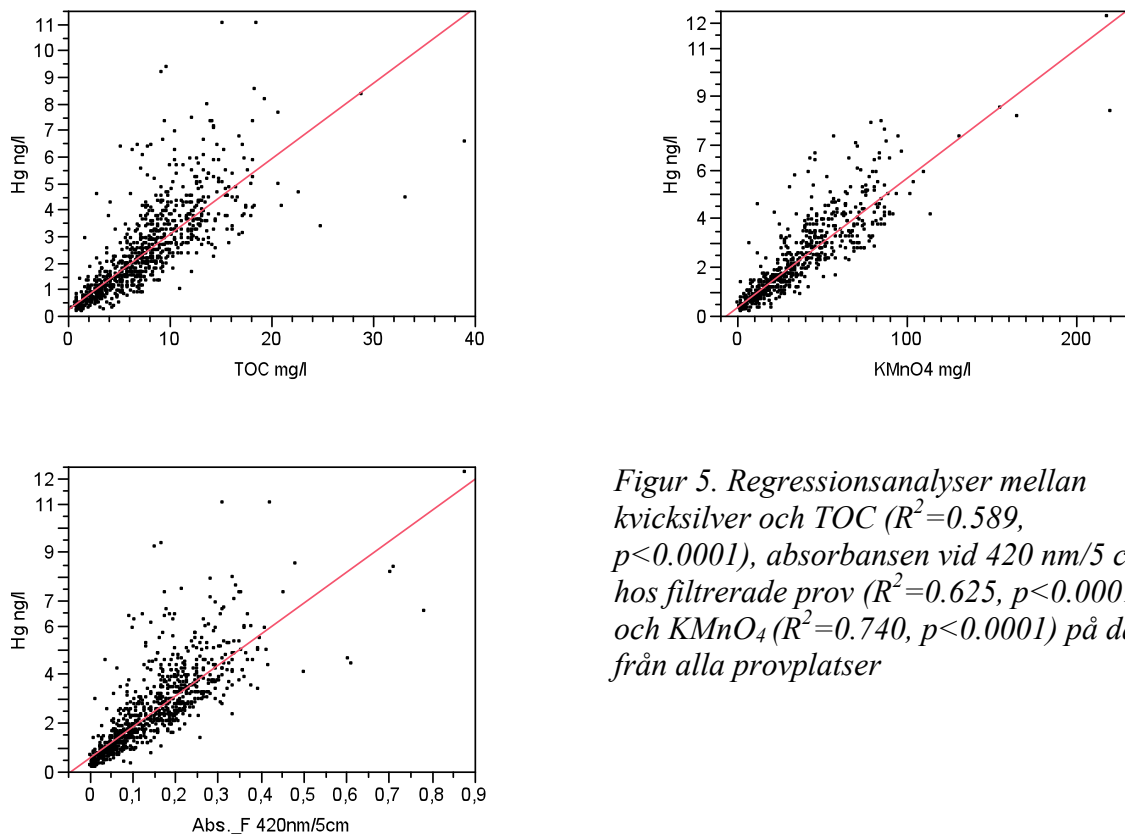


Figur 4. En sammanfattning av trender för kvicksilver och parametrar som mäter halten av organiskt material, samt kvoten mellan Hg och TOC över alla säsonger. De mörkblå staplarna symboliserar signifikanta ($p < 0.05$) trender, medan de ljusblå visar på ej signifikanta trender.

Om man istället studerar trender över enskilda säsonger uppträder fler signifikanta trender av kvicksilverhalterna. I Appendix III finns tidserier över kvicksilverhalterna för vardera vattendrag. I Svedån är trenden för juli och augusti månad en ökning på 0.25 ng/(L*år) respektive 0.23 ng/(L*år) ($p=0.02$, $p=0.03$). Även TOC och absorbans har under denna period ökat och i augusti månad visar alla dessa parametrar upp relativt stora signifikanta ökning (ökning av TOC=1.88 ng/(L*år) $p=0.01$, ökning av abs=0.050 $p=0.03$). Även kvicksilverhalterna i Dammån har ökat signifikant under säsongen juli-augusti med 0.40 ng/(L*år) ($p=0.03$). Trenden för TOC och absorbans under denna period är också en ökning, men inga av dessa trender är signifikanta. I Stormyrbäcken har kvicksilverhalten för säsongen maj-juni ökat med 0.14 ng/(L*år) ($p=0.04$). Där visar även TOC, absorbans och KMnO_4 på ökande trender under denna period, men ändas KMnO_4 förbrukningen i maj månad uppvisade en signifikant trend. I Klarälven finner vi den ända signifikanta minskningen i kvicksilverhalt, med 0.31 ng/(L*år) ($p=0.05$), för säsongen mars-april. Både TOC och absorbans visade på en ökning i mars och en minskning i april, medan KMnO_4 förbrukningen ökar under båda månaderna, men inga av dessa trender var signifikanta. De flesta kvicksilverprov togs under april månad och aprilvärdena för de organiska parametrarna bör därför ha det största förklaringsvärdet.

Regressionsanalyser

Sambandet mellan kvicksilver och de starkast korrelerade parametrarna från PLS analyserna studerades vidare genom regressionsanalyser. I figur 5 visas regressionen mellan kvicksilver mot filtrerad absorbans, TOC och KMnO_4 . Signifikanta regressioner uppvisades mellan kvicksilver och alla de ovan nämnda parametrarna, TOC ($R^2=0.589$, $p<0.0001$), filtrerad absorbans ($R^2=0.625$, $p<0.0001$) och KMnO_4 ($R^2=0.740$, $p<0.0001$), då data från alla vattendrag användes.



Figur 5. Regressionsanalyser mellan kvicksilver och TOC ($R^2=0.589$, $p<0.0001$), absorbansen vid 420 nm/5 cm hos filtrerade prov ($R^2=0.625$, $p<0.0001$) och KMnO_4 ($R^2=0.740$, $p<0.0001$) på data från alla provplatser

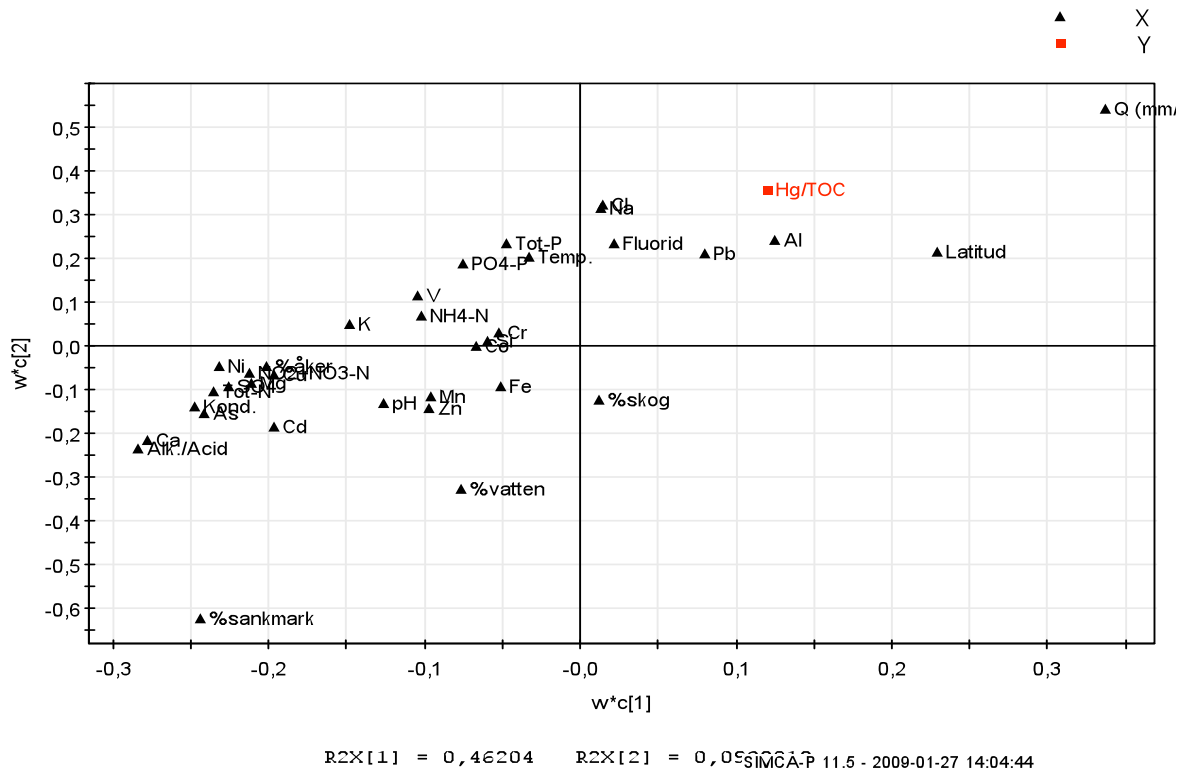
En nyckelparameter, när man pratar om transport av kvicksilver i vatten, är TOC. I figur 5 ser vi en stark korrelation mellan TOC och kvicksilver. I denna figur har data från alla provpunkter använts. Det fanns dock en variation i hur väl dessa två parametrar korrelerade i olika vattendrag. I appendix IIb finns statistisk data för regressionen mellan kvicksilver och TOC från varje station, och i appendix IIc finns plottar över dessa enskilda regressioner. 16 av de 19 provplatserna visade upp ett signifikant samband. Även regressionen mellan kvicksilver och KMnO_4 respektive filtrerad absorbans testades för varje enskild provplats och för KMnO_4 uppvisade 14 av 15 provplatser upp ett signifikant samband, medan ett signifikant samband uppvisades på 18 av 19 provplatser för filtrerad absorbans. För både TOC, KMnO_4 och absorbans var det i Vindelälven som dessa parametrar ej korrelerade signifikant med kvicksilverhalten.

Det faktum att regressionerna mellan kvicksilver mot filtrerad absorbans, TOC och KMnO_4 (figur 5) var signifikanta då värden från alla provplatser använts tyder på att dessa ämnen är mycket avgörande för utflödet av kvicksilver och att skillnader på grund av geografisk spridning inte har så stor påverkan. Förhållandet mellan kvicksilver och dessa parametrar är enligt denna analys liknande i hela Sverige. Vid jämförelse mellan lutningarna från regressionerna mellan de olika vattendragen kan man se att skillanden i lutning mellan de signifikanta regressionerna i de flesta fall är relativt liten. Detta ger en ytterligare indikation på att förhållandet mellan kvicksilver och TOC är likartat i de olika vattendragen.

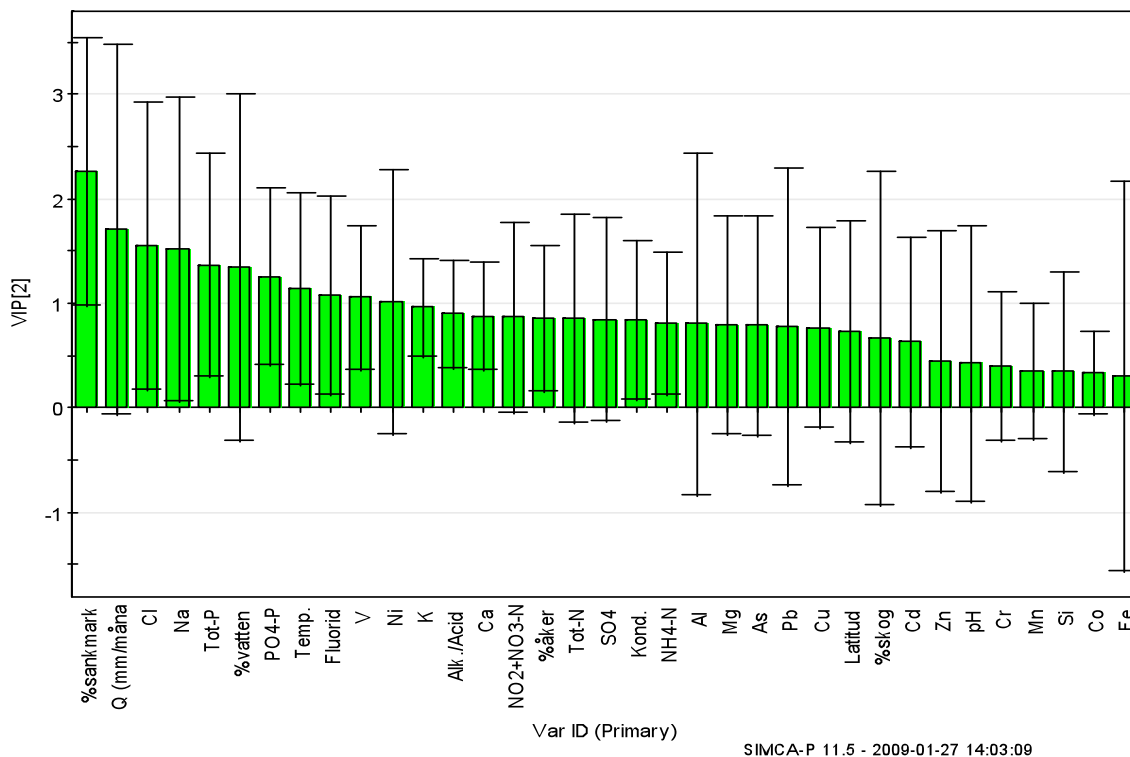
Från PLS analyserna i de enskilda vattendragen (*Appendix I*), såg vi att flöde ibland var mycket starkt korrelerat till kvicksilverhalten. Resultat från regressionsanalyser mellan kvicksilver och flöde visas i appendix IIb. Dessa visar att skillnaden i hur starkt flödet är korrelerat till kvicksilverhalten är stor mellan olika vattendrag. Då kvicksilver ofta transporteras bundet till organiskt material, visar de stationer med signifikanta regressioner mellan flöde och kvicksilver även upp signifikanta regressioner mellan flöde och TOC. Vid jämförelse mellan tabellerna i appendix IIb och IIc ser vi att så oftast är fallet, med undantag från stationerna Abiskojokk, Ö. Anråsälven och Tolångaån.

Identifiering av faktorer som påverkar Hg/TOC kvoten

TOC förklarar 58.9 % av variationen av kvicksilverhalten i vattendragen. För att utvärdera om det fanns några ytterligare parametrar som påverkade kvicksilverhalten, och som inte är direkt kopplat till halten av organiskt material, så utfördes en PLS analys med Hg/TOC kvoten som Y variabel (figur 6 och 7).

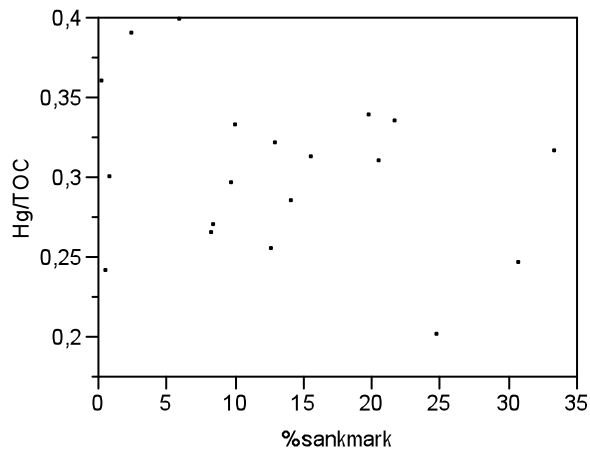


Figur 6. PLS "scatter plot" på data över medianvärden från varje vattendrag för de parametrar som skulle kunna tänkas påverka kvoten mellan kvicksilver och TOC.



Figur 7. PLS "Variable importans plott" på data över medianvärden från varje vattendrag för de parametrar som skulle kunna tänkas påverka kvoten mellan kvicksilver och TOC.

Andelen sankmark och vattenflödet var det som bäst förklarade den rumsliga variationen i Hg/TOC kvoten. Från sankmarker kommer ofta mycket höga halter organiskt material, vilket skulle kunna minska andelen kvicksilver i förhållande till TOC. Under högflödesperioder brukar halterna av organiskt material och kvicksilver stiga eftersom vattnet då transporteras genom de övre jordlagren som är rika på organiskt material. Det är dock möjligt att halterna av TOC ökar förhållandevis mer än kvicksilverhalterna. Trots att andelen sankmark var den parameter som förklarade mest av variationen i PLS modellen visade regressionen mellan Hg/TOC kvoten och % sankmark inte på några tydliga samband (*figur 8*).



