

# Universidad de Huelva

Departamento de Química “Profesor José Carlos Vílchez  
Martín”



## Contribución de fuentes de material particulado atmosférico en zonas industriales complejas

Memoria para optar al grado de doctora  
presentada por:

**María Millán Martínez**

Fecha de lectura: 19 de julio de 2022

Bajo la dirección de los doctores:

Daniel Alejandro Sánchez-Rodas Navarro

Jesús de la Rosa Díaz

**Huelva, 2022**



**UNIVERSIDAD DE HUELVA**

Departamento de Química  
Prof. José Carlos Vilchez Martín



**Universidad  
de Huelva**

**CONTRIBUCIÓN DE FUENTES DE MATERIAL  
PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN ZONAS  
INDUSTRIALES COMPLEJAS**

**Programa de doctorado**  
Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

**Memoria para optar al grado de Doctora presentada por:**  
María Millán Martínez

**Directores:**

Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro  
Jesús D. de la Rosa Díaz

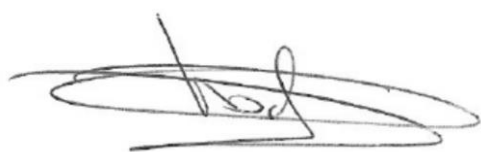
**Huelva, 2022**



Memoria de Tesis Doctoral

**CONTRIBUCIÓN DE FUENTES DE MATERIAL  
PARTICULADO ATMOSFÉRICO EN ZONAS  
INDUSTRIALES COMPLEJAS**

Directores:

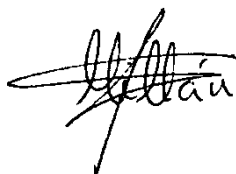


Fdo. Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro



Fdo. Jesús D. de la Rosa Díaz

Trabajo presentado para aspirar al título  
de Doctora por la Universidad de Huelva:



Fdo. María Millán Martínez  
Licenciada en Química



## Agradecimientos

Mentiría si dijera que el camino para llegar hasta estas líneas ha sido fácil y llevadero. Cuando te dispones a realizar una tesis doctoral nadie te explica los diferentes obstáculos que hay que superar y las frustraciones que sientes cuando las cosas no terminan de salir. Aun así, no todo son baches y las alegrías, sobre todo en forma de publicaciones, acaban llegando. A lo largo de estos años, he tenido la suerte de coincidir con muchas personas que de una forma u otra han contribuido a que este trabajo haya salido adelante. Es por ello, que me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todos los que me han acompañado en el proceso.

En primer lugar, y como no podía ser de otra manera, agradezco la oportunidad que me han brindado mis directores. Jesús, gracias por haber creído en mí, por introducirme en el mundo de la contaminación atmosférica. Me has enseñado, con tu ejemplo, que para que el trabajo salga hay que dedicarle esfuerzo y muchas horas. Pero, sobre todo, me has inculcado la importancia de nuestras investigaciones para la sociedad y el medioambiente. Daniel, ya durante la carrera pude comprobar que eras un excelente docente. Pero al conocerte en tu faceta investigadora, he podido ver tu compromiso sin límites con el trabajo. Tu “estricta” manera de hacer las cosas me ha enseñado a ser un poco más ordenada y rigurosa a la hora de trabajar. Gracias Daniel también por las charlas infinitas, eres un gran conversador. A los dos, sé que tengo un carácter a veces difícil, muchísimas gracias por aguantarme.

Ana, has sido mi pseudo-directora de tesis, muchas gracias por todo tu trabajo y tu ayuda. Tus orientaciones desde la experiencia han aportado serenidad en mis momentos de agobio.

Gracias a todo el grupo de Contaminación Atmosférica, a los que están y los que han pasado por él, gran parte de mis resultados es gracias a vuestro trabajo diario. Gonzalo, Carlos, Adrián, Manuel, Cinta, Audry, me llevo enseñanza de todos vosotros. Gracias Noe por verme con un filtro tan positivo siempre. Gracias Nátali, nunca pensé que una chica tan joven fuera capaz de abrirme tanto la mente y enseñarme madurez y esfuerzo. A mis compis, que son amigos, Marisa, Marco y Anabel, habéis vivido todo muy de cerca, sabéis lo que me ha costado, y aun así me habéis animado a seguir. Gracias por escucharme, por los consejos y por estar siempre para desahogarme, os quiero.

Me gustaría también hacer mención a otros miembros del CIQSO. Gracias al equipo directivo por su gestión. Gracias a compañeros de otros grupos por compartir experiencias investigadoras y por los ratos agradables durante el almuerzo. Al personal de conserjería y limpieza, labor importante y poco reconocida, Juan y Ángela, gracias.

Por último, querría destacar a las personas de mi ámbito personal más cercano. En este período me he dado cuenta de que para que las capacidades intelectuales y de trabajo avancen, hay que cuidar extremadamente el plano emocional. En este sentido, Antonio me ha ayudado a ver la realidad de forma distinta, eternamente agradecida por enseñarme a respetarme a mí misma.

A mis amigos y a mi familia, gracias por mostrar su orgullo hacia mí. A mis padres, por quererme y comprenderme tal y como soy, por educarme en el esfuerzo. A mi tía Anamari, por inculcarme su pasión por la ciencia y por ser un ejemplo de constancia para mí. A mi abuela, maestra durante la dictadura y transición. Tras quince años de su partida sigo teniendo muy presente sus afectos y sus enseñanzas: “lábrate un futuro por ti misma y no dependas nunca de

nadie”, te echo de menos. Alberto, no es nada fácil lidiar conmigo en momentos de estrés, lo sé, gracias por tu paciencia, cariño y apoyo en el día a día. A las dos personas más importantes de mi vida, Mami y Chio. Además del amor, fuerza y coraje que siempre he recibido de ellas y seguiré recibiendo, Mamá nos ha enseñado a Chio y a mí que los retos se trabajan y se consiguen tarde o temprano. Os quiero mucho, sois mis musas.

“Nada en este mundo debe ser temido...  
sólo entendido. Ahora es el momento  
de comprender más, para que podamos  
temer menos”

*MARIE CURIE*





## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1.1. Material particulado atmosférico (PM)</b>	5
1.1.1. Definición y procesos de formación	5
1.1.2. Orígenes y fuentes de emisión	6
1.1.3. Distribución de tamaños	8
1.1.4. Composición mineralógica y química	11
<i>1.1.4.1. Fracción mineral</i>	11
<i>1.1.4.2. Aerosol marino</i>	12
<i>1.1.4.3. Compuestos inorgánicos secundarios (SIC)</i>	13
<i>1.1.4.4. Compuestos carbonosos</i>	14
<i>1.1.4.5. Elementos traza</i>	15
1.1.5. Efectos perjudiciales del PM	15
<i>1.1.5.1. Efectos sobre la salud</i>	15
<i>1.1.5.2. Efectos sobre el clima</i>	18
<i>1.1.5.3. Efectos sobre los ecosistemas</i>	19
<i>1.1.5.4. Otros efectos</i>	20
1.1.6. Legislación sobre PM	20
<b>1.2. Calidad del aire en Andalucía</b>	24
1.2.1. Contexto geográfico y económico	24
1.2.2. Actividad industrial	25
<i>1.2.2.1. Huelva</i>	25
<i>1.2.2.2. Campo de Gibraltar</i>	28
<i>1.2.2.3. Bailén</i>	31
1.2.3. Evolución de la calidad del aire en Andalucía	32
<i>1.2.3.1. Entorno de la Ría de Huelva</i>	33
<i>1.2.3.2. Campo de Gibraltar</i>	35
<i>1.2.3.3. Bailén</i>	36
<i>1.2.3.4. Zonas metropolitanas</i>	37
<i>1.2.3.5. Zonas olivareras</i>	38
<i>1.2.3.6. Faja pirítica ibérica</i>	40
<b>1.3. Calidad del aire y Covid-19</b>	41
<b>2. OBJETIVOS</b>	47

<b>3. METODOLOGÍA</b>	51
<b>3.1. Muestreo</b>	53
3.1.1. Estaciones de muestreo	53
3.1.1.1. Estaciones de tráfico	55
3.1.1.2. Estaciones urbanas con influencia industrial	56
3.1.1.3. Estaciones de fondo urbano	58
3.1.1.4. Estaciones rurales	59
3.1.2. Instrumentación de medida y muestreo de PM10	60
3.1.2.1. Técnicas de medidas offline	61
3.1.2.2. Técnicas de medidas online	63
3.1.2.3. Intercomparación de PM10	64
<b>3.2. Meteorología y masas de aire</b>	65
3.2.1. Parámetros meteorológicos	65
3.2.2. Masas de aire	66
<b>3.3. Análisis gravimétrico de PM10</b>	67
<b>3.4. Caracterización química de PM10</b>	67
3.4.1. Preparación de muestras de PM10 para análisis químico	68
3.4.2. Análisis instrumental	70
3.4.2.1. Validación de la metodología de análisis	70
3.4.2.2. ICP-OES	72
3.4.2.3. ICP-MS	73
3.4.2.4. Cromatografía iónica	74
3.4.2.5. Análisis de las especies de carbono	75
3.4.3. Determinaciones indirectas	76
3.4.4. Especiación de As en PM10	77
<b>3.5. Tratamiento estadístico y contribución de fuentes</b>	78
3.5.1. OpenAir	78
3.5.2. Contribución de fuentes (PMF)	79
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	81
<b>4.1. Artículo I: Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain).</b>	84
<b>4.2. Artículo II: Contribution of anthropogenic and natural sources in PM10 during North African dust events in Southern Europe.</b>	94
<b>4.3. Artículo III: Impact of the SARS-CoV-2 lockdown measures in Southern Spain on PM10 trace elements concentrations.</b>	104

<b>5. CONCLUSIONES</b>	117
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	121
<b>ANEXOS</b>	145



## ÍNDICE DE TABLAS

### 1. INTRODUCCIÓN

<b>Tabla 1.1.</b> Valores objetivo anuales de algunos contaminantes en PM10	21
<b>Tabla 1.2.</b> Objetivo de reducción de la exposición en relación con el IME en 2010	22
<b>Tabla 1.3.</b> Valores de los contaminantes atmosféricos legislados por las directivas europeas y recomendados por la OMS.	23
<b>Tabla 1.4.</b> Tipos de vehículos y sus porcentajes en las provincias con mayor tráfico de Andalucía.	37
<b>Tabla 1.5.</b> Período de confinamiento y fases de desescalada en cinco grandes ciudades de España.	43

### 3. METODOLOGÍA

<b>Tabla 3.1.</b> Relación y características de las estaciones seleccionadas para este estudio	54
<b>Tabla 3.2.</b> Instrumentación empleada para la medición y muestreo de contaminantes atmosféricos en cada estación según el período de muestreo	60
<b>Tabla 3.3.</b> Correlación entre la metodología automática (atenuación beta) y gravimétrica en Campus y La Rábida en el período 2015-2017. n: número de muestras sincrónicas. F: factor de corrección	63
<b>Tabla 3.4.</b> Longitudes de onda seleccionadas para cada elemento	71
<b>Tabla 3.5.</b> Componentes instrumentales ICP-OES	71
<b>Tabla 3.6.</b> Condiciones instrumentales ICP-OES	71
<b>Tabla 3.7.</b> Componentes instrumentales ICP-MS	72
<b>Tabla 3.8.</b> Condiciones instrumentales ICP-MS	73
<b>Tabla 3.9.</b> Componentes y condiciones cromatográficas	73
<b>Tabla 3.10.</b> Rangos de calibración de los iones analizados por cromatografía iónica	73
<b>Tabla 3.11.</b> Programa térmico del protocolo EUSAAR2	74
<b>Tabla 3.12.</b> Componentes instrumentales del acoplamiento HPL-HG-AFS	75

<b>Tabla 3.13.</b> Parámetros de calibración de los análisis de especiación de As por HPLC-HG-AFS. Los datos de precisión corresponden al análisis de 5 replicados	76
--	----

#### **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>Tabla 4.1.</b> Relación de artículos presentados en este trabajo y de las correspondientes revistas científicas en las que han sido publicados.	82
--	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

### 1. INTRODUCCIÓN

<b>Figura 1.1.</b> Muertes prematuras en Europa atribuidas a PM2.5 durante el año 2019	3
<b>Figura 1.2.</b> Contribución de fuentes relativa de PM2.5 en estaciones urbanas a nivel mundial	4
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de los mecanismos de formación de partículas secundarias	6
<b>Figura 1.4.</b> Fuentes naturales y antropogénicas de PM	7
<b>Figura 1.5.</b> Flujo global de PM primario y secundario expresado en teragramo/año	8
<b>Figura 1.6.</b> Rangos en modas del PM según el tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) incluyendo una descripción general sobre los mecanismos de formación	9
<b>Figura 1.7.</b> Distribución de la concentración anual ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de la fracción mineral en 2018 a escala global	12
<b>Figura 1.8.</b> Distribución de muertes atribuidas a la contaminación del aire ambiente por tipo de enfermedad en el año 2012	16
<b>Figura 1.9.</b> Zonas de deposición del PM en el sistema respiratorio humano	17
<b>Figura 1.10.</b> Estimación del forzamiento radiativo medio ejercido por gases y varias fases de partículas para el año 2011 relativo al año 1750	19
<b>Figura 1.11.</b> Imágenes del cielo en el Campus del Carmen (Huelva) durante una intrusión de masas de aire norteafricanas en marzo de 2022 (izquierda) y un día sin intrusión en mayo de 2022 (derecha)	20
<b>Figura 1.12.</b> Mapa de la comunidad autónoma de Andalucía	24
<b>Figura 1.13.</b> Localización geográfica de los polígonos industriales Punta del Sebo y Nuevo Puerto y del Puerto de Huelva	27
<b>Figura 1.14.</b> Distribución de la Cifra de Negocios por sectores productivos	28
<b>Figura 1.15.</b> Localización geográfica de los principales polígonos industriales de Campo de Gibraltar	29
<b>Figura 1.16.</b> Distribución sectorial de la producción económica en 2020 de las empresas asociadas a AGI	31
<b>Figura 1.17.</b> Localización de las industrias relacionadas con la producción de la cerámica y el ladrillo en el entorno de Bailén	32



<b>Figura 1.18.</b> Concentración anual de arsénico en PM10 y PM2.5 (ng m <sup>-3</sup> ) en Huelva durante el período 2001-2015	34
<b>Figura 1.19.</b> Variación interanual (2005-2014) de la concentración de PM10 y de sus componentes químicos en dos estaciones de la Bahía de Algeciras	36
<b>Figura 1.20.</b> Zonas de Andalucía en las que se supera el valor límite diario de PM10 (50 µg m <sup>-3</sup> )	39
<b>Figura 1.21.</b> Cortas mineras de Cerro Colorado en Riotinto, Huelva (izquierda) y Las Cruces en Gerena, Sevilla (derecha)	40
<b>Figura 1.22.</b> Número total de personas contagiadas (rojo) y muertes (blanco) debido a la Covid-19 a nivel mundial hasta Mayo de 2022	42
<b>Figura 1.23.</b> Porcentajes de variación de la movilidad de la población durante el año 2020 en ciudades españolas	44
<b>Figura 1.24.</b> Evolución del Índice de Producción Industrial en España para diferentes campos industriales de producción	44
<b>Figura 1.25.</b> Mapas de concentración (TROPOMI) de NO <sub>2</sub> en España durante los períodos 6 - 20 de enero (izquierda) y 23 de marzo - 13 de abril (derecha)	45

### 3. METODOLOGÍA

<b>Figura 3.1.</b> Localización de las estaciones de calidad del aire seleccionadas para el estudio.	55
<b>Figura 3.2.</b> Estaciones de muestreo de tráfico: A) Príncipes, B) Palacio de Congresos, C) Mediterráneo d) Granada Norte	56
<b>Figura 3.3.</b> Localización geográfica de la estación industrial de Bailén	57
<b>Figura 3.4.</b> Localización geográfica de las estaciones de muestreo Campus (izquierda) y La Rábida (derecha) en la provincia de Huelva	57
<b>Figura 3.5.</b> Localización geográfica de las estaciones de muestreo Puente Mayorga (izquierda) y La Línea (derecha) en la comarca Campo de Gibraltar	58
<b>Figura 3.6.</b> Estaciones de muestreo urbanas: A) Lepanto, B) Ronda Valle, C) San Fernando	59
<b>Figura 3.7.</b> Estaciones de muestreo rurales: A) Matalascañas, B) Nerva	60
<b>Figura 3.9.</b> Captador de alto volumen TISCH (izquierda) y captador de bajo volumen DIGITEL DPA14 (derecha)	61
<b>Figura 3.10.</b> Filtros de fibra de cuarzo utilizados en los distintos captadores	62

<b>Figura 3.11.</b> Resumen de los analizadores online empleados en el muestreo de PM10 y gases contaminantes: A) Equipo de atenuación beta, B) Analizador de SO <sub>2</sub> , C) Analizador de O <sub>3</sub> , D) Analizador de NO, NO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> .	63
<b>Figura 3.12.</b> Regresión lineal obtenida de la correlación entre los datos automáticos y gravimétricos de PM10 en el período 2015-2017 en Campus y La Rábida	65
<b>Figura 3.13.</b> Representación de los sectores de origen de retrotrayectorias que se consideran para las distintas masas de aire	66
<b>Figura 3.14.</b> Esquema de la metodología empleada en el estudio gravimétrico y en la caracterización química de PM10	68
<b>Figura 3.15.</b> Corte y tratamiento de los filtros muestreados para la digestión ácida	69
<b>Figura 3.16.</b> Proceso de lixiviación acuosa de los filtros muestreados para la determinación de iones	70
<b>Figura 3.17.</b> Equipos empleados para la determinación de la composición química de PM10: A) ICP-OES, B) ICP-MS, C) Cromatógrafo iónico, D) Analizador de carbono	76
<b>Figura 3.18.</b> Acoplamiento instrumental HPLC-HG-AFS para la especiación de As	77



**ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS**

AEMA/EEA	Agencia Europea de Medio Ambiente / European Environment Agency
AIQBE	Asociación de Industrias Químicas, Básicas y Energéticas de Huelva
AGI	Asociación de Grandes Industrial del Campo de Gibraltar
BC	Carbono negro (Black carbon)
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
DGT	Dirección General de Tráfico
DMS	Sulfuro de dimetilo (dimethyl sulfide)
EC	Carbono elemental (Elemental carbon)
EMEP	European Monitoring Evaluation Programmme
ELVOCs	Extremely low volatile organic compounds
FR	Forzamiento radiativo
HOMs	Moléculas orgánicas altamente oxigenadas (Highly oxygenated organic molecules)
HM	Humos negros
HNMS	Servicio Helénico Nacional de Meterorología (Hellenic National Meteorological Service)
IARC	Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (International Agency for Research on Cancer)
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICP-OES	Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
IME	Indicador Medio de Exposición
INE	Instituto Nacional de Estadística

INTA	Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación
HPLC-HG-AFS	Cromatografía líquida de alta resolución- generación de hidruros- espectroscopía de fluorescencia atómica
m.n.s.m	Metros sobre el nivel del mar
NAAPS	Navy Aerosol Analysis and Prediction System
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMVOCs	No-methane volatile organic compounds
NRL	Laboratorio de Investigación Naval (Naval Research Laboratory)
OC	Carbono orgánico (Organic carbon)
OMI	Ozone Monitoring Instrument
OMS/WHO	Organización Mundial de la Salud / World Health Organization
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (Polycyclic aromatic hydrocarbons)
PBAPs	Partículas de aerosol primario biológicas (primary biological aerosol particles)
PM	Material particulado
PM2.5	Material particulado con diámetro aerodinámico menor a 2.5 $\mu\text{m}$
PM10	Material particulado con diámetro aerodinámico menor a 10 $\mu\text{m}$
PMF	Positive Matrix Factorization
PTEs	Elementos potencialmente peligrosos (Potentially toxic elements)
POA	Aerosoles orgánicos primarios (Primary organic aerosols)

RSD	Desviación estándar relativa (Relative standard deviation)
SIC	Compuestos inorgánicos secundarios (Secondary inorganic compounds)
SOA	Aerosoles orgánicos secundarios (Secondary organic aerosols)
SRM	Standard Reference Material
TC	Carbono total (Total carbon)
TSP	Partículas suspendidas totales (Total suspended particles)
TROPOMI	Tropospheric Monitoring Instrument
UFP	Partículas ultrafinas (Ultrafine particles)
UNE	Una Norma Española (Asociación Española de Normalización)
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization)
US-EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
VAB	Valor Bruto Añadido
WMO	Organización Mundial de Meteorología (World Meteorological Organization)



**Resumen**

**Abstract**





## RESUMEN

La contaminación atmosférica procedente de la actividad industrial suscita especial interés en la comunidad científica, dado el impacto que puede provocar en la salud humana y en los ecosistemas. Entre los principales contaminantes se encuentra el material particulado atmosférico (PM), cuya composición química depende en gran medida de sus fuentes de origen. El PM de origen industrial puede contener compuestos y metales particularmente dañinos para las personas. Además, en función de las condiciones meteorológicas, las emisiones industriales pueden impactar directa o indirectamente sobre núcleos urbanos cercanos. Es por ello que surge la necesidad de profundizar sobre la caracterización química y la cuantificación de la contribución industrial al PM.

En el presente trabajo de investigación se realiza un estudio sobre la contribución de fuentes del PM en zonas industriales complejas. En primer lugar, se ha tenido en cuenta el entorno de La Ría de Huelva por los importantes polígonos industriales que albergan sus alrededores. Aunque el impacto industrial ha sido ampliamente estudiado en el núcleo urbano de Huelva, se consideró también una zona urbana próxima a las industrias (La Rábida). Las concentraciones de PM10 obtenidas en el período 2015-2017 son similares a las observadas en entornos urbanos. No obstante, su composición se caracterizó por altos niveles de Cu, Zn y As, especialmente en La Rábida. El estudio de contribución de fuentes desveló una fuente industrial de PM10, cuyo principal emisor es la metalurgia de Cu. Dicha fuente se mantiene como la principal responsable de altas concentraciones de As en Huelva. Además, se identificó en La Rábida una segunda fuente de As que es debida a la manipulación de graneles de sulfuros polimetálicos en la zona portuaria. Gracias a los análisis de especiación de As, se pudo discriminar la fuente de este metaloide.

Con objeto de caracterizar las principales anomalías geoquímicas a nivel regional se realizó un estudio de contribución de fuentes en estaciones representativas de Andalucía. Se consideró, además, la influencia de los episodios de intrusión de masas de aire norteafricanas (NAF) sobre los niveles de PM y su composición química. Aparte de observarse un incremento de los niveles de PM10 durante estos eventos, los elementos traza de origen industrial (p. ej. As, V o Cr) mostraron también concentraciones más altas. A pesar de que se produjo un mayor aumento de las fuentes naturales bajo episodios NAF, se comprobó que las fuentes antropogénicas (tráfico, regional e industrial) aumentan su contribución en un 50%. Por tanto, empeoraría la calidad del aire durante estos días, no sólo por los altos niveles sino además por incorporar elementos potencialmente tóxicos, siendo necesario que se tomen acciones para evitar en la medida de lo posible las emisiones antropogénicas.

Finalmente, teniendo en cuenta la excepcional situación durante el año 2020 debido a la Covid-19, se evaluó la composición química de elementos traza en PM10 en Andalucía. En este sentido, se prestó especial interés a la etapa de confinamiento, en la que sólo se mantuvieron activos los servicios esenciales. Se ha destacado un claro descenso de los elementos asociados a las emisiones de tráfico durante el confinamiento en comparación con períodos anteriores y posteriores. La disminución de las emisiones de tráfico se corroboró con la caída acusada de los niveles de NO<sub>2</sub>

a partir de marzo de 2020. Atendiendo a las concentraciones de los elementos derivados de emisiones industriales específicas, se observaron diferentes tendencias. Mientras que en la Bahía de Algeciras no se aprecia un descenso relevante de la actividad industrial en los meses de confinamiento, las emisiones en la región cerámica de Bailén y en Huelva (fundición de Cu) sí disminuyeron durante dicho período. No obstante, a nivel anual se ha observado la persistencia de las mismas anomalías geoquímicas que ya se han registrado en años anteriores.

**ABSTRACT**

Air pollution originating from industrial activities is a matter of interest for the scientific community since it can seriously affect human health and the environment. One of the main pollutants is atmospheric particulate matter (PM), which is comprised of a high variety of chemical compounds and elements, depending basically on its origin sources. In this sense, industrial PM is characterized by its high content in particularly hazardous compounds and metals for the organism. Furthermore, under specific meteorological conditions, industrial emissions can impact at nearby urban areas. For this reason, deepening the chemical characterization and quantification of the industrial contribution to PM.

In the present research work, a PM<sub>10</sub> source contribution analysis has been developed in complex industrial areas. First of all, the estuary known as La Ria de Huelva, since important industrial estates are located in its surroundings. Even though, the industrial impact over the city of Huelva has been highly studied and characterized, an urban area next to the industries (La Rabida) has also been considered. PM<sub>10</sub> concentrations observed during the period 2015-2017 are similar to those observed at urban backgrounds. However, its chemical composition is characterized by high Cu, Zn and As concentrations, particularly at La Rabida. Attending to PM<sub>10</sub> source contribution analysis, an industrial source derived mainly from a Cu smelter factory is observed. This source is the major contributor to the high As concentrations registered at Huelva and La Rabida. Furthermore, a second As source related to the handle of polymetallic sulfides in a port area has been identified at La Rabida. By As speciation analysis it has been possible to differentiate between both sources.

With the aim of characterizing the main geochemical anomalies at regional level a contribution source analysis has been developed at representative monitoring sites of Andalusia. Likewise, the influence of North African air masses (NAF) over PM<sub>10</sub> levels and its chemical composition has been considered. Apart from the increment observed in PM<sub>10</sub> concentrations, trace elements from industrial origin (e.g. As, V or Cr) also showed higher concentrations during these events. In spite of the increased contribution of the natural sources (crustal and sea-salt) under NAF, it was also observed a 50% gain of the anthropogenic sources (traffic, regional and industrial). Consequently, a poorer air quality is found during these days due to the high PM levels and its content in hazardous elements. This fact should be taken into account by proper authorities in order to reduce anthropogenic emissions as far as possible.

Finally, PM<sub>10</sub> anthropogenic emissions and their chemical composition at a regional level have also been studied during 2020. Covid-19 pandemic conferred an exceptional situation to evaluate air quality, especially during population confinement months, when just essential services were kept. The results inferred a clear decrease of those related to traffic emissions during the lockdown period. This diminution was corroborated with the sharp drop of NO<sub>2</sub> levels since March 2020. Regarding PM<sub>10</sub> trace elements from specific industrial emissions, different trends have been observed. At Algeciras Bay industrial area it was not noted a relevant decrease of the emissions during the confinement months. Nevertheless, in the ceramic region of Bailen and in Huelva (Cu smelter) a reduction of the industrial emissions was observed during the lockdown. Furthermore, an analysis of PM<sub>10</sub> trace element concentrations during the whole 2020, has shown the continuation of the geochemical anomalies already observed in previous years.



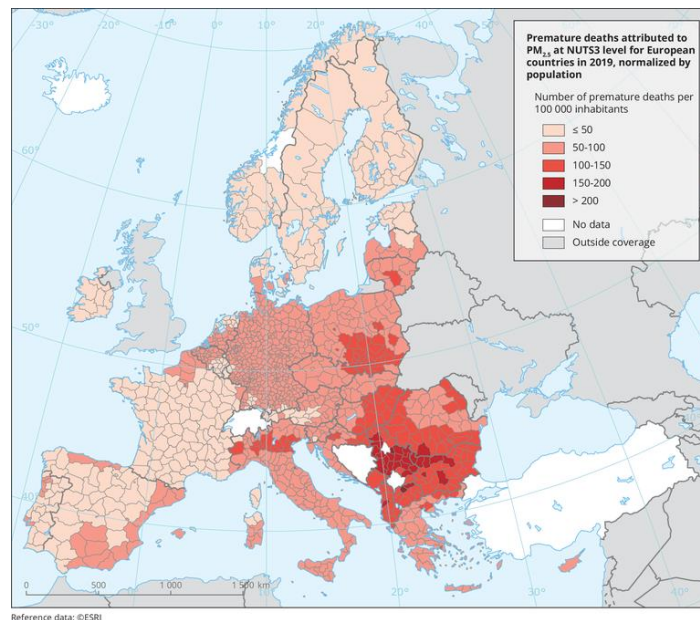
# **1. Introducción**



Un aire limpio es fundamental para la salud humana, de hecho, la contaminación del aire es la principal causa de muerte prematura en Europa (WHO, 2021). Se estima que la contaminación atmosférica provocó aproximadamente 4.2 M de muertes prematuras en el año 2016.

El material particulado atmosférico (PM), el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y el ozono troposférico (O<sub>3</sub>) son los contaminantes que provocan mayores daños a la salud humana y el medioambiente. Actualmente, el PM se considera el mejor indicador de los efectos adversos de salud producidos por la contaminación del aire. Existen indicios claros de la relación entre la exposición a PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> y diversas enfermedades (infecciones respiratorias agudas, obstrucciones pulmonares crónicas, cardiopatías isquémicas o cáncer de pulmón) (Cohen et al., 2017; WHO, 2018). Estas complicaciones pueden llegar a ser especialmente peligrosas en los grupos denominados como vulnerables: niños, personas mayores, personas con afecciones respiratorias previas o aquellas personas con malos hábitos saludables (p. ej. tabaco o sedentarismo).

En el caso de Europa, si bien es cierto que el aire está mucho más limpio desde que los Estados Miembros de la UE comenzaron a introducir políticas de calidad del aire, evaluaciones anuales de la Agencia Europea del Medio Ambiente (AEMA) muestran que la contaminación del aire sigue siendo un peligro para la salud humana (EEA Signals, 2020). La exposición a PM es responsable de aproximadamente 400 000 muertes prematuras en Europa cada año (EEA 2020 report, Figura 1.1).

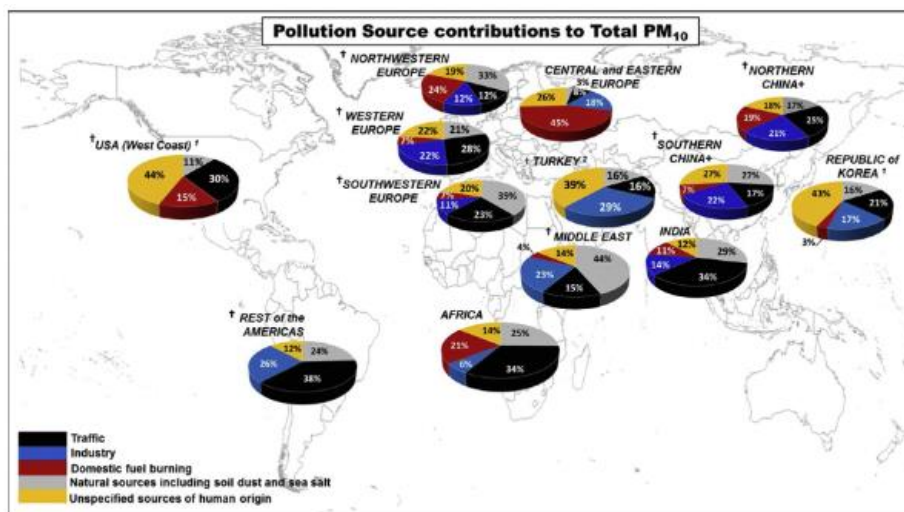


**Figura 1.1.** Muertes prematuras en Europa atribuidas a PM<sub>2.5</sub> durante el año 2019. Fuente: EEA (2021).

El crecimiento de la población mundial y la correspondiente urbanización (Schneider et al., 2009), ha dado lugar a que la sociedad se encuentre cada vez más concentrada en áreas donde se llevan a cabo diferentes actividades que contribuyen a la emisión de contaminantes atmosféricos.



