

VARIABILIDAD INTRA-URBANA DEL PM10 EN UNA CIUDAD INDUSTRIALIZADA DE LA CUENCA MEDITERRÁNEA. NUEVO COEFICIENTE PARA DETERMINAR EL NÚMERO DE PUNTOS DE MUESTREO REPRESENTATIVOS.

Vicente, A.B. ⁽¹⁾, Juan, P. ⁽²⁾⁽³⁾, Meseguer, S. ⁽¹⁾

- (1) Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural, Universidad Jaime I. Campus Riu Sec s/n 12071 Castellón. Spain. avicente@uji.es
- (2) Departamento de Matemáticas, Área de Estadística. Universidad Jaime I, Campus Riu Sec s/n 12071 Castellón. Spain.
- (3) IMAC Universidad Jaime I, Campus Riu Sec s/n 12071 Castellón. Spain.

Resumen / Abstract

Uno de los principales problemas que emerge en la evaluación de la calidad del aire en un área de estudio, es estimar el número de puntos de muestreo representativos de cada microambiente en dicha área. En este trabajo se presenta una nueva herramienta estadística para facilitar esta decisión. El estudio se basa en la evaluación del contaminante PM10 en microambientes dentro de una ciudad en el Este de España, Vila-real. Esta ciudad se encuentra en la provincia de Castellón, provincia que es una zona estratégica dentro del control de la contaminación que la Unión Europea realiza. Aproximadamente el 80% de las baldosas cerámicas europeas y los fabricantes de fritas cerámicas se concentran en dos áreas, formando los llamados clúster cerámicos; uno está en Módena (Italia) y el otro en Castellón. En este tipo de áreas hay una gran cantidad de contaminantes en el aire provenientes de este tipo de industria por lo que es difícil cumplir los límites establecidos por la normativa europea en cuanto a particulado, así pues, es necesario controlar la calidad del aire en estas zonas. Las muestras de PM10 fueron recogidas por equipos de medio volumen de acuerdo con la normativa europea (Directiva 2008/50/CE). Los niveles de concentración de partículas se determinaron por gravimetría (EN 12341). Hoy en día, la metodología utilizada para determinar el número de puntos de muestreo por otros autores no contempla la incorporación de covariables (distancias, meteorología ...) y elementos externos (fuentes) que afectan el problema. En este trabajo presentamos un nuevo modelo que incorpora estas covariables al tiempo que reduce la variabilidad y aumenta la calidad de la comparación de los puntos de muestreo. Se incluye un esquema con los pasos necesarios. La metodología llevada a cabo en este trabajo es una herramienta útil para el desarrollo de futuros planes de calidad del aire en otras áreas industrializadas.

Palabras clave: contaminación urbana, PM10, covariables, método estadístico.

INTRODUCCIÓN

Muchos países desarrollados han experimentado una degradación progresiva de la calidad del aire como consecuencia de un rápido crecimiento en las dos últimas décadas (Agrawal et al., 2003). La urbanización global es sin duda una de las causas principales de los cambios ambientales que afectan directamente a la población humana (Small, 2002). Aunque las ciudades ocupan un pequeño porcentaje de la superficie de la Tierra, las condiciones físicas del entorno urbano ejercen una influencia directa en casi la mitad de la población mundial (Naciones Unidas, 1999). La contaminación atmosférica urbana es un problema medioambiental importante en los países desarrollados del mundo. Un estudio realizado en 24 mega ciudades muestra que en 20 de ellas la calidad del aire se encuentra en niveles perjudiciales para la salud (Mago et al., 1996).

Los habitantes de las ciudades con alta densidad poblacional, están directamente expuestos a mayores niveles de concentración de los diferentes contaminantes atmosféricos (Massoud et al., 2011). Concretamente, las partículas en suspensión son el contaminante más importante que influye negativamente en la salud humana en áreas urbanas debido a su gran potencial de llegada a la parte más interna de los pulmones (Unal et al., 2011). Estudios recientes han demostrado una correlación positiva entre las altas concentraciones de partículas y el deterioro de la salud pública (Kappos et al., 2004, Neuberg y col., 2004, Le Tretre et al, 2005; Wilson et al., 2005). La materia de partículas se ha asociado también con causas de morbilidad y mortalidad (Pope et al., 2002, Vedal et al., 2003; Guaderman et al., 2004).

Las partículas tienen un efecto tóxico, ya que pueden ser intrínsecamente tóxicas debido a sus características inherentes físicas y/o químicas. Estas pueden interferir con uno o más de los mecanismos que despejan usualmente el aparato respiratorio, o pueden actuar como conductor de una sustancia tóxica absorbida (Vicente et al., 2011b). Por ejemplo, actúan como conductor de metales pesados en las fracciones más finas, que presentan una amenaza porque tienen tendencia a acumularse en los organismos (Shah et al., 2006).

Debido a los procesos que experimenta la materia particulada en suspensión como son los químicos y físicos de transporte vertical o horizontal, o las reacciones fotoquímicas de condensación, los niveles de concentración del particulado pueden experimentar variaciones dentro de los diferentes enclaves urbanos. Así pues, estudios sobre la variación espacial de la materia particulada dentro de la ciudad se vuelven cruciales. Además, este tipo de estudios pueden ayudar a determinar el número de ubicaciones representativas de los equipos de muestreo necesarias para caracterizar una zona urbana. Uno de los principales problemas que surgen en el estudio de la calidad del aire en un entorno urbano es estimar el número de puntos de muestreo representativos de cada microambiente en él. Con ello, en este trabajo se presenta una nueva metodología estadística para facilitar esta decisión.

El objetivo de este trabajo es proponer un nuevo coeficiente estadístico que sirva como una herramienta útil para determinar los puntos de muestreo representativos en un área determinada. El estudio se basa en la evaluación de PM10 en microambientes dentro de una ciudad al Este de España, Vila-real. En primer lugar, se muestran los pasos necesarios para el estudio de este problema mediante un diagrama, desde la evaluación

de la variabilidad y normalidad de los datos con el fin de determinar si el posterior análisis estadístico se puede aplicar, hasta el análisis ANOVA y el posterior estudio de los coeficientes presentados anteriormente por otros autores, coeficiente de correlación de Pearson y el Coeficiente de Divergencia (COD)(Wilson et al., 2005). En segundo lugar, se presenta el Coeficiente de Diversidad y la Redundancia (CODR) y el nuevo coeficiente CODRcv en el que se incluye la variabilidad mediante el coeficiente de variación de Pearson.

Descripción de área de estudio

Vila-real es una ciudad industrial que está situada al Este de la provincia de Castellón. Se encuentra a 46 metros sobre el nivel del mar, en la comarca de la Plana Baja. El núcleo de población reside entre dos cuencas fluviales, el río Mijares al Norte y el Río Seco al Sur. El municipio cuenta aproximadamente con 51.000 habitantes según el censo del Ayuntamiento de esta población.

El tipo de clima es mediterráneo en el área de estudio, una variedad de clima subtropical caracterizado por inviernos húmedos y suaves, veranos secos y cálidos, con una variación de temperatura de $13,5\mu^{\circ}\text{C}$. Las precipitaciones son abundantes en primavera y otoño coincidiendo con el predominio de vientos del Oeste. Las lluvias generalmente no son superiores a 400 mm anuales. El verano está dominado por el anticiclón de las Azores (Vicente et al., 2011a).