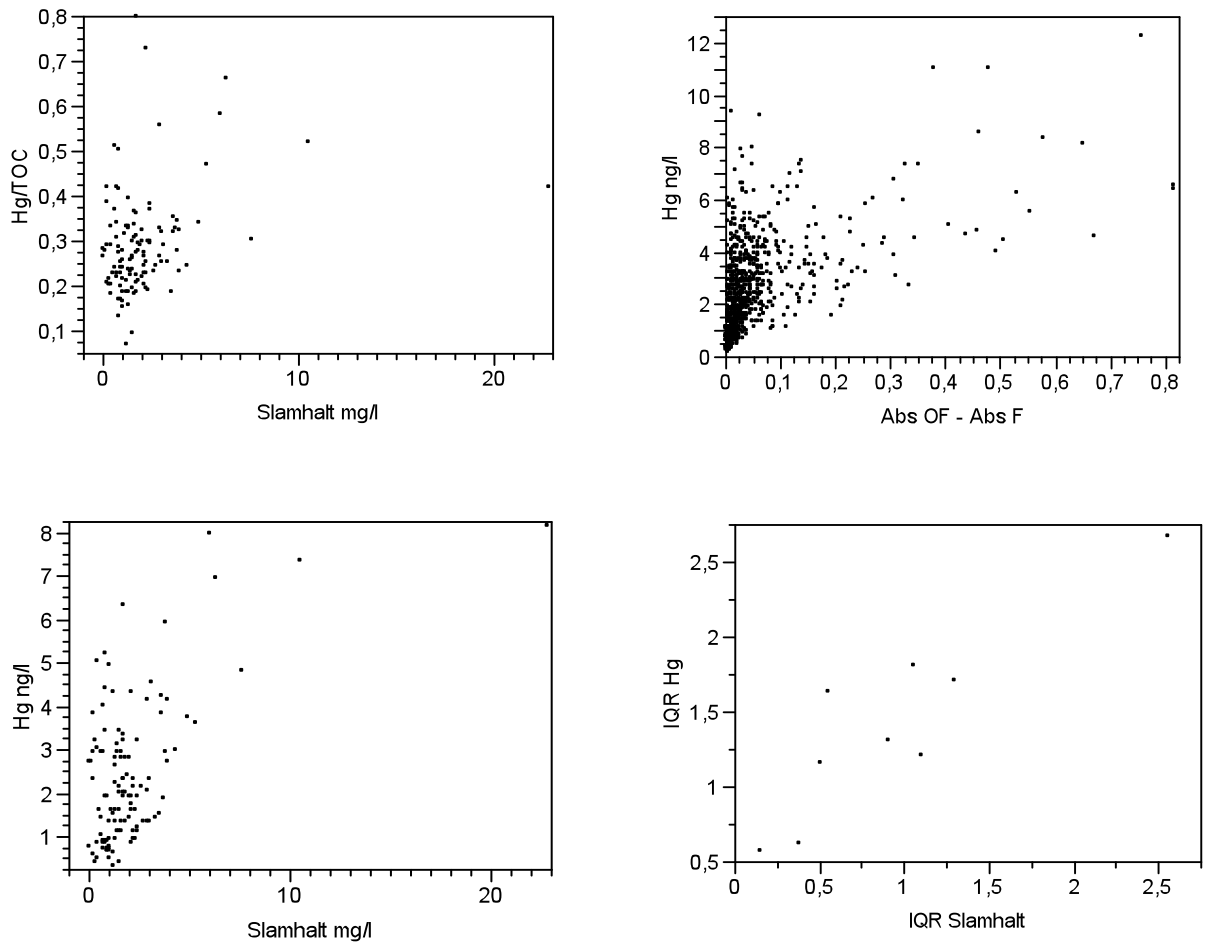
Figur 8. Regressionsanalys mellan andel sankmark i de olika provpunkternas avrinningsområden och kvoten av Hg/TOC ($R^2=0,085$ $p=0,2264$).

Från regressionsanalyserna mellan kvicksilver och TOC från varje vattendrag, har residualerna för kvicksilverhalterna tagits fram, vilka använts som Y variabler i PLS analyser av tidseriedata för varje station (*Appendix IV*). Residualerna ger oss ett mått på hur mycket ett prov avviker från den prediktiva kvicksilverkoncentration utifrån regressionen mellan kvicksilver och TOC. Medianvärden över varje parameters bidrag till att förklara variationen i residualerna från alla vattendrag redovisas i tabell 3. Slamhalten visade sig vara den variabel som bäst förklarade variationen. Det var dock enbart i Svedån som det fanns en fullgod tidserie över slamhalten, vilket också är förklaringen till att denna variabel inte använts i föregående PLS analyser.

Tabell 3. Varje variabls bidrag till att förklara variationen i residualen för Hg i regressionen mellan Hg och TOC uttryckt som ett medianvärde av "variable importance" från PLS analyserna från de enskilda vattendragen.

Variable	Variable importance	n	Variable	Variable importance	n
Slamhalt m	1.97	1	Na mekv/l	0.95	19
Tot-P µg/l	1.11	19	K mekv/l	0.95	19
Fluorid mg	1.09	16	Q (m ³ /s)	0.95	17
Al_ICP µg/l	1,07	16	Al_s µg/l	0.95	9
Alk./Acid	1.06	19	Tot-N_ps µ	0.92	19
Pb µg/l	1,06	16	NO ₂ +NO ₃ -N	0.92	19
Kond_25 mS	1.03	19	PO ₄ -P µg/l	0.88	19
Ca mekv/l	0.99	19	Cd µg/l	0.87	16
pH	0.99	19	Temp. °C	0.87	12
SO ₄ _IC mek	0.98	19	V µg/l	0.87	16
As µg/l	0.98	16	Cu µg/l	0.81	16
Fe µg/l	0.98	16	Cr µg/l	0.75	16
Zn µg/l	0.98	16	Cl mekv/l	0.71	18
Co µg/l	0.97	16	Si mg/l	0.69	19
Mg mekv/l	0.97	19	NH ₄ -N µg/l	0.63	19
Ni µg/l	0.96	16	Kjeld.-N µ	0.52	3
Mn µg/l	0.95	16	Syrgas mg/l	0.23	1

Ett enskilt vattendrag kan inte visa på att slamhalten är den parameter som bäst förklarar variationen i residualerna. Resultatet ger ändå en indikation på att denna parameter relativt väl förklarar variationen i kvicksilverdatan som inte direkt beror av halten organiskt material. Detta tyder på att i de prov där Hg/TOC-kvoten är hög transporteras en större andel kvicksilver med oorganiska partiklar. Slamhalten kan därför anses vara ett bra komplement till de organiska parametrarna, då det kvicksilver som inte transporteras med organiskt material kan antas transporteras med oorganiska partiklar. I figur 9 ser vi även att det finns en tendens till att högre halter av slamhalt ger högre halter av kvicksilver. Den partikulära fasen i vattnet kan också identifieras genom skillnaden mellan ofiltrerad och filtrerad absorbans. Även här ser vi att en högre andel partiklar ger högre halter av kvicksilver. Vid jämförelse mellan de olika vattendragen ser vi att i de vattendrag där variationen i slamhalt är stor är även variationen i kvicksilverkoncentrationer stor.



Figur 9. Plottar över sambanden mellan Hg/TOC-kvot mot slamhalt, kvicksilver mot skillnaden mellan ofiltrerad och filtrerad absorbans, kvicksilver mot slamhalt och IQR (Inter Quartile Range) för Hg mot IQR för Slamhalt på data från alla provplatser.

Slutsatser

Alla parametrar relaterade till organiskt material vara mycket starkt korrelerade med kvicksilver. Detta gällde både den rumsliga variationen och variationen i tid. Resultaten ger oss en indikation på att organiskt material är den variabel som starkast styr halterna av kvicksilver. Även om data från geografiskt utspridda provplatser användes så visade regressionsanalyser på mycket starka samband mellan kvicksilver och organiskt material. Förhållandet mellan organiskt material och kvicksilver kan därför antas vara likartat i hela Sverige. Detta gör att organiskt material kan anses vara en mycket bra parameter för att prediktera halter av kvicksilver i vatten.

Övriga parametrar som korrelerade väl med kvicksilver i alla eller vissa vattendrag, utifrån resultat i PLS och regressionsanalyser, var flöde, metaller, pH och näringsämnen. Metaller, pH och näringsämnen antas korrelera väl till kvicksilver eftersom de påverkas av samma faktorer som kvicksilver, nämligen halten av organiskt material. Flöde, som korrelerade mycket starkt till kvicksilver i de flesta vattendrag, antas vara en parameter som påverkar avrinningen av organiskt material och därigenom även kvicksilverkoncentrationerna.

Andel sankmark och vattenflödet visade sig vara de parametrar som bäst förklarade den rumsliga variationen i kvoten mellan kvicksilver och TOC. Vid analys av tidseriedatan från vardera vattendrag visade sig slamhalt vara relativt starkt korrelerat till Hg/TOC kvoten i Svedån, vilket var det ända vattendrag där denna parameter har mätts regelbundet. Detta ger oss en indikation på att slamhalt kan fungera som ett bra komplement till organiskt material då man vill prediktera halter av kvicksilver i vatten.

Det enda vattendrag som visade på en signifikant förändring i kvicksilverkoncentration i trendanalysen var Stormyrbäcken som ökade med $0.067 \text{ ng}/(\text{L}\cdot\text{år})$, under perioden 2000-2008. Ett intressant resultat från trendanalysen var att trender i kvicksilver och parametrar bestående av organiskt material följde varandra mycket bra, vilket återigen visade på det organiska materialets betydelse för avrinning av kvicksilver.

Under de senaste två decennierna har man i flera studier i Nordamerika och norra Europa, observerat stigande halter av löst organiskt material i vattendrag (Worrall, Burt et al. 2003; Findlay 2005; Evans, Chapman et al. 2006; Roulet and Moore 2006). Föreslagna anledningar till de stigande halterna är flera, bland annat ökad markanvändning, ökade flöden till följd av klimatförändringar (Worrall, Burt et al. 2003), kväve deposition (Findlay 2005) eller återhämtning från försurningen (Evans, Chapman et al. 2006). Oberoende av vilken eller vilka anledningar som har störst tyngd, så är det troligt att halten av organiskt material kommer att fortsätta öka. På grund av den starka korrelationen mellan organiskt material och kvicksilver, som bland annat visats i denna rapport, riskerar stigande halter av organiskt material att leda till stigande halter av kvicksilver i våra vattendrag. Resultaten från trendanalysen i denna rapport, av kvoten mellan kvicksilver och TOC, visar dock att kvicksilverhalten inte behöver öka i samma takt som halten organiskt material. Då det är oklart i vilken omfattning ökade halter av organiskt material påverkar utflödet av kvicksilver, är det av allra största vikt att fortsätta att studera kvicksilverhalter i vattendrag och skapa längre tidsserier över detta ämne.

Tack

Ett stort tack till Naturvårdsverket som finansierade denna studie och som även är ansvarig för den Nationella Miljöövervakningen varifrån dataunderlaget hämtades. Tack även till laboratorierna på IVL och Institutionen för Vatten och Miljö, SLU, som genomfört de vattenkemiska analyserna. Johan Temnerud och Martin Erlandsson bidrog med synpunkter på den statistiska analysen.

Referenser

- (2006). Guide to proficiency testing Australia. Silverwater NSW.
- Bishop, K. H. and Y.-H. Lee (1997). "Catchments as a source of mercury/methylmercury in boreal surface waters." To appear in: Mercury and its effects on environment and biology; Metal ions in biological system Vol. 34, Sigel, H. and Sigel, A., (eds.) Marcel Dekker.
- Borg, H. and K. Johansson (1989). "Metal fluxes to Swedish forest lakes." Water, Air and Soil Pollution 47: 13.
- Driscoll, C. T. and K. M. Postek (1996). The chemistry of aluminium in surface waters. The environmental chemistry of aluminium G. Sposito, Boca Raton, Fla, Lewis Publ. : 363-418.
- Evans, C. D., P. J. Chapman, et al. (2006). "Alternative explanations for rising dissolved organic carbon export from organic soils." Global Change Biology 12: 10.
- Findlay, S. (2005). "Increased carbon transport in the Hudson River: unexpected consequence of nitrogen deposition?" Frontiers in Ecology and the Environment [Front. Ecol. Environ.] 3(3): 5.
- Grigal, D. F. (2003). "Mercury Sequestration in forests and peatlands: A review." Journal of Environmental Quality 32: 12.
- Johansson, K., B. Bergbäck, et al. (2001). "Impact of atmospheric long-range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment." Water, Air and Soil Pollution: Focus 1: 18.
- Johansson, K. and Å. Iverfeldt (1991). "Factors influencing the run off of mercury from small watersheds in Sweden." Verh. Internat. Verein. Limnol. 24: 5.
- Köhler, S., J. Hruška, et al. (1999). "Influence of organic acid site density on pH modeling of Swedish lakes." Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences 56(8): 10.
- Loftis, J. C., C. H. Taylor, et al. (1991). "Multivariate trend testing of lake water quality." Water Resources Bulletin 27(3): 13.
- Lucotte, M., A. Mucci, et al. (1995). "Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of northern Quebec (Canada)." Water, Air and Soil Pollution 80: 9.
- Mierle, G. and R. Ingram (1991). "The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds." Water, Air and Soil Pollution 56: 8.
- Munthe, J., K. Kindbom, et al. (2001). "Examining source-receptor relationships for mercury in Scandinavia; Modelled and empirical evidence." Water, Air, and Soil Pollution: Focus 1: 11.
- Munthe, J., I. Wängberg, et al. (2007). Mercury in nordic ecosystems, Swedish Environmental Research Institute: 1-44.
- Ravichandran, M. (2004). "Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review." Chemosphere 55: 12.
- Roulet, N. and T. R. Moore (2006). "Browning the waters." Nature 444: 2.
- Scherbatskoy, T., J. B. Shanley, et al. (1998). "Factors controlling mercury transport in an upland forested catchment." Water, Air and Soil Pollution 105: 12.
- Shanley, J. B., N. C. Kamman, et al. (2005). "Physical controls on total and methylmercury concentrations in streams and lakes of the northeastern USA." Ecotoxicology 14: 10.
- Watras, C. J., K. A. Morrison, et al. (1995). "Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of northern Wisconsin lakes." Limnology and Oceanography 40(3): 10.
- Worrall, F., T. Burt, et al. (2003). "Long term records of riverine dissolved organic matter." Biogeochemistry 64: 14.

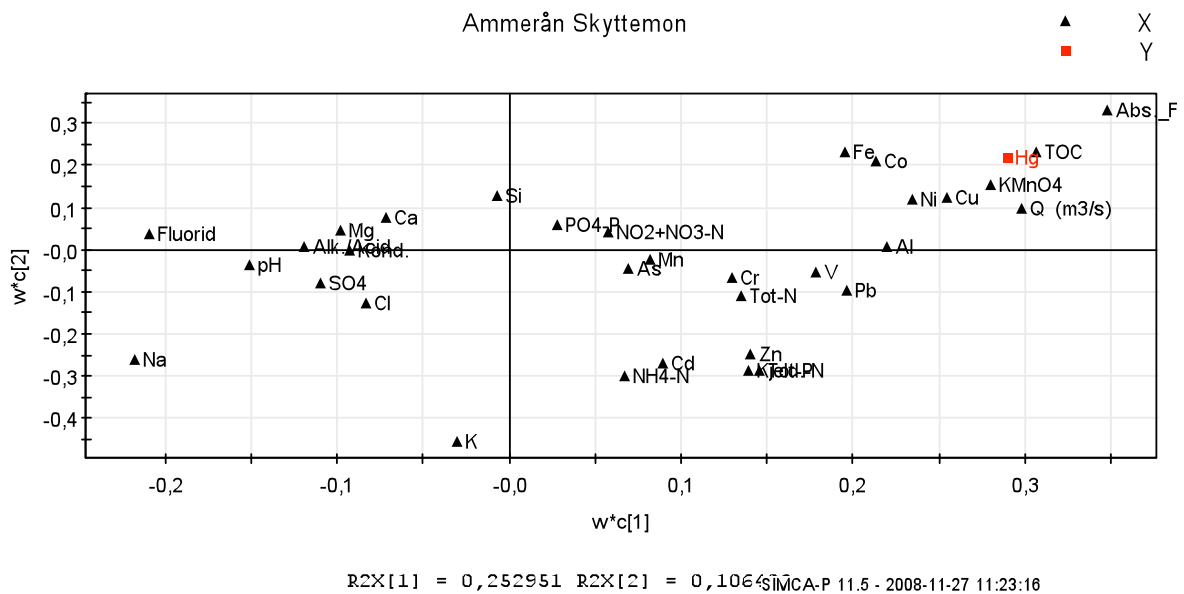
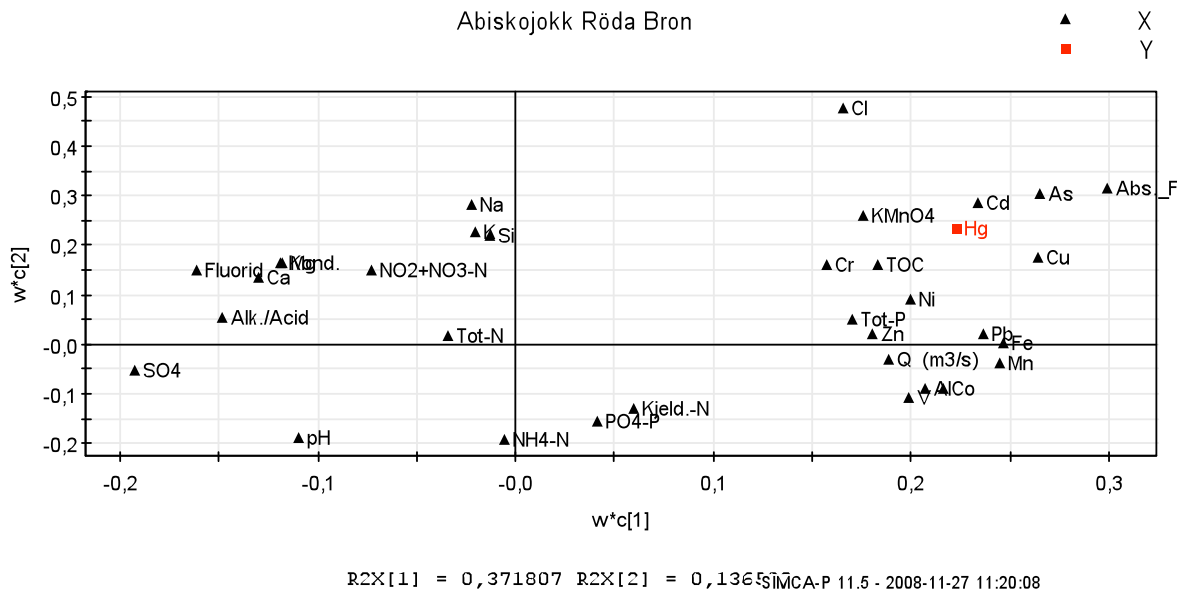
Appendix

Appendix I.