Esta situación provoca que a escala local la contribución de fuentes antropogénicas de PM tenga especial importancia (Figura 1.2). Considerando entornos urbanos, se ha demostrado a nivel mundial, que el 25% del PM emitido es debido a las emisiones de tráfico y el 18% procede de actividades industriales (Karagulian et al., 2015). Las fuentes industriales de contaminación atmosférica son bastante heterogéneas, ya que incluyen emisiones procedentes de la combustión de fueloil, de la quema de carbón para la generación de energía y de otro tipo de industrias (petroquímicas, metalúrgicas o cerámicas, entre ellas). Además, estas emisiones pueden mezclarse entre sí o con otras emisiones de tráfico o de combustión, de manera que se dificulte su correcta caracterización (Belis et al., 2013). El hecho de que las partículas causen enfermedades cardiovasculares o respiratorias se debe a la capacidad de penetración de las mismas en el sistema respiratorio. Si, además, se tiene en cuenta que el PM emitido por fuentes industriales puede contener compuestos tóxicos (metales pesados, ácidos o compuestos orgánicos cancerígenos), la inhalación de dichas partículas supone un riesgo extra para la salud.



**Figura 1.2.** Contribución de fuentes relativa de PM<sub>2.5</sub> en estaciones urbanas a nivel mundial. Fuente: Karagulian et al. (2015)

En contextos urbanos, los niveles de Sb, Cu, Ba, Zn, Sr y Ti son relativamente elevados como consecuencia de las emisiones del tráfico rodado (debido principalmente a la abrasión del firme de rodadura o de frenos y neumáticos) (Thorpe y Harrison 2008; Adamiec 2016). Numerosos trabajos describen las altas concentraciones de V, Ni, Cr o As en PM derivadas de actividades petroquímicas (Chuang et al., 2018; González et al., 2021). Otros procesos industriales como la fundición de metales (Cu, Zn, Ni o Fe) también producen emisiones de metales y/o metaloides tóxicos como As, Se, Pb, Cd o Ni (Sánchez de la Campa et al., 2015; Liu et al., 2017; Fry et al., 2021). La producción y el uso de componentes cerámicos resulta en altas emisiones de V, Ni y Pb a la atmósfera (Santacatalina et al., 2010; Sánchez de la Campa y de la Rosa, 2014).

Los elementos anteriormente citados se suelen definir como potencialmente peligrosos (PTEs), y su presencia en el PM de entornos urbanos e industriales ha potenciado estudios más profundos de su impacto en la salud humana (p. ej. Mafuyai et al., 2015). La exposición a dichos elementos por encima de un valor crítico puede dar lugar a una toxicidad crónica. El mal

funcionamiento de determinados órganos, la disrupción del sistema nervioso y endocrino, problemas renales o disfunción del sistema reproductivo; son algunos de las principales afecciones que puede provocar la presencia de estos elementos en el PM (Li et al., 2013).

El aumento de la contribución de contaminantes antropogénicos en ambientes urbanos con influencia de diferentes actividades industriales, junto con las evidentes consecuencias para la salud de la población colindante, hace que sea necesario una mejor caracterización de las distintas fuentes que contribuyen a las emisiones antropogénicas.

## 1.1. Material particulado atmosférico (PM)

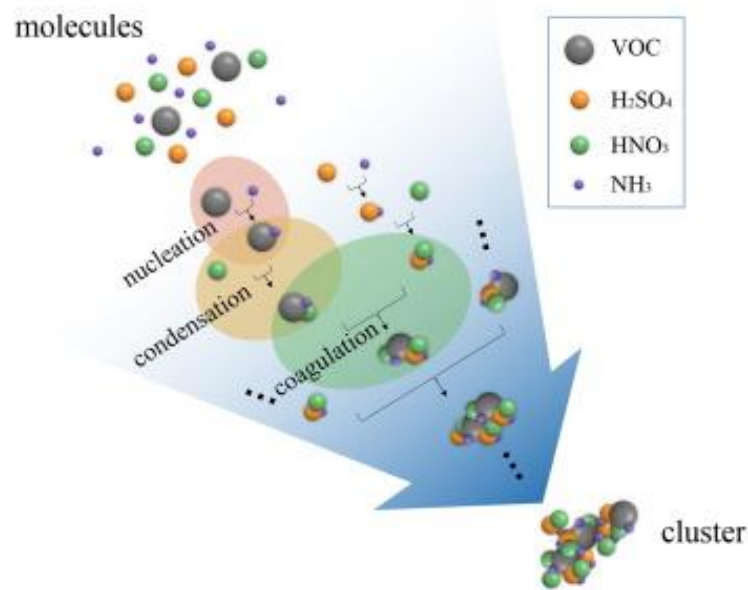
### 1.1.1. Definición y procesos de formación

El PM, también conocido como aerosol atmosférico o partículas en suspensión, se define como una mezcla compleja de partículas sólidas y/o líquidas (excepto el agua pura) suspendidas en el medio gaseoso atmosférico (Seinfeld y Pandis, 2006). El tamaño de estas partículas está comprendido entre 0.002 y 100  $\mu\text{m}$  de diámetro (Fynlaison-Pitts, 2000) y su tiempo de residencia en las capas bajas atmósfera varía entre unas pocas horas hasta varias semanas, dependiendo de su fuente de origen y de su tamaño (Hobbs, 2000).

El PM es un contaminante atmosférico, formado por una mezcla compleja y dinámica de partículas originadas a partir de múltiples fuentes. Dichas fuentes, junto con el mecanismo de formación de las partículas, determinan sus propiedades físicas (p. ej. tamaño, superficie específica, densidad o propiedades ópticas), así como su composición química.

Atendiendo a los mecanismos de formación del PM, las partículas pueden clasificarse en primarias o secundarias. Las partículas **primarias** son emitidas directamente a la atmósfera desde la fuente emisora en estado líquido o sólido. En áreas urbanas o con influencia industrial, las partículas se asocian sobre todo al tráfico rodado (incluyendo las emisiones de combustión del motor, el desgaste de frenos y neumáticos, y la resuspensión del firme de rodadura) (Kumar et al., 2011; Amato et al., 2014); a actividades industriales que implican procesos a altas temperaturas (metalurgias, petroquímicas, generación de energía, quema de biomasa, incineración de desechos) (Hu et al., 2015), a la resuspensión derivada de actividades como la construcción o demolición (Amato et al., 2009; Karagulian et al., 2015), y a emisiones procedentes de las viviendas (calefacciones domésticas) (Fuller et al., 2013).

Las partículas **secundarias** son el resultado de transformaciones químicas a partir de la emisión de precursores gaseosos (Figura 1.3). Las principales especies precursoras son el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), las cuales forman partículas de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ); así como partículas orgánicas secundarias a partir de la oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos (EC, 2004). Estos procesos generan compuestos de bajas presiones de vapor que se condensan entre sí, a menudo en presencia de otras especies (p. ej. agua o  $\text{NH}_3$ ), formándose así las partículas (nucleación homogénea y heterogénea). Además, también pueden ocurrir reacciones en fase líquido-sólido entre gases y partículas ya existentes (condensación), o la colisión de dos partículas para formar una partícula de mayor tamaño (coagulación).



**Figura 1.3.** Esquema de los mecanismos de formación de partículas secundarias. Fuente: Jiang et al. (2018)

### 1.1.2. Orígenes y fuentes de emisión

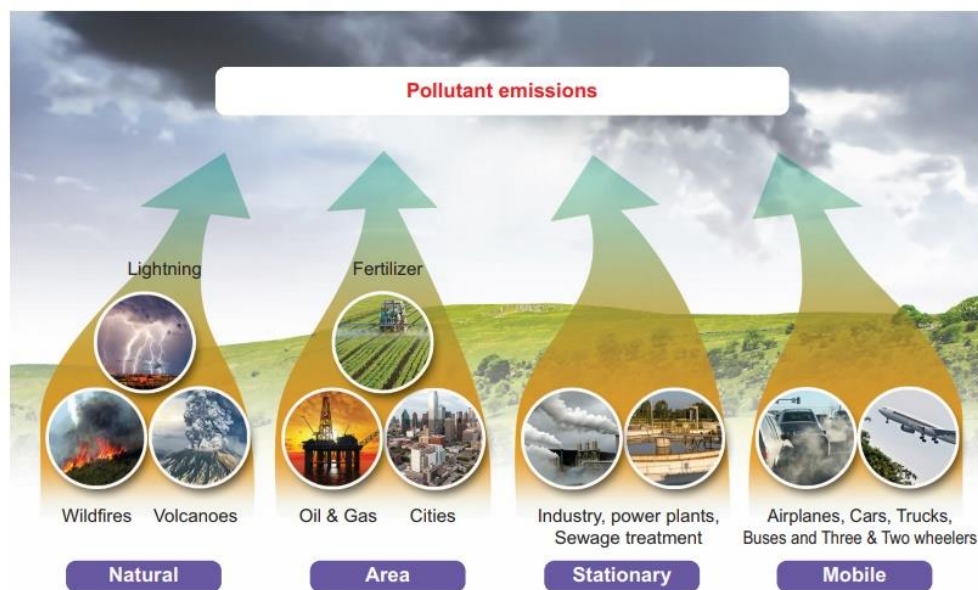
En función de su origen, el PM puede ser clasificado como natural, cuando procesos generados por la propia naturaleza provocan su presencia en la atmósfera, o antropogénico, cuyas emisiones derivan de la actividad humana (Figura 1.4)

Existen numerosas **fuentes naturales** que emiten partículas primarias. Entre ellas cabe destacar el aerosol marino, las emisiones fugitivas de los suelos, los aportes procedentes de transportes a larga distancia y procesos biogénicos. Por otro lado, dentro de las fuentes naturales de gases precursores destacan las emisiones volcánicas SO<sub>2</sub>, el sulfuro de dimetilo (DMS) de origen biogénico marino, la transpiración de suelos, los rayos y determinadas zonas forestales que emiten vapores orgánicos debido a la transpiración de las plantas.

- La materia mineral son partículas de suelo que el viento arrastra a la atmósfera, procedentes de regiones áridas y semiáridas (Norte de África, Oriente Medio y Asia Central). Dichas partículas constituyen una de las fuentes mayoritarias de PM a nivel global (Prospero, 1999), pudiendo alcanzar su transporte dimensiones intercontinentales. Un ejemplo muy estudiado son las intrusiones de masas de aire procedentes del desierto del Norte de África, que afecta especialmente a la zona mediterránea (Rodríguez et al., 2011; Salvador et al., 2013; Querol et al., 2019).
- Los aerosoles marinos son uno de los componentes principales de aerosoles naturales primarios de la atmósfera. Éstos se generan por la ruptura de las olas y la acción del viento sobre la superficie de los océanos, mediante el estallido de burbujas y la posterior evaporación

del agua. Es por ello que la formación de aerosol marino depende de la velocidad del viento, del estado del mar y de la estabilidad atmosférica (IPCC, 2001).

- Los aerosoles biogénicos son partículas sólidas o líquidas liberadas a la atmósfera por plantas o animales. Las partículas de aerosol primario biológicas (PBAPs) contienen un amplio rango de componentes biológicos, incluyendo microorganismos (algas, bacterias y hongos) y restos vegetales (p.ej. polen, esporas, fragmentos de plantas). Sus concentraciones atmosféricas constituyen aproximadamente el 25 % de la masa de aerosoles total a nivel mundial (Jaenicke, 2005; Despres et al, 2012; Fuzzi et al, 2015). Además, las plantas emiten cantidades importantes de COVs, que se condensan dando lugar a aerosoles biogénicos secundarios (Tomasi y Lupi, 2015; Mahilang et al., 2021).
- Las emisiones volcánicas son fuentes importantes de PM (primario y secundario) tanto en la troposfera como en la estratosfera. Sus erupciones suponen la liberación de cenizas de composición silicatada (PM primario), así como gases de alta temperatura de volatilización ( $\text{SO}_2$ , HCl, SiF y HF) que pueden sufrir procesos de condensación para formar partículas secundarias (Businger et al., 2015; Trejos et al., 2021). Es importante destacar que la contribución de los volcanes como emisores de  $\text{SO}_2$  y cenizas a la estratosfera es mucho mayor que la de otros procesos naturales y antropogénicos (Finlayson-Piits y Pitts, 2000).



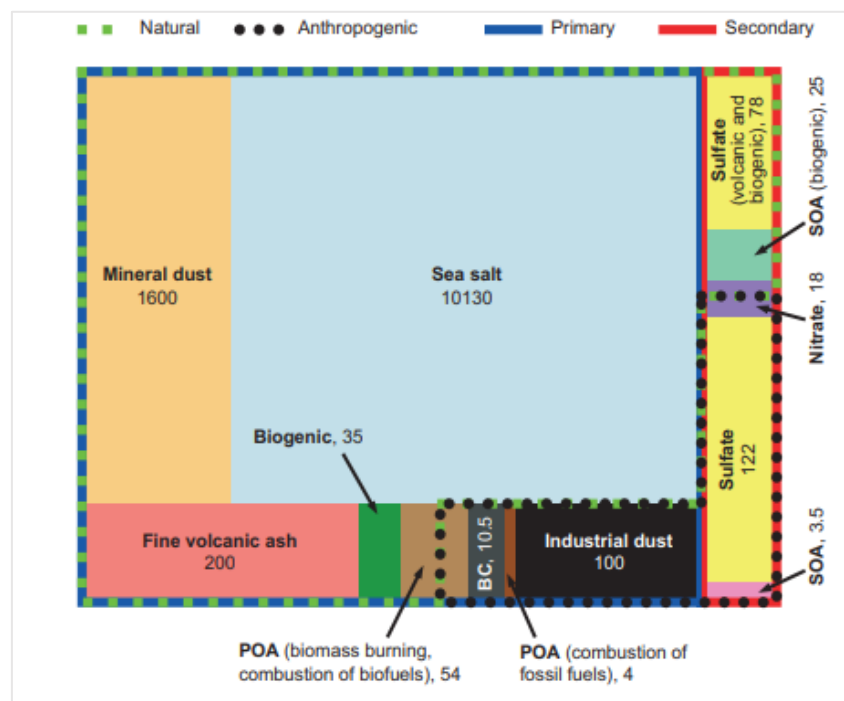
**Figura 1.4.** Fuentes naturales y antropogénicas de PM. Fuente: National Park Service (2017)  
Fuente <https://www.nps.gov/subjects/air/sources.htm>.

Las fuentes antropogénicas de partículas primarias están localizadas fundamentalmente en entornos urbanos (tráfico) y en los que existe influencia de diferentes procesos industriales (sector petrolero, metalúrgico, energético, fábricas de cerámica, ladrilleras y cementeras, entre otras) (Querol et al., 2004; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa y de la Rosa, 2014; Lin et al., 2020). No obstante, otras fuentes como la construcción, la minería y la agricultura pueden tener

mucho impacto a escala local (Csavina et al., 2012; Pattey, 2015; Sánchez de la Campa et al., 2020).

Asimismo, las fuentes antropogénicas son también responsables de la emisión de gases precursores que forman partículas secundarias. El tráfico rodado, así como actividades industriales que implican la combustión de gas, carbón o fueloil y biomasa, generan importantes emisiones de  $\text{NO}_x$  y de  $\text{SO}_2$ . Conjuntamente, existen otros procesos como la fabricación o la manipulación de disolventes, que emiten compuestos orgánicos a la atmósfera; o la agricultura, de la cual proviene la mayor parte del  $\text{NH}_3$  emitido. En áreas urbanas, además destaca la emisión de COVs alcalinos y aromáticos procedentes principalmente de los motores vehiculares, de estaciones de gasolineras o de refinerías petroquímicas (Kansal, 2009).

A escala global, dominan las emisiones naturales de partículas primarias (Figura 1.5), mayoritariamente la materia mineral y el aerosol marino (~12100 frente a 300 Tg/año) (Giere y Querol, 2010). No obstante, a escala local, y teniendo en cuenta entornos urbanos y de influencia industrial, las emisiones antropogénicas cobran especial importancia, siendo mayores que las fuentes naturales (Karagulian et al., 2015).



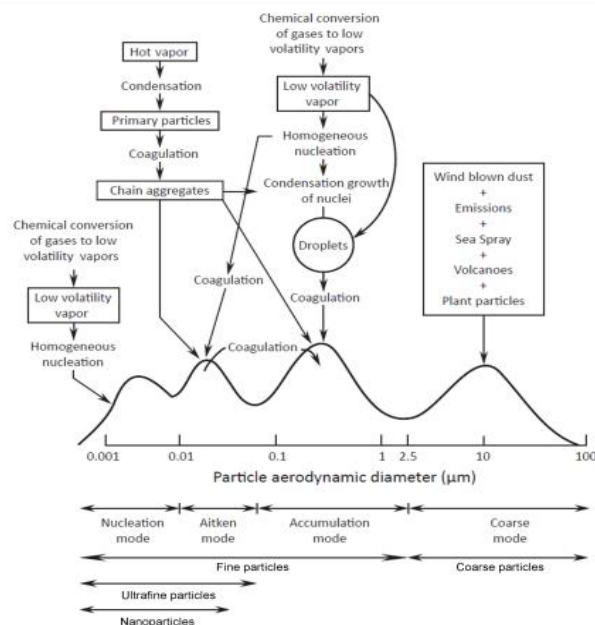
**Figura 1.5.** Flujo global de PM primario y secundario expresado en teragramo/año (1Tg =  $10^{12}$  g). POA: Aerosoles Orgánicos Primarios. SOA: Aerosoles Orgánicos Secundarios. BC: Black Carbon. Fuente: Gieré y Querol (2010).

### 1.1.3. Distribución de tamaños

Los procesos microfísicos que afectan a la distribución de tamaños y a la composición química de los aerosoles atmosféricos (Raes et al., 2000; Kumar et al., 2010; Calvo et al., 2013) se definen

en términos de moda, que hace referencia a los distintos rangos de tamaño de partícula. Cada moda tiene distintas fuentes, rangos de tamaños, mecanismos de formación, composición química y vías de deposición (Hinds, 1999). En orden creciente de tamaño, se distinguen cuatro modas: nucleación, Aitken, acumulación o finas y gruesas (US-EPA, 2004) (Figura 1.6).

- La moda de **nucleación** incluye partículas con un diámetro inferior a 10 nm. Estas partículas se generan por procesos de conversión de gas a partícula (Seinfeld y Pandis, 2006). Proceden fundamentalmente de la condensación de vapores de combustión o de la nucleación homogénea de gases atmosféricos (Kulmala et al., 2004). Es por ello que durante episodios de contaminación por emisiones de tráfico se detecta el predominio de partículas de esta moda. La nucleación depende de las condiciones de presión, temperatura y humedad relativa, así como de la propia concentración del vapor; concretamente, la nucleación se ve favorecida por descensos en la temperatura e incrementos de la humedad relativa (Eastern y Peter, 1994). Los procesos de formación de nuevas partículas constituyen las principales fuentes de PM a escala global (Gordon et al., 2017) y tienen lugar en dos etapas distintas: la nucleación para formar un núcleo crítico y el posterior crecimiento hasta un tamaño más grande (2-3 nm) (Zhang et al., 2012). Los principales precursores gaseosos capaces de formar partículas por nucleación son el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , los compuestos orgánicos extremadamente volátiles (ELCOVs) y las moléculas orgánicas altamente oxigenadas (HOMs) (Donahue et al., 2012; Kulmala et al., 2017). La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas, ya que coagulan rápidamente con otras partículas o aumentan su tamaño por condensación.



**Figura 1.6.** Rangos en modas del PM según el tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) incluyendo una descripción general sobre los mecanismos de formación. Fuente: Finlyason-Pitts y Pitts (2000).

La moda **Aitken** está constituida por partículas con diámetros entre 10 y 100 nm. Las partículas de esta moda pueden ser de origen primario, bien sean naturales o antropogénicas, o de

origen secundario. En el caso de que el PM sea secundario, éste se forma por procesos de coagulación a partir de partículas de la moda de nucleación, por condensación, o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos). Un ejemplo de un tipo de partícula que se acumula en esta moda es el carbono de origen primario procedente principalmente de la combustión de motores diésel (Lingard et al., 2006).

Generalmente, las modas de nucleación y Aitken se agrupan bajo el término de “partículas ultrafinas”, y aunque son muy abundantes en número (80-90% de partículas inferiores a 10 µm), suponen una parte mínima de la concentración en términos de masa y volumen total de PM (inferior al 10%).

La moda de **acumulación** la componen partículas con diámetros entre 0.1 µm y 2.5 µm. Estas partículas se forman por la transferencia de partículas de las modas anteriores a través de procesos de coagulación, o mediante la condensación de gases sobre partículas preexistentes (Seinfeld y Pandis, 2006). Esta moda contribuye en menor medida al número de partículas (en comparación con las modas de nucleación y Aitken), sin embargo, en este rango se concentra una importante proporción de la masa total del PM (40-70 % de la masa de partículas inferiores a 10 µm). Su tiempo de residencia en la atmósfera es relativamente largo (estimado en aproximadamente dos semanas en la baja troposfera), por lo que constituyen trazadores del transporte de partículas a larga distancia. Muchas especies secundarias como el sulfato amónico ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), algunas especies orgánicas y el nitrato amónico (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), se encuentran localizados en la moda de acumulación (Wexler y Seinfeld, 1990; Langner y Rodhe, 1991).

La moda **gruesa** incluye partículas con un diámetro superior a 2.5 µm. La mayor parte de partículas en esta moda son de origen primario, y han sido formadas por procesos mecánicos. Así, proceden principalmente de la erosión de la superficie terrestre (materia mineral) o de otros materiales, de la superficie de mares y océanos (aerosol marino), de la resuspensión de restos vegetales o de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Además, las partículas englobadas en esta moda también pueden tener origen secundario, a partir de reacciones químicas entre partículas primarias de origen mineral o marino (NaCl) y gases presentes en la atmósfera (SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>), dando lugar a nitratos y sulfatos. Las partículas gruesas no presentan un tiempo de residencia en la atmósfera extremadamente largo (de horas a días), ya que por su elevado tamaño son fácilmente eliminadas por procesos de deposición gravimétrica. Su contribución al número de partículas menores de 10 µm es muy poco significativa (<< 1%), pero su contribución a la masa y al volumen sí lo es (Gieré y Querol, 2010).

Para el estudio de la calidad del aire (UNE-EN 12341: 2015, EU, 2015), las partículas se clasifican según su tamaño con otro tipo de nomenclatura, que tiene en cuenta el diámetro aerodinámico de las mismas. Dado que las partículas tienen forma irregular, el diámetro aerodinámico se define como el diámetro de una esfera de densidad unidad que tiene la misma velocidad de sedimentación que la partícula considerada (Buseck y Schwartz, 2003). De este modo, se hace referencia a las partículas con diámetros aerodinámicos menores de 1 µm, 2.5 µm y 10 µm como PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>. Normalmente, las partículas de PM<sub>1</sub> son denominadas submicrómicas, las PM<sub>2.5</sub> partículas finas y las que presentan un diámetro mayor (PM<sub>2.5</sub>-10) partículas gruesas. Además, otros estudios también consideran las partículas totales en suspensión (TSP), que engloba a todas las partículas con un diámetro inferior a 50 µm; o las partículas

ultrafinas (UFP), es decir, aquellas cuyo diámetro es menor de  $0.1 \mu\text{m}$  (WHO, 2003; Dominici et al, 2010; Kumar et al, 2014).

#### **1.1.4. Composición mineralógica y química**

El PM se caracteriza por presentar una amplia heterogeneidad en lo que a su composición química y naturaleza se refiere. La composición química de los aerosoles atmosféricos está estrechamente relacionada con sus fuentes de emisión y sus procesos de formación, aunque también depende de su interacción con el medioambiente (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Así, en función de las zonas de muestreo, la mineralogía y composición química de las partículas pueden variar. Dentro de los principales grupos composicionales del PM se encuentran la fracción mineral, el aerosol marino, los compuestos inorgánicos secundarios, los compuestos de tipo carbonoso y los metales traza.

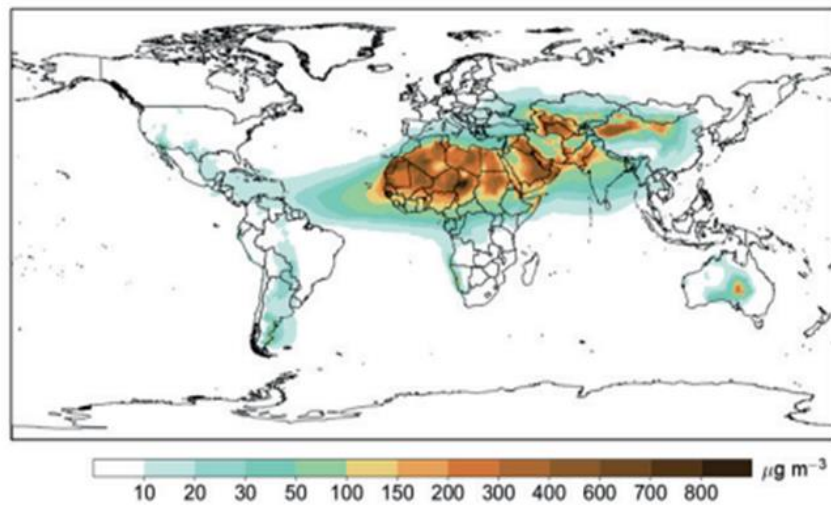
##### **1.1.4.1. Fracción mineral**

El aerosol mineral, también denominado fracción crustal, está constituido por partículas sólidas en suspensión en la atmósfera, debido a la acción de los vientos sobre la superficie terrestre en regiones donde abundan suelos secos que son fácilmente erosionables (Calvo et al., 2013; Mahowald et al, 2014).

Dado que estas partículas tienen una composición similar a la mayor parte de los componentes corticales, su composición química y mineralógica puede variar de una región a otra dependiendo de las características geológicas de los suelos. No obstante, de manera general la fracción mineral está constituida por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], arcillas [caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , e illita  $\text{K}(\text{Al,Mg})_3\text{SiAl}_{10}(\text{OH})$ ] y feldespatos [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ]. En menores concentraciones también están presentes el sulfato cálcico ( $\text{CaSO}_4$ ) y óxidos de hierro (Ávila et al., 1997; Krueger et al., 2004; Moreno et al., 2009; Formenti et al., 2014). La granulometría de las partículas minerales es predominantemente gruesa, con una mayor proporción en el rango  $5\text{-}25 \mu\text{m}$  (Alfaro et al., 1998).

La emisión de aerosol mineral a escala global es mayoritariamente de origen natural, debido a la resuspensión en regiones áridas y semi-áridas (Figura 1.7), que se concentran en latitudes comprendidas entre  $10$  y  $35^\circ \text{N}$  (incluyendo el Norte de África, Oriente Medio y Asia Central) (Prospero et al., 2002; Ginoux et al., 2010). La resuspensión en estas zonas constituyen un aporte del 87% del total de la materia mineral emitida, siendo el Norte de África, especialmente los desiertos del Sáhara y Sahel, la región que más contribuye (55% de los aportes globales) (Huneeus et al., 2011; Salvador et al., 2013; Milford et al., 2020).





**Figura 1.7.** Distribución de la concentración anual ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de la fracción mineral en 2017 a escala global. Fuente: WMO (2018).

Aun siendo la mayor parte de las emisiones de materia mineral de origen natural, a escala local existen fuentes antropogénicas que contribuyen a los niveles de estas partículas. Se trata de actividades como la construcción (Wagner et al., 2017), la minería (Patra et al., 2016) o la fabricación de cerámicas o cementos (Sanfeliu et al., 2002; Minguillón et al., 2007). Además, el tráfico también constituye una fuente de aporte mineral debido al desgaste de frenos, neumáticos, pavimento y resuspensión de partículas depositadas (Amato et al., 2014).

#### **1.1.4.2. Aerosol marino**

Es uno de los componentes mayoritarios del aerosol natural primario en la atmósfera, constituyendo el segundo emisor más importante de PM a escala global (38% de las emisiones globales terrestres) (IPCC, 2001). Las partículas de aerosol marino se generan por la ruptura de las olas debido a la acción del viento sobre la superficie de los océanos (Woodcock, 1953). El estallido de burbujas en el agua marina es el principal mecanismo de formación de partículas de origen marino (Woodcock, 1948). Una única burbuja de aire puede producir diez partículas de aerosol marino con diámetros comprendidos entre 2 y 4  $\mu\text{m}$ , y varios cientos de partículas de tamaño submicrómico (Woodcock, 1972). Cuando el viento alcanza una velocidad suficiente ( $5 \text{ m s}^{-1}$ ), se produce el movimiento de la capa más superficial del agua, formando una ola que se rompe por gravedad. Esta ruptura introduce burbujas en el agua que posteriormente ascienden y estallan (Boyce, 1951, 1954).

La composición química de estas partículas es similar a la de su fuente de origen (agua de mares y océanos), y está formada principalmente por cloruro sódico (NaCl), además de otras formas de cloruros y sulfatos (KCl,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

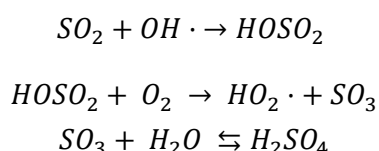
No obstante, en el mar, el agua no es el único emisor de partículas a la atmósfera. En su superficie es posible encontrar fitoplancton, que emite compuestos orgánicos como el DMS, uno de los principales precursores atmosféricos en regiones oceánicas (Vignati et al., 2010; Veres et al., 2020).

#### 1.1.4.3. Compuestos inorgánicos secundarios (SIC)

Los compuestos de azufre y nitrógeno que están presentes en la atmósfera tienen un origen mayoritariamente secundario, ya que se generan a partir de la oxidación de sus precursores gaseosos. Estos componentes se denominan compuestos inorgánicos secundarios o SIC (por sus siglas en inglés, secondary inorganic compounds), y dentro de este grupo destacan sulfatos, nitratos y amonio.

La mayor parte del  $\text{SO}_4^{2-}$  que se forma en la atmósfera (~90%) se origina por la oxidación en fase líquida del  $\text{SO}_2$  en las nubes (Langner y Rodhe, 1991). No obstante, también existen fuentes primarias de sulfatos como los yacimientos yesíferos y sus productos transformados. Las principales fuentes naturales de gases precursores de sulfato son las emisiones biogénicas y las emisiones volcánicas (Andreae y Crutzen, 1997). Además, como se ha mencionado anteriormente, los microorganismos presentes en la superficie de mares y océanos, emiten gases sulfurados, entre ellos el DMS, el cual se oxida a  $\text{SO}_2$  por diferentes reacciones para formar finalmente  $\text{SO}_4^{2-}$ . (Chester, 2003). Generalmente, el sulfato secundario es de origen antropogénico, y deriva principalmente de la emisión de  $\text{SO}_2$  a partir de la combustión de materias primas fósiles con alto contenido de azufre (carbón y fueloil), en centrales térmicas y complejos industriales (más del 50%, IPCC, 2001). Otras fuentes antropogénicas de  $\text{SO}_2$  son la quema de biomasa, la fundición de metales (p.ej. metalurgia del Cu), y el procesamiento de pulpa y papel (Smith et al., 2011).