Esta zona cuenta con un complejo entorno atmosférico característico de la cuenca mediterránea, con bajas precipitaciones, suelos con escasa cobertura vegetal y frecuentes intrusiones de masas de aire cargadas de partículas provenientes del Norte de África (Rodríguez et al., 2002). Además, hay que considerar que en esta zona se produce un régimen de brisas local de brisas debido a las características geográficas de la misma y su proximidad al mar. Estos vientos periódicos, de tipo tierra-mar, han sido ampliamente estudiados por diversos autores (Martín et al, 1991; Boix et al y Millán et al, 2001). Debido a este sistema de brisas los niveles de concentración de los diversos contaminantes pueden verse afectados a diario por fuentes de emisión situados fuera de la ciudad de Vila-real.

Esta ciudad se encuentra en la provincia de Castellón. Esta provincia es una zona estratégica en el marco del control de la contaminación de la Unión Europea (UE). En Europa aproximadamente el 80% de la fabricación de baldosas cerámicas y materias primas como fritas y esmaltes se concentran en dos áreas, formando los llamados "clústers cerámicos"; uno está en Módena (Italia) y el otro en Castellón. En este tipo de zonas hay una gran cantidad de contaminantes atmosféricos provenientes de este tipo de industria que dificultan cumplir con los límites propuestos por la legislación europea para el PM10 por lo tanto es necesario controlar la calidad del aire en ellos (Vicente et al., 2012).

El origen de los contaminantes en la zona de estudio es a la vez natural y antropogénico. El origen natural es debido por un lado a la resuspensión de materiales minerales provenientes de las montañas circundantes, por la escasa cobertura vegetal existente (Gómez et al., 2004) y por el transporte de materia particulada de larga distancia desde el Norte de África (Rodríguez et al., 2001, Pérez et al., 2006). Se estima que la influencia

de estas intrusiones de partículas provenientes del Norte de África aumentan alrededor de $2\mu/m^3$ la concentración de PM10 respecto a su base anual (Minguillón et al, 2009).

Las fuentes de contaminación antropogénicas son el tráfico (fuentes móviles), y la industria (fuentes fijas). Las principales actividades industriales se basan en la producción de baldosas cerámicas (Vicente et al., 2007). Este sector industrial tiene dos tipos de fábricas, los que producen azulejos y otros que suministran materias primas para su fabricación. Las materias primas de la base de la baldosa se componen principalmente de arcilla que proviene de canteras a cielo abierto en la zona de clúster cerámico (Sanfeliu et al., 2009). Las materias primas de la decoración implican la fabricación de fritas, esmaltes y colores cerámicos (Jordan et al., 2006). En la fabricación de baldosas cerámicas el aumento del particulado atmosférico proviene de las emisiones canalizadas y difusas de los procesos de producción, y del almacenamiento, manipulación y transporte de las materias primas (Sanfeliu et al., 2002). Sin embargo, las emisiones de partículas procedentes de la fabricación de pigmentos, fritas y esmaltes tienen probablemente un mayor impacto en los niveles de concentración de metales pesados que en los niveles de partículas. (Minguillón et al., 2007).

También se debe tenerse en cuenta que al Este del área de estudio se ubican una central eléctrica, una refinería y varias industrias químicas (Boix et al., 2001). Todas estas industrias en conjunto contribuyen a la contaminación ambiental de la zona. Finalmente destacar importantes fuentes de partículas secundarias provenientes de las emisiones de precursores de los procesos de cerámica de alta temperatura, la generación de energía, de la planta petroquímica y de la combustión de la biomasa (Minguillón et al., 2007).

METODOLOGÍA

Condiciones de muestreo

Se han establecido dos puntos de muestreo en el área de estudio, uno fijo (EF) y otro móvil (EMP). En la figura 1 y la tabla 1 se presentan las coordenadas UTM de los puntos de muestreo de los dos tipos de estaciones. La ubicación de estos puntos de muestreo se ha implementado de acuerdo a la normativa europea relativa al control de materia particulada en aire ambiente (Directiva 2008/50/CE). Así pues, se evitaron ubicaciones cercanas a fuentes de emisión, evitando una distorsión de los niveles de concentración de contaminantes de las muestras debido a la influencia de los penachos.

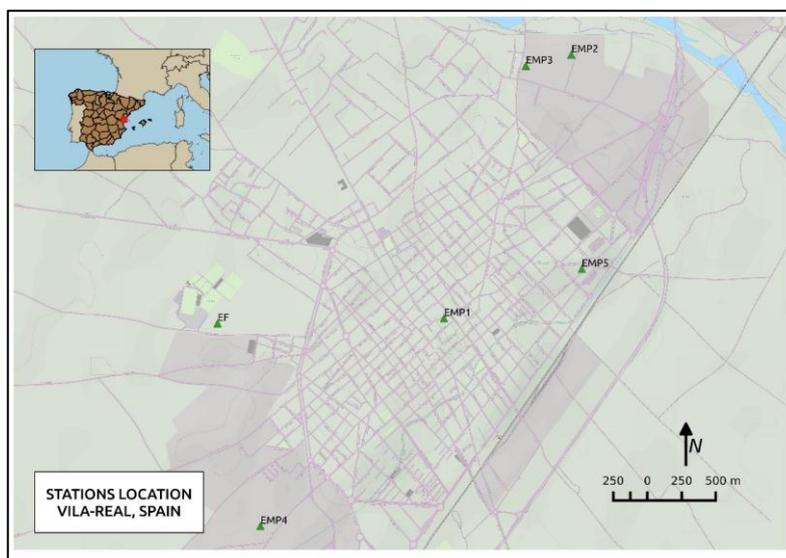


Figura 1: Mapa de los puntos de muestreo, estación fija (EF) estación móvil (EMP)

Tabla 1 Coordenadas UTM de los puntos de muestreo

Tipo	Código	X	Y
Fija	EF	746.543	4.424.906
Móvil	EMP1	747.812	4.424.975
	EMP2	748.478	4.426.481
	EMP3	748.225	4.426.409
	EMP4	746.820	4.423.774
	EMP5	748.576	4.425.278

Los equipos utilizados han sido muestreadores de medio volumen modelo IND-LVS de la marca KleinfILTERGERÄT. Este tipo de equipo se considera de referencia de acuerdo con la normativa europea (Directiva 2008/50/CE; UNE 12341) para la captación de particulado PM10. El caudal de muestreo programado ha sido de 2,3m³/h durante periodos de 24 horas. Las muestras de partículas se han recogido sobre filtros de fibra de cuarzo de 47mm de diámetro fabricados a base de SiO₂ puro, con ausencia total de ligantes y aditivos. Para proteger los filtros durante el transporte y almacenaje se han utilizado casetes de poliéster moldeado.

