Presentation vid 2:a Svensk-Norska Miljökemiska
Vintermötet i Storlien 11-14 mars 2003

Osäkerhetsuppskattning av miljökemiska analysdata

Tomas Öberg

Högskolan i Kalmar, Institutionen för biologi och miljövetenskap

"When the only tool you own is a hammer, every problem begins to resemble a nail."

Abraham Maslow

2003-03-12

Osäkerhet - vad är det?

- Mätfel brukar vi indela i olika typer:
  - Systematiska fel (bias, ”noggrannhet”)
  - Tillfälliga fel (slumpmässiga, ”precision”)
  - Grova fel (förväxling av prov o.dyl.)

- Olika felkällor kan sedan adderas och vi kan skatta den totala osäkerheten?
  - Ja, om vi bara har ett mätvärde eller om vi har kontinuerlig mätning
  - Nej, om vi har en serie av diskreta värden

”Naturlig variationen” – en stor del av den totala osäkerheten

- I en serie diskreta mätvärden dominerar oftast den s.k. ”naturliga variationen”, exempelvis:
  - Utsläppsvariationer från en teknisk process
  - Föroreningsgradienter i ett markområde
  - Biologisk variation i upptag och omsättning
- Osäkerheten i skattningen av exempelvis ett medelvärde härrör alltså till stor del från ”naturlig variation”, men trots det brukar diskussioner kring osäkerhet fokuseras helt på själva mätningen
  - Är det en förnuftig prioritering?

Mått på den totala osäkerheten

- Mätosäkerheten och den naturliga variationen kan sammanfattas i spridningen av mätresultaten
- Då sammanfattas:
  - alla fel, förutom systematiska mätfel

  och
  - alla andra variationskällor
- Standardavvikelse och variations-bredd är de vanligaste parametrarna för att karakterisera spridning

Varför är total osäkerhet viktigt för en miljökemist?

- Mätningar/analyser är en viktig del av miljökemin
- Vi försöker ofta uttala oss om konsekvenser av förändringar i olika kemiska parametrar
- Miljökemiska forsknings- och undersökningsresultat används för riskbedömningar och policybeslut
  - Då är det naturligtvis av fundamental betydelse att kunna kvantifiera den totala osäkerheten / spridningen i resultaten

Medelvärdet - skattning av den genomsnittliga halten

- I många I-länder är fokus numera på långsiktiga miljö- och hälsoeffekter
- Då är det främst den genomsnittliga exponeringen över lång tid som är intressant
- Det aritmetiska medelvärdet av mätresultaten är alltid den bästa skattningen av genomsnittshalten, men hur säker / osäker är den?

Osäkerhet i medelvärdet

- Ofta beskrivs osäkerheten i medelvärdet med standardavvikelsen och exempelvis övre konfidensintervallet beräknas enligt:

$$UCL = \bar{x} + t_{\alpha/2[n-1]} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

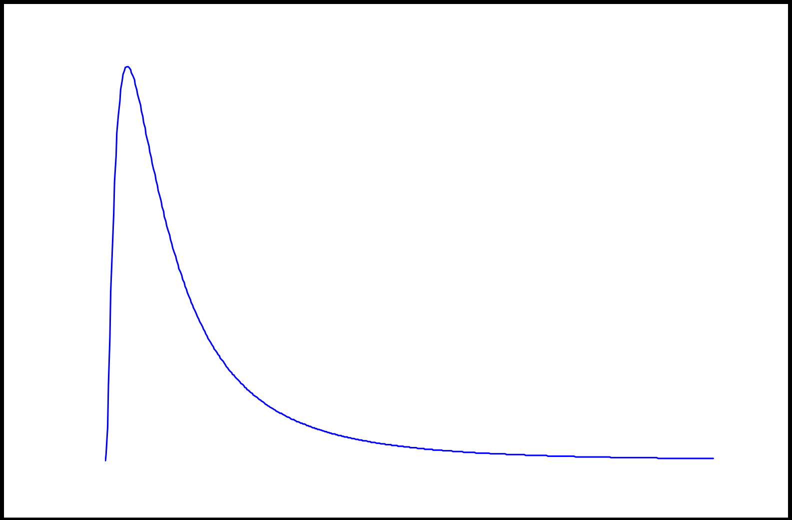
- En förutsättning är då att mätvariabeln följer en s.k. normalfördelning
- Hur säkra kan vi vara på att så är fallet?