El  $\text{SO}_2$  se oxida a ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) según las reacciones (Hobbs, 2000):



Éste no se encuentra en forma gaseosa debido a su baja presión de vapor de saturación, condensándose rápidamente para formar gotas en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mészáros, 1999). En condiciones atmosféricas, las partículas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son neutralizadas al reaccionar con  $\text{NH}_3$ , formando sulfato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  que suele encontrarse en la fracción fina del PM. En menor proporción, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  también puede reaccionar con carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y  $\text{NaCl}$  para formar sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) y sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), respectivamente, cuyas partículas presentan diámetros mayores de  $1 \mu\text{m}$  (Seinfeld y Pandis, 2006).

Los compuestos de nitrógeno, principalmente nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), al igual que los sulfatos, son de origen principalmente secundario y provienen de la reacción de precursores gaseosos naturales y antropogénicos.

Las emisiones de precursores de origen natural suelen proceder de la desnitrificación de los suelos ( $\text{N}_2\text{O}$ ), de incendios forestales ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ), de descargas eléctricas que ocurren en las tormentas ( $\text{NO}$ ) y de emisiones biogénicas ( $\text{NH}_3$ ) (Seinfeld y Pandis, 2006). Por otro lado, los precursores gaseosos antropogénicos de nitratos secundarios son emitidos por el tráfico rodado y por procesos industriales a través de la combustión de gas, fueloil y biomasa.

Los principales gases de nitrógeno emitidos tanto por fuentes naturales como antropogénicas son el  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ , cuya oxidación da lugar a la formación de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) (Mészáros, 1999). En el caso de que los niveles de  $\text{NH}_3$  sean muy elevados, el  $\text{HNO}_3$  forma  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  particulado (fracción fina del PM). Cuando las temperaturas son elevadas el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se descompone, debido a la mayor presión de vapor del  $\text{HNO}_3$  y del  $\text{NH}_3$  (Warneck, 1988; Adams et al., 1999). Además, la formación del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  también está relacionada con la presencia de sulfatos en la atmósfera, ya que el  $\text{NH}_4^+$  tiende a reaccionar prioritariamente con  $\text{SO}_4^{2-}$  y con  $\text{HSO}_4^-$  (Seinfeld y Pandis, 2006). Asimismo, el  $\text{HNO}_3$  puede reaccionar con  $\text{NaCl}$  o  $\text{CaCO}_3$ , del aerosol marino y polvo mineral, respectivamente, y generar  $\text{NaNO}_3$  o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  junto a  $\text{HCl}$  (Harrison y Pio, 1983), encontrándose estas partículas en la fracción gruesa del PM.

### 1.1.4.4. Compuestos carbonosos

En este grupo se incluyen las partículas cuyo componente principal es el carbono. Los compuestos carbonosos están formados por una amplia variedad de especies naturales y antropogénicas. Normalmente se suele diferenciar entre carbono elemental (EC) y carbono orgánico (OC), expresándose el carbono total (TC) como la suma de EC+OC. El carbono de los carbonatos (principalmente  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ ), no está incluido en este grupo, ya que se encontraría englobado dentro de la fracción mineral (Schauer, 2003).

El EC (de origen gráfitico) es también denominado black carbon (BC), ya que es capaz de absorber a todas las longitudes de onda de la radiación solar (IPCC, 2013). Estas partículas son emitidas directamente a la atmósfera (contaminante primario) mediante procesos de combustión incompleta (automóviles, fueloil, carbón o quema de biomasa). En contextos urbanos, los motores diésel constituyen la principal fuente de EC, aunque la combustión en procesos industriales y la quema de biomasa también contribuyen a sus niveles (Pío et al., 2011; Bond et al., 2013). Las partículas de EC poseen un diámetro entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  y su capacidad de adsorción debida a su estructura cristalina lo convierte en un portador potencial de especies gaseosas tóxicas (PAHs, alcanos, alquenos y ácidos orgánicos, entre ellos) (Wolff, 1981). Además, el BC es el segundo componente después del  $\text{CO}_2$  que más contribuye al calentamiento global (IPCC, 2013).

Los compuestos orgánicos de carbono pueden ser emitidos a la atmósfera directamente a través de fuentes naturales y antropogénicas, o formarse por condensación de COVs (Fuzzi et al., 2006). El OC de origen natural (tanto primario como secundario) se produce a través de la vegetación, océanos y suelos; mientras que las emisiones de OC antropogénico se debe principalmente a la combustión de combustibles fósiles y a la quema de biomasa.

Aunque los compuestos de carbono representan entre el 2 y el 5 % de la masa de las emisiones globales de aerosoles (IPCC, 2007), dichas emisiones son más abundantes en zonas urbanas e industriales.

#### ***1.1.4.5. Elementos traza***

Dentro de las sustancias químicas presentes en el PM, existe un grupo minoritario de componentes al que se conoce como elementos traza. Este grupo corresponde a metales y metaloides (principalmente V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Bi y Pb) cuya contribución a la masa de PM es poco significativa. A pesar de su baja concentración, algunos de estos elementos tienen un gran potencial toxicológico y son bioacumulables (Harrison y Yin, 2000), suponiendo así una degradación de la calidad del aire y, por lo tanto, un riesgo para la salud. El efecto tóxico de alguno de estos elementos traza (p. ej. As, Cr y Sb) depende de su estado de oxidación.

En general, dichos elementos se encuentran en las fracciones fina y ultrafina del PM. Aunque pueden ser emitidos por algunos procesos naturales (erupciones volcánicas, incendios forestales o tormentas de polvo), la mayoría proceden de fuentes antropogénicas. Elementos como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn y Sb se asocian a procesos de combustión de combustibles fósiles (Lin et al., 2005), mientras que los metales Cr, Mn, Cu, Zn y As suelen proceder de la emisión de industrias metalúrgicas y mineras (Pandolfi et al., 2011; Sánchez de la Campa et al., 2018; Boente et al., 2022). Los metales derivados de emisiones del tráfico rodado son Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Sn, Sb y Ba (Birmili et al., 2006; Amato et al., 2014).

#### **1.1.5. Efectos perjudiciales del PM**

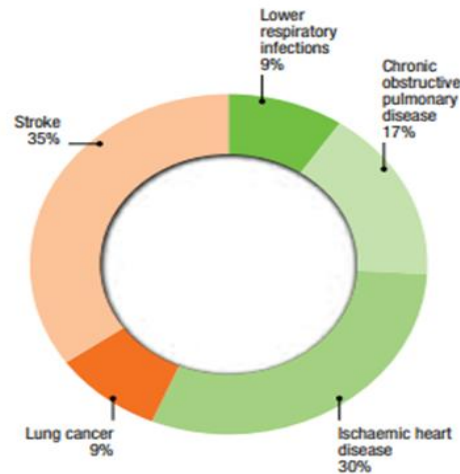
El interés del estudio sobre la composición y el origen del PM ha ido aumentando dado los diversos efectos adversos que éste provoca. Numerosos estudios han demostrado que los aerosoles, tanto de origen natural como antropogénico, tienen consecuencias negativas en el clima. Además, altos niveles de PM afectan a la calidad del aire, provocando consecuentemente, un gran impacto sobre la salud y los ecosistemas.

##### ***1.1.5.1. Efectos sobre la salud***

Actualmente, el PM se considera uno de los contaminantes más dañinos para la salud humana (WHO, 2013; EEA, 2014). Existe una gran correlación cuantitativa entre la exposición a altas concentraciones de PM y el aumento de la mortalidad o morbilidad diaria y a largo plazo. A nivel global, la OMS estima que la contaminación ambiental del aire, especialmente en relación al PM, causa de 4,2 M de muertes prematuras al año (WHO, 2021). Además, se recomienda reducir las concentraciones de PM tanto como sea posible, ya que no existe un valor de concentración por debajo del cual no se observen daños para la salud física y mental (EEA, 2015; Oudin et al., 2016). La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, International Agency for Research on Cancer) ha calificado el PM como carcinogénico para humanos.

Numerosos estudios epidemiológicos y toxicológicos han puesto de manifiesto la relación del PM con enfermedades respiratorias y cardiovasculares (Schwartz, 1994; Dockery y Pope, 1996; Pope et al., 2002; Götschi et al., 2008; Javed et al., 2015; Li et al., 2015; Du et al., 2016). Así la exposición a PM puede provocar el aumento de infecciones respiratorias, derivando en neumonía, bronquitis o meningitis; y enfermedades pulmonares, pudiendo causar incluso cáncer de pulmón

(Cowie et al., 2010; Ghio, 2014) (Figura 1.8). La comunidad científica ha sugerido, además, que la exposición a altos niveles de partículas podría estar relacionada con nacimientos prematuros o muertes de fetos y recién nacidos (Ha et al., 2014). Otras enfermedades que han sido asociadas a la exposición de partículas son la diabetes, el deterioro cognitivo o la osteoporosis. (Pearson et al., 2010; Tonne et al., 2014; Prada et al., 2017).

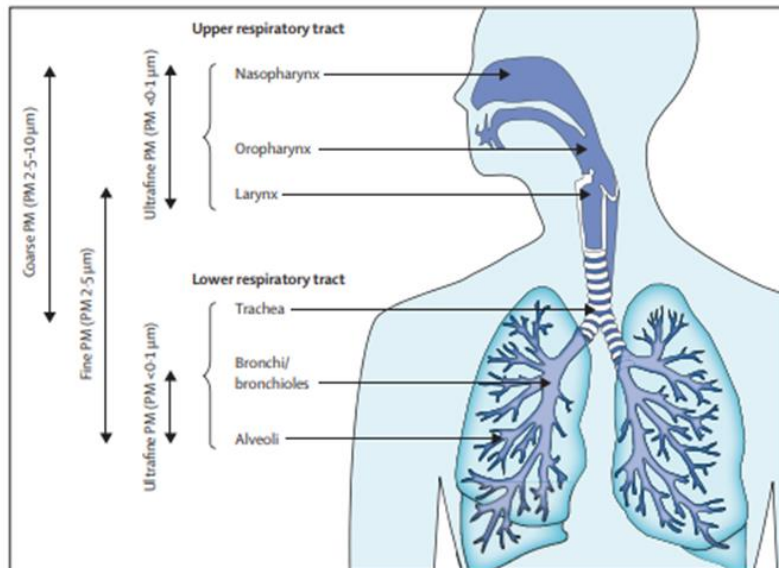


**Figura 1.8.** Distribución de muertes atribuidas a la contaminación del aire ambiente por tipo de enfermedad en el año 2012. Fuente: WHO (2016).

Los efectos de la inhalación del PM dependen principalmente del tamaño de las partículas, de su composición química y del tiempo de exposición (Kampa y Castanas, 2008). Diversos estudios han demostrado que los mayores impactos en la salud son causados por partículas de carbono elemental (WHO, 2012), compuestos orgánicos secundarios como los PAHs (muy tóxicos y carcinogénicos) (Zhuo et al., 2017), y por elementos traza como Cd, Pb, Ni o As. El Cd se ha asociado a problemas renales, óseos y de irritación pulmonar (Nishijo et al., 2018); y el Pb causa trastornos neurológicos, anemia e insuficiencia renal. La exposición a Ni aumenta la probabilidad de padecer asma, bronquitis y cánceres de pulmón, nariz y garganta (Das et al., 2018). El As puede provocar diferentes problemas de salud (Singh et al., 2015); los efectos de su inhalación o exposición se relacionan con desórdenes neurológicos (Jomova et al., 2011), enfermedades dermatológicas (McCarty et al., 2007), problemas cardiovasculares (Ciarroca et al., 2012), y cánceres de piel, estómago o pulmón (Salnikow et al., 2008).

El PM puede entrar en el organismo mediante tres vías: inhalación, ingestión o contacto dérmico (Hu et al., 2012). Cuando las partículas son inhaladas, el potencial de riesgo se evalúa teniendo en cuenta las características anatómicas del sistema respiratorio, y el tiempo en el que tardan en ser eliminadas del organismo. Es por ello que, la comunidad científica ha tomado también el criterio de clasificar el PM en función del grado de penetración en el sistema respiratorio (UNE-EN 12341: 2015, EU, 2015). Así se define la fracción inhalable ( $< 30 \mu\text{m}$ ) como la masa de partículas totales en suspensión que es inhalada a través de la nariz y la boca. Aquellas que no penetran más allá de la laringe se conocen como fracción extratorácica ( $> 10 \mu\text{m}$ ), y las que son capaces de atravesarla constituyen la fracción torácica ( $< 10 \mu\text{m}$ ). Éstas últimas

están relacionadas con afecciones de las vías superiores como el asma o la bronquitis. La fracción traqueobronquial (10 - 2.5  $\mu\text{m}$ ) está formada por partículas capaces de alcanzar los bronquios; mientras que la fracción alveolar (< 2.5  $\mu\text{m}$ ) atraviesa además las vías respiratorias no ciliadas (alveolos) (Figura 1.9).



**Figura 1.9.** Zonas de deposición del PM en el sistema respiratorio humano. Fuente: Guarneri y Balmes (2014).

En cuanto al tiempo de exposición, los efectos del PM en la salud han sido observados tanto en episodios de contaminación crónicos como en agudos (se consideran episodios agudos cuando se produce una exposición a niveles muy elevados durante 24 horas). Determinados estudios han centrado su atención en la exposición a largo plazo de las partículas finas (PM<sub>2.5</sub>) (Miller et al., 2007; Puett et al., 2009). Así, existe una correlación entre el aumento de los niveles de PM<sub>2.5</sub> y de la mortalidad, relacionada directamente con enfermedades pulmonares y cardiovasculares. Del mismo modo, se ha observado como la exposición aguda a PM<sub>2.5</sub> afecta significativamente al número de hospitalizaciones por problemas respiratorios y cardíacos (Bell et al., 2008; Guaita et al., 2011). El mayor riesgo para la salud de estas partículas se debe a que, además de tener más capacidad de penetración en el organismo, poseen una mayor reactividad química (Hoek et al., 2002; Pope III y Dockery, 2006). Asimismo, dentro de esta fracción, las partículas ultrafinas (diámetro < 0.1  $\mu\text{m}$ ) son particularmente dañinas, ya que son lo suficientemente pequeñas para penetrar las membranas del tracto respiratorio y entrar al torrente sanguíneo (Oberdörster et al., 2004; Valavanidis et al., 2008). En entornos urbanos, las partículas finas y ultrafinas son principalmente emitidas por fuentes antropogénicas como la combustión de vehículos o diferentes actividades industriales. De modo que esta fracción del PM puede estar caracterizada por un alto contenido en metales y metaloides tóxicos como el As, Pb, Cd, Ni o Fe (Turner y Simmonds, 2006).

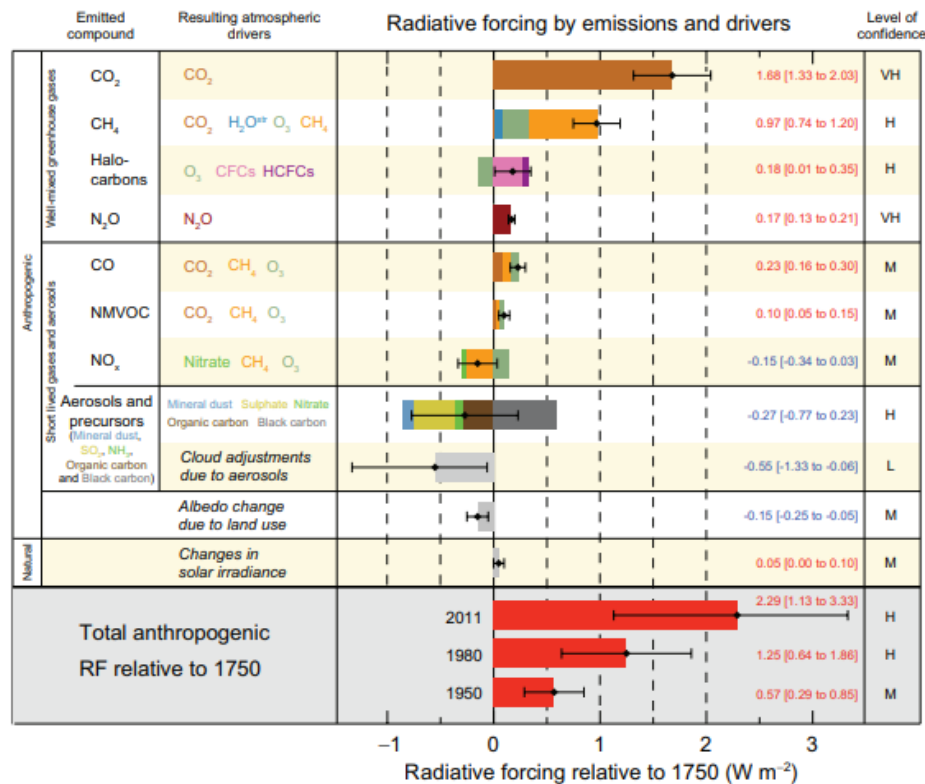
### 1.1.5.2. Efectos sobre el clima

Desde un punto de vista climático, las partículas juegan un papel muy importante, ya que ejercen influencia sobre el balance radiativo global y sobre la formación de nubes (Soares et al., 2016)

El PM interacciona con la radiación solar y con la radiación terrestre a través de dos mecanismos: dispersión y absorción. Los efectos de los aerosoles sobre la transmisión de la radiación (ultravioleta o visible procedente del sol o infrarroja de la superficie terrestre) depende de las propiedades radiativas de las partículas, es decir, del tamaño, forma y composición de las mismas. Este efecto sobre la radiación se cuantifica con el llamado “forzamiento radiativo”. El forzamiento radiativo (FR) es la medida de la influencia que un factor tiene en la alteración del balance de energía entrante y saliente del sistema tierra-atmósfera medido en la parte superior de la troposfera, que en los aerosoles se cuantifica en  $-0.9$  [ $-1.9$  a  $-0.1$ ]  $W m^{-2}$ . El cambio producido por el PM en la radiación solar puede deberse a un FR negativo (enfriamiento), producido por la mayoría de las partículas, especialmente las de sulfato o materia mineral (EEA, 2015); o a un FR positivo (calentamiento) como es el caso de las partículas de hollín o black carbon (IPCC, 2013) (Figura 1.10).

Por otro lado, las partículas de materia mineral tienen la capacidad de absorber la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre, lo que provoca un efecto neto de calentamiento, actuando así, como partículas de efecto invernadero (Sokolik y Toon, 1996; Buseck y Pofai, 1999). Dado que estas partículas gruesas tienen tiempos cortos de vida media en la atmósfera, se concentran más cerca de los lugares de origen y los efectos de calentamiento suelen producirse a escala local.

Además, los aerosoles también pueden ejercer un efecto indirecto en el balance radiativo. Las partículas actúan como núcleos de condensación de las nubes. Las gotas de nubes dispersan y absorben la radiación solar en función de la cantidad y el tamaño del material absorbente incorporado. De esta forma, las partículas de aerosol inducen modificaciones en el albedo de las nubes, en el número de concentración de gotas y en la frecuencia de precipitación (Stocker et al, 2013; Mahowald et al, 2014).



**Figura 1.10.** Estimación del forzamiento radiativo medio ejercido por gases y varias fases de partículas para el año 2011 relativo al año 1750. Fuente: IPCC (2013).

### 1.1.5.3. Efectos sobre los ecosistemas

Los ecosistemas también sufren los efectos del PM cuando éste se deposita en la superficie terrestre, ya sea por deposición húmeda o seca. Las partículas pueden actuar como soporte para otros contaminantes atmosféricos. Así, las de mayor diámetro (fracción gruesa) pueden reducir la capacidad de intercambio gaseoso y afectar a la fotosíntesis, lo cual limita su crecimiento (Grantz et al., 2003). Conjuntamente, las partículas que se depositan en los suelos pueden tener un alto contenido en metales, de manera que se alteren las características edáficas y se inhiban funciones como la toma de nutrientes por parte de las plantas. La interacción del PM y las gotas de lluvia pueden influir en el nivel de acidez del agua, provocando una acidificación de los suelos (Tang et al., 2005).

Por el contrario, existen estudios que destacan un impacto positivo de la presencia del PM sobre los ecosistemas. Por ejemplo, la materia mineral procedente de transportes a larga distancia, puede estimular la productividad de ciertos bosques, gracias al aporte de minerales como Ca, Fe, K, N o P (Prospero et al., 2014). De la misma forma, los transportes de PM de áreas continentales pueden suponer un aporte de nutrientes para el crecimiento de fitoplancton en los océanos. Dado que existen grandes áreas con baja disponibilidad de Fe, la deposición de PM con alto contenido de este elemento sobre la superficie de las aguas activa su productividad (Jickells et al., 2005).



### 1.1.5.4. Otros efectos

Otro de los efectos directos producidos por el PM es la reducción de la visibilidad debido a la dispersión o absorción de la radiación del espectro visible de las partículas. Este proceso ocurre especialmente durante la entrada de masas de aire procedentes del Norte de África cargadas de partículas de origen mineral (Figura 1.11). En zonas urbanas e industriales con marcada actividad antropogénica, las partículas que tienen más influencia sobre la visibilidad son las de sulfato amónico y las de ácido sulfúrico (Kuo et al., 2013).



**Figura 1.11.** Imágenes del cielo en el Campus del Carmen (Huelva) durante una intrusión de masas de aire norteafricanas en marzo de 2022 (izquierda) y un día sin intrusión en mayo de 2022 (derecha).

La deposición del PM en entornos urbanos puede deteriorar los materiales de construcción y recubrimientos, así como los edificios y monumentos de patrimonio cultural. Esto se debe a la interacción de las partículas y otros contaminantes gaseosos ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) con los materiales de las superficies (Sabbioni et al., 2003). Así, puede producirse el desgaste de superficies pétreas por reacción con partículas ácidas, produciéndose la formación de costras negras (Genestar et al., 2014). Además, también pueden darse problemas de corrosión de los materiales, especialmente cuando se trata de estructuras metálicas (Liu et al., 2015).

### 1.1.6. Legislación sobre PM

Debido a todas las consecuencias negativas del PM sobre la salud, el clima y los ecosistemas, este contaminante es uno de los parámetros que se controla en las redes de vigilancia de la calidad del aire.

Históricamente, y desde un punto de vista legislativo, hasta julio de 2001 el control del PM en España se realizaba mediante la medida de humos negros (HM) y TSP (Reales Decretos 1613/1985 y 1321/1992, BOE nº 219 y nº 289 de 12/9/1985 y 2/12/1992 respectivamente, incorporación de las Directivas Europeas 80/779/CEE y 89/427/CEE al territorio español). Posteriormente, en base a los resultados obtenidos en estudios epidemiológicos se elaboró la Directiva 1996/62/CE en septiembre de 1996, en la que se establecieron criterios generales sobre

la calidad del aire. Dicha directiva se conocía como Directiva Madre, ya que de ella emana la Directiva 1999/30/CE (Directiva Hija), traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 1073/2002 de 18/10/2002, y en la que ya aparecían valores límite de PM10 en lugar de TSP.

De esta forma, la nueva normativa implicó un cambio en el parámetro de control y una disminución en los valores límites. La directiva 1999/30/CE se implementó en dos fases:

- Fase I: En 2005 no se deberá superar un valor medio anual de  $40 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$  y el número de superaciones anuales del valor límite diario ( $\mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ ) se limitará a 35 días al año.
- Fase II: En 2010 se propone como valor objetivo una concentración media anual de  $20 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$ , y el valor límite diario de  $50 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$  no debe excederse más de 7 días al año.

No obstante, para que los valores de la Fase II entraran en vigencia, la Directiva indicaba que éstos deberían ratificarse en la evaluación de la misma en 2003. Dado que esta ratificación no se produjo, no entraron en vigor y quedaron como valores límite los de la Fase I.

Esta directiva también cita la importancia del PM2.5, aunque no se establecían valores límite para esta fracción del PM. De esta forma, la Comisión Europea de Medio Ambiente mostró la necesidad de desarrollar proyectos de investigación con objeto de aumentar los conocimientos sobre PM, especialmente PM2.5, ya que muchos países habían comenzado a medirlo en sus redes de vigilancia de calidad del aire (p. ej. EEUU o Canadá). Se propuso que a finales de 2003 se evaluara la posibilidad de determinar valores límite para este parámetro, puesto que numerosos epidemiológicos evidenciaban que esta fracción es más perjudicial para la salud humana.

En cuanto a la composición química de PM10, la directiva 1999/30/CE fijó un límite medio anual de Pb de  $500 \text{ ng m}^{-3}$ . Más adelante, se publicó un “position paper” (EC, 2000) que establecía niveles guías recomendados relativos a la concentración medida anual de metales y metaloides, destacándose As, Cd, y Ni ( $6 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $5 \text{ ng m}^{-3}$  y  $20 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente). Finalmente, en 2004 se publicó la Directiva 2004/107/CE en la que ya aparecerían valores objetivo anuales de As, Cd, Ni y benzo(a)pireno a cumplir a partir de 2013. (Tabla 1.1).

**Tabla 1.1.** Valores objetivo anuales de algunos contaminantes en PM10.

Contaminante	Valor objetivo	Directiva
As	$6 \text{ ng m}^{-3}$	2004/107/CE
Cd	$5 \text{ ng m}^{-3}$	2004/107/CE
Ni	$20 \text{ ng m}^{-3}$	2004/107/CE
Benzo(a)pireno $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$	$1 \text{ ng m}^{-3}$	2004/107/CE
Pb	$500 \text{ ng m}^{-3}$	2008/50/CE

Actualmente se encuentra en vigor la Directiva 2008/50/CE (traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 102/2011 de 28/01/2011), que establece como definitivos los valores límite de la Fase I (valor límite anual:  $40 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$  y valor límite diario:  $50 \mu\text{g PM}_{10} \text{ m}^{-3}$  con

35 superaciones anuales permitidas) de la Directiva 1999/30/CE. Asimismo, esta Directiva fija un valor objetivo anual de PM2.5 de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  aplicable en todo el territorio europeo a partir de 2010, y convirtiéndose en valor límite en el año 2015. En una segunda fase se establece un valor límite anual de  $20 \mu\text{g PM2.5 m}^{-3}$ , de obligado cumplimiento a partir de 2020.

Además, la Directiva 2008/50/CE contiene una nueva definición, el **Indicador Medio de Exposición (IME)**, un valor objetivo para la reducción progresiva de los niveles de PM2.5 en estaciones de fondo urbano que refleja la exposición de la población. El IME está basado en las mediciones efectuadas en ubicaciones urbanas de distintas zonas y aglomeraciones del territorio de cada estado miembro. El IME para el año 2010 se calcula como la concentración media de los años 2008, 2009 y 2010. Del mismo modo, el IME para el año 2020 será la concentración media móvil promediada de todos los puntos de muestreo para los años 2018, 2019 y 2020. El objetivo de reducción variará en función de la concentración inicial del año de referencia (Tabla 1.2).

**Tabla 1.2.** Objetivo de reducción de la exposición en relación con el IME en 2010. Fuente: 2008/50/CE.

Objetivo de reducción de la exposición en relación con el IME en 2010		Año en el que debe alcanzarse el objetivo de reducción de la exposición
Concentración inicial ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Objetivo de reducción (%)	
< 8.5 = 8.5	0 %	
> 8.5 a < 13	10 %	
= 13 a < 18	15 %	2020
= 18 a < 22	20 %	
$\geq 22$	Todas las medidas adecuadas para alcanzar el nivel de $18 \mu\text{g m}^{-3}$	

Por otra parte, en el Anexo XI de la actual Directiva (2008/50/CE) relativo a valores límite para la protección de la salud humana, también aparecen valores para algunos gases contaminantes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_3$ ). Para el  $\text{SO}_2$  el valor límite horario es de  $350 \mu\text{g m}^{-3}$ , el cual no podrá superarse más de 24 veces al año y un valor límite diario de  $125 \mu\text{g m}^{-3}$  que no podrá superarse en más de tres ocasiones en el año. Estos límites están en vigor desde enero de 2005 por la Directiva 1999/30/CE. El valor límite horario del  $\text{NO}_2$  es de  $200 \mu\text{g m}^{-3}$ , que no podrá superarse más de 18 veces por año. Además, la Directiva también establece un valor límite anual de  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ . Estos valores límite entran en vigor en enero de 2010. Respecto al  $\text{CO}$  la Directiva recoge una máxima diaria de las medias octohorarias igual a  $10 \text{mg m}^{-3}$ , vigente desde 2005 por la Directiva 1999/30/CE.

Aparte de los valores de concentración de contaminantes legislados por la normativa europea, la OMS establece sus propias directrices y recomienda valores más restrictivos. Existen abundantes pruebas científicas que siguen atribuyendo afecciones respiratorias y

cardiovasculares, así como muertes prematuras, a la alta concentración de contaminantes atmosféricos. En base a estos hechos, en septiembre de 2021, después de 15 años, la OMS fijó nuevos valores anuales de concentración para NO<sub>2</sub>, PM10 y PM2.5 (10, 15 y 5 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente).

En la Tabla 1.3 se muestra un resumen de los valores actualmente vigentes en la legislación europea (Directivas: 1999/30/CE, 2008/50/CE) y de las recomendaciones de la OMS.

**Tabla 1.3.** Valores de los contaminantes atmosféricos legislados por las directivas europeas y recomendados por la OMS.

Contaminante	Normativa	Normativa Europea		Valores Guía OMS	
		Período de promedio	Concentraciones	Período de promedio	Concentraciones
PM10	2008/50/CE	Valor límite diario	50 µg m <sup>-3</sup> , no podrá superarse en más de 35 ocasiones por año	24 h	45 µg m <sup>-3</sup> , 3 ó 4 superaciones por año
		Valor límite anual	40 µg m <sup>-3</sup>	Anual	15 µg m <sup>-3</sup>
Valor límite anual		20 µg m <sup>-3</sup>	24 h	15 µg m <sup>-3</sup> , 3 ó 4 superaciones por año	
			Anual	5 µg m <sup>-3</sup>	
NO <sub>2</sub>		Valor límite horario	200 µg m <sup>-3</sup> , no podrá superarse en más de 18 ocasiones por año	24 h	25 µg m <sup>-3</sup> , 3 ó 4 superaciones por año
		Valor límite anual	40 µg m <sup>-3</sup>	Anual	10 µg m <sup>-3</sup>
		Nivel crítico	30 µg m <sup>-3</sup> de NO <sub>x</sub> , expresado como NO <sub>2</sub>		
SO <sub>2</sub>		Valor límite horario	350 µg m <sup>-3</sup> , no podrá superarse en más de 24 ocasiones por año		
		Valor límite diario	125 µg m <sup>-3</sup> , no podrá superarse en más de 3 ocasiones por año	24 h	40 µg m <sup>-3</sup> , 3 ó 4 superaciones por año
		Nivel crítico, año civil e invierno (1 marzo a 31 octubre)	20 µg m <sup>-3</sup>		
Pb	Valor límite anual	0.5 µg m <sup>-3</sup>			
As	2004/104/CE	Valor objetivo	5 ng m <sup>-3</sup>		
Cd		Valor objetivo	5 ng m <sup>-3</sup>		
Ni		Valor objetivo	20 ng m <sup>-3</sup>		

## 1.2. Calidad del aire en Andalucía

Desde hace una década, en Andalucía se está trabajando en la identificación y cuantificación de las fuentes de PM a través de actividades de vigilancia y control de la calidad del aire. Andalucía es la comunidad más extensa de España, por lo que es importante destacar la variedad que existe a lo largo del territorio en cuanto a clima, topografía, densidad de población, así como principales actividades económicas. Todas estas variables han de tenerse en cuenta para el estudio de la contaminación atmosférica a escala local.

