



VURDERING AF KAMPAGNEMÅLING AF MILJØFARLIGE FORURENENDE STOFFER I VANDLØB OG SØER

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 167

2020



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

[Tom side]

VURDERING AF KAMPAGNEMÅLING AF MILJØFARLIGE FORURENENDE STOFFER I VANDLØB OG SØER

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 167

2020

Peter Borgen Sørensen
Liselotte Sander Johansson

Aarhus Universitet, Institut for Bioscience



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer:	Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 167
Titel:	Vurdering af kampagnemåling af miljøfarlige forurenende stoffer i vandløb og søer
Forfattere:	Peter Borgen Sørensen & Liselotte Sander Johansson
Institution:	Aarhus Universitet, Institut for Bioscience
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	http://dce.au.dk
Udgivelsesår:	April 2020
Redaktion afsluttet:	Marts 2020
Faglig kommentering:	Christian Damgaard
Kvalitetssikring, DCE:	Susanne Boutrup
Sproglig kvalitetssikring:	Anne Mette Poulsen
Ekstern kommentering:	Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her: http://dce2.au.dk/pub/komm/TR167_komm.pdf
Finansiel støtte:	Miljøstyrelsen
Bedes citeret:	Sørensen, P.B. & Johansson, L.S. 2020. Vurdering af kampagnemåling af miljøfarlige forurenende stoffer i vandløb og søer. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 46 s. - Teknisk rapport nr. 167. http://dce2.au.dk/pub/TR167.pdf
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	<p>NOVANA-overvågningen af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i vandløb og søer blev i perioden 2011-2016 gennemført i kampagner. Det betød, at der i den operationelle overvågning blev analyseret for stoffer, som var vurderet til at være relevante i forhold til en potentiel kilde til påvirkning af vandområdet.</p> <p>Fra MFS-overvågningen analyseres data fra hhv. søer (sedimentprøver) og vandløb (både vand- og sedimentprøver), som blev indsamlet i perioden 2011-2018.</p> <p>Undersøgelsen søger at kortlægge, hvilke stoffer der findes ved de enkelte kilder, og om der er statistisk forskel i koncentrationerne mellem stationer, der kan henføres til de forskellige potentielle kilder (beliggende i forskellige oplandstyper). Den statistiske analyse er baseret på <i>Principal Component Analysis</i> (PCA) efterfulgt af test af, om der er signifikant sammenhæng mellem oplandstyper og PCA-scoring ved brug af lineære modeller. Det er undersøgt, om det samlede kemiske fingeraftryk kan identificeres som signifikant forskelligt mellem stationer i forskellige oplandstyper. I tilfælde af signifikante grupperinger af stoffer i forhold til deres oplandstype, fortolkes de enkelte stoffers betydning for denne gruppering. Analysen omfatter metaller, PAH'er og DEHP i forhold til oplandstyperne "landbrug og spredt bebyggelse", "regnbetingede udledninger" og "rensingsanlæg med avanceret rensning".</p> <p>I søsediment er der fundet sammenhæng mellem koncentrationerne inden for grupperne af henholdsvis metaller og PAH'er og for metaller og PAH'er, samlet set. I vandløbssediment er der fundet sammenhæng mellem koncentrationerne inden for gruppen af PAH'er. Både for sø- og vandløbssediment er der fundet signifikant sammenhæng med oplandstypen "regnbetingede udløb" og PAH'erne, med et forventet lidt højere koncentrationsniveau sammenlignet med de øvrige oplandstyper i undersøgelsen. I vandløbsvand er der ikke fundet sammenhæng mellem koncentrationerne af metaller eller sammenhæng med nogen af oplandstyperne i undersøgelsen.</p>
Emneord:	Ferskvand, miljøfarlige forurenende stoffer, miljøfremmede stoffer, søer, vandløb, metaller, PAH, DEHP, kampagneovervågning, kilder, overvågning
Layout:	Grafisk Værksted, AU Silkeborg
Foto forside:	Martin Søndergaard
ISBN:	978-87-7156-479-2
ISSN (elektronisk):	2244-999X
Sideantal:	46
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som http://dce2.au.dk/pub/TR167.pdf

Indhold

Forord og introduktion	5
1 Datagrundlag, afgrænsning af data og metoder	6
1.1 Datagrundlag	6
1.2 Afgrænsning af data	8
1.3 Metoder	8
1.4 Normalisering	10
2 Søsediment	11
2.1 Uden normalisering	11
2.2 Med normalisering	25
3 Vandløb	31
3.1 Vandløbsvand	31
3.2 Vandløbssediment	34
3.3 Uden normalisering	35
3.4 Med normalisering	38
4 Konklusion	41
Søsediment	41
Vandløbsvand	41
Vandløbssediment	42
5 Referencer	43
Bilag A	44

[Tom side]

Forord og introduktion

Projektet med vurdering af kampagneovervågning af miljøfarlige forurenende stoffer i søer og vandløb er udført inden for rammeaftalen mellem Miljø- og Fødevareministeriet og Aarhus Universitet. Miljøstyrelsen har med projektet ønsket en beskrivelse af de konklusioner, der kan drages på baggrund af kampagneovervågning, herunder hvilke stoffer der findes ved de enkelte kilder, og om der er statistisk forskel i koncentrationerne mellem stationer, der kan henføres til de forskellige potentielle kilder.

Projektet startede i 2017 og var oprindeligt planlagt til at omfatte data fra den operationelle overvågning i Det Nationale Overvågningsprogram for Vand og Natur (NOVANA) i perioden 2011-2015. Projektet er efterfølgende efter ønske fra Miljøstyrelsen udvidet til at omfatte data indsamlet i NOVANA til og med 2018 og derudover til at omfatte ikke kun data fra den operationelle overvågning, men også data fra kontrolovervågningen for at give så stort et datagrundlag som muligt for vurderingerne.

Forfatterne er Peter Borgen Sørensen, som har haft ansvar for de statistiske analyser og fortolkning af disse, og Liselotte Sander Johansson, som har forestået dataudtræk og forberedelse af disse.

Projektet har været fulgt af en gruppe med repræsentanter fra Miljøstyrelsen og DCE ud over forfatterne. Projektet har været drøftet i denne gruppe, og Miljøstyrelsen har haft et udkast af rapporten til kommentering.

1 Datagrundlag, afgrænsning af data og metoder

1.1 Datagrundlag

Data, der ligger til grund for projektet, stammer fra både den operationelle overvågning og kontrolovervågningen i NOVANA. Det overordnede formål med kontrolovervågningen er at beskrive den generelle tilstand og udvikling i søer og vandløb, mens den operationelle overvågning er rettet mod områder, hvor miljømålene ikke forventes at være opfyldt, hvor man ikke kender tilstanden, eller hvor der er gennemført en indsats, som man ønsker at følge effekterne af. Stationerne i kontrolovervågningen er derfor udvalgt for at opnå et bredt billede af de danske søer og vandløb mht. næringstilstand, opland m.m., og de bliver undersøgt med faste intervaller for at følge en udvikling. Stationerne i den operationelle overvågning er udvalgt med bestemte formål og følger ikke nødvendigvis en fast undersøgelsesturnus (Naturstyrelsen, 2011 og Miljøstyrelsen, 2017).

Data fra overvågningen er lagret i Overfladevandsdatabasen på Danmarks Miljøportal (ODA - <https://oda.dk>), og kun data, der har gennemgået kvalitetssikring og er godkendt af både Miljøstyrelsen (MST) og Fagdatacenter for Ferskvand (FDC), er anvendt.

I årene 2011-2016 blev den operationelle overvågning af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i søer og vandløb udført som en såkaldt "kampagneovervågning", hvor der var fokus på belastning fra forskellige oplandstyper, henholdsvis "landbrug og spredt bebyggelse" (LSB), "regnbetingede udledninger" (RBU), "rensingsanlæg med avanceret rensning" (RA) og "fiskeopdræt/dambrug" (de to sidstnævnte kun i vandløb). Stoffer i analysepakken for stationer, som vurderes at være belastet af "fiskeopdræt/dambrug", er kun undersøgt i denne oplandstype, og typen indgår derfor ikke i projektet. Overvågningen blev tilrettelagt, så der ved de enkelte stationer blev analyseret for stoffer, der blev vurderet til at være relevante i forhold til de potentielle kilder i oplandet.

Miljøstyrelsen har oplyst, inden for hvilke oplandstyper de enkelte søer og vandløb befinder sig, og beskrevet tildelingen af oplandstype således: For typen "landbrug og spredt bebyggelse" (LSB) er udgangspunktet, at hovedparten af oplandet er opdyrket. Det betyder, at der kan være en andel af "skov" og "natur" i oplandet, men hovedparten af oplandet er i landbrugsdrift. Der kan også være kendte punktkilder i oplandet, men stationen vil være placeret i nogen afstand herfra. For påvirkningstyperne "renseanlæg" og "regnbetingede udledninger (RBU)" ligger vandløbsstationerne nedstrøms kendte udledninger (rørudløb) uden for opblandingszonen, og for søstationer ligger RBU-udledningerne umiddelbart opstrøms søen eller med direkte udledning til søen. Det betyder, at der i oplandet også kan være landbrug, skov eller anden arealudnyttelse, men at stationernes placering er i relation til punktkildeudledningerne.

Alle søer, også søer i kontrolovervågningen, som blev undersøgt i 2017 eller 2018, blev om muligt kategoriseret i henhold til oplandstyperne som beskrevet ovenfor. Af disse søer indgik nogle også i kontrolovervågningen i perioden 2011-2016, og de fik tildelt samme oplandstype som i 2017-2018.

Der blev foretaget udtræk fra ODA af de kvalitetssikrede data, og oplandstypen blev i udtrækket anført ved de enkelte stationer, så der blev genereret et datasæt for henholdsvis søsediment, vandløbsvand og vandløbssediment. Disse datasæt blev anvendt i de nedenfor beskrevne statistiske analyser. Antallet af "stationsår" eller "records", fordelt på de enkelte oplandstyper samt i kontrolovervågningen, som indgik i analyserne, er opgjort i Tabel 1.1. Nogle stationer er undersøgt flere gange i perioden, og hver undersøgelse er medtaget som enkeltrecords i analyserne. Disse stationer forekommer dermed flere gange i tabellen. Søer, som indgik i kontrolovervågningen i 2017-2018, blev, som beskrevet ovenfor, så vidt muligt kategoriseret til en af oplandstyperne.

Tabel 1.1. Antal stationer, hvorfra der foreligger data, der indgår i de statistiske analyser fordelt på oplandstyper. For stationer, som er undersøgt flere gange i løbet af perioden, indgår hver undersøgelse som én forekomst.

	Sø		Vandløb	
	Sediment	Sediment		Vand
Regnbetingede udledninger (RBU)	83	24		29
Landbrug og spredt bebyggelse (LSB)	165	55		68
Renseanlæg med avanceret rensning (RA)		23		26
Uspecificeret (Uspec.)	10			
Kontrolovervågning (KON)	100	37		40

Tabel 1.2 angiver stofferne, der indgår i de statistiske analyser, samt i hvilke matricer de enkelte stoffer er undersøgt.

Tabel 1.2. Samlet oversigt over stoffer, der indgår i de statistiske analyser, fordelt på matricerne søsediment, vandløbssediment og vandløbsvand.

Stofgruppe	Stof	Sckode	Søsediment	Vandløbssediment	Vandløbsvand
Metaller	Barium	271			
	Bly	274	X		X
	Cadmium	279	X		X
	Krom	300	X		X
	Kobber	318	X		X
	Nikkel	326	X		X
	Zink	353	X		X
PAH'er	Perylen	151	X	X	
	Phenanthren	152	X	X	
	Acenaphthylen	214	X	X	
	Dibenz(ah)anthracen	223	X	X	
	Benz(ghi)perylene	224	X	X	
	Benz(a)anthracen	232	X	X	
	Fluoranthren	429	X	X	
	Indeno(1,2,3-cd)pyren	442	X	X	
	Acenaphthen	464		X	
	Benzo(e)pyren	515	X	X	
	Benzfluranthen b+j+k	824	X	X	
	1-Methylpyren	1093	X		
	2-Methylphenanthren	1102	X	X	
	Benz(a)fluoren	1116	X		
	Fluoren	1146	X	X	
	Antracen	1147	X	X	
	Pyren	1148	X	X	
	Benz[a]pyren	1150	X	X	
Crysen/triphenylen	1183	X	X		
Blødgørere	DEHP	102	X	X	

1.2 Afgrænsning af data

For både søer og vandløb er der udelukkende inddraget stoffer, som er med i analysepakken for mere end én oplandstype, da dette er en forudsætning for, at de statistiske analyser kan udføres. Data for henholdsvis søer og vandløb har gennemgået samme behandling. Hvis der foreligger flere data inden for kampagneåret fra den samme station, er medianen af resultaterne inden for året anvendt. Håndtering af analyseresultater, der ligger under detektionsgrænsen, følger retningslinjerne præsenteret i Boutrup et al. (2015).

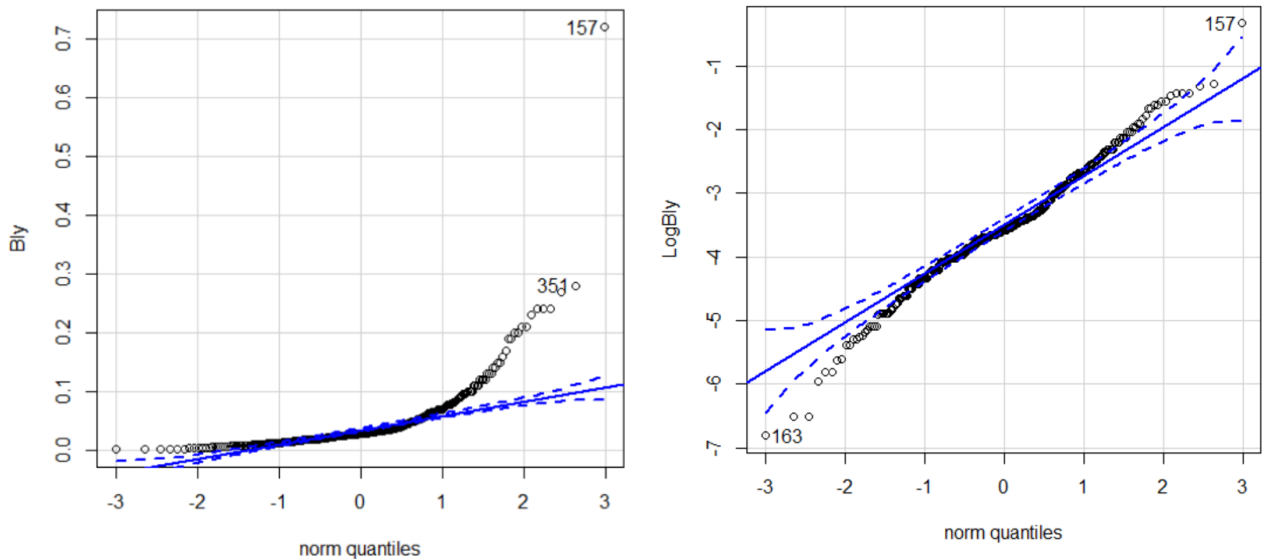
1.3 Metoder

Som udgangspunkt er det valgt at anvende multivariate statistiske analyser, da de kan kortlægge forekomst på tværs af enkeltstoffer og dermed muliggør en mere informativ kortlægning af forekomst sammenlignet med med separate analyser af enkeltstoffer.

Multivariate analyser kan både undersøge sammenhænge mellem koncentrationsniveauet af enkeltstoffer og stofferens indbyrdes korrelation mht. koncentrationsniveau. *Principal Component Analysis* (PCA) er en relativt simpel og transparent metode, der direkte kan bruge korrelationsmatricen mellem stofferne. Der udføres PCA på de samlede datasæt, som indgår i analyserne, jf. beskrivelsen ovenfor. PCA forudsætter normalfordelte data, så det lægger naturligt op til, at scoren til principalkomponenterne fra PCA kan analyseres med lineære modeller, da disse forudsætter normalfordelte residualer (den del af variationen, som modellen ikke kan beskrive). Dette muliggør tests for signifikante sammenhænge med oplandstyper og PCA-scoring ved brug af lineære modeller.

Da der i nogle tilfælde er indsamlet data fra den samme sø i forskellige år, anvendes en lineær model af typen *linear mixed model* for at tage højde for, at data fra den samme sø vil korrelere. Fordelen ved den valgte metodik er, at den er relativt transparent set i forhold til, hvor komplekse multivariate analyser generelt er. Derudover er tests med lineære modeller stærke i forhold til at se, om der er signifikant sammenhæng (god statistisk power) mellem to til flere variable. Ulempen ved analysen er, at den forudsætter lineær korrelation mellem stoffernes koncentrationsniveauer samt normalfordelte residualer. Disse forudsætninger undersøges derfor grafisk som en del af analysen. På baggrund af PCA-analysen undersøges det, hvorvidt det samlede kemiske fingeraftryk kan identificeres som signifikant forskelligt mellem stationer karakteriseret ved oplandstyper. I tilfælde af signifikante grupperinger af stationer i forhold til deres oplandstype fortolkes de enkelte stoffers betydning for denne gruppering. Der er altså tale om overordnede analyser af, hvorvidt det generelle kemiske fingeraftryk er signifikant forskelligt mellem stationer med forskellige kilder i oplandet (forskellige oplandstyper). PCA-analysen bruges således til en detaljeret analyse, hvor hvert enkelt stof undersøges for dets repræsentativitet for andre stoffer og den samlede stofgruppes sammenhæng med de enkelte typer af kilder.