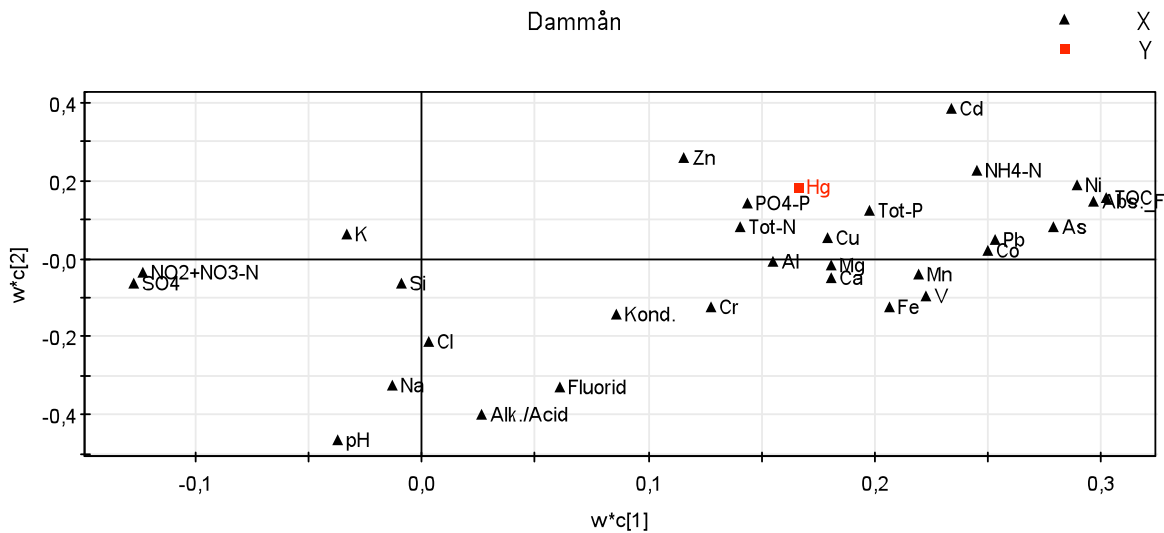
a) Styrkan hos PLS modellerna skapade av tidseriedata från vardera vattendrag där kvicksilverkoncentrationerna använts som Y variabel.

Provtagningsplats	R2Y	Q2
Abiskojojk Röda Bron	0.76	0.51
Laxtjärnsbäcken	0.94	0.84
Mesjön	0.83	0.63
Vindelälven Maltbrännan	0.54	0.25
Höjdabäcken	0.46	0.20
Västersel	0.65	0.37
Ammerån Skyttmon	0.78	0.57
Ljusnan Funäsdalen	0.41	0.29
Stormyrbäcken	0.70	0.51
Lill-Fämtan	0.81	0.49
Klarälven Edsforsen	0.63	0.32
Ringsmobäcken	0.58	0.32
Ö. Anräsälven	0.71	0.58
Lommabäcken Nedre	0.75	0.63
Svedån Sved	0.88	0.82
Pipbäcken Nedre	0.93	0.88
Dammån	0.43	0.33
Verkaån, Haväng	0.79	0.62
Tolångaån Tolånga	0.93	0.77

b) PLS plottar skapade av tidseriedata från vartdera vattendrag, där kvicksilverkoncentrationer använts som Y variabel.

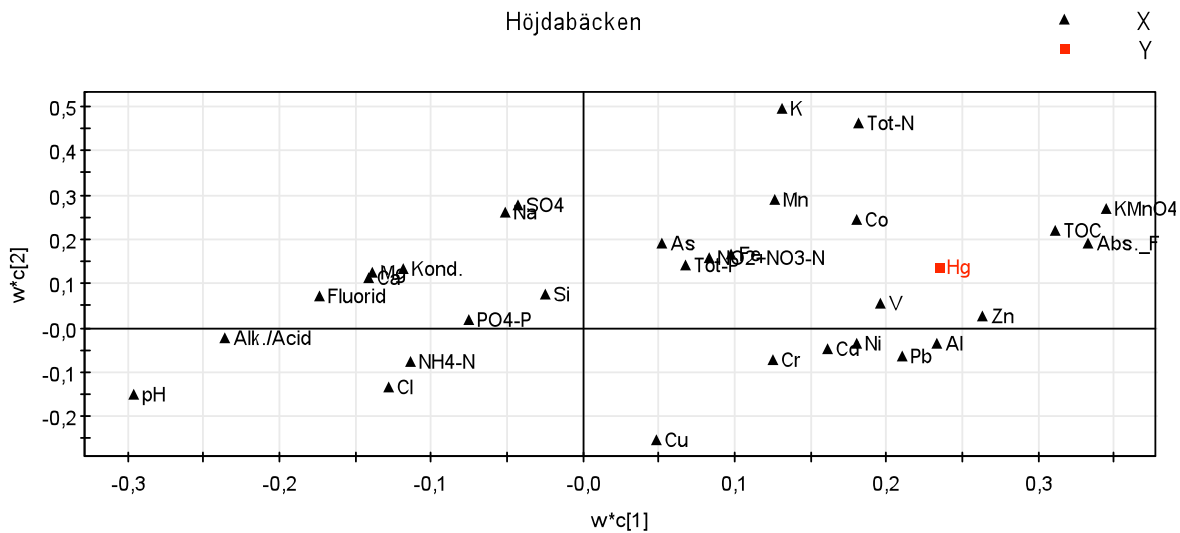


Dammån



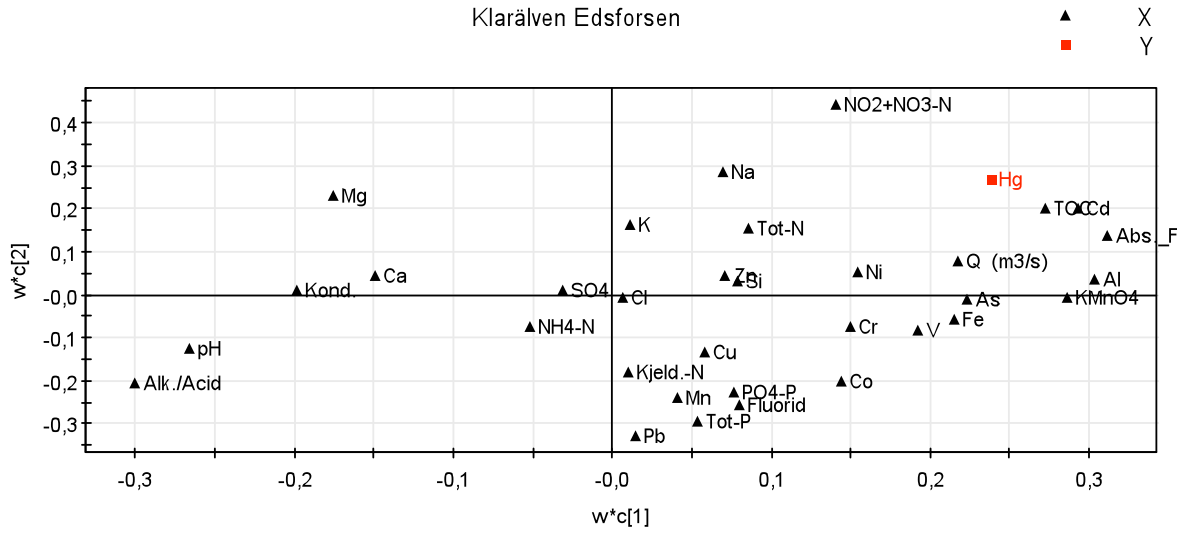
R2X[1] = 0,418928 R2X[2] = 0,132251 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 11:44:07

Höjdabäcken



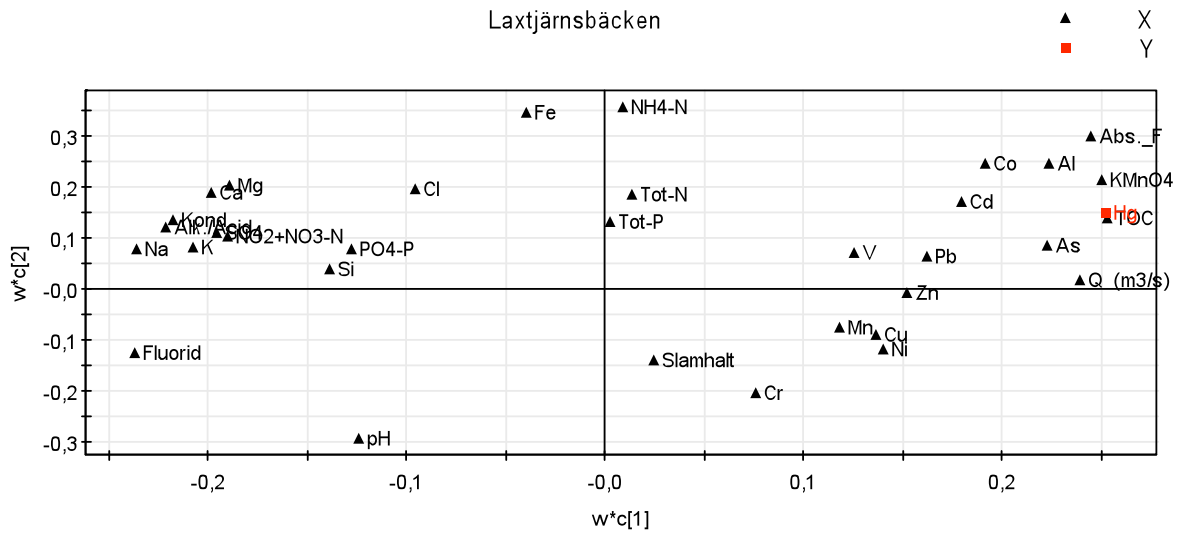
R2X[1] = 0,258547 R2X[2] = 0,234651 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 11:46:28

Klarälven Edsforsen

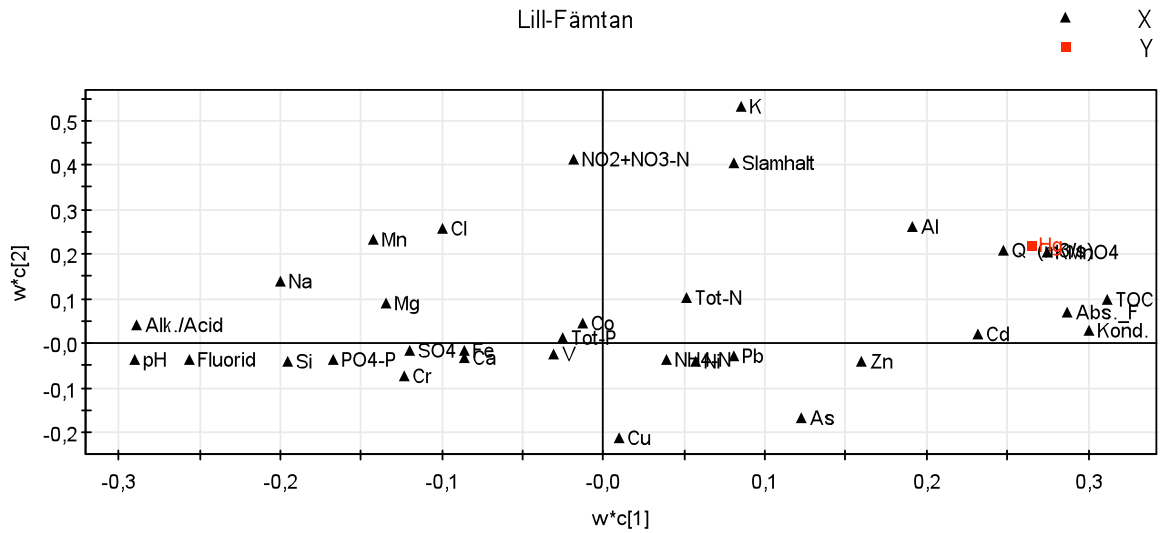


R2X[1] = 0,289411 R2X[2] = 0,076651
 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 11:49:26

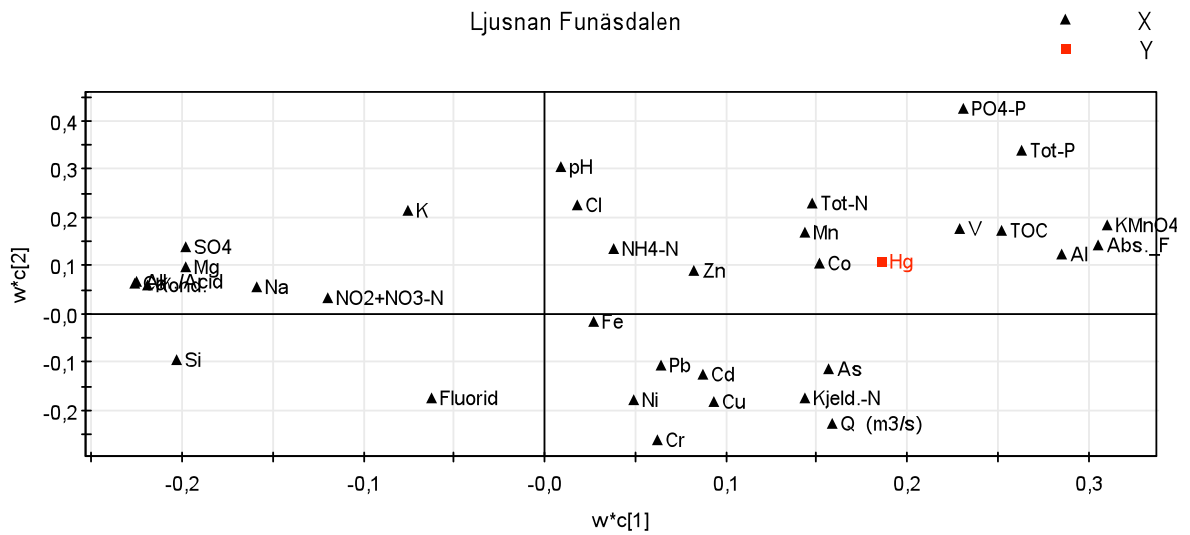
Laxtjämsbäcken



R2X[1] = 0,441735 R2X[2] = 0,085651
 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 11:51:22

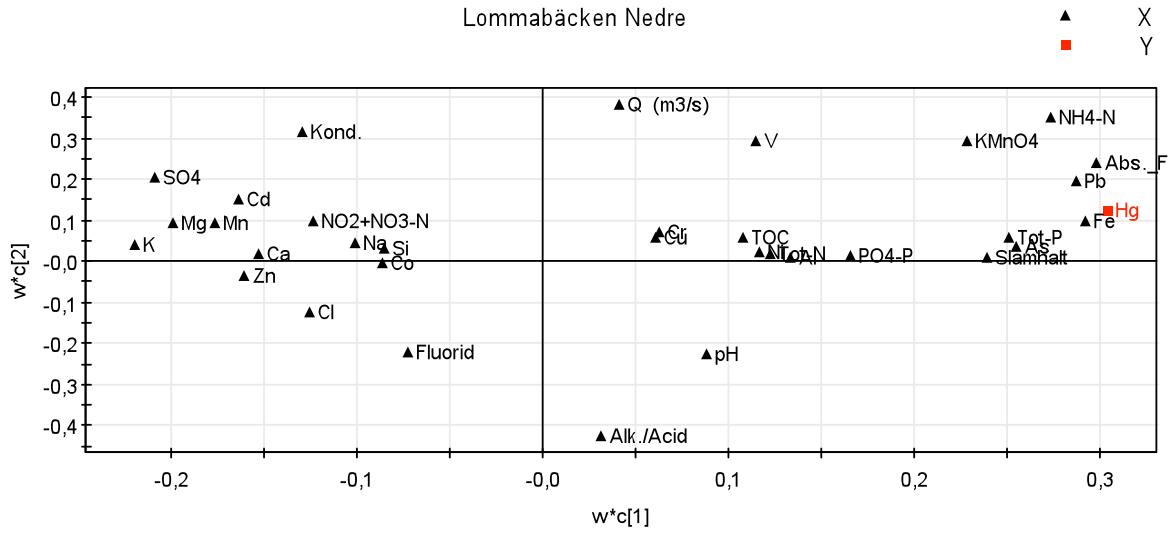


R2X[1] = 0,315254 R2X[2] = 0,081251 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 11:52:56



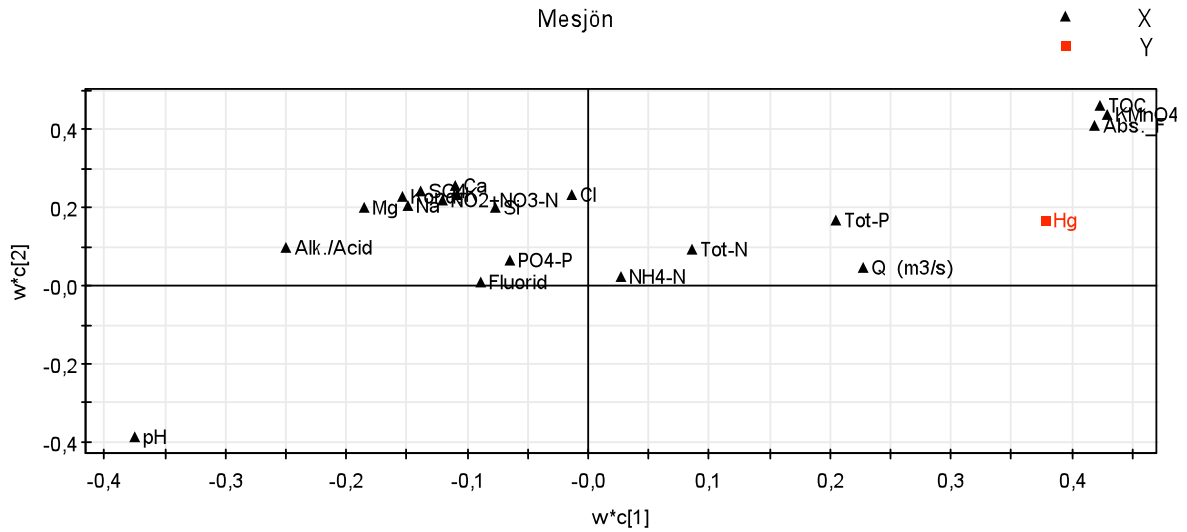
R2X[1] = 0,346113 R2X[2] = 0,241651 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 11:56:08

