

Nauwkeurigheid jaarvracht- schattingen opgeloste stoffen

Nauwkeurigheid jaarvracht- schattingen opgeloste stoffen

Opdrachtgever:
Deltares

Auteurs:
drs. Paul K. Baggelaar (*Icastat*)
ir. Eit C.J. van der Meulen (*AMO, Adviesbureau Modelling en Optimalisatie*)

21 december 2010



Niagara 18
1186 JP AMSTELVEEN
Tel.: 020 641 52 11
paul.baggelaar@planet.nl

INHOUD

SAMENVATTING	2
1 INLEIDING.....	5
1.1 DOELSTELLINGEN VAN DE UIT TE VOEREN STUDIE	5
1.2 HOOFDLIJNEN VAN ONZE AANPAK.....	5
1.3 OVER DIT RAPPORT	7
2 VOORBEWERKING BASISGEGEVENS	8
2.1 MEETDICHTHEDEN VAN DE ONTVANGEN MEETREEKSEN	8
2.2 DETAILS VAN DE VOORBEWERKING	9
2.3 GESCHIKTHEIDSBEOORDELING MEETREEKSEN	10
3 WERKWIJZE EN BEVINDINGEN ONDERDEEL 1	11
3.1 DETAILS VAN DE WERKWIJZE	11
3.2 TESTEN VAN DE ALGORITMEN.....	13
3.3 PRESENTATIE EN EVALUATIE VAN DE RESULTATEN.....	15
3.3.1 <i>Presentatie van de resultaten</i>	15
3.3.2 <i>Evaluatie van de resultaten</i>	20
3.4 CONCLUSIES OVER DIT ONDERDEEL	22
4 WERKWIJZE EN BEVINDINGEN ONDERDEEL 2	23
4.1 DETAILS VAN DE WERKWIJZE	23
4.2 PRESENTATIE EN EVALUATIE VAN DE RESULTATEN.....	24
4.2.1 <i>Presentatie van de resultaten</i>	24
4.2.2 <i>Evaluatie van de resultaten</i>	29
4.3 CONCLUSIES OVER DIT ONDERDEEL	31
AANGEHAALDE LITERATUUR.....	33
BIJLAGE 1: PLOTS MEETREEKSEN NA CORRIGEREN VOOR NULWAARDEN	34
BIJLAGE 2: PLOTS 'WERKELIJKE' VRACHTREEKSEN OP DAGBASIS.....	40
BIJLAGE 3: TABEL ONNAUWKEURIGHEID JAARVRACHTSCHATTING BIJ DAGMETINGEN.....	45
BIJLAGE 4: TABEL ONNAUWKEURIGHEID JAARVRACHTSCHATTING BIJ PERIODEGEMIDDELDE METINGEN	46

Samenvatting

Dit rapport beschrijft aanpak en bevindingen van een studie naar de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen van een aantal opgeloste stoffen in Rijn en Maas, als functie van de meetfrequentie.

Kern van de aanpak

Voor elke stof is de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen bepaald door met simulatie subreeksen te trekken uit een vrachtreeks op dagbasis, die de werkelijke vracht voldoende benadert. Door vervolgens de jaarschattingen af te zetten tegen de 'werkelijke' jaarvracht, kunnen kenmerken van de kansverdeling van de nauwkeurigheid worden vastgesteld.

Beschouwde stoffen, jaren en meetfrequenties

Deze studie richtte zich op zes stoffen voor de Rijn bij Lobith, namelijk totaal-fosfaat, nitraat, ammonium, chloride, diuron en isoproturon en drie voor de Maas bij Eijsden, namelijk ammonium, chloride en zink.

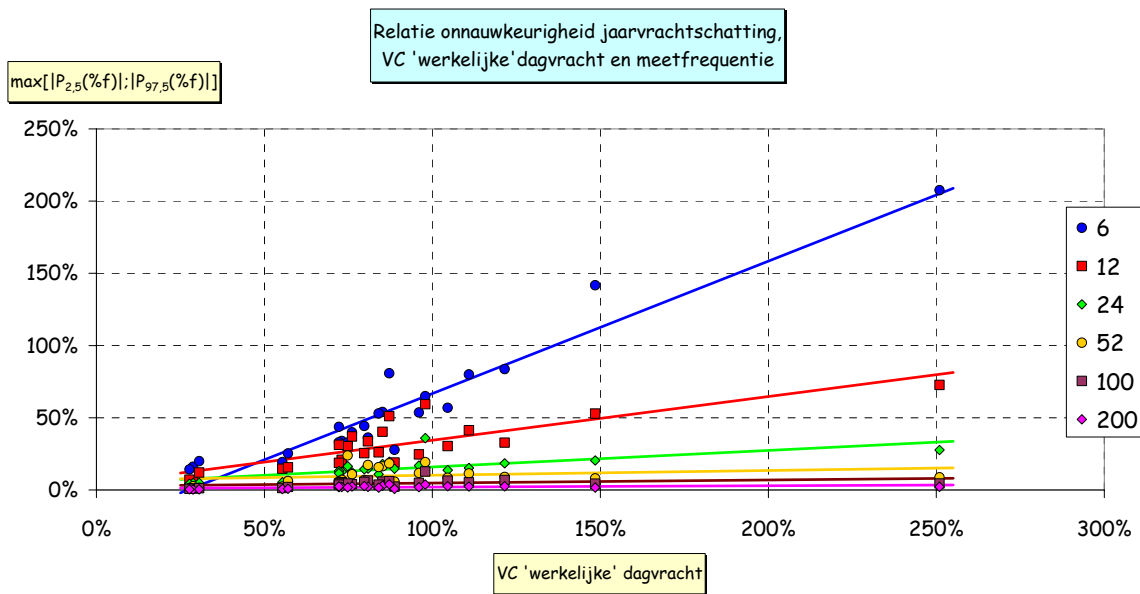
De nauwkeurigheden van de jaarvrachtschattingen zijn vastgesteld voor de jaren 2003, 2005 en 2007, respectievelijk een droog jaar, een gemiddeld jaar en een nat jaar, voor wat betreft de gemiddelde neerslag in Nederland. Een uitzondering is zink in de Maas bij Eijsden. Voor deze stof is de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting vastgesteld voor het jaar 2009, aangezien zijn meetreeks pas medio 2008 start. Het jaar 2009 is overigens een bijna gemiddeld jaar voor wat betreft de gemiddelde neerslag in Nederland.

De beschouwde meetfrequenties zijn (uitgedrukt in het aantal metingen per jaar): 6 (tweemaandelijks), 12 (maandelijks), 24 (halfmaandelijks), 52 (wekelijks), 100 en 200.

Bevindingen

Uit de simulaties blijkt dat de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting niet alleen afhangt van de meetfrequentie, maar ook van de relatieve variatie van de vracht. In onderstaande figuur is de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting (Y-as) uitgezet tegen de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht (X-as), waarbij met markers onderscheid is gemaakt tussen de zes meetfrequenties. De onnauwkeurigheid is hier gekwantificeerd als het maximum van twee waarden, namelijk de absolute waarde van het 2,5-percentiel en de absolute waarde van het 97,5 percentiel, beide van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting. In de figuur is voor elke meetfrequentie afzonderlijk de met lineaire regressie afgeleide relatie weergegeven met een modellijn.

Relatie tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting en de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht, met onderscheid naar de meetfrequentie. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op dagmetingen van afvoer en concentratie.



Uit de figuur blijkt dat de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting groter is bij een lagere meetfrequentie en bij een grotere relatieve variatie van de werkelijke dagvracht. Bij een lagere meetfrequentie is er een grotere toename van de onnauwkeurigheid als de relatieve variatie van de werkelijke dagvracht toeneemt. Dit blijkt ook uit onderstaande tabel, die de met lineaire regressie geschatte helling per meetfrequentie vermeldt.

Per meetfrequentie de met lineaire regressie geschatte helling. Deze helling is de modelparameter voor de lineaire relatie tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting en de variatiecoëfficiënt van de werkelijke dagvracht.

Meetfrequentie	helling [%/%]
6	0.92
12	0.30
24	0.11
52	0.03
100	0.02
200	0.01

De relatieve variatie van de dagvracht verschilt doorgaans per vrachtreeks en kan ook per jaar verschillen. Voor de beschouwde parameters was deze in het droge jaar 2003 doorgaans groter.

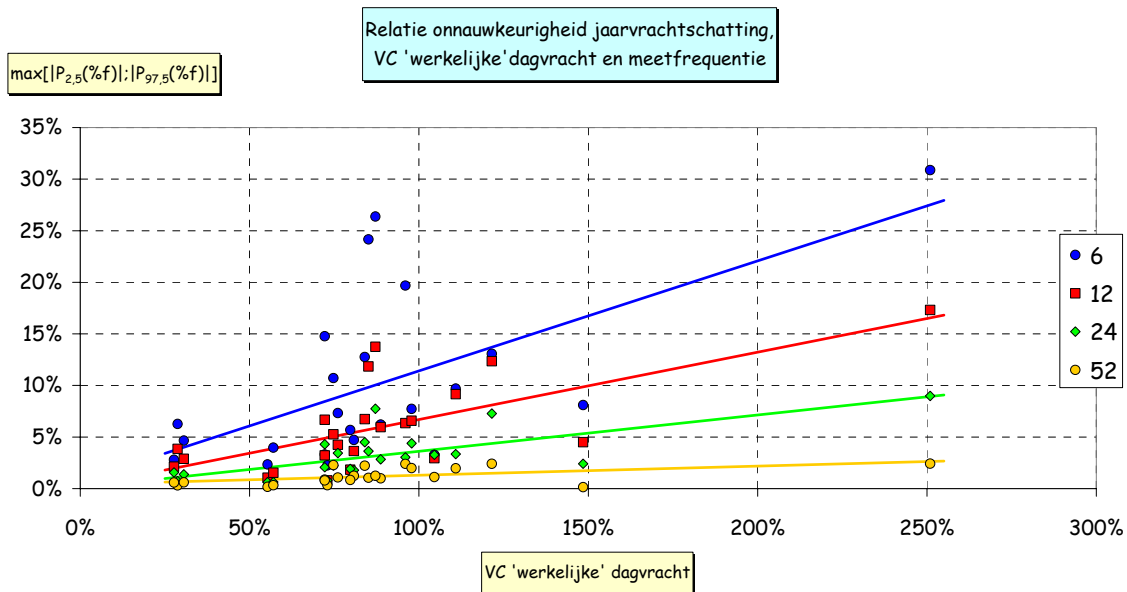
Nauwkeurigheid jaarvrachtschatting bij periodegemiddelde metingen

Bij deze studie is ook de nauwkeurigheid vastgesteld van jaarvrachtschattingen gebaseerd op periodegemiddelde concentratiemetingen. Daarbij is uitgegaan van de volgende aantallen periodegemiddelden per jaar: 52 (weekgemiddelden), 24 (halfmaandelijke gemiddelden), 12 (maandgemiddelden) en 6 (tweemaandelijke gemiddelden).

Voor dezelfde combinatie van vrachtreeks, kalenderjaar en meetfrequentie blijkt de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op periodegemiddelden substantieel groter dan die van jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen, gemiddeld een factor 8.

Net zoals we al zagen voor jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen, blijkt uit onderstaande figuur dat ook de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op periodegemiddelde metingen groter is bij een lagere meetfrequentie en bij een grotere relatieve variatie van de werkelijke dagvracht. Bij een lagere meetfrequentie is er een grotere toename van de onnauwkeurigheid als de relatieve variatie van de werkelijke dagvracht toeneemt. Deze toename is echter een factor 3 tot 9 minder groot dan bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen. Het verschil neemt af als de meetfrequentie toeneemt.

Relatie tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting en de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht, met onderscheid naar de meetfrequentie. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde concentratiemetingen.



Bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op periodegemiddelden zijn de gemiddelde relatieve fouten duidelijk meer geprononceerd ten opzichte van het onnauwkeurigheidsbereik dan bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen. Dit komt doordat bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op periodegemiddelden deelvrachten worden geschat uit het product van periodegemiddelden van twee gerelateerde variabelen (concentratie en afvoer). Dit geeft per definitie een systematische fout. Mogelijk worden de systematische fouten ook vergroot of verkleind doordat periodegemiddelden aan het begin en het eind van het jaar tevens informatie bevatten over deelvrachten van de aangrenzende kalenderjaren en daardoor enige vertekening geven.

1 Inleiding

In het kader van het hoofdproject *Vrachten Noordzee*, dat Deltares uitvoert voor Waterdienst Rijkswaterstaat, heeft Deltares¹ ons verzocht te assisteren bij het deelproject dat voor verschillende meetfrequenties de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen van opgeloste stoffen in beeld moet brengen. Dit rapport beschrijft onze aanpak en bevindingen.

1.1 Doelstellingen van de uit te voeren studie

Deze studie heeft twee doelstellingen, namelijk:

1. Bepaal, uitgaande van dagmetingen van afvoer en concentratie, zowel voor de Rijn bij Lobith als de Maas bij Eijsden, voor verschillende meetfrequenties de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen van een aantal opgeloste stoffen, volgens de aanpak die eerder is toegepast door [Klavers en De Vries, 1993], zij het dat ditmaal alleen de zogenaamde 'directe methode' van jaarvrachtschatting moet worden beschouwd.
2. Bepaal, uitgaande van dagmetingen van afvoer en periodegemiddelde concentratiemetingen, zowel voor de Rijn bij Lobith als de Maas bij Eijsden, voor verschillende meetfrequenties de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen van een aantal opgeloste stoffen.

1.2 Hoofdpijnen van onze aanpak

De nauwkeurigheid van een jaarvrachtschatting is de mate van overeenstemming tussen de schatting en de werkelijke jaarvracht, die wordt bepaald door het gecombineerde effect van de systematische fout en de toevallige fout van de jaarvrachtschatting. In deze studie gebruiken we de relatieve fout van een jaarvrachtschatting als maat voor zijn nauwkeurigheid (zie § 3.1).

Om de relatieve fout te kunnen bepalen, dient de schatting te worden vergeleken met de werkelijke jaarvracht. We gaan er van uit dat de som van de 365 dagvrachten, die zijn berekend uit de dagelijkse metingen van afvoer en concentratie, een voldoende bruikbare benadering geeft van de werkelijke jaarvracht.

Afbakening stoffen, jaren en meetfrequenties

Deze studie richt zich op de volgende opgeloste stoffen:

- ✓ voor de Rijn bij Lobith: totaal-fosfaat, nitraat, ammonium, chloride, diuron en isoproturon;
- ✓ voor de Maas bij Eijsden: ammonium, chloride en zink.

De nauwkeurigheden van jaarvrachtschattingen worden vastgesteld voor de jaren 2003, 2005 en 2007, respectievelijk een droog jaar, een gemiddeld jaar en een nat jaar (zie tabel 1.1).

Tabel 1.1: De gemiddelde jaarlijkse neerslag in Nederland in 2003, 2005 en 2007 en de normaal van deze grootheid.

Gemiddelde neerslaghoeveelheid Nederland [mm]			
normaal	2003	2005	2007
797	631	785	920

¹ In deze vertegenwoordigd door ir. Jos van Gils (senior adviseur waterkwaliteit, Deltares).

Aangezien de meetreeks van zink in de Maas bij Eijsden pas medio 2008 start, wordt de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting voor deze parameter vastgesteld voor het jaar 2009. De gemiddelde jaarlijkse neerslag in Nederland bedroeg dat jaar 738 mm, wat als bijna gemiddeld kan worden opgevat.

Voor het eerste onderdeel worden de volgende meetfrequenties beschouwd (uitgedrukt in het aantal metingen per jaar): 6 (tweemaandelijks), 12 (maandelijks), 24 (halfmaandelijks), 52 (wekelijks), 100 en 200.

Voor het tweede onderdeel is het te beschouwen jaarlijks aantal periodegemiddelde concentratiemetingen achtereenvolgens 52 (weekgemiddelden), 24 (halfmaandelijkse gemiddelden), 12 (maandgemiddelden) en 6 (tweemaandelijkse gemiddelden).

Onderstaande tabel 1.2 vat de kenmerken van de twee onderdelen van deze studie samen.

Tabel 1.2: Kenmerken van de twee onderdelen van deze studie.

Onderdeel	Systeem	Locatie	Parameter	Jaar	Jaarvrachtschatten uit	Meetfrequentie [aantal/jaar]	Werkelijke vracht volgt uit
1	Rijn	Lobith	tot-P, NO ₃ , NH ₄ , Cl, diuron, isoproturon	2003, 2005, 2007	dagmetingen Q en C	Q en C: 6, 12, 24, 52, 100, 200	jaar dagmetingen Q en C
	Maas	Eijsden	NH ₄ , Cl	2003, 2005, 2007	dagmetingen Q en C	Q en C: 6, 12, 24, 52, 100, 200	jaar dagmetingen Q en C
			Zn	2009			
2	Rijn	Lobith	tot-P, NO ₃ , NH ₄ , Cl, diuron, isoproturon	2003, 2005, 2007	dagmetingen Q en periodegemiddelde C	Q: 365, gemidd C: 6, 12, 24, 52	jaar dagmetingen Q en C
	Maas	Eijsden	NH ₄ , Cl	2003, 2005, 2007	dagmetingen Q en periodegemiddelde C	Q: 365, gemidd C: 6, 12, 24, 52	jaar dagmetingen Q en C
			Zn	2009			

Na voorbewerking van de meetreeksen van afvoer en concentratie, worden daar de vrachtreeksen uit samengesteld, die in deze studie zullen fungeren als de 'werkelijkheid'.

Per combinatie van vrachtreeks, jaar en meetfrequentie zal dan een set jaarvrachtschattingen worden gegenereerd. In deze studie hanteren we de directe methode van jaarvrachtschatting, die bij een equidistante meetreeks als vorm heeft:

$$\hat{V} = F \cdot \left(\sum_{i=1}^n C_i \cdot Q_i \right) \cdot \Delta t \quad [1]$$

waarin \hat{V} de schatting van de jaarvracht, F een conversiefactor (om rekening te houden met de meeteenheden), C_i de concentratie op meetdag i (i loopt van 1 tot en met n), Q_i de gemiddelde dagafvoer op meetdag i en Δt het meetinterval [dag]. Het toepassen van de directe methode is conform het advies dat [Klavers en De Vries, 1993] gaven voor opgeloste stoffen.

Door de jaarvrachtschattingen te vergelijken met de 'werkelijke' jaarvrachten, zullen vervolgens kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatter worden bepaald en tabelmatig en grafisch worden gepresenteerd.

Voor wat betreft onderdeel 1 zullen we verdisconteren dat er in de praktijk bij elk van de te beschouwen frequenties van concentratiemetingen sprake zal zijn van een semi-equidistante reeks, waarbij het meetinterval enige variatie vertoont rond een centrale waarde. Bij onze simulaties van meetstrategieën zullen we hier zo goed mogelijk op aansluiten, door meetintervallen te trekken uit een driehoekige kansverdeling rond de centrale waarde. Dit maakt overigens ook meer simulaties mogelijk.

Voor wat betreft onderdeel 2 ligt dat anders, aangezien er bij periodegemiddelde concentratiemetingen altijd sprake is van een equidistante reeks. Dit geeft een begrenzing aan het aantal via simulatie te verkrijgen jaarvrachtschattingen.

1.3 Over dit rapport

Na deze inleiding beschrijft hoofdstuk 2 de keuzen die we hebben gemaakt bij de voorbewerking van de basisgegevens. De werkwijze en bevindingen van onderdeel 1 (nauwkeurigheid jaarvrachtschattingen bij dagmetingen), respectievelijk onderdeel 2 (nauwkeurigheid jaarvrachtschattingen bij periodegemiddelde metingen) zijn beschreven in hoofdstuk 3, respectievelijk hoofdstuk 4. Het hoofddeel van dit rapport sluit af met de alfabetische lijst van de aangehaalde literatuur.

Dit rapport bevat vier bijlagen. Bijlage 1 toont de meetreeksplots van de concentraties en afvoeren na het corrigeren voor nulwaarden (zie ook § 2.2) en bijlage 2 toont de plots van de 'werkelijke' vrachtreksen op dagbasis. Bijlagen 3 en 4 vermelden de kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting per combinatie van meetlocatie, parameter, kalenderjaar en meetfrequentie, voor respectievelijk jaarvrachtschattingen op basis van dagmetingen (bijlage 3) en jaarvrachtschattingen op basis van periodegemiddelde metingen (bijlage 4).

2 Voorbewerking basisgegevens

2.1 Meetdichtheden van de ontvangen meetreeksen

De meetreeksen van de parameters zijn opgehaald via Aqualarm, terwijl de meetreeksen van de afvoeren zijn opgehaald via de waterdatadesk. In beide gevallen zijn de gegevens vanaf 2000 opgevraagd.

Onderstaande tabel 2.1 toont de meetdichtheidsmatrix van de ontvangen gegevens, met per combinatie van meetreeks en kalenderjaar het aantal meetwaarden. De meetwaarden van de afvoer betreffen overigens daggemiddelden, terwijl de concentraties met steekmonsters zijn bepaald.

Tabel 2.1: Meetdichtheidsmatrix van de ontvangen gegevens. Bij meer dan 360 meetwaarden per jaar is de cel groen gekleurd, bij 340 t/m 360 meetwaarden is de cel lichtgroen gekleurd en bij minder dan 340 meetwaarden is de cel niet gekleurd.