Da en *linear mixed model* bygger på forudsætningen om, at residualerne er normalfordelte, og da PCA-analyser bygger på den lineære korrelationsmatrix, er det vigtigt, at data ikke afviger meget fra at være normalfordelte. Alle koncentrationsniveauer blev derfor logaritmetransformeret, inden de statistiske analyser gennemførtes, da de herved generelt bedre opfylder kravet om at være normalfordelte. Denne beslutning bygger på inspektion af Q-Q plots, hvor stofferne generelt opnår en betydelig bedre lineær sammenhæng for logaritmetransformerede data, se eksemplet i Figur 1.1. I et Q-Q plot plottes fraktiler for data mod de tilsvarende fraktiler for en normalfordeling. Hvis denne relation er lineær, betyder det, at data er normalfordelte.



Figur 1.1: Q-Q (Quantile-Quantile) plot for hhv ikke-logaritmetransformerede koncentrationsniveauer af bly i søsediment (venstre) og logaritmetransformerede værdier (til højre). Jo mere lineært plottet fremstår, des tættere er data på at være normalfordelte.

1.4 Normalisering

Ved sammenligning mellem analyseresultater af sedimentprøver fra stationer beliggende i forskellige typer geologiske oplande eller hvor sedimentet er af forskellig beskaffenhed, kan forskelle i MFS-koncentrationer i større eller mindre grad forklares ved disse forskelle og ikke kun ved forskelle i udefra kommende tilførsel af stofferne. Der kan tages højde for de geologisk betingede forskelle ved at foretage normalisering af koncentrationerne forud for sammenligningen.

Metaller binder sig typisk til lerpartikler, mens organiske MFS'er typisk binder sig til andet organisk materiale, hvorfor en forhøjet koncentration af disse stofgrupper i nogle tilfælde kan forklares ved den naturlige forekomst af hhv. ler eller organisk materiale. Højt indhold af organisk materiale er ofte forårsaget af eutrofiering. For at ensarte opgørelsen over koncentrationsniveauer, er koncentrationerne af stofferne opgjort på basis af prøvernes tørstofindhold og efterfølgende kan der foretages en såkaldt normalisering af stofkoncentrationerne i forhold til ler eller organisk stof. I dette projekt anvendes lithium som proxy for ler og glødetab som proxy for organisk materiale. Normaliseringen svarer til retningslinjerne beskrevet i Boutrup et al. (2015), hvor der for søsediment normaliseres i forhold til en lithiumkoncentration på 6,8 mg/kg TS og en glødetabsprocent på 26%, for vandløbssediment 7,5 mg Li/kg TS og glødetabsprocent på 20%.

For at kortlægge normaliseringens betydning for de opnåede konklusioner er de statistiske analyser af data fra sø- og vandløbssediment gennemført både med og uden normalisering af koncentrationerne.

2 Søsediment

MFS i søsediment er målt i årene 2011-2018 og søerne er inddelt i oplandstyperne LSB og RBU, som beskrevet i datagrundlaget i kap. 1.1. For søer fra kontrolovervågningen er oplandstypen ikke i alle tilfælde kategoriseret (se ovenfor) (KON), og desuden er der søer, hvor oplandstypen ikke er specificeret (USPEC). Disse forkortelser vil blive anvendt i de efterfølgende figurer.

2.1 Uden normalisering

I det følgende behandles koncentrationsdata, hvor der ikke er foretaget normalisering (se ovenfor).

2.1.1 Metaller

I Tabel 2.1 ses en liste over de målte metaller med navn og Stancodekode (ScKode), som bruges til at identificere de enkelte metaller i nogle af figurerne. Under halvdelen af de indsamlede prøver var analyseret for arsen, aluminium og vanadium, og derfor blev disse tre metaller udeladt af de statistiske analyser.

Tabel 2.1. Oversigt over metaller målt i søsediment med angivelse af, hvilke der er udeladt af de statistiske analyser.

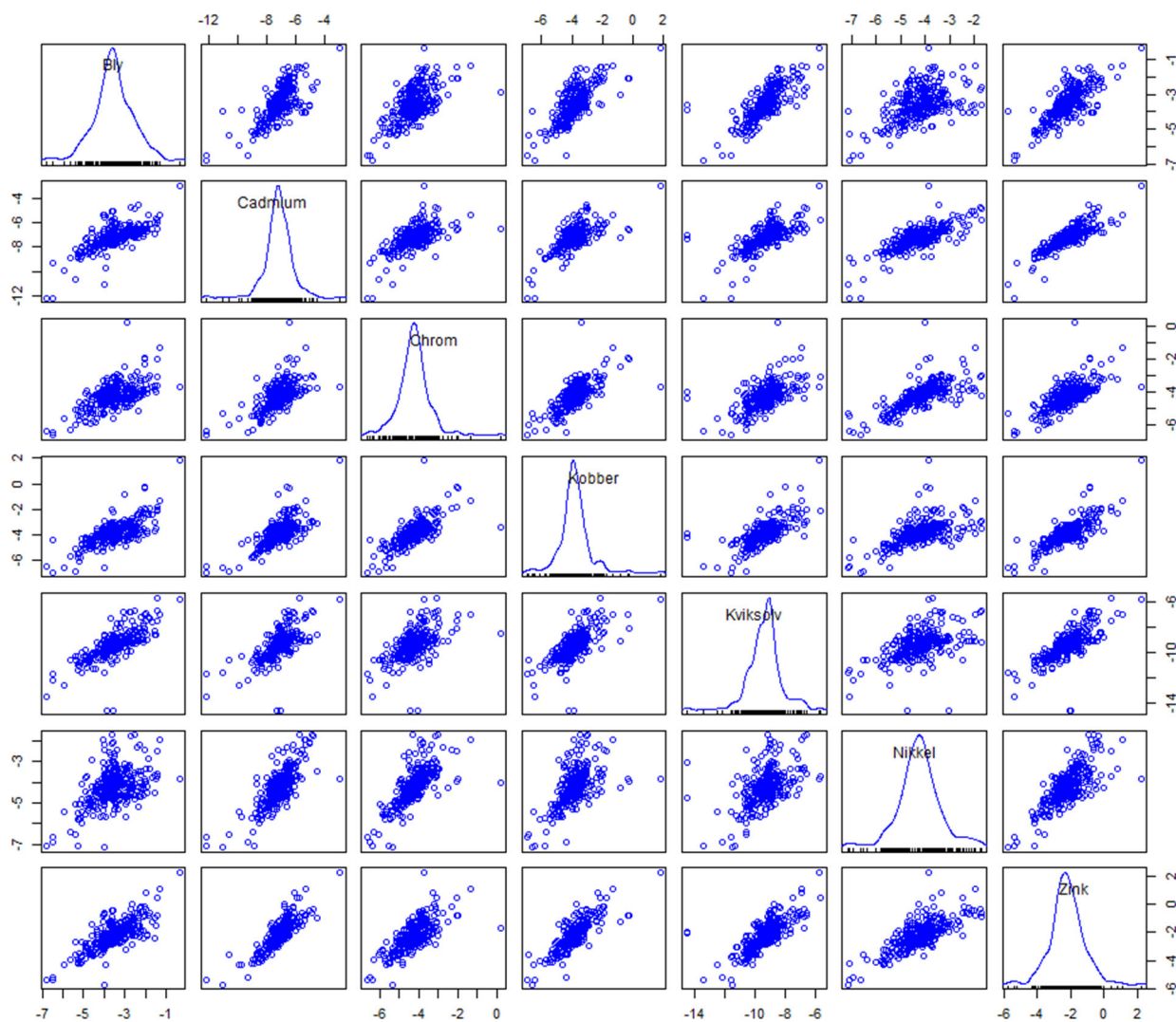
ScKode	Stofnavn	Indgår i statistiske analyser	Udgår på grund af:	
			for få analyser	for få værdier over detektionsgrænsen
274	Bly	X		
279	Cadmium	X		
300	Krom	X		
318	Kobber	X		
319	Kviksølv	X		
326	Nikkel	X		
353	Zink	X		
270	Arsen		X	
267	Aluminium		X	
350	Vanadium		X	

I Tabel 2.2 er angivet maksimums-, median-, gennemsnits- og minimumsværdier for hver af de udvalgte metaller fra Tabel 2.1.

Tabel 2.2. Oversigt over maksimums-, median-, gennemsnits- og minimumsværdier for hver af de udvalgte metaller i søsediment, der indgår i de statistiske analyser.

Enhed: mg/kg tørstof	Bly	Cadmium	Krom	Kobber	Kviksølv	Nikkel	Zink
Maksimum	720	55	1200	6200	3,5	180	9600
Median	28	0,79	14	21	0,092	15	110
Gennemsnit	45	1,3	22	51	0,16	22	203
Minimum	1,1	0,006	1,3	0,94	0,0005	0,78	3,2

I Figur 2.1 ses en grafisk afbildning af korrelationen mellem metallernes logaritmetransformerede koncentrationer i form af scatterplot for hver kombination af to stoffer (scatterplot matrix). Forklaringseksempel: kobber findes i søjle 4, række 4. I søjle 4 vises kobberkoncentrationen på x-aksen i alle plots, mens stofkoncentrationerne i de respektive rækker findes på y-aksen. I række 4 vises kobberkoncentrationen på y-aksen i alle plots, men stofkoncentrationen i de respektive søjler findes på x-aksen. Det fremgår tydeligt af figuren, at der er en generel positiv korrelation mellem koncentrationsniveauerne, da punktskyerne generelt er aflange og stigende for begge stoffer i hver parvis kombination.



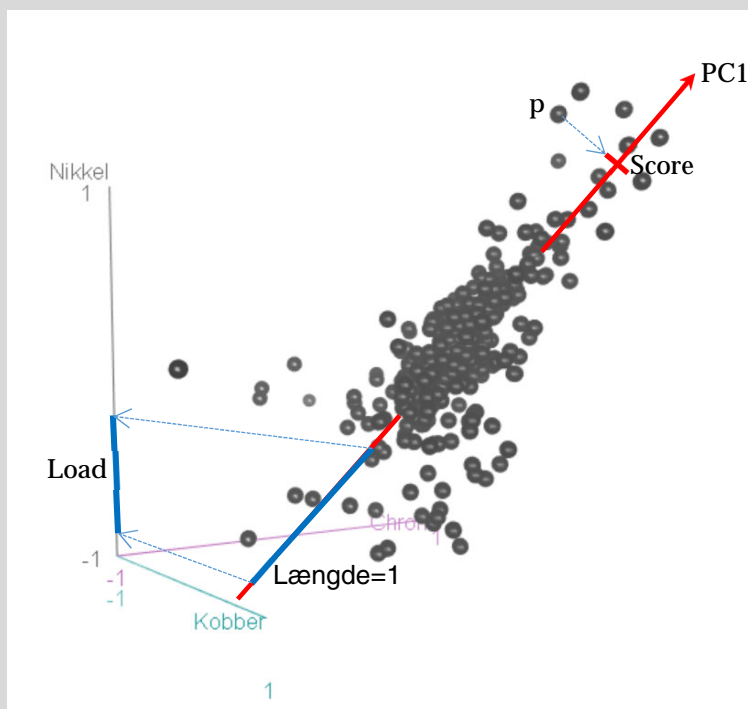
Figur 2.1. Scatterplot matrix for de udvalgte metalleres logaritmetransformerede koncentrationer i søsediment. Diagonalen viser stoffer og estimeret fordeling af koncentrationsniveauerne på stationerne.

Den udbredte positive parvise korrelation ses i Figur 2.1, og man kan tolke figuren som en grafisk afbildning af korrelationsmatricen mellem stofferne, hvor en tæt lineær og voksende relation visuelt i punktskyen vil betyde, at korrelationskoefficienten mellem de to stoffer er tæt på værdien 1. Da PCA-analysen anvender korrelationsmatricen til at samle de enkelte stoffers variation i få komponenter, indikerer de tæt lineære punktskyer i Figur 2.1 derfor, at en PCA-analyse typisk vil være i stand til at samle de målte værdier i nogle få principalkomponenter (uddybnet i box 1).

BOX 1

En principalkomponent er i denne analyse defineret ud fra den lineære korrelationskoefficient og kan beskrives grafisk således: Man skalerer koncentrationsniveauer for hvert stof, så de varierer mellem -1 og 1, hvor -1 svarer til det mindste koncentrationsniveau, og 1 svarer til det største, og hvor alle andre værdier er placeret lineært på denne skala alt efter deres koncentrationsniveau. Derefter samles de skalerede prøver i ét koordinatsystem med én akse for hvert stof, så dette koordinatsystem vil have et antal dimensioner svarende til antal stoffer, og hver prøve vil udgøre et punkt. Derefter lægges en linje gennem punkterne med minimal afstand til hvert af punkterne, og denne linje kaldes første principale komponent, se Figur 2.2, hvor princippet er illustreret for tre metaller, da der grafisk kun kan vises tre dimensioner. Ud fra PC1 defineres tre karakteristiske størrelser: (1) *Load*, der er projektionen af PC1-aksen ind på akserne af hvert metal, så loadet udtrykker sammenfaldet mellem metallets akse og PC1-aksen, så det udtrykker, hvor meget værdien ændres på akserne for hvert metal, hver gang værdien ændres med én enhed ud af PC1-aksen. Ved $Load=1$ for et metal er PC1-aksen parallel med akserne for metallets koncentrationsniveau, og der er derfor i dette tilfælde et totalt sammenfald mellem en ændring i metallets koncentrationsniveau og PC1. Ved $Load=0$ er der slet ikke sammenfald, og ved $Load=-1$ er der totalt, men modsatrettet sammenfald. (2) *Score* er punktets placering langs PC1-aksen. Disse to størrelser er illustreret for en enkelt af prøverne i Figur 2.2 (3) Den andel af den totale varians (*variansandel*), som PC1 har fået beskrevet som en placering langs PC1, og hvor den vinkelrette afstand mellem punkterne og PC1 viser den varians, som ikke er forklaret af PC1 og derfor er tilbage.

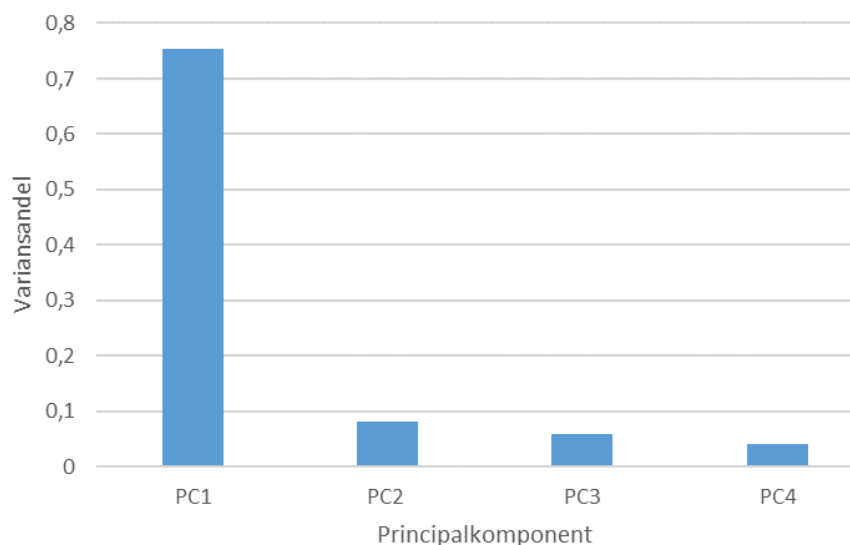
Figur 2.2. Grafisk illustration af en *Principal component analysis* (PCA) med brug af de tre metaller nikkelt, kobber og krom. Hver prøve er et punkt i punktskyen og den første principalkomponent (PC1) lægges gennem punktskyen, så den samlede vinkelrette afstand til punkterne minimeres. Projektion af længden 1 på PC1-aksen ind på akserne for hvert metal bestemmer det *load*, som hvert metal har til PC1. Et punkts placering langs PC1-aksen angiver den *score* som punktet har til PC1.



Når PC1 er beregnet, kan der på tilsvarende vis lægges en ny principalkomponent (PC2), der er ortogonal på PC1 og orienteret i en retning, så den minimerer den samlede afstand til punkterne i punktskyen. *Load*, *Score* og andelsbeskrevet varians (*variansandel*) bestemmes også for PC2 på samme måde som for PC1. Der kan lægges lige så mange principalkomponenter, som der er metaller, men den andel af variansen, som de beskriver, vil være faldende. Det er således de første principalkomponenter, der er de vigtigste.