Lomtabäcken Nedre



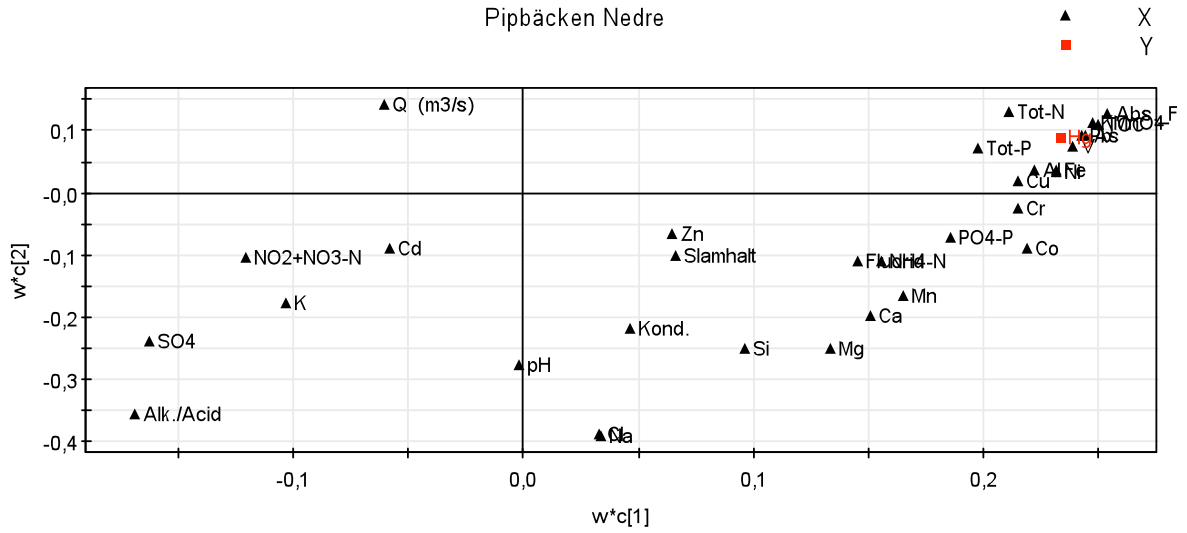
R2X[1] = 0,236878 R2X[2] = 0,192751 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 11:58:27

Mesjön



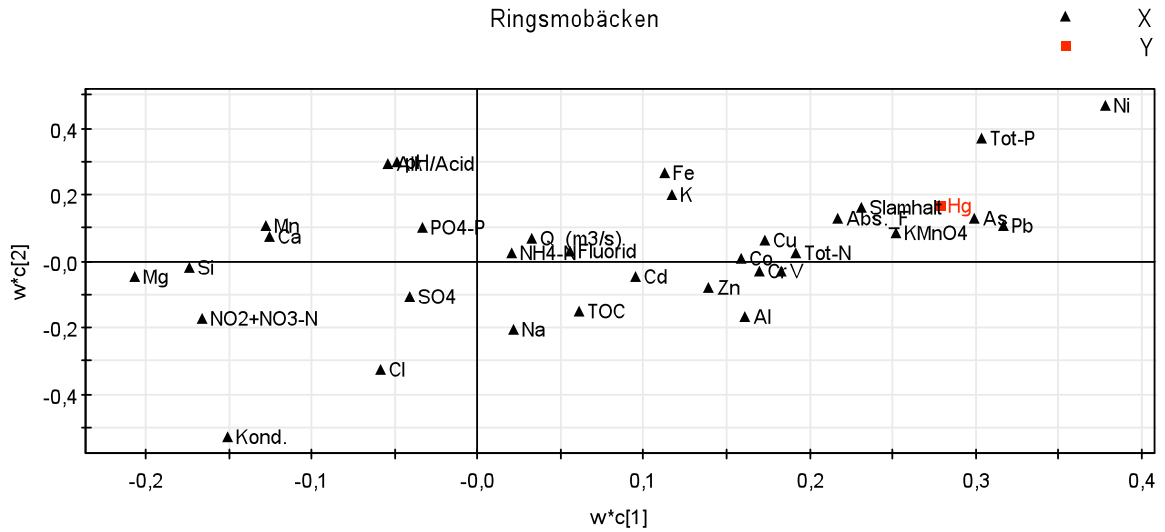
R2X[1] = 0,307038 R2X[2] = 0,285751 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 12:00:53

Pipbäcken Nedre

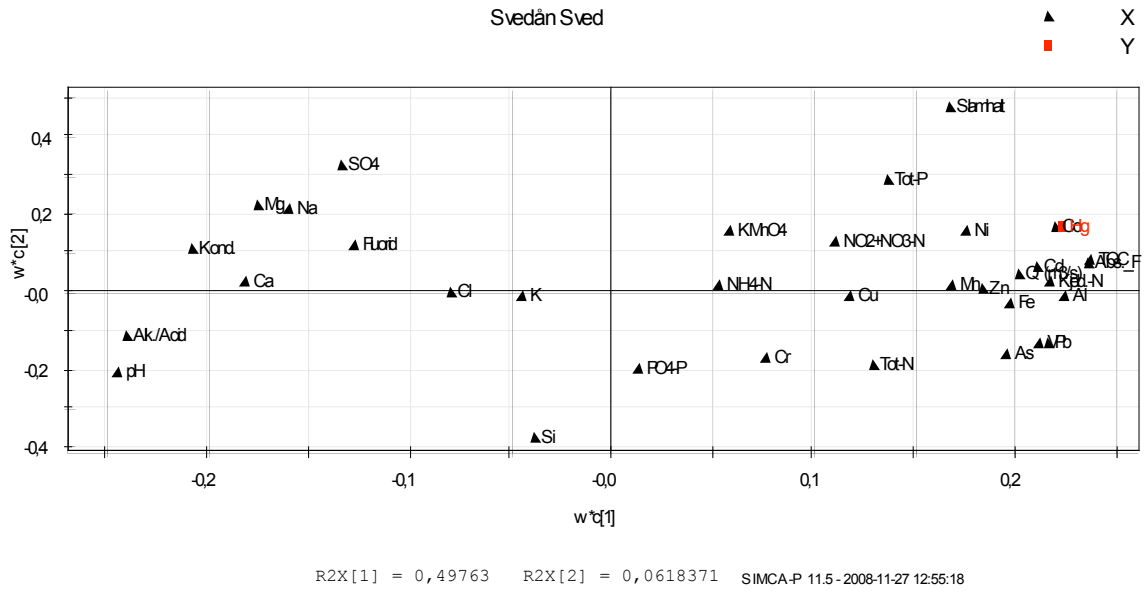
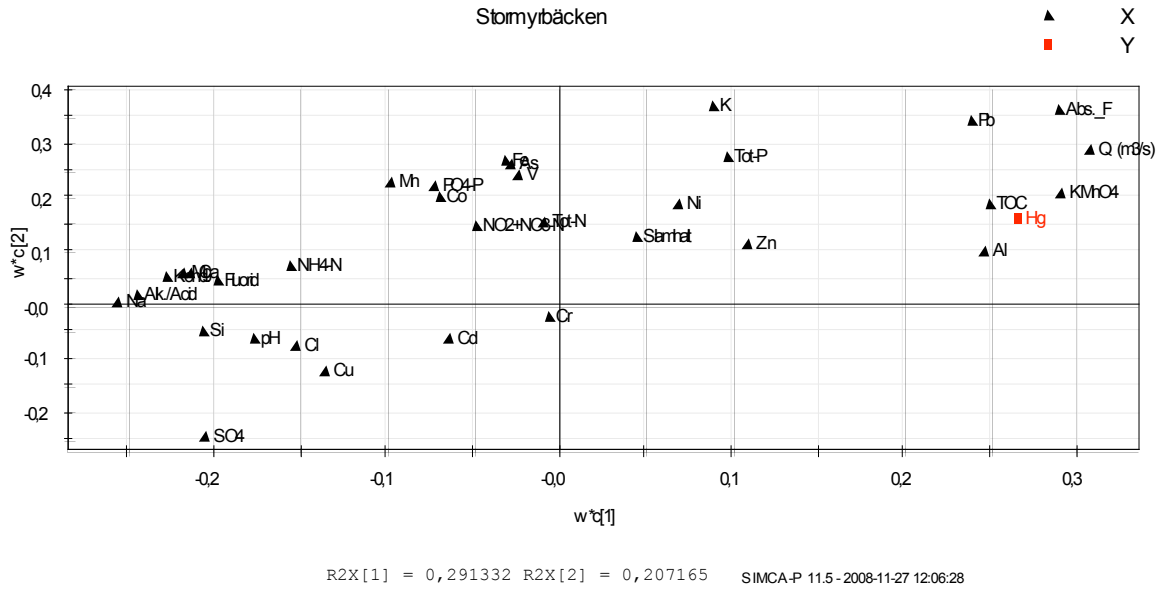


R2X[1] = 0,510688 R2X[2] = 0,164511 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 12:02:48

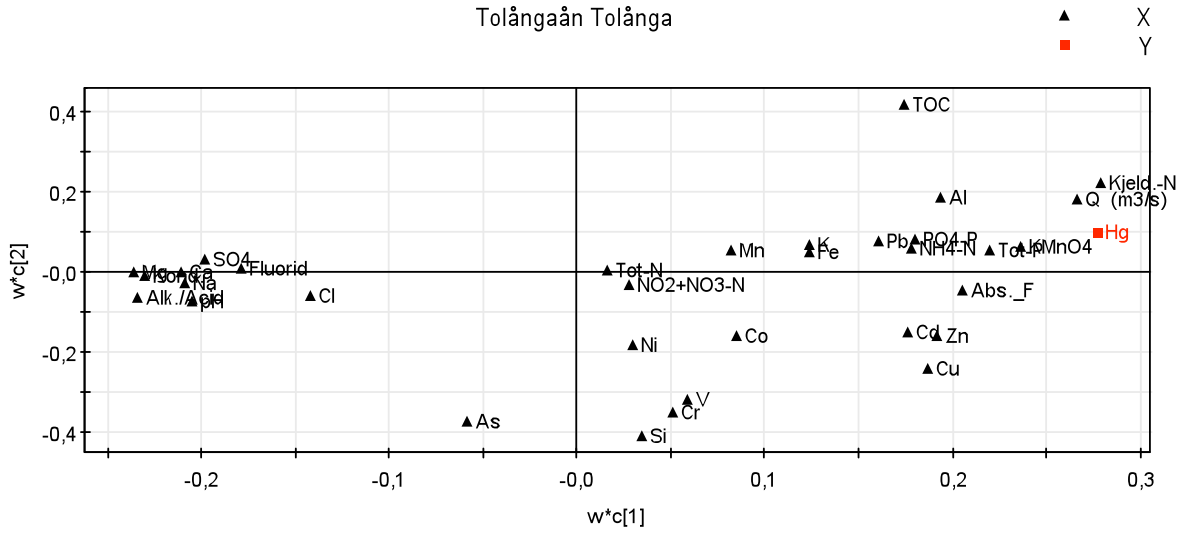
Ringsmobäcken



R2X[1] = 0,226027 R2X[2] = 0,207151 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 12:04:40

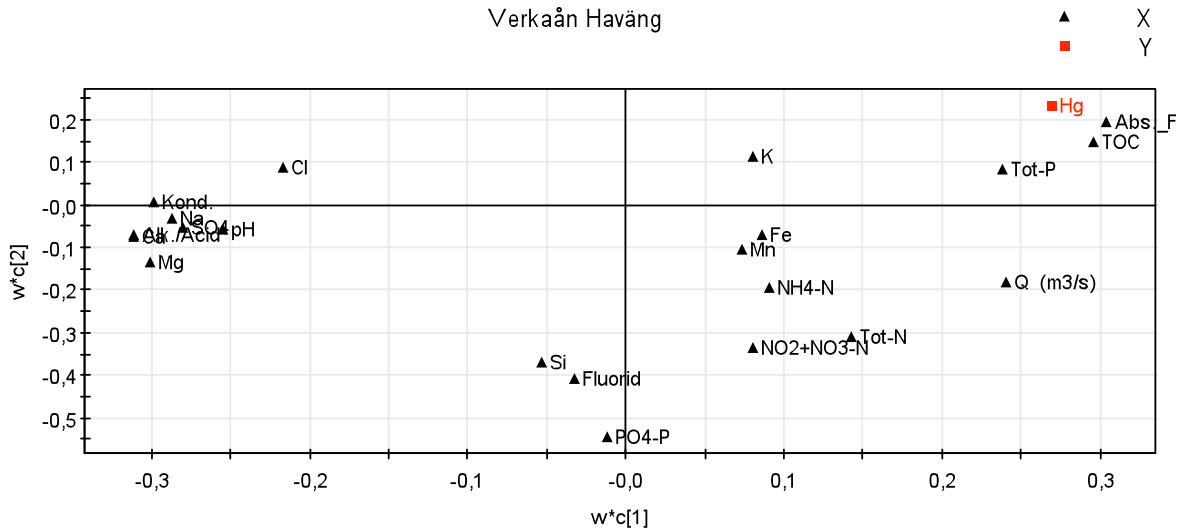


Tolångaån Tolånga



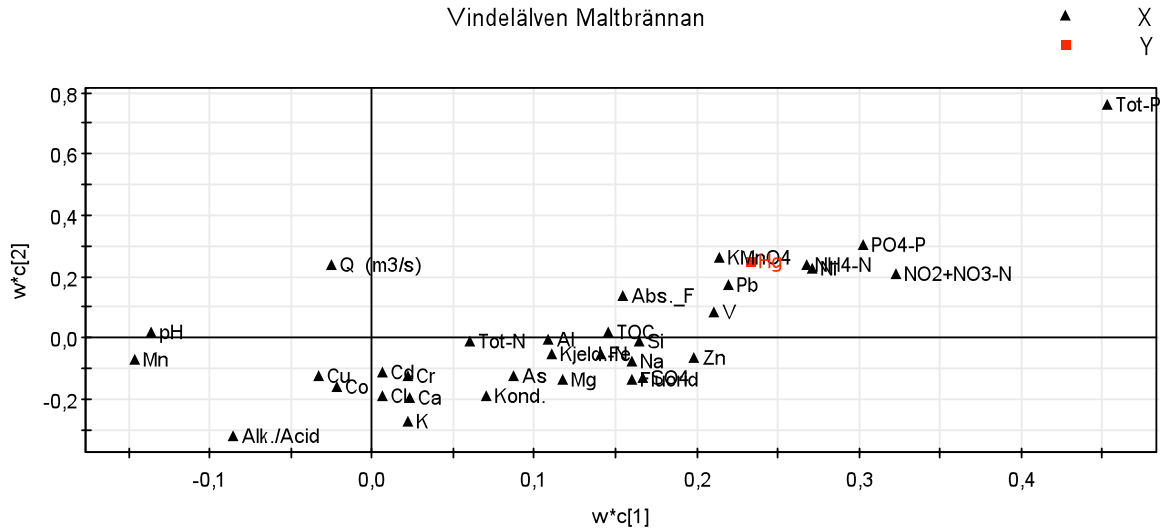
R2X[1] = 0,385345 R2X[2] = 0,104651 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 12:57:39

Verkaån Haväng



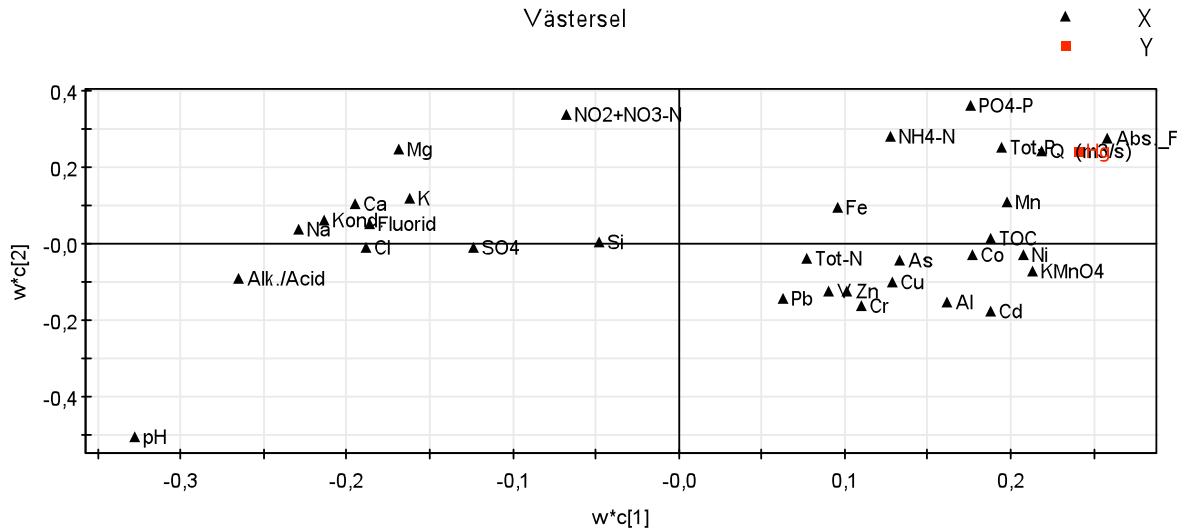
R2X[1] = 0,516423 R2X[2] = 0,090677 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 13:00:26

Vindelälven Maltbrännan



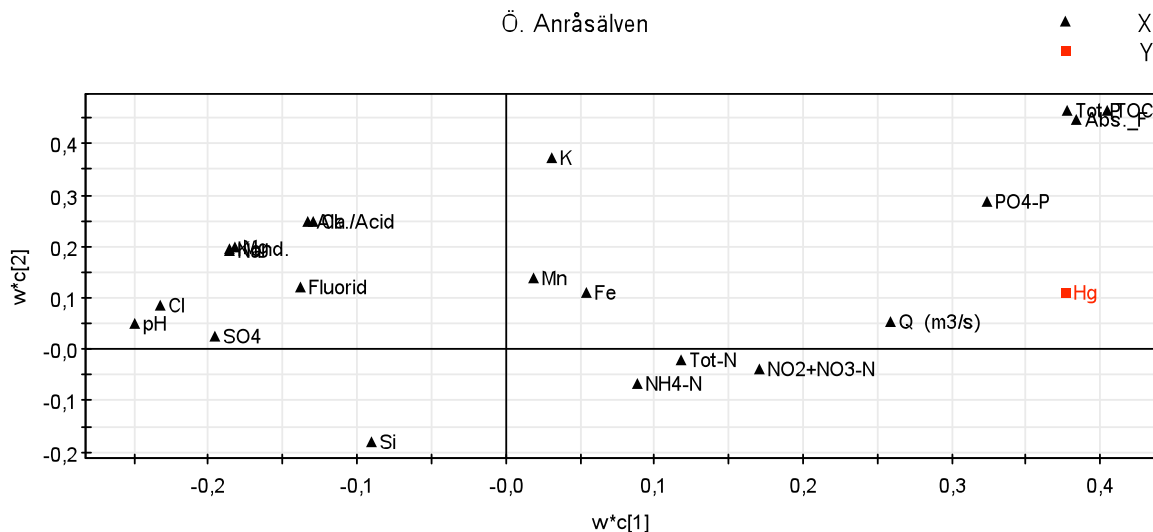
R2X[1] = 0,255647 R2X[2] = 0,154151 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 13:02:46

Västersel



R2X[1] = 0,303298 R2X[2] = 0,083351 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 13:06:03

Ö. Anråsälven



R2X[1] = 0,276208 R2X[2] = 0,372651 SIMCA-P 11.5 - 2008-11-27 13:09:03

Appendix II

a) Resultat från regressionsanalyser mellan TOC och kvicksilverhalter för de enskilda provpunkterna. Nio av provpunkterna visade upp en signifikant ($p < 0,005$) regression.