Låter vi verktygen bestämma definitionen av problemen?

- I miljökemiska sammanhang är mätdata sällan normalfördelade
- Det vanliga är istället att vi har en ”svans” uppåt, dvs enstaka mycket höga värden
- Ofta är många värden under detektionsgränsen och hur behandlar vi dessa?

Lognormalfördelning

- Ibland kan vi få mätvärdena att följa en normalfördelning genom en transformation, t.ex. logaritmering



Skattningen av osäkerheten i medelvärdet blir inte enklare

- Skattningen av osäkerheten i medel-värdet är komplicerad för lognormal-fördelade data
  - bl.a. krävs utveckling av en oändlig serie för att beräkna en av parametrarna
  - det finns tabeller och datorprogram som underlättar något

$$UCL = exp(\bar{x} + 0.5 \cdot s^2 + \frac{s \cdot H}{\sqrt{n-1}})$$

Finns det något annat sätt?

- I statistikens barndom så utvecklades mycket av metodiken genom simuleringar och praktiska försök
  - Att slå tärning och singla slant är ju klassiska exempel
  - Teoretiska fördelningar är givetvis ett enklare och snabbare sätt för handräkning
- Datortekniken erbjuder möjligheter att återgå till ”rötterna”, alltså simuleringar men nu utförda som *datorexperiment*

”Bootstrapping” - att lyfta sig själv

- Namnet ”bootstrapping” kommer från berättelsen om hur baron von Münchhausen tog sig upp ur ett kärr genom att lyfta sig själv i stövelstropparna
- Låt inte det avskräcka!
- Idéerna bakom har en solid vetenskaplig grund

Att beräkna osäkerhet direkt från mätdata

- Den moderna statistikens fader, Sir R. A. Fisher, beskrev redan 1935 ett randomiseringstest baserat direkt på mätdata
- ”Bootstrapping” kan ses som en direkt arvtagare till detta och har vidareutvecklats främst av Efron
- Korsvalidering är en närbesläktad metod som säkert många av Er har kommit i kontakt med

”Bootstrapping” - beräkning av osäkerhet steg för steg

1. Ett prov dras slumpmässigt från de aktuella mätdata och proceduren upprepas tills antalet prov i urvalet är lika med det ursprungliga. Det valda provet ”läggs tillbaka” varje gång
2. Medelvärdet (och vad man övrigt kan önska) beräknas för det nya provurvalet
3. Steg 1-2 upprepas ett stort antal gånger

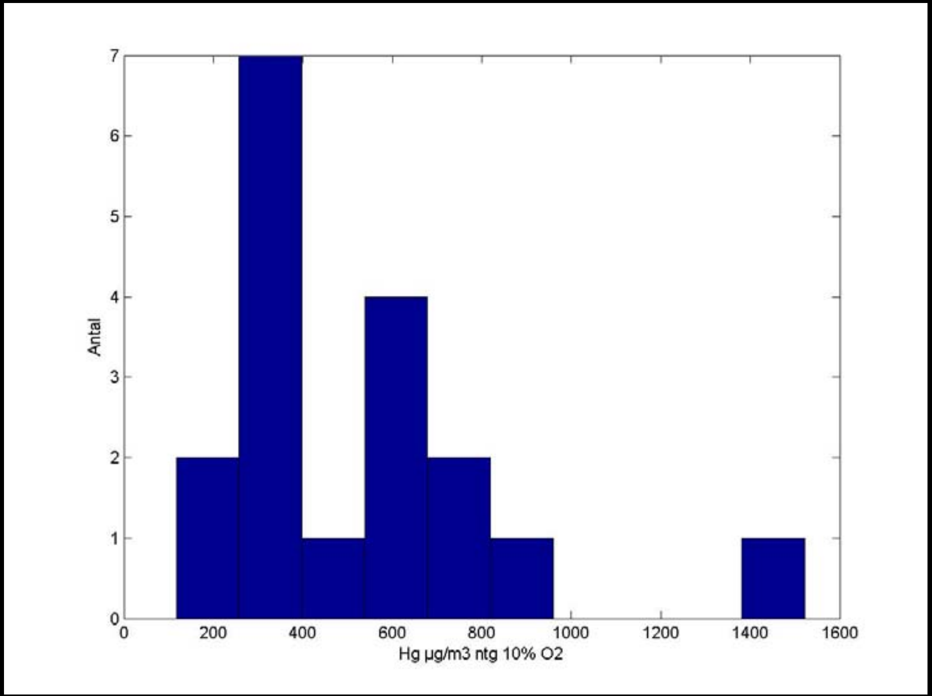
- Dessa 1000-tals skattningar av medelvärdet ger den nya referensfördelningen och de enkelsidiga konfidensgränserna är helt enkelt 5% och 95% percentilerna