### 1.2.1. Contexto geográfico y económico

Andalucía, con una población de casi 8 M y medio de habitantes (INE, 2021) y una extensión de 87 268 km<sup>2</sup>, es la comunidad autónoma más meridional de España. Está formada por ocho provincias (Huelva, Sevilla, Cádiz, Córdoba, Jaén, Málaga, Granada y Almería), y es la única región europea que limita a la vez con el mar Mediterráneo (este) y con el océano Atlántico (oeste), separados por el Estrecho de Gibraltar (Figura 1.12).

Dada su gran extensión, la comunidad andaluza consta de 900 km de costa, y se caracteriza por grandes contrastes geográficos. En su topografía destacan dos sistemas montañosos principales: Sierra Morena en el norte, y la cordillera Bética en el sur. Entre ambas se sitúa la gran depresión del Valle del Guadalquivir, que recorre la comunidad de SO a NE (Figura 1.11). La cordillera de Sierra Morena tiene unos 900 km de longitud, y separa a Andalucía de la Meseta Central. El Sistema Bético (Cordillera Prebética, Subbética y Penibética), se extiende unos 600 km por el sur-sudeste de la península, desde el Estrecho de Gibraltar hasta Alicante. En este último sistema montañoso se encuentra Sierra Nevada, que alberga el pico más alto de la Península Ibérica (Mulhacén, 3479 m.s.n.m).



Figura 1.12. Mapa de la comunidad autónoma de Andalucía.

De manera general, el clima en Andalucía es típicamente mediterráneo, con veranos secos y calurosos, e inviernos templados, y con precipitaciones estacionales que se concentran en otoño, invierno y primavera. No obstante, debido a la riqueza orográfica, existe una diversidad climática caracterizada por un tiempo más húmedo en la costa atlántica y un tiempo subtropical o desértico en la costa mediterránea. Los inviernos suelen ser más cálidos en el Valle del Guadalquivir, mientras que en las zonas de más altitud se da un clima propio de montaña, con veranos menos calurosos. Además, las precipitaciones son más frecuentes de norte a sur, a medida que nos acercamos a la costa. Se puede decir que en Andalucía se disfruta de un clima suave, siendo la media de temperatura anual de unos 15° C, aunque ésta puede variar dependiendo de la altitud y de las características continentales del área considerada.

Desde el punto de vista económico, Andalucía ha sido tradicionalmente una zona agraria. Sin embargo, el sector servicios (66.8% del Valor Añadido Bruto (VAB), INE, 2019) y, especialmente, el turismo, ha crecido en las últimas décadas, llegando a registrarse 30 M de turistas en el año 2019. La industria y la construcción sólo representan un pequeño porcentaje de la economía local (8.2% y 6% del VAB, respectivamente).

### **1.2.2. Actividad industrial**

Históricamente, Andalucía no se ha caracterizado por alojar importantes complejos industriales. Sin embargo, desde 1960, y como motivo de la puesta en marcha del Primer Plan de Desarrollo Económico y Social de España, las zonas del Entorno de la Ría de Huelva y Campo de Gibraltar fueron consideradas desde un punto de vista político y social para albergar los núcleos industriales principales de Andalucía. Por otro lado, Bailén (Jaén) es una de las ciudades de España con mayor concentración de artesanos e industrias de cerámica estructural (ladrillos y tejas) desde 1950. Sin embargo, la crisis de la construcción en 2008 supuso un descenso en la producción, lo que dio lugar al cierre del 80% de las empresas.

#### **1.2.2.1. Huelva**

La ciudad de Huelva (142 538 habitantes; INE, 2021), se localiza en el litoral de la provincia, en el extremo oeste de la comunidad andaluza. Se extiende sobre una superficie llana en el extremo sur de una V formada por la confluencia entre los ríos Tinto y Odiel, que definen el estuario conocido como la Ría de Huelva (Figura 1.13) (Davis et al., 2000). En dicho entorno se encuentran ubicados dos importantes polígonos industriales: Punta del Sebo y Nuevo Puerto. El refinado de petróleo, las industrias petroquímicas, la licuefacción de gas natural, la producción de pigmentos y fertilizantes, la metalurgia del cobre (Cu) o la generación de energía eléctrica son algunas de las principales actividades que se desarrollan en estos emplazamientos.

Además, la provincia de Huelva ha constituido históricamente un importante foco minero al situarse dentro de la Faja Pirítica Ibérica (Pinedo, 1963). En el S. XIX varias empresas mineras se instalaron en la zona, promoviendo el crecimiento económico y la industrialización de la ciudad. En enero de 1964, se aprueba la construcción de un Polo de Promoción Industrial en el entorno de la Ría de Huelva mediante el Decreto Ley 153 (BOE nº 27 de 31/01/1964). Esta zona resultó especialmente atractiva para su desarrollo industrial por varios motivos: la necesidad de aprovechar la cercana producción minera; la situación geográfica conveniente por su cercanía al Sahara, productor principal de fosfatos; su relativa proximidad a los países suministradores de

petróleo, y la existencia de un amplio puerto de aguas profundas que permitiría el acceso de buques de gran calado.

Desde entonces, este conjunto de industrias, que se conocen como Polo Químico Onubense, ha experimentado una fuerte expansión. Actualmente, las empresas y los diferentes procesos industriales desarrollados en la zona se ubican en los términos municipales de Huelva y Palos de la Frontera, y están distribuidos en dos polígonos industriales: Punta del Sebo y Nuevo Puerto, situados a 2 km al sur y a 4.5 km al sureste de la ciudad de Huelva, respectivamente.

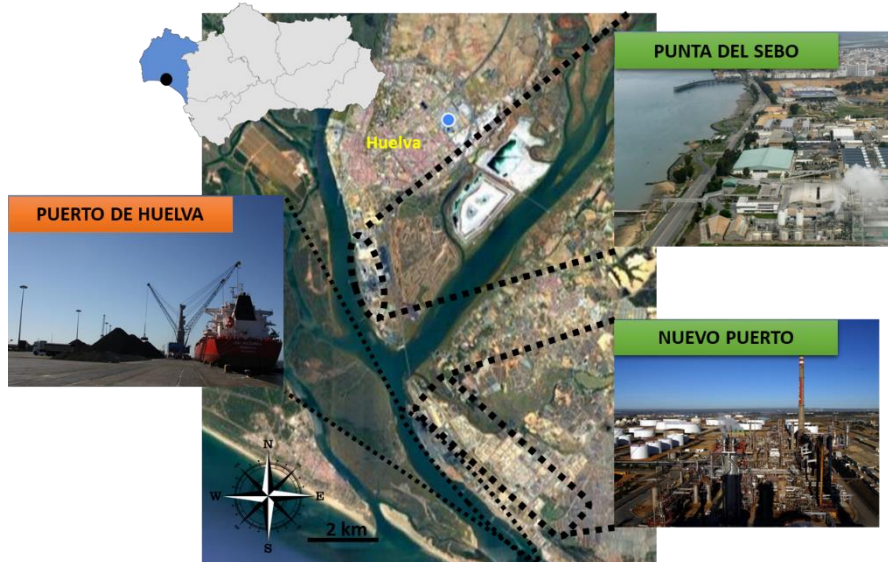
### *Polígono industrial Punta del Sebo*

- Air Liquide: producción y suministro de gases industriales y medicinales (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y argón entre ellos).
- Atlantic Copper: complejo metalúrgico de fundición de Cu cuya actividad principal es la producción de Cu refinado de alta pureza a partir de mineral procedente de distintas minas del mundo. Del proceso de refinado se obtienen además otros productos como ácido sulfúrico, metales preciosos y silicato de hierro. Se trata de la segunda fundición de Cu más importante de Europa. En sus instalaciones se producen anualmente 285000 toneladas de cátodos de Cu de alta pureza y más de un millón de toneladas de ácido sulfúrico (AIQBE, memoria 2020).
- Fertiberia, Fábrica de Huelva: fabricación de fertilizantes complejos mediante la producción de ácido fosfórico y fosfatos amónicos.
- ENDESA, Central Cristóbal Colón: generación de energía en una instalación termoeléctrica de ciclo combinado de gas natural con una potencia nominal aproximada de 400 MW.

### *Polígono industrial Nuevo Puerto*

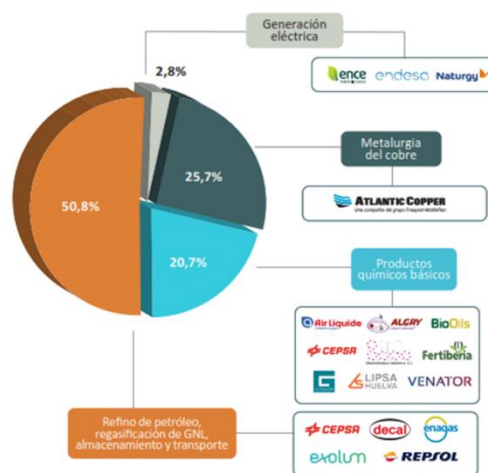
- Exolum: transporte y almacenamiento de graneles líquidos, principalmente productos refinados, químicos y biocombustibles.
- Electroquímica Onubense: producción de cloro, hidrógeno y sosa caústica mediante el proceso de electrolisis a la sal que se recolecta en la salina dentro del cercano Paraje Natural Marismas del Odiel.
- Algry Química: fabricación de derivados de colina para nutrición humana y veterinaria.
- Venator: producción de pigmentos de TiO<sub>2</sub> y otros aditivos funcionales para el tratamiento de la madera y del agua.
- Fertiberia, Fábrica de Palos: producción de amoníaco y urea utilizando gas natural como principal materia prima.
- Gunvor: producción de biocombustibles de segunda generación a partir de aceites usados.
- Bio Oils: producción de biodiésel y aceites refinados.
- Lipsa Huelva: refinado de grasas y aceites de origen animal y vegetal para la fabricación de biocombustibles avanzados.
- Enagás: descarga, almacenamiento y regasificación de gas natural licuado.
- Decal: almacenamiento y distribución de productos petrolíferos, químicos y petroquímicos, aceites vegetales, biocombustibles y gases licuados.
- Naturgy: generación de energía eléctrica en una central de ciclo combinado constituida por tres grupos generadores de 400 MW de potencia cada uno.
- Repsol: almacenamiento y distribución de gas butano, propano y autogas.
- Cepsa Química: industria transformadora del petróleo para la producción de compuestos petroquímicos básicos como cumeno, fenol, acetona y alfametilestireno.

- Cepsa, Refinería La Rábida: concentra su actividad en el refino de petróleo y produce una amplia gama de productos energéticos, asfálticos, petroquímicos y otros derivados del petróleo.



**Figura 1.13.** Localización geográfica de los polígonos industriales Punta del Sebo y Nuevo Puerto y del Puerto de Huelva.

Según la Memoria Anual de 2020 de la Asociación de Industrias Químicas, Básicas y Energéticas de Huelva (AIQBE, 2020), los ingresos derivados de la actividad industrial en el entorno de la Ría de Huelva fueron 6 896 M de euros. En cuanto a la distribución de estos ingresos por sectores productivos, el mayor peso recae en las industrias relacionadas con el refino de petróleo, la regasificación de gas natural, y el almacenamiento y transporte de combustibles (50.8%). La metalurgia del Cu ocupa el segundo lugar en cifras de negocios constituyendo un 20.7% del total (Figura 1.14).



**Figura 1.14.** Distribución de la Cifra de Negocios por sectores productivos de las industrias asociadas a AIQBE. Fuente: Memoria Anual 2020 AIQBE.



Cabe destacar, que las actividades descritas se ubican además en los alrededores de una zona portuaria. El Puerto de Huelva se encuentra entre los cinco puertos de mayor volumen de tráfico portuario de España. En sus inmediaciones, las actividades realizadas se centran en el tráfico de petróleo, combustibles y otros derivados, y en la carga y descarga del gas natural y graneles sólidos (cenizas de pirita, concentrados de mineral, madera, abonos y azufre, principalmente). De todo el tráfico portuario ligado a la actividad de AIQBE el 71,4% de las entradas y el 79,4% de las salidas se ha realizado a través del Puerto de Huelva.

Además de las industrias descritas en los dos polígonos industriales del Entorno de la Ría de Huelva, al norte de la provincia (70 km de la ciudad de Huelva) se encuentra el distrito minero de Riotinto. Esta zona se localiza dentro de la Faja Pirítica Ibérica, donde se concentran una gran cantidad de sulfuros polimetálicos que han sido explotados desde la época prerromana (Davis et al., 2000). Tras más de una década sin actividad, en 2015 se reactivó la explotación del yacimiento de Cerro Colorado por parte de la empresa Atalaya Mining. Actualmente, el proyecto cuenta con 197 Mtn de reservas de mineral, principalmente pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ). Es por ello que se prevé una actividad de explotación de 13 años. En los últimos años se ha incrementado la explotación de mineral de 9.5 a 15 Mtn año<sup>-1</sup>. En el año 2021, la empresa Atalaya Mining marcó un récord histórico en la producción de Cu con más de 56 000 toneladas.

### 1.2.2.2. Campo de Gibraltar

La comarca del Campo de Gibraltar (272804 habitantes, INE, 2021) se encuentra al sur de la comunidad de Andalucía, dentro de la provincia de Cádiz. Cuatro de los municipios que componen dicha comarca (Algecira, Los Barrios, La Línea de la Concepción y Tarifa) se sitúan en un arco que conforma la Bahía de Algeciras (Figura 1.15). A finales de los años sesenta, como resultado de la aprobación del 2º Plan Nacional de Desarrollo 1968-1971, la zona de Campo de Gibraltar y, más concretamente la bahía de Algeciras, sufrió una fuerte industrialización, comenzando por la inauguración de la Refinería de San Roque en el año de 1967 que implicó el desarrollo del Polo Químico en la zona. El desarrollo industrial de la zona tuvo también connotaciones políticas derivadas de las negociaciones que tuvieron lugar entre los gobiernos español y británico por la soberanía del peñón. Tras el cierre de las fronteras con Gibraltar, el gobierno español se propuso impulsar la economía de la comarca mediante su industrialización, dado las condiciones geoestratégicas de la Bahía de Algeciras como lugar idóneo para la actividad portuaria.



**Figura 1.15.** Localización geográfica de los principales polígonos industriales de Campo de Gibraltar.

Las actividades industriales que se desarrollan en el Campo de Gibraltar se distribuyen principalmente en tres municipios. En el municipio de San Roque se concentran la mayor parte de las industrias, relacionadas principalmente con la transformación de productos petroquímicos y gas natural. En él se ubican la zona industrial de Campamento, el Polígono Industrial de Guadarranque, y el Polígono Industrial San Roque. En el municipio de Los Barrios destaca el Polígono Industrial de Palmones, que cuenta con la Central Térmica de Bahía de Algeciras y con Acerinox. Finalmente, en Algeciras se desarrollan actividades relacionadas con la transformación de metales en cuatro zonas industriales: La Menacha, Polígono Real, Los Guijos y Las Pilas.

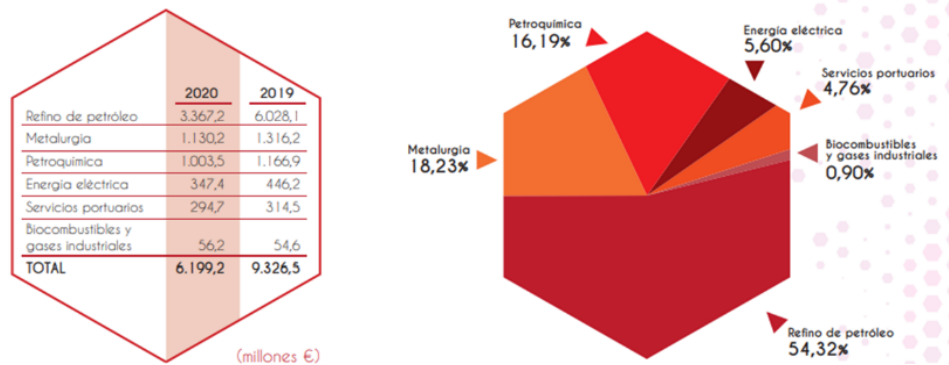
A continuación, se detallan las diferentes empresas ubicadas en las diferentes zonas industriales del Campo de Gibraltar según el informe anual de 2020 de la Asociación de Grandes Industrias del Campo de Gibraltar (AGI, 2020)

- Linde: fabricación y distribución de gases (oxígeno, nitrógeno, argón, acetileno, helio, dióxido de carbono e hidrógeno) para su aplicación en los ámbitos industrial, alimentario y medicinal.
- Acerinox: fabricación de aceros inoxidables y aleaciones de níquel.
- Indorama: fabricación del polímero de tereftalato de polietileno (PET) para la producción de fibras de poliéster de aplicación textil, film de poliéster para audio, video y empaquetado, y resina de poliéster para la fabricación de botellas.
- Air Liquide: producción gases industriales obtenidos a partir del aire o generados a partir de recursos naturales.
- ENDESA: Central Térmica de Ciclo Combinado de San Roque con dos grupos de generación de 400MW de potencia.
- Viesgo: Central Térmica de carbón Los Barrios, la cual se encuentra inactiva desde marzo de 2019.

- REPSOL, Central Bahía de Algeciras: generación de energía de ciclo combinado con una potencia instalada de 830 MW.
- REPSOL, San Roque: almacenamiento y distribución de butano, propano y Autogas, tanto envasado como a granel.
- Naturgy, San Roque: se trata de una Central de Ciclo Combinado de gas natural con una potencia contratada de 400 MW.
- Exolum: transporte y almacenamiento de graneles líquidos, principalmente productos refinados, químicos y biocombustibles.
- Evos, Algeciras: almacenamiento de hidrocarburos para el suministro de combustible a buques y la comercialización y exportación de fueloil.
- CEPSA, Refinería Gibraltar-San Roque: destilación de petróleo, fabricación de lubricantes, combustibles y otros productos petroquímicos.
- CEPSA, Planta Química Puente Mayorga: producción de alquilbenceno lineal (LAB) y alquilbenceno lineal sulfonado (LAS), materias primas para la fabricación de detergentes.

Todas las actividades industriales nombradas están estrechamente relacionadas con el Puerto de Algeciras, ya que muchas de las producciones son transportadas a través de sus inmediaciones: crudo, graneles líquidos y sólidos, contenedores y mercancía general. El Puerto de Algeciras se encuentra en la décima posición entre los más productivos del mundo (Container Port Performance Index, 2020). Además, es el segundo puerto de España en tráfico de contenedores con 5.1 TEU (Twenty-foot Equivalent Unit, 20 pies) movidos en 2020, después del Puerto de Valencia (5.4 TEU) (Resumen General del Tráfico Portuario, 2021). La situación geográfica del Estrecho de Gibraltar obliga a que muchas de estas líneas marítimas pasen cerca del puerto de Algeciras, por lo que es el punto donde menos se tienen que desviar estos barcos para labores de trasbordo.

Los ingresos acumulados por la actividad industrial en Campo de Gibraltar en 2020 fueron 6199.2 M de euros (AGI, 2020), un 33.5% menos que en 2019 (Figura 1.15). Esta bajada es debido principalmente a la crisis sanitaria del COVID-19, que ha generado una fuerte caída de la demanda. En cuanto a la distribución sectorial (Figura 1.16) se observa también una caída en cada subsector, más marcada en el refino de petróleo, por la menor demanda de combustible en este año vinculada a confinamientos y cierres perimetrales, que ha conllevado una caída significativa de la movilidad en todos los ámbitos.



**Figura 1.16.** Distribución sectorial de la producción económica en 2020 de las empresas asociadas a AGI. Fuente: Memoria Anual AGI (2020).

### 1.2.2.3. Bailén

Bailén es una localidad de 18 000 habitantes situada a 40 km al norte de la ciudad de Jaén (Figura 1.17). Se encuentra dentro del Valle del Guadalquivir, y constituye un punto neurálgico de comunicación por autovías y carreteras nacionales.

Esta zona de Andalucía tiene como principal actividad económica el cultivo de olivos. De hecho, la provincia de Jaén produce alrededor del 20% del aceite de oliva a nivel mundial, recolectándose más de 2 M de toneladas de aceitunas en la campaña 2020-2021 (Aforo de producción de olivar en Andalucía, 2021). En Bailén también se desarrolla una gran actividad industrial relacionada con la producción de cerámicas estructurales y artesanales (Galán et al., 2002).

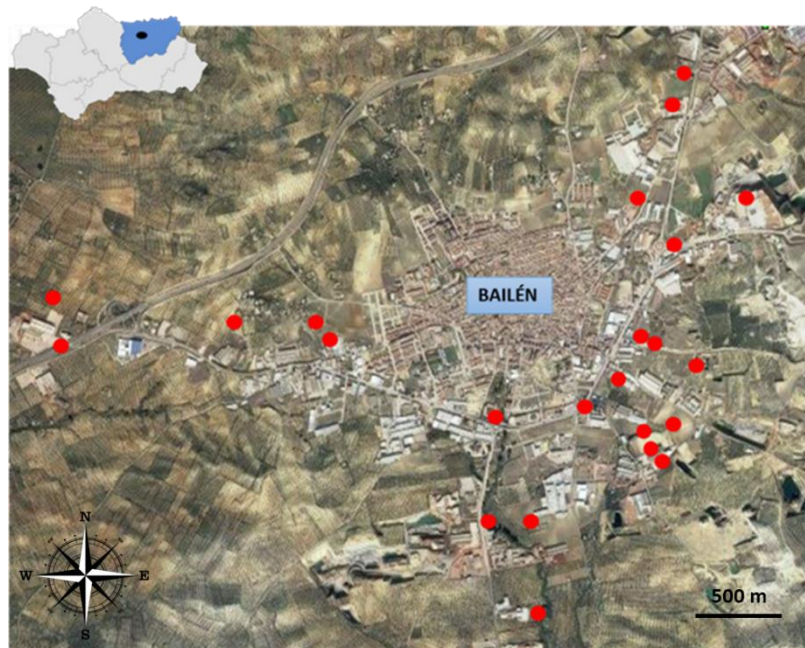
Para la elaboración de la cerámica, las empresas utilizan como materia prima diferentes tipos de “barros”. Esta zona del Valle del Guadalquivir está dominada por arcillas del Mioceno (arcillas blancas, negras y amarillas) y del Triásico (roja), explotadas en canteras próximas al municipio.

La producción de cerámica estructural está destinada a la elaboración de tejas y ladrillos. La mayoría de estas empresas utilizaban hornos Hoffman para la cocción, usando como combustible una mezcla de coque de petróleo y orujillo (residuo sólido producido en la fabricación del aceite de oliva). El coque contiene altas concentraciones de S (7%), V y Ni (aproximadamente 1500 mg kg<sup>-1</sup> y 300 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). El orujillo está compuesto principalmente por C (50%), O (43%), H (6%) y elementos traza tales como N, P, K y S (Sánchez de la Campa et al, 2010). Como consecuencia del Plan de Calidad del Aire de la Junta de Andalucía en Bailén a partir del año 2003, se produjo una reconversión del tipo de combustible desde coque y orujillo a gas natural.

En cuanto a la fabricación artesanal de cerámica, se emplean métodos tradicionales de origen árabe, basados en la cocción de las piezas de barro en el denominado “horno moruno”. El combustible empleado en estos hornos suele ser madera de pino, aunque también es habitual la quema de todo tipo de residuos (p. ej. plásticos o neumáticos usados).

La recesión económica que se produjo en 2008 a nivel mundial dio lugar a una disminución de la demanda de materiales para construcción. A pesar de ello, en la actualidad Bailén sigue

siendo uno de los principales núcleos de producción de cerámica a nivel nacional, después de Castellón (Minguillón et al. 2013). (Figura 1.17)



**Figura 1.17.** Localización de las industrias relacionadas con la producción de la cerámica y el ladrillo en el entorno de Bailén. Fuente: Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes.

### 1.2.3. Evolución de la calidad de aire en Andalucía

La calidad del aire en Andalucía se controla mediante la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire, creada a partir de la Ley 38/1972 de Protección del Ambiente Atmosférico. Recientemente, en el año 2016 se publicó el Acuerdo de 19-4-2016 del Consejo de Gobierno de la Junta de Andalucía por el que se aprueba la formulación de la Estrategia Andaluza de Calidad del Aire (BOJA, nº 92 de 17/05/2016). A partir de dicho acuerdo se establece la necesidad de establecer una evaluación exhaustiva de los niveles de contaminación y contribución de fuentes en el aire ambiente de Andalucía. Esta Estrategia de Calidad del Aire es muy ambiciosa, ya que pretende alcanzar en un futuro niveles de contaminación próximos a los niveles guía establecidos por la OMS.

De forma paralela a las acciones tomadas por la Junta de Andalucía, se han realizado investigaciones en diferentes puntos de la comunidad, especialmente en zonas concretas con altos niveles de contaminante atmosféricos procedentes de actividades específicas.

### 1.2.3.1. Entorno de la Ría de Huelva

Uno de los primeros estudios sobre la calidad del aire en el Entorno de la Ría de Huelva se inicia en julio de 1999, focalizándose en la contribución de fuentes del material particulado atmosférico.

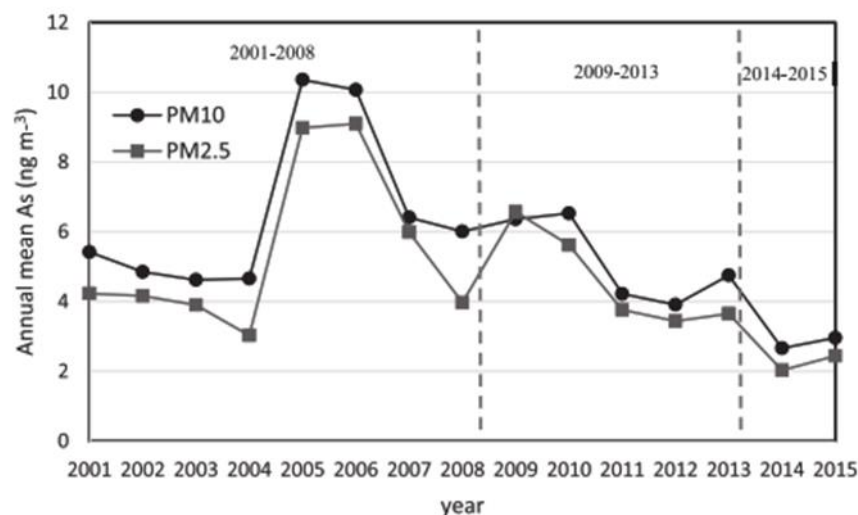
El año anterior se produjo la rotura de una presa de lodos mineros en Aznalcóllar, provocando un vertido de lodos tóxicos en las proximidades del Parque Natural de Doñana. Durante la retirada de estos lodos, se llevó a cabo una caracterización físico-química del PM en la zona, hallándose una gran proporción de metales pesados y aminoras aromáticas en TSP (Querol et al., 1999).

El estudio en el entorno de la Ría de Huelva vino como consecuencia también de otra rotura de una balsa, en esta ocasión de lixiviados ácidos en las balsas de fosfoyesos de Huelva. La movilización de distintos colectivos ciudadanos hizo que el CSIC en colaboración con la Universidad de Huelva liderara un estudio donde se determinó la composición química de TSP en la antigua estación de Manuel Lois (centro urbano de Huelva). Dicho estudio permitió identificar diferentes fuentes industriales de emisión que provocaban altas concentraciones de metales y metaloides tóxicos en el entorno urbano de la ciudad de Huelva (Querol et al., 2002). Por primera vez se determinó la anomalía de As y elementos afines como Cu, Zn, Pb, Se, Cd, Sb y Bi en el aire de Huelva. Estos resultados serían completados más adelante con la caracterización química de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en la misma estación en el período 2001-2002 (Querol et al., 2004 a, b; Moreno et al., 2006; Alastuey et al., 2006; Querol et al., 2007). Todas estas publicaciones pusieron de manifiesto el fuerte impacto industrial en Huelva, derivado principalmente del refinado de petróleo y de la metalurgia del Cu. Al igual que en TSP, se destacaron altas concentraciones de Cu, Zn, Pb, Se, Cd, Sb, Bi, y especialmente As en ambas fracciones del PM. Asimismo, los impactos de la metalurgia del Cu se asociaron a picos de SO<sub>2</sub> (Alastuey et al., 2006).

El As se convertía en la principal anomalía geoquímica de la zona, y su elevado contenido en el PM se asociaba a las emisiones de la fundición de Cu. La concentración de As en el año 2002 (5 ng m<sup>-3</sup>) fue bastante superior que la obtenida en otros emplazamientos urbanos e industriales de España. Además, se encontraron concentraciones de As relativamente altas en entornos rurales de la provincia de Huelva (Sánchez de la Campa et al., 2007). Dada la naturaleza tóxica de este metaloide se llevaron a cabo estudios de especiación de As en la ciudad de Huelva y en entornos rurales y urbanos cercanos (Sánchez-Rodas et al., 2007; Sánchez de la Campa et al., 2008). Además de observarse el origen antropogénico (metalurgia del Cu) de especies inorgánicas tóxicas de As (As(III) y As(V)), se determinó que los impactos industriales en Huelva estaban íntimamente relacionados con la meteorología y el origen de las masas de aire (Fernández-Camacho et al., 2010).

A partir del año 2003, el muestreo del PM en la ciudad de Huelva continúa en la estación de Campus (Campus “El Carmen”, Universidad de Huelva). En esta estación se realizaron mediciones continuas de niveles de PM y gases contaminantes (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO y O<sub>3</sub>), además de estudios gravimétricos y de composición química del PM. Desde el año 2003 hasta la actualidad se han llevado a cabo numerosas investigaciones con los datos obtenidos en esta cabina (de la Rosa et al., 2010; Fernández-Camacho et al., 2010; Sánchez de la Campa et al., 2011; Fernández-Camacho et al., 2012; Sánchez de la Campa et al., 2018a). Los principales resultados se resumen a continuación:

- Los niveles de PM10 registrados en Huelva superaron en numerosas ocasiones los valores límite de concentración impuestos por la legislación europea. Estas superaciones tienen, en muchos casos, un origen natural, ya que es causada por las intrusiones de polvo del norte de África que afectan al sur de la península. No obstante, también se observaron superaciones de PM10 de origen industrial.
- Existen picos de concentración de SO<sub>2</sub> y PM10, los cuales han tenido lugar durante impactos de emisiones procedentes de la metalurgia del Cu. Conjuntamente se obtuvieron altas concentraciones de metales presentes en los sulfuros polimetálicos que se emplean en el proceso de refinado de Cu (Cu, Zn, Cd, Pb, As, Se y Bi)
- En cuanto a la concentración de As en PM10 y PM2.5, se observó una tendencia creciente que alcanzó su máximo en 2005 (10.6 ng m<sup>-3</sup>) (Figura 1.18). En años posteriores se produjo una disminución del As (2.8 ng m<sup>-3</sup> en 2015) en aire, como consecuencia de la aplicación de medidas de abatimiento y también debido a la recesión económica de 2008.
- Se asoció la alta concentración de partículas ultrafinas a emisiones industriales; con la presencia de metales tóxicos en PM10 y PM2.5 durante estos eventos de contaminación de partículas ultrafinas.



**Figura 1.18.** Concentración anual de arsénico en PM10 y PM2.5 (ng m<sup>-3</sup>) en Huelva durante el período 2001-2015. Fuente: Sánchez de la Campa et al. (2018a).

De forma paralela a los estudios anteriores, se aplicó el modelo HYSPLIT que permitió observar la dispersión del As y de los metales asociados a la fundición de Cu sobre el área urbana de Huelva y poblaciones colindantes (Sánchez de la Campa et al., 2011; Chen et al., 2012; Chen et al., 2016). Además, un estudio sobre la distribución de tamaños del PM emitido en los distintos procesos del refinado de Cu, permitió determinar altas concentraciones de As en la fracción ultrafina (Fernández-Camacho et al., 2012).