Provtagningsplats	Lutning	Intercept	p-värde intercept	R ² -värde	p-värde regression
Abiskojojokk Röda Bron	0.26	0.17	0.1502	0.23	0.0017
Laxtjärnsbäcken	0.43	-0.32	0.0072	0.81	<0.0001
Mesjön	0.38	-0.09	0.6448	0.61	<0.0001
Vindelälven Maltbrännan	0.16	0.71	0.1147	0.04	0.1975
Höjdabäcken	0.28	0.62	0.3970	0.25	0.0012
Västersel	0.22	1.25	0.1098	0.15	0.009
Ammerån Skyttmon	0.29	-0.53	0.0970	0.48	<0.0001
Ljusnan Funäsdalen	0.29	0.08	0.7194	0.23	0.0019
Stormyrbäcken	0.15	0.98	0.0152	0.30	0.0009
Lill-Fämtan	0.35	0.59	0.2249	0.60	<0.0001
Klarälven Edsforsen	0.38	-0.16	0.7659	0.35	<0.0001
Ringsmobäcken	0.03	3.53	0.0021	0.01	0.7151
Ö. Anråsälven	0.45	-0.11	0.8467	0.46	<0.0001
Lommabäcken Nedre	0.12	2.34	0.0602	0.06	0.1314
Svedån Sved	0.31	-0.26	0.1107	0.74	<0.0001
Pipbäcken Nedre	0.365	-0.12	0.6781	0.91	<0.0001
Dammån	0.13	1.54	0.0002	0.32	<0.0001
Verkaån, Haväng	0.47	-0.58	0.1718	0.61	<0.0001
Tolångaån Tolånga	0.34	-0.59	0.5621	0.30	0.0058
Alla stationer	0.30	0.16	0.0246	0.64	<0.0001

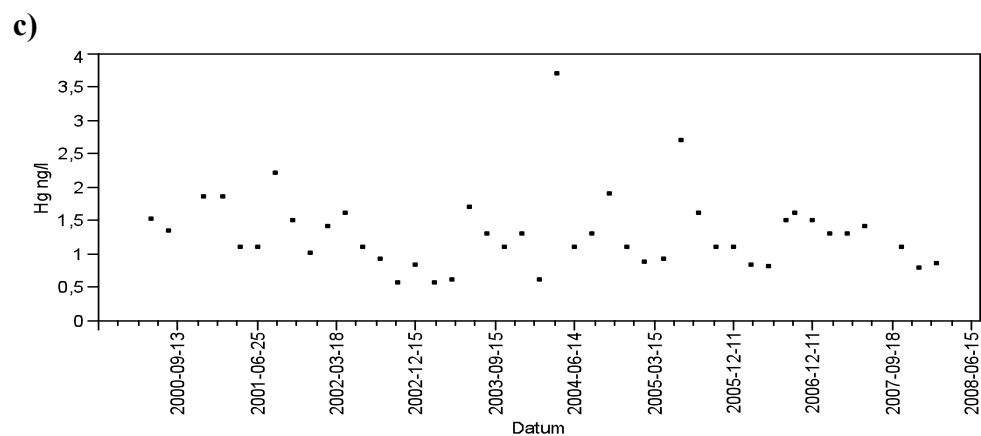
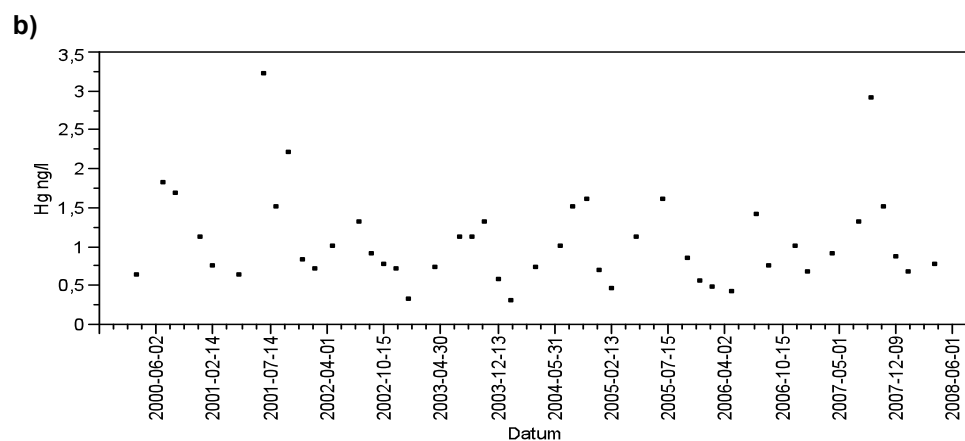
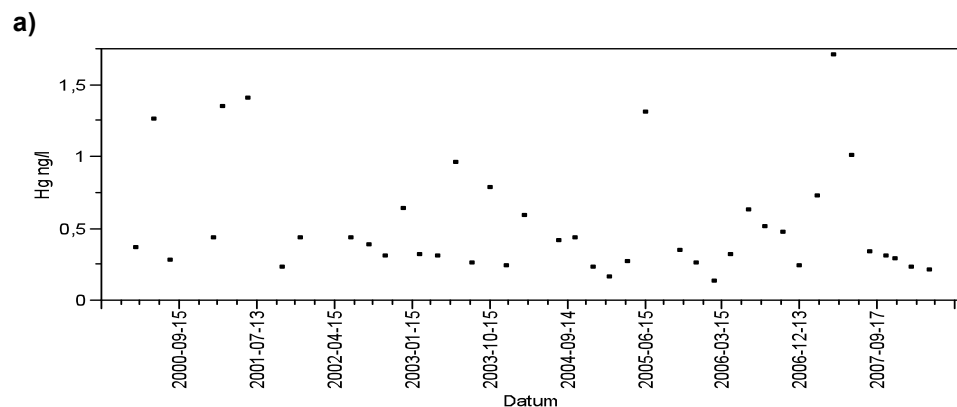
b) Resultat från regressionsanalyser mellan flöde och kvicksilverhalter för de enskilda provpunkterna.

Provtagningsplats	R ² -värde	p-värde (regression)
Abiskojojokk Röda Bron	0.24	0.0014
Laxtjärnsbäcken	0.73	<0.0001
Mesjön	0.17	0.0059
Vindelälven Maltbrännan	0.00	0.8249
Västersel	0.24	0.0007
Ammerån Skyttmon	0.45	<0.0001
Ljusnan Funäsdalen	0.09	0.0649
Stormyrbäcken	0.40	<0.0001
Lill-Fämtan	0.43	<0.0001
Klarälven Edsforsen	0.23	0.0012
Ringsmobäcken	0.00	0.7818
Ö. Anräsälven	0.19	0.0038
Lommabäcken Nedre	0.01	0.5545
Svedån Sved	0.56	<0.0001
Pipbäcken Nedre	0.06	0.1349
Verkaån, Haväng	0.42	<0.0001
Tolångaån Tolånga	0.85	<0.0001

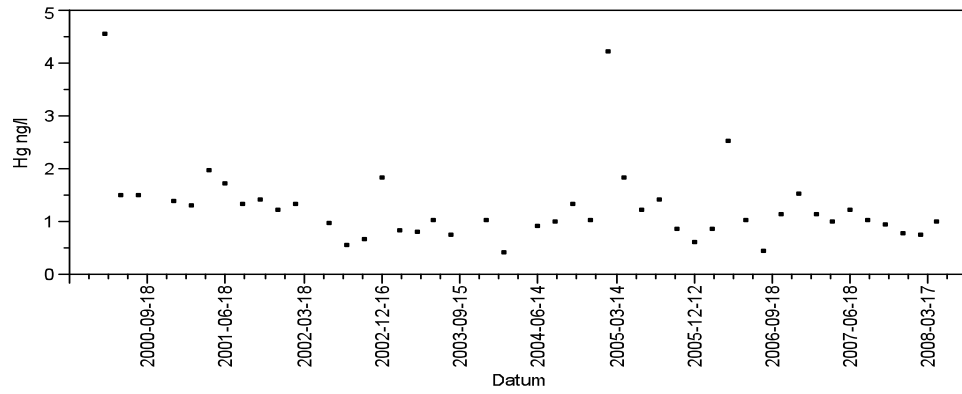
c) Resultat från regressionsanalyser mellan flöde och TOC för de enskilda provpunkterna.

Provtagningsplats	R ² -värde	p-värde (regression)
Abiskojojokk Röda Bron	0.02	0.2416
Laxtjärnsbäcken	0.44	<0.0001
Mesjön	0.14	0.0005
Vindelälven Maltbrännan	0.03	0.1066
Västersel	0.19	<0.0001
Ammerån Skyttmon	0.27	<0.0001
Ljusnan Funäsdalen	0.27	<0.0001
Stormyrbäcken	0.06	0.0224
Lill-Fämtan	0.15	<0.0001
Klarälven Edsforsen	0.35	<0.0001
Ringsmobäcken	0.00	0.7354
Ö. Anräsälven	0.00	0.9160
Lommabäcken Nedre	0.01	0.4449
Svedån Sved	0.53	<0.0001
Pipbäcken Nedre	0.05	0.0206 (OBS! Negativ lutning)
Verkaån, Haväng	0.43	<0.0001
Tolångaån Tolånga	0.04	0.0610

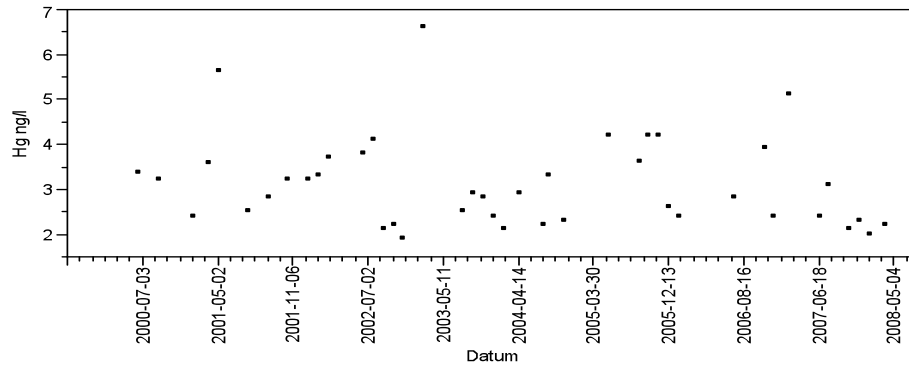
Appendix III. Tidsserie över kvicksilverhalter under perioden 2000-2006 för trendvattendragsstationerna; a) Abiskojokk, b) Laxtjärnsbäcken, c) Mesjön, d) Vindelälven, e) Höjdabäcken, f) Västersel, g) Ammerån, h) Ljusnan, i) Stormyrbäcken, j) Lill-Fämtan, k) Klarälven, l) Ringsmobäcken, m) Ö. Anräsälven, n) Lommabäcken, o) Svedån, p) Pipbäcken, q) Dammån, r) Verkaån och s) Tolångaån.



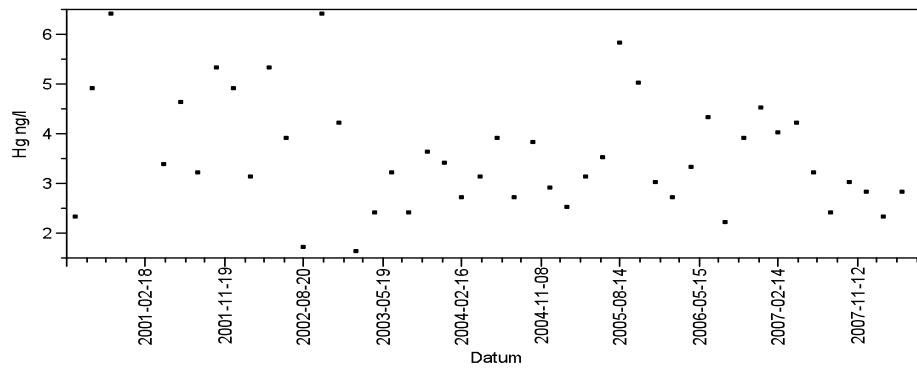
d)



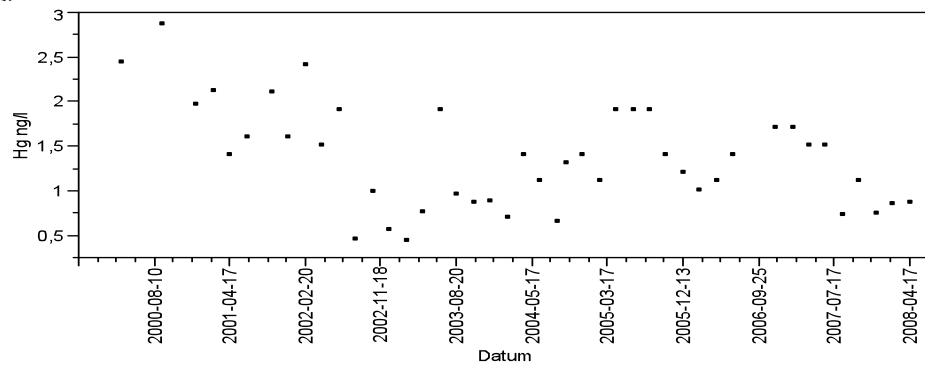
e)



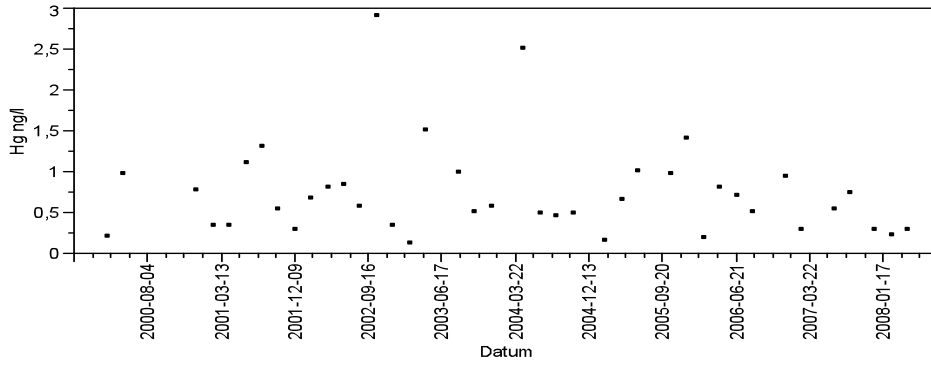
f)



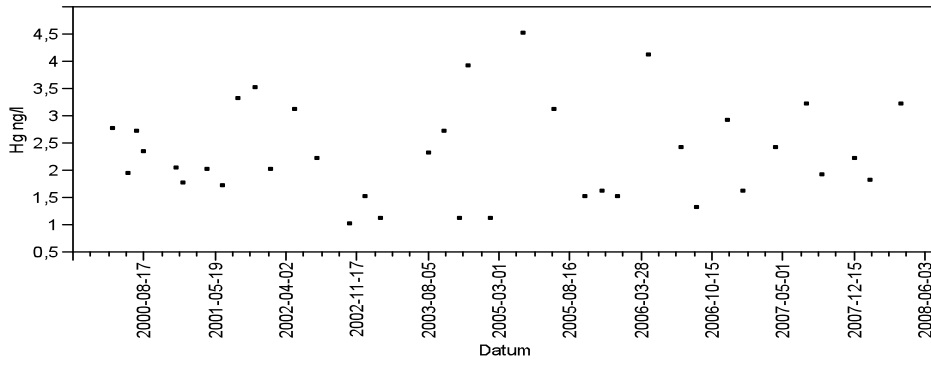
g)



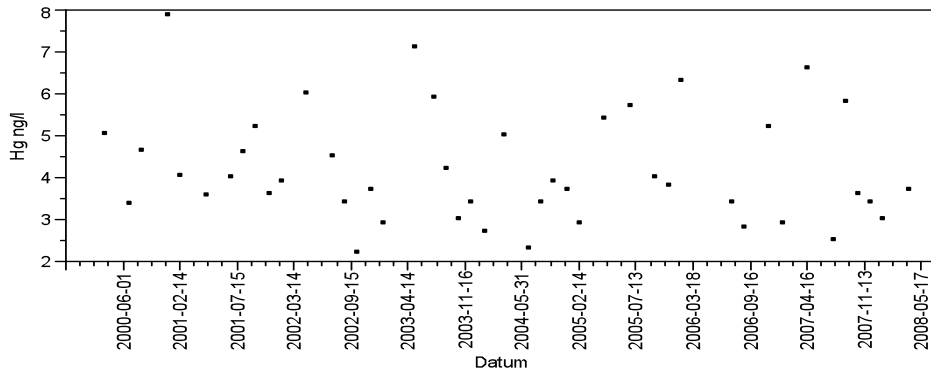
h)



