

Dokumentation for genopretning af TN og TP data fra perioden 2007-14

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 8. oktober 2018

Søren E. Larsen

Institut for Bioscience

Rekvirent:
Miljøstyrelsen
Antal sider: 8

Faglig kommentering:
Henrik Tornbjerg
Kvalitetssikring, centret:
Poul Nordemann Jensen



AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tel.: +45 8715 0000
E-mail: dce@au.dk
<http://dce.au.dk>

Indhold

Baggrund	3
Overordnede resultater på det foreliggende datamateriale.	3
Korrektion for total kvælstof (TN) for vandløbsmålinger:	4
Korrektion for total kvælstof (TP) for vandløbsmålinger:	6
Referencer	8

Baggrund

Miljøstyrelsen har fremsendt et datamateriale, som Eurofins har lavet i 2015, med sammenhørende analyse resultater for analyser foretaget med autoklavemetoden og UV-metoden. For nærmere beskrivelse af metoder m.m. henvises til Larsen et al, 2018.

Dette notat er en midtvejsrapportering, hvor det samlede resultat af genopretning med det nuværende datagrundlag og de fornyede parallelanalyser fra oktober-december 2018, forventes rapporteret til marts 2019.

Datamaterialet er omfattende i antal for TN analyser med godt 1000 metode-test, men begrænset til nogle få sommermåneder. Den her foretagne genopretning er derfor med det forbehold, at den er baseret på sammenlignende analyser fra en begrænset del af året. Det er derfor aftalt med Miljøstyrelsen, at MST i perioden fra oktober til december 2018 får foretaget supplerende analyser hos Eurofins med de to metoder for derigennem at sikre et datagrundlag, der afspejler alle afstrømningssituationer.

Datamaterialet for TP er begrænset i antal ift. TN (i alt 44 metode-test), men er til gengæld dækkende for hele året. Det er aftalt med MST, at der også analyseres for TP på de samme prøver, der er nævnt under TN.

Det fundne resultat mht. nødvendigheden af en genopretning skal derfor tages med et forbehold indtil analysen også inkluderer de af de supplerende data fra efterår/vinter 2018.

Det skal bemærkes, at ved nærmere gennemsyn af databasen (ODA) for perioden 2007-14 inkl. er der fundet et mindre antal analyseresultater (ca. 10 %) fra andre laboratorier end Eurofins, herunder fra ALS. DCE har aftalt med MST, at disse resultater genoprettes med samme faktor som for Eurofins – bortset fra resultater fra ALS, som genoprettes med de faktorer, der blev fundet i Larsen et al, 2018.

Datamaterialet fra Eurofins er bearbejdet og analyseret med de samme statistiske metoder som beskrevet i Larsen et al, 2018, hvorfor der henvises hertil.

Overordnede resultater på det foreliggende datamateriale.

For TN er der fundet en relativ fejl på 1,3 %.

For TP er den relative fejl meget lille (0,13%), og den statistiske analyse viser at det ikke er nødvendigt at foretage en korrektion.

I følgende to tabeller vises datagrundlaget for både TN og TP. Autoklave metoden betegnes offline og UV-metoden betegnes online i tabellerne.

Tabel 1. Datagrundlag TN for den statistiske analyse. For nærmere beskrivelse af de viste resultater henvises til Larsen et al., 2018.

Medie	TN_offline	OrgN_offline	TN_online	OrgN_online
Vandløb	N=1068	N=782	N=1068	N=782
	95% 6,19	95% 1,47 (87)	95% 6,25	95% 1,15 (83)
	75% 3,35	75% 0,726 (40)	75% 3,32	75% 0,709 (38)
	Gnms 2,76	Gnms 0,587 (28)	Gnms 2,74	Gnms 0,573 (29)
	50% 2,29	50% 0,500 (20)	50% 2,25	50% 0,515 (22)
	25% 1,56	25% 0,304 (10)	25% 1,47	25% 0,374 (12)
	5% 0,875	5% 0,065 (1,3)	5% 0,790	5% 0,154 (4,4)

Tabel 2. Datagrundlag TP for den statistiske analyse. For nærmere beskrivelse af de viste resultater henvises til Larsen et al., 2018.

Medie	TP_offline	PartP_offline	TP_online	PartP_online
Vandløb	N=44	N=15	N=44	N=15
	95% 0,521	95% 0,236 (99)	95% 0,547	95% 0,250 (99)
	75% 0,264	75% 0,175 (99)	75% 0,260	75% 0,183 (98)
	Gnms 0,230	Gnms 0,133 (94)	Gnms 0,228	Gnms 0,135 (94)
	50% 0,184	50% 0,110 (98)	50% 0,191	50% 0,110 (98)
	25% 0,135	25% 0,092 (97)	25% 0,134	25% 0,086 (97)
	5% 0,094	5% 0,066 (75)	5% 0,091	5% 0,069 (76)

Korrektion for total kvælstof (TN) for vandløbsmålinger:

Korrektionen for utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer (TN_online) er estimeret til at blive

$$TN_{Korr} = 0,09404606 + 0,976315 \cdot TN_{online} \quad (1).$$

Korrektionsligningen anvendes kun for TN_online koncentrationer mindre end 3,971 mg N/l.