A unos 50 km al sudeste de la ciudad de Huelva se encuentra el Parque Nacional de Doñana, declarado como Reserva de la Biosfera por la UNESCO. Se trata de un paraje de gran interés natural, ya que su gran extensión de marismas acoge durante el invierno a numerosas especies de

aves acuáticas, que suelen alcanzar cada año los 200 000 individuos. En esta región se ubica la estación Doñana, perteneciente a la Red EMEP (European Monitoring Evaluation Programme), siendo una de las 18 estaciones distribuidas en España para conocer la concentración y evolución de contaminantes atmosféricos en entornos remotos. Además, la Red de Calidad del Aire de Andalucía dispone de la estación de Matalascañas (operativa desde 2007) en el Parque Dunar, dentro de las instalaciones del CIECEM de la Universidad de Huelva.

También se destaca en observatorio meteorológico “El Arenosillo”, ubicado en el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial), cercana a la playa de Doñana. La determinación de especies carbonosas (OC y EC) en esta zona rural ha concluido en el impacto de las industrias de la Ría de Huelva y el tráfico en el paraje natural (Sánchez de la Campa et al., 2009). También se han registrado elevadas concentraciones de As en esta área ( $5.1 \text{ ng m}^{-3}$  en 2007). Mediante análisis de especiación de As se ha determinado que los episodios de contaminación procedentes de la fundición de Cu se producen bajo ciertos escenarios meteorológicos (vientos de componente N y NO) (de la Rosa et al., 2010; González-Castañedo et al., 2015).

### **1.2.3.2. Campo de Gibraltar**

Los estudios de calidad del aire en la comarca Campo de Gibraltar se remontan a los años 1982-1983, cuando se llevó a cabo la caracterización química de TSP en distintas localizaciones de la zona (Usero y Gracia, 1987a), así como la contribución de fuentes de partículas sedimentables (Usero y Gracia, 1987b). Los datos obtenidos pusieron de manifiesto la alta concentración de metales como Ni, V y Zn, debido principalmente a las emisiones de combustión de fueloil y de procesos de incineración, actividades industriales desarrolladas en la comarca.

Posteriormente, los resultados presentados por F. J. González (2003) en su tesis doctoral “Caracterización y contribución de las distintas fuentes a la concentración atmosférica de partículas en la Comarca del Campo de Gibraltar” permitieron identificar diversos grupos de elementos característicos de las diferentes fuentes antropogénicas de emisión de partículas: Fe, V y Ni en las fuentes de combustión de fueloil; y Ni, Fe, Cr, Zn, en la producción de acero. Además, aunque el 80% de la masa de partículas emitidas por las fuentes de combustión de fueloil posee un diámetro aerodinámico inferior a las  $10 \mu\text{m}$ , el 50% se halla por debajo de  $1 \mu\text{m}$ .

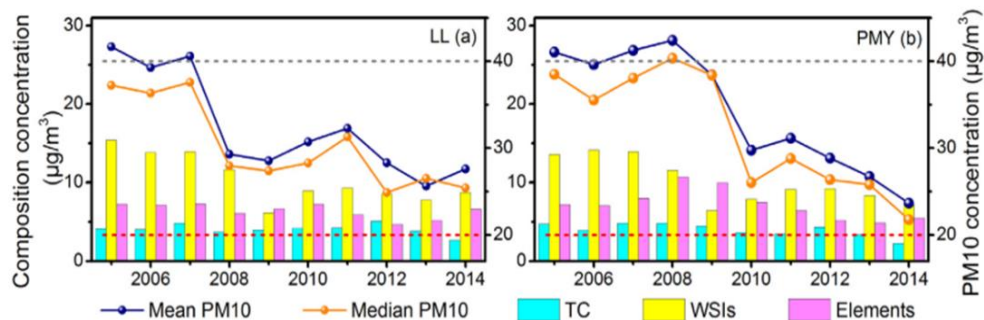
Al igual que en el Entorno de la Ría de Huelva, se estableció un Plan de Calidad Ambiental en Campo de Gibraltar, también liderado por el CSIC y colaborando la Universidad de Huelva. Así, se marcó el objetivo de identificar las emisiones industriales y su impacto en las zonas urbanas colindantes. Altas concentraciones de metales como Cr, V, Ni, Mn y Mo en PM<sub>10</sub> se encontraron en Algeciras, procedente de la combustión de fueloil (Querol et al., 2008; Moreno et al., 2010). Además, el Cr se consideró la principal anomalía de la zona con su origen mayoritario de la industria del acero inoxidable (de la Rosa et al., 2010). Un estudio de las distintas emisiones dentro de la propia Refinería de San Roque concluyó en especies metálicas en la fracción ultrafina del PM (Sánchez de la Campa et al., 2011).

Aparte de las emisiones industriales, se demostró la contribución de las emisiones de los barcos en la Bahía de Algeciras a los niveles de PM y de SO<sub>2</sub> (Pandolfi et al., 2011). Las elevadas concentraciones Ni y V en esta área eran debido a las combustiones del refinado de petróleo y



procesos petroquímicos, y, además, a la combustión producida en los motores de los barcos. Esta fuente de combustión suponía aproximadamente un 15% de la masa total de PM10.

La tendencia interanual de PM10 entre los años 2005-2014 resultó en una disminución de estos niveles debido a la aplicación de medidas de abatimiento y la crisis económica acaecida en 2008 (Figura 1.19). No obstante, en cuanto a las concentraciones de metales se pudo observar un ligero incremento al final del período, como consecuencia de la recuperación económica (Li et al., 2018).



**Figura 1.19.** Variación interanual (2005-2014) de la concentración de PM10 y de sus componentes químicos en dos estaciones de la Bahía de Algeciras: La Línea (LL) y Puente Mayorga (PMY). TC: carbono total; WSIs: iones solubles en agua; Elements: elementos traza. Fuente: Li et al. (2018).

#### 1.2.3.4. Bailén

Las principales emisiones atmosféricas de origen antropogénico en Bailén están relacionadas con el desarrollo de la industria cerámica y ladrillera en esta zona de la provincia de Jaén. Las primeras publicaciones sobre la calidad del aire en Bailén trataron las emisiones de F, Cl y S como consecuencia del alto contenido de estos elementos en las materias primas utilizadas (Galán et al., 2002; González et al., 2002). Estos autores concluyeron en que la temperatura utilizada durante el proceso de cocción es uno de los factores determinantes para reducir dichas emisiones.

A partir del año 2003, se comienza a estudiar y a caracterizar el PM en Bailén, encontrándose valores de concentración elevados que sobrepasan los límites de la legislación europea (Querol et al., 2007). La composición química de PM10 y PM2.5 incluía altos niveles de Ni, V y de carbono no mineral, muy superiores a los de otros emplazamientos industriales de España (Moreno et al., 2010; Querol et al., 2013a). Los muestreos en puntos de emisión relacionados con la fabricación de cerámica, constataron la procedencia de estos metales y de picos de concentración de SO<sub>2</sub> procedentes de la combustión en los hornos Hofmann, que utilizaban coque de petróleo y desechos agrícolas como combustibles (Sánchez de la Campa et al., 2010). Como consecuencia de la crisis económica de 2008, el número de empresas cerámicas y ladrilleras ha disminuido bastante en la zona a lo largo de los años. Esto ha derivado en un descenso de los niveles de SO<sub>2</sub>, PM10 y metales tóxicos (V y Ni) (Sánchez de la Campa, 2014). No obstante, se siguen registrando

emisiones fugitivas que contribuyen a la concentración de PM y que proceden de la extracción, pretratamiento y transporte de las materias primas para la fabricación de cerámica.

### 1.2.3.5. Zonas metropolitanas

Andalucía es la comunidad autónoma más poblada de España, contando con casi 8.5 M de habitantes (INE, 2021) que se concentran, sobre todo en las capitales de provincia y en las áreas costeras. La distribución de la población muestra bastante desequilibrio entre las distintas zonas de la geografía andaluza. Destacan en este desequilibrio las provincias de Sevilla, Málaga y Cádiz respecto al resto de Andalucía. De entre las seis ciudades más pobladas de España, dos de ellas son andaluzas, Sevilla con 700 000 habitantes y Málaga con 568 000 habitantes, además Córdoba supera los 300 000 habitantes y otros dos municipios superan los 200 000 habitantes (Granada y Jerez).

En cuanto al transporte urbano en Andalucía, sigue destacando el transporte en vehículos privados, ya que el transporte público se encuentra insuficientemente desarrollado. De hecho, Sevilla es la única provincia andaluza que acoge una línea de metro dentro de su zona metropolitana. Como consecuencia, la calidad del aire en zonas de denso tráfico urbano (Tabla 1.4) en Andalucía se ha visto deteriorada por las emisiones de vehículos.

**Tabla 1.4.** Tipos de vehículos y sus porcentajes en las provincias con mayor tráfico de Andalucía. Adaptado de DGT (2020).

Tipo de vehículo	Sevilla	Málaga	Córdoba	Granada
	unidades (%)	unidades (%)	unidades (%)	unidades (%)
Camiones	90 742 (7)	83 741 (7)	40 986 (8)	53 613 (8)
Furgonetas	61 486 (5)	91 823 (8)	51 281 (9)	59 056 (8)
Turismos	963 193 (76)	856 924 (71)	389 884 (72)	481 283 (79)
Motocicletas	146 307 (12)	173 651 (14)	57 826 (11)	100 830 (15)
TOTAL	1 261 728	1 206 139	539 977	694 782

Sevilla es la ciudad más poblada de Andalucía y la cuarta de España. El área metropolitana de Sevilla está compuesta por 46 municipios e incluye a una población de aproximadamente un millón y medio de habitantes (INE, 2020). Desde el año 1982, se han realizado diversos estudios sobre la distribución de tamaños y especiación de metales en el PM de esta ciudad (Melgarejo et al., 1986; Usero et al., 1988; Fernández et al., 2000; Fernández-Espinosa et al., 2001; Fernández-Espinosa et al., 2002; Fernández-Espinosa et al., 2004; Enamorado-Báez et al., 2015). Los resultados mostraron la presencia de metales pesados (Ni, Cd y Pb) concentrados en la fracción fina del PM, especialmente Pb (hasta 2001 se permitió la comercialización de gasolina con Pb en España). Otras investigaciones posteriores analizaron las variaciones diarias y estacionales de contaminantes gaseosos (NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>) dependientes de las emisiones de tráfico y otras actividades antropogénicas, y de factores climatológicos (Adame et al., 2008; Notario et al., 2012). Amato et al. (2014) llevó a cabo un estudio de contribución de fuentes en PM<sub>10</sub> (2007-2010) y PM<sub>2.5</sub> (2009) en Sevilla y en otros puntos urbanos e industriales de Andalucía. Con este

estudio se caracterizaron químicamente tres fuentes diferentes que contribuían a las emisiones de tráfico rodado: desgaste de frenos (Cu, Sn, Sb, Cr y Ba), desgaste de neumáticos (OC, EC y Ca), y la resuspensión del firme de rodadura (Al, Ca, K, Ti, Fe y Mg). Durante el período 2007-2013, Fernández-Camacho et al. (2016) realizó un análisis de contribución de fuentes en PM<sub>10</sub> en la ciudad de Sevilla, teniendo en cuenta los distintos orígenes de las masas de aire. Las fuentes antropogénicas resultaron contribuir casi el doble bajo el impacto de masas de aire norteafricanas. Además, se caracterizó la fuente de tráfico con Sn, Sb, OC y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, como principales trazadores.

Málaga y Granada son otras dos zonas metropolitanas representativas de las emisiones de tráfico. Málaga es la ciudad costera más poblada de Andalucía (600 000 habitantes en su área metropolitana), además de ser uno de los principales puntos turísticos en el sur de España. Aunque la zona metropolitana de Granada está bastante menos poblada (250 000), ésta se caracteriza por un denso tráfico, teniendo en cuenta que su topografía favorece el fenómeno de inversión térmica dada su localización entre sistemas montañosos. Estas dos áreas urbanas han sido caracterizadas por mostrar los valores más altos de PM<sub>10</sub> y NO<sub>2</sub> en Andalucía (de la Rosa et al., 2010; Amato et al., 2014). Concretamente, las concentraciones de NO<sub>2</sub> mostraron un ligero ascenso a partir de 2013 como consecuencia de la recuperación económica (Adame et al., 2019). También se han llevado a cabo estudios de contribución de fuentes y análisis de la formación secundaria de O<sub>3</sub> (Lozano et al., 2009; Gordo et al., 2020)

La ciudad de Córdoba cuenta con una población de más de 300 000 habitantes (INE, 2020). Su localización, dentro del Valle del Guadalquivir, favorece la acumulación de contaminantes, y sus altas temperaturas en verano incrementan la formación de contaminantes secundarios (Lozano et al., 2009). Aunque las principales emisiones atmosféricas en Córdoba derivan del tráfico, la presencia de pequeñas industrias de latón da lugar a emisiones fugitivas que resultan en altas concentraciones de Cu, Zn, Pb y Cd en PM<sub>10</sub>.

### 1.2.3.6. Zonas olivereras

Andalucía es la región con la mayor extensión de olivares en la cuenca del Mediterráneo. Con algo más de 1.52 M de hectáreas, el cultivo del olivo ocupa más del 30% de la superficie agraria de Andalucía, adquiriendo una importancia relevante en la provincia de Jaén, el sur de Córdoba, el noroeste de Granada, el norte de Málaga y el sudeste de Sevilla (Aforo de producción de olivar en Andalucía, 2021). En el proceso de producción del aceite se genera un residuo sólido llamado “orujillo”, que puede ser utilizado para quema de biomasa en la propia planta donde se produce el aceite, en otras plantas de producción de energía o incluso para uso de calefacción doméstica. Esta quema de biomasa da lugar a emisiones atmosféricas que derivan en una mala calidad del aire.

Recientemente se ha observado como en varias estaciones rurales de Andalucía localizadas en zonas cercanas a olivares, la calidad del aire ha empeorado. Concretamente, en estas zonas se superan los niveles de PM<sub>10</sub> establecidos por la legislación europea (IMA, 2016) (Figura 1.20). Dos de las zonas más afectadas son Villanueva del Arzobispo en la provincia de Jaén, y Baeza en Córdoba.



**Figura 1.20.** Zonas de Andalucía en las que se supera el valor límite diario de PM<sub>10</sub> (50 µg m<sup>-3</sup>). Fuente: IMA, 2016.

**Villanueva del Arzobispo** se localiza en el valle formado entre los ríos Guadalimar y Guadalquivir. La topografía de la zona determina cierto encajonamiento del núcleo urbano, ya que tanto al este como al sur y al oeste la altitud es mayor. Como consecuencia, es habitual que se produzcan episodios de estancamiento atmosférico asociado a la presencia de altas presiones superficiales. Datos obtenidos de la estación de monitoreo ubicada en esta localidad durante los años 2013 y 2014, mostraron elevadas concentraciones de PM<sub>10</sub>, así como de gases asociados a procesos de combustión (CO y NO<sub>x</sub>). Estos valores fomentaron la realización de un estudio sobre la caracterización de PM en Villanueva del Arzobispo en el período 2014-2015. Los resultados revelaron altas concentraciones de eBC (carbono negro equivalente) en ambas fracciones de PM (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>). Además, se obtuvieron niveles elevados de algunos compuestos orgánicos como el levoglucosán, un trazador exclusivo de los procesos de combustión de biomasa. Estos valores se obtuvieron principalmente en los meses de invierno y otoño. Finalmente, se concluyó que la contribución de la combustión de biomasa, debido principalmente a las instalaciones de calefacción doméstica tiene una gran repercusión en los valores de concentración de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> registrados (Becerril-Valle et al., 2014; Pérez-Pastor et al., 2020).

Una situación similar a la descrita anteriormente ocurre en la ciudad de **Baena** (Córdoba), donde también existe una intensa actividad olivarera. A 2 km del núcleo urbano se sitúa un complejo industrial que incluye una planta de extracción de aceite de oliva y una planta de generación de energía. Ésta última utiliza a menudo el deshecho sólido de la generación de aceite (orujillo) como combustible para la quema de biomasa. Una investigación realizada durante el período de producción de aceite de oliva (una vez terminada la recolección de aceitunas) mostró una elevada concentración de PM<sub>10</sub>, en comparación con otras zonas rurales de Andalucía (Sánchez de la Campa et al., 2018b). Al igual que en Villanueva del Arzobispo, se determinaron altos niveles de ciertos compuestos orgánicos (anhídridos monosacáridos). La contribución de las emisiones producidas por la quema de biomasa a la concentración de PM<sub>10</sub> resultó ser un 40%, siendo su origen la actividad industrial (generación de energía) y las emisiones producidas en la calefacción doméstica.

### 1.2.3.7. Faja Pirítica Ibérica

La zona occidental de Andalucía, concretamente las provincias de Huelva y Sevilla, se encuentra dentro de la Faja Pirítica Ibérica, una franja de unos 35 km de anchura y 240 km de largo que contiene una vasta concentración de sulfuros masivos de origen volcano-sedimentario. Es por ello, que esta región constituye uno de los mayores distritos mineros a nivel global. Dos de las explotaciones mineras más destacadas dentro de esta zona son la cuenca Minera de Riotinto, al noreste de la provincia de Huelva, y la mina de Las Cruces, en el extremo oriental de la Faja Pirítica Ibérica, a 10 km de la ciudad de Sevilla (Figura 1.21). Actualmente, la actividad minera es considerada un gran empuje económico en el suroeste de España. Sin embargo, no hay que olvidar que estas actividades pueden producir un profundo impacto en los ecosistemas y en la salud de las poblaciones colindantes a las minas (Martin et al., 2014; Patra et al., 2016; Yadav y Jamal, 2018).



**Figura 1.21.** Cortas mineras de Cerro Colorado en Riotinto, Huelva (izquierda) y Las Cruces en Gerena, Sevilla (derecha).

El entorno de la cuenca Minera de Riotinto ha sido ampliamente explotado desde la época prerromana dada las grandes reservas de pirita y calcopirita que posee la zona. Entre finales del S.XIX y principios del XX alcanzó su mayor auge bajo la gestión de la compañía británica Rio Tinto Company Limited. La actividad de la cuenca minera comenzó a decaer progresivamente desde finales de la década de 1970 debido a la bajada de los precios internacionales del Cu, y finalmente en el año 2001 se produjo el cese de su actividad.

En 2009 se inicia proyecto del Plan Nacional de I+D Mineralogía y Geoquímica del PM con objeto de cuantificar alcance de la contaminación atmosférica de partículas fugitivas de minas inactivas con alta carga de metales. De este modo, los niveles y composición de PM10 en la zona de Riotinto, así como la deposición de partículas, fueron definidos por Sánchez de la Campa et al. (2011c), Fernández-Caliani et al. (2013) y Castillo et al. (2013). Estos estudios concluyeron en que la resuspensión de los desechos de la zona minera afectaba a las poblaciones cercanas. El PM resultante se caracterizaba por su contenido en metales tóxicos (Cu, As, Sb, Cd, Zn y Pb), asociados a los sulfuros polimetálicos de los restos mineros. No obstante, la concentración de estos elementos en el PM no llegaba a suponer un riesgo para la salud.

En el año 2015 se retoma la actividad minera en Riotinto (proyecto Atalaya Mining) en el yacimiento de Cerro Colorado, donde se han encontrado importantes reservas de Cu. Durante el período de reapertura de la mina, especialmente en el año 2016, se observó un incremento de las concentraciones de metales tóxicos en PM10 en distintas localizaciones alrededor de la cuenca minera (Sánchez de la Campa et al., 2020). Es por ello, que, con objeto de reducir estas emisiones fugitivas, se tomaron distintas técnicas de abatimiento: irrigación, adaptación y regeneración de las escorias de mineral, así como planificar las distintas operaciones mediante el uso de modelos de dispersión atmosférica. De esta forma, en el año 2017 las concentraciones de metales tóxicos en suspensión fueron reducidas entre un 13-57%.

La mina de Las Cruces inicia su fase de producción en el año 2009, aunque las exploraciones venían realizándose desde los años 90. El principal mineral extraído en esta mina a cielo abierto es la covellina con un contenido medio de Cu del 6.2 %. El mineral es sometido a las típicas operaciones mecánicas (transporte, trituración y molienda), que son responsables de la emisión de PM, principalmente en la fracción gruesa. Un estudio llevado a cabo en el período 2012-2013 (Sánchez de la Campa et al., 2015) reveló concentraciones de PM10 ( $51.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) que superaban los límites establecidos por la normativa europea. Además, se encontraron como principales anomalías geoquímicas las altas concentraciones de Cu ( $416 \text{ ng m}^{-3}$ ), Zn ( $98.1 \text{ ng m}^{-3}$ ), As ( $22.8 \text{ ng m}^{-3}$ ) y Pb ( $162.0 \text{ ng m}^{-3}$ ). Análisis de especiación de As permitieron asociar la procedencia de este metaloide a la resuspensión de los sulfuros polimetálicos procedente de los procesos de extracción y tratamiento del mineral.

### 1.3. Calidad del aire y Covid-19

Durante el año 2020, la humanidad sufrió una de las pandemias más importantes del último siglo. El virus promotor de esta pandemia fue el Coronavirus SARS-CoV-2, causando la enfermedad conocida mundialmente como Covid-19. La Covid-19 resultó en diversas consecuencias para la salud humana que comprendían desde síntomas leves como el resfriado común, hasta graves problemas respiratorios, derivando infecciones como neumonías severas. Hasta la fecha se han registrado más de 500 M de contagios a nivel mundial y más de 6 M de muertes (John Hopkins University, 2022) (Figura 1.22).



**Figura 1.22.** Número total de personas contagiadas (rojo) y muertes (blanco) debido a la Covid-19 a nivel mundial hasta Mayo de 2022. Fuente: Universidad John Hopkins (2022)

A finales del año 2019 se dio a conocer el primer caso de Covid-19 en la ciudad de Wuhan (China), donde el gobierno chino adoptó medidas de confinamiento a finales de enero de 2020. No obstante, el virus se propagó rápidamente a Europa a través de Italia, y el 11 de marzo de 2020, la OMS declaró la pandemia mundial de la Covid-19 (WHO, 2020). A partir de ese momento, varios países europeos establecieron el confinamiento de la población con el objetivo de reducir el número de personas infectadas. De este modo, se suprimió la mayoría de la actividad económica, excepto aquella relacionada con servicios esenciales. Las medidas afectaron de manera negativa a diversos sectores, destacando la reducción generalizada del transporte (vuelos, trenes y transporte público y vehicular). Aunque en menor medida, también se produjo un impacto importante en la generación de electricidad y en determinadas actividades industriales, así como en el comercio público y en el sector de la construcción (Le Quéré et al., 2020). Esta excepcional situación supuso un gran impacto desde un punto de vista social y económico, pero también desde una perspectiva medioambiental.

Dada la reducción de la actividad antropogénica, responsable de emisiones de contaminantes a la atmósfera, la comunidad científica tomó esta oportunidad sin precedentes para estudiar la calidad del aire. Así, numerosas publicaciones demostraron el descenso de ciertos contaminantes atmosféricos en distintas partes del mundo. Bauwens et al. (2020) observaron concentraciones más bajas de  $\text{NO}_2$  mediante el análisis de imágenes satélite TROPOMI y OMI durante los respectivos períodos de confinamiento: China (40%), Corea del Sur (30%), Estados Unidos (42%-48%), y Europa Occidental (20%-38%). El descenso de los niveles de  $\text{NO}_2$  fue achacado principalmente a la disminución del tráfico y de la actividad industrial. Otras investigaciones realizadas en China, mostraron, además, reducciones de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , como resultado de la disminución del tráfico y de la combustión de carbón (Xu et al., 2020; Silver et al., 2020). Asimismo, se observó un agudo descenso de las concentraciones de  $\text{PM}_{2.5}$  en India y en Estados Unidos, especialmente en ciudades con tráfico denso en circunstancias normales (Chen et al., 2020; Mahato y Ghosh, 2020). No obstante, en el caso de los niveles de  $\text{SO}_2$ , la tendencia no fue tan clara (Shi y Brasseur, 2020; Kandari y Kumar, 2021), dado que estas emisiones están

asociadas a calefacciones domésticas y procesos de producción de energía, actividades que no fueron totalmente suspendidas durante los confinamientos.

Además de evaluar la caída de la concentración de los contaminantes atmosféricos, diversos estudios preliminares en China, Europa y Estados Unidos están relacionando la mortalidad ocasionada por la Covid-19 con la exposición a largo plazo a la contaminación atmosférica, tanto a las partículas finas (PM<sub>2.5</sub>) como al NO<sub>2</sub> (Wu et al., 2020; Shakoore et al., 2020). Ha sido ampliamente demostrado que la inhalación de contaminantes como NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, aumenta la posibilidad de padecer enfermedades respiratorias y cardiovasculares. Es por ello que, un aire contaminado puede suponer un riesgo extra, teniendo en cuenta que el virus se propaga mediante la transmisión de aerosoles y pequeñas gotas (Wang y Du, 2020; Zhu et al., 2020, Naqvi et al., 2021).

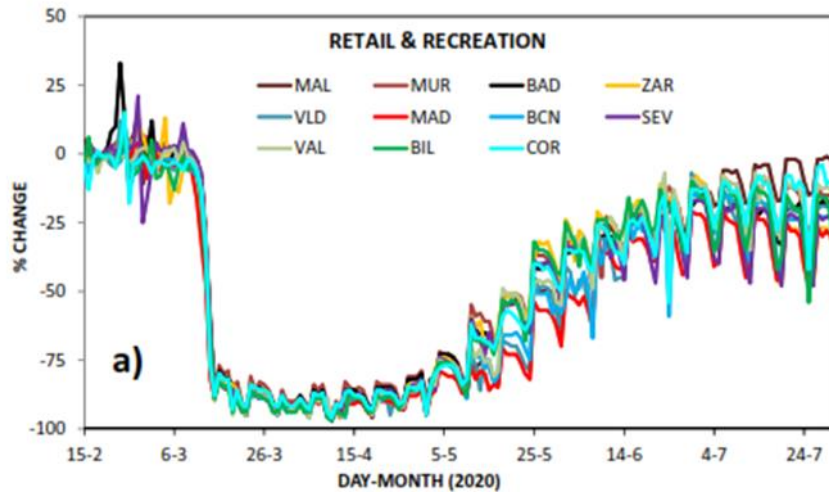
La propagación del virus al continente europeo hacia finales de marzo de 2020, también supuso la imposición de restricciones de movilidad a lo largo del territorio. Al igual que en otras partes del mundo, se observó un descenso de la contaminación atmosférica en Europa. Filonchyk et al. (2021) mostraron una gran reducción de las concentraciones de PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en abril y marzo de 2020, comparada con el mismo período en 2019, en grandes ciudades de Polonia. Paralelamente, otras ciudades europeas de Reino Unido e Italia experimentaron un claro descenso de los niveles de NO<sub>x</sub> (Collivignarelli et al., 2020; Donzelli et al., 2020; Higham et al., 2020; Wyche et al., 2021). Un estudio realizado a nivel europeo mostró la disminución de las emisiones de NO<sub>x</sub> (-33%), NMVOCs (-8%) y PM<sub>2.5</sub> (-7%), siendo el tráfico el principal causante de dichas emisiones (~85%) (Guevara et al., 2021). Además, se observó que Italia y España fueron los países con la mayor reducción de estos contaminantes, ya que sus gobiernos adoptaron medidas de confinamiento más severas.

España fue uno de los países más afectados por la Covid-19, llegando a convertirse en el quinto país del mundo con más infectados en junio de 2020 (WHO, 2020b). Ante la rápida expansión del virus, el 14 de marzo el Gobierno español decretó el estado de alarma en todo el territorio nacional, y el 28 de marzo se suspendió toda actividad laboral presencial. La circulación de los ciudadanos se limitó a actos esenciales como la adquisición de alimentos y medicamentos o acudir a centros médicos (Figura 1.23). Se estableció entonces un confinamiento que duraría dos meses. Después de este período, tras una etapa de desescalada progresiva, se alcanzó la llamada “nueva normalidad” (Tabla 1.5). Durante el confinamiento se produjo un fuerte descenso del tráfico rodado (~70%), y otros sectores como la industria, el consumo de gas natural, la demanda de electricidad o el tráfico portuario se vieron también afectados (Figura 1.24) (Cárcel-Carrasco et al., 2021; Querol et al., 2021).

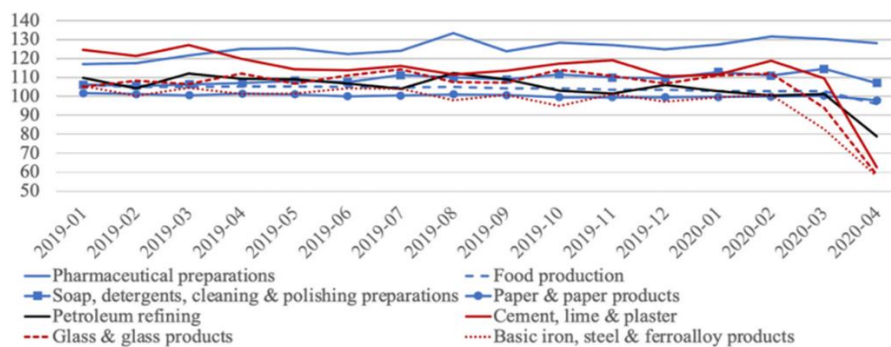
**Tabla 1.5.** Período de confinamiento y fases de desescalada en cinco grandes ciudades de España. Adaptado de Cárcel-Carrasco et al. (2021).

	CONFINAMIENTO	DESESCALADA				Nueva normalidad
	Estado de alarma	Fase 0	Fase 1	Fase 2	Fase 3	
<i>Valencia</i>	14 marzo	11 mayo	18 mayo	1 junio	15 junio	21 junio
<i>Madrid</i>	14 marzo	11 mayo	25 mayo	10 junio	21 junio	21 junio
<i>Barcelona</i>	14 marzo	11 mayo	25 mayo	10 junio	18 junio	19 junio
<i>Sevilla</i>	14 marzo	4 mayo	11 mayo	25 mayo	10 junio	21 junio
<i>Bilbao</i>	14 marzo	4 mayo	11 mayo	25 mayo	10 junio	19 junio



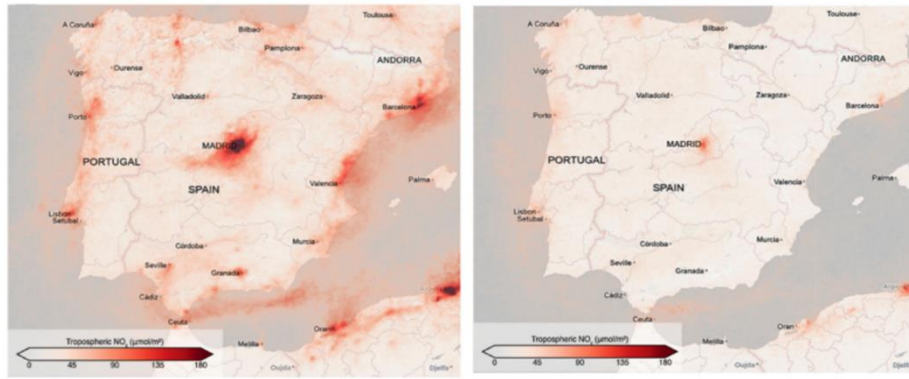


**Figura 1.23.** Porcentajes de variación de la movilidad de la población durante el año 2020 en ciudades españolas: Málaga (MAL), Murcia (MUR), Badajoz (BAD), Zaragoza (ZAR), Valladolid (VLD), Madrid (MAD), Barcelona (BCN), Sevilla (SEV), Valencia (VAL), Bilbao (BIL) y A Coruña (COR). Fuente: Querol et al. (2021)



**Figura 1.24.** Evolución del Índice de Producción Industrial en España para diferentes campos industriales de producción. Fuente: INE, 2020; Guevara et al. (2021).