Meetlocatie	Parameter	Eenheid	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Lobith	ammonium	mg-N/l	0	96	351	365	363	362	354	343	366	362	319
Lobith	chloride	mg/l	4017	2420	351	365	363	362	362	341	366	362	319
Lobith	debiet	m ³ /s	366	365	365	365	366	365	365	365	366	365	121
Lobith	diuron	µg/l	26	431	603	248	0	577	754	658	507	621	0
Lobith	fosfaat totaal	mg-P/l	0	95	351	365	363	362	363	343	366	362	319
Lobith	isoproturon	µg/l	78	430	603	248	0	577	754	716	681	694	286
Lobith	nitraat	mg-N/l	0	95	348	365	363	360	360	343	365	362	317
Eijsden	ammonium	mg/l	0	4286	7426	8105	7807	8084	8448	8216	8116	8255	7312
Eijsden	chloride	mg/l	0	4368	7744	8378	7936	8209	8230	8461	8409	8338	7243
Eijsden	debiet	m ³ /s	366	365	365	365	366	365	365	365	366	364	0
Eijsden	zink	µg/l	0	0	48	49	0	0	0	0	711	1089	1108

Er komen geen gecensureerde waarden voor bij de gegevens (dit zijn waarden voorafgegaan door een '<'-teken). De gegevens bevatten wel nulwaarden, zoals te zien in de matrix van tabel 2.2.

Tabel 2.2: Matrix van nulwaarden van de ontvangen gegevens.

Meetlocatie	Parameter	Eenheid	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Lobith	ammonium	mg-N/l	0	1	2	0	0	0	0	0	0	1	0
Lobith	chloride	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lobith	debiet	m ³ /s	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lobith	diuron	µg/l	26	424	603	248	0	40	53	92	37	618	0
Lobith	fosfaat totaal	mg-P/l	0	1	2	0	0	0	0	0	0	1	0
Lobith	isoproturon	µg/l	78	371	596	248	0	130	62	77	96	628	284
Lobith	nitraat	mg-N/l	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Eijsden	ammonium	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eijsden	chloride	mg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eijsden	debiet	m ³ /s	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Eijsden	zink	µg/l	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Volgens de beheerder van Aqualarm zijn in het geval van de macroparameters de nulwaarden op te vatten als ontbrekende waarden, door onderhoud en dergelijke. Maar voor de microparameters, zoals diuron en isoproturon, kan een nulwaarde zowel een ontbrekende waarde zijn, als een gecensureerde waarde. Dit gebrek aan detaillering heeft ver-

moedelijk te maken met het feit dat lage waarden niet relevant zijn voor het hoofddoel van Aqualarm, namelijk het signaleren van alarmwaarden.

2.2 Details van de voorbewerking

Corrigeren van nulwaarden

Gezien de bovenvermelde toelichting van de beheerder van Aqualarm zijn in het geval van de macroparameters de nulwaarden op ontbrekende waarden gezet. Bij diuron en isoproturon zijn de nulwaarden daarentegen op de helft van de minimale waarde in de meetreeks gezet, waarbij we er van uitgaan dat die minimale waarde de rapportagegrens voorstelt. Het is mogelijk dat hierdoor onterecht ook ontbrekende waarden op de helft van de minimale waarde zijn gezet, maar voor de doelstelling van deze studie is het niet relevant als de meetreeks soms afwijkt van de werkelijkheid, zolang de meetreeks het patroon van de werkelijkheid maar voldoende benadert.

Bijlage 1 toont de plots van de meetreeksen na het corrigeren van de nulwaarden.

Verwijderen opvallend extreme meetwaarden

Op basis van een visuele verkenning van de meetreeksen zijn 19 opvallend extreme meetwaarden verwijderd. Op basis van expertise kon worden aangenomen dat dit meetfouten waren. Van de verwijderde meetwaarden zijn er overigens slechts 3 die betrekking hebben op de te beschouwen jaren, namelijk 2 voor ammonium (Lobith) in 2003 en 1 voor nitraat (Lobith) in 2005.

Middelen per dag

Als een meetreeks voor een bepaalde dag meerdere meetwaarden bevat, zijn deze gemiddeld tot een dagwaarde.

Na deze twee handelingen - corrigeren van nulwaarden en middelen per dag - kon worden vastgesteld hoeveel meetwaarden de meetreeksen op dagbasis bevatten in de verschillende jaren. Dit is vermeld in de onderstaande meetdichtheidsmatrix (tabel 2.3).

Tabel 2.3: Meetdichtheidsmatrix na het corrigeren van nulwaarden, het verwijderen van enkele opvallend extreme waarden en het middelen per dag. Bij meer dan 360 meetwaarden per jaar is de cel groen gekleurd, bij 340 t/m 360 meetwaarden is de cel lichtgroen gekleurd en bij minder dan 340 meetwaarden is de cel niet gekleurd. De aantallen van diuron en isoproturon bij Lobith in 2003 zijn oranje gekleurd, daar dit allemaal gecorrigeerde nulwaarden betreft.

Meetlocatie	Parameter	Eenheid	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Lobith	ammonium	mg-N/l	0	95	349	363	363	362	354	343	366	361	319
Lobith	chloride	mg/l	184	350	351	365	363	362	362	340	366	362	319
Lobith	debiet	m ³ /s	366	365	365	365	366	365	365	365	366	365	121
Lobith	diuron	µg/l	26	257	330	128	0	292	361	324	254	307	0
Lobith	fosfaat totaal	mg-P/l	0	94	349	365	363	362	363	343	366	361	319
Lobith	isoproturon	µg/l	78	257	330	128	0	292	361	352	335	344	149
Lobith	nitraat	mg-N/l	0	94	348	365	363	359	359	343	365	360	317
Eijsden	ammonium	mg/l	0	197	335	361	351	360	365	365	357	365	320
Eijsden	chloride	mg/l	0	195	341	362	354	363	360	365	366	365	318
Eijsden	debiet	m ³ /s	366	365	365	365	366	365	365	365	366	364	0
Eijsden	zink	µg/l	0	0	47	48	0	0	0	0	237	349	318

Interpoleren van ontbrekende waarden

Om tot volledige reeksen op dagbasis te kunnen komen, waaruit vervolgens de 'werkelijke' jaarvrachten kunnen worden berekend, zijn ontbrekende waarden lineair geïnterpoleerd, uitgaande van de naastliggende waarden.

2.3 Geschiktheidsbeoordeling meetreeksen

Aangezien de meetreeksen van diuron en isoproturon bij Lobith over het jaar 2003 slechts nulwaarden bevatten, kan voor die parameters de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen niet voor het jaar 2003 worden bepaald.

3 Werkwijze en bevindingen onderdeel 1

In het eerste onderdeel van deze studie is zowel voor de Rijn bij Lobith als de Maas bij Eijsden, uitgaande van dagmetingen van afvoer en concentratie, voor verschillende meetfrequenties de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen van een aantal opgeloste stoffen bepaald. Daarbij is de werkwijze gevolgd die eerder is toegepast door [Klavers en De Vries, 1993], zij het dat ditmaal alleen de zogenaamde 'directe methode' van jaarvrachtschatting is beschouwd.

De details van de werkwijze zijn beschreven in § 3.1, terwijl in § 3.2 is beschreven hoe de algoritmen zijn getest. De resultaten worden gepresenteerd en aansluitend geëvalueerd in § 3.3. Dit hoofdstuk sluit af met de belangrijkste conclusies (§ 3.4).

3.1 Details van de werkwijze

Om de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen te kunnen bepalen als functie van de meetfrequentie, is simulatie toegepast. Daarbij zijn de onderstaande stappen uitgevoerd.

1. Voor elke te beschouwen combinatie van meetlocatie en parameter is de werkelijke vrachtreeks zo goed mogelijk benaderd, door deze te berekenen uit dagmetingen van de afvoer en de concentratie. Bijlage 2 toont de plots van deze 'werkelijke' vrachtreeksen.
2. Per vrachtreeks zijn de werkelijke jaarvrachten van de te beschouwen jaren 2003, 2005 en 2007 zo goed mogelijk benaderd, door de 365 dagvrachten te sommeren. Voor alle te beschouwen combinaties van meetlocatie, parameter en kalenderjaar waren voor deze reconstructies 365 dagmetingen van de afvoer beschikbaar en van de meeste combinaties tevens 365 dagmetingen van de concentratie (zie ook tabel 2.3).
3. Uit elke 'werkelijke' vrachtreeks zijn per te beschouwen meetfrequentie 1.000 'equidistante' subreeksen getrokken met het bedoelde meetinterval. Om te verdisconteren dat er in de praktijk zelden sprake is van volledig equidistante reeksen (door verschillende oorzaken), zijn de meetintervallen getrokken uit een driehoekige kansverdeling die gecentreerd is op het meetinterval dat volgt uit de betreffende meetfrequentie. Tabel 3.1 toont de kansverdeling die is gebruikt voor de meetfrequenties 6, 12, 24, 52 en 100 metingen per jaar.² De simulatie geeft voor de lagere meetfrequenties minder dan 1.000 unieke reeksen, met als minimum 447, maar dit zal niet leiden tot onvergelykbare betrouwbaarheden van de simulatieresultaten.

Tabel 3.1: Driehoekige kansverdeling die bij het trekken van subreeksen voor de meetfrequenties 6, 12, 24, 52 en 100 metingen per jaar is gebruikt.

	Afwijking van meetinterval [dag]				
	-2	-1	0	+1	+2
Kans	0.015	0.050	0.870	0.050	0.015

² Uit een beperkte gevoeligheidsanalyse bleken de uiteindelijke simulatieresultaten niet relevant te wijzigen met andere driehoekige kansverdelingen. Dit zal komen doordat dagvrachten een grote autocorrelatie vertonen, zodat het weinig uitmaakt als bij de jaarvrachtschatting soms een dagvracht van een paar dagen eerder of later wordt meegenomen.

Tabel 3.2 toont de kansverdeling die is gebruikt voor de meetfrequentie 200 metingen per jaar. Deze laatste kansverdeling is smaller, omdat anders vaak tweemaal dezelfde dag getrokken kan worden. Met deze smallere kansverdeling kan dit ook nog soms gebeuren, maar als dit gebeurt wordt er een nieuwe trekking gedaan.

Tabel 3.2: Driehoekige kansverdeling die bij het trekken van subreeksen voor de meetfrequentie 200 metingen per jaar is gebruikt.

	Afwijking van meetinterval [dag]				
	-2	-1	0	+1	+2
Kans	0.000	0.050	0.900	0.050	0.000

4. Met elke door simulatie geconstrueerde subreeks zijn de jaarvrachten van 2003, 2005 en 2007 geschat met de directe methode. Aangezien het semi-equidistante reeksen betreft is de directe methode (zie formule [1]) aangepast, door het meetinterval variabel te maken en binnen de haakjes te plaatsen:

$$\hat{V} = F \cdot \left(\sum_{i=1}^n C_i \cdot Q_i \cdot \Delta t_i \right) \quad [2]$$

waarin \hat{V} de schatting van de jaarvracht, F een conversiefactor (om rekening te houden met de meeteenheden), C_i de concentratie op meetdag i (i loopt van 1 tot en met n), Q_i de gemiddelde dagafvoer op meetdag i en Δt_i het meetinterval van $i-1$ tot i [dagen]. Als een vrachtdeel de jaargrens omvat is dat deel tijdsevenredig verdeeld over de twee betrokken kalenderjaren.

5. Van elke afzonderlijke jaarvrachtschatting is de relatieve fout bepaald, volgens:

$$\%f = \frac{(\hat{V} - V)}{V} \cdot 100\% \quad [3]$$

waarin $\%f$ de relatieve fout van de jaarvrachtschatting, \hat{V} de jaarvrachtschatting en V de 'werkelijke' jaarvracht.

6. Per combinatie van meetlocatie, parameter, kalenderjaar en meetfrequentie zijn relevante kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatter bepaald. Dit betreft:
- Het gemiddelde - Als er sprake is van een onzuivere schatter, dat wil zeggen met een systematische fout, dan zal het gemiddelde van de relatieve fout afwijken van nul.
 - De standaardafwijking - Dit is een maat voor de precisie van de jaarvrachtschatter.
 - De breedte van het interval dat de centrale 95% van de relatieve fouten omvat.³ Dit is een andere maat voor de precisie van de jaarvrachtschatter. Het interval loopt van het 2,5-percentiel tot het 97,5-percentiel. Beide percentielen zijn verdelingsvrij geschat⁴, volgens [Helsel and Hirsch, 1992]:

$$P_{2,5}(\%f) = \%f_{[0,025 \cdot (m+1)]} \quad \text{en} \quad P_{97,5}(\%f) = \%f_{[0,975 \cdot (m+1)]} \quad [4]$$

³ Dit interval is in [Klavers en De Vries, 1993] aangeduid als 95%-betrouwbaarheidsinterval, maar de juiste benaming is tolerantie-interval. Een betrouwbaarheidsinterval is immers een kenmerk van een schatting en geeft het interval aan waarbinnen de werkelijke waarde zich met een bepaalde betrouwbaarheid zal bevinden. Een tolerantie-interval daarentegen omvat een bepaald percentage van de kansverdeling.

⁴ Een verdelingsvrije schatter is bruikbaar ongeacht het soort achterliggende kansverdeling. Zelfs bij geringe afwijkingen van normaliteit zal een verdelingsvrije schatter al nauwkeuriger zijn dan een schatter gebaseerd op de normale kansverdeling.

waarin $P_{2,5}(\%f)$ respectievelijk $P_{97,5}(\%f)$ de schatting van het 2,5- respectievelijk het 97,5-percentiel van de kansverdeling van de relatieve fout, m het aantal relatieve fouten in de steekproef ($m = 1.000$) en $\%f_{[x]}$ de relatieve fout die zich na rangschikking van klein naar groot op positie x bevindt (als x geen geheel getal is wordt lineair geïnterpoleerd tussen de naastliggende meetwaarden).

Er is hier gekozen voor verdelingsvrij schatten van deze percentielen, aangezien er in de meeste gevallen geen sprake bleek van een normale kansverdeling van de relatieve fout. We hebben daarop getoetst met de Lilliefors-toets. Alleen voor de hoogste meetfrequenties (100 en 200 meetwaarden per jaar) bleek er doorgaans wél sprake van een normale kansverdeling van de relatieve fout. Blijkbaar is de kansverdeling van de dagvrachten dermate scheef, dat pas na schatting uit een groot aantal dagvrachten de jaarvrachtschatting een normale kansverdeling volgt.

7. Tenslotte is per combinatie van meetlocatie, parameter, kalenderjaar en meetfrequentie de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatter inzichtelijk gemaakt in de vorm van tabelmatige en grafische presentaties van relevante kenmerken van de kansverdeling van zijn relatieve fout.

3.2 Testen van de algoritmen

De algoritmen voor het simuleren van de subreeksen, het schatten van jaarvrachten en het berekenen van relatieve fouten van de schattingen zijn ontwikkeld in Matlab. Ze zijn getest door een onderdeel van de studie van [Klavers en De Vries, 1993] na te bootsen en de resultaten te vergelijken.

De nabootsing betrof het vaststellen van de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting van chloride in de Rijn bij Lobith, voor de jaren 1989 en 1991, als functie van een zestal meetfrequenties. Aangezien de door [Klavers en De Vries, 1993] gehanteerde meetreeksen van chlorideconcentratie en afvoer van de Rijn bij Lobith niet meer te achterhalen waren, hebben we gebruik gemaakt van de meetreeksen, zoals opgeslagen in de database van de RIWA (Vereniging van Rivierwaterbedrijven). Uit onderstaande tabel met kenmerken van de meetreeksen zoals gebruikt bij deze exercitie en de meetreeksen zoals gebruikt door [Klavers en De Vries, 1993], blijkt dat deze laatste reeksen in beide jaren gemiddeld een enigszins hoger niveau hebben, wat ook leidt tot hogere jaarvrachten. Voor 1989 betreft het verschil in jaarvrachten echter slechts 0,1%, terwijl het verschil voor 1991 iets groter is, namelijk 2,0%.

Tabel 3.3: Vergelijking van enkele kenmerken van de bij deze controle-exercitie gebruikte meetreeksen van chlorideconcentratie en afvoer van de Rijn bij Lobith in 1989 en 1991, met die van de door [Klavers en De Vries, 1993] gebruikte meetreeksen.

Jaar	Kenmerk	chloride		afvoer		Jaarvracht chloride	
		Deze [mg/l]	K&DV [mg/l]	Deze [m ³ /s]	K&DV [m ³ /s]	Deze [kton]	K&DV [kton]
1989	min	84	84	842	855	9964	9972
	gemidd	188	189	1819	1821		
	max	332	332	4576	4531		
1991	min	73	74	794	794	9674	9869
	gemidd	199	202	1745	1753		
	max	330	319	6712	6712		

De relevantste kenmerken van de resultaten van onze controle-exercitie zijn in onderstaande tabel 3.4 afgezet tegen die van [Klavers en De Vries, 1993].

Tabel 3.4: De relevantste kenmerken van de resultaten van onze controle-exercitie, afgezet tegen die van [Klavers en De Vries, 1993].

Jaar	Freq. [#/jaar]	Werkelijke jaarvr		Gem. jaarvr-schatting		Gem. relatieve fout		Stafw jaarvr-schatting	
		Deze [kton]	K&DV [kton]	Deze [kton]	K&DV [kton]	Deze [%]	K&DV [%]	Deze [kton]	K&DV [kton]
1989	6	9964	9972	9948	9987	-0.17%	0.15%	717	727
	12			9868	9887	-0.96%	-0.85%	413	398
	24			9926	9918	-0.38%	-0.54%	222	267
	52			9960	9978	-0.04%	0.06%	289	253
	100			9959	9974	-0.05%	0.02%	65	81
	200			9962	9965	-0.02%	-0.07%	38	47
1991	6	9674	9869	9419	9875	-2.64%	0.06%	707	909
	12			9458	9897	-2.24%	0.28%	517	461
	24			9537	9910	-1.42%	0.42%	217	240
	52			9625	9874	-0.51%	0.05%	138	151
	100			9661	9869	-0.14%	0.00%	84	56
	200			9671	9863	-0.03%	-0.06%	26	29

Uit tabel 3.4 blijkt dat onze resultaten voor 1989 goed overeenstemmen met die van [Klavers en De Vries, 1993]. Voor 1991 vinden wij echter gemiddelde relatieve fouten van de jaarvrachtschattingen die enigszins groter zijn. De standaardafwijkingen van de jaarvrachtschattingen stemmen daarentegen wél redelijk overeen met die van [Klavers en De Vries, 1993].

Een mogelijke verklaring voor de afwijkende gemiddelde relatieve fouten in 1991 is het feit dat onze meetreeksen voor 1991 enigszins verschillen van die gebruikt door [Klavers en De Vries, 1993]. Het ligt minder voor de hand dat het komt doordat zij andere keuzen hebben gedaan voor wat betreft het simuleren van semi-equidistantie en het omgaan met jaarovergangen⁵, aangezien de resultaten voor het jaar 1989 wél goed overeenstemmen. We gaan er daarom van uit dat onze algoritmen bruikbare resultaten opleveren.

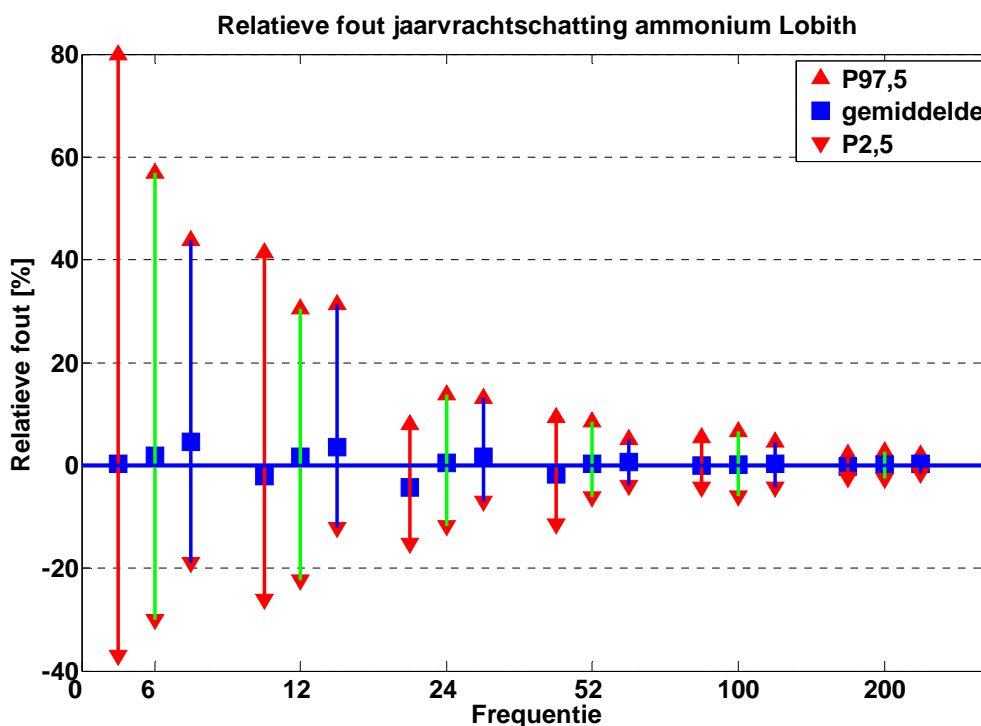
⁵ Hun rapport bevat overigens geen informatie over de keuzen die zij op deze punten hebben gedaan.