Análisis gravimétrico

Los niveles de concentración de PM10 se han determinado mediante análisis gravimétrico. Este método consiste en pesar, antes y después de recoger la muestra, el filtro que es el soporte de la muestra. Estos filtros han sido acondicionados al menos 48 horas a 20°C y a 50% de humedad tal y como lo recomienda la norma UNE-12341 relativa a la determinación de la materia particulada en aire ambiente. Se ha utilizado una balanza de precisión 0.1mg con un dispositivo interno para eliminar las cargas electrostáticas de los filtros, lo que permite garantizar una mayor fiabilidad de la pesada realizada. Los niveles de concentración de PM10 se han determinado a partir de las cantidades de muestras obtenidas y el volumen de aire aspirado por la bomba del equipo de muestreo.

Análisis estadístico

En todos los estudios de investigación actuales, la corroboración de los resultados y el análisis de los datos necesitan un buen entorno estadístico. A través del análisis estadístico se realizan los diferentes cálculos y se formula el nuevo coeficiente de divergencia y de redundancia, que llamaremos CODRcv, para determinar los puntos de muestreo representativos. Todos los resultados estadísticos se han realizado mediante el software R (Core Development Team R, 2011). En el apéndice I se presenta los códigos utilizados en este software.

En primer lugar, es necesario conocer las características de los datos de PM10, de forma univariante y bivariante (Kara et al., 2007). ¿Por qué es importante la descripción estadística de los datos? Mediante este paso se evalúa si los datos siguen la distribución de Gauss, su variabilidad y su normalidad, con el fin de saber qué metodología estadística aplicar posteriormente. Se utiliza para esta cuestión el test de Barlett (Stum et al 1999) y el de Shapiro (Shapiro y Wilk, 1965).

En segundo lugar, es importante el estudio previo de la relación entre los puntos de muestreo, su variabilidad y su evolución. A continuación, se realiza la comparación entre los resultados entre los diferentes puntos de muestreo mediante ANOVA. Este paso permite decidir si existen diferencias significativas entre los puntos de muestreo. El trabajo de Oliva y Espinosa (2007) es un ejemplo de este paso. Además, el este estudio se completa mediante ANOVA para datos apareados (mismo tiempo, el mismo contaminante con las mismas condiciones).

Después de comprobar la normalidad de los datos, se aplican las metodologías y los coeficientes utilizados por otros autores previamente para estudiar las diferencias significativas entre estaciones de muestreo (resumidos en Wilson et al., 2005). Los coeficientes utilizados en estos estudios previos son el coeficiente de correlación, los percentiles, las diferencias absolutas de las concentraciones o el Coeficiente de Divergencia (COD) (fórmula 1).

$$COD = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p [(x_{ij} - x_{ik}) / ((x_{ij} + x_{ik}))]^2} \quad (1)$$

Los valores observados de estos coeficientes formulados por otros autores nos hacen pensar que las variables utilizadas pueden no proporcionar suficiente información sobre la variabilidad espacial de PM10 y que otras covariables, como la distancia interurbana, deben ser incluidas en el análisis. La introducción de covariables en modelos estadísticos, como se muestra en los estudios actuales de estadística espacio-temporal (Porter et al. 2014), mejoraran la predicción de futuros estudios y facilita las decisiones sensibles como la elección de los puntos de muestreo fijos.

En este trabajo, se presentan otros coeficientes con el fin de formular uno que incluya covariables y queden optimizados los resultados. El primero es el Factor de Inflación de la Varianza (VIF,2), que nos servirá como preludeo del coeficiente final. Este coeficiente da una idea de la correlación real de los datos obtenidos.

$$VIF = \frac{1}{1-R^2} \quad (2)$$

Donde R^2 es la correlación de Pearson.

Como nuevo paso, a través del estudio de la variabilidad, se presenta un nuevo coeficiente de divergencia y Redundancia (CODR,3) con el fin de determinar los puntos representativos de muestreo.

$$CODR(d) = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p [(x_{ij} - x_{ik}) / ((x_{ij} + x_{ik}))]^2 * dist} \quad (3)$$

Además, también se presenta una variación de este coeficiente en la ecuación 4 donde se incluye el coeficiente de variación de Pearson (cv).

$$CODR_{cv}(d) = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p [(x_{ij} - x_{ik}) / ((x_{ij} + x_{ik}))]^2 * dist * CV} \quad (4)$$

En las ecuaciones 3 y 4 x_{ij} and x_{ik} representan los valores medios de la concentración del particulado (μ/m^3) durante 24horas para el día i al lugar j y k , y donde p es el número de observaciones. La covariable incluida, la distancia, (se presenta como $dist$ en kilómetros), y es la distancia entre otros puntos de muestreo los cuales son candidatos a ser representativos. Los valores de este nuevo coeficiente están en diferente rango del COD usado por otros autores por introducir la covariable distancia.

El criterio que se adopte del nuevo coeficiente también dependerá del proceso de la variabilidad, por lo que el coeficiente de variación de los datos también es incluido en el gráfico. Para poder obtener la decisión final sobre los puntos de muestreo representativos se necesitan diversos gráficos del nuevo coeficiente en el que se ha incluido el coeficiente de variación de los datos y la distancia respecto a un punto fijo de muestreo.

En el esquema de la figura 2 se presentan los pasos que se siguen en esta metodología estadística.