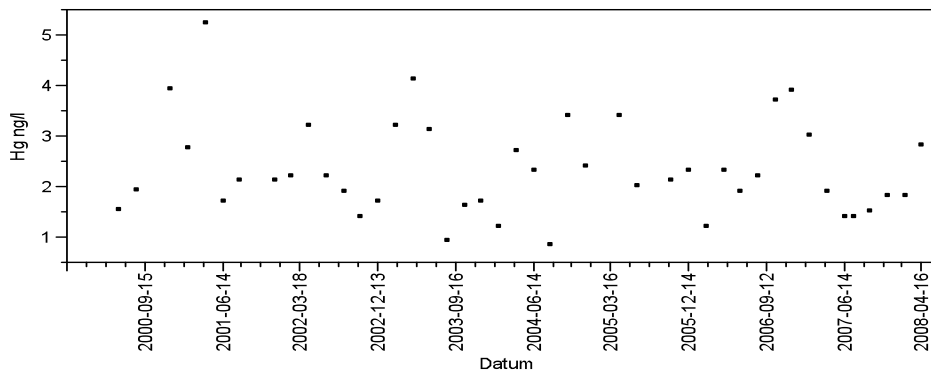
i)



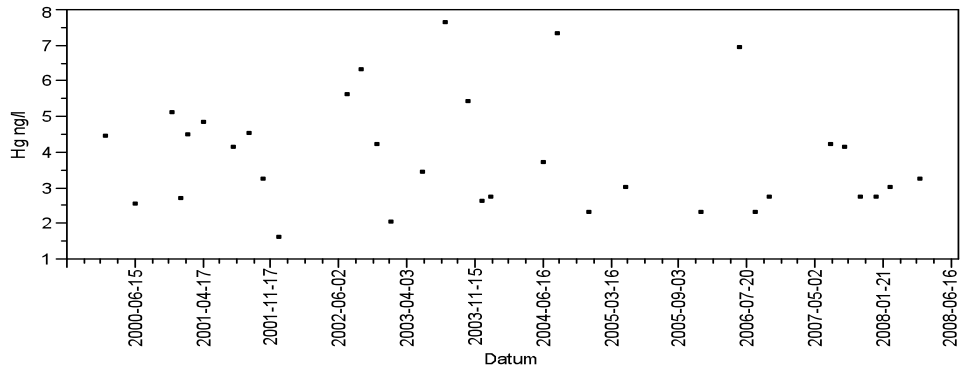
j)



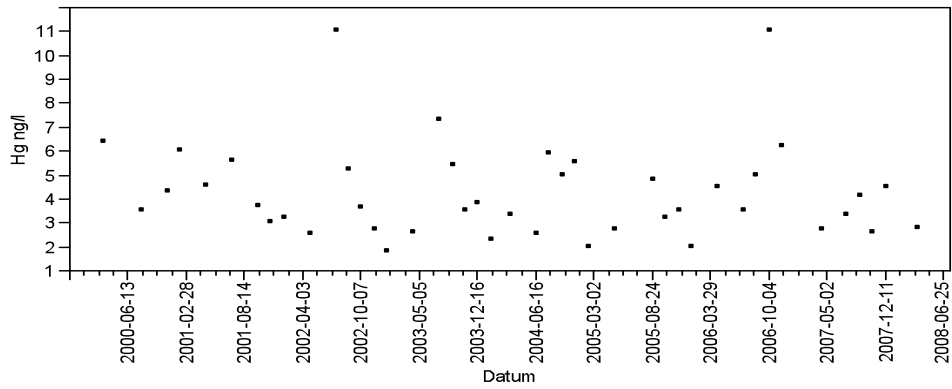
k)



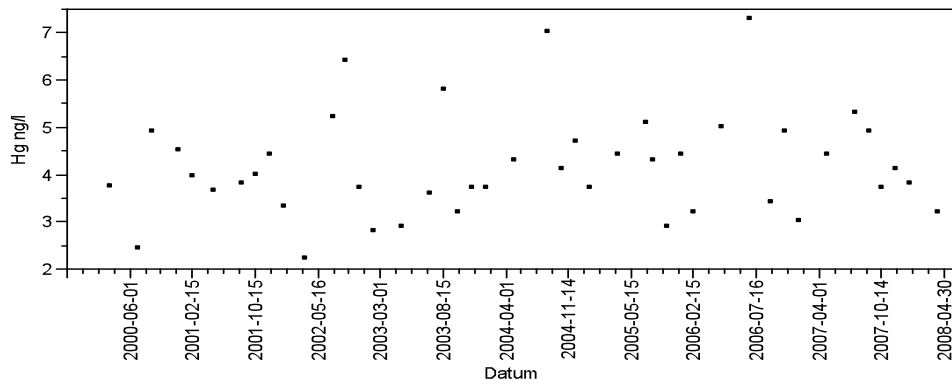
l)



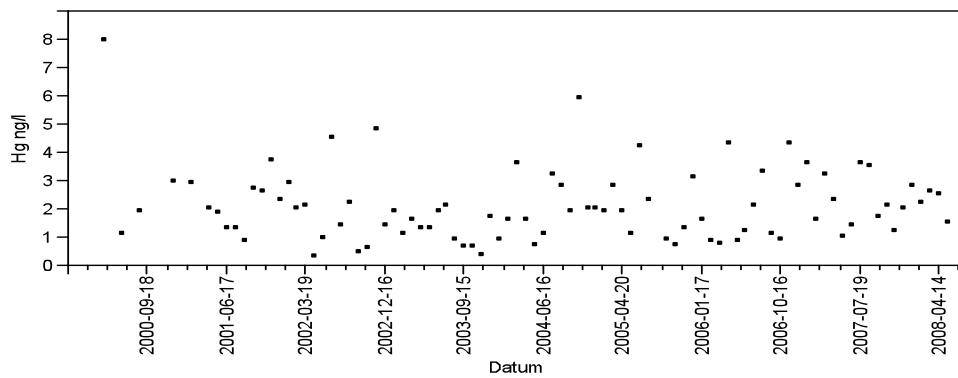
m)



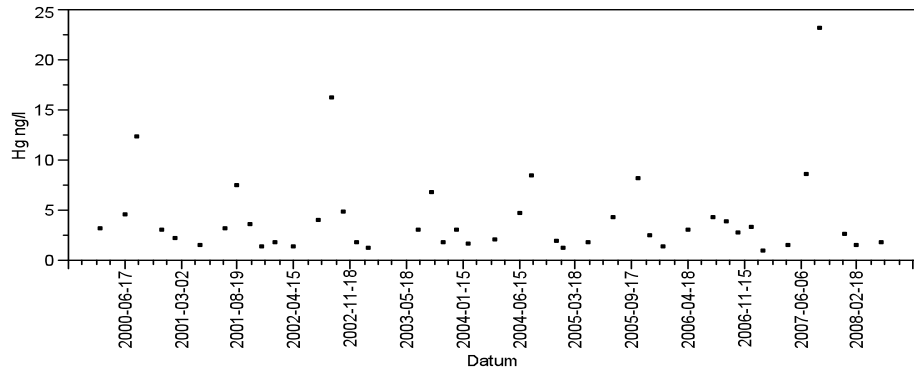
n)



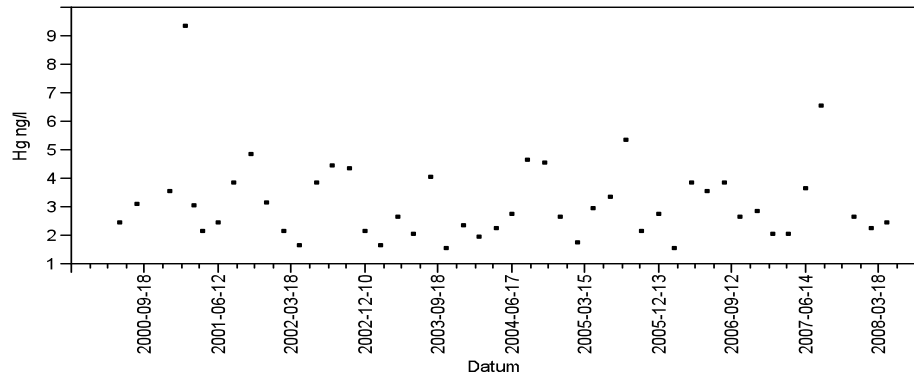
o)



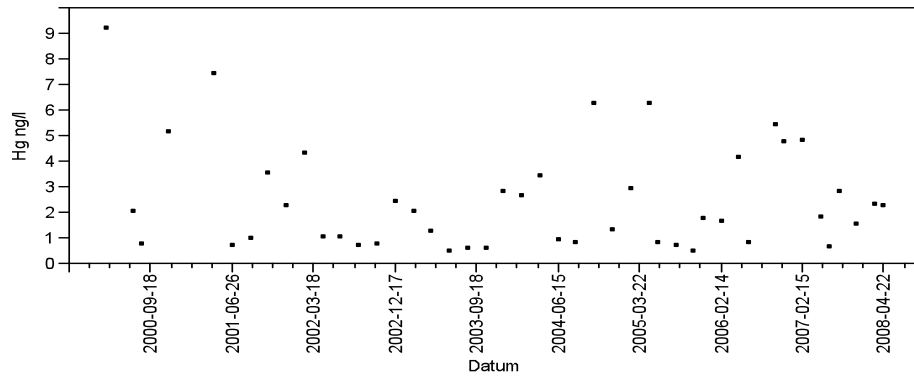
p)



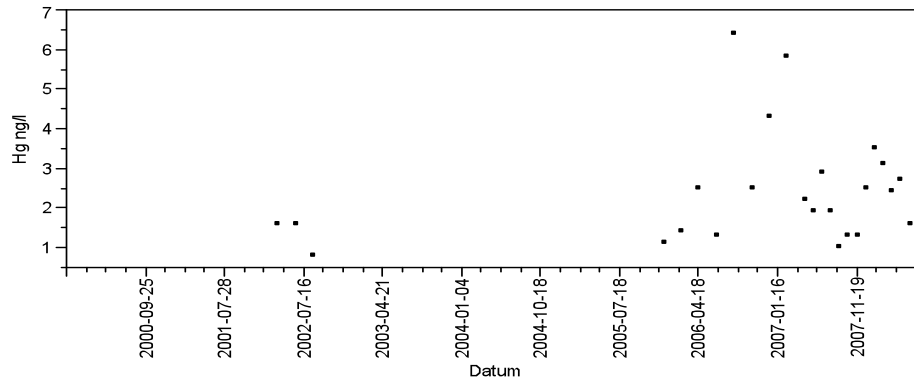
q)



r)



s)

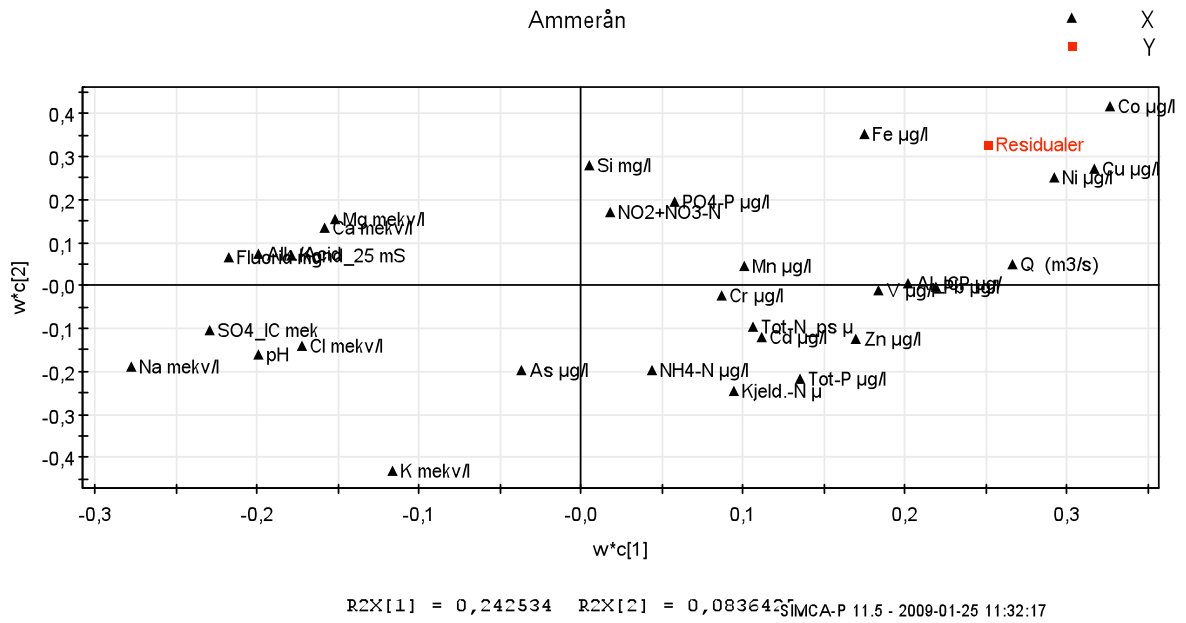
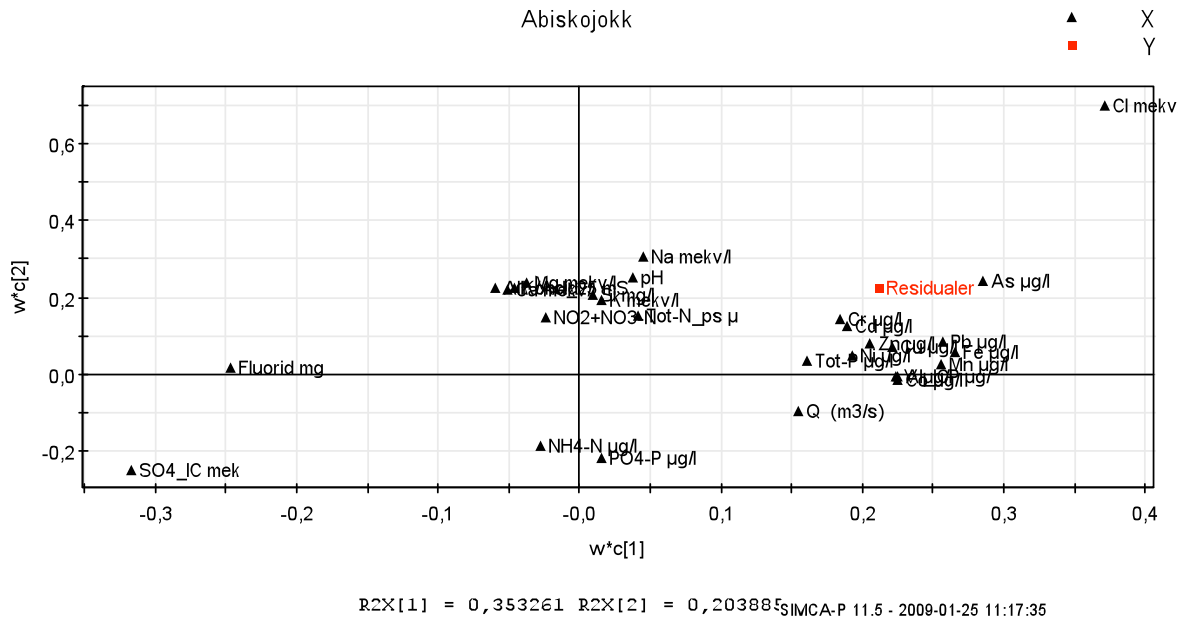


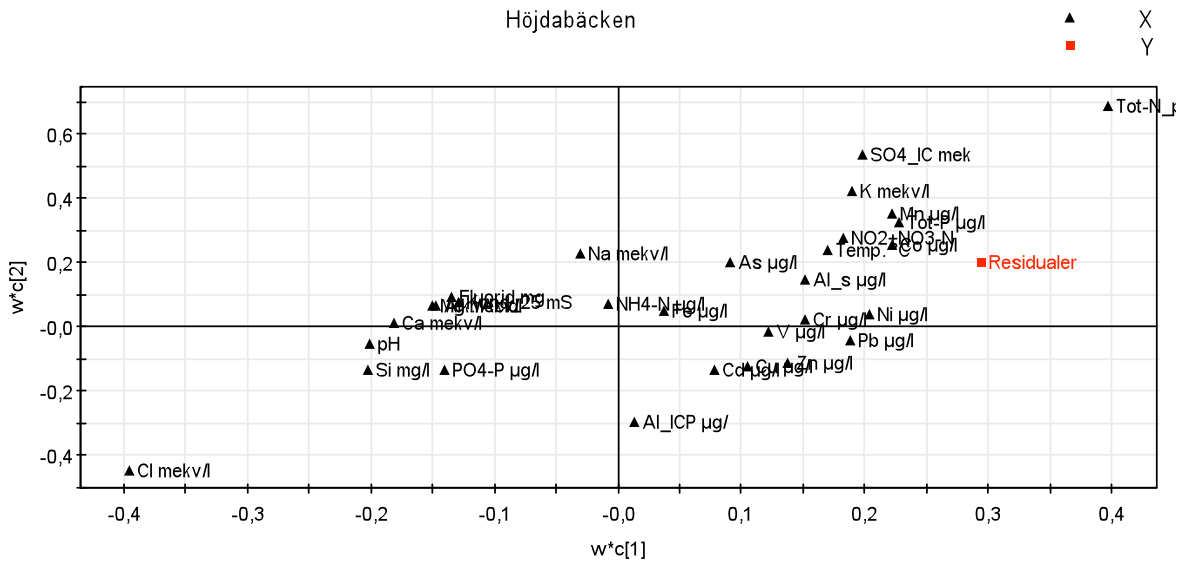
Appendix IV

a) Styrkan hos PLS modellerna skapade av tidseriedata från vardera vattendrag där residualerna från Hg/TOC regressionen använts som Y variabel.