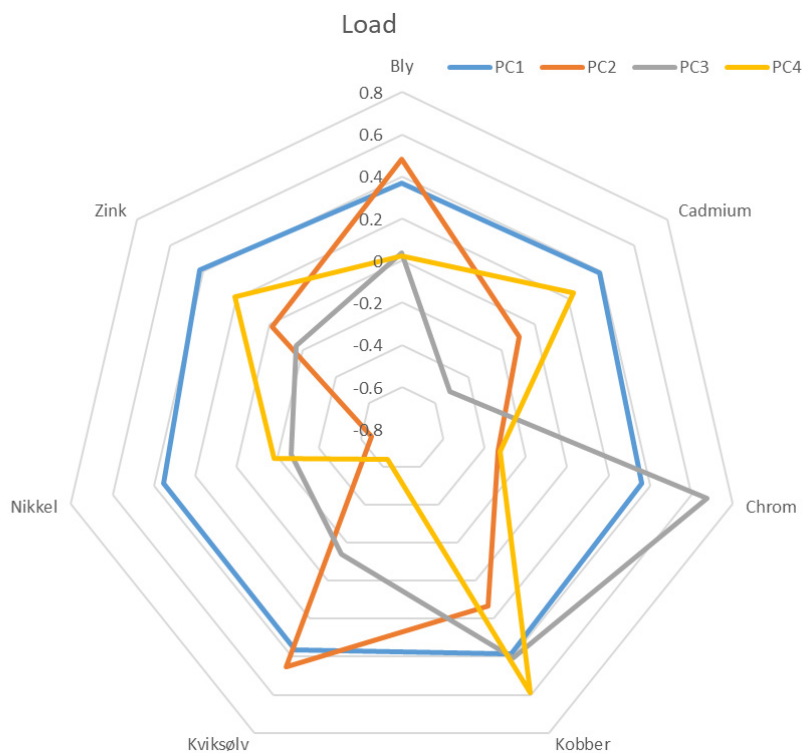
De syv udvalgte metaller fra Tabel 2.1 er analyseret med en PCA-analyse, og den andel af den samlede varians, de fire første principalkomponenter hver kan beskrive, er vist i Figur 2.3. Som forventet ud fra den korrelation, som er vist i Figur 2.1, kan PC1 alene beskrive en stor del af den samlede varians, så springet ned til PC2 er stort.

Figur 2.3. Andelen af den samlede varians i metalkoncentrationer i søsediment, som hver af de fire første principalkomponenter kan forklare.



Ikke alle stoffer er parvis lige korrelerede. Dette ses f.eks. i Figur 2.1, hvor punktskyen i plottet med bly på y-aksen og kviksølv på x-aksen er relativt samlet, mens punktskyen i plottet med bly på y-aksen og nikkel på x-aksen er mere spredt. Det betyder, at hvert stof har forskelligt *load* på principalkomponenterne, som vist for de fire første principalkomponenter for alle metallerne i Figur 2.4.

Figur 2.4. Load plot for metaller i søsediment og de fire principal komponenter (PC1-4, se tekst).



Load plottet i Figur 2.4 viser, at PC1 stort set har samme load for alle metaller. Da PC1 beskriver en stor del af den samlede varians (Figur 2.3), betyder det samme load for alle stoffer, at der er et generelt sammenfald for alle stofferne med enten høje eller lave koncentrationsniveauer i alle prøver (samme station og samme år). Den anden komponent (PC2) afspejler den ortogonale retning i forhold til PC1 og beskriver den næststørste årsag til variation. Det ses i Figur 2.4, at PC2 skiller nikkel (negativ værdi) fra bly, kviksølv og kobber (positiv høj værdi). PC3 indikerer et positivt sammenfald mellem kobber og krom, mens PC4 indikerer, at koncentrationen af kobber er høj i nogle prøver, uden at koncentrationerne af de andre stoffer er tilsvarende høje. Men da PC2-4 kun beskriver en begrænset varians, kan især PC4 load godt være en artefakt pga. stokastisk variation, uden at det afspejler en egentlig kausalitet.

For at undersøge, om der er en relation mellem typen af oplandet til søen og det kemiske fingeraftryk mht. metaller, undersøges relationen til punkternes PC1-score i stedet for enkelte stoffer, da PC1-scoren afspejler en generel variation for alle stofferne samlet. Resultaterne af den statistiske analyse er vist i Tabel 2.3. Analysen gør brug af en *linear mixed model*, hvor søen (sø id) er en *random effect*, og oplandstypen er en *fixed effect*. Denne model skal forstås sådan, at en variation enten kan tilskrives forskel mellem søerne eller en forskel mellem oplandstyper, som de er blevet defineret. Da prøverne fra de udvalgte søer ikke repræsenterer en komplet indsamling fra alle danske søer, betegnes søen som *random effect*. Da oplandstypen er defineret ud fra faste kriterier, betegnes denne som *fixed effect*.

Tabel 2.3. Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive PC1-scoren, hvor Sø (Soeid) regnes som en *random effect* variabel, mens oplandstype regnes som en *fixed effect* variabel til at beskrive PC1-scoren. *Intercept* svarer til kontrolsøerne (Kon), og estimerne under *fixed effect* for de andre oplandstyper svarer til deres forskel i forhold til kontrolsøerne.

```

Linear mixed model fit by REML. t-tests use Satterthwaite's method [
lmerModLmerTest]
Formula: PC1 ~ Type + (1 | SoeId)
Data: Dataset

REML criterion at convergence: 1293.6

Scaled residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-3.2659 -0.1984  0.0256  0.2470  2.6071

Random effects:
Groups   Name              Variance Std.Dev.
SoeId    (Intercept)  3.8722  1.968
Residual                    0.8373  0.915
Number of obs: 307, groups: SoeId, 262

Fixed effects:
              Estimate Std. Error    df t value    Pr(>|t|)
(Intercept)  -0.5085     0.2477 270.1732  -2.053    0.041 *
Type[T.LSB]   0.1445     0.3142 282.6722   0.460    0.646
Type[T.RBU]   1.6733     0.3575 264.3643   4.681 0.00000456 ***
Type[T.USpec] 0.4425     0.9199 265.9166   0.481    0.631

```

Da formålet med analysen er at undersøge sammenhængen mellem oplandstype og koncentrationsniveauer, er det resultatet under *fixed effects*, der er mest interessant i Tabel 2.3. Her er *Intercept* proxy for kontrolsøerne (Kon), hvilket ikke skal forstås sådan, at disse søer regnes som kontrol i forhold til de øvrige kategorier. Kontrolsøerne er valgt til *Intercept* alene af den simple årsag, at dette navn står først i alfabetet over navnet for de øvrige oplandstyper. For at finde

koefficientværdierne for de forskellige kategorier lægges værdien af hver kategori til værdien for interceptet, hvilket vil sige, at modellen tillægger en PC1-score til et LSB-opland, som er $(-0,5085) + 0,1445 = -0,364$. Hvis estimatet er nul ud for en oplandstype, har den pågældende oplandstype ingen anden betydning for PC1-scoren end interceptet.

Den vigtigste søjle i denne tabel er den længst til højre (Pr), da den angiver signifikansniveau for, om H_0 hypotesen af estimatet er lig med 0. For interceptet (kontROLSØER) ses altså, at estimatet er -0,5085, hvilket indikerer, at kontROLSØERNE har en tendens til at have negative PC1-scoringer. Pr-værdien er 0,041, hvilket viser, at der er en signifikant (<5 %) negativ værdi for PC1-scoren for kontROLSØERNE (interceptet). For LSB-kategorien ses det, at Pr er 0,646, hvilket igen viser, at forskellen mellem LSB og kontROLSØERNE (interceptet) ikke er signifikant. Den eneste signifikante forskel fra kontROLSØERNE ses for RBU med Pr=0,00000456, og estimatet for RBU er 1,67, hvilket betyder, at modellen tillægger RBU-oplande en positiv relation til PC1-scoren. Da koncentrationsniveauerne alle har positiv load til PC1 (Figur 2.4) betyder det, at de generelt er højere for RBU-oplande sammenlignet med de andre søer.

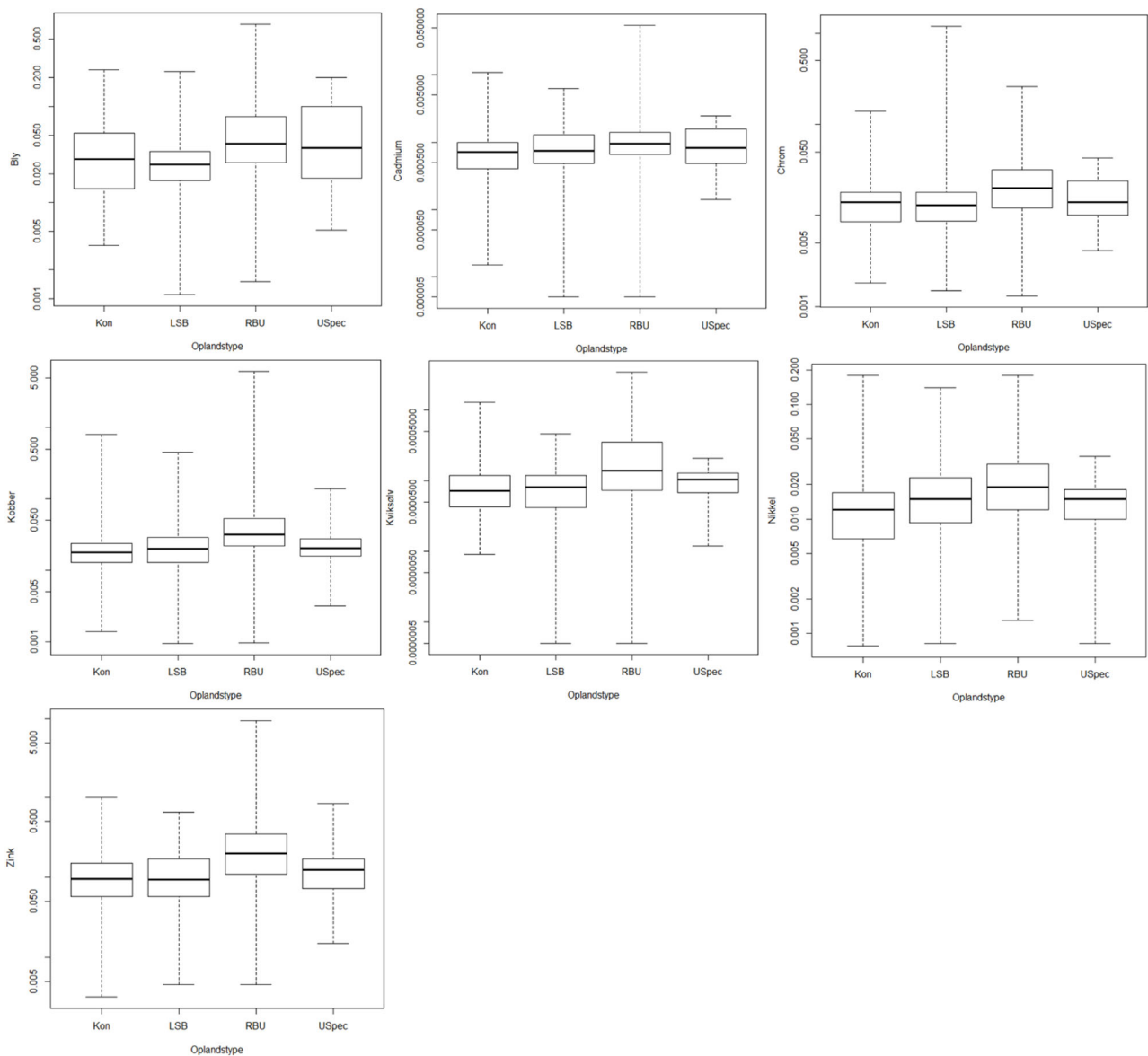
Pr-værdien i Tabel 2.3 udtrykker altså en specifik signifikans af den forskel, der er mellem de enkelte oplandstyper og *Intercept*. Der kan også bestemmes en generel (samlet) signifikans, der undersøger, om variabelen "Oplandstype" er signifikant eller ej i forhold til PC1-scoren. Dette er testet i Tabel 2.4, hvor oplandstypernes generelle signifikans i den lineære model analyseres i en ANOVA tabel (Tabel 2.3). Der ses en signifikant (Pr=0,000004098) indflydelse på PC1-scoren.

Tabel 2.4. ANOVA tabel, der tester sammenhængen mellem oplandstypen RBU og PC1-scoren for metaller i søsediment.

```
> Anova(LMM.1, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: PC1
      Chisq Df Pr(>Chisq)
Type 27.75  3 0.000004098 ***
```

En signifikant sammenhæng mellem oplandstyper og PC1 kan ikke nødvendigvis tolkes derhen, at der er stor forskel i koncentrationsniveauer mellem oplandstyperne. Selv en mindre forskel kan nemlig godt være signifikant, hvis der er datapunkter (frihedsgrader) nok i den statistiske test. I generelle vendinger skal en forskel først testes for, om den er troværdig eller ej, altså for dens signifikans. Hvis det viser sig, at forskellen ikke er signifikant, er den uinteressant for yderligere analyser. Hvis forskellen er signifikant, er næste skridt at undersøge, om den har en størrelse, der er betydningsfuld. For at lave en simpel vurdering af, om der er betydelig forskel mellem oplandstyper og koncentrationsniveau, laves der boxplots for hvert metal og hver oplandstype, se Figur 2.5. De stiplede linjer angiver det samlede interval mellem mindste og største værdi. Det ses i Figur 2.5, at der er en generel tendens til, at niveauerne i søer i RBU-oplande ligger højere end i søer med de andre oplandstyper. Det synes dog ikke at være nogen stor forskel.



Figur 2.5. Boxplots for hvert metal i søsediment i forhold til hver oplandstype. Den kraftige strek markerer medianværdien, nedre kant på boxen er 25 % fraktilen, mens den øvre kant er 75 % fraktilen. De stiplede linjer angiver det samlede interval mellem mindste og største værdi. Enhed: g/kg TS.

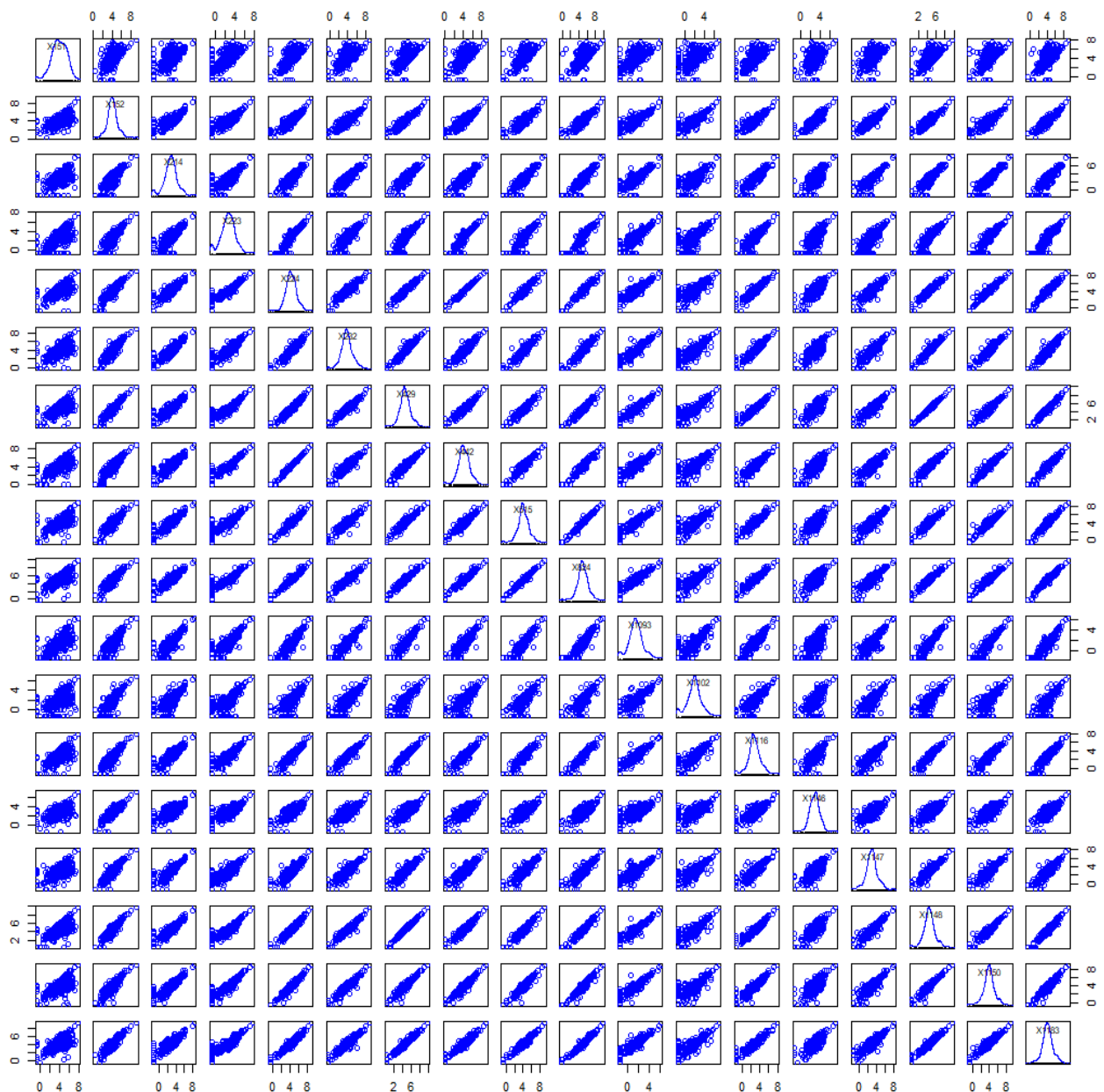
2.1.2 Polyaromatiske hydrocarboner (PAH'er)

Alle PAH'erne i undersøgelsen er listet i Tabel 2.5, og i modsætning til metallerne er PAH'erne analyseret i stort set alle indsamlede prøver, hvilket betyder, at ingen PAH'er er udeladt pga. for få data. Til gengæld er der udfordringer med, at koncentrationen for nogle stoffer ofte er under detektionsgrænsen. For at undersøge denne effekt er alle PAH'er afbildet som densitetsplot i Bilag A. Et densitetsplot kan vise, om værdierne er tilnærmet en række normalfordelinger. Hvis data kun følger én fordeling, ses det som en "pæn" klokkeformet kurve. Hvis stofferne ikke følger en enkelt fordeling, men flere, fremkommer der flere toppe. Især stofferne acenaphthen (464), dibenzothiophen (504), 2-methylpyren (1104) og dimethylphenanthren (1105) udviser en voldsom afvigelse fra en normalfordeling. Disse afvigelser skyldes især netop, at der er mange prøver, der ligger under detektionsgrænsen og derfor bliver tillagt en fast værdi (enten en halv detektionsgrænse eller 0). Dette skaber en kunstig bias, som igen kan skabe falsk kausalitet i den statistiske analyse. Derfor udelades disse stoffer af den statistiske analyse, som angivet i Tabel 2.5.