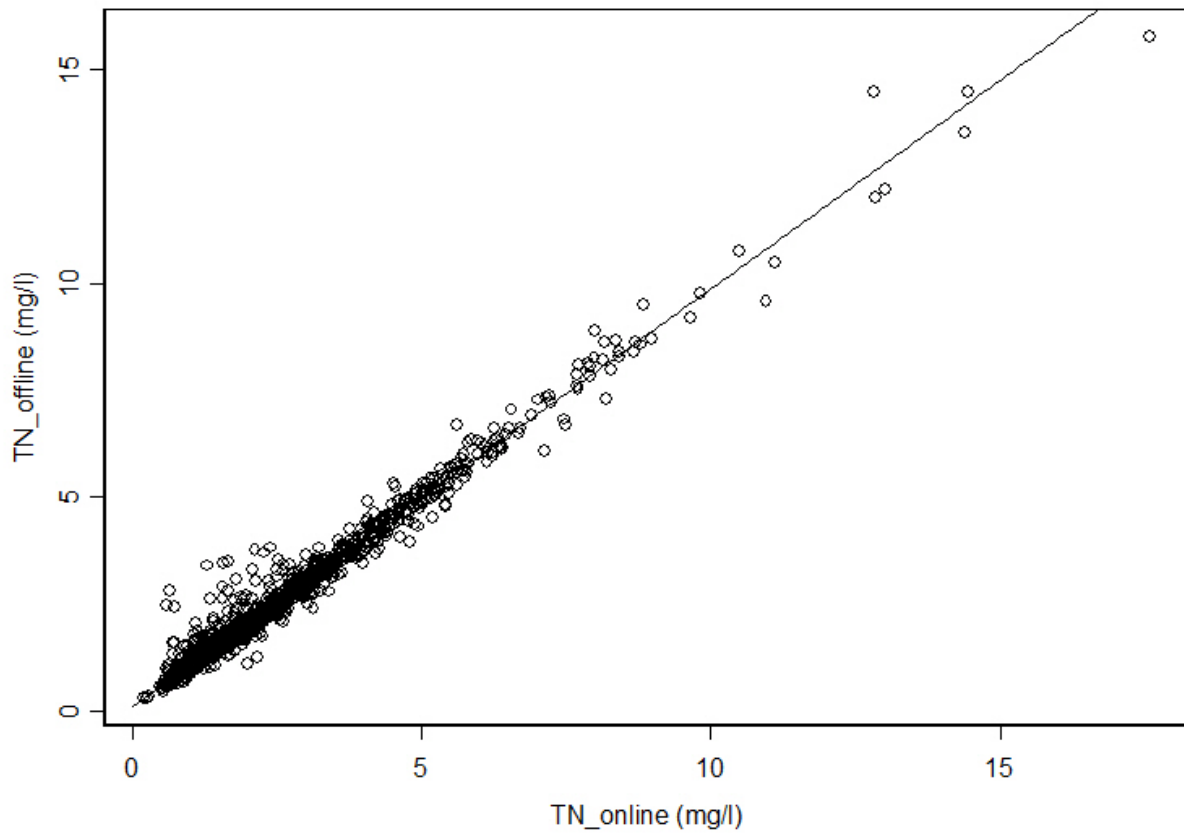
Der er i alt 1068 metodedests som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser at utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer er 0,029 mg N/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TN_offline), og det svarer til en relativ fejl på 1,3%.

Til estimering af korrektionsligningen anvendes samme statistiske metode som beskrevet i Larsen et al, 2018.