3.3 Presentatie en evaluatie van de resultaten

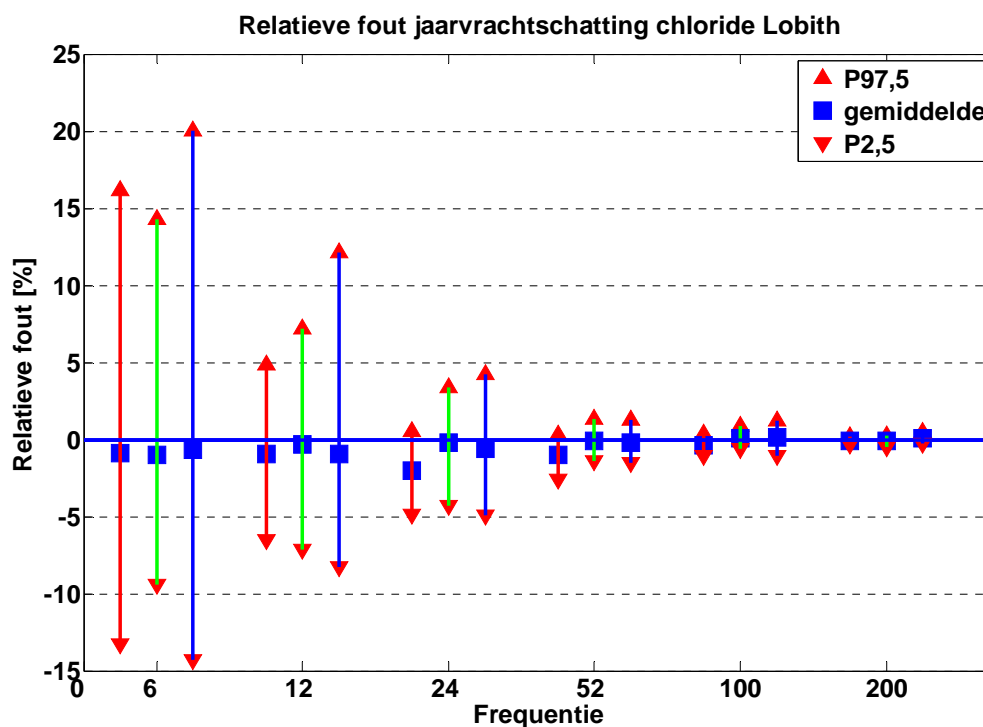
3.3.1 Presentatie van de resultaten

De resultaten van de simulatie-exercitie zijn hieronder per parameter grafisch gepresenteerd in de figuren 3.1 t/m 3.9 Elke figuur toont relevante kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting, per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar. De weergegeven kenmerken zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel van de kansverdeling van de relatieve fout. Deze grafische presentatie stelt in staat om per parameter de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschattingen te vergelijken voor verschillende combinaties van meetfrequentie en kalenderjaar. De resultaten zijn tabelmatig gepresenteerd in bijlage 3.

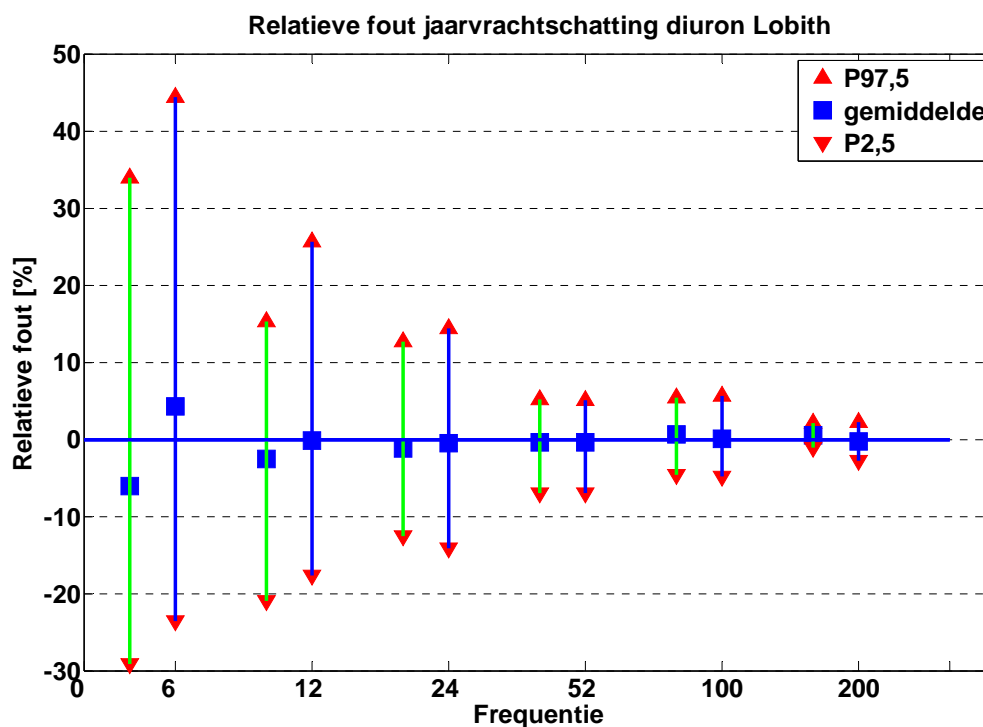
Figuur 3.1: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van ammonium (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



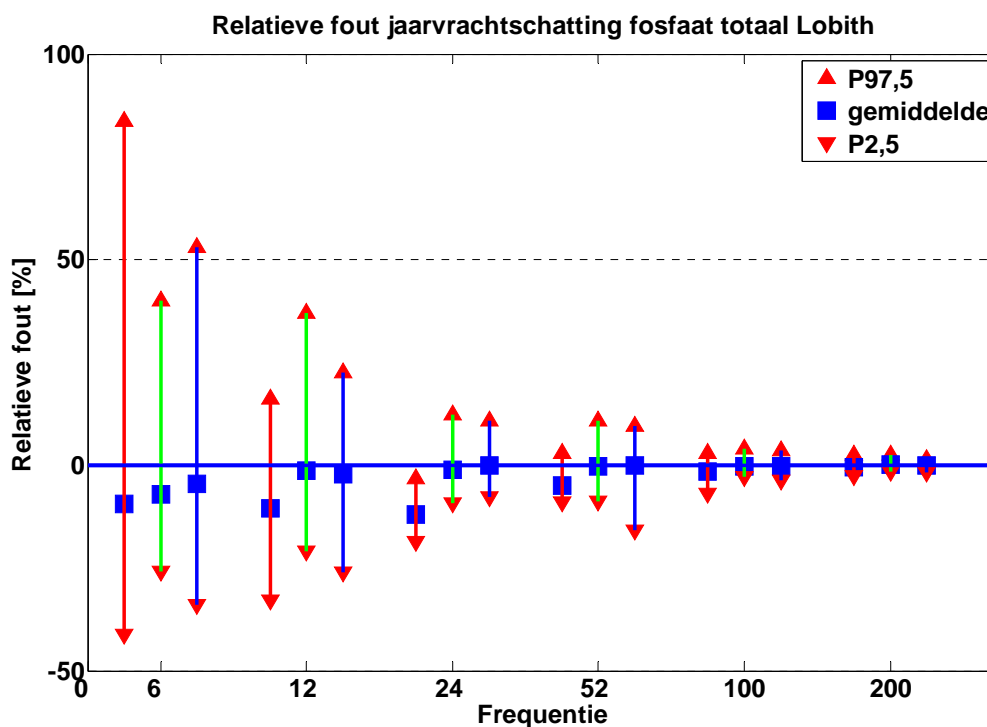
Figuur 3.2: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van chloride (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



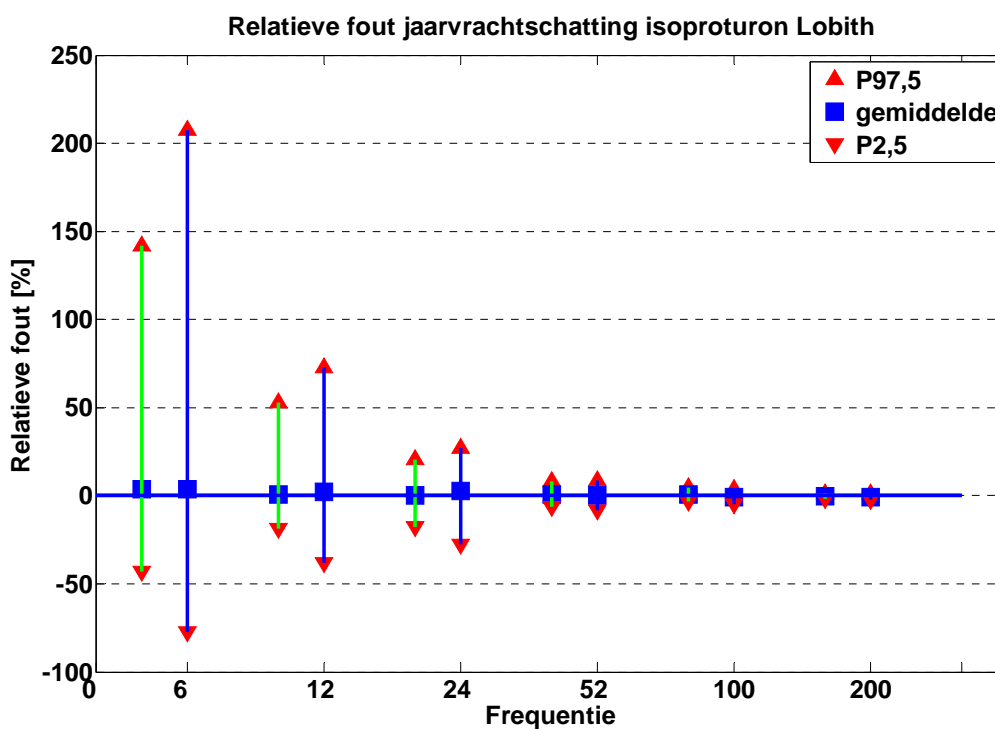
Figuur 3.3: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van diuron (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



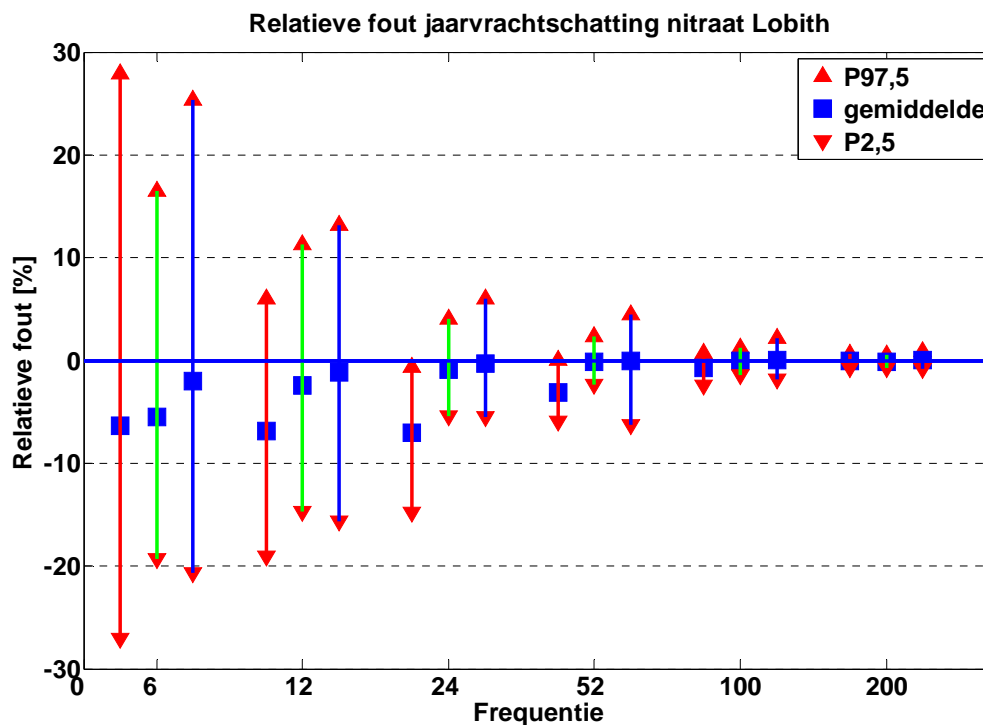
Figuur 3.4: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van totaal fosfaat (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



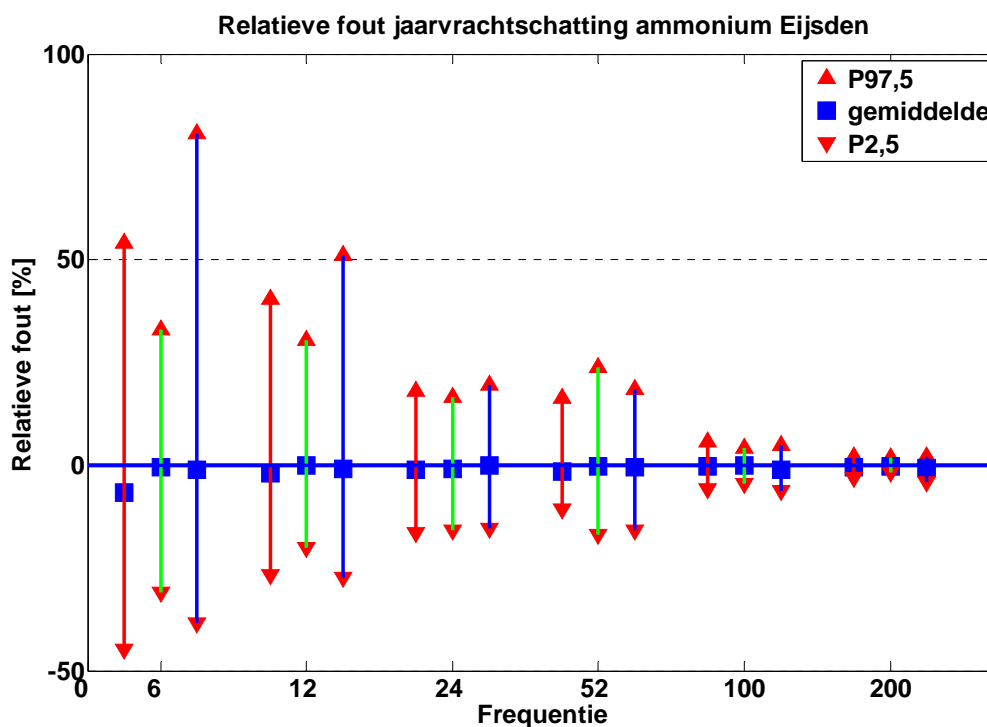
Figuur 3.5: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van isoproturon (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



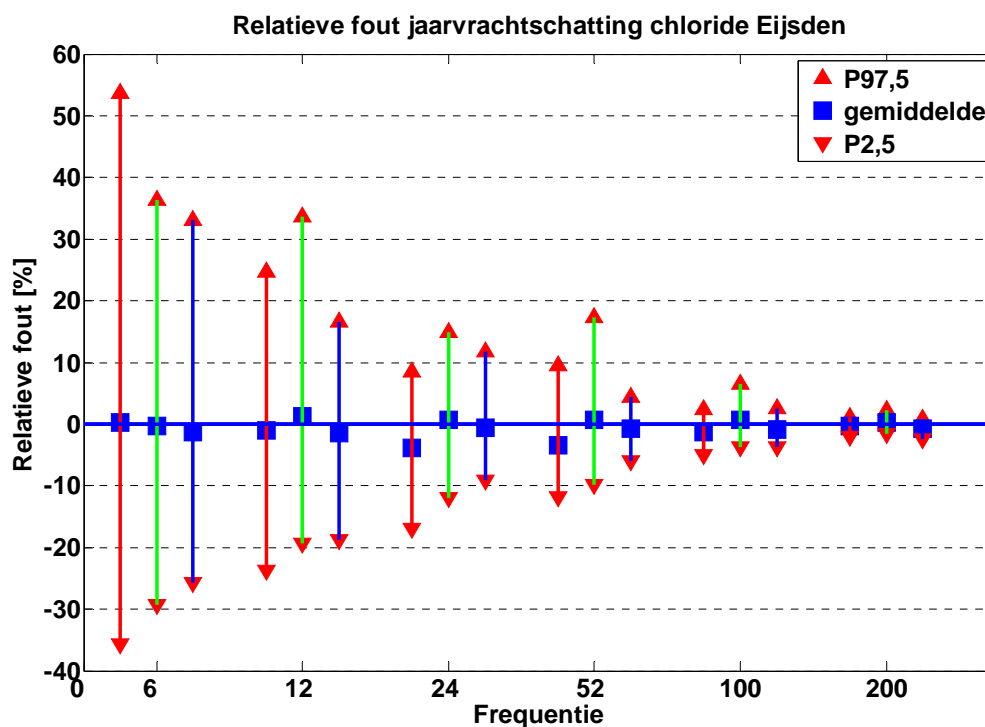
Figuur 3.6: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van nitraat (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



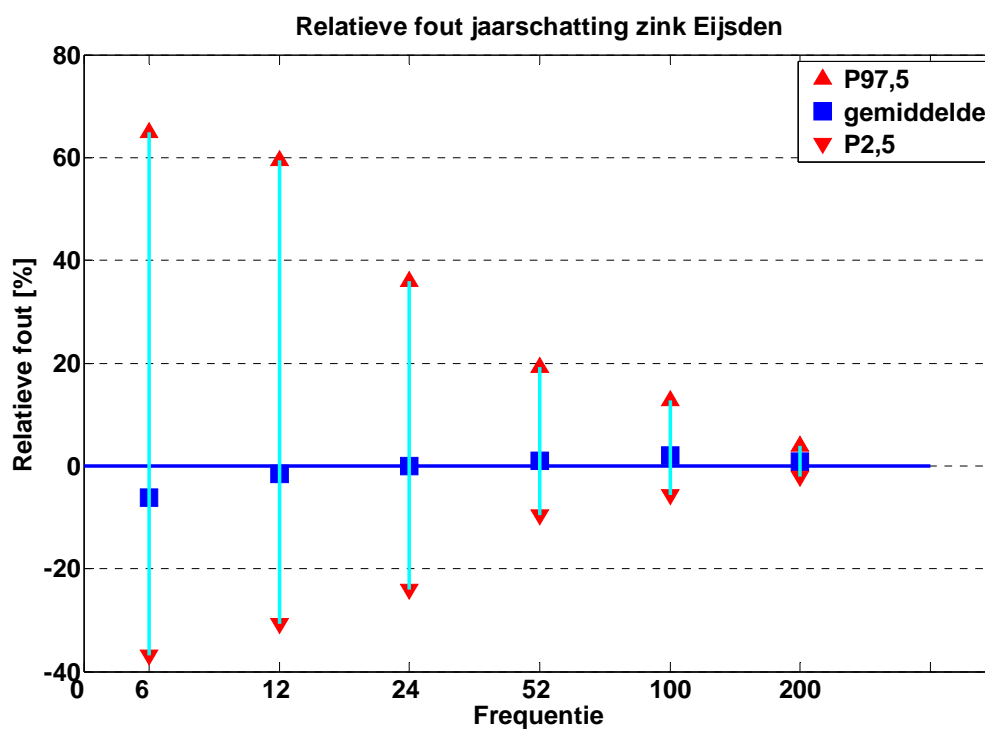
Figuur 3.7: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van ammonium (Eijsden), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



Figuur 3.8: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van chloride (Eijsden), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



Figuur 3.9: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van zink (Eijsden), per meetfrequentie voor het jaar 2009. Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel.



3.3.2 Evaluatie van de resultaten

Uit de figuren 3.1 t/m 3.9 blijkt dat de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting duidelijk toeneemt met de meetfrequentie en dat deze nauwkeurigheid ook nog per meetfrequentie kan verschillen tussen de jaren.

De gemiddelde relatieve fout is een maat voor de systematische fout van de jaarvrachtschatting. Over de 138 beschouwde combinaties van meetreeks, meetfrequentie en jaar is deze minimaal -12,0% en maximaal +4,6%, met als mediaan -0,3% en als gemiddelde -0,9%. Een vergelijking met de kenmerken van de gemiddelde relatieve fouten die [Klavers en De Vries, 1993] vonden bij toepassing van de directe methode is slechts te maken voor ammonium en chloride bij Lobith, zij het slechts globaal, aangezien zij andere jaren beschouwden. Er blijken hierbij geen duidelijke discrepanties met hun resultaten.

Aangezien de beschouwde jaren verschillen voor wat betreft de hoeveelheid neerslag (2003 droog, 2005 gemiddeld en 2007 nat), zijn we nagegaan of er sprake is van een systematisch jaareffect op de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting. Daartoe is variantie-analyse toegepast, met als factoren de vrachtreeks, de meetfrequentie en het jaar. Variantie-analyse is op te vatten als een generalisatie van de t-toets, waarbij objectief wordt nagegaan of het gemiddelde van een bepaalde variabele gerelateerd is aan de instellingen van één of meer factoren. Als maat voor de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting is bij de variantie-analyse uitgegaan van het maximum van twee waarden, namelijk de absolute waarde van het 2,5-percentiel en de absolute waarde van het 97,5-percentiel, beide van de kansverdeling van de relatieve fout. In de figuren 3.1 t/m 3.9 is dit de afstand van de nullijn tot de verste van de twee grenzen van het weergegeven interval. De variantie-analyse is toegepast op de rangnummers van deze maxima, omdat anders niet werd voldaan aan de voorwaarde dat de modelresiduën afkomstig zijn uit een normale kansverdeling. Uit de analyse bleek dat er een statistisch significant jaareffect is (p-waarde van de F-toets = 0,04). Verder bleken ook de effecten van vrachtreeks en meetfrequentie statistisch significant (beide met p-waarde = 0,00). Om na te gaan welke jaren van elkaar verschillen voor wat betreft de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting, is post-hoc meervoudige vergelijking toegepast, met de LSD-toets. Er bleken hierbij statistisch significante verschillen te zijn tussen de jaren 2003 en 2005 (p-waarde = 0,02) en tussen de jaren 2003 en 2007 (p-waarde = 0,04), met een hoger gemiddeld rangnummer van de onnauwkeurigheid in 2003.⁶

De onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting hangt dus af van de vrachtreeks, van de meetfrequentie en van het jaar, waarbij het droge jaar 2003 doorgaans hogere onnauwkeurigheden gaf dan de jaren 2005 en 2007.

Om na te gaan of het jaareffect op de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting ontstaat door een relatie tussen het jaar en de variatie van de vracht, is getoetst of er een jaareffect is op de variatiecoëfficiënt⁷ van de 'werkelijke' dagvracht. Tabel 3.5 vermeldt de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht per combinatie van meetlocatie, parameter en jaar.