Tabel 2.5. Oversigt over PAH'er målt i søsediment med angivelse af, hvilke der er udeladt af de statistiske analyser.

ScKode	Stofnavn	Indgår i analysen	Udgår på grund af:	
			manglende analyser	for få resultater over detektionsgrænsen
151	Perylen	X		
152	Phenanthren	X		
214	Acenaphthylen	X		
223	Dibenz(ah)anthracen	X		
224	Benz(ghi)perylene	X		
232	Benz(a)anthracen	X		
429	Fluoranthen	X		
442	Indeno(1,2,3-cd)pyren	X		
464	Acenaphthen			X
504	Dibenzothiophen			X
515	Benzo(e)pyren	X		
824	Benzfluranthen b+j+k	X		
1093	1-Methylpyren	X		
1102	2-Methylphenanthren	X		
1104	2-Methylpyren			X
1105	Dimethylphenanthren			X
1116	Benz(a)fluoren	X		
1146	Fluoren	X		
1147	Antracen	X		
1148	Pyren	X		
1150	Benz[a]pyren	X		
1183	Crysen/triphenylen	X		

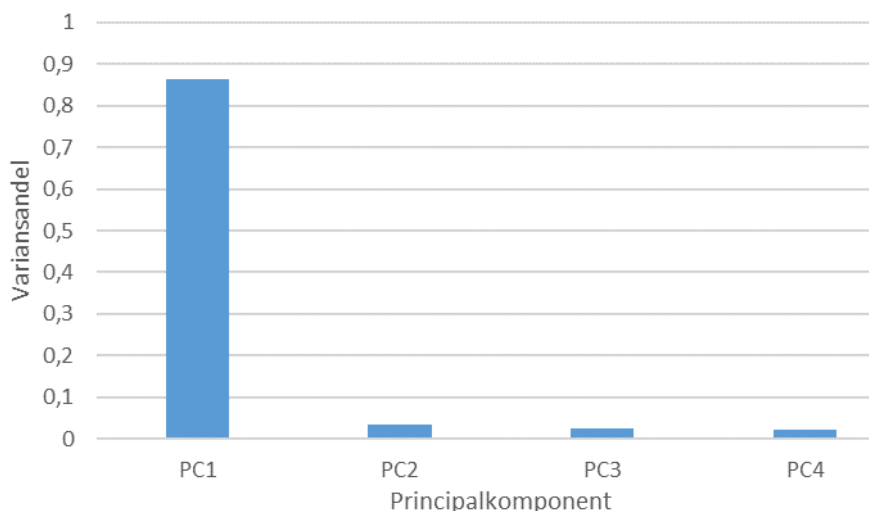
I Figur 2.6 ses en scatterplot matrix for de udvalgte PAH'er, og der ses samme tendens til en lineær korrelation mellem stofferne som for metallerne. Denne lineære korrelation synes visuelt at være bedre for mange af PAH'erne sammenlignet med metallerne, da punktskyerne generelt er mere samlede end for metallerne.



Figur 2.6. Scatterplot matrix for PAH'erne i søsediment efter samme princip som vist og forklaret for metallerne (Figur 2.1). ScKoden for hvert stof (se tabel 2.6) ses i diagonalen sammen med densitetsplottet for hvert stof, der også er vist i Bilag A.

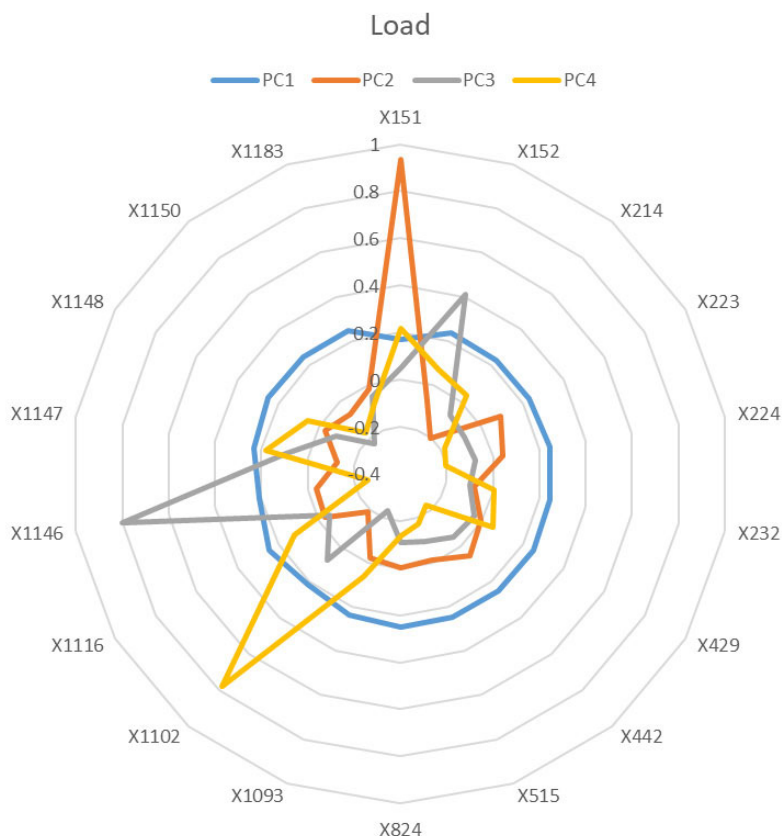
I Figur 2.7 ses den andel af variansen, som hhv. principalkomponent 1, 2, 3 og 4 kan beskrive. Det ses tydeligt, at PC1 beskriver en stor del af den samlede varians, faktisk endnu mere end det var tilfældet for metallerne (Figur 2.3), hvilket passer med, at der visuelt i Figur 2.6 synes at være en bedre lineær korrelation end i Figur 2.1.

Figur 2.7. Andelen af den samlede varians i PAH-koncentrationer i søsediment, som hver af de fire første principalkomponenter kan forklare.



Load plottet for PAH'erne vises i Figur 2.8, og her ses ligesom for metallerne (Figur 2.4), at PC1 har høj load for alle stoffer, hvilket igen viser, at der er en generel tendens for hvert stof til at være hhv. høj eller lav for de samme prøver. Men der ses også en specifik afvigelse fra de andre komponenter med relation til enkelte stoffer. Således ses det, at PC2-load er høj for perylen (151). I Figur 2.6 er perylen (151) afbildet i øverste række og første søjle, og her ses det faktisk, at den lineære relation ikke er så overbevisende som for de fleste andre stoffer. Denne afvigelse er således beskrevet i PC2. På samme måde kan det ses, at PC3 og PC4 har høj load for hhv. fluoren (1146) og 2-methylphenanthren (1102), samt at disse to stoffer heller ikke viser så god en lineær relation i Figur 2.6. Det, at disse tre afvigende stoffer kommer ud på hver sin principal komponent, viser, at de afviger fra de andre stoffer på hver deres måde og altså formentlig af forskellige grunde.

Figur 2.8. Load plot for PAH'er i søsediment og de fire principal-komponenter (PC1-4, se tekst). Stofferne er angivet som koder, der ses i Tabel 2.5.



For at undersøge, om oplandstypen kan have betydning for koncentrationsniveauer af PAH'er, anvendes i det følgende en lineær model på samme måde, som der blev anvendt for metallerne (Tabel 2.3), hvor PC1-scoren er søgt beskrevet af henholdsvis Sø (SoeId) og oplandstype, se Tabel 2.6.

Tabel 2.6. Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive PC1-scoren, hvor Sø (SoeId) regnes som en *random effect* variabel, mens oplandstype regnes som en *fixed effect* variabel til at beskrive PC1-scoren. *Intercept* svarer til kontrolsøerne (kon), og estimaterne under *fixed effect* for de andre oplandstyper svarer til deres forskel til kontrol.

```
Linear mixed model fit by REML. t-tests use Satterthwaite's method [
lmerModLmerTest]
Formula: PC1 ~ Type + (1 | SoeId)
Data: Dataset

REML criterion at convergence: 1914.7

Scaled residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.46258 -0.35682  0.02802  0.36178  2.20935

Random effects:
 Groups   Name      Variance Std.Dev.
SoeId     (Intercept)  9.637    3.104
Residual                4.509    2.123
Number of obs: 358, groups: SoeId, 288

Fixed effects:
              Estimate Std. Error    df t value Pr(>|t|)
(Intercept)  -0.4033    0.3808 352.5746  -1.059    0.290
Type[T.LSB]  -0.3761    0.4654 343.4169  -0.808    0.420
Type[T.RBU]   2.2587    0.5492 353.9240   4.113 0.0000486 ***
Type[T.USpec]  0.0958    1.1962 316.7764   0.080    0.936
```

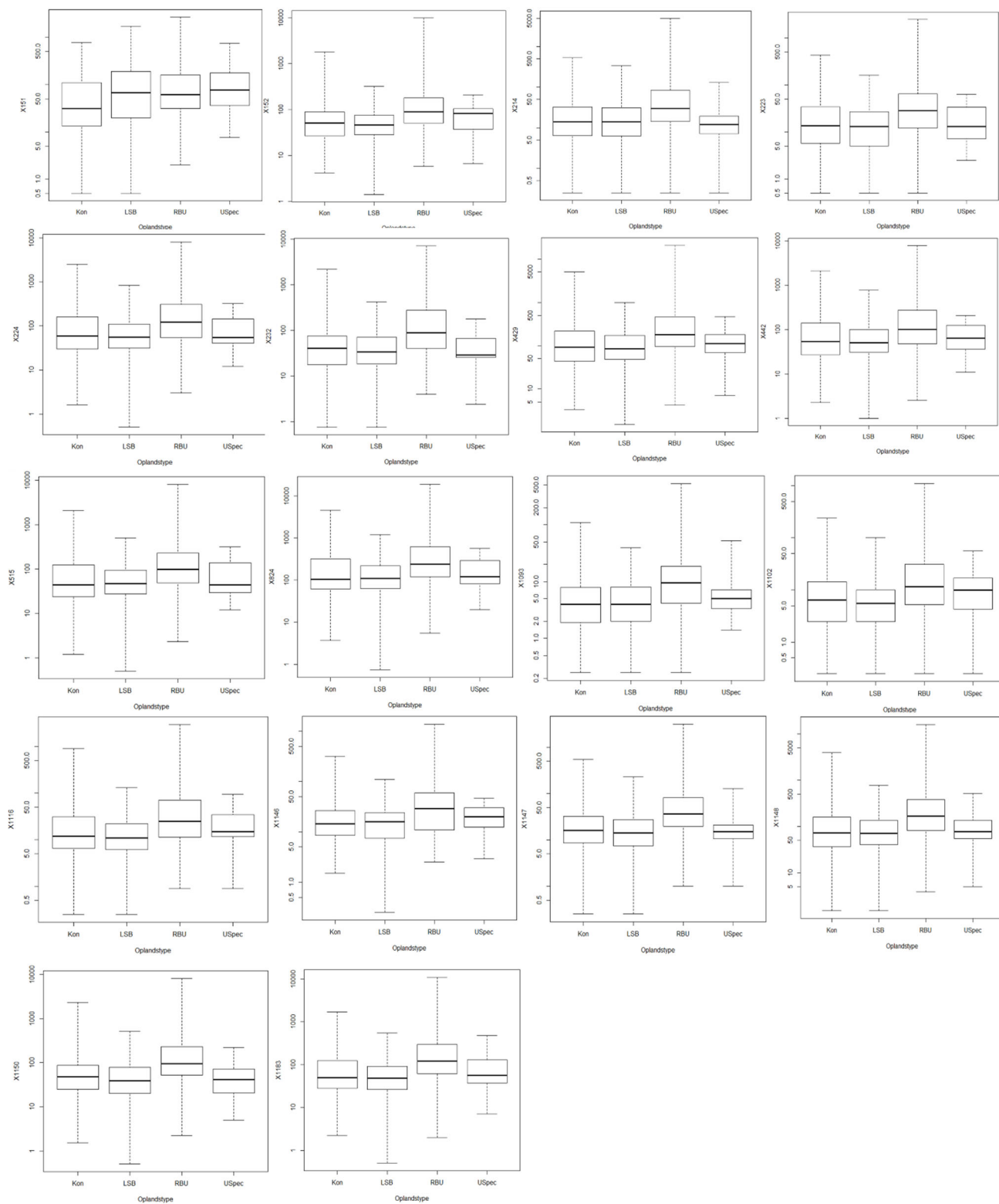
Konklusionen fra Tabel 2.6 er sammenfaldende med konklusionen for metallerne (Tabel 2.3), nemlig at det er oplandstypen RBU, som har en signifikant (Pr=0,0000486) større PC1-score sammenlignet med kontrolsøerne og de andre oplandstyper i øvrigt. Oplandstypens signifikans som betydende for PC1-scoren testes som vist i Tabel 2.7, og der ses en signifikant (Pr=0,000004576) relation mellem oplandstype og PC1.

Tabel 2.7. ANOVA tabel, der tester sammenhængen mellem oplandstypen og PC1 for PAH'er i søsediment.

```
> Anova(LMM.2, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: PC1
      Chisq Df Pr(>Chisq)
Type 27.522  3 0.000004576 ***
```

Sammenhængen mellem koncentrationsniveau og oplandstype er vist som boxplots i Figur 2.9. Her ses en klar tendens til et øget koncentrationsniveau af PAH'er for RBU-oplande. Det kan i øvrigt bemærkes, at perylen (151) er det stof i Figur 2.9, som netop ikke udviser en øget koncentration for RBU-oplande, og det er også det stof, som har høj load på PC2 (Figur 2.8). Meget tyder altså på, at dette stof har en anden årsag til forekomst i sedimentet i forhold til de øvrige PAH'er, og at denne årsag ikke har noget med oplandstypen RBU at gøre.

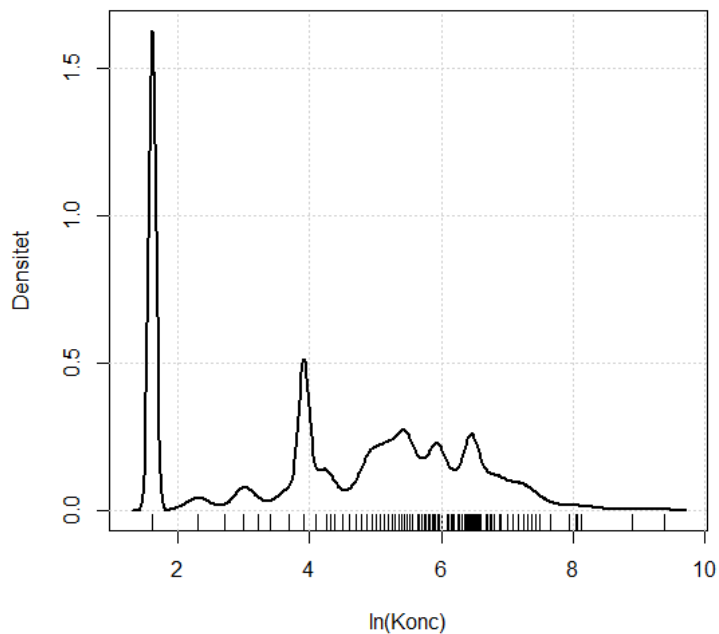


Figur 2.9. Boxplots for hver PAH i søsediment i forhold til hver omlandstype. Den kraftige strek markerer medianværdien, nedre kant på boxen er 25 % fraktile, mens den øvre kant er 75 % fraktile. De stiplede linjer angiver det samlede interval mellem mindste og største værdi. Enhed: $\mu\text{g}/\text{Kg TS}$.