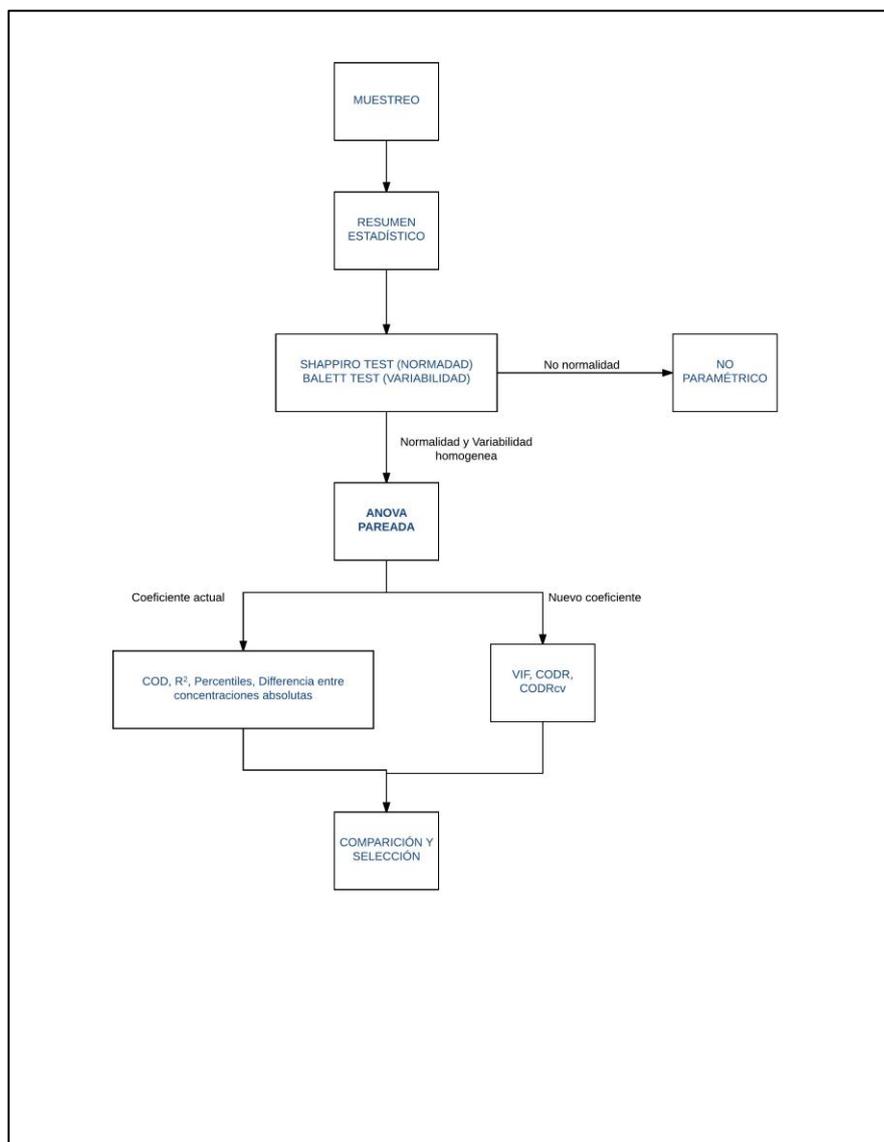


Figura 2: Esquema paso a paso del análisis estadístico

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Univariado

En la tabla 2 se presentan los valores estadísticos de PM10 correspondiente a la estación fija (EF) en todo el periodo de estudio. También se presentan los valores en los periodos coincidentes con los de la estación móvil (EFX).

Tabla 2: Datos estadísticos PM10 (μ/m^3) de la estación fija

	Min	Max	1Q	Mediana	Media	3Q	Var	Desviación Estándar
Ef	3,0	101,0	34,0	45,0	45,28	55,3	292,61	17,11
Ef1	12,0	69,0	30,5	35,5	41,31	60,0	337,83	18,38
Ef2	24,0	79,0	39,0	47,0	50,29	65,0	266,35	16,32
Ef3	16,0	86,0	41,5	48,0	49,02	55,0	176,40	13,28
Ef4	3,0	101,0	32,0	42,5	45,23	63,0	427,44	20,67
Ef5	16,0	68,0	28,0	37,0	39,69	50,5	168,59	12,98

Los valores obtenidos en las diferencias localizaciones de la estación móvil se muestran en la tabla 3

Tabla 3: Datos estadísticos PM10 (μ/m^3) de las ubicaciones de la estación móvil

	Min	Max	1Q	Mediana	Media	3Q	Var	Desviación Estándar
Em1	5,0	80,0	21,8	39,0	29,81	35,3	278,16	16,67
Em2	29,0	73,0	55,0	60,0	58,18	68,0	164,65	12,83
Em3	27,0	77,0	39,0	47,0	48,21	55,5	162,12	12,73
Em4	5,0	77,0	30,8	38,0	39,75	48,3	220,47	14,85
Em5	15,0	50,0	27,5	33,0	33,28	38,5	75,99	8,72

Considerando los valores obtenidos en las tablas 2 y 3, primero decir que queda patente la gran variabilidad observada entre los valores mínimos detectados y los máximos en cada caso, El rango de la desviación estándar es de 12,98-20,67 en el caso de la estación fija, y de 8,72-16,67 en el de la estación móvil. Se aprecia pues la primera diferencia entre las estaciones.

Los percentiles de los valores de PM10 en la estación fija se presentan en la tabla 4 en todo el periodo de muestreo así como en los periodos coincidentes con las diferentes ubicaciones de la estación móvil. Se observa la variabilidad de los datos. Si se comparan los resultados entre los percentiles del 90% y del 99% (ejemplo: EM1 39,5 para 90% y 74,2 para 99%) se pone de manifiesto la diferencia existente. Algunos autores utilizan los percentiles como principales variables en la decisión de si incluir una estación o no en la red de muestreo (Wilson et al., 2005). En este trabajo se presentan nuevos coeficientes para este propósito en los que ese incluyen nuevas covariables ya que estos no dan información suficiente en relación a la elección del número de estaciones representativas.

Una vez descritos los valores, el siguiente paso es determinar se éstos siguen una distribución normal con el fin de conocer qué tipo de metodología estadística se puede aplicar. La Normalidad de los valores se puede observar en los histogramas de las figuras

de la 3 a la 5. De ellas se deduce que la distribución es de tipo Normal por lo que se puede aplicar la metodología ANOVA.

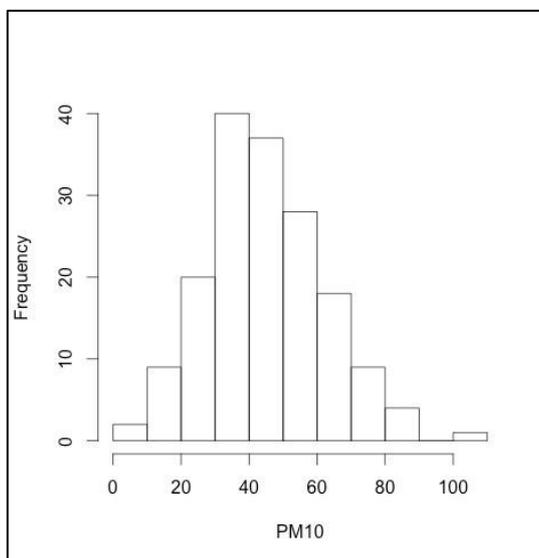


Figura 3: Histograma de los valores PM10 (μ/m^3) en la estación fija (EF) en todo el periodo de estudio

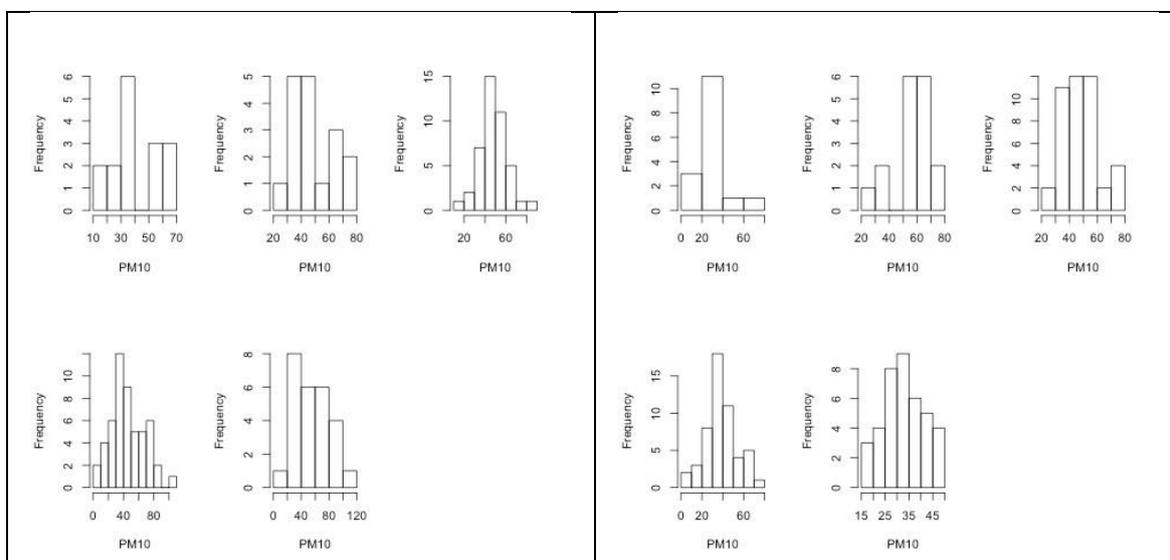


Figura 4: Histograma de los valores PM10 (μ/m^3) en la estación Fija (EF1 arriba izquierda a EF5 abajo derecha) en periodos coincidentes con estación móvil

Figura 5: Histograma de los valores PM10 (μ/m^3) en la estación móvil (EM1 arriba izquierda a EM5 abajo derecha)

La variabilidad de la comparación de datos entre la estación fija y móvil se presenta en la figura 6, diagramas de cajas de muestras pareadas estación fija-estación móvil. A pesar de la aparición de valores atípicos en la distribución, éstos no se pueden eliminar porque hay cajas con mayor rango, como la caja de siete, lo que hace, por ejemplo, que los

puntos de la caja cinco también sean incluido. Esta figura 6 también muestra la relación entre los datos de la estación fija y los datos de los diferentes lugares de la estación móvil.