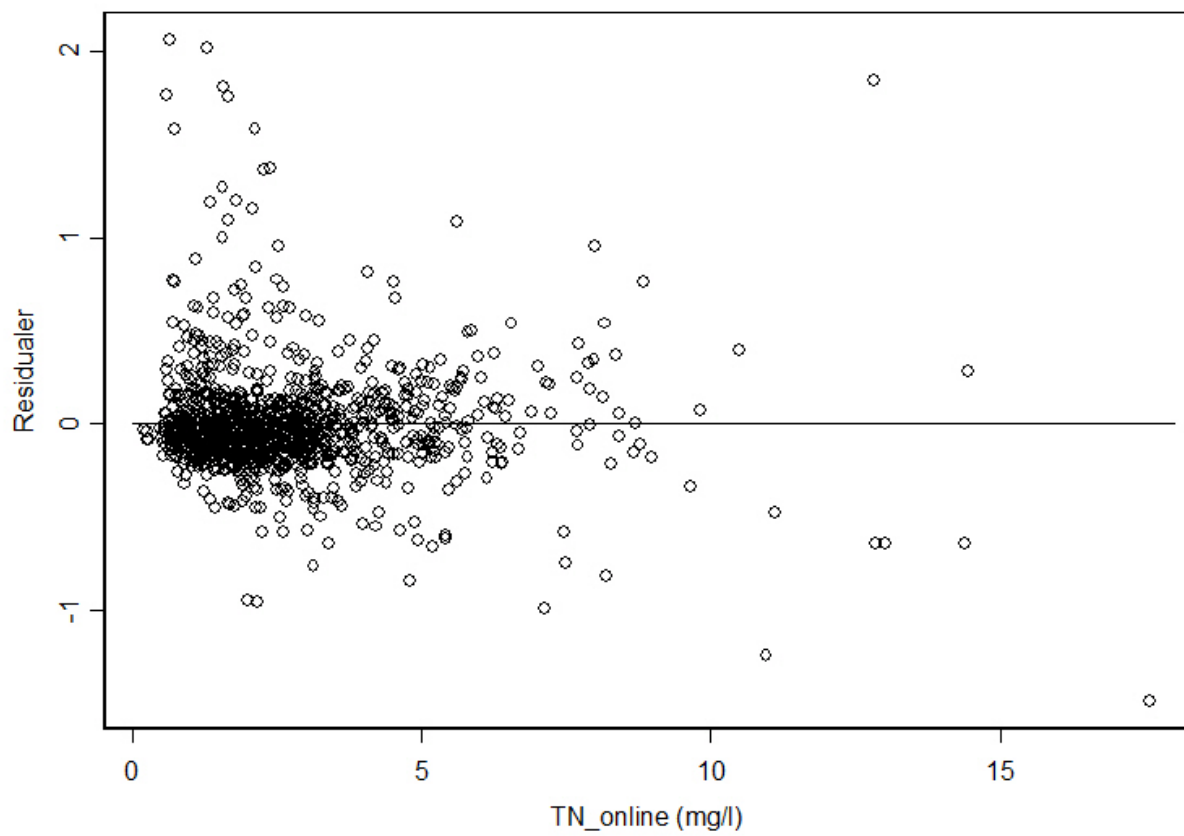
Sæsonfordelingen af metodedest er som følgende:

Maj:	234
Juni:	405
Juli:	354
August:	74
September:	1

Så alle metodedests er altså gennemført i sommermåneder samt maj måned.



Figur 1. Plot af model med data.



Figur 2. Plot af residualer. Det bemærkes, at der er et mindre antal store positive residualer for lave TN_online koncentrationer.

En kort opsummering af testresultater:

De to varianser kan antages at være ens – det fælles variansestimater er $\sigma=0,308837$.

Test for hældning=1: $T=46,46$, $P<0,0001$

Test for afskæring=0: $T=65,98$, $P<0,0001$.

Den endelige korrektionsmodel har en $R^2=0,97$.

Når korrektionsligningen anvendes til at korrigerer en TN_online koncentration er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Den generelle formel for prædiktionsusikkerhed i regressionsanalyse er:

$$SE(Y_{n+1}) = \hat{\sigma} \cdot \sqrt{1 + 1/n + (X_{n+1} - \bar{X})^2 / \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

hvor Y_{n+1} er den nye offline koncentration som er prædikeret ud fra online koncentrationen X_{n+1} , n er antallet af metodeløb som indgår i modelfitningen, $\hat{\sigma}$ er estimatet for variansparameteren i modellen, X_i er de online koncentrationer der indgår i modelfittet og \bar{X} er gennemsnittet af disse.

For TN i vandløb er denne prædiktionsusikkerhed estimeret ved udtrykket:

$$SE(TN_{Korr}) = 0,308837 \cdot \sqrt{1 + 1/1068 + (TN_{online} - 2,7356367)^2 / 3862,504361}$$

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$TN_{Korr} \pm t_{0,025} \cdot SE(TN_{Korr}).$$

Her er $t_{0,025}$ 2,5% fraktilen i en t -fordeling med 1065 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 1,96. Så med andre ord så vil 95% konfidensintervallet være cirka 2 gange prædiktionsusikkerheden.

Korrektion for total kvælstof (TP) for vandløbsmålinger:

Korrektionen for utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer (TP_online) er estimeret til at blive

$$TP_{Korr} = TP_{online} \quad (2).$$

Bemærk, at korrektionsligningen viser, at det ikke er nødvendigt at korrigerer TP koncentrationer i vandløb.

Der er i alt 44 metodeløb som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser at utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer er 0,0013 mg P/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TP_offline), og det svarer til en relativ fejl på 0,13%.