Las investigaciones realizadas en España concluyeron en una importante reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{NO}$  (~40-60%) (Figura 1.25) debido sobre todo al descenso del tráfico, efecto que fue más notable en grandes ciudades como Madrid, Barcelona, y Valencia (Baldasano et al., 2020; Tobías et al., 2020; Donzelli et al., 2021). En estas ciudades también se observó una disminución en la concentración de  $\text{PM}_{10}$  (~30%). Sin embargo, el descenso de  $\text{PM}_{2.5}$  fue menos pronunciado, debido a que este contaminante secundario posee varias fuentes potenciales de contaminación (industria, agricultura o quema de biomasa). Otra observación importante en el ámbito nacional fueron las concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}$ , que mostraron ligeros descensos o incluso ascensos. Estos contaminantes gaseosos son emitidos a partir de procesos industriales específicos, transporte marítimo o calefacciones domésticas, actividades que estuvieron menos afectadas por las restricciones. (Martorell-Marugán et al., 2021; Querol et al., 2021).



**Figura 1.25.** Mapas de concentración (TROPOMI) de  $\text{NO}_2$  en España durante los períodos 6 - 20 de enero (izquierda) y 23 de marzo - 13 de abril (derecha). Fuente: Cárcel-Carrasco et al. (2021).

Prácticamente desde el inicio de la crisis sanitaria de la Covid-19 se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre la variación de contaminantes atmosféricos. No obstante, la mayoría de los autores se han enfocado en el estudio de los niveles de gases contaminantes y partículas. Las partículas engloban una amplia variedad físico-química en lo que a componentes y fuentes contribuyentes se refiere (Moreno et al., 2006), y que ha sido obviada en los trabajos actuales publicados sobre la Covid-19. Es por ello que un estudio más detallado sobre la composición química del PM y su evolución durante el período de confinamiento sería de gran ayuda para entender el origen de su disminución y evaluar el impacto sobre sus distintas fuentes antropogénicas.



## **2. Objetivos**



### **Objetivos generales de la Tesis Doctoral**

El principal objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral es la caracterización físico-química de PM en zonas industriales complejas. Es por ello que, de forma general, la investigación se centra en la identificación y cuantificación de las fuentes que contribuyen a las concentraciones de PM, especialmente de origen antropogénico. Este tipo de estudios pueden ser de gran ayuda a la hora de aplicar estrategias medioambientales por parte de los gestores de la calidad del aire.

Para alcanzar el objetivo principal descrito, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- La determinación de contribución de fuentes de PM<sub>10</sub> en zonas industriales complejas en el entorno de la Ría de Huelva y caracterización de los distintos orígenes del arsénico.
- El estudio de la influencia de las intrusiones de polvo procedentes del norte de África sobre las fuentes antropogénicas de PM<sub>10</sub> en estaciones seleccionadas de Andalucía.
- Análisis de las consecuencias del confinamiento de la población debido a la pandemia mundial de la Covid-19 sobre la composición química de PM<sub>10</sub> a escala regional, con especial énfasis en las fuentes antropogénicas.



## **3. Metodología**





Para poder alcanzar los objetivos planteados, en este trabajo se ha llevado a cabo una estrategia de estudio basada en la siguiente metodología:

- Estudio de series temporales (1998-2017) de niveles de gases contaminantes y de PM10 en el entorno industrial de la Ría de Huelva.
- Muestreo y caracterización físico-química de PM10 en el entorno industrial de la Ría de Huelva durante el período 2015-2017. Mediante dicho estudio se pretende cuantificar la composición química de PM10, así como identificar y cuantificar sus diferentes orígenes.
- Selección de muestras de PM10 del muestreo anterior para la realización de especiación de arsénico. Los análisis de especiación permitirán discriminar entre distintas fuentes industriales de arsénico
- Caracterización físico-química de PM10 durante el período 2007-2014 en estaciones seleccionadas de la Red de Control de Calidad del Aire de la Junta de Andalucía. A través del análisis de contribución de fuentes por diferentes orígenes de masas de aire es posible determinar el impacto de las intrusiones de polvo del Norte de África sobre las fuentes de PM10
- Estudio de niveles de gases contaminantes y PM10, y caracterización físico-química de PM10 durante el año 2020 en estaciones seleccionadas de la Red de Control de Calidad del Aire de la Junta de Andalucía. De esta forma, se quiere determinar el impacto sobre la calidad del aire de las medidas de confinamiento adoptadas por la pandemia de COVID-19.

### **3.1. Muestreo**

El muestreo se ha realizado en distintos emplazamientos representativos de las ocho provincias de Andalucía en los que se ubican estaciones de muestreo que cuentan con instrumentación para la medida de gases contaminantes, nivel de PM10 y muestreo de PM10.

#### **3.1.1. Estaciones de muestreo**

Las estaciones de muestreo que se consideran en este trabajo pertenecen a la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de la Junta de Andalucía. Éstas han sido seleccionadas teniendo en cuenta su localización (entorno rural, urbano, urbano-industrial o tráfico), así como las fuentes de emisión cercanas (Figura 3.1 y Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.** Relación y características de las estaciones seleccionadas para este estudio.

<b>Estación</b>	<b>Localidad</b>	<b>Categoría</b>	<b>Coordenadas XY</b>	<b>Altitud (m.s.m.n.)</b>	<b>Web link</b>
<b>Príncipes</b>	Sevilla	<i>Tráfico</i>	37° 22' 35.6'' N 6° 0' 15.4'' W	8	<a href="https://bit.ly/33aB7ss">https://bit.ly/33aB7ss</a>
<b>Carranque</b>	Málaga	<i>Tráfico</i>	36° 43' 12.8'' N 4° 25' 45.8'' W	36	<a href="https://bit.ly/33cXiy9">https://bit.ly/33cXiy9</a>
<b>Granada Norte</b>	Granada	<i>Tráfico</i>	37° 11' 50.8'' N 3° 36' 28'' W	689	<a href="https://bit.ly/3wsS5ArX">https://bit.ly/3wsS5ArX</a>
<b>Palacio Congressos</b>	Granada	<i>Tráfico</i>	37° 9' 58'' N 3° 35' 54.5'' W	676	<a href="https://bit.ly/3wsS5ArX">https://bit.ly/3wsS5ArX</a>
<b>Mediterráneo</b>	Almería	<i>Tráfico</i>	36° 50' 42'' N 2° 27' 24.9'' W	51	<a href="https://bit.ly/3vDPYaV">https://bit.ly/3vDPYaV</a>
<b>Bailén</b>	Bailén (Jaén)	<i>Urbana-Industrial</i>	38° 5' 34'' N 3° 47' 1.6'' W	368	<a href="https://bit.ly/3vLobFT">https://bit.ly/3vLobFT</a>
<b>Campus</b>	Huelva	<i>Urbana-Industrial</i>	37° 16' 17.4'' N 5° 55' 29.1'' W	17	<a href="https://bit.ly/3tiv6EP">https://bit.ly/3tiv6EP</a>
<b>La Rábida</b>	Huelva	<i>Urbana-Industrial</i>	37° 12' 5.5'' N 6° 55' 12.6'' W	26	<a href="https://bit.ly/3g9veBI">https://bit.ly/3g9veBI</a>
<b>San Fernando</b>	San Fernando (Cádiz)	<i>Urbana</i>	36° 27' 43'' N 6° 12' 5.9'' W	35	<a href="https://bit.ly/3nL5HCl">https://bit.ly/3nL5HCl</a>
<b>Lepanto</b>	Córdoba	<i>Urbana</i>	37° 53' 39.1'' N 4° 46' 5.5'' W	123	<a href="https://bit.ly/3vIHuPM">https://bit.ly/3vIHuPM</a>
<b>Puente Mayorga</b>	Cádiz	<i>Urbana-Industrial</i>	36° 10' 59.7'' N 5° 23' 11.8'' W	8	<a href="https://bit.ly/3eUtQCn">https://bit.ly/3eUtQCn</a>
<b>La Línea</b>	La Línea de la Concepción (Cádiz)	<i>Urbana-Industrial</i>	36° 9' 34.1'' N 5° 20' 54'' W	4	<a href="https://bit.ly/3peXAYt">https://bit.ly/3peXAYt</a>
<b>Nerva</b>	Nerva (Huelva)	<i>Urbana-Industrial</i>	37° 41' 43'' N 6° 33' 1.9'' W	333	<a href="http://bitly.ws/o8yK">http://bitly.ws/o8yK</a>
<b>San Fernando</b>	San Fernando (Cádiz)	<i>Urbana</i>	36° 27' 43'' N 6° 12' 5.9'' W	35	<a href="https://bit.ly/3nL5HCl">https://bit.ly/3nL5HCl</a>
<b>Lepanto</b>	Córdoba	<i>Urbana</i>	37° 53' 39.1'' N 4° 46' 5.5'' W	123	<a href="https://bit.ly/3vIHuPM">https://bit.ly/3vIHuPM</a>
<b>Ronda Valle</b>	Jaén	<i>Urbana</i>	37° 46' 55'' N 3° 46' 52'' W	460	<a href="https://bit.ly/3DNTXqP">https://bit.ly/3DNTXqP</a>
<b>Matalascañas</b>	Matalascañas (Huelva)	<i>Rural</i>	37° 1' 2.9'' N 6° 34' 8'' W	19	<a href="https://bit.ly/3tbWFQ9">https://bit.ly/3tbWFQ9</a>

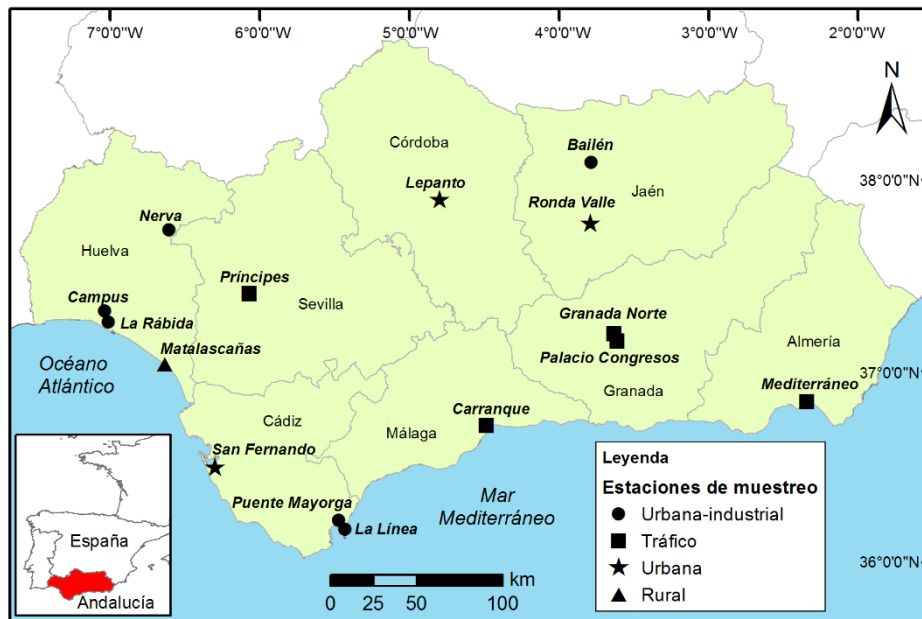


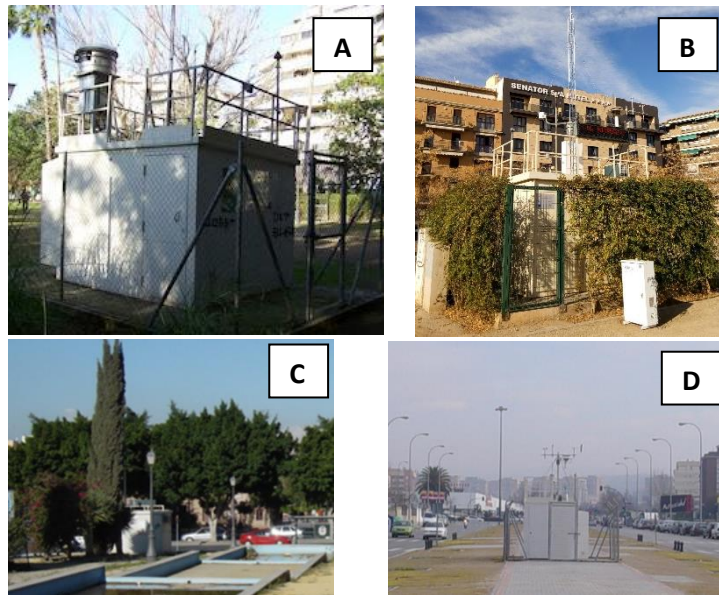
Figura 3.1. Localización de las estaciones de calidad del aire seleccionadas para el estudio.

#### 3.1.1.1. Estaciones de tráfico

Se han seleccionado cuatro estaciones localizadas en zonas metropolitanas de Andalucía especialmente afectadas por el tráfico urbano:

- La estación de **Príncipes** (Figura 3.2) se localiza en el suroeste de Sevilla, capital de Andalucía y cuarta ciudad más poblada de España (691.395 habitantes; INE, 2020). La ciudad se sitúa en plena depresión del Río Guadalquivir, en un terreno muy plano y de baja altitud. Aunque el transporte público ha mejorado bastante en los últimos años (tranvía y líneas de metro), el área metropolitana de Sevilla está poblada por 1 548 741 habitantes, con lo que las emisiones de tráfico son las principales fuentes de contaminación atmosférica en esta área (Fernández-Camacho et al., 2016).
- La estación de **Carranque** se encuentra en Málaga, la segunda ciudad más poblada de Andalucía. Málaga constituye el centro de un área metropolitana que abarca 987 813 habitantes (INE, 2020). Está situada en la parte occidental del Mar Mediterráneo (Figura 3.1), a 100 km del Estrecho de Gibraltar. Aunque se trata de una ciudad muy turística, las fuentes de contaminación antropogénicas proceden principalmente del tráfico (Amato et al., 2014).
- A pesar de que la ciudad de Granada posee una menor densidad de población (541 465; INE, 2020), esta ciudad constituye un importante foco de turismo debido a sus numerosos monumentos de importancia histórica. Además, Granada se encuentra en el piedemonte del sistema montañoso Sierra Nevada. Dicha topografía favorece el fenómeno de inversión térmica en invierno, produciendo una mayor acumulación de contaminantes atmosféricos en las estaciones de calidad del aire allí ubicadas: **Granada Norte** y **Palacio de Congresos** (Amato et al., 2014; Querol et al., 2014).

- Finalmente, en el extremo este de Andalucía se encuentra la estación **Mediterráneo** dentro del casco urbano de la ciudad de Almería. La densidad de población de su área metropolitana es de 270 415 habitantes. No obstante, el déficit de transporte público, su clima seco, especialmente en verano, y la aridez del terreno, desembocan en emisiones antropogénicas derivadas del tráfico rodado (de la Rosa et al., 2010).

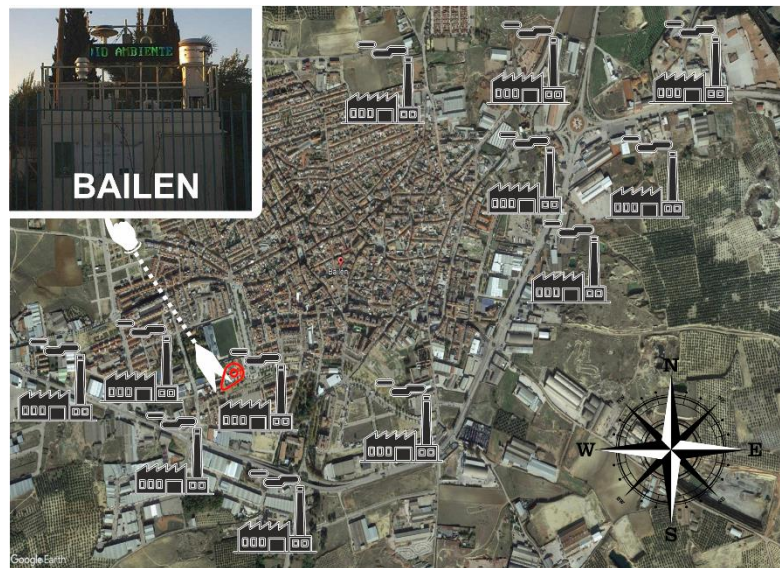


**Figura 3.2.** Estaciones de muestreo de tráfico: A) Príncipes, B) Palacio de Congresos, C) Mediterráneo D) Granada Norte.

#### 3.1.1.2. Estaciones urbanas con influencia industrial

Con el objetivo de estudiar la influencia diferentes actividades industriales en la calidad del aire de Andalucía, se consideraron las siguientes estaciones de fondo urbano afectadas por emisiones industriales:

- La estación de **Bailén** (Figura 3.1) se ubica en una localidad de unos 18 000 habitantes situada a 40 km al norte de la ciudad de Jaén. Esta zona de Andalucía tiene como principal actividad económica el cultivo de olivos, además de alojar numerosas industrias relacionadas con la producción de ladrillo y de cerámicas artesanales.



**Figura 3.3.** Localización geográfica de la estación industrial de Bailén.

- Dos estaciones de fondo urbano-industrial han sido consideradas en el entorno de la Ría de Huelva. La estación de Campus se encuentra incluida dentro del Campus Universitario “El Carmen” de la Universidad de Huelva, al noreste de la capital. Esta estación se sitúa junto a la autovía A-49 que comunica la provincia de Huelva con la de Sevilla. Al suroeste de la ciudad de Huelva se localiza la estación de La Rábida, dentro de un pequeño núcleo urbano y muy cercana a los polígonos industriales de la zona (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Localización geográfica de las estaciones de muestreo La Rábida (izquierda) y Campus (derecha) en la provincia de Huelva.

- En la comarca Campo de Gibraltar (provincia de Cádiz) se desarrolla una amplia actividad industrial, como ya se ha descrito anteriormente. Tres de los municipios que componen la comarca (Algeciras, Los Barrios y La Línea de la Concepción) se sitúan en un arco que conforma la Bahía de Algeciras (Figura 3.5). En la parte oeste de la Bahía de Algeciras, dentro de dos pequeñas localidades, se encuentran las estaciones de **Puente Mayorga** y **La Línea**, las cuales poseen una clara influencia de las emisiones industriales de la zona (Figura 3.5).

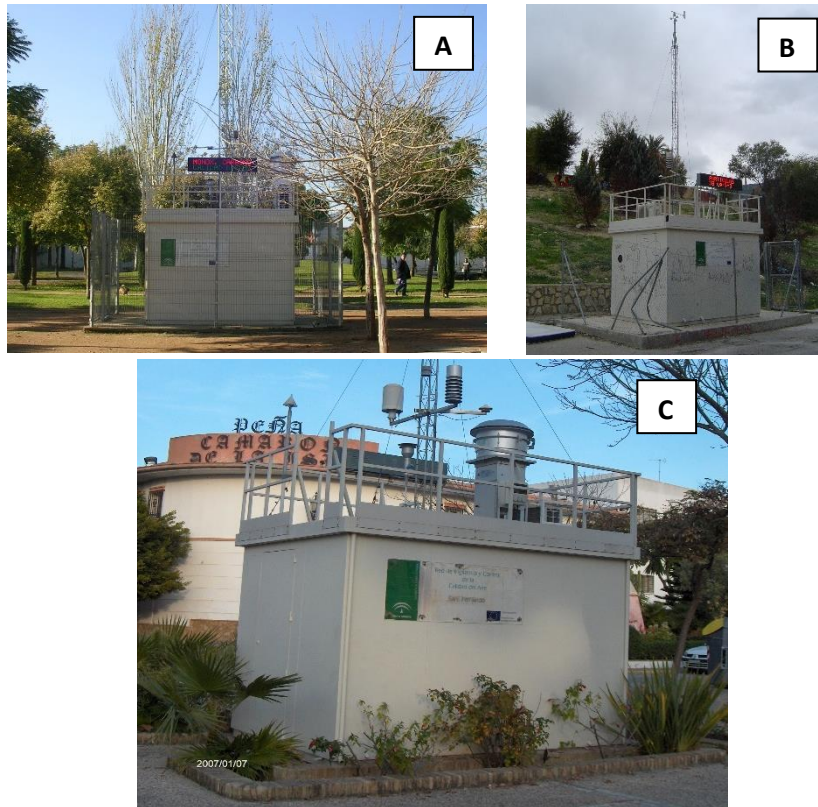


**Figura 3.5.** Localización geográfica de las estaciones de muestreo Puente Mayorga (izquierda) y La Línea (derecha) en la comarca Campo de Gibraltar.

#### 3.1.1.3. Estaciones de fondo urbano

Tres estaciones de fondo urbano se han considerado en este trabajo:

- **La estación de Lepanto** (Figura 3.6) se ubica en el casco urbano de Córdoba. Esta ciudad se halla dentro de la cuenca del Guadalquivir y al norte se encuentran las faldas de Sierra Morena, facilitándose el acceso a sus recursos mineros. Es por ello, que su calidad del aire se ha visto afectada por el impacto ocasional de concentraciones de Cu y Zn, relacionadas con pequeñas industrias metalúrgicas cercanas (de la Rosa et al., 2010; Sánchez-Rodas et al., 2017).
- Las otras estaciones urbanas de este estudio son Ronda Valle, que se localiza en Jaén; y **San Fernando** (Figura 3.6), dentro de un núcleo costero situado al sur de la ciudad de Cádiz y con la que forma la bahía de Cádiz. Dichas estaciones están influenciadas principalmente por emisiones debidas a un tráfico moderado.



**Figura 3.6.** Estaciones de muestreo urbanas: A) Lepanto, B) Ronda Valle, C) San Fernando.

#### 3.1.1.4. Estaciones rurales

Las dos estaciones de fondo rural seleccionadas para este trabajo se localizan en la provincia de Huelva (Figura 3.7).

- La estación de **Matalascañas** se ubica en las afueras de esta localidad costera, a unos 35 km al sureste de la ciudad de Huelva. Dicha estación se encuentra dentro del Parque Nacional de Doñana.
- En el entorno de la cuenca minera de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica) se localiza la estación de Nerva, a unos 70 km al norte de la ciudad Huelva. Aunque esta estación es considerada de fondo rural, está fuertemente influenciada por la actividad minera, retomada recientemente desde el año 2015 a través del proyecto Atalaya-Mining.



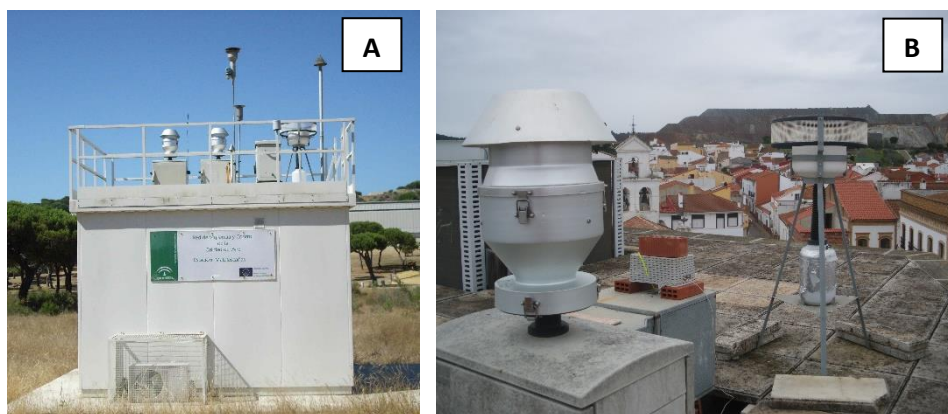


Figura 3.7. Estaciones de muestreo rurales: A) Matalascañas, B) Nerva.

### 3.1.2. Instrumentación de medida y muestreo de PM10

Las estaciones de muestreo descritas en los apartados anteriores están equipadas con instrumentación que permiten tanto la medida en continuo (online) o discontinuo (offline) de los niveles gases contaminantes, así como de PM10 y su muestreo. En la Tabla 3.2 se detallan los equipos empleados en cada localización y el período de estudio específico.

Tabla 3.2. Instrumentación empleada para la medición y muestreo de contaminantes atmosféricos en cada estación según el período de muestreo.

ESTACIONES			TRÁFICO	URBANO-INDUSTRIAL	URBANO	RURAL
Equipos	Períodos de muestreo	Granada Norte Palacio Congresos Príncipes Mediterráneo Carranque	Campus La Rábida Puente Mayorga La Línea Báilén	San Fernando Lepanto Ronda Valle	Matalascañas Nerva	
OFFLINE	PM10	2015-2017		✓ ✓		
		2007-2014		✓		✓
	TISCH DIGITEL	2020		✓ ✓		✓ ✓
		2007-2014				
ONLINE	PM10 (atenuación beta)	1996-2017		✓ ✓		
		2020	✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
	NO <sub>2</sub> (quimioluminiscencia)	1996-2017		✓ ✓		
		2020	✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
	SO <sub>2</sub> (fluorescencia)	1996-2017		✓ ✓		
		2020	✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
	O <sub>3</sub> (fotometría)	2003-2017		✓ ✓		
2020		✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	

### 3.1.3.1. Técnicas de medidas offline

El muestreo de PM10 se llevó a cabo utilizando el método gravimétrico de referencia (UNE-EN 12341: 2015, EU, 2015). Para ello, se utilizaron varios tipos de captadores de alto y bajo volumen:

- El captador de alto volumen MCV (CAVF-PM1025) (Figura 3.8) opera a un caudal de aspiración de  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Está equipado con un cabezal de corte de  $10 \mu\text{m}$  por el que penetra el aire por efecto de aspiración de una bomba. En la precámara del cabezal, las toberas seleccionan las partículas con el tamaño deseado antes de llegar a un filtro, que sirve como soporte de la muestra. Las partículas de tamaño superior al diámetro de corte ( $10 \mu\text{m}$ ) se adhieren a una fina capa de vaselina que se renueva cada muestreo.



**Figura 3.8.** Captador de alto volumen MCV empleado en el muestreo de PM10.

- El captador de alto volumen TISCH es el equipo de muestreo de alto volumen de referencia para PM10 según la Norma EN-1231-1 de acuerdo con la Directiva 2008/50/EC. Este captador opera a un caudal de funcionamiento de  $68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  (Figura 3.9). El principio de funcionamiento de este equipo es similar que el descrito para los captadores MCV.
- El captador de bajo volumen DIGITEL (DPA14) opera a un caudal de  $58 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$  y dispone de un cambio automático de filtro para 14 muestreos diarios (Figura 3.9).



**Figura 3.9.** Captador de alto volumen TISCH (izquierda) y captador de bajo volumen DIGITEL DPA14 (derecha).

En todos los casos, el muestreo se llevó a cabo cada cuatro-seis días (para obtener representatividad de todos los días de la semana) durante 24 horas. Las muestras se recogieron en filtros de fibra de cuarzo: Munktell: rectangulares para el captador TISCH (25x 20 cm) y redondos para el MCV (diámetro: 150 mm ) y DIGITEL (diámetro: 47 mm) (Figura 3.10)

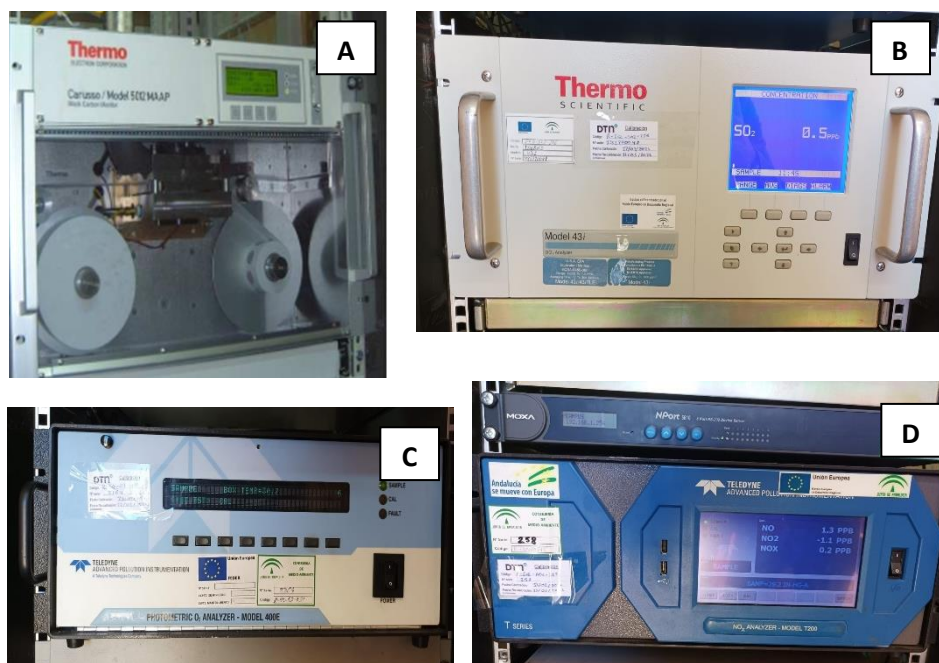


**Figura 3.10.** Tipos de filtros de fibra de cuarzo utilizados en los distintos captadores de PM10.

### 3.1.3.2. Técnicas de medida online

Para la adquisición automática de los niveles de PM10 y gases contaminantes ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$ ), las estaciones disponen de equipos automáticos para su medida. Estos equipos poseen una resolución diezminutal (Figura 3.11)

- Equipo de atenuación de radiación beta con tubo muestreador calefactor ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) equipado con un cabezal de PM10 Graseby FA246 modelo EPA. Dicho equipo registra niveles de PM10 en  $\mu\text{g m}^{-3}$  y se fundamenta en la medida del coeficiente de atenuación de la radiación Beta (directamente relacionada con la masa retenida) al atravesar un filtro de fibra de vidrio antes y después de la toma de muestra del material particulado. El equipo, realiza un cambio de filtro cada hora y cálculo del coeficiente de absorción cada 10 minutos.
- Analizador de quimioluminiscencia para  $\text{NO}_2$ : mide la radiación emitida en forma de fotones al reaccionar el óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) con el ozono ( $\text{O}_3$ ); las emisiones de fotones producidas en la reacción se miden a través del correspondiente tubo fotomultiplicador.
- Analizador de fluorescencia molecular para  $\text{SO}_2$ : la técnica de medida se basa en la fluorescencia que producen al volver a su estado normal las moléculas de dióxido de azufre que han sido excitadas con luz ultravioleta con una determinada longitud de onda.
- Analizador de fotometría de  $\text{O}_3$ : el principio de medida está basado en la técnica de medida de la absorción de la radiación ultravioleta, a una longitud de onda de  $253,7\text{ nm}$ .



**Figura 3.11.** Resumen de los analizadores online empleados en el muestreo de PM10 y gases contaminantes: A) Equipo de atenuación beta, B) Analizador de  $\text{SO}_2$ , C) Analizador de  $\text{O}_3$ , D) Analizador de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_x$ .

