

## Einleitung

Im Rahmen eines Vergleichs der aktuell erhältlichen Software zur computergestützten Auswertung von umweltchemischen Abbaudaten gemäß den Empfehlungen der FOCUS Arbeitsgruppe für Abbaukinetiken (FOCUS, 2014), wurde kürzlich eine Zusammenstellung von Testdatensätzen publiziert (Ranke *et al.* 2018) und die mit den verschiedenen

Programmen erzielten Ergebnisse wurden zusammengestellt (Ranke, 2018a). Ein Teil dieser Testdatensätze wurde synthetisch generiert, wobei die Zufallskomponente zum Teil auf einem Fehlermodell mit zwei Komponenten ähnlich dem von Rocke und Lorenzato (1995) beruhte.

Dieser Beitrag zeigt den Prozess der Datengenerierung so-

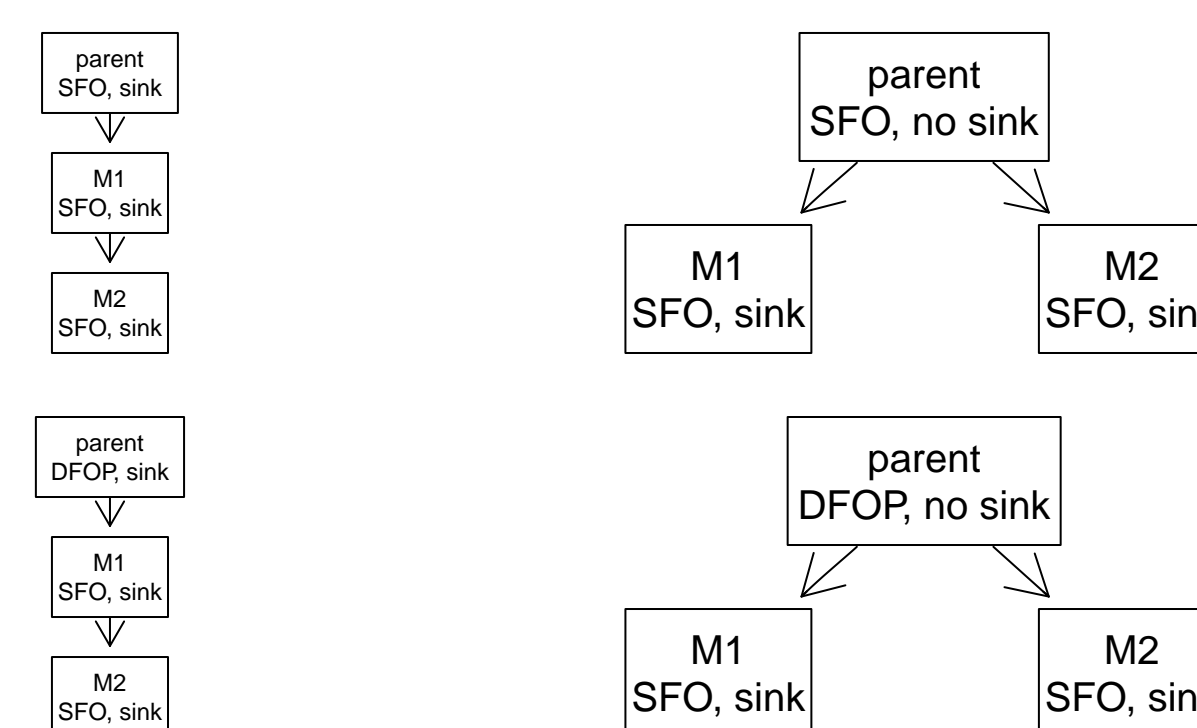
wie beispielhafte Ergebnisse des Softwarevergleichs. Zusätzlich werden erstmalig Ergebnisse von Auswertungen präsentiert, die beim iterativen Gewichten (Iteratively Reweighted Least Squares, IRLS, siehe Gao *et al.* 2011) ein solches Zwei-Komponenten-Fehlermodell verwenden.

## Material und Methoden

### Synthese von Testdatensätzen

12 synthetisch erzeugte Datensätze wurden durch die Kombination von vier verschiedenen Abbauschemen (siehe Grafik rechts) mit drei verschiedenen Fehlerkomponenten gewonnen. Die ersten zwei Varianten der Fehlerkomponenten basieren auf einer Normalverteilung mit Standardabweichung 3 bzw. 7. Die dritte Variante basiert auf einer Normalverteilung deren Standardabweichung  $\sigma$  von der Höhe des beobachteten Wertes  $y$  abhängt (Gleichung 1).