Til estimering af korrektionsligningen anvendes samme statistiske metode som beskrevet i Larsen et al, 2018.

Sæsonfordelingen af metodeltest er som følgende:

Januar:	2
Februar:	9
Marts:	2
April:	8
Maj:	5
Juni:	6
Juli:	6
August:	2
September:	4

Metodeltests dækker altså $\frac{3}{4}$ af hele 2015, men ingen i det sene efterår og december måned, men antallet af metodeltests er forholdsvis begrænset.

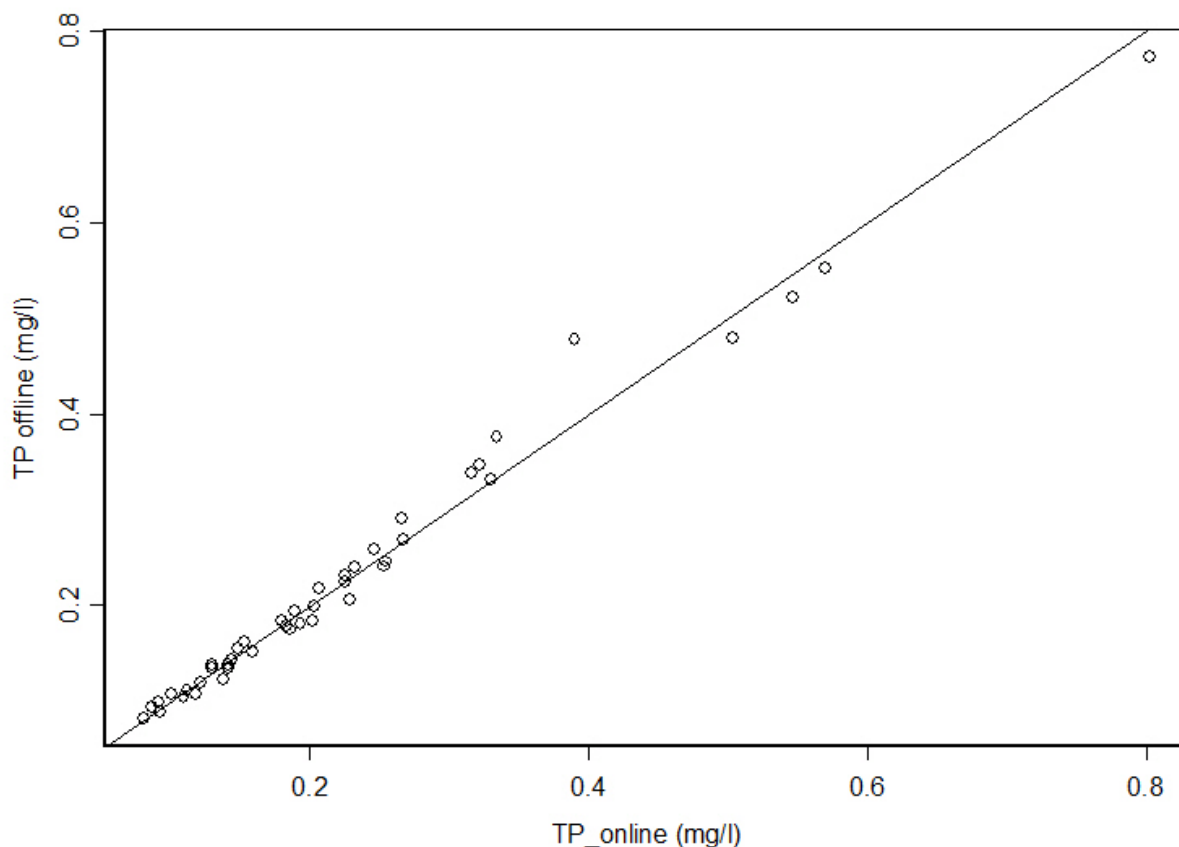
En kort opsummering af testresultater:

De to varianser kan antages at være ens - det fælles variansestimater er $\sigma=0,01903469$.

Test for hældning=1: $T=0,74$, $P=0,74$

Test for afskæring=0: $T=0,40$, $P=0,53$.

Modellen som efterfølgende kan testes frem til en 1:1 linje har en $R^2=0,98$.



Figur 3. Plot af data sammen med 1:1 linjen.

Analyse af log-transformerede data ender også ud i en 1:1 model. Log-log modellen som efterfølgende kan testes frem til en 1:1 linje har en $R^2=0,99$.

Referencer

Larsen, S.E., Windolf, J., Tornbjerg, H., Hoffmann, C.C., Søndergaard, M. & Blicher-Mathiesen: Genopretning af fejlbehæftede kvælstof- og fosforanalyser. Ferskvand. 2018. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 72 s. - Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 110.