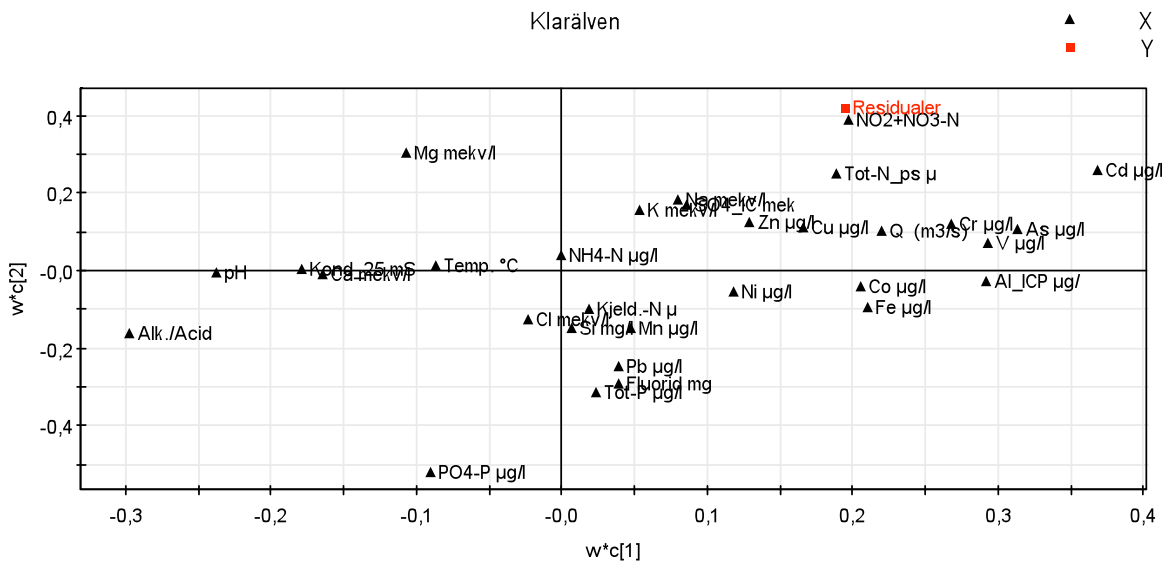
Provtagningsplats	R2Y	Q2
Abiskojojk Röda Bron	0.59	0.09
Laxtjärnsbäcken	0.64	0.26
Mesjön	0.63	0.45
Vindelälven Maltbrännan	0.48	0.16
Höjdabäcken	0.48	-0.06
Västersel	0.44	0.06
Ammerån Skyttmon	0.61	0.25
Ljusnan Funäsdalen	0.23	0.00
Stormyrbäcken	0.40	-0.21
Lill-Fämtan	0.48	-0.17
Klarälven Edsforsen	0.46	-0.12
Ringsmobäcken	0.74	0.50
Ö. Anräsälven	0.48	0.38
Lommabäcken Nedre	0.66	0.44
Svedån Sved	0.48	0.03
Pipbäcken Nedre	0.34	-0.04
Dammån	0.29	0.05
Verkaån, Haväng	0.48	0.06
Tolångaån Tolånga	0.95	0.83

b) PLS plottar skapade av tidseriedata från vartdera vattendrag, där residualerna från Hg/TOC regressionen använts som Y variabel.

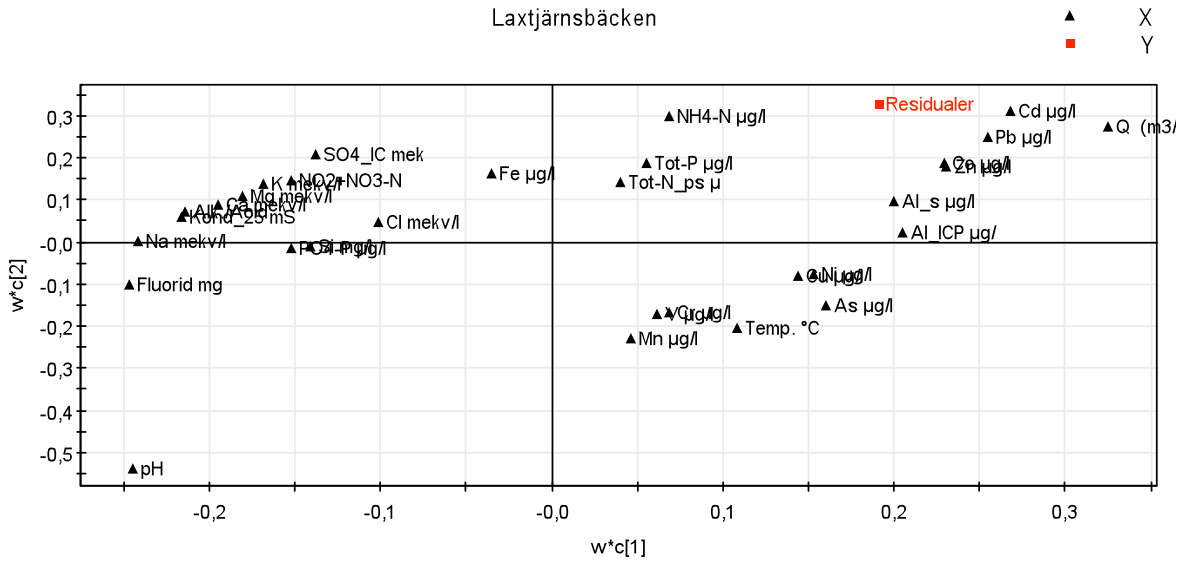




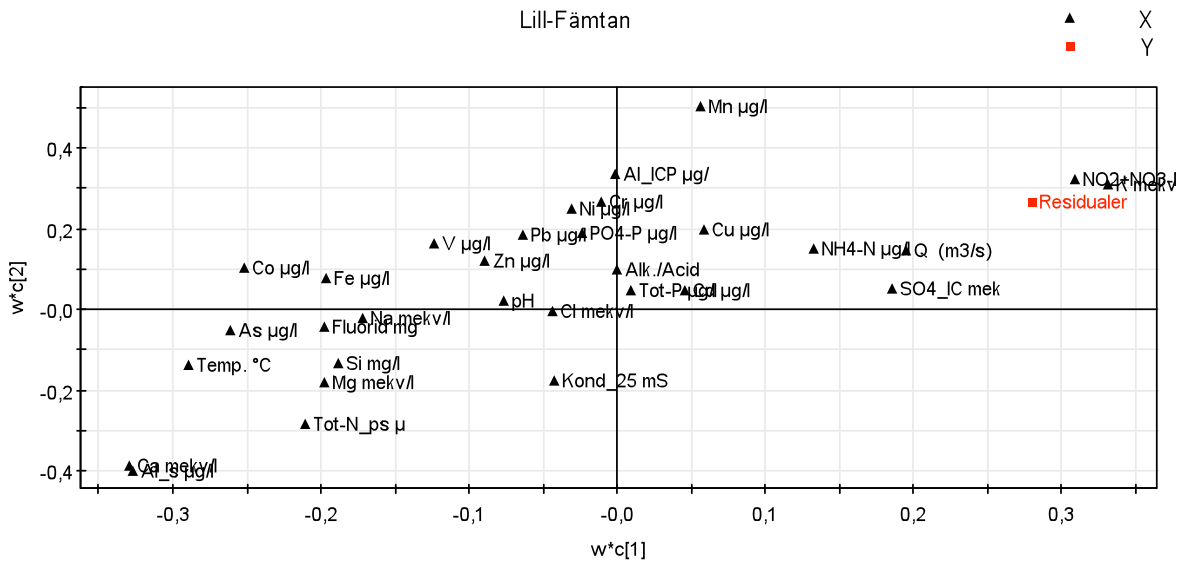
SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 23:11:58



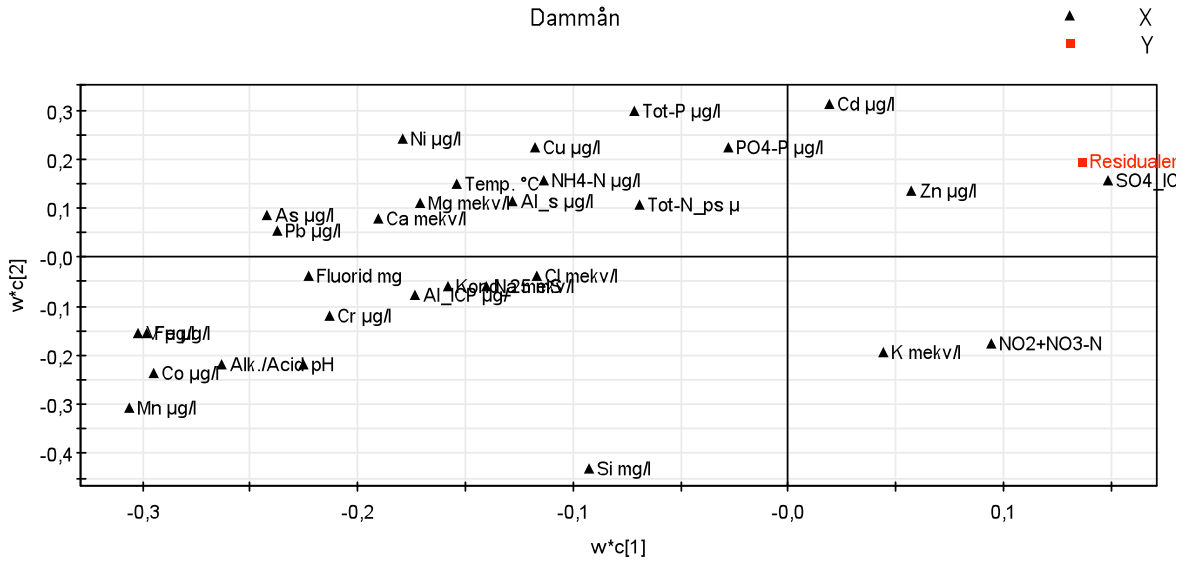
SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 23:07:23



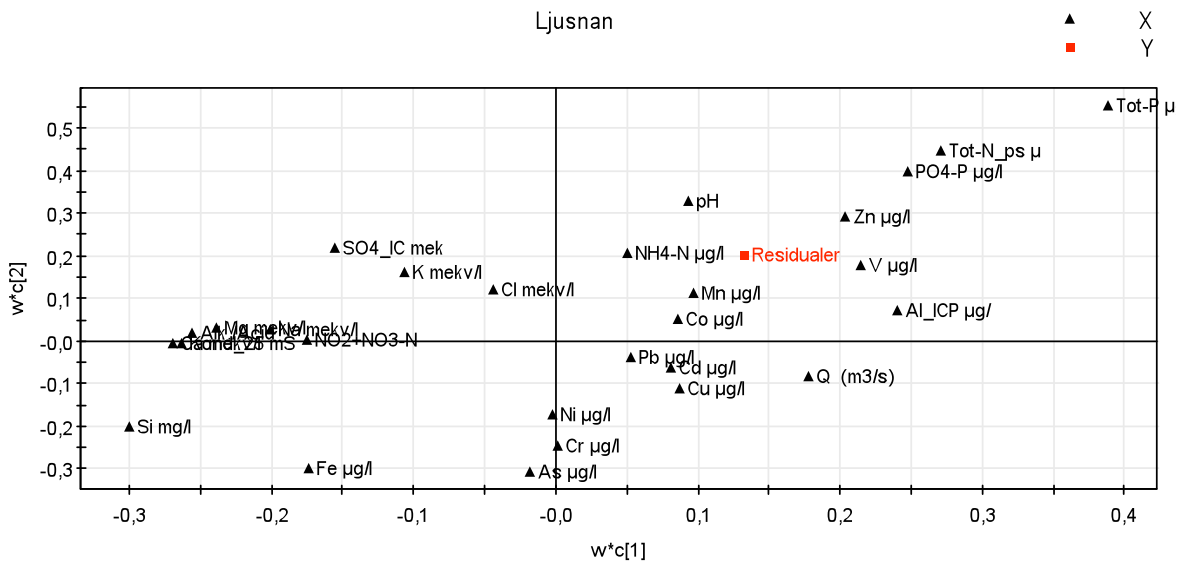
R2X[1] = 0,418094 R2X[2] = 0,0798627 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 22:54:18



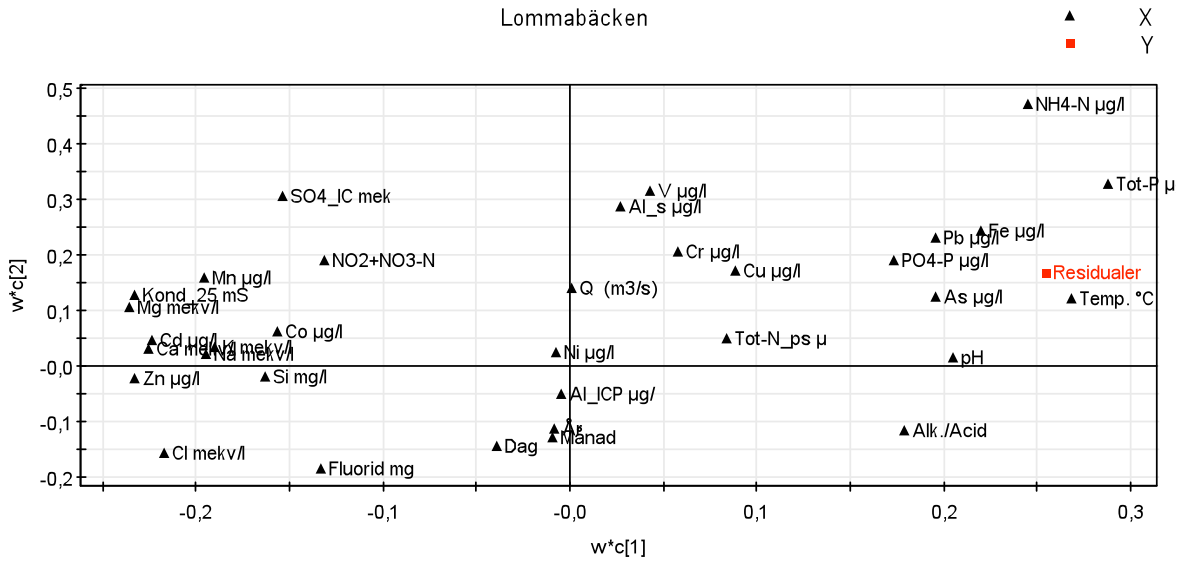
R2X[1] = 0,163608 R2X[2] = 0,111884 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 22:49:46



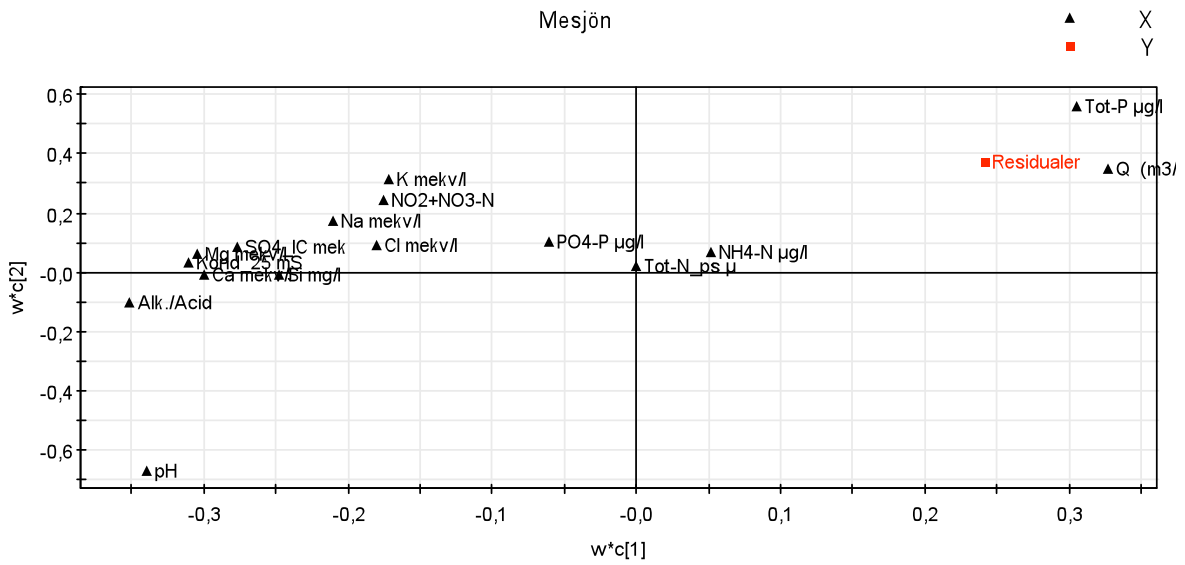
R2X[1] = 0,414427 R2X[2] = 0,075386 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 22:39:48



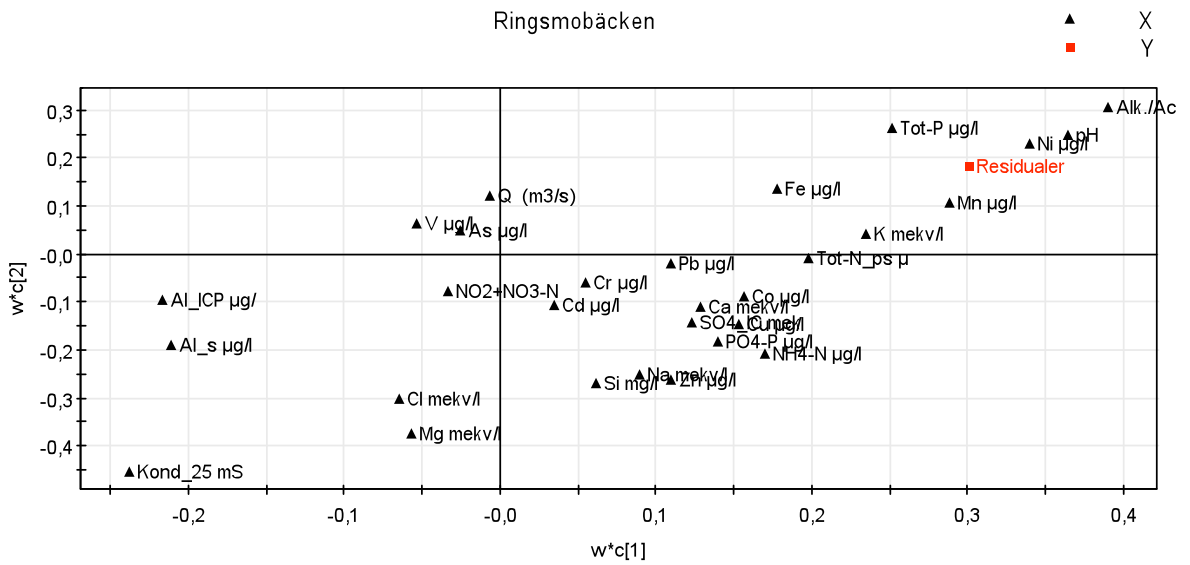
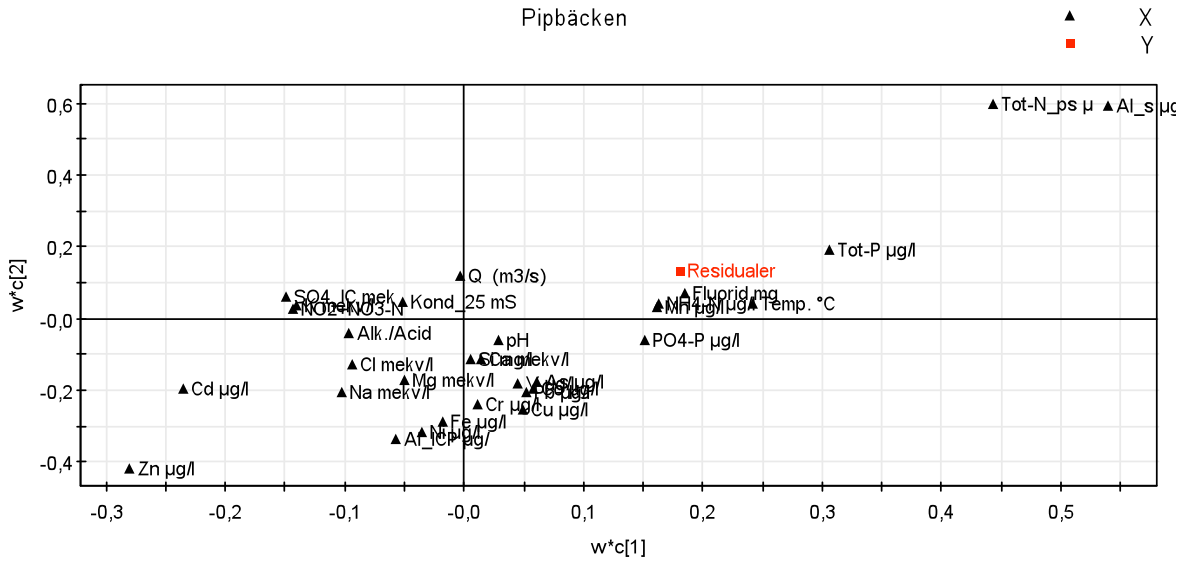
R2X[1] = 0,332748 R2X[2] = 0,20904 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 19:53:22