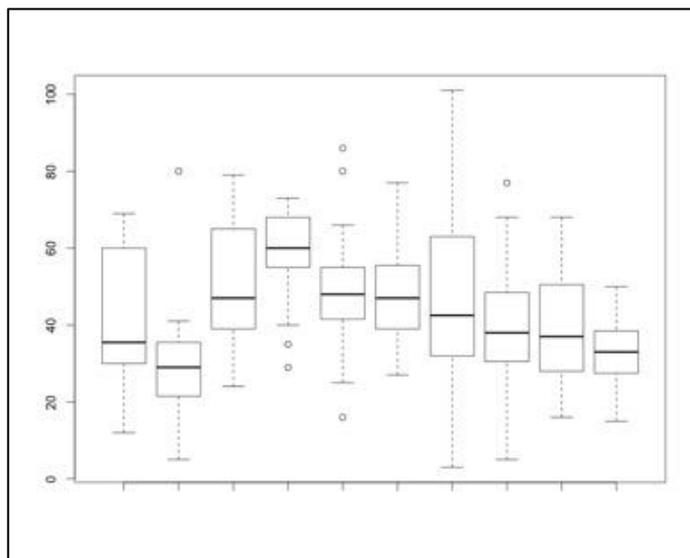


Figura 6: Diagrama de cajas de datos pareados estación fija – estación móvil.

Análisis Bivariado

Una vez descritos los datos de forma univariada se aplica la metodología estadística con el fin de conocer la correlación entre los valores pareados de PM10 de las diferentes estaciones de muestreo y sus diferentes ubicaciones, discernir así si hay diferencias significativas entre ellas y obtener un criterio útil de comparación.

Primero se realiza una valoración de los criterios propuestos por otros autores en el artículo de Wilson et al., 2005. Se analizan estos criterios a través de aplicarlos a los valores propios de PM10 (tabla5)

Tabla: 5 Valores de los coeficientes propuestos por otros autores

	Coefficiente de correlación	COD	Concentraciones absolutas
Ef1 – Em1	0,3938	0,2743588	27,18820 %
Ef2 – Em2	0,6682	0,1471669	19,89619 %
Ef3 – Em3	0,5971	0,1255733	16,12029 %
Ef4 – Em4	0,6386	0,2114114	24,04781 %
Ef5 – Em5	0,7331	0,1300938	17,65354 %

- 1) **Coefficiente de correlación:** Se observa una correlación pobre entre las diferentes ubicaciones de la estación fija y las diferentes ubicaciones de la estación móvil. En la figura 7 se muestran los valores pareados entre éstas dos tipos de estaciones en cada periodo coincidente. Se observa también esta pobre

relación entre los valores estudiados. Al no tener un correlación igual o superior a 0,9 todas las estaciones son necesarios según este criterio.

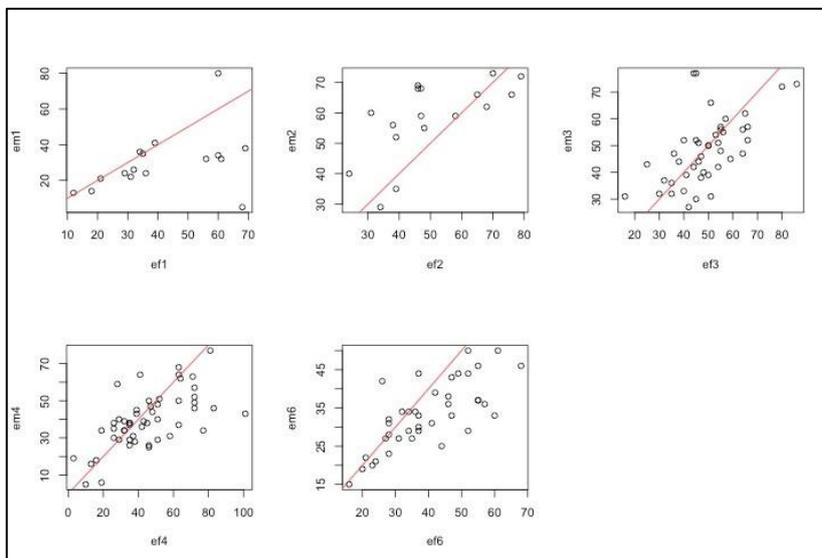


Figura 7: Valores pareados de PM10 (μ/m^3) entre estación fija y estación móvil en periodos coincidentes

- 2) **Coefficiente de Divergencia (COD):** El criterio de otros autores es que si $COD > 0.20$ existen diferencias significativas entre las dos estaciones estudiadas. En la tabla 5 se observan valores mayores de 0,2 en dos casos, por lo que según este criterio al menos dos estaciones son necesarias además de la estación fija para caracterizar el área de estudio.
- 3) **Diferencias entre las concentraciones absolutas:** Según el criterio de otros autores existen diferencias significativas entre estaciones si existe al menos un 10% de diferencia entre las concentraciones absolutas entre las estaciones estudiadas. Se observa en la tabla 5 que en el caso de estudio todas las comparaciones presentan diferencias entre las concentraciones absolutas mayores al 10%, por lo que según este criterio todas las estaciones son necesarias.

Dados los diferentes resultados obtenidos por los diferentes criterios, es necesario considerar otras covariables que puedan estar influenciando en la variabilidad de los datos. Antes de proponer estas covariables es necesario conocer la normalidad y la homogeneidad de las varianzas para poder aplicar la metodología estadística adecuada, en ese caso ANOVA. Mediante el test de Shapiro se ha corroborado la Normalidad, los p-valor son mayores de 0.05 (tabla 6). La Homogeneidad de las varianzas se ha confirmado mediante el test de Ratio (tabla 7, p-valor mayor que 0.05) y el test de Bartlett (tabla 8, p-valor mayor de 0.05).