⁶ De onnauwkeurigheden zijn oplopend gerangschikt, met rangnummer 1 voor de laagste onnauwkeurigheid, etc.

⁷ De variatiecoëfficiënt is de ratio van de standaardafwijking en het gemiddelde. Deze ratio wordt ook wel aangeduid als de relatieve standaardafwijking.

Tabel 3.5: Variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht per combinatie van meetlocatie, parameter en jaar. Voor diuron en isoproturon zijn er geen meetwaarden in 2003.

Jaar	Lobith					
	ammonium	chloride	diuron	fosfaat totaal	isoproturon	nitraat
2003	111%	29%		122%		89%
2005	105%	28%	73%	76%	148%	55%
2007	72%	31%	80%	84%	251%	57%

Jaar	Eijsden	
	ammonium	chloride
2003	85%	96%
2005	75%	81%
2007	87%	72%

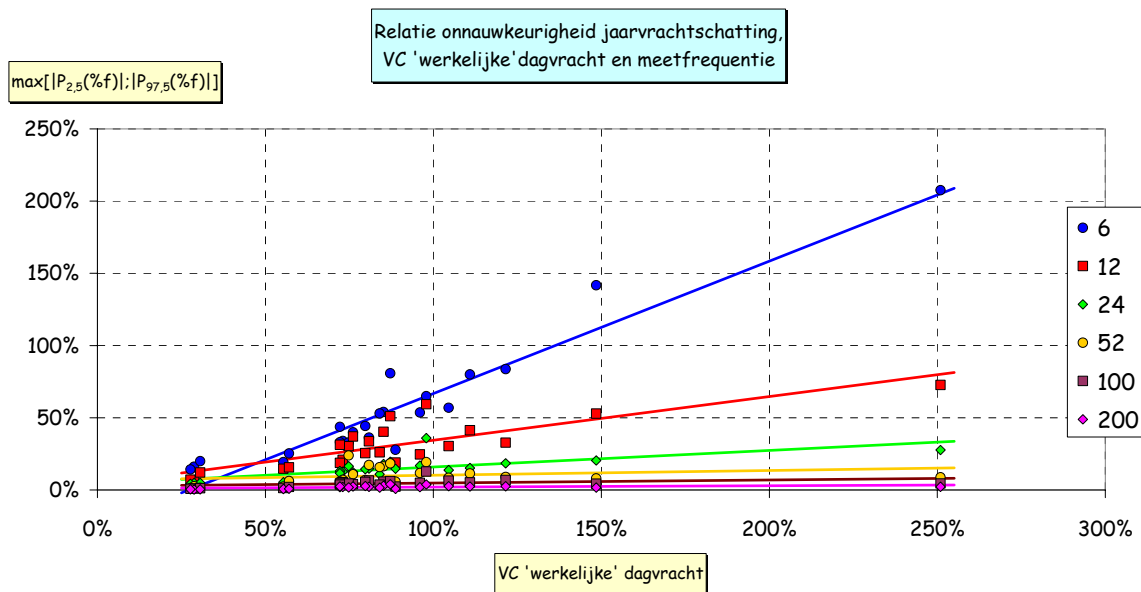
De toets is uitgevoerd met variantie-analyse, met als factoren de vrachtreeks en het jaar. Uit de variantie-analyse bleek dat er een statistisch significant jaareffect is (p-waarde van de F-toets = 0,03). Verder bleek ook het effect van de vrachtreeks statistisch significant (p-waarde = 0,00). Uit de post-hoc meervoudige vergelijking met de LSD-toets bleken er statistisch significante verschillen te zijn tussen de jaren 2003 en 2005 (p-waarde = 0,03) en tussen de jaren 2003 en 2007 (p-waarde = 0,01), met een hogere gemiddelde variatiecoëfficiënt in 2003.

De variatie van de vracht hangt dus af van het soort vrachtreeks (het vrachtreekseffect) en van het soort jaar (het jaareffect), waarbij het droge jaar 2003 doorgaans hogere variatiecoëfficiënten gaf dan de jaren 2005 en 2007.

Om een beter beeld te krijgen van de mate waarin de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting afhangt van de meetfrequentie en de variatie van de vracht, hebben we deze relaties in beeld gebracht, uitgaande van de simulatieresultaten. Dit beeld is weergegeven in onderstaande figuur 3.10, met op de X-as de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht en op de Y-as als maat voor de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting het maximum van de absolute waarde van het 2,5-percentiel en de absolute waarde van het 97,5-percentiel, beide van de kansverdeling van de relatieve fout. Om tevens onderscheid te kunnen maken naar de meetfrequentie zijn verschillende markers gebruikt. Voor elke afzonderlijke meetfrequentie is de relatie beschreven met een lineaire regressielijn.⁸

⁸ Let op dat we de lineaire regressie hier louter gebruiken voor een statistische beschrijving. We hebben er geen statistische toetsing mee uitgevoerd. Daarvoor zou immers eerst nog moeten worden gecheckt op normaliteit en homoscedasticiteit van de modelresiduën, maar dat voert te ver voor deze studie.

Figuur 3.10: Relatie tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting en de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht, met onderscheid naar de meetfrequentie. Voor elke afzonderlijke meetfrequentie is de met lineaire regressie afgeleide relatie weergegeven met een modellijn.



Uit figuur 3.10 blijkt dat de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting groter is bij een lagere meetfrequentie en bij een grotere relatieve variatie van de werkelijke dagvracht. Bij een lagere meetfrequentie is er een grotere toename van de onnauwkeurigheid als de relatieve variatie van de werkelijke dagvracht toeneemt. Dit blijkt ook uit tabel 3.6, die de met lineaire regressie geschatte helling per meetfrequentie vermeldt.

Tabel 3.6: Per meetfrequentie de met lineaire regressie geschatte helling. Deze helling is de modelparameter voor de lineaire relatie tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting en de variatiecoëfficiënt van de werkelijke dagvracht.

Meetfrequentie	helling [%/%]
6	0.92
12	0.30
24	0.11
52	0.03
100	0.02
200	0.01

3.4 Conclusies over dit onderdeel

De onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting is groter bij een lagere meetfrequentie en bij een grotere relatieve variatie van de werkelijke dagvracht. Bij een lagere meetfrequentie is er een grotere toename van de onnauwkeurigheid als de relatieve variatie van de werkelijke dagvracht toeneemt.

De relatieve variatie van de dagvracht verschilt doorgaans per vrachtreeks en kan ook per jaar verschillen. Voor de beschouwde parameters was deze in het droge jaar 2003 doorgaans groter.

4 Werkwijze en bevindingen onderdeel 2

In het tweede onderdeel van deze studie is zowel voor de Rijn bij Lobith als de Maas bij Eijsden, uitgaande van periodegemiddelde concentratiemetingen, voor verschillende meetfrequenties de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen van een aantal opgeloste stoffen bepaald.

De details van de werkwijze zijn beschreven in § 4.1. De resultaten worden gepresenteerd en aansluitend geëvalueerd in § 4.2. Dit hoofdstuk sluit af met de belangrijkste conclusies (§ 4.3).

4.1 Details van de werkwijze

Om de nauwkeurigheid van jaarvrachtschattingen te kunnen bepalen als functie van de meetfrequentie, is net als bij onderdeel 1 simulatie toegepast. Ditmaal is het aantal simulaties echter beperkt. Bij periodegemiddelde concentratiemetingen is er namelijk altijd sprake van een equidistante reeks. Dit geeft een begrenzing aan het aantal via simulatie te verkrijgen jaarvrachtschattingen.

De werkwijze verschilt slechts op twee punten van de werkwijze van onderdeel 1 (beschreven in § 3.1), namelijk voor de punten 3 en 4, zoals hieronder beschreven.

3. Uit elke 'werkelijke' vrachtreeks zijn per te beschouwen meetfrequentie zoveel mogelijk equidistante subreeksen getrokken met het bedoelde meetinterval. Tabel 4.1 geeft per meetfrequentie aan hoeveel verschillende equidistante subreeksen er uit een vrachtreeks kunnen worden getrokken.

Tabel 4.1: Het aantal verschillende equidistante subreeksen dat kan worden getrokken uit een vrachtreeks.

Meetfrequentie [aantal/jaar]	6	12	24	52
Aantal subreeksen	61	30	15	7

7. Met elke door simulatie geconstrueerde subreeks zijn de jaarvrachten van 2003, 2005 en 2007 (en 2009 voor zink) geschat met de volgende variant van de directe methode:

$$\hat{V} = F \cdot \left(\sum_{i=1}^n \bar{C}_i \cdot \bar{Q}_i \cdot \Delta t \right) \quad [5]$$

waarin \hat{V} de schatting van de jaarvracht, F een conversiefactor (om rekening te houden met de meeteenheden), \bar{C}_i de gemiddelde concentratie over periode i (i loopt van 1 tot en met n), \bar{Q}_i de gemiddelde afvoer over periode i en Δt de lengte van de periode [dagen]. Als een vrachtdeel de jaargrens omvat, is dat deel tijdsevenredig verdeeld over de twee betrokken kalenderjaren.

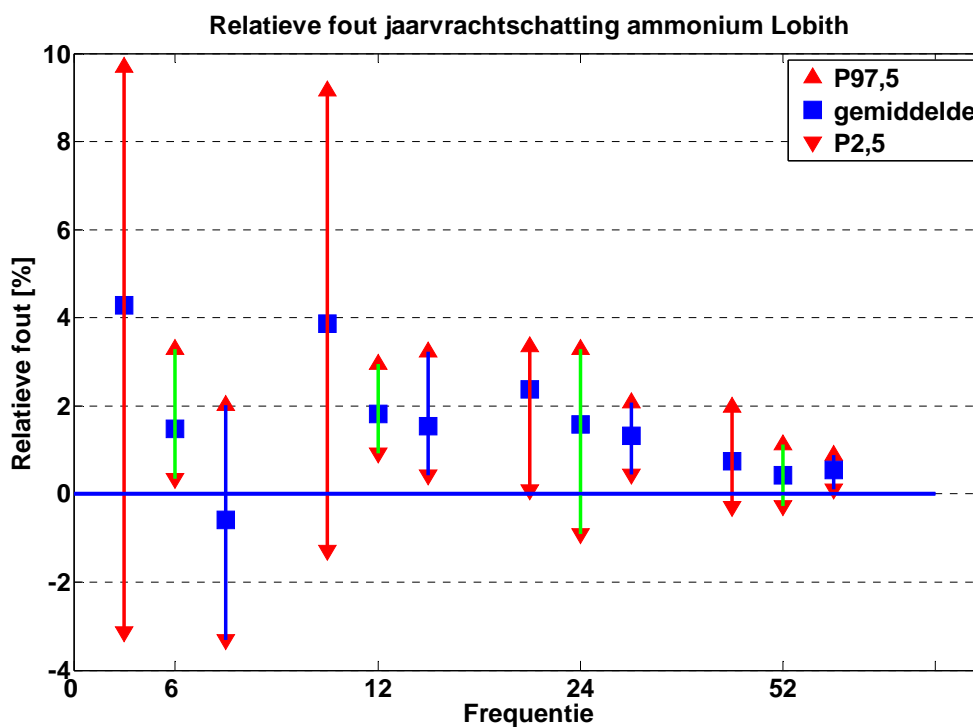
Net als bij onderdeel 1 is gekozen voor het verdelingsvrij schatten van het 2,5- en 97,5- percentiel van de kansverdeling van de relatieve fout. Weliswaar bleek er door het gebruik van periodegemiddelden relatief vaker sprake van een normale kansverdeling dan bij gebruik van dagmetingen (zoals bij onderdeel 1), maar nog niet in alle gevallen. Voor de consistentie zijn daarom in alle gevallen verdelingsvrije percentielschatters gebruikt.

4.2 Presentatie en evaluatie van de resultaten

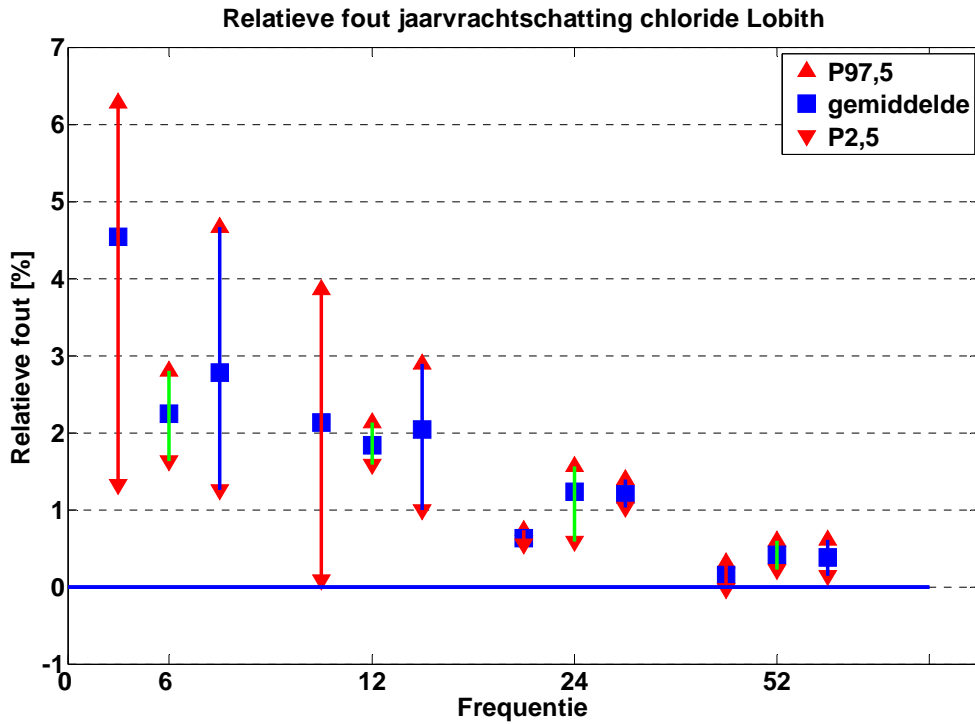
4.2.1 Presentatie van de resultaten

De resultaten van de simulatie-exercitie zijn hieronder per parameter grafisch gepresenteerd in de figuren 4.1 t/m 4.9. De resultaten zijn tabelmatig gepresenteerd in bijlage 4.

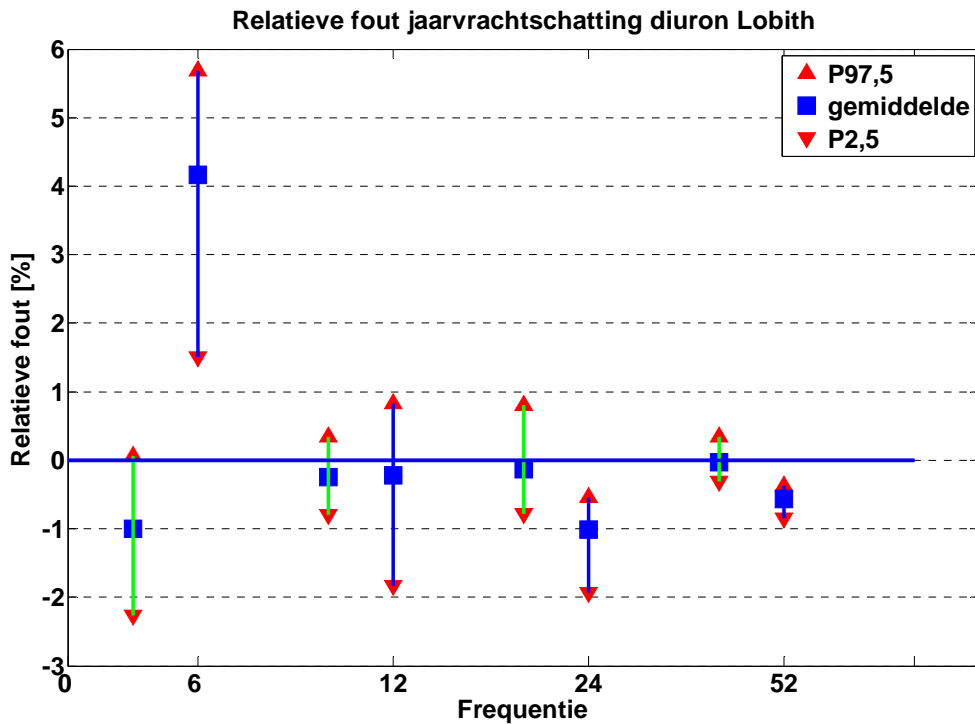
Figuur 4.1: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van ammonium (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



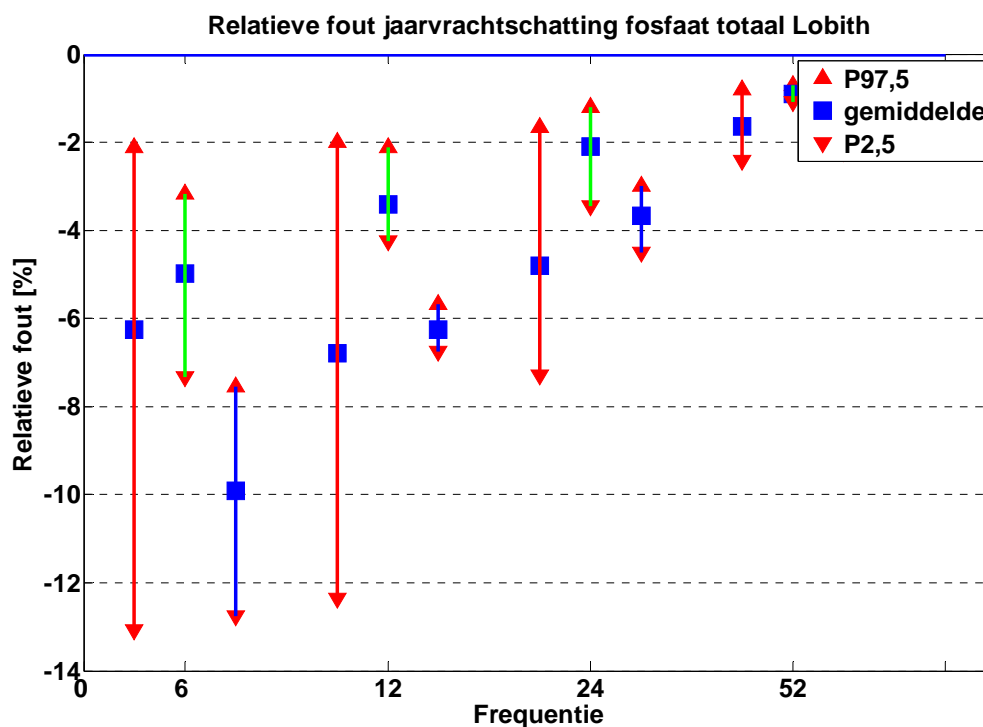
Figuur 4.2: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van chloride (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



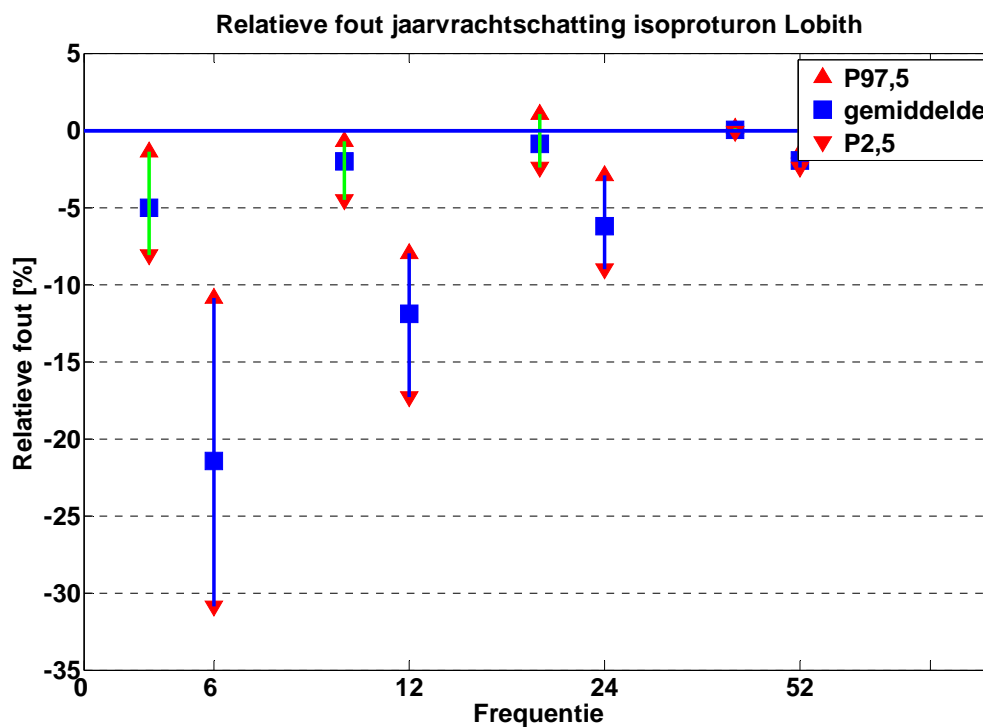
Figuur 4.3: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van diuron (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