2.1.3 DEHP

Densitetsplottet for DEHP vises i Figur 2.10. Der ses to høje toppe, som er forårsaget af prøver, som indikerer resultater, der ligger under detektionsgrænsen. Grunden til, at der fremkommer to toppe, er, at der er analyseret med to forskellige detektionsgrænser (10 og 100 µg/kgTS). Dermed bliver prøver under detektionsgrænsen tillagt en ud af to faste værdier, svarende til halvdelen af detektionsgrænsen. Det, at der er to så markante, men kunstige toppe i Figur 2.10, betyder, at DEHP er udeladt af den statistiske analyse.

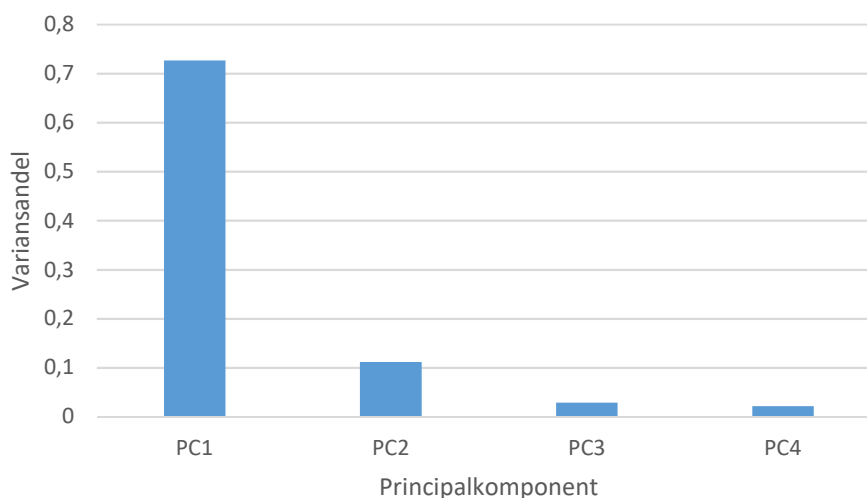
Figur 2.10. Densitetsplot af koncentrationen af DEHP i søsediment.



2.1.4 Samlet analyse – metaller og PAH'er

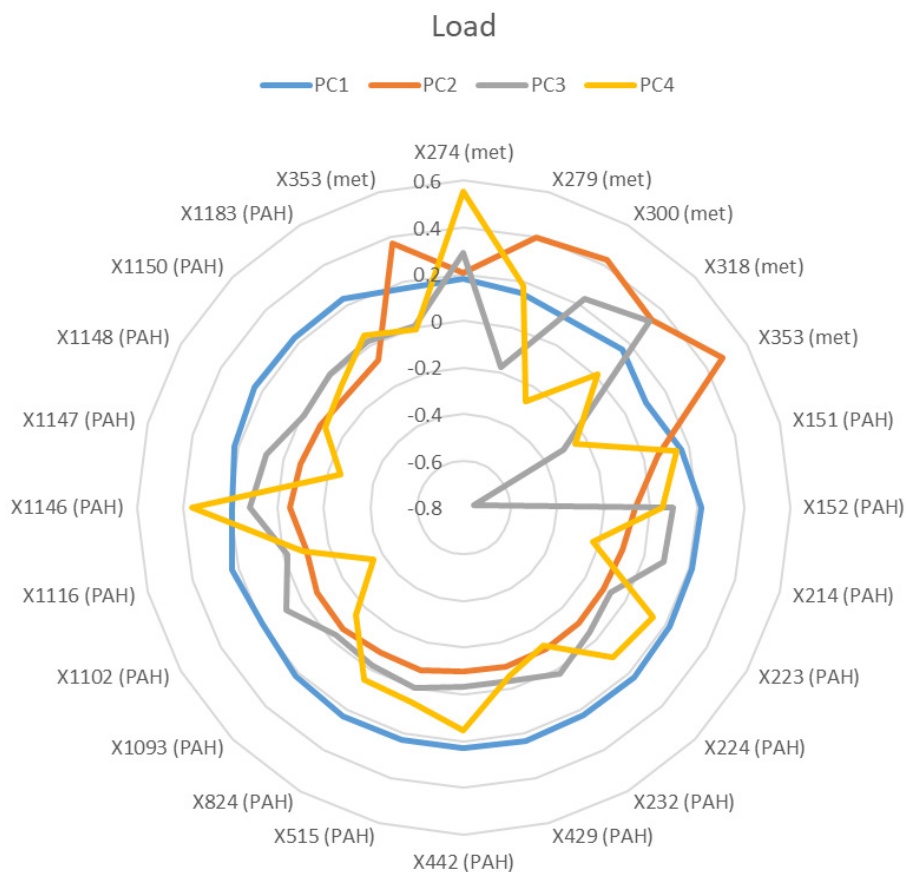
Der er i dette afsnit lavet en PCA-analyse for metaller og PAH'er som et samlet datasæt i søsediment, og variansandelen for de første fire komponenter er vist i Figur 2.11. Det ses, at PC1 stadig kan beskrive en stor del af variansen, men i denne analyse er PC2 noget større end PC3 og PC4 i modsætning til de foregående analyser.

Figur 2.11. Andelen af den samlede varians i metal- og PAH-koncentrationer i søsediment, som hver af de fire første principalkomponenter kan forklare.



I Figur 2.12 ses output af load fra en samlet PCA-analyse med både metaller og PAH'er som load plot. Det ses, at PC1 stadig kan samle alle stoffer, da de alle har ca. samme positive load til PC1, hvilket betyder, at der er tendens til en generel forekomst på tværs af metaller og PAH'er. PC2 ses at være størst for metallerne, så denne komponent skiller metaller fra PAH'er. Det kan også forklare det ekstra bidrag til PC2, der gør denne komponent markant større end PC3 og PC4 (Figur 2.11). PC3 er markant lav for perylen (X151), hvilket i øvrigt var det stof, som kom ud på PC2 i load plottet alene for PAH, på Figur 2.8.

Figur 2.12. Load plot for metaller (met) sammen med PAH'er (PAH) i søsediment og de fire principalkomponenter (PC1-4, se tekst). Stofferne er angivet som koder, der ses i Tabel 2.2 og 2.6.



For at undersøge, om metaller og PAH'er samlet set understøtter en relation til oplandstypen, anvendes i det følgende en lineær model på samme måde, som der før er gjort for hver af stofgrupperne, hvor PC1-scoren bliver søgt beskrevet af hhv. sø id og oplandstype. Det testes for den generelle signifikans for sammenhæng mellem oplandstype og PC1-scoren i denne model, se Tabel 2.8.

Tabel 2.8. ANOVA tabel, der tester sammenhængen mellem oplandstype og PC1 for metaller og PAH'er i søsediment.

```
> Anova(LMM.2, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: PC1
  Chisq Df Pr(>Chisq)
Type 27.522 3 0.000004576 ***
```

Af Tabel 2.8 ses det, at ANOVA testen viser signifikant ($Pr=0,000004576$) sammenhæng mellem oplandstypen og PC1-scoren. Dermed synes den fælles variation mellem metallerne og PAH'erne, som er afspejlet i deres load til PC1, at indeholde en relation til RBU-oplandene. Da en del af metallernes variation

er knyttet til PC2, jf. Figur 2.12, kan PC2-scoren muligvis også have fået en signifikant sammenhæng med oplandstypen, hvis metallerne har en kausal relation til oplandstypen, der ikke afspejles med PAH'erne. Derfor er en *linear mixed model* for PC2-scoren testet som vist i Tabel 2.9, og her ses det tydeligt, at der også er en generel signifikant relation mellem oplandstype og PC2-scoren (Pr=0,0002176). Derfor er der en vis relation til oplandstypen, som er specifik for metallerne og udtrykt gennem PC2.

Tabel 2.9. ANOVA tabel, der tester sammenhængen mellem oplandstypen og PC2-scoren i søsediment.

Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

```

Response: PC2
      Chisq Df Pr(>Chisq)
Type 19.479  3  0.0002176 ***

```

2.2 Med normalisering

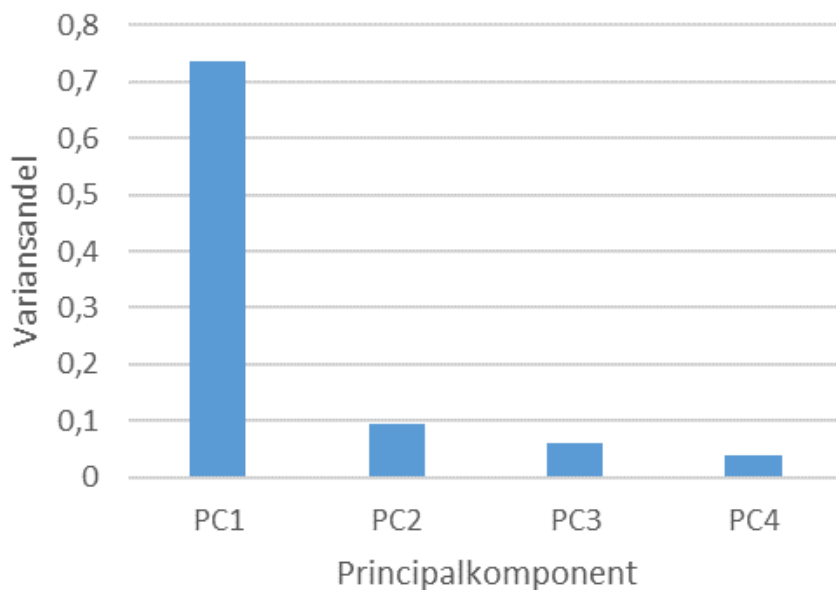
I det følgende gentages de i kap. 2.1 beskrevne analyser med normaliserede koncentrationer. Metallerne er normaliseret i forhold til et lithiumindhold på 6,8 mg/kg TS, mens de organiske stoffer er normaliseret i forhold til et glødetab på 26 %. Normaliseringen går på tværs af stofferne på den måde, at stoffer fra samme prøve og af samme type (hhv. metaller og PAH'er) bliver normaliseret til samme værdi af hhv. lithiumkoncentration eller glødetab. Det betyder, at korrelationen mellem stofferne har en tendens til at blive bevaret, og dermed at variansandelen for hver principalkomponent samt load værdier derved forbliver stort set uændret. Derimod vil relationen mellem oplandstypen og scoren for principalkomponenten blive påvirket, alt efter hvordan hhv. lithiumkoncentration og glødetab er påvirket af oplandstype.

2.2.1 Metaller

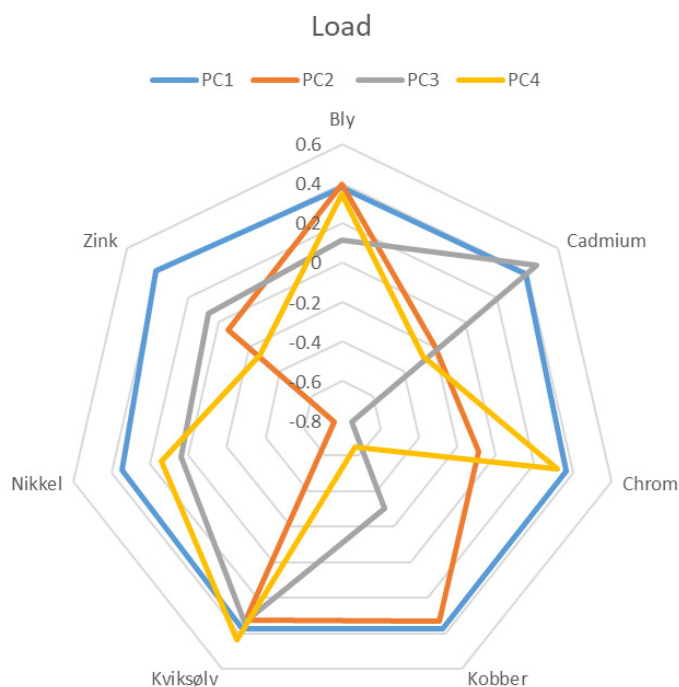
En normalisering af metalkoncentrationerne er som nævnt ovenfor et forsøg på at tage højde for eventuelle forskelle i lerindholdet, da ler kan være en bærer af en baggrundskoncentration, som ikke har direkte forbindelse til lokale kilder. Normalisering udføres med udgangspunkt i lithiumindholdet, der betragtes som proxy for lerindholdet og beregnes som $C_{norm} = C_{m\ddot{a}lt} \cdot 6,8 [mg/kg] / C_{lit}$, hvor $C_{m\ddot{a}lt}$ er målt metalkoncentration, og C_{lit} er målt lithiumkoncentration i mg/kg. Efter normaliseringen er variansandel for de fire første principalkomponenter vist i Figur 2.13.

Load plot for normaliserede koncentrationsniveauer for metallerne i søsediment er vist i Figur 2.14.

Figur 2.13. Andelen af den samlede varians i normaliserede metalkoncentrationer i søsediment, som hver af de fire første principalkomponenter kan forklare.



Figur 2.14. Load plot for normaliserede metalkoncentrationer i søsediment og de fire principalkomponenter (PC1-4, se tekst).



Der er opstillet en *linear mixed model*, der kobler de normaliserede metalkoncentrationer til PC1. Den tilhørende ANOVA tabel, hvor der er testet for, om der er generel signifikant sammenhæng mellem oplandstype og PC1, er vist i Tabel 2.11. Det ses i Tabel 2.11, at der ikke er nogen signifikant sammenhæng mellem oplandstype og PC1 ($P=0,1727$).

For at undersøge årsagen til, at den generelle signifikante sammenhæng mellem de ikke-normaliserede metalkoncentrationer ikke kan genfindes for de normaliserede koncentrationer, opstilles et load plot for en PCA-analyse, hvor de ikke-normaliserede metalkoncentrationer analyseres sammen med lithiumpkoncentrationen (log værdier), se Figur 2.15.

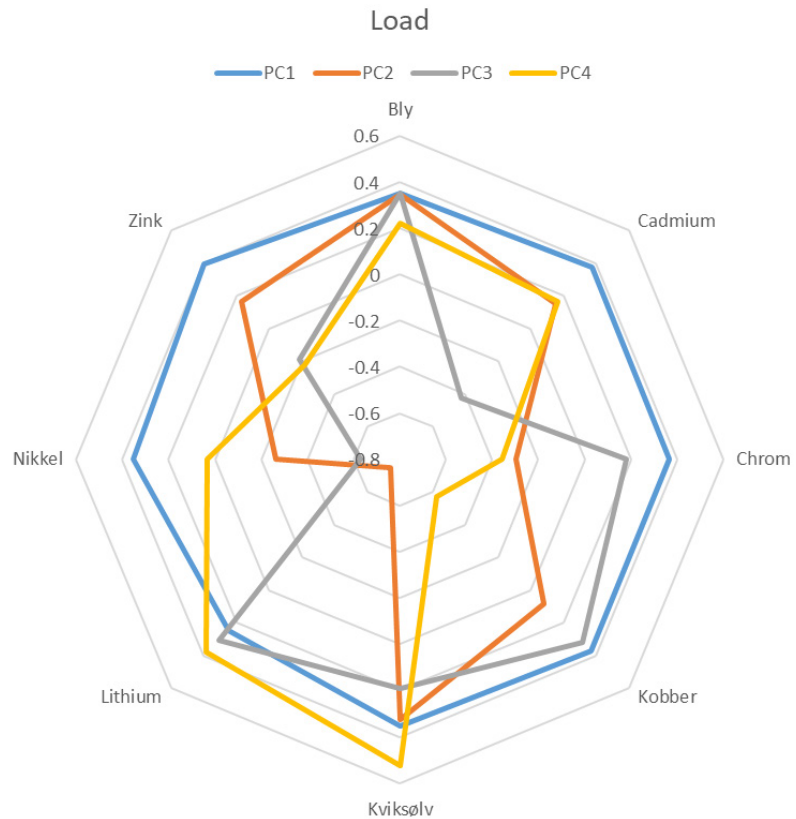
Tabel 2.11. ANOVA tabel, der tester sammenhængen med oplandstype og de normaliserede metalkoncentrationer i søsediment.

```

> Anova(LMM.1, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: PC1
      Chisq Df Pr(>Chisq)
Type  4.9879  3    0.1727
    
```

Figur 2.15. Load plot for metaller inkl. lithium i søsediment og de fire principalkomponenter (PC1-4, se tekst).