Tabla 6: Test de Shapiro

	W	p-valor
Ef1	0,9204	0,1710
Ef2	0,9434	0,3609
Ef3	0,9760	0,4987
Ef4	0,9795	0,5047

Ef5	0,9740	0,4938
Em1	0,8505	0,0138
Em2	0,8825	0,0349
Em3	0,9602	0,1413
Em4	0,9836	0,6886
Em5	0,9815	0,7570

Tabla 7: Test homogeneidad de la Varianza

	F	Num. df	Denom. df	p-valor	Intervalo de confianza 95%	Ratio de varianzas
Ef1 – Em1	1,2145	15	15	0,7115	0,42434 - 3,47601	1,214503
Ef2 – Em2	1,6176	16	16	0,3459	0,58579 - 4,46678	1,617604
Ef3 – Em3	1,0881	42	42	0,7857	0,58936 - 2,00887	1,088097
Ef4 – Em4	1,9388	51	51	0,0197	1,11291 - 3,37752	1,938787
Ef5 – Em5	2,2183	38	38	0,0160	1,16325 - 4,23036	2,218329

Tabla 8: Test de Bartlett

	K-cuadrada de Bartlett	p-valor
Ef1 – Em1	0,1368	0,7115
Ef2 – Em2	0,8887	0,3459
Ef3 – Em3	0,0739	0,7857
Ef4 – Em4	5,4362	0,01972
Ef5 – Em5	5,8014	0,01601

Así pues, la metodología estadística ANOVA pareada de un factor puede aplicarse con el fin de saber si la elección de los puntos de muestreo afectan a los resultados. En este paso se evalúa la igualdad de las medias entre las estaciones de muestreo. En la tabla 9 se presentan los valores de contraste (F) de esta evaluación.

Tabla 9: Test de ANOVA pareado de un factor

	F valor	Pr(>F)
Ef1 – Em1	3,435	0,0737
Ef2 – Em2	2,451	0,1270
Ef3 – Em3	0,084	0,7720
Ef4 – Em4	2,411	0,1240
Ef5 – Em5	6,552	0,0125

Tabla 10: Test-t

	t	df	p-valor	Intervalo de Confianza 95%	Media de las diferencias
Ef1 – Em1	2,3769	15	0,0312	3,018364 - 19,981636	11,502314
Ef2 – Em2	-2,6438	16	0,0177	-14,202672 - 1,562034	-7,882353
Ef3 – Em3	0,4567	42	0,6502	-2,782743 - 4,410650	0,813954
Ef4 – Em4	2,4710	51	0,0169	1,027880 - 9,933659	5,480769
Ef5 – Em5	4,5149	38	0,0001	3,536035 - 9,284478	6,410256

Esta diferencia o contraste se puede reducir con menos cálculos con el t-Test (tabla 10). La Tabla 10 muestra los intervalos de confianza de las diferencias de las medias. Si dos

estaciones son iguales, incluirá el cero en el intervalo, es el caso de las estaciones EM1 y EM3 respecto a EF. En el caso de la comparación de la estación fijan con EM2, EM4 y EM5 se aprecian diferencias significativas según este criterio. También se ha considerado el p-valor en la comparación, si es inferior a 0,05 las estaciones de muestreo son diferentes. Es el caso de Em1, Em2, EM4 y EM5 respecto a la EF.

Nuevos Coeficientes

Se desprende de la descripción univariada y bivariada que hay diferencias significativas entre las estaciones y que más de una son necesarias para caracterizar el área de estudio. Pero en estos estudios no se han considerado covariables, como es el caso de la distancia.

El primer coeficiente que nos da una idea de una relación más real entre las estaciones es el coeficiente VIF. Si VIF es cercano a 1 existe una correlación entre las estaciones estudiadas, mientras que si es cercano a infinito no existe correlación. En la tabla 11 se muestran los valores de este coeficiente para el área de estudio. En este caso todos los valores son cercano a 1 por lo que todas las estaciones según este criterio caracterizarían de una manera similar el área de estudio.

Tabla 11: Coeficiente VIF

	VIF
Ef1 – Em1	1,18358
Ef2 – Em2	1,80693
Ef3 – Em3	1,55397
Ef4 – Em4	1,68869
Ef5 – Em5	2,16208

En la tabla 12 se presentan los valores obtenidos del nuevo coeficiente CODR en el que sea incluido ya la covariable distancia

Tabla 12: CODR versus distancia

	Distancia (m)	CODR
Ef1 – Em1	1270,8745	0,3486756
Ef2 – Em2	2494,9649	0,3671762
Ef3 – Em3	2255,6890	0,2832542
Ef4 – Em4	1165,3982	0,2463785
Ef5 – Em5	2066,7542	0,2688719

El siguiente paso es establecer el criterio para determinar el número de estaciones significativas, por ello se representa CODR frente a la distancia (Figura 8). En esta figura se observa una gran variabilidad por lo que es necesario también introducir la variabilidad en el coeficiente. A mayor distancia, la variabilidad es menor y el coeficiente CODR aumenta (figura9).

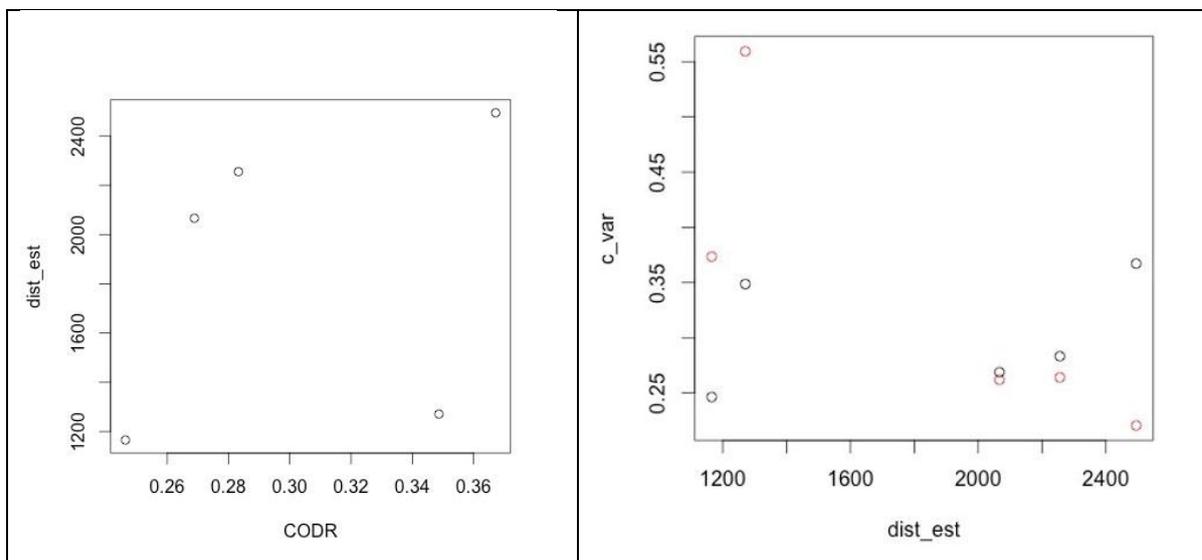


Figura 8: CODR versus distancia (m)

Figura 9: CODR (negro) – distancia (m, rojo) versus CV

Así pues, una posibilidad es la inclusión también del coeficiente de variabilidad (CV) en la formulación del nuevo coeficiente, ya que no afectan a las unidades que estamos usando. Se llama CODRcv. En la figura 9 se muestra la variabilidad de CODR, está influenciado por la distancia y la variación normalizada de los valores.