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\text{low}}^2 + y^2 s_{\text{rel,high}}^2} \quad (1)$$



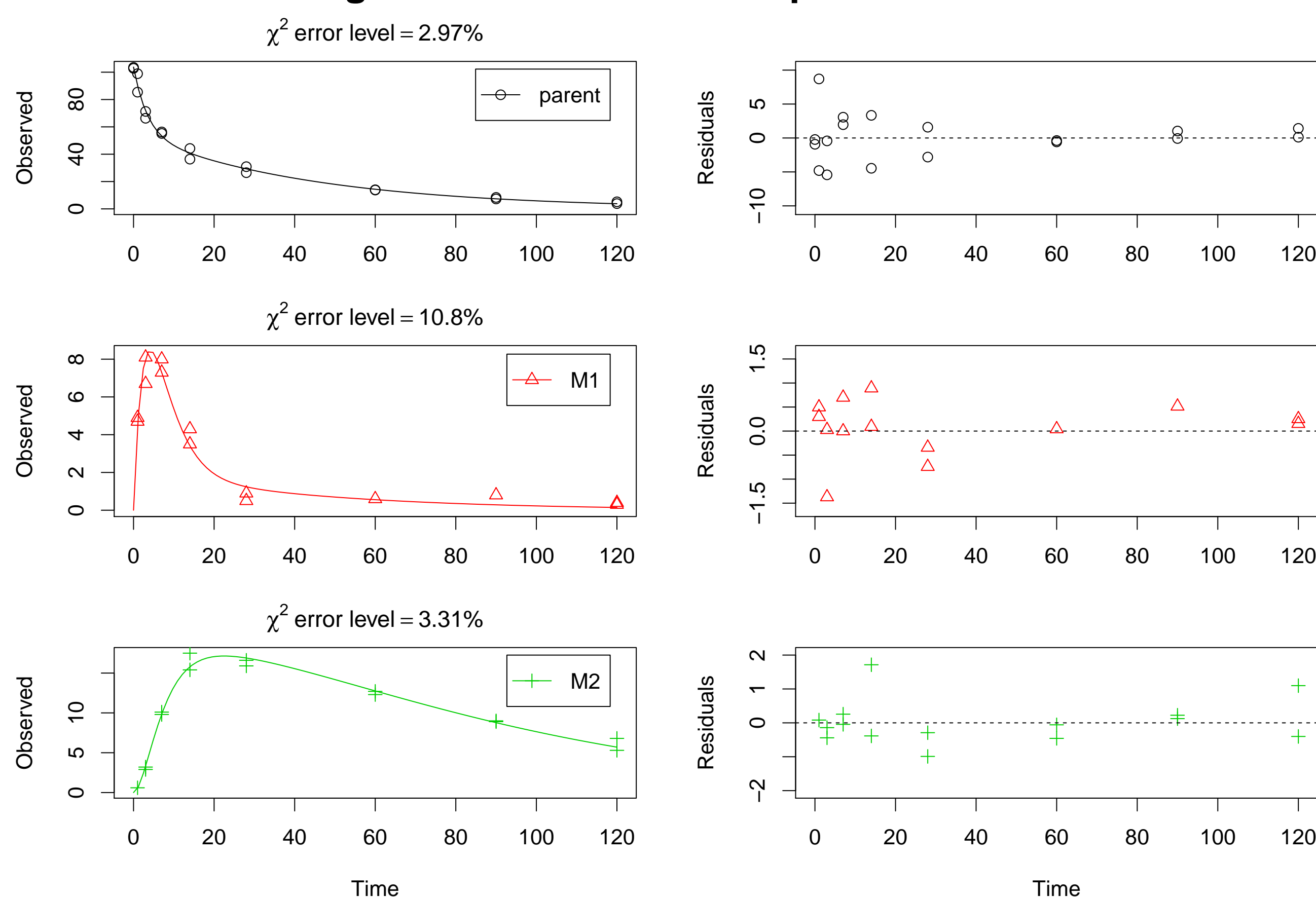
Für niedrige Messwerte tendiert  $\sigma$  gegen einen Minimalwert  $\sigma_{\text{low}}$ . Für hohe Messwerte wird  $\sigma$  durch das Produkt der relativen Standardabweichung  $s_{\text{rel,high}}$  und  $y$  dominiert.