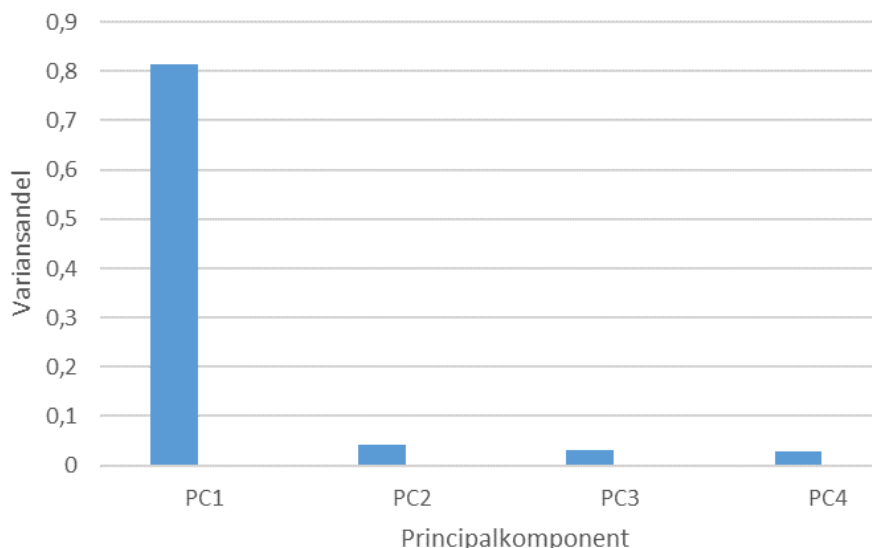
I Figur 2.15 ses det, at load til PC1 er positiv for både metallerne og lithium. Det indikerer en positiv korrelation mellem lithium og metaller. Da normalisering til lithium betyder, at et lille lithiumindhold vil skalere en koncentration op, mens et højt indhold vil skalere ned, vil den positive korrelation vist i Figur 2.15, som et load med samme fortegn, have en tendens til at modvirke den signifikante relation for metallerne. Lithium afviger fra de øvrige metaller på PC2, der dog kun har en svag betydning for den samlede varians (Figur 2.13).

2.2.2 PAH'er

PAH-koncentrationerne er normaliserede i forhold til glødetab for at kompensere for, at forskelligt indhold af organisk stof i sediment kan være årsag til forskelle i PAH-koncentrationer, da disse non-polære forbindelser vil have en tendens til at følge det organiske materiale. Normalisering er foretaget ud fra udtrykket: $C_{norm} = C_{m\ddot{a}lt} \cdot 26[\%] / Gl$, hvor $C_{m\ddot{a}lt}$ er målt koncentration, og Gl er glødetabet. Efter normaliseringen er variansandel for de fire første principalkomponenter vist i Figur 2.16.

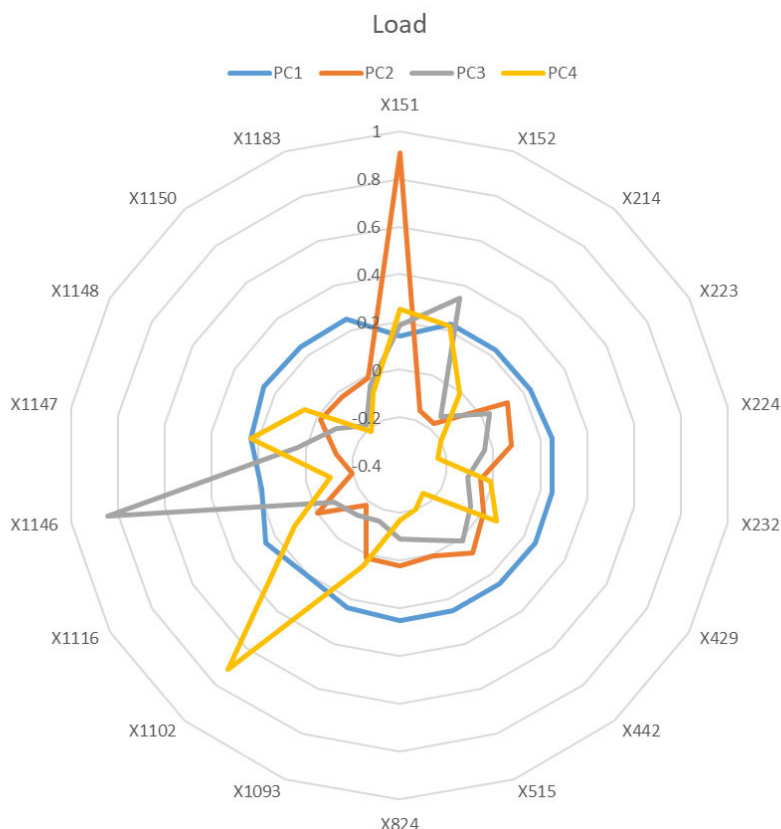
Figur 2.16.

Andelen af den samlede varians i normaliserede PAH-koncentrationer i søsediment, som hver af de fire første principalkomponenter kan forklare.



Load plot for de normaliserede PAH-koncentrationer er vist i Figur 2.17. Der ses samme mønster som for de ikke-normaliserede koncentrationer (Figur 2.8), hvor PC1 er positiv for alle stoffer, mens PC2, PC3 og PC4 er størst for perylen, 2-methylphenanthren og flouren (151, 1146 og 1102).

Figur 2.17. Load plot for de normaliserede PAH-koncentrationer i søsediment og de fire principalkomponenter (PC1-4, se tekst). Stofferne er angivet som koder, der ses i Tabel 2.5.



Koefficienterne til den *linear mixed model*, der udtrykker PC1-scoren som værende afhængig af søid (*random effect*) og oplandstype (*fixed effect*) er vist i Tabel 2.12 og testet som vist i Tabel 2.13. Sammenlignes koefficienttabellen med den tilsvarende tabel for de ikke-normaliserede koncentrationer (Tabel 2.6), ses der stadig en øget PC1-score for RBU-oplande, men den er ikke mere signifikant ($Pr=0,055$).

Tabel 2.12. Koefficienter til den lineære model, der søger at beskrive PC1-scoren, hvor Sø (Soeld) regnes som en *random effect* variabel, mens oplandstype regnes som en *fixed effect* variabel til at beskrive PC1-scoren. *Intercept* svarer til kontrolsøerne (kon), og estimaterne under *fixed effect* for de andre oplandstyper svarer til deres forskel til kontrol.

```
Linear mixed model fit by REML. t-tests use Satterthwaite's method [
lmerModLmerTest]
Formula: PC1 ~ Type + (1 | SoeId)
Data: Dataset

REML criterion at convergence: 1803.5

Scaled residuals:
   Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.2856 -0.4159  0.0049  0.4246  3.2179

Random effects:
 Groups   Name              Variance Std.Dev.
SoeId     (Intercept)    7.524    2.743
Residual                    6.517    2.553
Number of obs: 334, groups: SoeId, 273

Fixed effects:
              Estimate Std. Error    df t value Pr(>|t|)
(Intercept)   0.16061    0.42019 316.23071   0.382   0.7025
Type[T.LSB]  -0.91247    0.50584 329.99646  -1.804   0.0722 .
Type[T.RBU]   1.15670    0.60061 319.77464   1.926   0.0550 .
Type[T.USpec] -0.07316    1.13598 328.53475  -0.064   0.9487
```

I Tabel 2.13 ses en signifikant ($Pr=0,001585$) relation mellem oplandstype og PC1-scoren. Der er dog en svækket signifikant relation mellem normaliserede PAH-koncentrationer og oplandstype sammenlignet med ikke-normaliserede PAH-koncentrationer (Tabel 2.7). Relationen følger samme mønster som for metallerne, men for PAH'erne er der dog stadig en generel signifikant relation ($Pr=0,001585$) mellem oplandstype og PC1.

Tabel 2.13. ANOVA tabel, der tester sammenhængen med oplandstype og de normaliserede PAH-koncentrationer i søsediment.

```
> Anova(LMM.2, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: PC1
      Chisq Df Pr(>Chisq)
Type 15.29  3  0.001585 **
```

Det, at signifikansen for sammenhængen mellem oplandstype og PAH-koncentration svækkes, når PAH-koncentrationerne normaliseres i forhold til glødetabet, indikerer, at glødetabet har en signifikant sammenhæng med oplandstypen. Dette er testet med en *linear mixed model* i Tabel 2.14, hvor glødetab (log værdi) er udtrykt som funktion af søid (*random effect*) og oplandstype (*fixed effect*). Her ses en signifikant sammenhæng ($Pr=0,001074$). Der kan være reelle kausale grunde til, at glødetabet også afhænger af oplandstypen, da tilførsel af organisk materiale og/eller næringsstoffer kan have en sammenhæng med oplandstypen.

Tabel 2.14. ANOVA tabel, der tester sammenhængen med oplandstype og glødetab (log værdi) i søsediment.

```
> Anova(LMM.5, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: LogGlødetab
      Chisq Df Pr(>Chisq)
Type 16.114  3  0.001074 **
```

En normalisering er i bund og grund en meget simpel måde at tage hensyn til en co-faktor (her glødetab) på. En mere præcis metode vil være statistisk elimination, hvor co-faktoren inddrages som beskrivende variabel i de ikke-normaliserede data som en del af den statistiske model. Det vil i denne sammenhæng betyde, at de ikke-normaliserede koncentrationsniveauer anvendes til at bestemme PC1-scoren, men hvor PC1 udtrykkes som funktion af både søid (*random effect*), oplandstype (*fixed effect*) og glødetab (log værdi, *fixed effect*). En sådan model er testet i Tabel 2.15, og der ses en stærk signifikant sammenhæng med glødetab ($Pr < 2,2e-16$), men også en signifikant sammenhæng med oplandstype ($Pr = 0,0002792$).

Tabel 2.15. ANOVA tabel, der tester sammenhængen med oplandstype og glødetab (log værdi).

```
> Anova(LMM.1, type="II")
Analysis of Deviance Table (Type II Wald chisquare tests)

Response: PC1
      Chisq Df Pr(>Chisq)
LogGlødetab 112.398  1 < 2.2e-16 ***
Type          18.956  3  0.0002792 ***
```


3 Vandløb

Der er udtaget prøver fra vandløb i årene 2011-2018, hvor oplandene er inddeelt efter bidrag fra: ”rensningsanlæg med avanceret rensning” (RA), ”landbrug og spredt bebyggelse” (LSB) og ”regnbetingede udledninger” (RBU) samt fra vandløbsstationer, der indgår i kontrolovervågningen (KON). Der er udtaget både vandprøver og sedimentprøver.

3.1 Vandløbsvand

For vandprøverne er det kun for metallerne, at datasættet er tilstrækkeligt til, at der kan laves en statistisk analyse.

3.1.1 Metaller

I Tabel 3.1 ses en liste over de målte metaller med navn og Stancodekode (ScKode). Under halvdelen af de indsamlede prøver er analyseret for arsen, aluminium og vanadium, og disse tre metaller er derfor udeladt af den statistiske analyse.

Tabel 3.1. Oversigt over metaller målt i vandløbsvand med angivelse af, hvilke der er udeladt af den statistiske analyse.

ScKode	Stofnavn	Indgår i statistiske analyser	Udgår pga.	
			for få analyser	for få værdier over detektionsgrænsen
274	Bly	X		
279	Cadmium	X		
318	Kobber	X		
319	Kviksølv		X	
326	Nikkel	X		
271	Barium	X		
300	Krom	X		
350	Vanadium		X	
353	Zink	X		
270	Arsen		X	

I Tabel 3.2 ses en oversigt med maksimums-, median-, gennemsnits- og minimumsværdier for de metaller, der indgår i den statistiske analyse (Tabel 3.1).

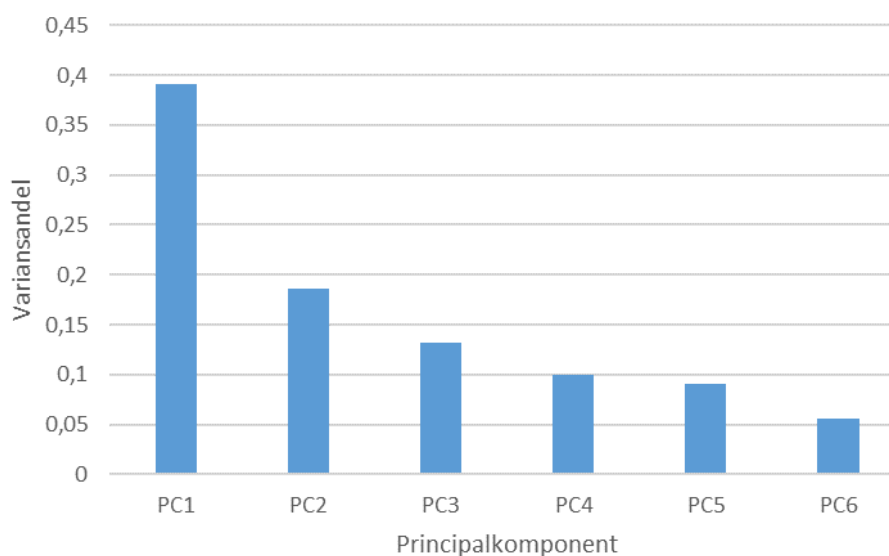
Tabel 3.2. Oversigt over maksimums-, median, gennemsnits- og minimumsværdier for de udvalgte metaller i vandløbsvand, der indgår i de statistiske analyser.

Enhed: µg/l	Bly	Cadmium	Kobber	Nikkel	Barium	Krom	Zink
Maksimum	0,33	0,57	4,2	15	104	1,9	51
Median	0,039	0,012	1,3	1,5	47	0,12	7,8
Gennemsnit	0,052	0,021	1,3	2,2	51	0,25	13
Minimum	0,01	0,0015	0,23	0,32	3,3	0,061	0,76

Variansandelen for principalkomponenterne ses i Figur 3.1. Det ses tydeligt, at der ikke er samme gode interkorrelationer mellem koncentrationsniveauer, som det var tilfældet med metaller i søsediment, hvor den første principal-

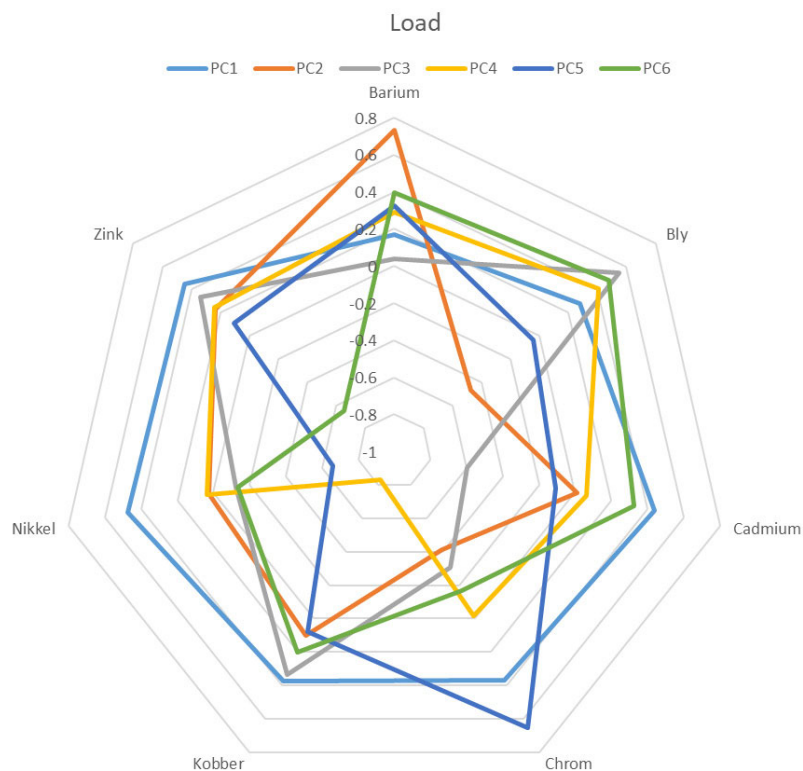
komponent kunne beskrive en stor del af den samlede varians. I stedet er variansen fordelt mere ligeligt mellem de enkelte principalkomponenter. Denne spredning mellem principalkomponenterne indikerer, at der er forskellige årsager til metallernes forekomst i vandløbsvand, og at disse årsager ikke er sammenfaldende.

Figur 3.1. Andelen af den samlede varians i metalkoncentrationer i vandløbsvand, som hver af de seks første principalkomponenter kan forklare.



Load plottet for metallerne er vist i Figur 3.2. Her fremgår det, at load til PC1 stort set er ens for alle metaller, så PC1 afspejler den fælles korrelation, hvor der generelt enten er et relativt højt eller et relativt lavt indhold af metaller. Men ifølge Figur 3.1 beskriver PC1 noget under halvdelen af den samlede varians, og derfor er der tydelige forskelle mellem stofferne. PC2 adskiller primært barium fra bly og krom, da barium har et stærkt positivt load, mens bly og krom har et stærkt negativ load til PC2. Alle andre metaller har et load tæt på 0. Dermed antyder load til PC2, at tilstedeværelsen af barium på den ene side og bly og krom på den anden side har modsatrettede forklaringer. PC3 load adskiller især cadmium, men også, om end i mindre grad, nikkel, begge med lavere koncentrationer, fra de øvrige metaller, mens PC4 adskiller kobber, og især nikkel bliver adskilt med PC5. Nikkel og zink bliver adskilt med PC6. Der fremstår tydeligt et meget broget billede, hvor metallerne antager en række forskellige mønstre i deres forekomst.

Figur 3.2. Load plot for metaller i vandløbsvand og de seks principalkomponenter (PC1-6, se tekst).