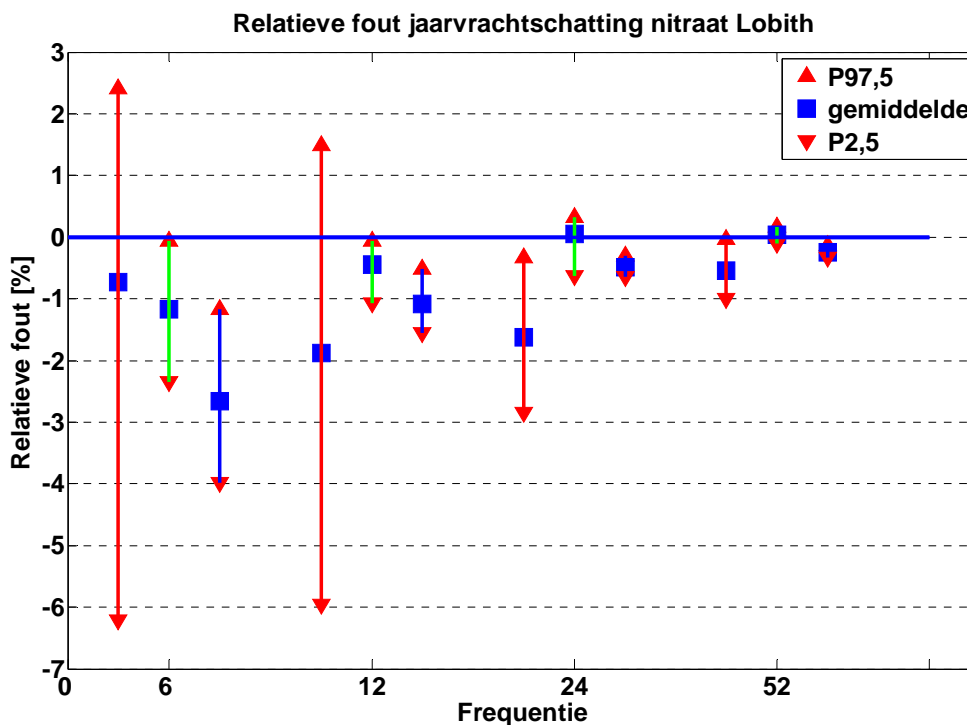
Figuur 4.4: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van totaal fosfaat (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



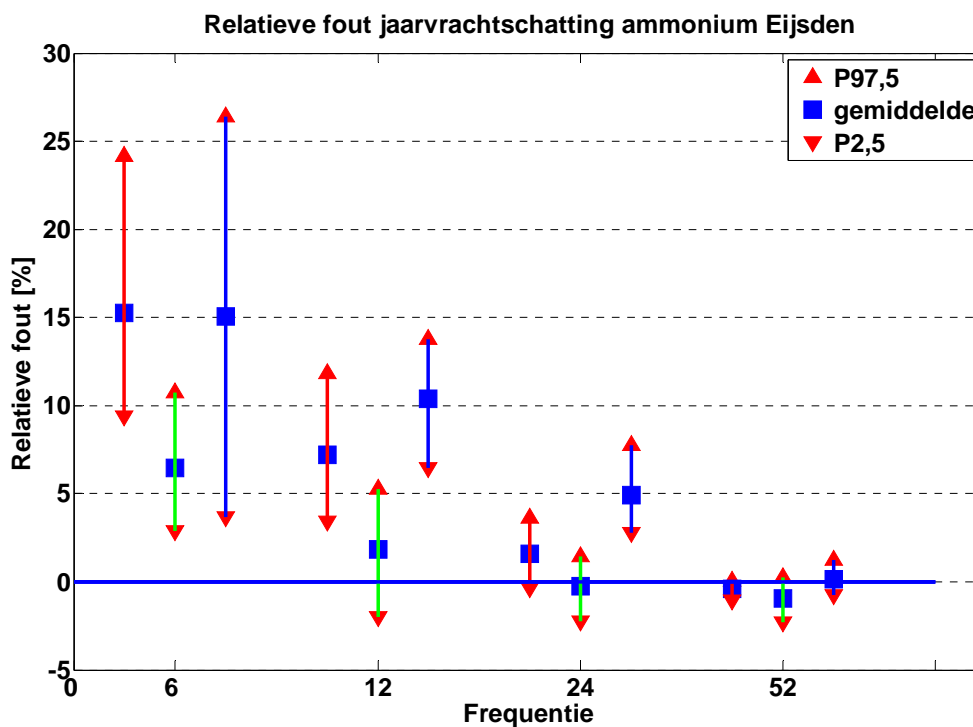
Figuur 4.5: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van isoproturon (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



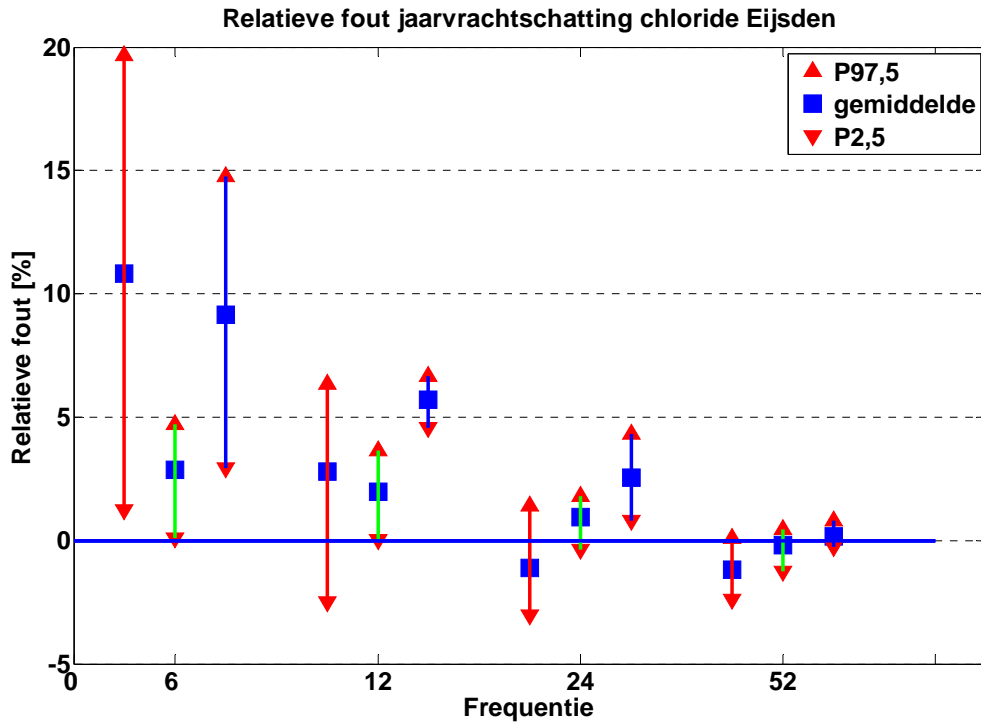
Figuur 4.6: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van nitraat (Lobith), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



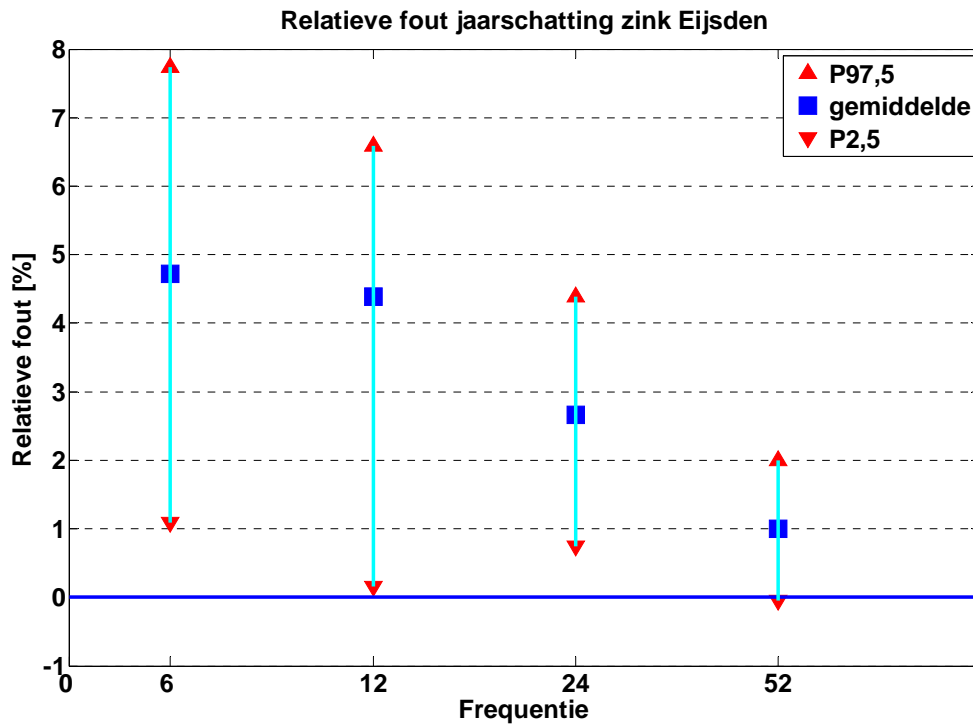
Figuur 4.7: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van ammonium (Eijsden), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



Figuur 4.8: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van chloride (Eijsden), per combinatie van meetfrequentie en kalenderjaar (2003: rood, 2005: groen en 2007: blauw). Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



Figuur 4.9: Kenmerken van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting van zink (Eijsden), per meetfrequentie voor het jaar 2009. Weergegeven zijn het gemiddelde en het interval begrensd door het 2,5- en het 97,5 percentiel. De jaarvrachtschatting is gebaseerd op periodegemiddelde metingen.



4.2.2 Evaluatie van de resultaten

Uit de figuren 4.1 t/m 4.9 blijkt dat de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting duidelijk toeneemt met de meetfrequentie. Ook blijkt de gemiddelde relatieve fout doorgaans af te wijken van nul, al neemt deze systematische fout af als de meetfrequentie toeneemt. Over de 92 beschouwde combinaties van meetreeks, meetfrequentie en jaar is de gemiddelde relatieve fout minimaal -21,5% en maximaal +15,3%, met als mediaan +0,1% en als gemiddelde +0,4%. Ten opzichte van het onnauwkeurigheidsbereik zijn deze gemiddelde relatieve fouten duidelijk meer geprononceerd dan bij de jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen.

Een verklaring is dat de systematische fouten worden veroorzaakt doordat deelvrachten worden geschat uit het product van periodegemiddelden van twee gerelateerde variabelen (concentratie en afvoer).⁹ Langs wiskundige weg kan immers worden afgeleid dat de onzuiverheid van de vrachtschatting op basis van periodegemiddelden over periode i gerelateerd is aan de covariantie van concentratie en afvoer in die periode, volgens:

$$\hat{V}_i - V_i = -Cov_i[C, Q] \cdot \Delta t_i \quad [6]$$

waarin \hat{V}_i de vrachtschatting over periode i , V_i de werkelijke vracht over periode i , $Cov_i[C, Q]$ de covariantie van concentratie (C) en afvoer (Q) in periode i en Δt_i de lengte van periode i . Om na te gaan in hoeverre deze verklaring hier een rol kan spelen, is voor elk van de 92 jaarvrachtschattingen nagegaan of de tekens van de gemiddelde relatieve fout en de covariantie van concentratie en afvoer al dan niet tegengesteld zijn (zie tabel 4.2).

Tabel 4.2: Vergelijking van de tekens van de gemiddelde relatieve fout en de covariantie van concentratie en afvoer, over alle 92 jaarvrachtschattingen.

Teken[Gem(%f)] versus teken[Covar(C, Q)]	Aantal	Procent
Tegengesteld	69	75.0%
Gelijk	23	25.0%
Totaal	92	100.0%

Uit tabel 4.2 blijkt dat er in 75% van de gevallen inderdaad sprake is van een tegengesteld teken van de gemiddelde relatieve fout en de covariantie van concentratie en afvoer, wat past bij de bovenstaande verklaring. Er is echter wel de kanttekening dat formule [6] slechts betrekking heeft op de periode waarover de betreffende periodegemiddelden worden berekend, terwijl tabel 4.2 is gebaseerd op de onzuiverheid van de vrachtschatting en de covariantie over een geheel kalenderjaar. Niet in alle perioden hoeft het teken van de covariantie gelijk te zijn aan dat van de covariantie over het hele jaar.

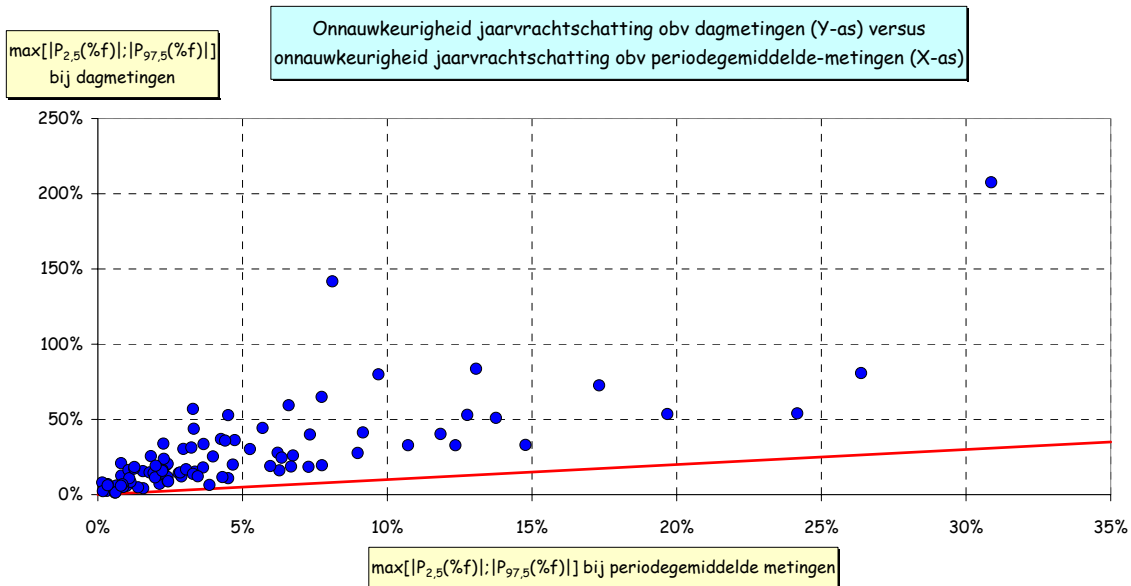
Het waargenomen verschijnsel dat de systematische fout afneemt als de meetfrequentie toeneemt past ook bij de bovenstaande verklaring, want naarmate de meetfrequentie hoger is, neemt de periode waarover gemiddeld wordt af en daardoor zal ook de absolute covariantie van concentratie en afvoer geringer worden. Volgens formule [6] neemt daardoor de systematische fout af. Die fout neemt uiteraard ook af door het kleiner worden van Δt_i , maar voor wat betreft de uiteindelijke jaarvrachtschatting wordt dat effect weer opgeheven, doordat er dan over evenredig meer perioden wordt gesommeerd.

Mogelijk worden de systematische fouten ook deels vergroot of verkleind doordat periodegemiddelden aan het begin en het eind van het jaar tevens informatie bevatten over deelvrachten van de aangrenzende kalenderjaren. Ook deze vertekening zal afnemen naarmate de meetfrequentie hoger is.

⁹ Met dank aan reviewer dr. ir. Joachim Rozemeijer (adviseur hydrologie en waterkwaliteit, Deltares) voor deze suggestie.

Voor dezelfde combinatie van vrachtreeks, kalenderjaar en meetfrequentie blijkt de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op periodegemiddelden substantieel groter dan die van jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen, zoals te zien in figuur 4.10.

Figuur 4.10: De bij onderdeel 1 vastgestelde onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op dagmetingen (Y-as), uitgezet de bij dit onderdeel 2 vastgestelde onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op periodegemiddelde metingen (X-as). Een punt in de grafiek betreft een combinatie van vrachtreeks, kalenderjaar en meetfrequentie. Als maat voor de onnauwkeurigheid fungeert het maximum van de absolute waarde van het 2,5-percentiel en de absolute waarde van het 97,5-percentiel, beide van de kansverdeling van de relatieve fout van de jaarvrachtschatting. De rode lijn beschrijft $Y=X$.



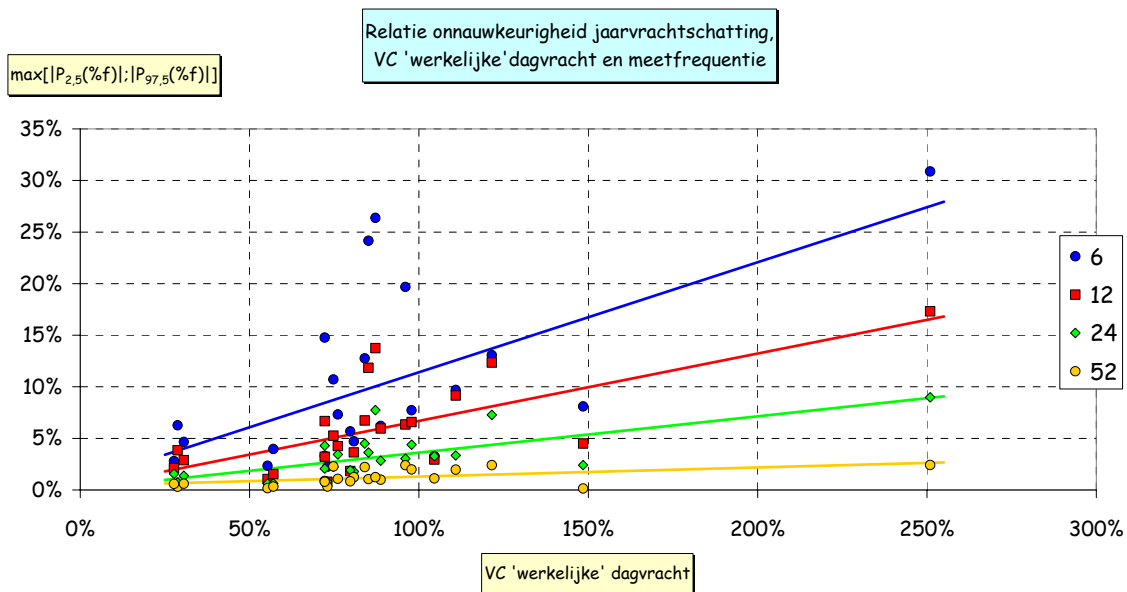
Bij dagmetingen blijkt de onnauwkeurigheid tussen 2 en 53 maal groter dan bij periodegemiddelde metingen. Gemiddeld is de onnauwkeurigheid circa 8 maal groter (zie tabel 4.3).

Tabel 4.3: Kenmerken van de ratio van de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op dagmetingen en die gebaseerd op periodegemiddelden.

Kengetal	[%/%]
min	1.7
mediaan	6.3
gemidd	7.8
max	53.1

Net als bij onderdeel 1 hebben we de relatie in beeld gebracht tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting, de variatie van de vracht en de meetfrequentie. Deze is weergegeven in figuur 4.11.

Figuur 4.11: Relatie tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting en de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht, met onderscheid naar de meetfrequentie. Voor elke afzonderlijke meetfrequentie is de met lineaire regressie afgeleide relatie weergegeven met een modellijn.



Net zoals we al zagen voor jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen, blijkt uit bovenstaande figuur dat de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op periodegemiddelde metingen groter is bij een lagere meetfrequentie en bij een grotere relatieve variatie van de werkelijke dagvracht. Bij een lagere meetfrequentie is er een grotere toename van de onnauwkeurigheid als de relatieve variatie van de werkelijke dagvracht toeneemt. Alleen is de toename een factor 3 tot 9 minder groot dan bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen, zoals kan worden geconcludeerd uit tabel 4.4. Het verschil neemt af als de meetfrequentie toeneemt.

Tabel 4.4: Vergelijking van kenmerken van de modellen voor de relatie tussen de onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting en de variatiecoëfficiënt van de 'werkelijke' dagvracht, voor jaarvrachtschattingen gebaseerd op periodegemiddelden en jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen.

Meetfrequentie	periodegem. helling [%/%]	dagmetingen helling [%/%]	periodegem. standaardafw. modelresidu	dagmetingen standaardafw. modelresidu	periodegem. correlatiecoëff.	dagmetingen correlatiecoëff.
6	0.11	0.92	6.7%	13.7%	0.60	0.95
12	0.07	0.30	3.3%	9.7%	0.68	0.82
24	0.04	0.11	1.6%	5.4%	0.71	0.71
52	0.01	0.03	0.7%	6.1%	0.51	0.24

Verder blijkt uit tabel 4.4 dat er bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op periodegemiddelden sprake is van geringere modelresiduën dan bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen. Maar bij de lage meetfrequenties (6 en 12) is de modelrelatie minder sterk dan bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen.

4.3 Conclusies over dit onderdeel

Bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op periodegemiddelden zijn de gemiddelde relatieve fouten duidelijk meer geprononceerd ten opzichte van het onnauwkeurigheidsbereik dan bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen. Dit komt doordat bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op periodegemiddelden deelvrachten worden geschat uit het product van periodegemiddelden van twee gerelateerde variabelen (concentratie en afvoer). Dit geeft per definitie een systematische fout. Mogelijk worden de systematische fouten ook

vergroot of verkleind doordat periodegemiddelden aan het begin en het eind van het jaar tevens informatie bevatten over deelvrachten van de aangrenzende kalenderjaren en daardoor enige vertekening geven.