Tre exempel

- Mätresultat avseende:
  - kvicksilver i rökgaser
  - PAH i mark
  - dioxiner i fisk
- Konfidensgränser beräknades med antagande om:
  - normalfördelning
  - lognormalfördelning

  respektive, utan antaganden
  - bootstrapping (Efrons percentilmetod)
- Mina ”verktyg”: Matlab v. 6.5 och ett beräkningsprogram utvecklat av Charles Land

Exempel 1 - kvicksilver i rökgaser från avfallsförbränning



18 st rökgasprov från en mätning 1987 i Oslo (analyser Miljökonsulterna)

2003-03-12

Medelvärdet var 525 µg/m³ - men vad är osäkerheten?

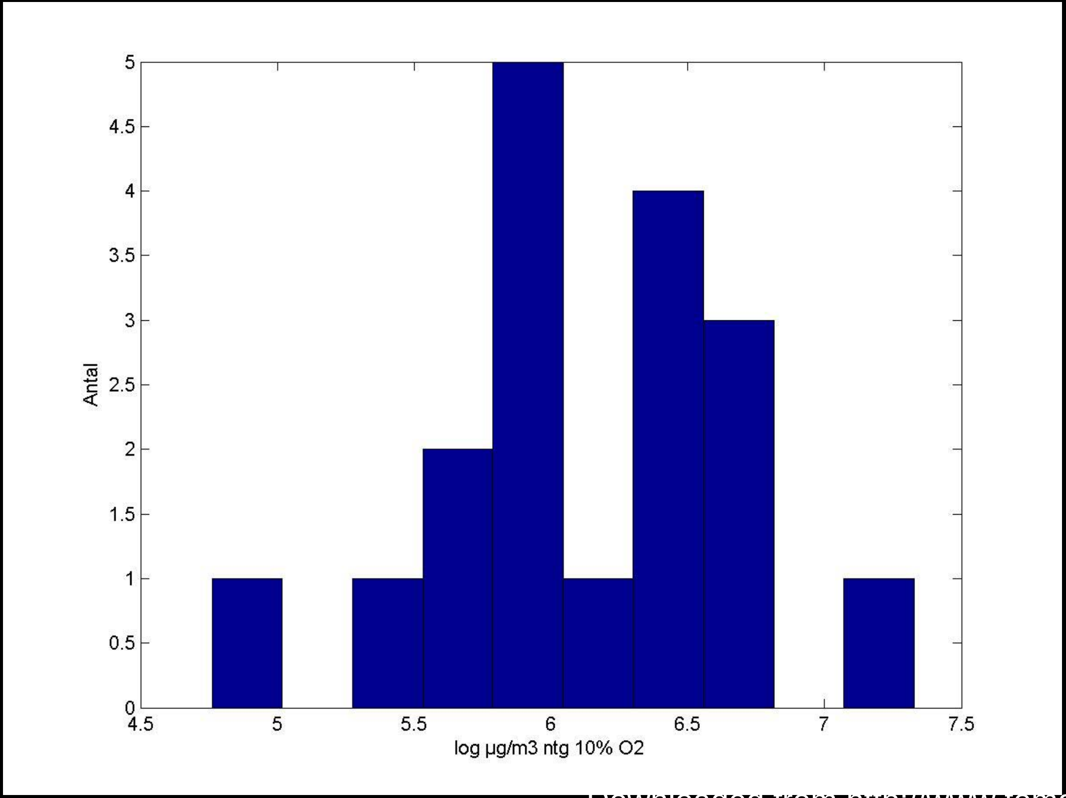
- Variationsbredden är 117-1521 µg/m³.
- Standardavvikelsen är 322.6 µg/m³
- Antar vi normalfördelning så är den övre enkelsidiga 95%-konfidensgränsen:

$$UCL = 525 + 1.740 \cdot \frac{322.6}{\sqrt{17}} = 661\ \mu g / m^3$$

- Analogt så är den nedre enkelsidiga 95%-konfidensgränsen:

$$LCL = 525 - 1.740 \cdot \frac{322.6}{\sqrt{17}} = 389\ \mu g / m^3$$

Om vi logaritmerar mätvärdena - är det en lognormalfördelning?



2003-03-12

Enkelsidiga konfidensintervall med lognormalfördelning

- Antar vi lognormalfördelning så är den övre enkelsidiga 95%-konfidensgränsen:

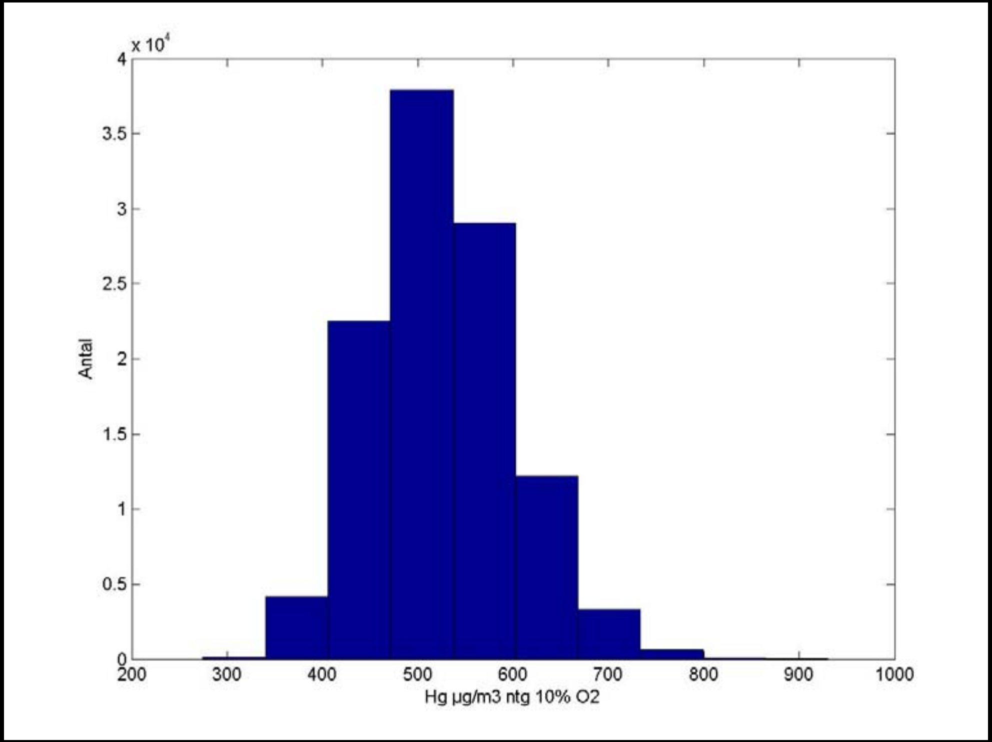
$$UCL = exp(6.1053 + 0.5 \cdot 0.3420$$

$$+ \frac{0.5848 \cdot 2.108}{\sqrt{17}}) = 717\ \mu g / m^3$$

- Den nedre enkelsidiga 95%-konfidensgränsen blir:

$$LCL = 422\ \mu g / m^3$$

Boostrapping - när mätdata själva får ge svaret!