## 3.1.3.3. Intercomparación de PM10

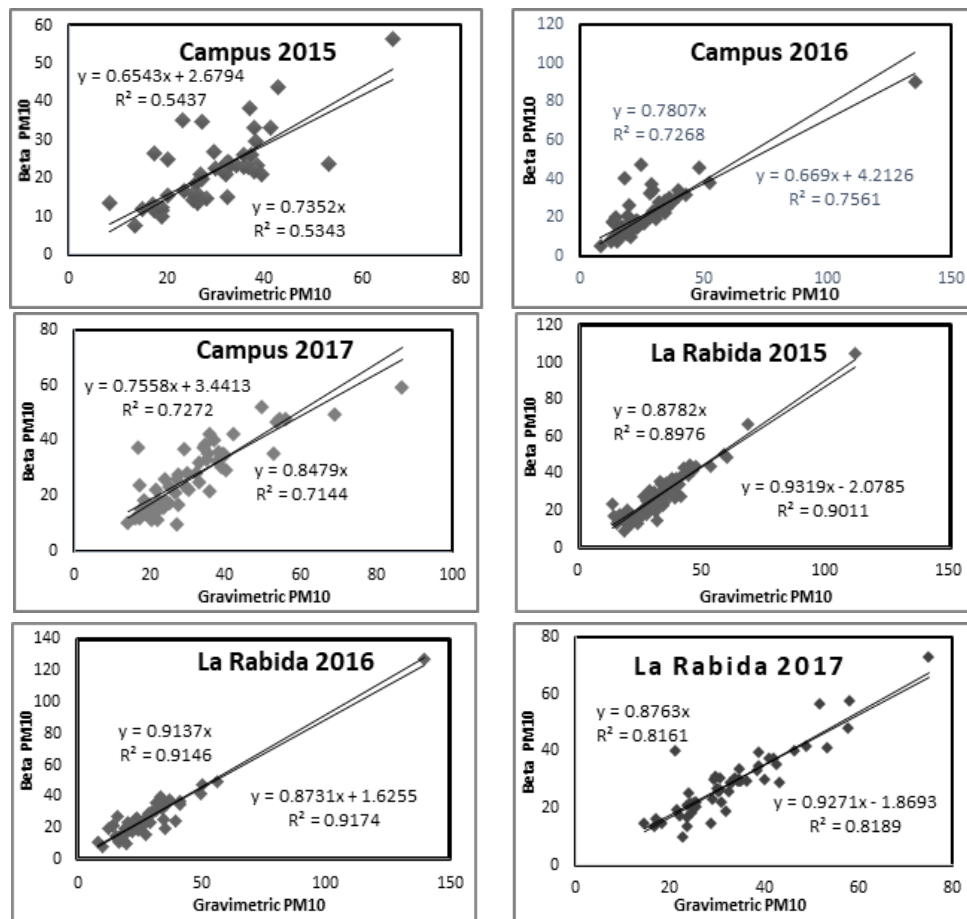
La normativa europea 2008/50/CE establece los equipos y las técnicas que deben usarse para registrar los niveles de PM10, recogidos en la norma UNE-EN 12341:2015 (EU, 2015). No obstante, también es posible el uso de otras técnicas, como los equipos automáticos, siempre que se pueda demostrar su equivalencia a un equipo de referencia. De este modo, las concentraciones de PM10 obtenidas por atenuación beta (equipo automático) pueden ser corregidas utilizando los valores de PM10 que se han adquirido por el método gravimétrico en las mismas estaciones. Las diferencias entre ambos equipos se deben fundamentalmente a dos especificaciones del fundamento operativo de los equipos automáticos:

- La necesidad de calentar la muestra previamente a su medición puede provocar la volatilización de fases semivolátiles como el nitrato amónico o los compuestos orgánicos volátiles y por tanto una subestimación de la masa de PM.
- La atenuación beta utiliza un algoritmo de conversión de número de partículas a concentración de partículas para el cálculo indirecto de la masa, en el que se emplea la densidad del PM. Dado que la densidad y las condiciones ambientales pueden variar con el tamaño temporalmente, es necesario compararlos durante todo el periodo de estudio.

Se ha realizado un estudio de intercomparación entre los equipos automáticos y gravimétricos en las estaciones de Campus y La Rábida para el período de estudio 2015-2017. De esta forma se obtiene un factor de corrección (F) para cada equipo automático con respecto a las medidas gravimétricas de referencia (Tabla 3.3). Dicho factor de corrección (F) fue calculado realizando una regresión lineal entre los valores obtenidos por ambos métodos, dividiendo las concentraciones del método automático por la pendiente de la recta obtenida de la correlación. En la Figura 3.12 se muestran las correlaciones obtenidas.

**Tabla 3.3.** Correlación entre la metodología automática (atenuación beta) y gravimétrica en Campus y La Rábida en el período 2015-2017. n: número de muestras sincrónicas. F: factor de corrección.

Año/ Estación	n	Equipo automático	Equipo gravimétrico	Factor (F)
		PM10 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	PM10 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	
<b>Campus</b>				
2015	54	23	30	1.36
2016	60	22	27	1.28
2017	73	26	30	1.18
<b>La Rábida</b>				
2015	78	29	33	1.14
2016	55	27	29	1.09
2017	59	25	34	1.14



**Figura 3.12.** Regresión lineal obtenida de la correlación entre los datos automáticos y gravimétricos de PM10 en el período 2015-2017 en Campus y La Rábida ( $R^2$ : coeficiente de correlación).

## 3.2. Meteorología y masas de aire

### 3.2.1. Parámetros meteorológicos

Con el objetivo de interpretar algunos de los resultados obtenidos, se ha llevado a cabo el tratamiento de ciertos parámetros meteorológicos. La velocidad y la dirección del viento condicionan la dispersión de los contaminantes atmosféricos tanto a mesoescala como a gran escala. Es por ello que su estudio se considera clave para entender los niveles de concentración obtenidos y, además puede proporcionar mayor información de las fuentes de origen. Los parámetros meteorológicos han sido estudiados a partir de METEOBLUE (<https://www.meteoblue.com/>), incluyendo la serie desde el año 2008 hasta hoy a través del paquete history+. La estación seleccionada es HUELVA (37° 16' 12" N 6° 56' 24" O, 34 m.s.n.m). Los datos incluidos en el modelo METEOBLUE son temperatura, viento, presión barométrica y precipitación principalmente. Estos datos se obtienen a través de distintos modelos (NEMSGLOBAL, ERA5, NEMS12 & NEMS4, ICON, entre otros) con una resolución de 30 km (entre 1984-2007) y 4 km desde el año 2008 hasta hoy.

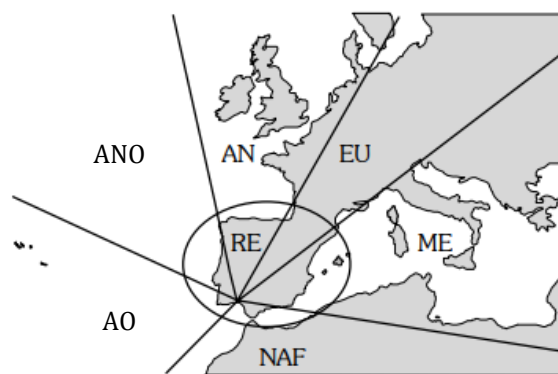
El tratamiento de dichos datos permitió la elaboración de:

- Rosas de vientos anuales en la ciudad de Huelva para el período 2015-2017.
- Rosas de vientos diarias en Huelva y La Rábida los días seleccionados para realizar especiación de As en PM10.
- Gráficos polares de los niveles de PM10 y gases contaminantes (SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>) durante el período 1996-2017 en Huelva y La Rábida.

#### 3.2.2. Masas de aire

Con objeto de conocer la procedencia regional de las masas de aire que afectan a las estaciones de muestreo, se ha empleado un protocolo basado en el cálculo de retrotrayectorias y en la interpretación de mapas de pronóstico de aerosoles e imágenes satélite (Querol et al., 2013b).

Para la determinación de retrotrayectorias se utilizó el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Intergrated Trajectory), versión 4 (Draxler y Rolph, 2010). Éste permite el cálculo de retrotrayectorias para cada día a las 12:00 h UTC, con cálculos a intervalos de 6 horas y tomando el transporte realizado los 5 días anteriores. Las alturas de partida de las retrotrayectorias isentrópicas son 750, 1500 y 2500 m sobre el nivel del mar. Los sectores distinguidos en el estudio de retrotrayectorias son: AN, ANO, AO (Atlántico Norte, Atlántico Noroeste y Atlántico Oeste, respectivamente), NAF (Norte de África), ME (Mediterráneo), EU (Europa) y RE (regional) (Figura 3.13). Teniendo en cuenta el área de estudio, se consideraron dos localizaciones para el cálculo de las retrotrayectorias: Andalucía Occidental (37° N, 6° W) y Andalucía Oriental (37° N, 3° W). Dicha técnica permite identificar cuando se están produciendo intrusiones de polvo del Norte de África.



**Figura 3.13.** Representación de los sectores de origen de retrotrayectorias que se consideran para las distintas masas de aire.

Adicionalmente, se utilizaron los siguientes mapas de pronóstico e imágenes satélite:

- SKIRON (<https://forecast.uoa.gr/en/forecast-maps/dust/north-atlantic>). Los mapas de aerosoles generados por el modelo SKIRON (Kallos et al., 1997), son proporcionados por el

Servicio Helénico Nacional de Meteorología (HNMS) y la Universidad de Atenas. Este sistema proporciona mapas de pronóstico de concentración de polvo mineral cada 12 horas para Europa y Norte de África.

- NAAPS (Navy Aerosol Analysis and Prediction System) (<https://www.nrlmry.navy.mil/>). Este sistema ha sido desarrollado por el Laboratorio de Investigación Naval (NRL) compaginando los datos obtenidos mediante satélites y simulación y predicciones de aerosoles a escala global: AVHRR/NOAA, GOES/NOAA, SAGE I, II/, TOMS-EP, GMS-5 y AERONET.
- NASA Earth Data Worldview (<https://worldview.earthdata.nasa.gov/>). Este visor web se desarrolla a partir de MODIS (<http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov>). Las imágenes satélites MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) son proporcionadas por los satélites polares Terra (EOS PM) y Aqua (EOS PM), que cubren toda la superficie terrestre. Las imágenes generadas cada día en 36 bandas espectrales, proporcionan información sobre la dinámica general y los procesos que ocurren en los continentes, océanos y la atmósfera baja.
- Las series históricas de los mapas de frentes, Nasa Earth Data Worldview y retrotrayectorias se encuentran actualizados en el repositorio <https://www.dropbox.com/home/MAPAS>.

### 3.3. Análisis gravimétrico de PM10

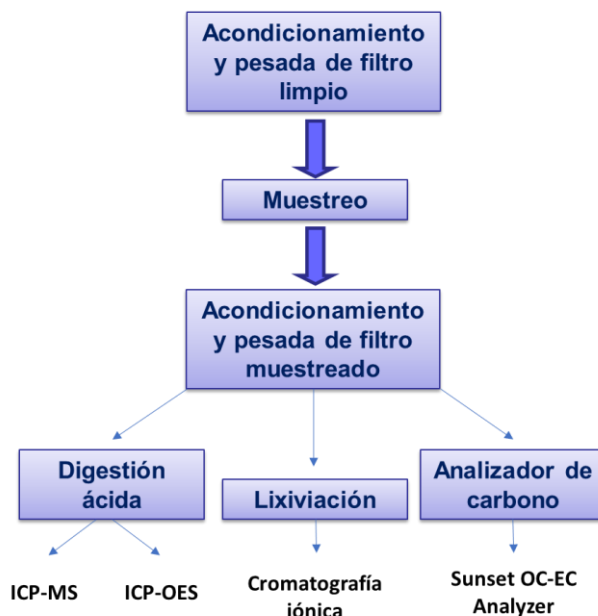
La determinación gravimétrica de la concentración de PM se llevó a cabo con los filtros muestreados en las estaciones que se encuentran en la provincia de Huelva. Antes de la realización de los muestreos, los filtros fueron sometidos a un “choque térmico” mediante su introducción durante 4 horas en una estufa a 200 °C, con el fin de eliminar las impurezas volátiles que pudiera contener. A continuación, fueron acondicionados durante 24 horas en una sala bajo condiciones controladas de temperatura y humedad relativa ( $T = 20 \pm 1$  °C;  $HR = 50 \pm 5$  %). Tras este período, los filtros fueron pesados tres veces durante tres días consecutivos en una balanza de plato ancho (SARTORIUS LA-130-F). Después del muestreo, los filtros fueron acondicionados de nuevo durante 24 horas y pesados tres veces durante tres días consecutivos bajo las mismas condiciones de humedad relativa y temperatura descritas. La concentración en masa de PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) mediante el método gravimétrico se determinó a partir del incremento de masa en el filtro y del volumen de aire muestreado. Además, de cada caja de 25 filtros empleados en los muestreos se utilizaron al menos 2-3 filtros como blancos. Este procedimiento cumple las especificaciones de la norma UNE-EN 1234-1:2015 (EU, 2015) y además está integrado en la certificación ISO 9001 (nº registro: ER-1227/2011).

### 3.4. Caracterización química de PM10

Una vez obtenida la concentración de PM10 por métodos gravimétricos estándares, los filtros fueron divididos en varias porciones para la determinación de la composición química de la muestra mediante diferentes procedimientos analíticos. A partir del método desarrollado por Querol et al. (2001), la mitad del filtro fue digerido en medio ácido, un cuarto de filtro fue



sometido a una lixiviación acuosa y una pequeña fracción del filtro restante se utilizó para determinar especies de carbono (Figura 3.14). La misma metodología fue usada para filtros blancos, cuya composición química se restó de las obtenidas en las muestras.



**Figura 3.14.** Esquema de la metodología empleada en el estudio gravimétrico y en la caracterización química de PM10.

#### 3.4.1. Preparación de muestras de PM10 para análisis químicos

Para la determinación de elementos mayoritarios y traza se realizó una digestión ácida (Figura 3.15) a las muestras en base al siguiente procedimiento:

- La mitad del filtro se introdujo en un reactor de teflón (Saville<sup>®</sup>) de 60 ml (75 psi) y se le añadió 5 mL de HF y 2.5 mL de HNO<sub>3</sub>. Seguidamente se cerró y se calentó en una estufa convencional de laboratorio a 90 °C durante toda la noche (mínimo 8 horas).
- Al día siguiente, la bomba se sacó de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se añadieron 2.5 mL de HClO<sub>4</sub> y se colocaron sobre la placa calefactora a 200 °C hasta su total evaporación.
- Una vez obtenido el residuo seco, se añadió 1 mL de HNO<sub>3</sub> y se esperó hasta su evaporación.
- Finalmente, se recuperó la muestra mediante la adición de 2.5 mL de HNO<sub>3</sub>. La muestra líquida se vertió en un matraz al que se le adicionó agua purificada (grado Milli-Q) hasta enrasar a 50 mL, obteniendo así disoluciones finales al 5% en HNO<sub>3</sub>. Todos los ácidos usados fueron de calidad Suprapur<sup>®</sup>. Las disoluciones resultantes de la digestión ácida fueron analizadas mediante las técnicas Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), para la determinación de elementos mayoritarios; y Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), para el análisis de elementos traza. La calidad de los resultados se validó con el análisis de los materiales de

referencia certificados NIST-1633b y NIST1663c (ceniza volante,) y NIST-1648a (material particulado urbano). Dichos patrones fueron sometidos al mismo procedimiento de digestión ácida que las muestras y los blancos.



**Figura 3.15.** Corte y tratamiento se los filtros muestreados para la digestión ácida.

Por otro lado, un cuarto de filtro fue sometido a un proceso de lixiviación con agua purificada (grado Milli-Q) para la determinación de los iones solubles en agua ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ). Para ello, las porciones de filtro se introdujeron en un frasco KARTELL® de PE (polietileno) de doble tapón con 30 mL de agua Milli-Q y, una vez cerrados, se llevaron a un baño de ultrasonidos durante 20 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se metieron en una estufa convencional de laboratorio a 60 °C durante un mínimo de 6 horas (Figura 3.16). Transcurrido este tiempo, el lixiviado se enfría a temperatura ambiente y finalmente, se filtra con filtros de celulosa Whatman® N°5. Los iones de la disolución resultante fueron determinados por cromatografía iónica.



**Figura 3.16.** Proceso de lixiviación acuosa de los filtros muestreados para la determinación de iones.

#### 3.4.2. Análisis instrumental

##### 3.4.2.1. Validación de la metodología de análisis

Para evaluar la capacidad de los métodos analíticos empleados para la determinación de la composición química de las muestras, es necesario tener en cuenta los siguientes parámetros de validación: linealidad, precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación.

La **linealidad** es la habilidad de un procedimiento analítico (dentro de un rango dado) de obtener resultados de prueba que sean directamente proporcionales a la concentración de analito en la muestra. La linealidad se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados obtenidos en el análisis del analito a diferentes concentraciones, a través del cálculo de una línea de regresión por el método de mínimos cuadrados. Así, se obtendrá la correspondiente línea de regresión cuya expresión general se representa como:

$$y = ax + b \quad (1)$$

donde  $y$  es la respuesta analítica de la técnica utilizada,  $x$  la concentración de analito,  $a$  la pendiente y  $b$  la ordenada en el origen. Además, mediante dicho ajuste proporciona el coeficiente de correlación “ $r$ ”, que debe ser mayor de 0.999 para que un método se considere lineal.

La **precisión** indica la medida en que los valores de una serie repetida de ensayos analíticos que se realizan sobre una muestra homogénea son semejantes entre sí. La precisión de un método analítico se expresa mediante el cálculo de la desviación estándar relativa (RSD), y dentro del rango lineal de concentración debe medirse en rango alto y en rango bajo de la misma.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} 100$$

donde  $s$  es la desviación estándar y  $\bar{x}$  es la media aritmética de las diferentes mediciones consideradas. La desviación estándar  $s$  se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum |x_i - \bar{x}|^2}{n - 1}}$$

siendo  $x$  cada una de las medidas y  $n$  el número de medidas.

Además, la precisión puede considerarse en dos niveles: la repetitividad y la reproducibilidad. La *repetitividad* refleja la precisión de un método, cuando se desarrolla bajo las mismas condiciones, utilizando la misma muestra, analizada por el mismo analista, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos y reactivos y durante una misma sesión de trabajo en un período corto. La *reproducibilidad* es la medida de la precisión de los resultados de ensayos realizados sobre la misma muestra homogénea, pero ejecutados en días diferentes y pudiendo variar condiciones como el equipo, reactivos o analistas.

La **exactitud** expresa la cercanía entre el valor de concentración que es aceptado, perteneciente a un material de referencia certificado (SRM), y el valor obtenido al aplicar el procedimiento de análisis. Para su cálculo se analiza por replicado el material de referencia y el resultado de concentración obtenido se compara con el valor certificado calculando la RSD.

El **límite de detección** (LD) de un método analítico como la cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser detectada y que origina una señal distinguible de la produce el blanco. Dicha señal se calcula matemáticamente como la media de las señales del blanco ( $y_B$ ) más el triple de la desviación estándar del blanco ( $s_B$ ):

$$y_{LD} = y_B + 3s_B$$

Cuando la media de las señales del blanco no se distingue del ruido de fondo, la concentración en el LD se calcula dividiendo el triple de la desviación estándar de la recta de calibrado ( $s_{x/y}$ ) por la pendiente de la recta  $b$ :

$$LD = \frac{3s_{y/x}}{b}$$

El **límite de cuantificación** (LQ) es la mínima cantidad de analito en una muestra que se puede cuantificar. El LQ se expresa como la concentración de analito que da una señal ( $y_{LQ}$ ) correspondiente a la media de las señales del blanco más diez veces la desviación estándar del blanco ( $y_B$ ):

$$y_{LQ} = y_B + 10s_B$$

De la misma forma que para el LD, otra forma de calcular el LQ es utilizando los parámetros de la recta de calibrado:

$$LQ = \frac{10s_{y/x}}{b}$$

Los parámetros de validación descritos en este apartado fueron calculados para las técnicas ICP-OES, ICP-MS y Cromatografía Iónica (Anexo I).

## 3.4.2.2. ICP-OES

La técnica ICP-OES (Figura 3.16) se basa en la medida de la radiación emitida cuando un átomo o ion excitado por absorción de energía de una fuente caliente (plasma de Ar) se relaja a su estado fundamental. La radiación emitida se produce a una cierta longitud de onda ( $\lambda$ ) que es característica para cada elemento (Tabla 3.4). Así, los elementos determinados por ICP-OES fueron: Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, P y Ti. Los componentes y las condiciones instrumentales del equipo empleado se resumen en las Tablas 3.5 y 3.6.

**Tabla 3.4.** Longitudes de onda seleccionadas para cada elemento.

Elemento	$\lambda$ (nm)	modo de medida
Al	396.152	Axial
	308.215	
Ca	315.887	Axial
	317.933	Radial
Fe	234.350	Axial
	238.204	
K	766.491	Axial
	769.897	Radial
	766.491	
Mg	279.800	Axial
	285.213	
Mn	257.610	Axial
	260.568	Radial
	257.610	
Na	588.995	Radial
	589.592	
P	214.914	Axial
	214.914	Radial
S	181.972	Axial
	181.972	Radial
Ti	334.188	Axial
	334.941	

**Tabla 3.5.** Componentes instrumentales ICP-OES.

<b>Modelo</b>	Agilent 5110 SVDV (CA, EE.UU.)
<b>Nebulizador</b>	tipo concéntrico, vidrio Seaspray
<b>Cámara de nebulización</b>	ciclónica de doble paso
<b>Antorcha</b>	tipo Fassel, one piece
<b>Disposición de la antorcha</b>	axial
<b>Interfase</b>	cono de níquel
<b>Generador de radiofrecuencia</b>	27 MHz
<b>Monocromador</b>	Red de difracción
<b>Detector</b>	CCD (charged-coupled device), VistaChip II
<b>Tratamiento de datos</b>	software ICP expert, versión 7.4.0.0

**Tabla 3.6.** Condiciones instrumentales ICP-OES.

<b>Potencia de radiofrecuencia</b>	1300 W
<b>Voltaje del fotomultiplicador</b>	228 V
<b>Presión de Ar de nebulización</b>	600 KPa
<b>Caudal de Ar de enfriamiento</b>	15 L min <sup>-1</sup>
<b>Caudal de Ar auxiliar</b>	1 L min <sup>-1</sup>
<b>Velocidad de la bomba peristáltica</b>	10 L min <sup>-1</sup>

Para la calibración se prepararon disoluciones patrones (blanco HNO<sub>3</sub> 5%, 0.05, 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 y 100 mg L<sup>-1</sup>) a partir de disoluciones comerciales monoelementales de Agilent®. Paralelamente a la introducción de muestra, se introdujo una disolución de itrio (Y) 2 mg L<sup>-1</sup>, que se usó como patrón interno para corregir las fluctuaciones del plasma.

### 3.4.1.3. ICP-MS

La técnica ICP-MS consiste en la generación de iones en un plasma de Ar y su posterior separación y detección en función de su relación masa/carga (m/z) (espectrómetro de masas). Los elementos analizados mediante dicha técnica fueron los siguientes: Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, As, Co, Li, Be, Sc, Ga, Ge, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, S, Sn, Sb, Cs, Hf, Ta, Bi, Hg, Tl, W, Tierras Raras (La a Lu), U y Th. Se utilizó una disolución de sintonía de 1 µg L<sup>-1</sup> para el ajuste de las masas <sup>7</sup>Li, <sup>89</sup>Y y <sup>205</sup>Tl (a partir de la disolución comercial Stock Tuning Solution, Agilent®). Para eliminar la influencia de las posibles fluctuaciones que pueda presentar el plasma, se usó <sup>103</sup>Rh como patrón interno, tanto en las muestras como en los patrones de calibración. La calibración se llevó a cabo usando disoluciones patrones (1, 10, 50, 100 y 250 µg L<sup>-1</sup>, así como un blanco de HNO<sub>3</sub> 5%) preparados a partir de disoluciones comerciales multielementales (Agilent®):

- Multi-element calibration standard-1: 10 µg mL<sup>-1</sup> de Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb en HNO<sub>3</sub> 5%.
- Multi-element calibration standard-2A: 10 µg mL<sup>-1</sup> de Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn en HNO<sub>3</sub> 5%.
- Multi-element calibration standard-4: 10 µg mL<sup>-1</sup> de B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr en HNO<sub>3</sub> 5%.
- Single Element Standard – Bismuth: 10 µg mL<sup>-1</sup> de Bi en HNO<sub>3</sub> 2%.
- Tin (Sn) standard: 10 µg mL<sup>-1</sup> de Sn en HCl 5%.
- Antimony (Sb) standard: 10 µg mL<sup>-1</sup> de Sb en HNO<sub>3</sub> 1%.
- Hafnium (Hf) standard: 1000 µg mL<sup>-1</sup> de Hf en agua con HCl diluido y trazas de HF.

Los componentes y las condiciones instrumentales del ICP-MS utilizado para el análisis de las muestras se resumen a continuación en las Tablas 3.7 y 3.8.

**Tabla 3.7.** Componentes instrumentales ICP-MS.

<b>Modelo</b>	modelo Agilent 7900 (Tokyo, Japón)
<b>Nebulizador</b>	Micromist
<b>Cámara de nebulización</b>	doble paso (Scott)
<b>Antorcha</b>	Antorcha de cuarzo (id inyector: 2.5 mm)
<b>Generador de radiofrecuencia</b>	27 MHz
<b>Cono sampling</b>	Punta de níquel con base de cobre
<b>Cono skimmer</b>	Níquel
<b>Lentes del sistema focalizador</b>	Extraction lens-omega
<b>Celda de colisión</b>	ORS (Sistema de reacción octopolar)
<b>Analizador de masas</b>	Cuadrupolo
<b>Detector</b>	EM (multiplicador de electrones)
<b>Tratamiento de datos</b>	software "Mass Hunter", version 4.4

**Tabla 3.8.** Condiciones instrumentales ICP-MS.

<b>Potencia RF aplicada</b>	1550 W
<b>Caudal de Ar</b>	
<i>Nebulizador</i>	1.17 L min <sup>-1</sup>
<i>Auxiliar</i>	0.1 L min <sup>-1</sup>
<b>Caudal de He (ORS)</b>	5.0 mL min <sup>-1</sup>
<b>Temperatura cámara de nebulización</b>	2° C
<b>Tiempo de integración</b>	0.1 s
<b>Puntos por pico</b>	3

#### 3.4.1.4. Cromatografía Iónica

La cromatografía iónica es una técnica que permite la separación de los iones presentes en la muestra según su afinidad por el relleno (fase estacionaria) de una columna cromatográfica. El cromatógrafo iónico (Tabla 3.9) que se utilizó consta de una columna con grupos de amonio cuaternario como fase estacionaria para la detección de aniones, y otra con base de gel de sílice con grupos carboxilo C6 para la detección de cationes. Además, dispone de un supresor químico con el fin de evitar que eluyentes de alta conductividad interfieran en el análisis de aniones. Para la determinación de los iones se realizó una calibración externa utilizando disoluciones patrones preparadas a partir de disoluciones comerciales de Chem-Lab® (Tabla 3.10)

**Tabla 3.9.** Componentes y condiciones cromatográficas.

<b>Modelo</b>	Methrom 883 Basic IC Plus,
<b>Columna</b>	
<i>Aniones</i>	Metrosep A Supp 5-250/4.0
<i>Cationes</i>	Metrosep C 4 Guard/4.0
<b>Fase móvil</b>	
<i>Aniones</i>	3.2 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1.0 mM NaHCO <sub>3</sub>
<i>Cationes</i>	1.7 mM HNO <sub>3</sub> / 1.7 mM ácido dipicolínico
<b>Flujo</b>	
<i>Aniones</i>	0.7 mL min <sup>-1</sup>
<i>Cationes</i>	1.1 mL min <sup>-1</sup>
<b>Volumen de inyección</b>	20 µL
<b>Detección</b>	Detector de conductividad
<b>Tratamiento de datos</b>	MagIC Net Basic, versión 3.2

**Tabla 3.10.** Rangos de calibración de los iones analizados por cromatografía iónica

Iones	Rango de calibración (mg L <sup>-1</sup> )
F <sup>-</sup>	0.025 – 12
Cl <sup>-</sup>	0.25 – 120
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.125 – 60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.25 – 120
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.025 – 25

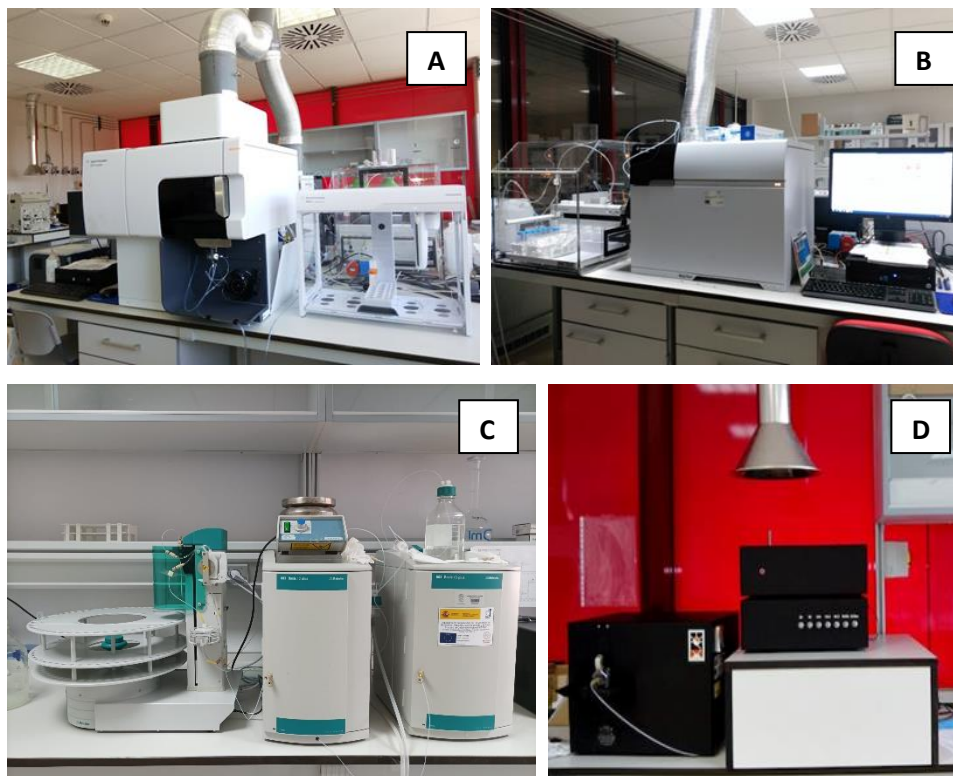
#### 3.4.1.5. Análisis de las especies de carbono

Del cuarto restante de filtro se tomó una porción rectangular de 1.5 cm<sup>2</sup> para el análisis de carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC). La porción fue introducida en el analizador de carbono Sunset Laboratory OC-EC Analyzer (Figura 3.17) y para el análisis se siguió el protocolo EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010). Mediante este proceso el filtro se expuso a diferentes condiciones térmicas. En primer lugar, se produjo la desorción térmica del medio filtrante bajo una atmósfera de He inerte libre de O<sub>2</sub> y a una temperatura de entre 200 °C y 650 °C. Después, se aplicó una atmósfera oxidante con una mezcla de O<sub>2</sub>/He con una temperatura de entre 500 °C y 850 °C (Tabla 3.11). Durante la primera etapa se produce la volatilización del OC presente en la muestra; y en la segunda, el EC se convierte en vapor al exponerse a una temperatura más alta y a una atmósfera de oxidación. Para asegurar la calidad de las medidas de la técnica se usó una disolución acuosa de sacarosa (42 µg cm<sup>-2</sup>).

**Tabla 3.11.** Programa térmico del protocolo EUSAAR2.

Paso	Gas	T (°C)	Tiempo (s)
1	He	200	120
2	He	300	150
3	He	450	180
4	He	650	180
5	He/O2	500	120
6	He/O2	550	120
7	He/O2	700	70
8	He/O2	850	80



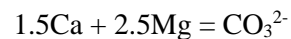
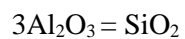


**Figura 3.17.** Equipos empleados para la determinación de la composición química de PM10: A) ICP-OES, B) ICP-MS, C) Cromatógrafo iónico, D) Analizador de carbono.