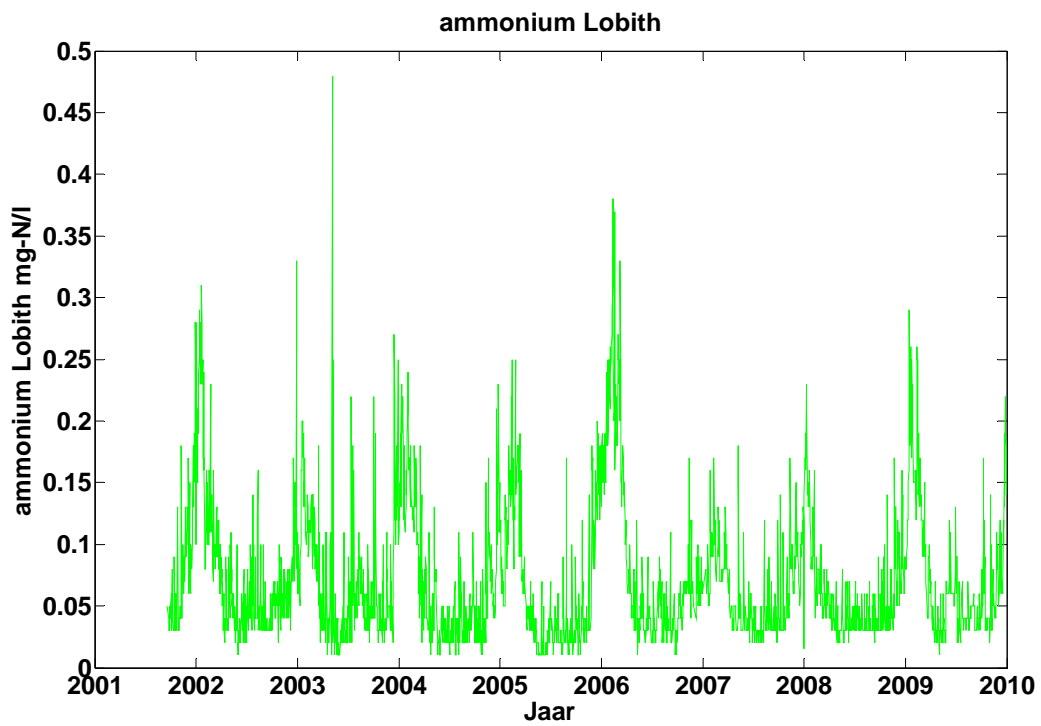
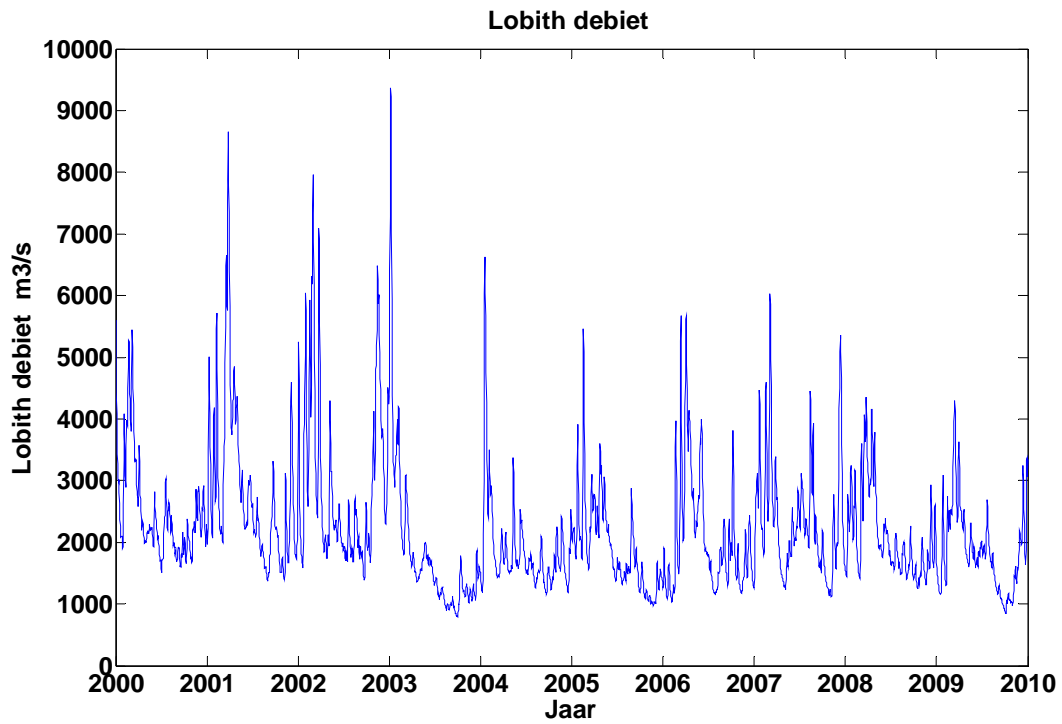
Voor dezelfde combinatie van vrachtreeks, kalenderjaar en meetfrequentie blijkt de nauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting gebaseerd op periodegemiddelden substantieel groter dan die van jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen, gemiddeld een factor 8. De onnauwkeurigheid van de jaarvrachtschatting is groter bij een lagere meetfrequentie en bij een grotere relatieve variatie van de werkelijke dagvracht. Bij een lagere meetfrequentie is er een grotere toename van de onnauwkeurigheid als de relatieve variatie van de werkelijke dagvracht toeneemt. Alleen is de toename een factor 3 tot 9 minder groot dan bij jaarvrachtschattingen gebaseerd op dagmetingen. Het verschil neemt af als de meetfrequentie toeneemt.

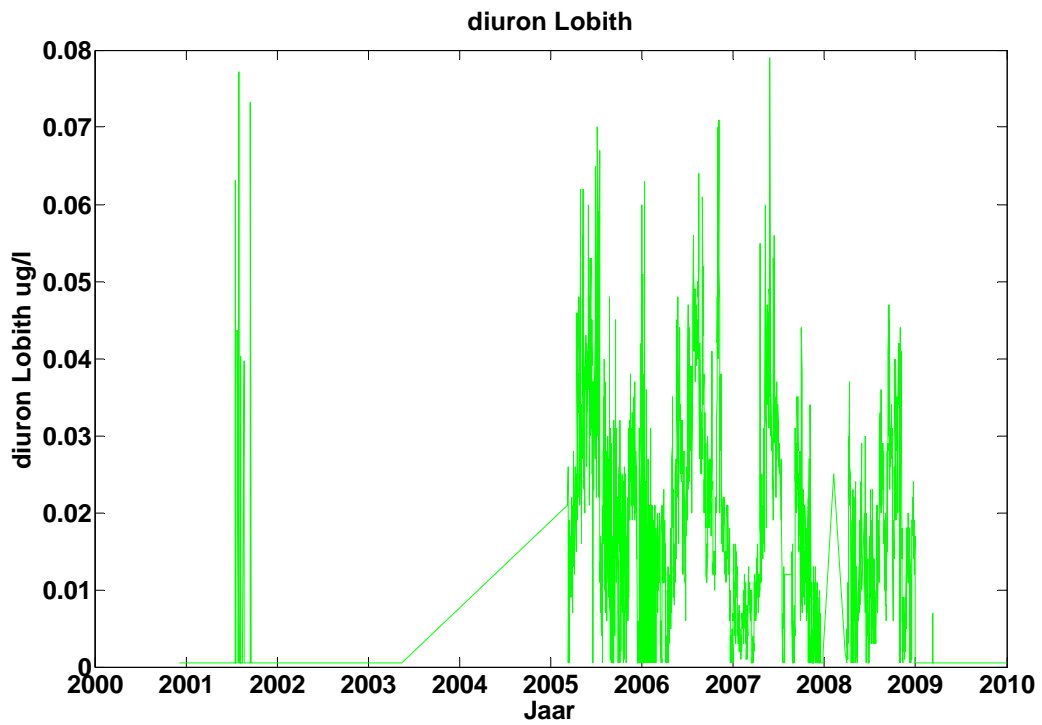
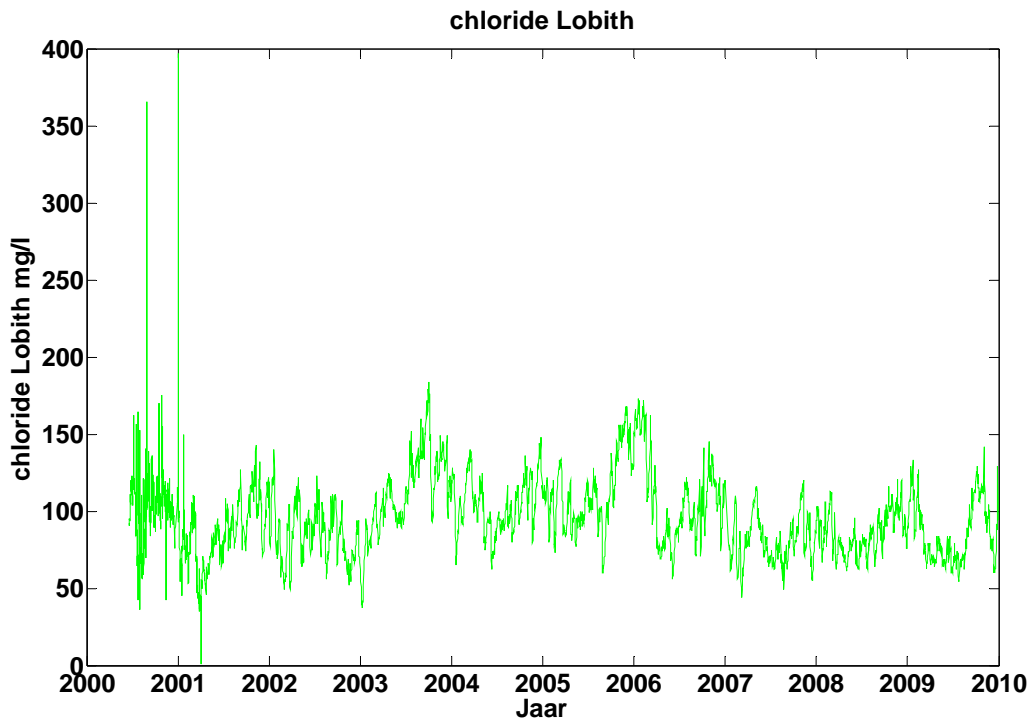
Aangehaalde literatuur

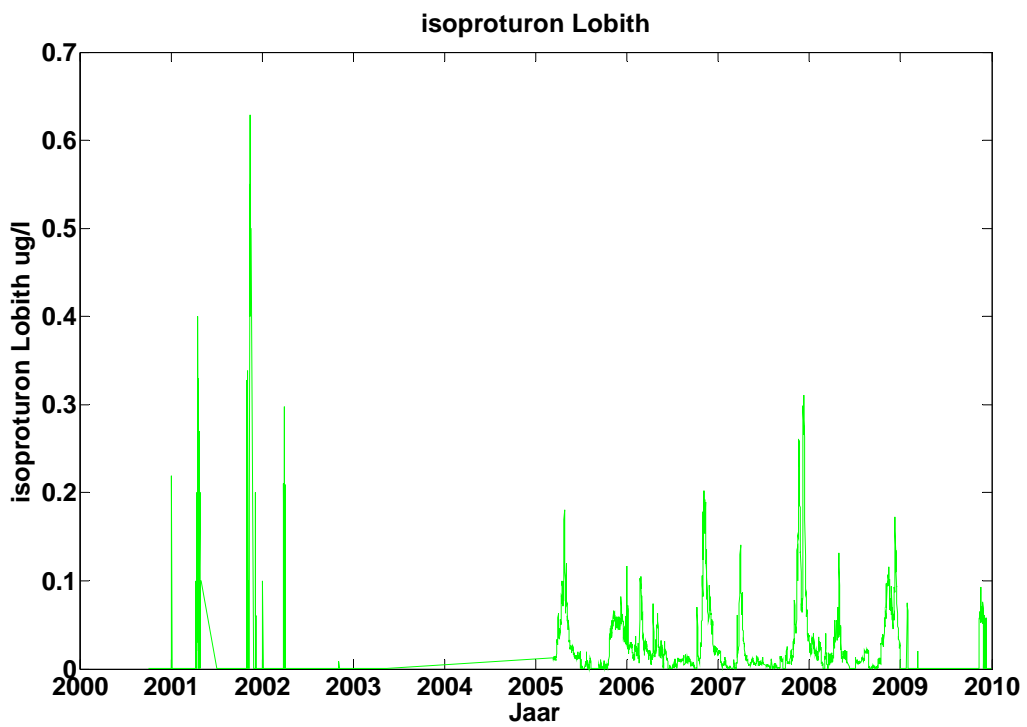
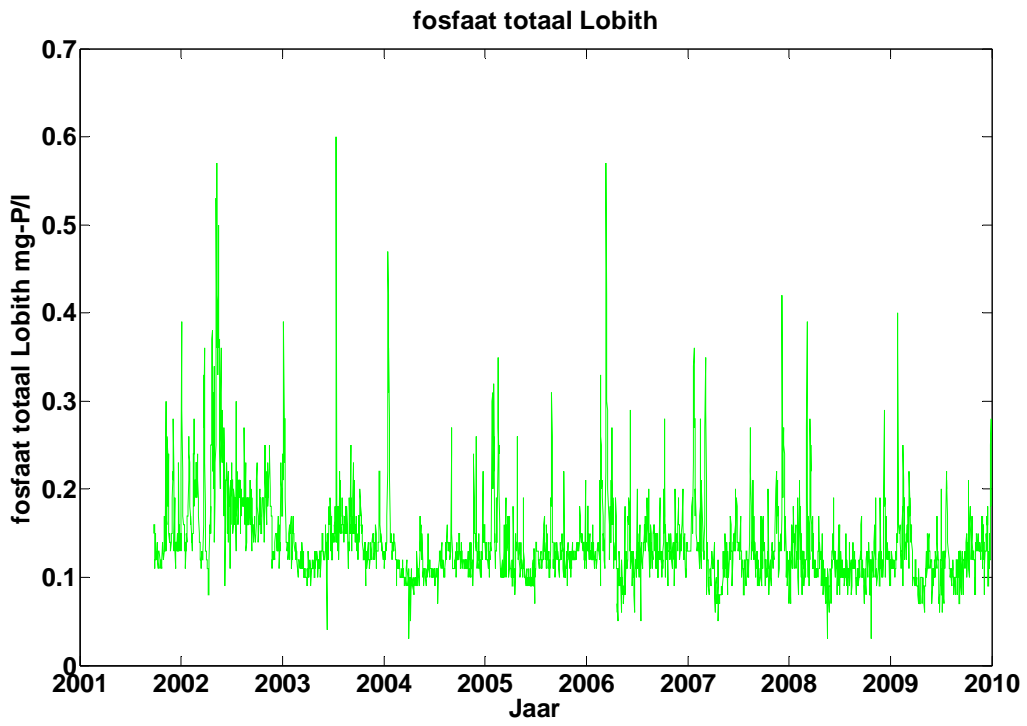
Helsel, D.R. and Hirsch, R.M. (1992): *Statistical Methods in Water Resources*. Studies in Environmental Science 49, Elsevier, Amsterdam, 522 pp.

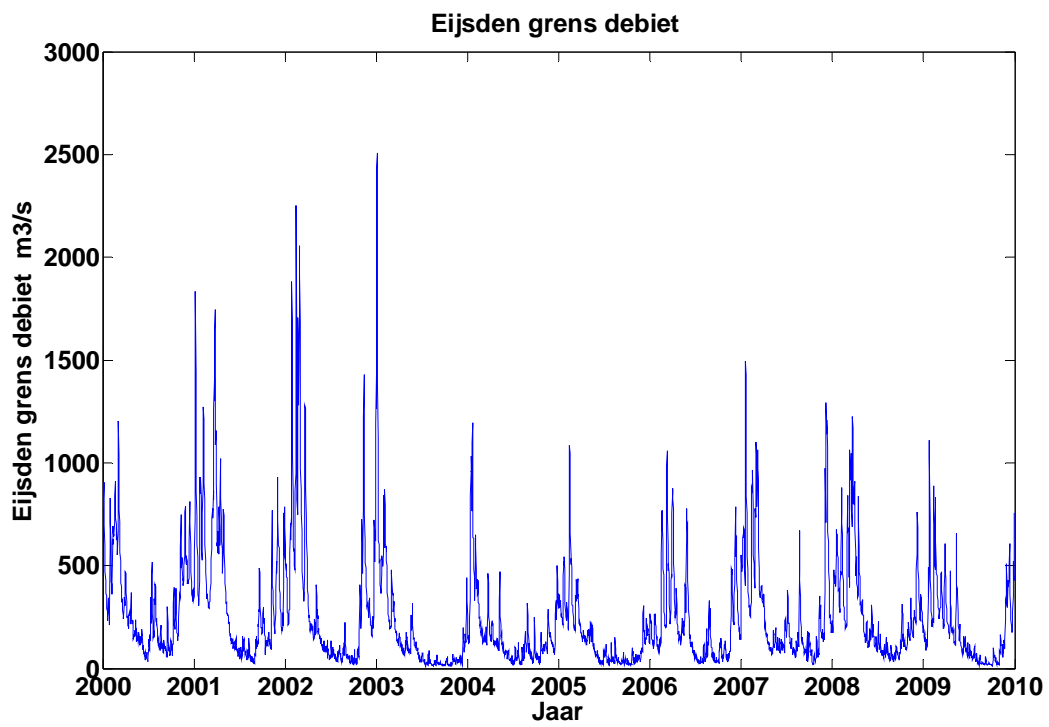
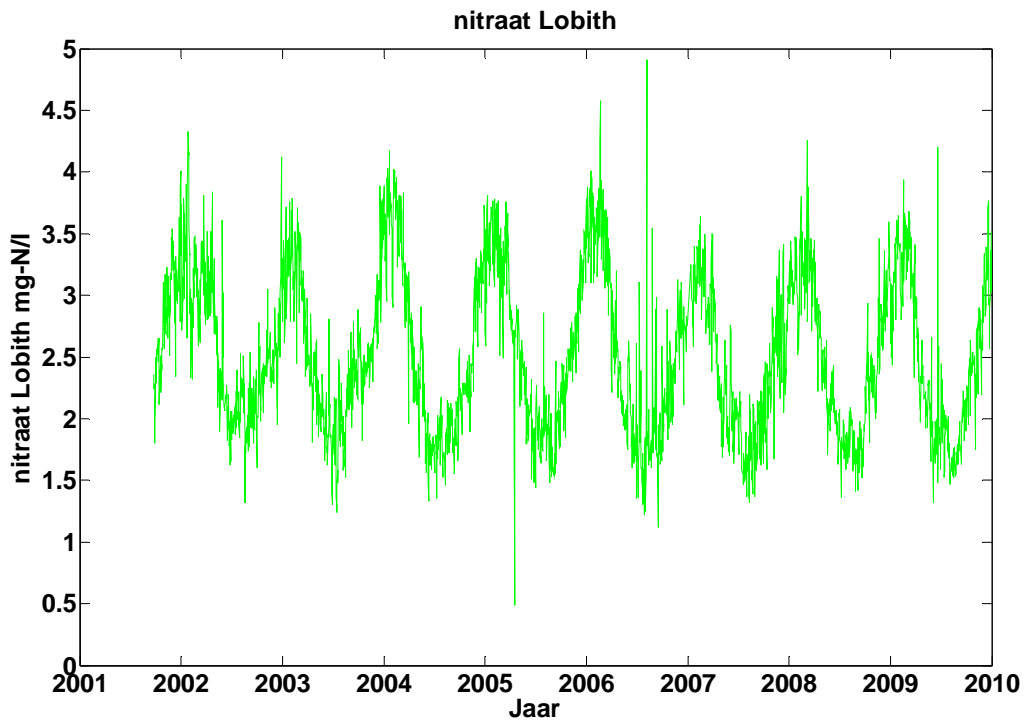
Klavers, H. en De Vries, A. (1993): *Vrachtberekenningsmethoden – Een casestudy voor Maas en Rijn*. DGW, Werkdocument GWWS-93.111X/RIZA-93.021X, Hetty Klavers (RIZA) en Arie de Vries (DGW), maart 1993, 83 blz.