Tabla 13: CODRcv versus distancia

	Distancia (m)	CODRcv
Ef1 – Em1	1270,8745	0,19506190
Ef2 – Em2	2494,9649	0,08098673
Ef3 – Em3	2255,6890	0,07481115
Ef4 – Em4	1165,3982	0,09203143
Ef5 – Em5	2066,7542	0,07042622

En la tabla 13 se presentan los valores de nuevo coeficiente CODRcv, se observa que cuando la distancia aumenta CODRcv disminuye. Finalmente, en la figura 10 se introduce la tendencia de este coeficiente frente a la distancia donde se observa el valor de la distancia al que se estabilizan los valores de CODRcv, 2000 m, valor que se utiliza para determinar el criterio. Así pues, el criterio será que se necesitan introducir estaciones de muestreo si CODRcv es mayor de 0.08.

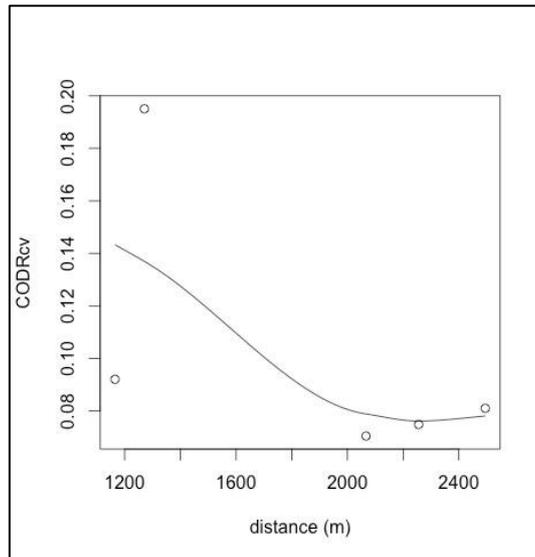


Figura 10: CODRcv versus distancia (m)

CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta una nueva herramienta estadística para estimar el número representativo de estaciones de muestreo en microambiente dentro de una ciudad industrializada.

Antes de formular nuevos coeficientes de comparación, se han evaluados coeficientes y criterios establecidos por otros autores. En este estudio se ha llegado a la conclusión que estos estudios previos no tenían en cuenta el uso de covariables, como la distancia o la variabilidad de los datos, covariables que pueden afectar a la variabilidad de los datos. Por ello se formula el nuevo coeficiente CODRcv que incluye estas covariables. Al introducir estas covariables se ha aumentado la calidad de la comparación entre los puntos de muestreo.

Es un hecho que optimizar el número de puntos de muestreo es una necesidad visto desde el punto de vista de la redundancia de la información como desde el aspecto económico. Además un buen diseño de la red de muestreo permite obtener mejores estimaciones sobre la posible asociación entre los niveles de concentración de un contaminante y la incidencia de enfermedades relacionadas con él, así como es útil para identificar la ubicación de posibles fuentes de contaminación cuyas emisiones son más altas de los niveles permitidos. Se ha presentado así en este trabajo una metodología útil para alcanzar dichos objetivos. Al tener en cuenta la información de las covariables, las medidas que se proponen permite detectar los lugares de muestreo redundantes, lo que minimiza el coste de obtención de la misma cantidad de información.

REFERENCIAS

Agrawal, M., Singh, B., Rajput, M., Marshall, F., Bell, J.N.B. 2003. Effect of air pollution on peri-urban agriculture: a case study. *Environmental Pollution* 126, 323–329.

Boix A., Company V., Jordán M.M., Sanfeliu T., 1995. Vectorial model to study the local breeze regimen and its relationship with SO₂ and particle matter concentrations in the urban area of Castellón, Spain. *The Science of the Total Environment* 172:1-15

Boix A., Jordán M.M., Querol X., Sanfeliu T., 2001. Characterization of total suspended particles around a power station in an urban coastal area in eastern Spain. *Environmental Geology* 40, 891-896.

Gauderman, W.J., Avol, E., Gilliland, G.F., Vora, H., Duncan Thomas, M.S., Berhane, K., McConnel, R., Kuenzli, M., Lurmann, F., Rappaport, E., Margolis, H., Bates, D., Peters, J., 2004. The effect of air pollution on lung development from 10 to 18 years of age. *The New England Journal of Medicine* 351, 1057–1067.

Gómez, E.T., Sanfeliu, T., Jordán, M.M., Rius, J., De la Fuente, C., 2004. Geochemical characteristics of particulate matter in the atmosphere surrounding ceramic industrialised area. *Environmental Geology* 45, 536-543.

Jordán M.M., Álvarez C., Sanfeliu T., 2006. Spherical particles as tracers of atmospheric ceramic industry. *Environmental Geology* 51, 447–453.

Kappos, A.D., Bruckman, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höppe, P., Koch, E., Kreyling, W.G., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schulz-klemp, V., Thiel, W.R., Wichman, H.E. 2004. Health effects of particles in ambient air. *International Journal of hygiene and environmental health*, 207, 399-407.

Kara, B., Wallcraft, A. J., and Hurlburt, H. E. 2007. A Correction for Land Contamination of Atmospheric Variables near Land–Sea Boundaries. *Journal of. Phys. Oceanogr.*, 37, 803–818.

Le Tertre, A., Schwartz, J. and Touloumi, G. 2005. Empirical bayes and adjusted estimates approach to estimating the relation of mortality to exposure of PM₁₀. *Risk analysis* Vol.25 No 3 Doi: 10.1111/j.1539-6924.2005.00606x.

Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynnet, M. 1996. Urban air pollution in the megacities of the world. *Atmospheric Environment* 30 (5), 681-686.

Martín M.; Plazas J.; Andrés M.D., Bezares J.C. Millán M.M., 1991. Comparative study of seasonal air pollutant behaviour in a Mediterranean coastal site: Castellón (Spain) *Atmospheric Environment* 25A, 1523-1535.

Massoud, R., Shihadeh, A. L., Roumié, M., Youness, M., Gerard, J., Saliba, N., Zaarour, R., Abboud, M., Farah, W., Saliba, N.A. 2011. Intraurban variability of PM10 and PM2.5 in an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research* 101, 893-901.

Millán M.M.; Artiñano B.; Alonso L.; Navazo M.; Castro M., 2001, "The effect of meso-scale flows on regional and long-range atmospheric transport in the western Mediterranean area" *Atmospheric Environment* 25A(5/6), 946-963

Minguillón M.C., Querol X., Alastuey A., Monfort E., Mantilla E., Sanz M.J., Sanz F., Roig A., Renal A., Felis C., Miró J.V., Artiñano B., 2007. PM10 speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain" *Science of the total environment* 372, 382-396.

Miguillón M.C., Monfort E., Querol X., Alastuey A., Celades I., Miró J.B., 2009. Effect of ceramic industrial particulate emission control on key components of ambient PM10. *Journal of Environmental Management* 90, 2558-2567.

Neuberger, M., Schimek, M.G., Horak, F. Jr., Moshhammer, H., Kundi, M., Frischer, T., Gomiscek, B., Puxbaum, H. and Hauch, H. 2004. Acute effects of particulate matter on respiratory diseases, symptoms and functions: epidemiological results of the Australian Project on health effects of particulate matter (AUPHEP). *Atmospheric Environment* 38, 3971-3981.