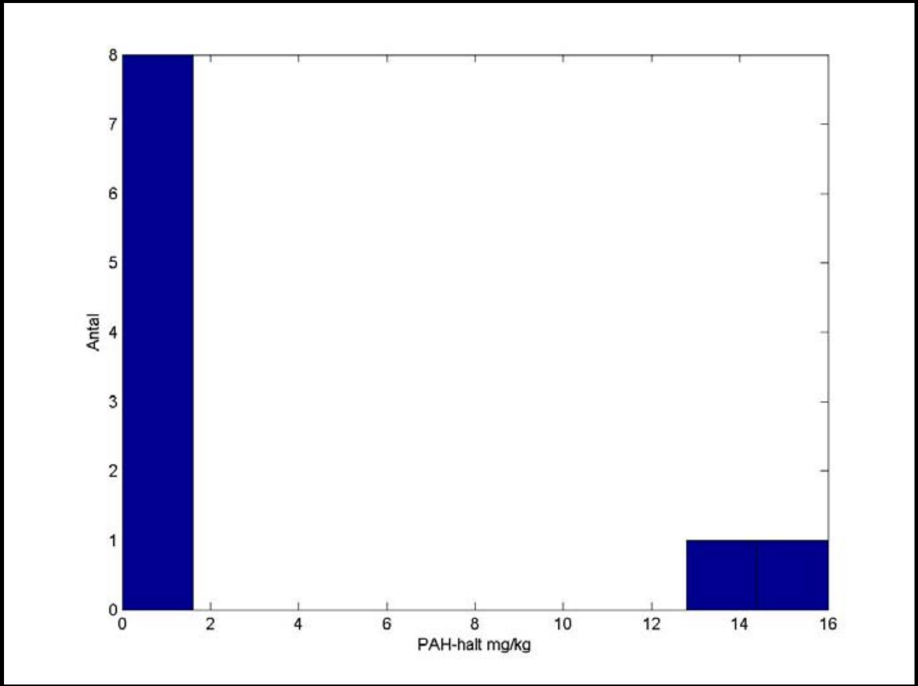
Medelvärden från 110000 slumpvisa provurval

2003-03-12

Jämförelse - kvicksilverdata

- Antag:
  - Normalfördelning: LCL=389 & UCL=661
  - Lognormalfördelning: LCL=422 & UCL=717
  - Bootstrapping: LCL=413 & UCL=654
- Antagandet om normalfördelning leder till avvikelse för LCL
- Antagandet av lognormalfördelning leder till avvikelse för UCL