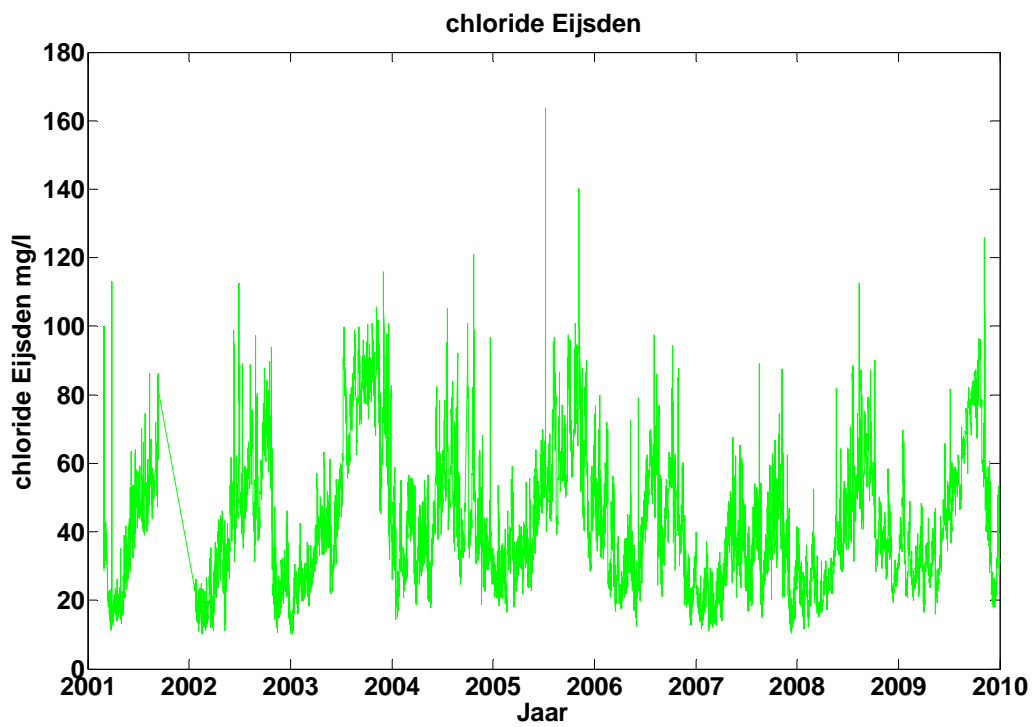
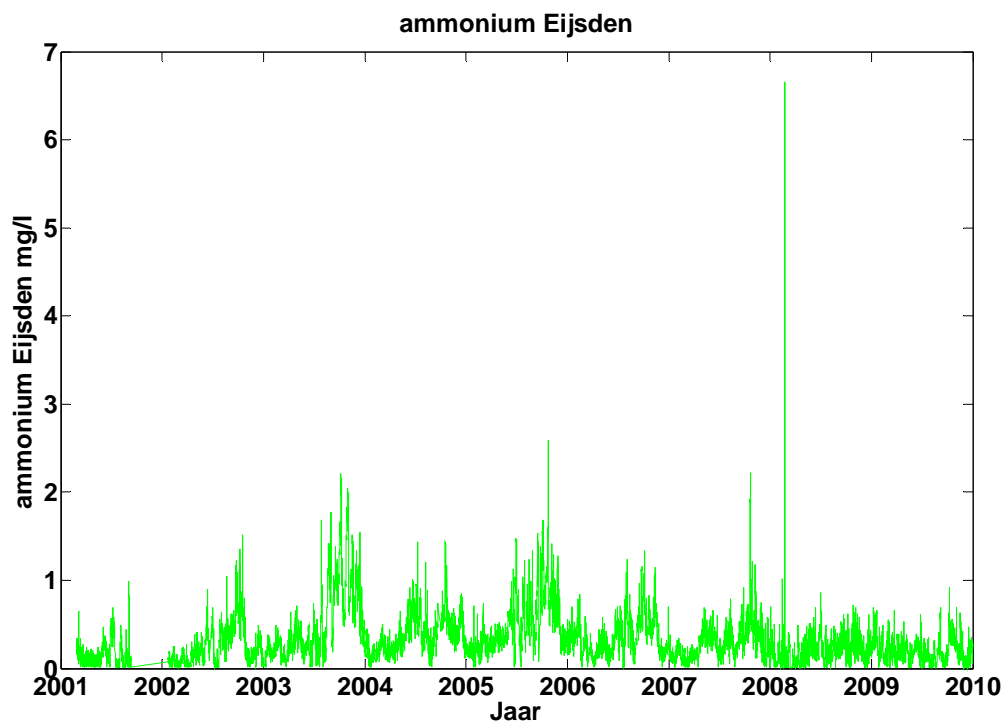
Bijlage 1: Plots meetreeksen na corrigeren voor nulwaarden

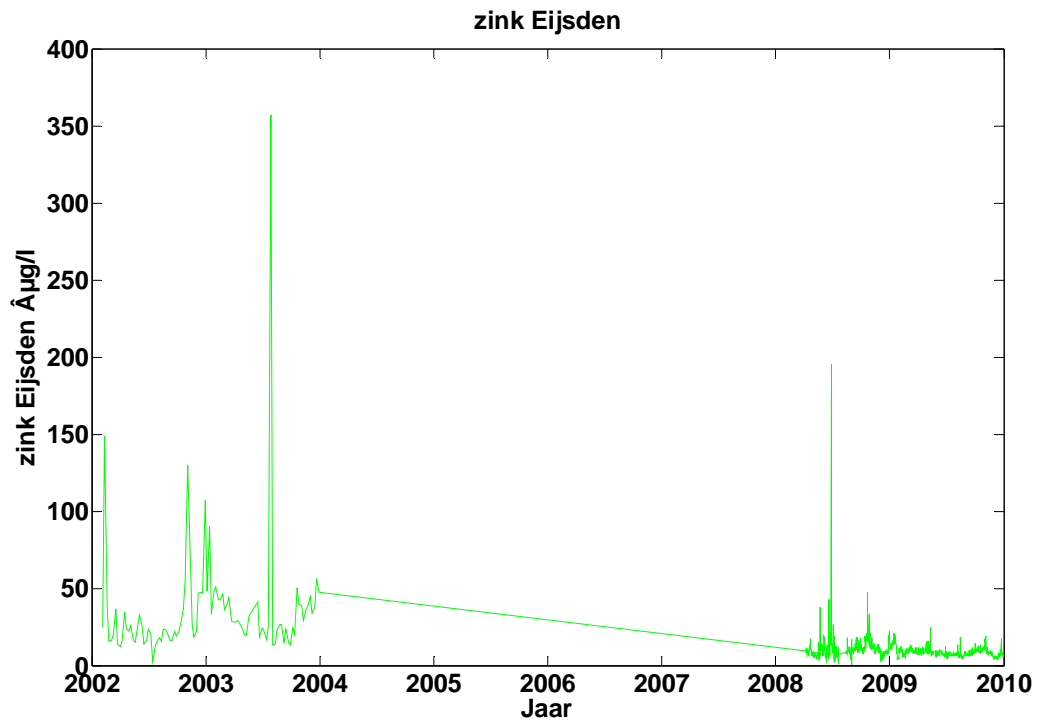




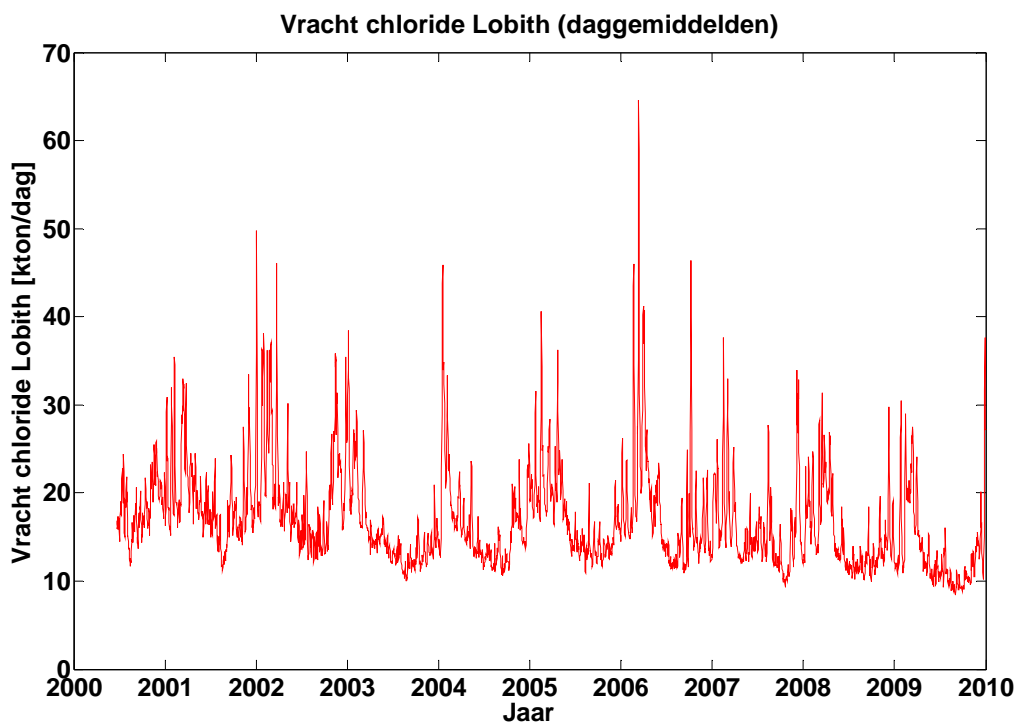
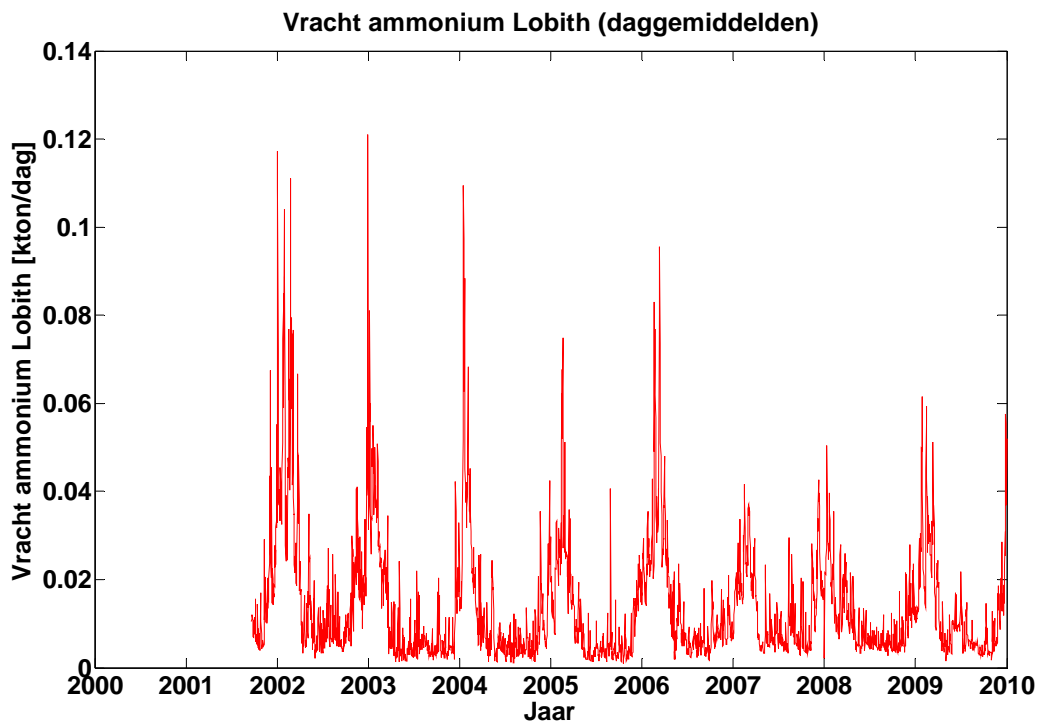


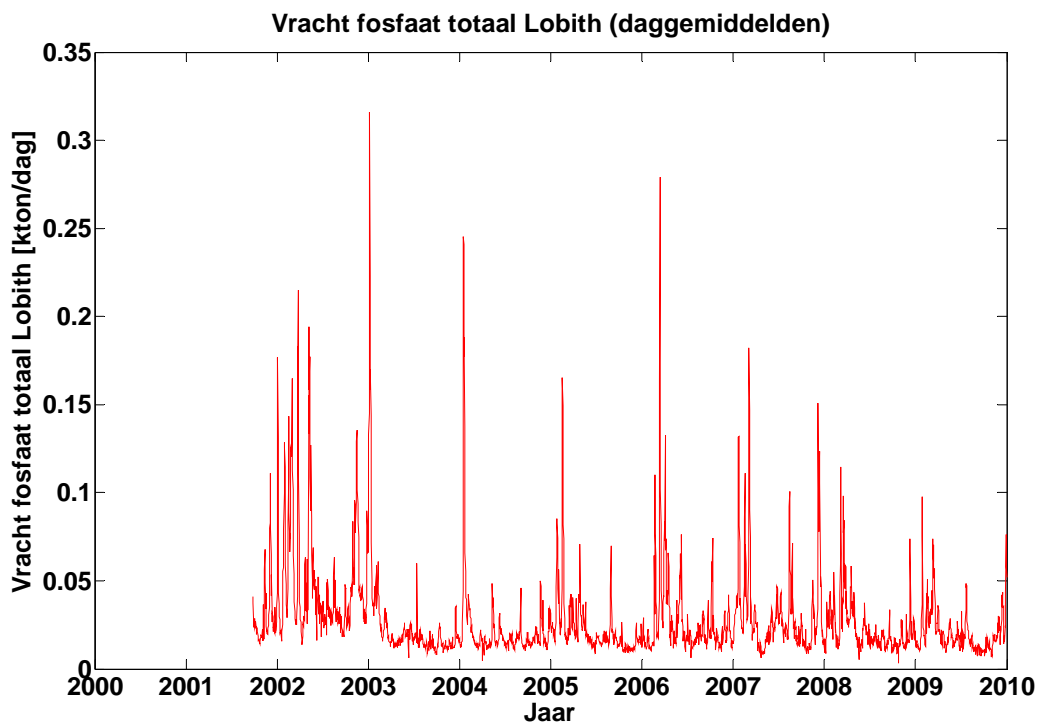
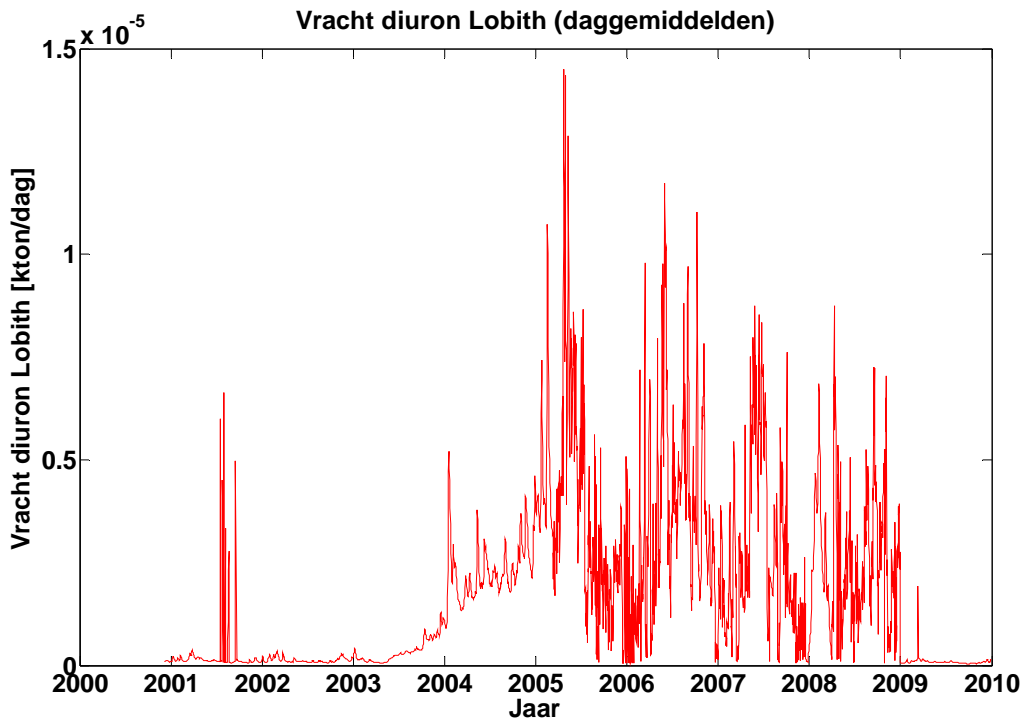


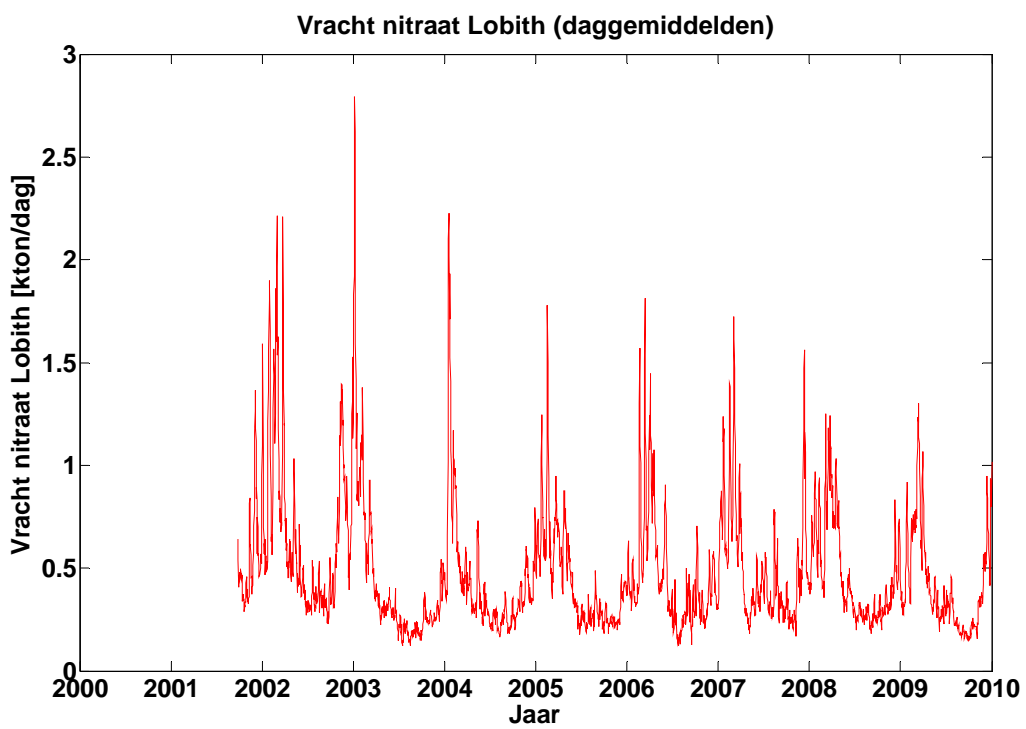
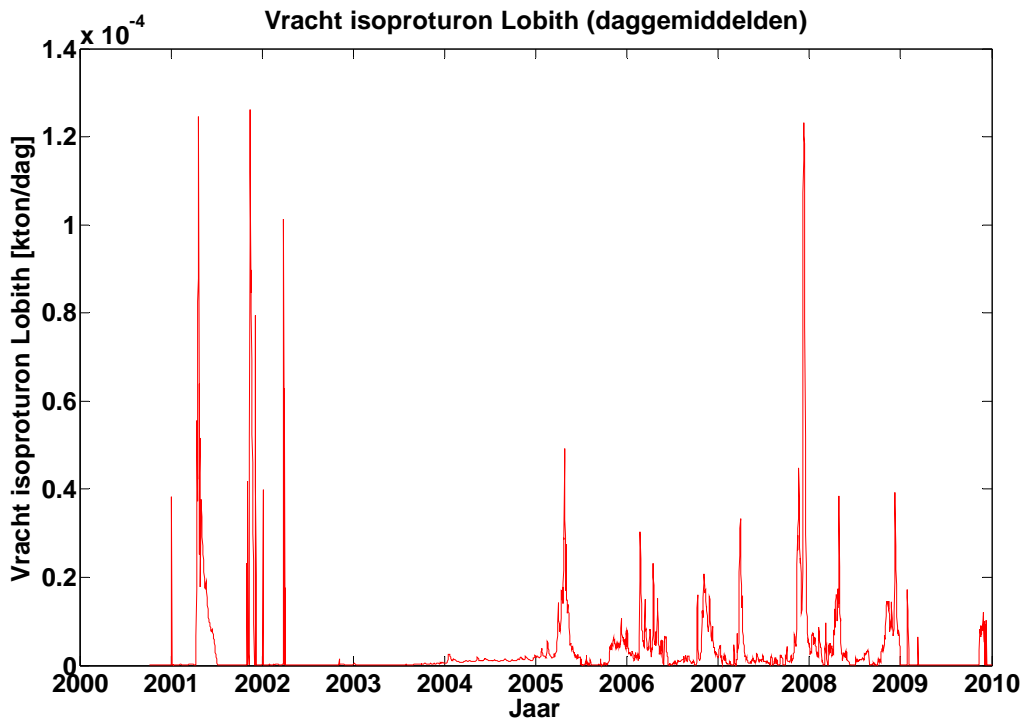


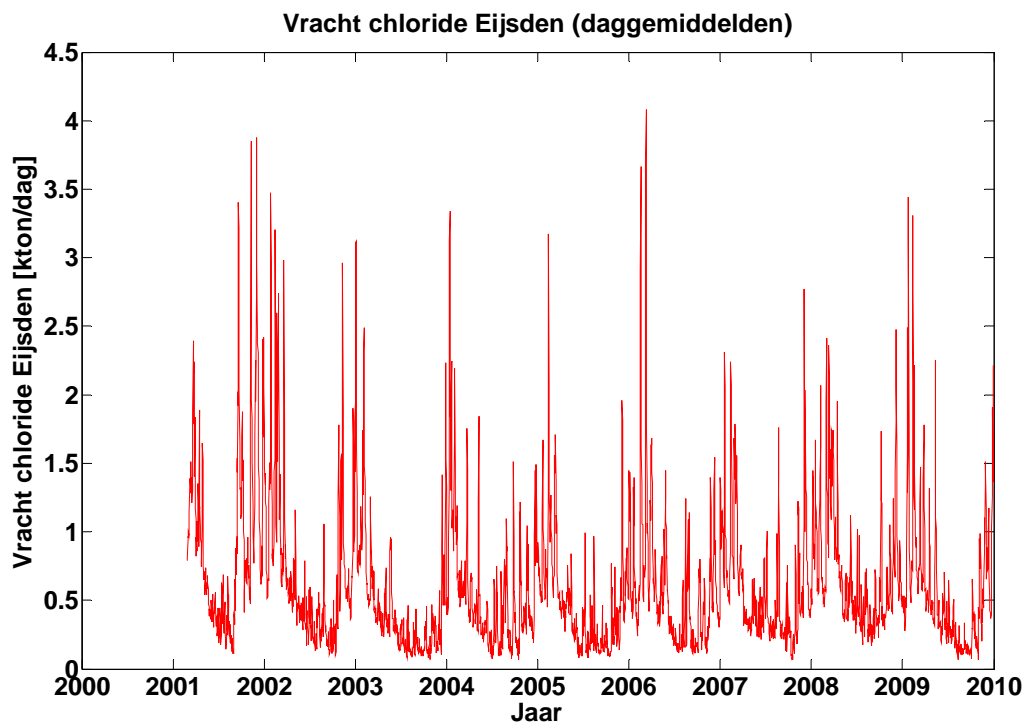
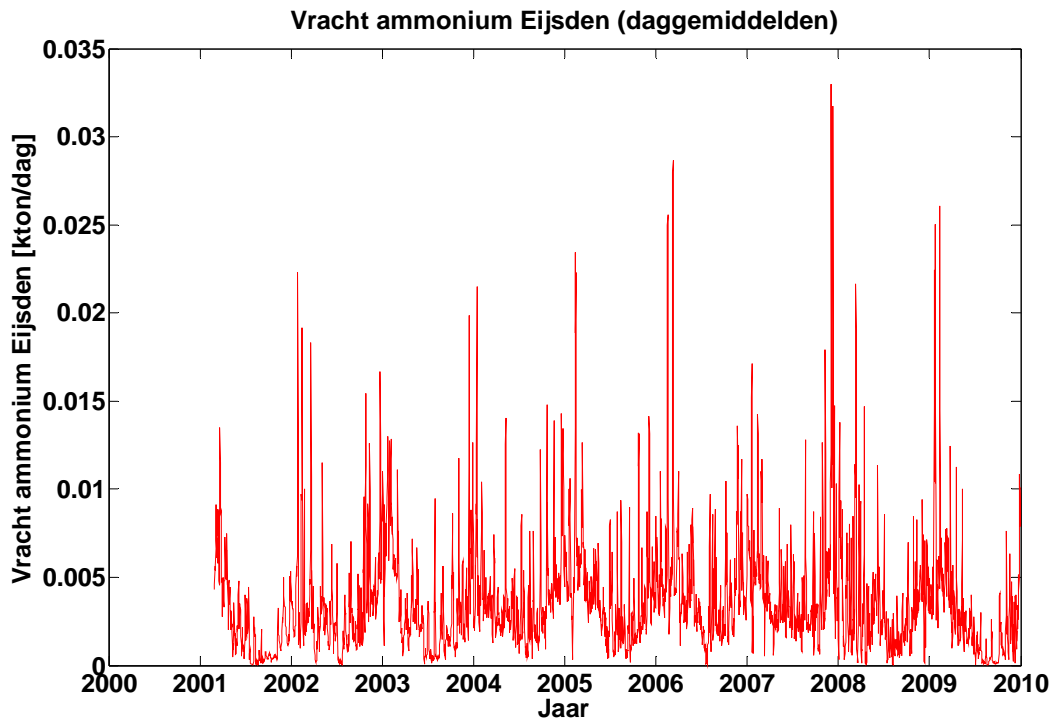