O'brien, R. M. (2007). A caution regarding rules of thumb for variance inflation factors. *Quality & Quantity*, 41(5), 673-690.

Oliva, S. R., Espinosa, A. J. (2007). Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchemical Journal*, 86(1), 131-139.

Pérez, C., Nickovic, S., Baldasano, J.M., Sicard, M., Rocadenbosch, R., 2006. A long Saharan dust event over the western Mediterranean: Lidar sun photometer observations, and regional dust modeling. *Journal of Geophysical Research* Vol. 111, D15214 doi: 10.1029/2055JD006579.

Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association* 287, 1132-1141.

Porter, A. T., Holan, S. H., Wikle, C. K., & Cressie, N. (2014). Spatial fay-herriot models for small area estimation with functional covariates. *Spatial Statistics*, 10, 27-42

R Development Core Team. (2011). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, <http://www.r-project.org/>.

Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagaou, O. 2001. Saharan dust contribution to PM10 and TPS levels in southern and eastern Spain. *Atmospheric Environment* 32, 2433-2447.

- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, Mantilla E., 2002. Origin of high summer PM10 and PST concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3101-3112.
- Sanfeliu T., Jordán M.M., Gómez E.T., Álvarez C., Montero M.A., 2002. Distribution of the atmospheric emissions of Spanish ceramics industries. *Environmental Geology* 41, 601-607.
- Sanfeliu T., Jordán M.M., 2009. Geological and environmental management of ceramic clay quarries: a review. *Environmental Geology* 57, 1613–1618.
- Shah, M.H., Shaheen, N., Jaffar, M., Khaliq, A., Tariq, S.R., Manzoor. S. 2006. Spatial variations in selected metal contents and particle size distribution in an urban and rural atmosphere of Islamabad, Pakistan. *Journal of Environmental Management*. 78, 128–137.
- Shapiro, S. S., & Wilk, M. B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, 591-611.
- Small, C. 2002. Multitemporal analysis of urban reflectance. *Remote Sensing of Environment* 81, 427– 442.
- Sturm, A., Wogram, J., Hansen, P. D., & Liess, M. (1999). Potential use of cholinesterase in monitoring low levels of organophosphates in small streams: Natural variability in three-spined stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) and relation to pollution. *Environmental toxicology and chemistry*, 18(2), 194-200.
- Unal, Y.S, Toros, H., Deniz, A., Incecik, S. 2011. Influence of meteorological factors and emission sources on spatial and temporal variations of PM10 concentrations in Istanbul metropolitan area. *Atmospheric Environment* 45, 5504-5513.
- United Nations. 1999. Prospects for urbanization—1999 revision. United Nations (ST/ESA/SER.A/166, Sales No. E.97.XIII.3).
- Vedal, S., Brauer, M., White, R., Petkau, J., 2003. Air pollution and daily mortality in a city with low levels of pollution. *Environmental Health Perspectives* 111, 45–51.
- Vicente A.B., Jordan M.M., Pallarés S., Sanfeliu T., 2007. PM10 and Pb evolution in an industrial area of the Mediterranean basin. *Environmental Geology* 51, 1413-1424.
- Vicente A.B., Sanfeliu T., Jordan M.M., 2011a. Comparison between industrial-urban and rural particle stations in a ceramic cluster (NE, Spain). *Water, Air and Soil Pollution* 215, 83-96.
- Vicente, A.B., Pallares, S., Soriano, A., Sanfeliu, T., Jordan, M.M. 2011b. Toxic Metals (As, Cd, Ni and Pb) and PM2.5 in air concentration of a model ceramic cluster. *Water, Air and Soil Pollution* 222:149–161.

Vicente, A.B., Sanfeliu, T., Jordán, M.M. 2012. Assesment of PM10 pollution episodes in a ceramic cluster (NE Spain): Proposal of a new quality index for PM10, As, Cd, Ni and Pb. *Journal of Environmental Management* 108: 92-101.

Wilson, J.G., Kingham, S., Earce J. and Sturman, A.P. (2005) A review of intraurban variation in particulate air pollution: Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39:6444-6462.

APÉNDICE I

Este código es el usado con *R*.

Data:

```
data=read.table("data.txt")
```

distances:

```
xdist= dist(x,"euclidean")
```

Plotting stations:

```
plot(x[,1],x[,2],pch="x", xlab="W-E (m)", ylab="N-S (m)")  
points(x[,1][1],x[,2][1], col=2)
```

Summary Statistics:

```
summary(station)  
var(station)  
sqrt(var(station))  
  
quantile(station, c(.90, .95, .99))
```

Histograms (all stations):

```
par(mfrow=c(2,3))  
hist(station1,main="",xlab="PM10_1")  
hist(station2,main="",xlab="PM10_2")  
hist(station3,main="",xlab="PM10_3")  
hist(station4,main="",xlab="PM10_4")  
hist(station5,main="",xlab="PM10_5")
```

Normal distribution test graph:

```
qqnorm(station,main="Normal Q-Q plot of Fixed Station")
```

Boxplots:

```
boxplot(station1,station2,main="PM10 of two stations " )
```

Summary bivariant:

```
# Correlation:  
cor(station1,estation2)  
plot(ef1,em1)  
abline(a = 0, b = 1, col = 2)
```

Calculing COD:

```
# Station1 – Station2:  
z <- numeric(length(Station1))
```

```
for (i in 1:length(z)) z[i] <-(((ef1[i] - em1[i])/( Station1 [i] + Station2[i]))^2)
COD=sqrt((1/length(Station1))*sum(z))
```

Absolute concentration coefficient:

```
z <- numeric(length(Station1))
for (i in 1:length(z)) z[i] <- (abs((Station1 [i] - Station2 [i]))/(max(Station1 [i],
Station2[i]))) * 100
Cabs=mean(z)
# Shapiro test:
shapiro.test(ef1)
```

Var test:

```
var.test(Station1 ~ Station2, alternative="two.sided", conf.level=0.95)
```

Bartlett test:

```
est1=c(station1,station2)
est1a=c(rep(1,points),rep(2,points))
bartlett.test(est1,est1a)
```

Paired ANOVA:

```
Anova_est1=aov(station1~station2)
summary(Anova_est1)
```

t.test:

```
t.test(ef1, em1, alternative="two.sided", conf.level=.95, paired=T)
```

VIF:

```
VIF1=1/(1-(PCC1^2))
```

#CODR:

```
z <- numeric(length(station1))
for (i in 1:length(z)) z[i] <-((( station1 [i] - station2[i])/( station1 [i] + station2[i]))^2)
COD=sqrt((1/length(station1))*sum(z))
CODR=COD*dist(1-2)
```

Coeficient of variation:

```
c_var=c( sqrt(var(station1))/mean(station2))
```

#CODRcv:

```
z <- numeric(length(station1))
for (i in 1:length(z)) z[i] <-((( station1 [i] - station2[i])/( station1 [i] + station2[i]))^2)
z6COD=sqrt((1/length(station1))*sum(z))
CODRcv=zCOD*(dist(1-2)*(sqrt(var(em6))/mean(em6)))
```