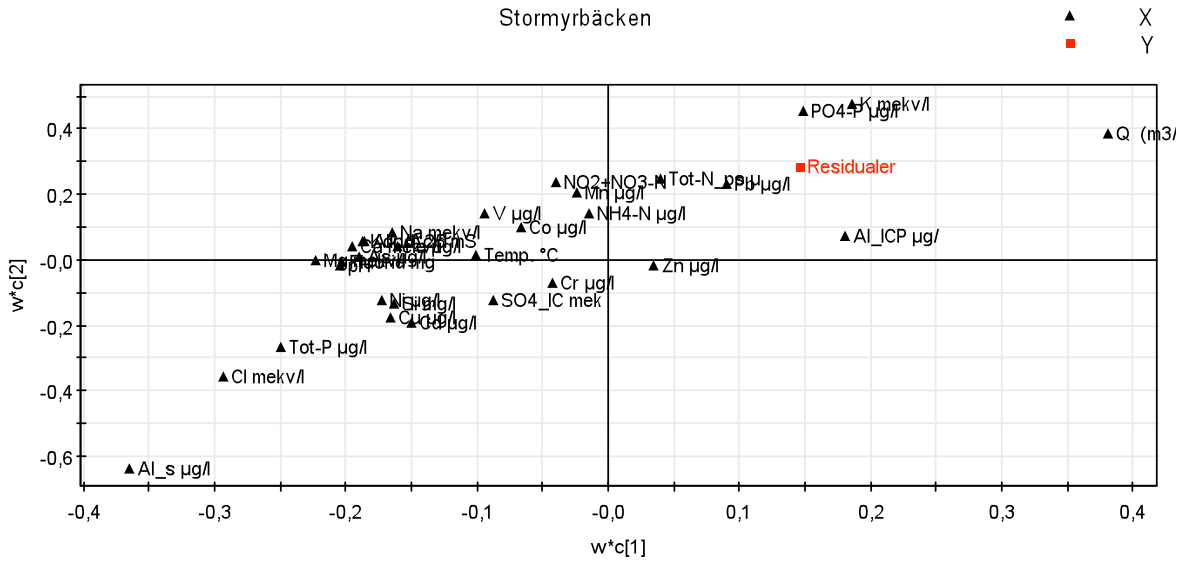


R2X[1] = 0,285186 R2X[2] = 0,156986 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 22:35:20

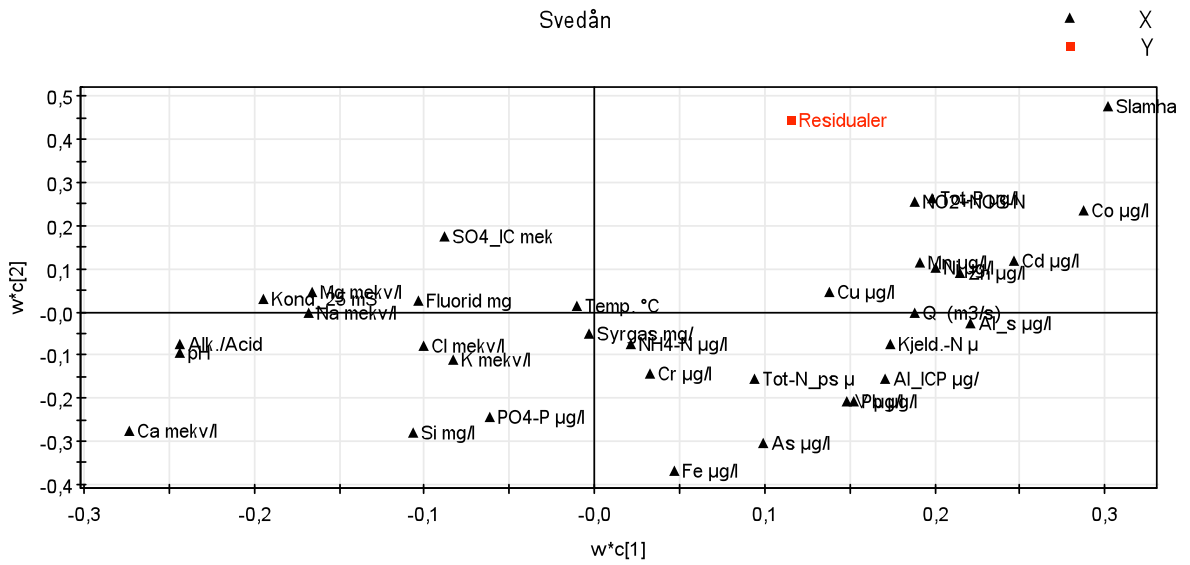


R2X[1] = 0,495733 R2X[2] = 0,104635 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 20:54:15



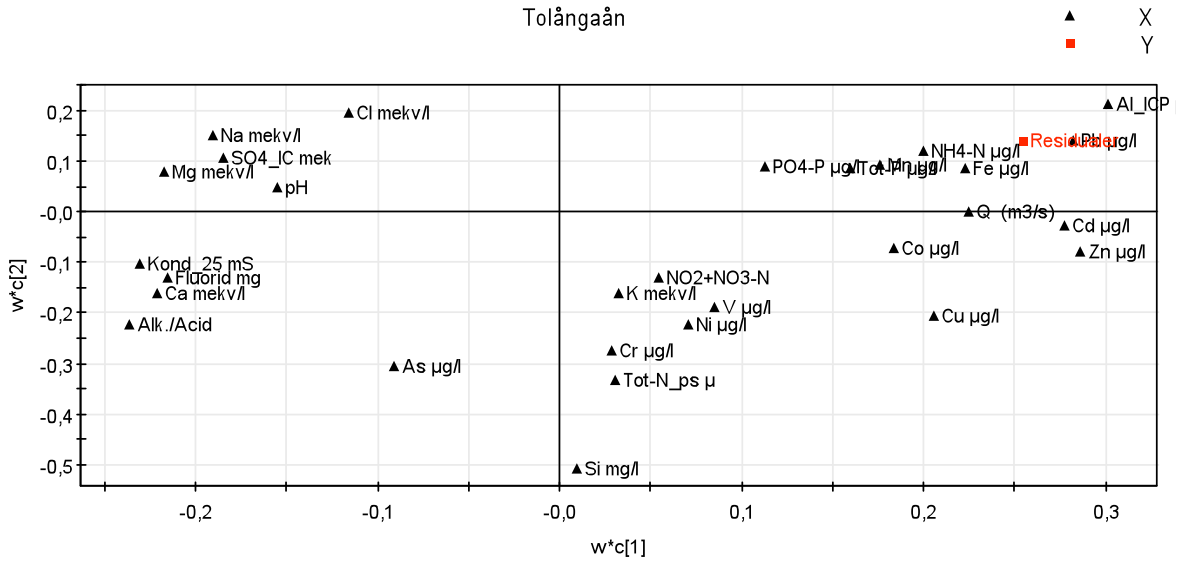


R2X[1] = 0,348485 R2X[2] = 0,099191 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 22:22:16



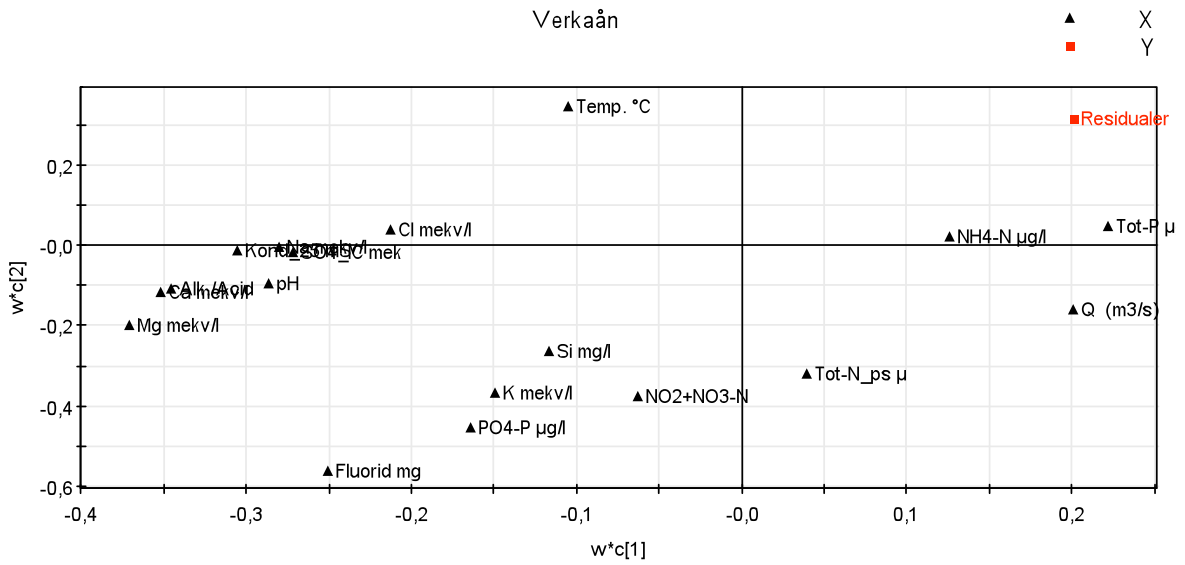
R2X[1] = 0,44953 R2X[2] = 0,047488 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 22:11:12

Tolångaån



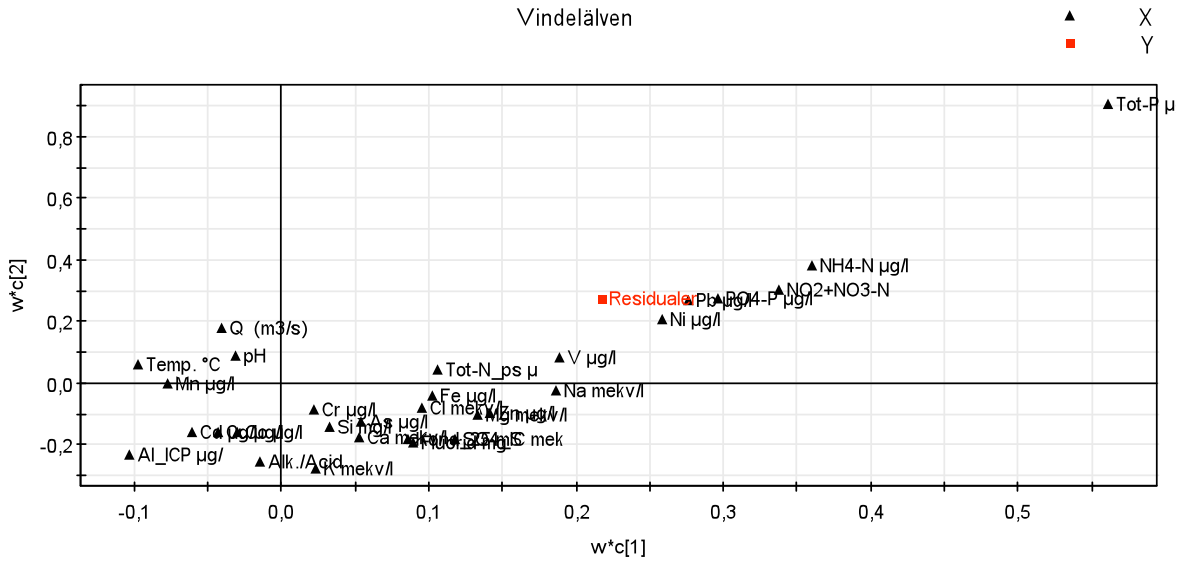
SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 21:30:23

Verkaån



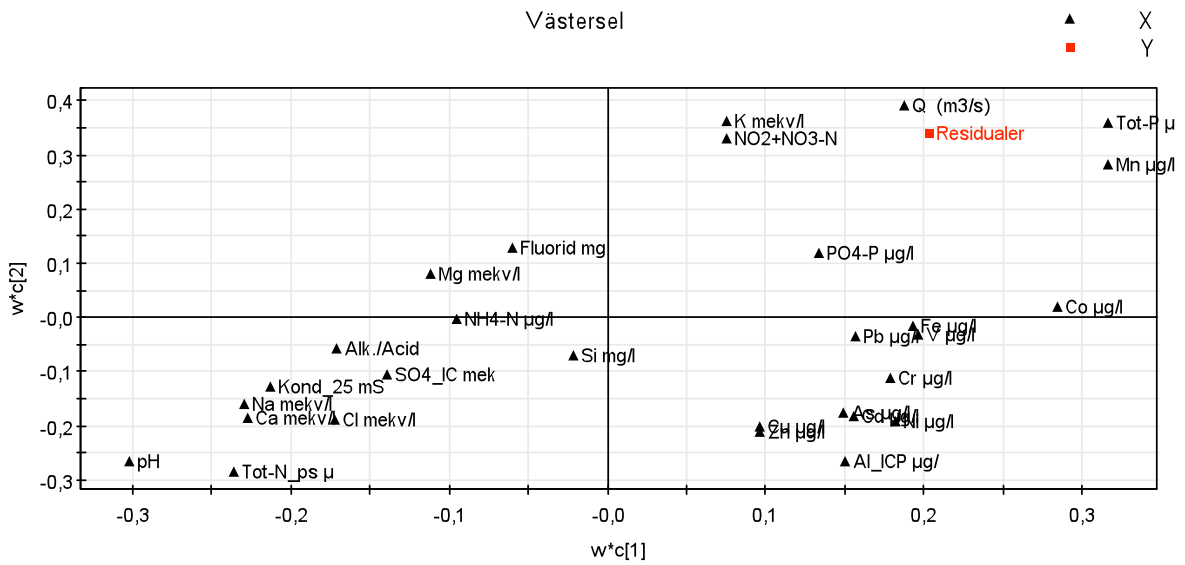
SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 22:04:03

Vindelälven



R2X[1] = 0,28846 R2X[2] = 0,133876 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 21:43:54

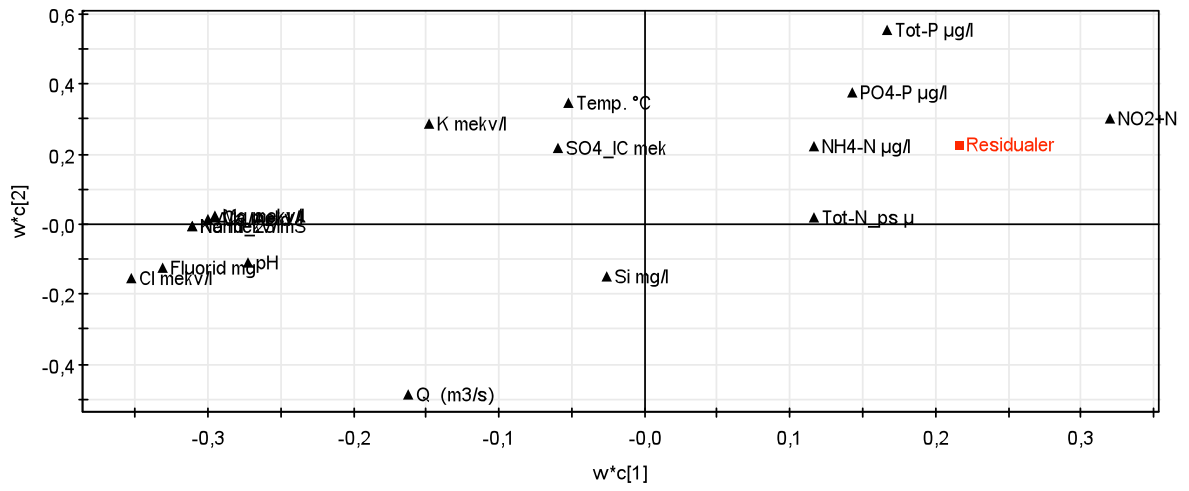
Västersel



R2X[1] = 0,254411 R2X[2] = 0,135016 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 21:57:35

Ö. Anräsälven

▲ X
■ Y



R2X[1] = 0,485285 R2X[2] = 0,170966 SIMCA-P 11.5 - 2009-01-25 23:35:12