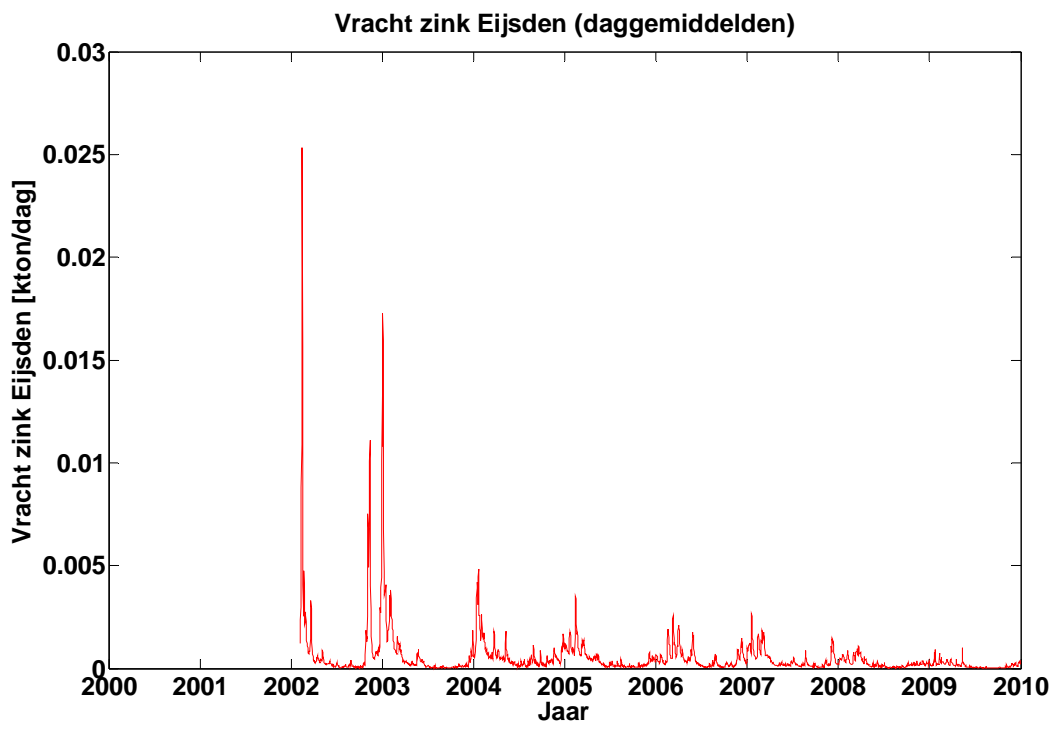
Bijlage 2: Plots 'werkelijke' vrachtreksen op dagbasis











Bijlage 3: Tabel onnauwkeurigheid jaarvrachtschatting bij dagmetingen

Locatie	Parameter	Jaar	Relatieve fout					Relatieve fout				
			Freq	P _{2,5}	Gem.	P _{97,5}	max[P _{2,5} ; P _{97,5}]	Freq	P _{2,5}	Gem.	P _{97,5}	max[P _{2,5} ; P _{97,5}]
Lobith	ammonium	2003	6	-36.9%	0.2%	80.0%	80.0%	52	-11.4%	-1.8%	9.4%	11.4%
Lobith	chloride	2003	6	-13.3%	-0.9%	16.2%	16.2%	52	-2.6%	-1.0%	0.3%	2.6%
Lobith	fosfaat totaal	2003	6	-41.2%	-9.4%	83.7%	83.7%	52	-9.1%	-4.9%	2.8%	9.1%
Lobith	nitraat	2003	6	-27.1%	-6.3%	27.9%	27.9%	52	-5.9%	-3.1%	0.0%	5.9%
Eijsden	ammonium	2003	6	-44.8%	-6.5%	54.1%	54.1%	52	-10.6%	-1.5%	16.4%	16.4%
Eijsden	chloride	2003	6	-35.7%	0.3%	53.7%	53.7%	52	-11.8%	-3.4%	9.5%	11.8%
Lobith	ammonium	2005	6	-30.0%	1.9%	57.0%	57.0%	52	-6.2%	0.3%	8.5%	8.5%
Lobith	chloride	2005	6	-9.4%	-1.0%	14.3%	14.3%	52	-1.4%	-0.1%	1.3%	1.4%
Lobith	diuron	2005	6	-29.1%	-6.1%	34.0%	34.0%	52	-7.0%	-0.4%	5.2%	7.0%
Lobith	fosfaat totaal	2005	6	-25.9%	-7.1%	40.0%	40.0%	52	-8.7%	-0.3%	10.9%	10.9%
Lobith	isoproturon	2005	6	-42.9%	3.9%	141.8%	141.8%	52	-6.5%	0.7%	8.1%	8.1%
Lobith	nitraat	2005	6	-19.3%	-5.5%	16.5%	19.3%	52	-2.3%	-0.1%	2.4%	2.4%
Eijsden	ammonium	2005	6	-31.0%	-0.5%	32.9%	32.9%	52	-16.9%	-0.3%	23.9%	23.9%
Eijsden	chloride	2005	6	-29.3%	-0.2%	36.3%	36.3%	52	-9.8%	0.7%	17.4%	17.4%
Lobith	ammonium	2007	6	-18.9%	4.6%	43.8%	43.8%	52	-4.0%	0.6%	5.1%	5.1%
Lobith	chloride	2007	6	-14.3%	-0.6%	20.0%	20.0%	52	-1.5%	-0.2%	1.3%	1.5%
Lobith	diuron	2007	6	-23.6%	4.3%	44.4%	44.4%	52	-6.9%	-0.4%	5.1%	6.9%
Lobith	fosfaat totaal	2007	6	-33.8%	-4.5%	53.0%	53.0%	52	-15.8%	-0.1%	9.6%	15.8%
Lobith	isoproturon	2007	6	-77.1%	3.5%	207.6%	207.6%	52	-8.3%	0.0%	8.9%	8.9%
Lobith	nitraat	2007	6	-20.7%	-2.0%	25.4%	25.4%	52	-6.3%	0.0%	4.5%	6.3%
Eijsden	ammonium	2007	6	-38.3%	-1.0%	80.8%	80.8%	52	-15.7%	-0.4%	18.4%	18.4%
Eijsden	chloride	2007	6	-25.7%	-1.3%	33.1%	33.1%	52	-5.9%	-0.7%	4.4%	5.9%
Eijsden	zink	2009	6	-36.9%	-6.2%	65.0%	65.0%	52	-9.6%	0.9%	19.3%	19.3%
Lobith	ammonium	2003	12	-26.2%	-2.0%	41.3%	41.3%	100	-4.3%	0.0%	5.4%	5.4%
Lobith	chloride	2003	12	-6.5%	-1.0%	4.9%	6.5%	100	-1.0%	-0.4%	0.4%	1.0%
Lobith	fosfaat totaal	2003	12	-32.8%	-10.4%	16.3%	32.8%	100	-6.9%	-1.5%	2.9%	6.9%
Lobith	nitraat	2003	12	-19.0%	-6.8%	6.0%	19.0%	100	-2.5%	-0.7%	0.7%	2.5%
Eijsden	ammonium	2003	12	-26.6%	-2.0%	40.3%	40.3%	100	-5.9%	-0.2%	5.7%	5.9%
Eijsden	chloride	2003	12	-23.7%	-1.0%	24.6%	24.6%	100	-5.0%	-1.3%	2.4%	5.0%
Lobith	ammonium	2005	12	-22.4%	1.6%	30.4%	30.4%	100	-6.1%	0.2%	6.5%	6.5%
Lobith	chloride	2005	12	-7.1%	-0.3%	7.2%	7.2%	100	-0.6%	0.1%	0.9%	0.9%
Lobith	diuron	2005	12	-20.9%	-2.5%	15.3%	20.9%	100	-4.6%	0.7%	5.4%	5.4%
Lobith	fosfaat totaal	2005	12	-20.9%	-1.2%	37.0%	37.0%	100	-2.9%	-0.2%	4.0%	4.0%
Lobith	isoproturon	2005	12	-18.8%	0.5%	52.9%	52.9%	100	-3.2%	0.5%	4.4%	4.4%
Lobith	nitraat	2005	12	-14.7%	-2.4%	11.3%	14.7%	100	-1.4%	0.0%	1.3%	1.4%
Eijsden	ammonium	2005	12	-20.1%	-0.1%	30.4%	30.4%	100	-4.5%	-0.1%	4.3%	4.5%
Eijsden	chloride	2005	12	-19.3%	1.3%	33.7%	33.7%	100	-3.8%	0.8%	6.6%	6.6%
Lobith	ammonium	2007	12	-12.1%	3.6%	31.3%	31.3%	100	-4.3%	0.4%	4.5%	4.5%
Lobith	chloride	2007	12	-8.3%	-0.9%	12.1%	12.1%	100	-1.0%	0.1%	1.2%	1.2%
Lobith	diuron	2007	12	-17.7%	-0.1%	25.6%	25.6%	100	-4.8%	0.0%	5.7%	5.7%
Lobith	fosfaat totaal	2007	12	-26.1%	-2.1%	22.6%	26.1%	100	-3.7%	-0.3%	3.7%	3.7%
Lobith	isoproturon	2007	12	-38.2%	2.1%	72.7%	72.7%	100	-4.6%	-0.7%	3.8%	4.6%
Lobith	nitraat	2007	12	-15.7%	-1.2%	13.2%	15.7%	100	-1.8%	0.1%	2.1%	2.1%
Eijsden	ammonium	2007	12	-27.3%	-0.9%	51.0%	51.0%	100	-6.2%	-1.1%	4.9%	6.2%
Eijsden	chloride	2007	12	-18.8%	-1.4%	16.6%	18.8%	100	-3.8%	-0.9%	2.6%	3.8%
Eijsden	zink	2009	12	-30.7%	-1.5%	59.4%	59.4%	100	-5.7%	2.0%	12.8%	12.8%
Lobith	ammonium	2003	24	-15.3%	-4.3%	8.0%	15.3%	200	-2.5%	-0.2%	2.3%	2.5%
Lobith	chloride	2003	24	-4.9%	-2.0%	0.5%	4.9%	200	-0.3%	-0.1%	0.2%	0.3%
Lobith	fosfaat totaal	2003	24	-18.5%	-12.0%	-3.3%	18.5%	200	-2.6%	-0.5%	2.5%	2.6%
Lobith	nitraat	2003	24	-14.8%	-7.1%	-0.7%	14.8%	200	-0.8%	0.0%	0.7%	0.8%
Eijsden	ammonium	2003	24	-16.5%	-1.2%	18.1%	18.1%	200	-3.0%	-0.4%	2.2%	3.0%
Eijsden	chloride	2003	24	-16.9%	-3.9%	8.5%	16.9%	200	-2.0%	-0.3%	1.1%	2.0%
Lobith	ammonium	2005	24	-11.8%	0.5%	13.8%	13.8%	200	-2.5%	0.1%	2.7%	2.7%
Lobith	chloride	2005	24	-4.3%	-0.2%	3.4%	4.3%	200	-0.5%	-0.1%	0.3%	0.5%
Lobith	diuron	2005	24	-12.6%	-1.2%	12.7%	12.7%	200	-1.0%	0.5%	2.1%	2.1%
Lobith	fosfaat totaal	2005	24	-9.2%	-1.2%	12.3%	12.3%	200	-1.6%	0.2%	2.5%	2.5%
Lobith	isoproturon	2005	24	-17.7%	0.1%	20.5%	20.5%	200	-1.7%	-0.2%	1.4%	1.7%
Lobith	nitraat	2005	24	-5.4%	-0.9%	4.0%	5.4%	200	-0.7%	-0.1%	0.5%	0.7%
Eijsden	ammonium	2005	24	-15.9%	-0.8%	16.5%	16.5%	200	-1.8%	-0.2%	1.8%	1.8%
Eijsden	chloride	2005	24	-12.0%	0.7%	14.8%	14.8%	200	-1.6%	0.3%	2.3%	2.3%
Lobith	ammonium	2007	24	-7.0%	1.6%	13.1%	13.1%	200	-1.5%	0.3%	2.0%	2.0%
Lobith	chloride	2007	24	-4.9%	-0.6%	4.2%	4.9%	200	-0.3%	0.1%	0.5%	0.5%
Lobith	diuron	2007	24	-14.1%	-0.5%	14.4%	14.4%	200	-2.7%	-0.3%	2.3%	2.7%
Lobith	fosfaat totaal	2007	24	-7.7%	0.0%	10.9%	10.9%	200	-1.6%	-0.1%	1.4%	1.6%
Lobith	isoproturon	2007	24	-27.7%	2.4%	26.9%	27.7%	200	-2.3%	-0.6%	1.1%	2.3%
Lobith	nitraat	2007	24	-5.5%	-0.3%	6.0%	6.0%	200	-0.8%	0.1%	0.9%	0.9%
Eijsden	ammonium	2007	24	-15.3%	0.0%	19.6%	19.6%	200	-4.0%	-0.7%	2.1%	4.0%
Eijsden	chloride	2007	24	-9.1%	-0.6%	11.7%	11.7%	200	-2.5%	-0.8%	0.8%	2.5%
Eijsden	zink	2009	24	-24.1%	0.0%	35.9%	35.9%	200	-2.1%	0.9%	3.9%	3.9%

Bijlage 4: Tabel onnauwkeurigheid jaarvrachtschatting bij periodegemiddelde metingen

Locatie	Parameter	Jaar	Relatieve fout				Relatieve fout					
			Freq	P _{2,5}	Gem.	P _{97,5}	max[P _{2,5} ; P _{97,5}]	Freq	P _{2,5}	Gem.	P _{97,5}	max[P _{2,5} ; P _{97,5}]
Lobith	ammonium	2003	6	-3.1%	4.3%	9.7%	9.7%	24	0.1%	2.4%	3.4%	3.4%
Lobith	chloride	2003	6	1.3%	4.5%	6.3%	6.3%	24	0.6%	0.6%	0.7%	0.7%
Lobith	fosfaat totaal	2003	6	-13.1%	-6.3%	-2.1%	13.1%	24	-7.3%	-4.8%	-1.7%	7.3%
Lobith	nitraat	2003	6	-6.2%	-0.7%	2.4%	6.2%	24	-2.8%	-1.6%	-0.3%	2.8%
Eijsden	ammonium	2003	6	9.4%	15.3%	24.2%	24.2%	24	-0.4%	1.6%	3.6%	3.6%
Eijsden	chloride	2003	6	1.2%	10.8%	19.7%	19.7%	24	-3.0%	-1.1%	1.4%	3.0%
Lobith	ammonium	2005	6	0.3%	1.5%	3.3%	3.3%	24	-0.9%	1.6%	3.3%	3.3%
Lobith	chloride	2005	6	1.6%	2.2%	2.8%	2.8%	24	0.6%	1.2%	1.6%	1.6%
Lobith	diuron	2005	6	-2.3%	-1.0%	0.1%	2.3%	24	-0.8%	-0.1%	0.8%	0.8%
Lobith	fosfaat totaal	2005	6	-7.3%	-5.0%	-3.2%	7.3%	24	-3.5%	-2.1%	-1.2%	3.5%
Lobith	isoproturon	2005	6	-8.1%	-5.0%	-1.4%	8.1%	24	-2.4%	-0.9%	1.1%	2.4%
Lobith	nitraat	2005	6	-2.3%	-1.2%	-0.1%	2.3%	24	-0.6%	0.1%	0.3%	0.6%
Eijsden	ammonium	2005	6	2.9%	6.5%	10.7%	10.7%	24	-2.2%	-0.3%	1.4%	2.2%
Eijsden	chloride	2005	6	0.1%	2.9%	4.7%	4.7%	24	-0.4%	0.9%	1.8%	1.8%
Lobith	ammonium	2007	6	-3.3%	-0.6%	2.0%	3.3%	24	0.5%	1.3%	2.1%	2.1%
Lobith	chloride	2007	6	1.3%	2.8%	4.7%	4.7%	24	1.0%	1.2%	1.4%	1.4%
Lobith	diuron	2007	6	1.5%	4.2%	5.7%	5.7%	24	-1.9%	-1.0%	-0.5%	1.9%
Lobith	fosfaat totaal	2007	6	-12.8%	-9.9%	-7.6%	12.8%	24	-4.5%	-3.7%	-3.0%	4.5%
Lobith	isoproturon	2007	6	-30.9%	-21.5%	-10.9%	30.9%	24	-9.0%	-6.2%	-2.9%	9.0%
Lobith	nitraat	2007	6	-4.0%	-2.7%	-1.2%	4.0%	24	-0.6%	-0.5%	-0.3%	0.6%
Eijsden	ammonium	2007	6	3.7%	15.0%	26.4%	26.4%	24	2.8%	4.9%	7.7%	7.7%
Eijsden	chloride	2007	6	3.0%	9.2%	14.8%	14.8%	24	0.8%	2.6%	4.3%	4.3%
Eijsden	zink	2009	6	1.1%	4.7%	7.7%	7.7%	24	0.7%	2.7%	4.4%	4.4%
Lobith	ammonium	2003	12	-1.3%	3.9%	9.2%	9.2%	52	-0.3%	0.7%	2.0%	2.0%
Lobith	chloride	2003	12	0.1%	2.1%	3.9%	3.9%	52	0.0%	0.2%	0.3%	0.3%
Lobith	fosfaat totaal	2003	12	-12.4%	-6.8%	-2.0%	12.4%	52	-2.4%	-1.6%	-0.8%	2.4%
Lobith	nitraat	2003	12	-6.0%	-1.9%	1.5%	6.0%	52	-1.0%	-0.5%	0.0%	1.0%
Eijsden	ammonium	2003	12	3.4%	7.2%	11.8%	11.8%	52	-1.1%	-0.4%	0.0%	1.1%
Eijsden	chloride	2003	12	-2.5%	2.8%	6.4%	6.4%	52	-2.4%	-1.2%	0.1%	2.4%
Lobith	ammonium	2005	12	0.9%	1.8%	3.0%	3.0%	52	-0.3%	0.4%	1.1%	1.1%
Lobith	chloride	2005	12	1.6%	1.8%	2.1%	2.1%	52	0.2%	0.4%	0.6%	0.6%
Lobith	diuron	2005	12	-0.8%	-0.2%	0.3%	0.8%	52	-0.3%	0.0%	0.3%	0.3%
Lobith	fosfaat totaal	2005	12	-4.3%	-3.4%	-2.1%	4.3%	52	-1.1%	-0.9%	-0.7%	1.1%
Lobith	isoproturon	2005	12	-4.5%	-2.0%	-0.7%	4.5%	52	-0.1%	0.0%	0.2%	0.2%
Lobith	nitraat	2005	12	-1.1%	-0.4%	-0.1%	1.1%	52	-0.1%	0.0%	0.2%	0.2%
Eijsden	ammonium	2005	12	-2.0%	1.9%	5.3%	5.3%	52	-2.3%	-1.0%	0.2%	2.3%
Eijsden	chloride	2005	12	0.0%	2.0%	3.7%	3.7%	52	-1.3%	-0.2%	0.5%	1.3%
Lobith	ammonium	2007	12	0.4%	1.5%	3.2%	3.2%	52	0.1%	0.5%	0.9%	0.9%
Lobith	chloride	2007	12	1.0%	2.0%	2.9%	2.9%	52	0.1%	0.4%	0.6%	0.6%
Lobith	diuron	2007	12	-1.8%	-0.2%	0.8%	1.8%	52	-0.8%	-0.6%	-0.4%	0.8%
Lobith	fosfaat totaal	2007	12	-6.7%	-6.3%	-5.7%	6.7%	52	-2.2%	-1.6%	-1.1%	2.2%
Lobith	isoproturon	2007	12	-17.3%	-11.9%	-8.0%	17.3%	52	-2.4%	-2.0%	-1.4%	2.4%
Lobith	nitraat	2007	12	-1.6%	-1.1%	-0.5%	1.6%	52	-0.3%	-0.2%	-0.1%	0.3%
Eijsden	ammonium	2007	12	6.5%	10.4%	13.8%	13.8%	52	-0.7%	0.1%	1.3%	1.3%
Eijsden	chloride	2007	12	4.6%	5.7%	6.7%	6.7%	52	-0.3%	0.2%	0.8%	0.8%
Eijsden	zink	2009	12	0.2%	4.4%	6.6%	6.6%	52	0.0%	1.0%	2.0%	2.0%