Exempel 2 - PAH i mark

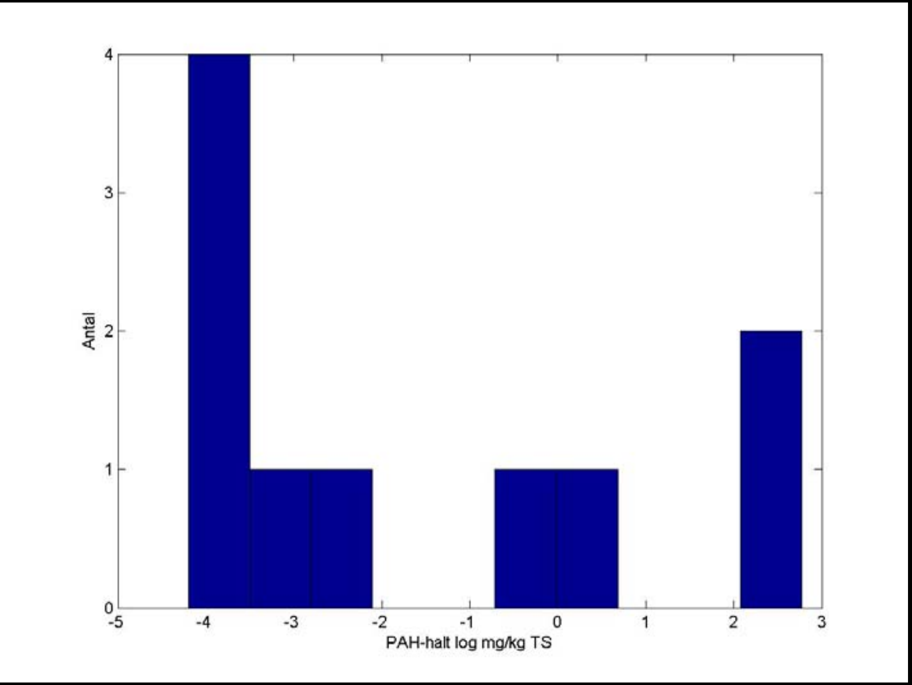


Halter av carcinogena PAH i 10 st markprover efter en brand 2002 (analyser ALcontrol)

Mätdata och fördelning

- Analysresultaten för det 10 proven var 0.11, 1.3, 14, 0.042, 16, 0.71 samt 4 prov <0.03 mg/kg TS.
- Mätetal under detektionsgränsen är alltid ett problem och här sattes dessa till halva denna gräns (lika god gissning som någon annan)
- Medelvärdet (aritmetiskt) är då 3.2 mg/kg TS
- Shapiro-Wilks test indikerar att normal-fördelning inte gäller

Logaritmerade mätetal - normalfördelade?



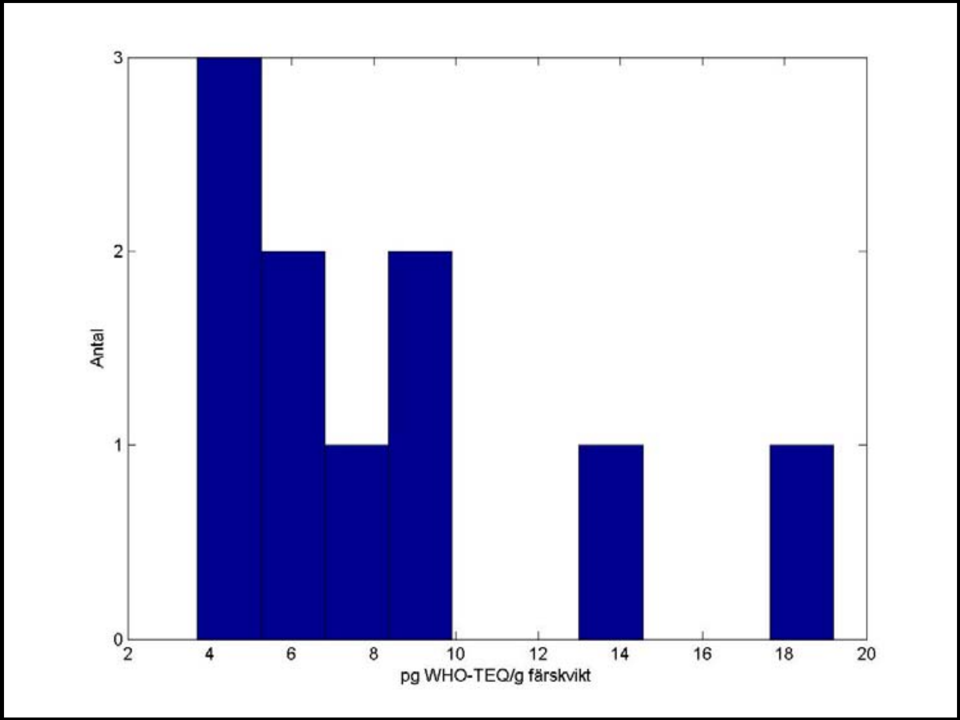
Bättre överensstämmelse med normal-fördelning, men fortfarande avvikelse