### Gewichtungsverfahren für die Auswertung

Vergleichende Auswertungen wurden mit den Programmen OpenModel, KinGUII und mkin durchgeführt. Beginnend mit der Version 0.9.47.1 gibt es für IRLS-Auswertungen mit mkin nicht nur die Möglichkeit, verschiedene Varianzen für die verschiedenen Modellkompartimente (Parent und Transformationsprodukte) zu erlauben (Gao *et al.* 2011), sondern auch die Möglichkeit, die Komponenten des oben beschriebenen Fehlermodells zu schätzen (Ranke, 2018b). Ein mit diesem Fehlermodell generierter Testdatensatz wurde mit dieser Methode ausgewertet.

## Ergebnisse und Diskussion

### Datensatz generiert mit Zwei-Komponenten-Fehlermodell



Die Grafik zeigt eine Auswertung des Datensatzes DFOP\_1in\_c (DFOP, zwei Transformati-

onsprodukte in Serie, Zwei-Komponenten-Fehlermodell) ohne iterative Gewichtung mit mkin. Die Tabelle zeigt einen Vergleich von verschiedenen Auswertungen. OLS bedeutet ungewichtetes least squares fit, IRLS obs erlaubt substanzabhängige Varianzen, und IRLS tc verwendet das Zwei-Komponenten-Fehlermodell.

Ergebnis	Vorgabe	OLS			IRLS obs		IRLS tc
		OpenModel	KinGUII	mkin	KinGUII	mkin	mkin
parent_0	100	103.7	103.7	103.7	103.3	103.3	101.7
k1	0.2	0.2891	0.289	0.289	0.2493	0.2492	0.2257
k2	0.02	0.0223	0.0223	0.02225	0.0195	0.01951	0.0203
g	0.5	0.4734	0.4734	0.4734	0.5161	0.5163	0.5184
k_m1	0.3	0.2334	0.2327	0.2327	0.245	0.2453	0.264
k_m2	0.02	0.02064	0.02066	0.02066	0.0198	0.01976	0.01946
f_parent_m1	0.5	0.3672	0.3666	0.3666	0.3818	0.3821	0.4184
f_m1_m2	0.7	1 <sup>a</sup>	0.9345	0.9345	0.881	0.88	0.8044
$\sigma_{\text{low}}$	0.5	-	-	-	-	-	0.3389
$s_{\text{rel,high}}$	0.07	-	-	-	-	-	0.04747
err parent [%]	-	-	2.97	2.968	3.39	3.393	3.642
err m1 [%]	-	-	10.8	10.8	10.06	10.07	9.857
err m2 [%]	-	-	3.3	3.307	2.76	2.748	3.12
err all [%]	-	-	4.48	4.479	5	5.002	5.356

<sup>a</sup> Der Parameter wurde auf das Intervall von 0 bis 1 beschränkt um dieses Ergebnis zu erhalten

Die IRLS-Auswertung mit dem Zwei-Komponenten-Fehlermodell ergibt hier für die meisten Auswertungsergebnisse die beste Übereinstimmung mit den vorgegebenen Parametern.

## Schlussfolgerungen

Die Parameterschätzungen der meisten Programme unterscheiden sich bei gleichem Gewichtungsverfahren im Beispiel nur unwesentlich. Je besser die Fehlermodelle von Datensynthese und Auswertung übereinstimmen, desto besser stimmen die erhaltenen Parameterschätzungen mit den Vorgabewerten überein.

## Literatur

- FOCUS (2014) Generic Guidance for Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration. Version 1.1  
 Gao Z, Green JW, Vanderborcht J and Schmitt W (2011) Improving uncertainty analysis in kinetic evaluations using iteratively reweighted least squares. *Environmental Science and Technology* **45** 4429–4437  
 Ranke J (2018a) Updated supporting information to: Comparison of software tools for kinetic evaluation of chemical degradation data. [https://jrwb.de/docs/jrwb-116\\_Kinetic\\_evaluation\\_software\\_test\\_data\\_results.pdf](https://jrwb.de/docs/jrwb-116_Kinetic_evaluation_software_test_data_results.pdf)  
 Ranke J (2018b) mkin: Routines for Fitting Kinetic Models with One or More State Variables to Chemical Degradation Data. R package version 0.9-47.2 <https://pkgdown.jrwb.de/mkin>  
 Ranke J, Wöltjen J and Meinecke S (2018) Comparison of software tools for kinetic evaluation of chemical degradation data. *Environmental Sciences Europe* **30** (17) doi:10.1186/s12302-018-0145-1  
 Rocke DM and Lorenzato S (1995) A two-component model for measurement error in analytical chemistry. *Technometrics* **37**(2), 176-184