Da stort set alle prøver i vandløbene er udtaget på et unikt sted, undersøges sammenhængen mellem oplandstype og koncentrationsniveau med brug af en simpel lineær model for *fixed effects* (oplandstype) uden at tage hensyn til *random effects* fra prøvetagningsstedet. Den eneste signifikante sammenhæng er mellem oplandstype og PC3-scoren (p-værdi=0,02341), se Tabel 3.3. En grafisk visning af størrelserne kan ses i Figur 3.3.

Tabel 3.3. Koefficienttabel for sammenhængen mellem oplandstype og PC3-scoren for metaller i vandprøver fra vandløb. Resultatet af den samlede test fremgår af nederste linje med den generelle signifikans, p-værdi=0,02341.

```
Call:
lm(formula = PC3 ~ Type, data = Dataset)

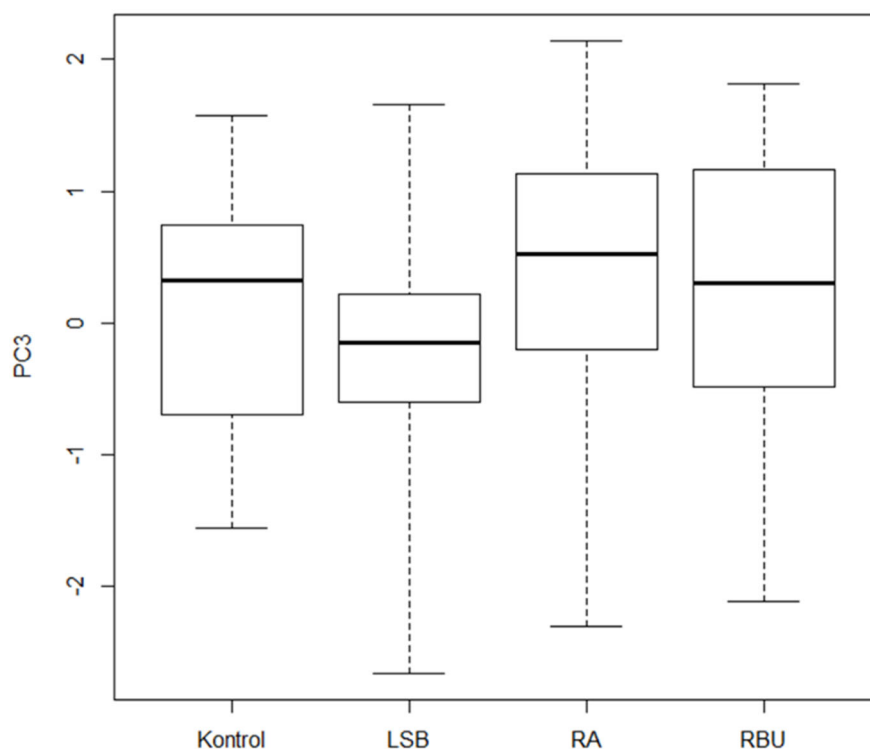
Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-2.68602 -0.59372  0.08025  0.59678  1.89085

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   0.1095     0.2827   0.387   0.699
Type[T.LSB]  -0.3436     0.3054  -1.125   0.263
Type[T.RA]    0.2755     0.3373   0.817   0.416
Type[T.RBU]   0.1398     0.3628   0.385   0.701

Residual standard error: 0.9377 on 116 degrees of freedom
(40 observations deleted due to missingness)
Multiple R-squared:  0.07826, Adjusted R-squared:  0.05442
F-statistic: 3.283 on 3 and 116 DF, p-value: 0.02341
```

Bly, zink, barium og kobber, der har positiv load til PC3 (Figur 3.2), vil iflg. den lineære model have højere koncentrationsniveauer i RA-oplande sammenlignet med især LSB-oplande.

Figur 3.3. Boxplot over sammenhængen mellem PC3-scoren og oplandstypen for bly, zink, barium og kobber i vandprøver fra vandløb.



Det bør dog påpeges, at selvom det synes at være PC3-scoren, som mest sandsynligt er påvirket af oplandstype, så er PC3-scoren udvalgt blandt flere principalkomponenter netop ud fra, at p-værdien er mindst. Derfor er det reelle signifikansniveau for relationen mellem PC3-scoren og oplandstype ikke 0,02341, men bør tillægges en højere værdi og dermed mindre signifikans. For at korrigere for dette foretages en simpel Bonferroni korrektion. Princippet i denne korrektion er, at man deler testniveauet med antallet af enkelttests. I dette tilfælde, hvor PC3 er valgt ud af seks komponenter, foretages der seks enkelttests. Det vil betyde, at et 5 % testniveau svarer til, at den mindste p-værdi for hver test er 5/6 %, altså $p < 0,008$. Da p-værdien for PC3 er 0,02341, og altså større end 0,008, er der ikke nogen signifikant sammenhæng på 5% niveau.

3.2 Vandløbssediment

Sedimentprøver fra vandløb fra forskellige oplandstyper er analyseret for PAH'er og DEHP.

3.2.1 PAH'er

Alle de målte PAH'er er vist i Tabel 3.4. Nogle stoffer er ikke med i analysen, enten fordi de er analyseret for få gange (under halvdelen af prøverne), eller fordi der er stor indflydelse på fordelingen af værdierne, fordi andelen af resultater under detektionsgrænsen er for stor.

Tabel 3.4. Oversigt over de PAH'er, der er målt i vandløbssediment med angivelse af, hvilke der er udelades af de statistiske analyser.

ScKode	Stofnavn	Indgår i analysen	Udgår pga.	
			manglende analyser	for få resultater over detektionsgrænsen
1093	1-Methylpyren			X
1102	2-Methylphenanthren	X		
1104	2-Methylpyren			X
464	Acenaphthen	X		
214	Acenaphthylen	X		
1147	Antracen	X		
232	Benz(a)anthracen	X		
1116	Benz(a)fluoren			X
224	Benz(ghi)perylene			X
1150	Benz[a]pyren	X		
824	Benzfluranthen b+j+k	X		
515	Benzo(e)pyren	X		
1183	Crysen/triphenylen	X		
223	Dibenz(ah)anthracen	X		
504	Dibenzothiophen			X
1105	Dimethylphenanthren		X	
429	Fluoranthen	X		
1146	Fluoren	X		
442	Indeno(1,2,3-cd)pyren	X		
151	Perylen	X		
152	Phenanthren	X		
1148	Pyren	X		

3.3 Uden normalisering

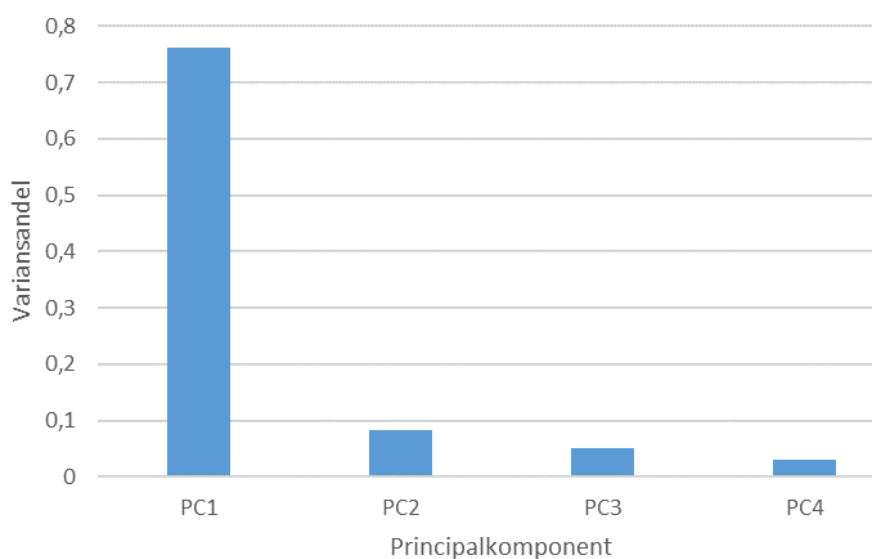
De ikke-normaliserede koncentrationsniveauer for sedimentprøver taget fra vandløb er opsummeret i Tabel. 3.5.

Tabel 3.5. Oversigt over maksimums-, median, gennemsnits- og minimumsværdier for hver af de udvalgte PAH'er i vandløbssediment, der indgår i de statistiske analyser.

Enhed: µg/kgTS	Maksimum	Median	Gennemsnit	Minimum
2-Methylphenanthren	73	4,6	9,15	0,25
Acenaphthen	100	4,6	10,4	0,25
Acenaphthylen	350	13	25,4	0,25
Antracen	430	16	29,3	0,25
Benz(a)anthracen	480	32	58,5	0,75
Benz(ghi)perylene	570	46	87,7	2
Benz[a]pyren	450	44	76,9	1,6
Benzfluranthen b+j+k	1100	100	174,6	4,4
Benzo(e)pyren	420	41	74,3	0,5
Crysen/triphenylen	480	48	86,8	0,5
Dibenz(ah)anthracen	220	12	22,2	0,5
Fluoranthen	920	70	135	3,5
Fluoren	37	4,7	6,94	0,25
Indeno(1,2,3-cd)pyren	360	42	70,3	1
Perylen	1400	38	120	1,6
Phenanthren	230	35	54,3	1,1
Pyren	740	61	115	3,2

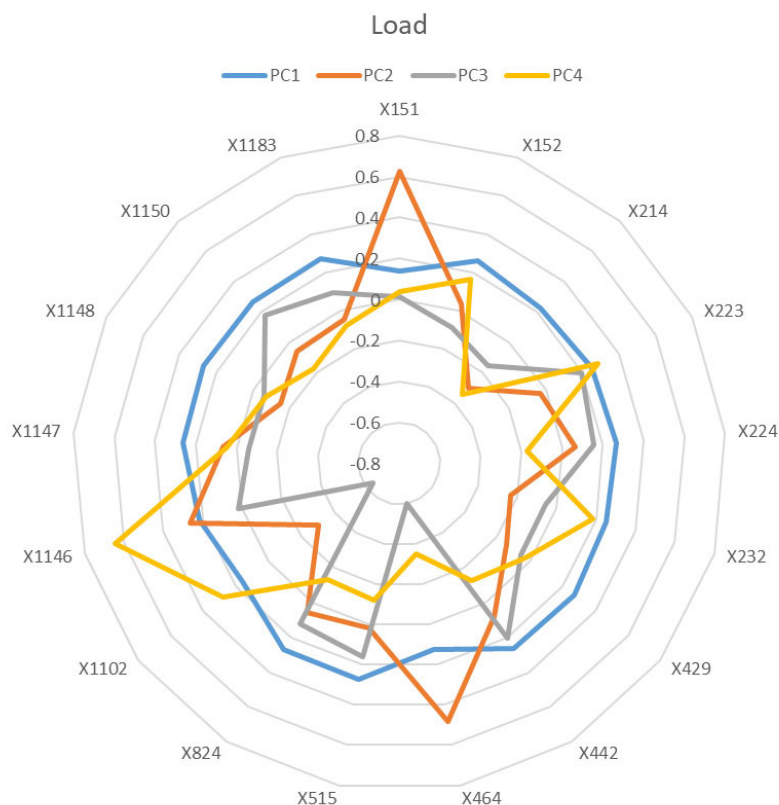
Variansandel beskrevet ved de fire første principalkomponenter er vist i Figur 3.4. Her ses det, at PC1 beskriver en stor del af variansen på samme måde, som det var tilfældet for søsedimentet. PAH'erne udviser altså ikke samme brogede billede som metallerne i vandløbsvandet (Figur 3.1).

Figur 3.4. Andelen af den samlede varians i PAH-koncentrationer i vandløbssediment, som hver af de fire første principalkomponenter kan forklare.



Load plot for PAH'erne i vandløbssediment er vist i Figur 3.5. Sammenlignet med load plot for PAH'er i søsediment (Figur 2.8) ses det, at load på PC2 begge steder er højest for perylen (151). For acenaphten (464) ses der i Figur 3.5 ligeledes højt load på PC2. Flouren (1146), der havde højt load på PC3 i søsedimentet, har i vandløb højt load på PC4 og et lidt mindre, men stadig højt load på PC2. 2-methylphenanthren (1102), der havde højt load på PC4 i søsedimentet, skiller sig stadig ud fra de øvrige stoffer ved et lille load på PC3, fælles med acenaphten (464).

Figur 3.5. Load plot for PAH'er i vandløbssediment og de fire principalkomponenter (PC1-4, se tekst). Stofferne er angivet som koder, der ses i Tabel 3.4.



En simpel lineær model, der udtrykker PC1-scoren som funktion af oplands-type (*fixed effect*), er vist i Tabel 3.6. Her ses en signifikant (p-værdi <0,001) sammenhæng mellem oplandstype og PC1-scoren. Denne sammenhæng er dog ikke lige så signifikant som for søsediment (Tabel 2.6).

Tabel 3.6. Koefficienttabel for den lineære model, der udtrykker PC1-scoren som funktion af oplandstype for ikke-normaliserede PAH-koncentrationer i vandløbssediment.

```
Call:
lm(formula = PC1 ~ Type, data = Dataset)

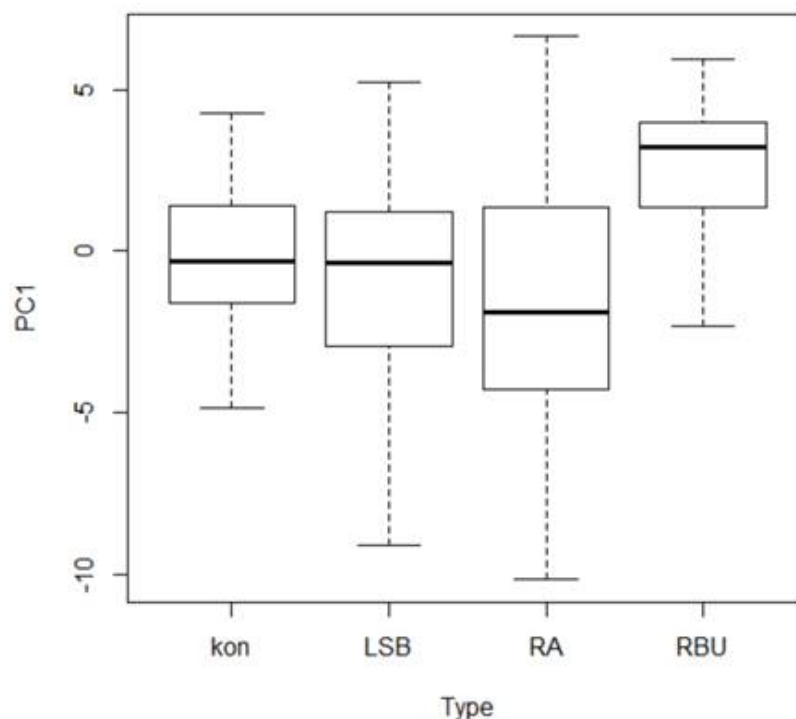
Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-8.9658 -2.1495  0.2981  1.8407  7.8808

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  -0.1373    1.0132   -0.136  0.8925
Type[T.LSB]  -0.5352    1.1099   -0.482  0.6306
Type[T.RA]   -1.0865    1.2507   -0.869  0.3869
Type[T.RBU]   2.8123    1.2235    2.299  0.0235 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.36 on 107 degrees of freedom
(28 observations deleted due to missingness)
Multiple R-squared:  0.1589, Adjusted R-squared:  0.1353
F-statistic: 6.739 on 3 and 107 DF,  p-value: 0.0003304
```

PC1-scoren er vist som boxplot opdelt på oplandstype i Figur 3.6. Der ses en tydelig tendens til, at PC1 har højere værdi for RBU-oplande sammenlignet med de andre oplandstyper.

Figur 3.6. Boxplot, der viser PC1-scoren for ikke-normaliserede PAH-koncentrationer i de forskellige oplandstyper.