2003-03-12

Jämförelse - PAH i mark

- Antag:
  - Normalfördelning: LCL=-0.4 & UCL=6.8
  - Lognormalfördelning: LCL=1.0 & UCL=$1.1*10^4$
  - Bootstrapping: LCL=0.2 & UCL=6.4
- Antagandet om normalfördelning leder till avvikelse för LCL (orimligt värde)
- Antagandet av lognormalfördelning leder till extrem avvikelse för UCL, men även LCL

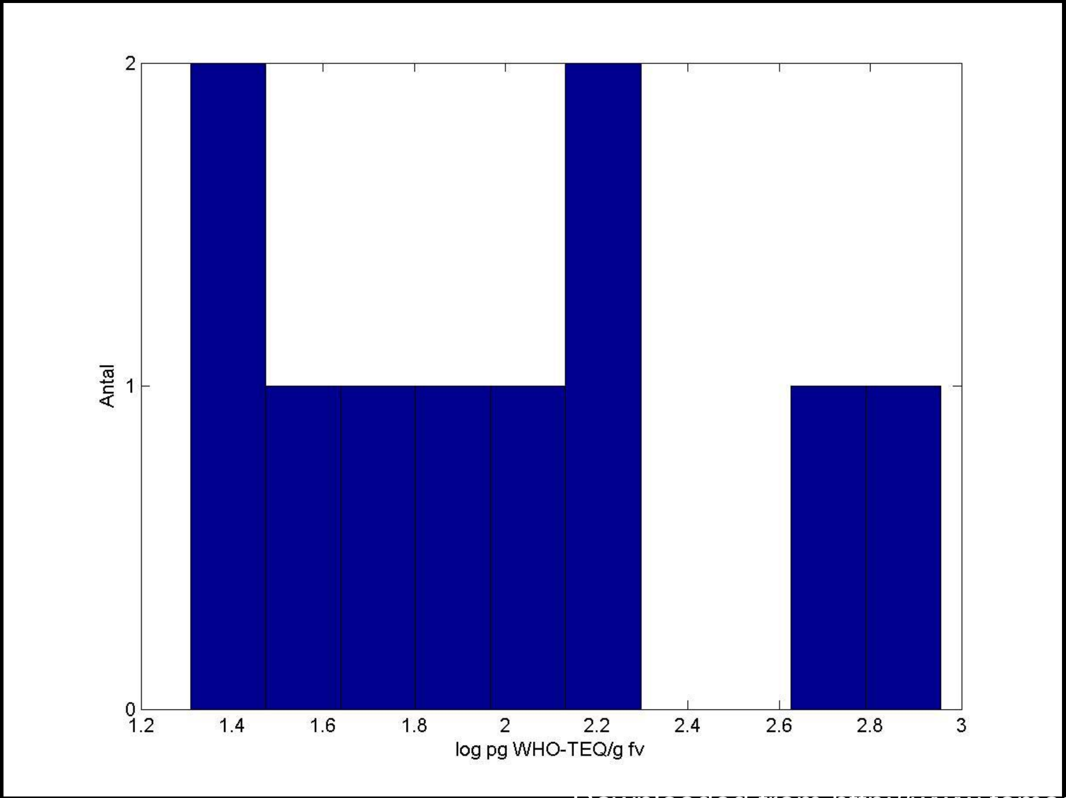
Exempel 3 - dioxiner i fisk (medel. 8.4 ng WHO-TEQ/kg fv)



10 st fiskprover från från Vänern och Vättern: WHO-TEQ inkl. PCB (analyser av Livsmedelsverket och Umeå universitet)

2003-03-12

Logaritmerade dioxinhalter - blir statistiken”bättre”?



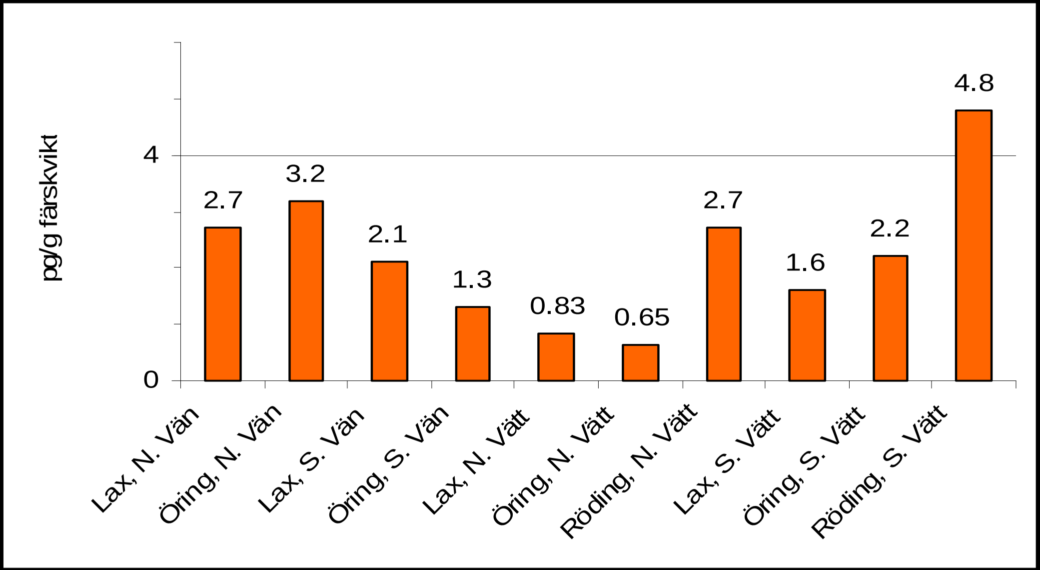
2003-03-12

Jämförelse - dioxiner i fisk

- Antag:
  - Normalfördelning: LCL=5.4 & UCL=11.5
  - Lognormalfördelning: LCL=6.4 & UCL=12.9
  - Bootstrapping: LCL=6.1 & UCL=11.0
- Antagandet om normalfördelning leder till en liten avvikelse för LCL
- Antagandet av lognormalfördelning leder till liten avvikelse för UCL

Det går att räkna TEQ på många sätt !

Eftersom det är en brännande fråga så ska jag poängtera att EUs gränsvärde (4 pg/g) avser WHO-TEQ <u>utom PCB</u>



2003-03-12

Vad lär vi oss av dessa tre exempel?

- Olika antaganden om underliggande statistiska fördelningar har betydelse för skattningar av osäkerhet
- Det går inte att välja ”rätt” fördelning utifrån ett fåtal prov, det kan exempelvis vara så att proven kommer från två helt olika populationer
- Bootstrapping låter data ”tala” utan att vi gör ogrundade antaganden (förutom att proven är slumpmässiga)

Rekommendation

- Osäkerhetsskattningar och riskbedömningar baserade på miljökemiska mätdata bör hanteras med statistisk metodik
- Valet av metod måste utgå från de praktiska förutsättningarna
  - Ska en teoretisk fördelning användas så måste det säkerställas att förutsättningarna är uppfyllda
  - Är den underliggande fördelningen okänd så är bootstrapping en enkel och tillförlitlig metod

Andra tillämpningar

- Bootstrapping, och andra metoder för återsampling, kan även användas för:
  - att skatta konfidensgränser för andra parametrar, t.ex. korrelationskoefficienter
  - undersöka stabiliteten i empiriska modeller
  - hypotesprövning
- Med simuleringar går det också att snabbt lära ut statistiska grundbegrepp och”*statistiskt tänkesätt*”.

Metodreferenser

- Gilbert, R. O. *Statistical methods for environmental pollution monitoring.* Van Nostrand Reinhold, 1987
- Efron, B. och Tibshirani, R. *An introduction to the boostrap.* Chapman & Hall, 1993
- Singh, A. K., Singh, A. och Engelhardt, M. *The lognormal distribution in environmental applications.* EPA/600/R-97/006, 1997
- *Use of the bootstrap method in calculating the concentration term for estimating risks at contaminated sites*. Alaska Department of Environmental Conservation, 2001