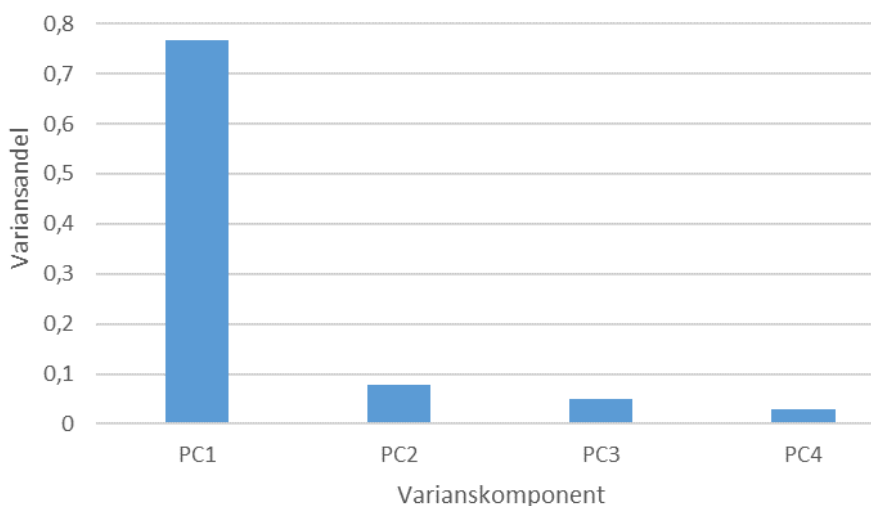


3.4 Med normalisering

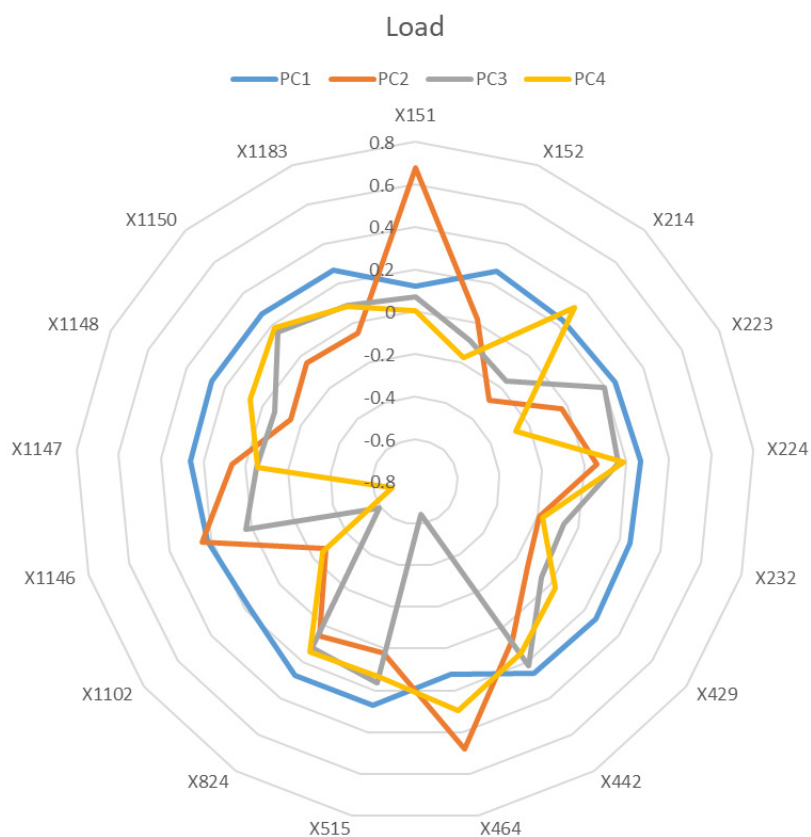
PAH-indholdet i vandløbssediment er efter normalisering til glødetab på 20 % undersøgt på samme måde som PAH-indholdet i søsediment.

Variationsandelen for PC1 er stor for de normaliserede PAH-koncentrationer, se Figur 3.7. I load plottet i Figur 3.8 skiller perylen (151), fluoren (1146) og ace-naphthen (464) sig ud fra de andre stoffer på PC2, PC3 og PC4, men det er ikke helt så tydeligt som for de ikke-normaliserede koncentrationer.

Figur 3.7. Andelen af den samlede varians på normaliserede PAH-koncentrationer i vandløbssediment, som hver af de fire første principalkomponenter kan forklare.



Figur 3.8. Load plot for normaliserede PAH-koncentrationer i vandløbssediment og de fire principalkomponenter (PC1-4, se tekst). Stofferne er angivet som koder, der ses i Tabel 3.4.



PC1-scoren har stadig en signifikant sammenhæng med oplandstypen (p-værdi=0,002833) (Tabel 3.7), selvom den ikke er helt så stærk, som det var tilfældet for de ikke-normaliserede prøver, se Tabel 3.6.

Tabel 3.7. Koefficienttabel for den lineære model, der udtrykker PC1-scoren som funktion af oplandstype for normaliserede PAH-koncentrationer.

```
Call:
lm(formula = PC1 ~ Type, data = Dataset)

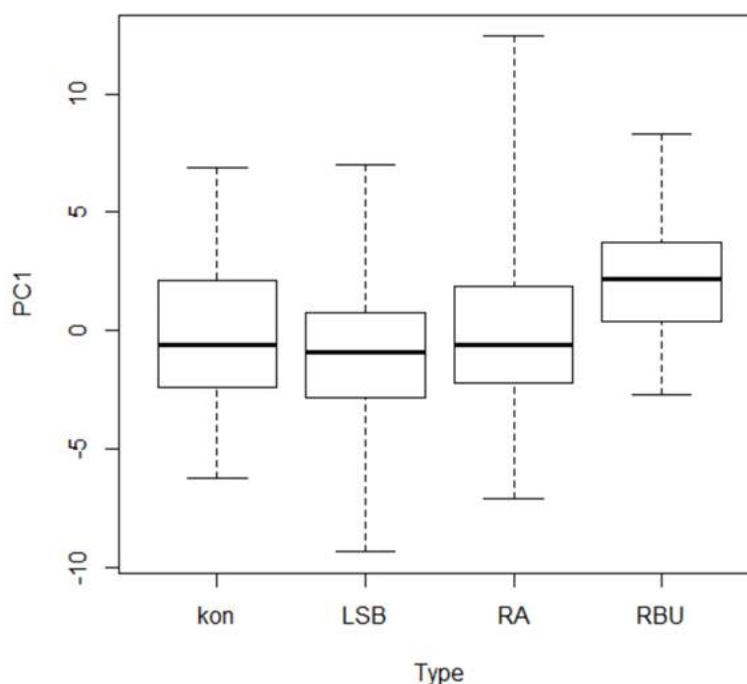
Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-8.397 -2.042 -0.319  1.719 12.338

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  -0.2377     1.0395  -0.229  0.8195
Type[T.LSB]  -0.7441     1.1387  -0.653  0.5148
Type[T.RA]    0.3384     1.2832   0.264  0.7925
Type[T.RBU]   2.5088     1.2553   1.998  0.0482 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.448 on 107 degrees of freedom
(28 observations deleted due to missingness)
Multiple R-squared:  0.1226, Adjusted R-squared:  0.09795
F-statistic: 4.982 on 3 and 107 DF, p-value: 0.002833
```

PC1-scoren er vist for de forskellige oplands typer i Figur 3.9, og der ses en svag tendens til, at PC1-scoren er højest for RBU-oplande.

Figur 3.9. Boxplot, der viser PC1-scoren for de forskellige oplands typer og for de normaliserede PAH-koncentrationer.



3.4.1 DEHP

Der er ikke fundet signifikant sammenhæng mellem DEHP-koncentration i vandløbssediment og oplandstype, hverken for ikke-normaliserede (Tabel 3.8) eller for normaliserede koncentrationer (Tabel 3.9). Dette fremgår af p-værdien (nederst i koefficienttabellerne), som er større end 0,05.

Tabel 3.8. Koefficienttabel for lineær model for ikke-normaliserede DEHP-koncentrationer i vandløbssediment.

```
Call:
lm(formula = X102 ~ Type, data = Dataset)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-4.0712 -1.0674 -0.0370  0.8429  4.9927

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  4.8595     0.3506  13.859  <2e-16 ***
Type[T.LSB]  0.9873     0.6321   1.562  0.1230
Type[T.RA]   0.8212     0.5544   1.481  0.1433
Type[T.RBU]  1.5405     0.6001   2.567  0.0125 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.822 on 67 degrees of freedom
(68 observations deleted due to missingness)
Multiple R-squared:  0.09865, Adjusted R-squared:  0.05829
F-statistic: 2.444 on 3 and 67 DF,  p-value: 0.07158
```

Tabel 3.9. Koefficienttabel for lineær model for normaliserede DEHP-koncentrationer i vandløbssediment.

```
Call:
lm(formula = X102 ~ Type, data = Dataset)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-4.6006 -1.1432 -0.2289  0.8219  4.6325

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  5.6505     0.3162  17.870  <2e-16 ***
Type[T.LSB]  0.5878     0.5700   1.031  0.3062
Type[T.RA]   0.8774     0.5000   1.755  0.0839 .
Type[T.RBU]  1.3125     0.5411   2.426  0.0180 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.643 on 67 degrees of freedom
(68 observations deleted due to missingness)
Multiple R-squared:  0.09137, Adjusted R-squared:  0.05068
F-statistic: 2.246 on 3 and 67 DF,  p-value: 0.09099
```

4 Konklusion

Generelt udviser koncentrationsniveauerne en log-normalfordelt variation. Der er dog udfordringer for stoffer, der forekommer i så lave koncentrationsniveauer, at mange analyser giver resultater under detektionsgrænsen. Det er valgt at udelade stoffer, hvis normalfordeling på log skala syntes at blive påvirket af usikkerhed som følge af, at for mange værdier er under detektionsgrænsen. Desuden er stoffer med for få observationer udeladt af den statistiske analyse.

Søsediment

I analysen af søsediment indgår metaller og PAH'er. DEHP blev udeladt på grund af, at for mange resultater var under detektionsgrænsen.

Der er en generel positiv kovariation mellem koncentrationerne af stofferne, både inden for henholdsvis metaller og PAH'er, men også samlet set for metaller og PAH'er. Denne kovarians udtrykt ved første principalkomponent har en statistisk signifikant sammenhæng, der viser øget koncentrationsniveau i den specifikke oplandstype "regnbetingede udledninger" (RBU).

Fra PCA-analysen fremkom en dominerende gruppe af henholdsvis metaller og PAH'er, som fulgte hinanden ved primært at have load til første komponent. Det betyder, at for stoffer fra denne gruppe gælder det, at måling for ét stof også giver information om forventet koncentrationsniveau for de andre stoffer i gruppen. Disse stoffer kan desuden suppleres med de stoffer, som har load på de andre principalkomponenter, da disse stoffer kan afspejle en anden kausalitet og derfor danne en mere komplet kortlægning af mulige forureningskilder.

Anvendelse af normaliserede værdier (metaller normaliseret til fastlagt lithiumindhold og PAH'er til fastlagt glødetab) modvirker den signifikante sammenhæng mellem oplandstype og koncentrationsniveauer. For metallerne mistes den signifikante sammenhæng ($p=0,17$) ved normalisering. Normaliseringen er derfor ikke i stand til at underbygge en mere specifik identifikation af indikatorstoffer eller forbedre en signifikant sammenhæng med oplandstyper.

Vandløbsvand

For vandløbsvand er det kun metallerne, som udviser tilstrækkeligt med positive fund til, at de kan indgå i en statistisk analyse. Metallerne udviser en meget divers sammensætning, hvor de forskellige metaller ofte ikke er til stede samtidigt i høje koncentrationer i prøver fra vandløb i de forskellige oplandstyper. Derved adskiller metallerne i vandløbsvand sig fra metallerne i søsediment, hvor der var en bedre kovariation. Det, at metallerne ikke alle fulgte samme mønster, betyder også, at der ikke var samme signifikante relation mellem første principalkomponent og oplandstype, som det var tilfældet i søsediment. Det er derfor ikke muligt med PCA-analysen at identificere stoffer, som i vandløbsvand kan optræde som indikatorer for bestemte oplandstyper.

Vandløbssediment

I analysen af vandløbssediment indgår PAH'er og blødgøreren DEHP.

PAH'erne i vandløbssediment udviste i store træk den samme positive kovariation som i søsediment. Der var ligeledes en signifikant sammenhæng med oplandstypen, hvor forventet koncentrationsniveauer i RBU-oplande var højere end i de øvrige oplandstyper. Der gælder således de samme betragtninger omkring indikatorstoffer som beskrevet for søsediment ovenfor.

De normaliserede koncentrationsniveauer af PAH'er udviste i vandløb stort set den samme signifikante sammenhæng med oplandstypen som de ikke-normaliserede koncentrationsniveauer, hvor det modsatte som nævnt var tilfældet for de normaliserede koncentrationsniveauer for søsediment.

DEHP-koncentrationen i vandløbssediment er undersøgt for sammenhæng med vandløbets oplandstype. Der blev ikke fundet nogen signifikant relation til oplandstypen.

5 Referencer

Boutrup, S., Holm, A.G., Bjerring, R., Johansson, L.S., Strand, J., Thorling, L., Brusch, W., Ernstsen, V., Ellermann, T. & Bossi, R. (2015): Miljøfremmede stoffer og metaller i vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2004-2012. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 242 s. - Videnskabelig rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 142

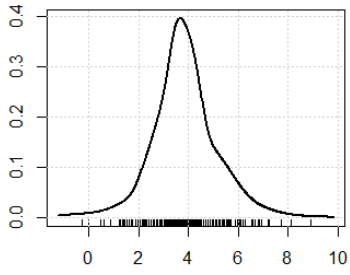
Miljøstyrelsen, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ved Aarhus Universitet samt GEUS – De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (2017): NOVANA Det nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur 2017-21. Programbeskrivelse. Udgivet af Miljø- og Fødevarerministeriet.

Naturstyrelsen, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (2011): Det Nationale Overvågningsprogram for Vand og Natur. NOVANA 2011-2015. Programbeskrivelse. Udgivet af Miljøministeriet.

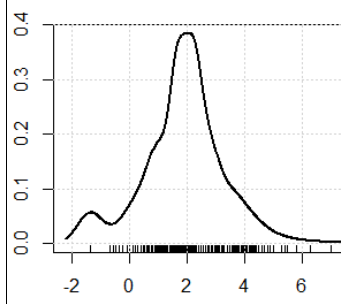
Bilag A

ScKod	Density plot	ScKod	Density plot	ScKod	Density plot
e		e		e	
151		464		1116	
152		504		1146	
214		515		1147	
223		824		1148	
224		1093		1150	

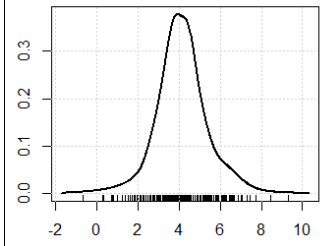
232



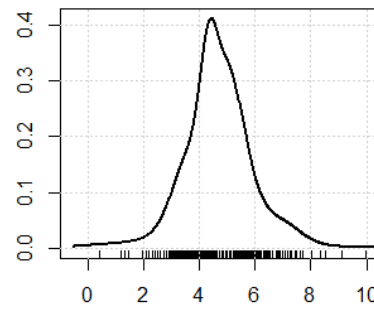
1102



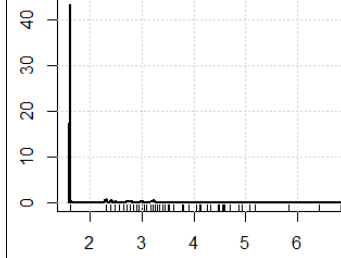
1183



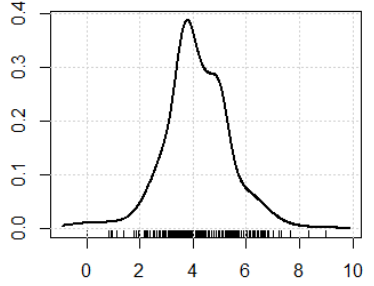
429



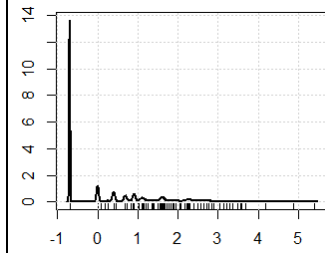
1104



442



1105



VURDERING AF KAMPAGNEMÅLING AF MILJØFARLIGE FORURENENDE STOFFER I VANDLØB OG SØER

NOVANA-overvågningen af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i vandløb og søer blev i perioden 2011-2016 gennemført i kampagner. Det betød, at der i den operationelle overvågning blev analyseret for stoffer, som var vurderet til at være relevante i forhold til en potentiel kilde til påvirkning af vandområdet.

Fra MFS-overvågningen analyseres data fra hhv. søer (sedimentprøver) og vandløb (både vand- og sedimentprøver), som blev indsamlet i perioden 2011-2018. Undersøgelsen søger at kortlægge, hvilke stoffer der findes ved de enkelte kilder, og om der er statistisk forskel i koncentrationerne mellem stationer, der kan henføres til de forskellige potentielle kilder (beliggende i forskellige oplandstyper). Den statistiske analyse er baseret på Principal Component Analysis (PCA) efterfulgt af test af, om der er signifikant sammenhæng mellem oplandstyper og PCA-scorer ved brug af lineære modeller. Det er undersøgt, om det samlede kemiske fingeraftryk kan identificeres som signifikant forskelligt mellem stationer i forskellige oplandstyper. I tilfælde af signifikante grupperinger af stoffer i forhold til deres oplandstype, fortolkes de enkelte stoffers betydning for denne gruppering. Analysen omfatter metaller, PAH'er og DEHP i forhold til oplandstyperne "landbrug og spredt bebyggelse", "regnbetingede udledninger" og "rensningsanlæg med avanceret rensning".

I søsediment er der fundet sammenhæng mellem koncentrationerne inden for grupperne af henholdsvis metaller og PAH'er og for metaller og PAH'er, samlet set. I vandløbs-sediment er der fundet sammenhæng mellem koncentrationerne inden for gruppen af PAH'er. Både for sø- og vandløbs-sediment er der fundet signifikant sammenhæng med oplandstypen "regnbetingede udløb" og PAH'erne, med et forventet lidt højere koncentrationsniveau sammenlignet med de øvrige oplandstyper i undersøgelsen. I vandløbsvand er der ikke fundet sammenhæng mellem koncentrationerne af metaller eller sammenhæng med nogen af oplandstyperne i undersøgelsen.