### 3.4.2. Determinaciones indirectas

A partir de los resultados obtenidos en las técnicas anteriores, se obtuvieron determinaciones indirectas de ciertos compuestos según las siguientes consideraciones:

- Las concentraciones de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) fueron calculadas indirectamente por estequiometría a partir del contenido de Al, Ca y Mg, en base a las ecuaciones experimentales descritas por Querol et al. (2001):



- La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ <sub>no-marino</sub> se obtuvo restando el  $\text{SO}_4^{2-}$ <sub>marino</sub> (indirectamente calculado por estequiometría de la concentración de Na) del  $\text{SO}_4^{2-}$ <sub>total</sub>:

$$\text{SO}_4^{2-}\text{marino} = \text{Na} \cdot 0.25 \quad \text{SO}_4^{2-}\text{no-marino} = \text{SO}_4^{2-}\text{total} - \text{SO}_4^{2-}\text{marino}$$

### 3.4.6. Especiación de arsénico en PM10

De las muestras de PM10 obtenidas en el muestreo de Campus y La Rábida en el período 2015-2017, fueron seleccionadas aquellas con altas concentraciones de As para llevar a cabo análisis de especiación.

La determinación de las especies de As se realizó siguiendo la metodología descrita por Oliveira (2006). Se cortaron fracciones circulares (1.2 cm<sup>2</sup>) de cada filtro, las cuales fueron extraídas adicionando 10 mL de una disolución de NH<sub>2</sub>OH·HCl 100 mmol·L<sup>-1</sup>. La extracción fue asistida con radiación microondas (100 W) durante 4 minutos (microondas doméstico Samsung TDS). El tiempo transcurrido entre la extracción y el análisis fue siempre inferior a una hora. El extracto líquido resultante se filtra utilizando filtros de jeringa de 0.45 μm.

El análisis de los extractos se llevó a cabo mediante el acoplamiento instrumental de Cromatografía Líquida de Alta Resolución, Generación de Hidruros y Espectroscopía de Fluorescencia Atómica (HPLC-HG-AFS, Tabla 3.12, Figura 3.18) (Gómez-Ariza et al., 2000).

**Tabla 3.12.** Componentes instrumentales del acoplamiento HPL-HG-AFS

<b>Bomba HPLC</b>	Jasco PU-2080 plus (Japón)
<b>Válvula de inyección</b>	Rheodyne 7725i (CA, EE.UU.) con bucle de inyección de 200 μl
<b>Columna de intercambio aniónico</b>	Hamilton PRP-X100 100 mm × 4.1 mm, d partícula 10 μm
<b>Detector AFS</b>	Millenium Excalibur 10.055, PS Analytical (Orpington, Reino Unido)
<b>Fuente de excitación</b>	lámpara de cátodo hueco (Superlamp; Photon, Victoria, Australia)
<b>Separador gas-líquido</b>	tipo- ME
<b>Membrana de secado</b>	membrana de naftión (Perma Pure, NY, EE.UU)
<b>Tratamiento de datos</b>	programa Clarity, versión 2.6.2.226 (DataApex Ltd. Praga, República Checa)

Esta técnica permite la separación de las especies As (III) y As (V) mediante un procedimiento cromatográfico. En una posterior etapa de derivatización, como es la generación de hidruros, se aumenta la sensibilidad y se separan los analitos de las impurezas de la matriz de la muestra.



**Figura 3.18.** Acoplamiento instrumental HPLC-HG-AFS para la especiación de As.

Para la separación cromatográfica se empleó una bomba cuaternaria con desgasificador de la fase móvil, equipada con una columna de intercambio aniónico fuerte y una válvula de inyección manual de seis vías con un bucle de 200  $\mu\text{L}$ . La fase móvil optimizada fue una disolución acuosa de 25  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 5.8) con un caudal de 1  $\text{mL min}^{-1}$ . El orden de elución de los compuestos de As es As(III) y As(V), siendo los tiempos de retención de 1.4 y 5.2 minutos, respectivamente.

La calibración externa se llevó a cabo individualmente para cada especie de As con disoluciones patrones de concentraciones comprendidas entre 2 y 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tabla 3.13). Los límites de detección fueron 0.1  $\text{ng m}^{-3}$  para As (III) y 0.4  $\text{ng m}^{-3}$  para As (V).

**Tabla 3.13.** Parámetros de calibración de los análisis de especiación de As por HPLC-HG-AFS. Los datos de precisión corresponden al análisis de 5 replicados.

	As (III)	As (V)
Ecuación de calibración	$y = 695x + 83$	$y = 465x + 16$
Rango de calibración ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2-15	2-15
r (coeficiente de correlación)	0.9996	0.9997
Precisión a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (% RSD)	4.5	4.3
Precisión a 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ (% RSD)	4.6	5.9

### 3.5. Tratamiento estadístico y contribución de fuentes

#### 3.5.1. OpenAir

Para el análisis estadístico y gráfico de los datos obtenidos se utilizó el programa R y su paquete OpenAir (Carslaw y Ropkins, 2012; Carslaw, 2015). Este paquete ofrece diferentes funciones que permiten observar las tendencias de los contaminantes. Las principales funciones estadísticas empleadas fueron:

- Función de tendencias suavizadas (smoothTrend): genera una gráfica de concentraciones medias mensuales de un parámetro seleccionado, dando lugar al diagrama de dispersión de pares de datos sobre el que construye una línea de tendencia suavizada, y finalmente muestra el intervalo de confianza al 95%.
- Función de variación temporal (timeVariation): permite analizar la variación que presentan uno o más parámetros con respecto a distintos periodos temporales de carácter cíclico (días, semanas, años, etc), estableciendo así patrones de evolución en el comportamiento de dichos parámetros en la zona de estudio.
- Gráfica polar (polarPlot): representa un parámetro seleccionado en función de las distintas combinaciones de dirección y velocidad del viento. Su función es identificar con bastante detalle fuentes potenciales de origen de la contaminación.
- Función de regresión lineal (Theil-Sen) es un método estadístico de estimación de líneas de regresión robustas muy eficiente. Permite el cálculo de los parámetros de regresión de la

tendencia del conjunto de datos (pendiente, incertidumbre de la pendiente y significancia estadística,  $\rho$ ).

### 3.5.2. Contribución de fuentes (PMF)

Con el fin de identificar y cuantificar la contribución de fuentes de PM10 a partir de los resultados de composición química obtenidos, se utilizó el modelo receptor Positive Matrix Factorization (PMF), versión 5.0 (US EPA, 2014). El PMF es una técnica de optimización por mínimos cuadrados con un modelo de ajuste que está basado en el balance de materia. Dicha técnica que fue desarrollada por Paatero y Tapper (1994) y está explicada en detalle en Paatero (1997). Se basa en el siguiente algoritmo matemático:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} * f_{kj} + e_{ij}$$

En la ecuación,  $p$  es el número de factores independientes (fuentes),  $x_{ij}$  representa la concentración media de la especie  $j$  en la muestra  $i$ ,  $f_{kj}$  es la fracción másica de la especie  $j$  en la fuente  $k$  (perfil de cada una de las fuentes),  $g_{ik}$  es la concentración con la que la fuente  $k$  contribuye a la muestra  $i$  (contribución de cada una de las fuentes) y  $e_{ij}$  es la parte de las medidas que no puede ser explicada por el modelo, llamada residual.

Las incertidumbres constituyen las principales fuentes de error del método. Para el cálculo de la incertidumbre asociada al procedimiento analítico se utilizó la siguiente ecuación (Amato et al., 2009):

$$\sigma_a^2 = \sigma_o^2 + (am)^2,$$

donde  $\sigma_a$  es la incertidumbre del proceso analítico,  $m$  es la masa del analito en el filtro y  $\sigma_o$  y  $a$  son parámetros de ajuste (Thompson, 1988). Además, para el cálculo de las incertidumbres, se tuvo en cuenta la asociada a los filtros blancos ( $\sigma_{BLK}$ ). De esta forma, la incertidumbre general de la determinación analítica ( $\sigma_A$ ) se expresó como:

$$\sigma_A^2 = \sigma_a^2 + \sigma_{BLK}^2$$

En la matriz de datos, las concentraciones no disponibles fueron sustituidas por la media geométrica de las concentraciones determinadas para cada especie (Amato et al., 2009).

Los elementos se clasificaron en función de su ratio señal-ruido  $S/N_j$  definido por Paatero y Hopke (2003). Aquellos elementos con  $S/N$  entre 0.2 y 2 son definidos como variables débiles, mientras que si el valor de  $S/N$  es inferior a 0.2 se consideran variables malas. Dado que el ratio  $S/N$  es muy sensible a valores esporádicos, mucho mayores que el ruido, el porcentaje de datos por encima del límite de detección se usa como un criterio complementario.



## **4. Resultados y discusión**



En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en esta investigación a través de tres publicaciones científicas que responden a los objetivos planteados. Cada publicación se corresponde con un apartado dentro de este capítulo y consta de introducción, metodología, resultados y discusión, conclusiones y referencias. Los artículos se presentan en orden de aceptación y se realiza un pequeño resumen de los principales hallazgos y conclusiones de los mismos (Tabla 4.1).

**Tabla 4.1.** Relación de artículos presentados en este trabajo y de las correspondientes revistas científicas en las que han sido publicados.

Artículo I	Título	<i>Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain)</i>
	Autores	María Millán-Martínez, Andrés Alastuey, Daniel Sánchez-Rodas, A.M. Sánchez de la Campa, Xavier Querol, Jesús D. de la Rosa
	Revista	Environmental Pollution, 274 (2021), 116268 Índice de impacto: 8.071
	Clasificación	Q1, 23/274, Categoría: Environmental Sciences
Artículo II	Título	<i>Contribution of anthropogenic and natural sources in PM10 during North African dust events in Southern Europe</i>
	Autores	María Millán-Martínez, Daniel Sánchez-Rodas, A.M. Sánchez de la Campa, Jesús D. de la Rosa
	Revista	Environmental Pollution, 290 (2021), 118065 Índice de impacto: 8.071
	Clasificación	Q1, 23/274, Categoría: Environmental Sciences
Artículo III	Título	<i>Impact of the SARS-CoV-2 lockdown measures in Southern Spain on PM10 trace elements concentrations</i>
	Autores	María Millán-Martínez, Daniel Sánchez-Rodas, A.M. Sánchez de la Campa, Jesús D. de la Rosa
	Revista	Chemosphere, 303 (2022), 134853 Índice de impacto: 7.086
	Clasificación	Q1, 30/274, Categoría: Environmental Sciences



#### 4.1. Artículo I: Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain).

Se ha realizado un estudio de contribución de fuentes de PM10 en el entorno industrial de la Ría de Huelva y se han determinado los posibles orígenes del As presente en PM10 en la zona. Para ello, se han evaluado series temporales (1996-2017) de niveles de PM10 y gases contaminantes (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>). En comparación con estudios anteriores, además de la estación Campus se ha tenido en cuenta por primera vez la estación de La Rábida, situada en el triángulo formado por los polígonos industriales Nuevo Puerto (petroquímica y refinería) y Punta del Sebo (fundición de Cu y fábricas de fertilizantes), y el Puerto Exterior de Huelva (carga, descarga y almacenamiento de graneles). Los resultados mostraron una evolución negativa interanual de los contaminantes, especialmente a partir del año 2008, debido a la recesión económica y al endurecimiento de la legislación europea de calidad del aire. El estudio de variaciones horarias y semanales de dichos contaminantes, así como la utilización de parámetros meteorológicos han permitido relacionar su origen con determinadas actividades antropogénicas específicas. Así, se observó como el SO<sub>2</sub> posee un fuerte origen industrial mientras que el NO<sub>2</sub> se asocia principalmente a emisiones de tráfico. Además, se ha determinado una importante fuente de PM10 en la zona portuaria de la Ría de Huelva, derivada de la resuspensión que provoca la manipulación de distintos tipos de graneles.

Teniendo en cuenta los datos de composición química de muestras de PM10 obtenidas durante los años 2015-2017, el As fue la principal anomalía geoquímica en comparación con otras estaciones de Andalucía y España. Las concentraciones anuales de As en PM10 en La Rábida superaron el valor límite anual establecido por la normativa europea (6 ng m<sup>-3</sup>) (7.95, 6.18 y 6.76 µg·m<sup>-3</sup> en 2015, 2016 y 2017, respectivamente). Mediante el análisis factorial (Positive Matrix Factorization) de PM10 se identificaron dos fuentes industriales que contribuían a la concentración de As en PM10. La primera estaba relacionada con industria de la metalurgia del Cu desarrollada en la zona, con una contribución a la masa total de PM10 de 3.5 µg·m<sup>-3</sup> (11%). Al mismo tiempo, la manipulación de sulfuros polimetálicos en un área portuaria cercana provocaba emisiones fugitivas de As, lo cual supuso una contribución a la concentración de PM10 de 2.1 µg·m<sup>-3</sup> (7%). El análisis de especiación de As permitió discriminar entre ambas fuentes aquellos días en los se obtuvieron altas concentraciones de As a través de tres factores determinantes: el porcentaje de extracción de As de las muestras de PM10, la existencia de impactos de SO<sub>2</sub>, y la componente dominante de la dirección del viento el día de muestreo.

## 4. Resultados y discusión

El artículo “Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain)”, debido a restricciones relativas a derechos de autor, ha sido retirado de la tesis. En sustitución del artículo ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista y resumen.

Millán-Martínez, M., Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A. M., Alastuey, A., Querol, X., & de la Rosa, J. D. (2021). Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain). In *Environmental Pollution* (Vol. 274, p. 116268). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116268>

Enlace al texto completo del artículo: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116268>

### RESUMEN:

Air pollution coming from industrial activities is a matter of interest since their emissions can seriously affect to the human health of nearby populations. A more detailed study about industrial emissions is required in order to discriminate different activities contributing to pollutant sources. In this sense, gaseous pollutants (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>) and PM<sub>10</sub> levels has been studied in a complex industrial area in the southwest of Spain (La Rabida and the nearby city of Huelva) during the period 1996–2017. Hourly, daily, monthly and annual variations of PM<sub>10</sub> and gaseous pollutants concentrations point to the industrial activity as the main SO<sub>2</sub> source. Furthermore, traffic and resuspension emissions contribute to the NO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub> levels, respectively. Results from chemical composition of PM<sub>10</sub> at both sites during the period 2015–2017 are characterized by high concentrations of the crustal components derived from natural and local resuspension. Arsenic is found to be the main geochemical anomaly at La Rabida (annual mean of 7 ng m<sup>-3</sup>), exceeding the European annual target of 6 ng m<sup>-3</sup>, which supposes a risk for the nearby population. An emission source from Cu-smelter has been identified in La Rabida and Huelva. A second source corresponding to emissions from polymetallic sulfides handling in a port area has been described for the first time in La Rabida. In addition, arsenic speciation results have identified three different As impacts scenarios as a function of the dominant wind direction, the SO<sub>2</sub> episodes and the As extraction efficiency: impact of the Cu-smelter, impact of the bulk polymetallic sulfides and a mixed impact of both sources.

#### **4.2. Artículo II: Contribution of anthropogenic and natural sources in PM10 during North African dust events in Southern Europe.**

Desde el punto de vista climático, la incidencia de intrusiones de masas de aire norteafricana en Andalucía Occidental y Oriental es del 25% y 31% de días al año, respectivamente. Estas masas de aire se caracterizan por su alta concentración de PM que incide negativamente en la calidad del aire. La legislación vigente permite tener en cuenta el descuento de días con incidencia de aire norteafricano si se supera el valor límite diario de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ . Sin embargo, estudios recientes en las Islas Canarias sobre la incidencia de las calimas en la salud pública aplicando biomarcadores moleculares en esputo de pacientes, han mostrado como el polvo sahariano puede provocar procesos inflamatorios de las vías respiratorias. A pesar de ello, en estos estudios no se ha tenido en cuenta el efecto de la calima sobre otras contribuciones de tipo antropogénico tales como el tráfico, industria, combustión y transporte a larga distancia.

En este trabajo, se ha estudiado la contribución de fuentes naturales y antropogénicas de PM10 a escala regional (Andalucía) bajo la influencia de masas de aire del norte de África desde un punto de vista histórico (8 años). La concentración de PM10, así como su composición química en diferentes estaciones de Andalucía (rurales, urbanas, urbanas-industriales, y tráfico) fueron consideradas durante el período 2007-2014. Además, se realizó un análisis factorial (PMF v5.0) para la identificación y cuantificación de las fuentes de PM10 en las distintas localizaciones. Los datos fueron divididos teniendo en cuenta dos orígenes principales de masas de aire: atlántico (ATL) y norte de África (NAF).

Los resultados mostraron mayores concentraciones de PM10 cuando las masas de aire procedían del norte de África. Asimismo, bajo estas condiciones también se determinaron concentraciones más elevadas de compuestos inorgánicos secundarios y determinados elementos traza (As, V, Ni, Pb y B), relacionados en su mayoría con emisiones industriales. En cuanto a las fuentes de PM10, se identificaron tres fuentes antropogénicas principales en las estaciones estudiadas: tráfico, regional e industrial. Estas fuentes mostraron un incremento del 51 % cuando se producían eventos de polvo norteafricanos. Esto implica que las masas de aire NAF, además de afectar al incremento de los niveles de PM10, aumentan la concentración de componentes químicos relacionados con actividades antropogénicas, y, en consecuencia, se refuerzan los efectos adversos en la salud de la población.



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol)

## Contribution of anthropogenic and natural sources in PM<sub>10</sub> during North African dust events in Southern Europe<sup>☆</sup>

María Millán-Martínez<sup>a,b,\*</sup>, Daniel Sánchez-Rodas<sup>a,b</sup>, Ana M. Sánchez de la Campa<sup>a,c</sup>,  
Jesús de la Rosa<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Associate Unit CSIC-University of Huelva "Atmospheric Pollution", Center for Research in Sustainable Chemistry - CIQSO, University of Huelva, E21071, Huelva, Spain

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071, Huelva, Spain

<sup>c</sup> Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, ETSI, University of Huelva, 21071, Huelva, Spain

<sup>d</sup> Department of Earth Science, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071, Huelva, Spain

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

PM<sub>10</sub>  
North African dust  
Source contribution  
Southern Europe

### ABSTRACT

The influence of North African (NAF) dust events on the air quality at the regional level (12 representative monitoring stations) in Southern Europe during a long time series (2007–2014) was studied. PM<sub>10</sub> levels and chemical composition were separated by Atlantic (ATL) and NAF air masses. An increase in the average PM<sub>10</sub> concentrations was observed on sampling days with NAF dust influence ( $42 \mu\text{g m}^{-3}$ ) when compared to ATL air masses ( $29 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Major compounds such as crustal components and secondary inorganic compounds (SIC), as well as toxic trace elements derived from industrial emissions, also showed higher concentrations of NAF events. A source contribution analysis using positive matrix factorisation (PMF) 5.0 of the PM<sub>10</sub> chemical data, discriminating ATL and NAF air mass origins, allowed the identification of five sources: crustal, sea salt, traffic, regional, and industrial. A higher contribution (74%) of the natural sources to PM<sub>10</sub> concentrations was confirmed under NAF episodes compared with ATL. Furthermore, there was an increase in anthropogenic sources during these events (51%), indicating the important influence of the NAF air masses on these sources. The results of this study highlight that environmental managers should take appropriate actions to reduce local emissions during NAF events to ensure good air quality.

### 1. Introduction

Mineral dust is one of the main components of atmospheric particulate matter (PM). Large loads of mineral particles are transported from arid areas, contributing to different effects on climate, human health, and the environment (Towhy et al., 2009; Mahowald et al., 2010; Zhang et al., 2016; Middleton, 2019). The main global dust source regions are Central Asia, the Middle East, and North Africa, with the last region accounting for 55% of global dust emissions (Ginoux et al., 2010). Some authors have reported that dust coming from the Sahara desert can be transported to the Atlantic Islands and the Caribbean Sea (Prospero, 1999; Mahowald et al., 2005), and Southern Europe (Rodríguez et al., 2011; Salvador et al., 2019). PM levels are often increased as a consequence of these dust outbreaks (Viana et al., 2002; Querol et al., 2009; Salvador et al., 2013). In the case of Europe, the current Directive (EU,

2008) establishes an annual limit PM<sub>10</sub> value ( $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ) as well as a daily limit value ( $50 \mu\text{g m}^{-3}$ , with a maximum of 35 days of exceedances). Furthermore, a procedure was developed to calculate the North African (NAF) load of the daily PM<sub>10</sub> value when these events occur. For this purpose, PM<sub>10</sub> background regional levels were calculated by applying either the 30th percentile (Escudero et al., 2007) or the 40th percentile to PM<sub>10</sub> time series at regional background stations, after extracting the data associated with NAF dust outbreaks. Subsequently, the net African dust loads were obtained by subtracting the PM<sub>10</sub> regional background levels from the PM<sub>10</sub> values measured at the regional background sites during the NAF episodes. The European Directive 2008/50/EC (EU, 2008) allows the discount of PM exceedances due to NAF dust events.

From a global perspective, natural sources, such as NAF events, are more frequent than anthropogenic PM emissions. However,

<sup>☆</sup> This paper has been recommended for acceptance by Prof. Pavlos Kassomenos.

\* Corresponding author. Associate Unit CSIC-University of Huelva "Atmospheric Pollution", Center for Research in Sustainable Chemistry - CIQSO, University of Huelva, E21071, Huelva, Spain.

E-mail address: [maria.millan@dqcm.uhu.es](mailto:maria.millan@dqcm.uhu.es) (M. Millán-Martínez).

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118065>

Received 15 June 2021; Received in revised form 6 August 2021; Accepted 26 August 2021

Available online 28 August 2021

0269-7491/© 2021 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

anthropogenic sources are important in several urban and industrial backgrounds in Spain (Rodríguez et al., 2007; Querol et al., 2008; Pandolfi et al., 2011). These emissions, mainly derived from traffic, industrial activities, and biomass burning, can release toxic elements and compounds, resulting in health problems for the local population (Galindo et al., 2018; Tobías et al., 2018). Recent studies have emphasised the negative health effects of NAF events (Pérez et al., 2008; Tobías et al., 2011; Pandolfi et al., 2014; Querol et al., 2019). In addition to the fact that higher coarse PM concentrations pose a risk to the human respiratory system, there is also a synergic effect between natural and anthropogenic pollutants. This dust transport brings about a PM concentration change, as well as a different air chemical composition (Pérez et al., 2012). Some authors have reported the adverse effects of NAF dust on regional pollutants, for example, the planetary boundary layer (PBL) is reduced when dust outbreaks occur (Pandolfi et al., 2014), causing the accumulation of anthropogenic pollutants. Furthermore, emissions from petrochemical activities or maritime transport are frequently co-transported with desert dust (Querol et al., 2019). Epidemiological studies have demonstrated an increase in daily mortality due to cardiovascular and respiratory diseases when Saharan dust events occur (Pérez et al., 2008; Sajani et al., 2011; Jiménez et al., 2010). Considering that North African dust transport has a strong impact on the Mediterranean basin (Pey et al., 2013; Salvador et al., 2014; Cabello et al., 2016), it is of great interest to determine how NAF dust affects PM levels and their different sources in the area.

The purpose of this study was to perform a PM10 source contribution analysis of natural and anthropogenic emissions under the influence of North African dust events in a large region (Andalusia) in Southern Europe. To this end, PM10 levels and their chemical components were studied at 12 monitoring stations (rural, urban, urban-industrial, and hot-spot traffic) belonging to the air quality monitoring network of the Autonomous Government of Andalusia during the period 2007–2014. Furthermore, a PMF analysis of the PM10 chemical composition was carried out considering the air mass origin during the sampling days to compare the source contribution.

## 2. Methodology

### 2.1. Study area

Andalusia is the southernmost autonomous community of mainland Spain and is the only European region with coastlines on both the Mediterranean and Atlantic oceans, which meets with the African continent through the Strait of Gibraltar. The main topography ranges of Andalusia are shown in Fig. 1, with the two most important mountain ranges in the north and the Baetic Range in the south. The Guadalquivir basin lies between these two mountainous areas. In general, the climate is typically the Mediterranean, with dry and hot summers and mild winters. There is a climatic variety with less wet weather in the eastern area of Andalusia. Higher rainfall is found from north to south as the sea is closer. Even though annual temperatures are not lower than 15 °C, they can vary depending on the altitude and continental characteristics of the considered area. Due to its proximity to North Africa, Andalusia is also affected by the impact of desert air masses, which increases PM concentrations (Rodríguez et al., 2001; Cachorro et al., 2008; Fernández-Camacho et al., 2010).

Although Andalusia is traditionally an agricultural area, the service sector (especially tourism) has grown in recent decades. Furthermore, deficient public transport results in dense urban road traffic and, consequently, road dust emissions (Amato et al., 2014; Milford et al., 2016). Likewise, although the industrial sector represents a minor percentage of the local economy, there are two main areas highly industrialised in Andalusia, which have been extensively studied: Algeciras Bay and the Ria of Huelva (Millán-Martínez et al., 2021). Many authors have concluded that there is a high proportion of anthropogenic and natural mineral particles in PM10 (Querol et al., 2004; Querol et al., 2008; de la Rosa et al., 2010; Pandolfi et al., 2011; Sánchez de la Campa et al., 2018; Millán-Martínez et al., 2021).

PM10 concentrations and chemical composition databases were obtained during the period 2007–2014 at 12 monitoring stations distributed across Andalusia (South Spain, Fig. 1). The considered monitoring sites belong to the Air Quality Monitoring Network of the Regional Government of Andalusia and were selected considering their location (rural, urban, or industrial background), as well as the main



Fig. 1. Geographical location of the 12 monitoring stations considered in this study. Classification of the monitoring stations: traffic (square); urban-industrial (circle); urban (triangle); rural (cross).

nearby emission sources (Table S1):

1. Four traffic monitoring stations: Principes (Seville), Granada Norte, Carranque (Malaga), and Mediterraneo (Almeria).
2. Four urban-industrial monitoring stations: Campus (Huelva), La Linea (Cadiz), Puente Mayorga (Cadiz), and Bailen (Jaen).
3. Three urban monitoring stations, San Fernando (Cadiz), Ronda del Valle (Jaen), and Lepanto (Cordoba).
4. One rural monitoring station: Matalascañas (Huelva).

Principes and Granada Norte monitoring stations are located in the two most populated cities of Andalusia (Seville and Granada, respectively); hence, they are affected by dense urban traffic emissions (Fernández-Camacho et al., 2010; Sánchez-Rodas et al., 2017).

As previously mentioned, several monitoring stations are located in complex industrial areas. The campus is in the vicinity of the Huelva Estuary (Fig. 1), where industrial estates are established: a petrochemical complex, a phosphate industry for fertiliser production, and a Cu-smelter (Sánchez de la Campa et al., 2018). Previous studies in this area have reported sulfide-related toxic elements in PM (As, Cd, Sb, Bi, or Pb) as the main geochemical anomalies (Sánchez de la Campa et al., 2018; Millán-Martínez et al., 2021). In addition, one of the largest industrial estates producing structural ceramics in Spain, contributing to high levels of PM and SO<sub>2</sub> (Sánchez de la Campa et al., 2007; Sánchez de la Campa and de la Rosa, 2014).

The rural monitoring station of Matalascañas is located close to the coastal city of Huelva Matalascañas, within Doñana Natural Park and 30 km away from the industrial estates of Huelva.

## 2.2. PM10 sampling and chemical analysis

PM10 sampling was performed using quartz fibre filters (MUNK-TELL) and high-volume captors (MCV: 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> and TISCH 68 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) following the normalised method UNE-EN 12341 (UNE, 2015). One daily sample (24 h) was collected every 6 days. The mass of PM10 retained on the filters was determined by the standard gravimetric procedures (temperature, 20 °C; relative humidity, 50%), employing a Sartorius LA130 S-F balance (0.1 mg sensitivity) (UNE, 2015). A total of 4793 daily samples were collected using the above procedure.

The analytical methodology used to determine PM10 chemical composition comprises several techniques, following the modified method proposed by Querol et al. (2002). A half fraction of each filter was acid digested (2.5 mL HNO<sub>3</sub>; 5 mL HF; 2.5 mL HClO<sub>4</sub>) for the analysis of major and trace elements by ICP-OES (Jobin Yvon model ULTIMA2) and ICP-MS (Agilent model 7700), respectively. For quality control, analysis of the NIST-1633b (fly ash, Standard Reference Material) was carried out during every analytical run of both ICP techniques. The digestion procedure of the PM samples and ICP analysis was also validated using the Standard Reference Material 1648a. External calibration was performed by ICP-MS using 1, 2, and 4 SPEX CertiPrep Claritas PPT® multielement solutions (1–250 µg L<sup>-1</sup> as well as HNO<sub>3</sub> 5% blank). To minimise the possible fluctuations in the plasma, <sup>103</sup>Rh was used as an internal standard. The external calibration for ICP-OES was performed using elemental standard solutions (0.05–100 mg L<sup>-1</sup> and HNO<sub>3</sub> 5% blank). Accuracy and precision ranged from 5 to 10% for the elements studied.

Another quarter of the filter was leached with Milli-Q grade deionised water to extract water-soluble ions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) for subsequent analysis by ion chromatography (Methrom 883 Basic IC

Plus) (Querol et al., 2002). The quality control of the results for soluble water ions was determined by solution cocktails for a low and high range of cations (1–10 mg L<sup>-1</sup>) and anions (0.05–2.5 and 0.5–50 mg L<sup>-1</sup>). The accuracy and detection limit for IC were 10% and 0.4 µg m<sup>-3</sup>, respectively. Finally, a portion of 19.6 cm<sup>2</sup> of each filter was used for the analysis of the total carbon (TC) with a LECO SC-144 DR instrument.

SiO<sub>2</sub> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentrations were indirectly calculated from the stoichiometry of Al, Ca, and Mg-based on the experimental equation established by Querol et al. (2002): (3\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = SiO<sub>2</sub>; 1.5\*Ca + 2.5\*Mg = CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>non-sea salt</sub> was obtained by subtracting the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>sea salt</sub> (indirectly calculated by stoichiometry from the soluble Na levels) from the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>total</sub>. On average, 75%–86% and 67%–82% (for NAF and ATL, respectively) of PM mass were determined after analysing the collected filters.

## 2.3. Statistical treatment and source contribution

The chemical speciation data of the collected daily PM10 samples were used within the PMF (v5.0 EPA) for source identification and apportionment. The PMF model is a factor analytical tool used to calculate the contributions and chemical profiles of the sources developed by Paatero and Tapper (1994) and Paatero (1997). The PMF is based on the following mathematical algorithm:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^n g_{ik} * f_{kj} + e_{ij}$$

The dataset can be expressed as a matrix  $x$  of  $i$  by  $j$  dimensions, where  $i$  is the number of samples and  $j$  is the measured chemical elements,  $p$  is the number of independent factors,  $g_{ik}$  is the amount of mass contributed by each factor for each sample,  $f_{kj}$  represents the species profiles of each factor, and  $e_{ij}$  is the residue for each sample by element.

PMF is a weighted least-squares method in which individual estimates of the uncertainty in each data value need to be included in the input matrix. Several sources of error contribute to measurement uncertainty, but the associated with the analytical procedure is probably one of the most important. The uncertainties were calculated according to the methodology proposed by Amato et al. (2009).

Elements were classified using the signal-to-noise ratio defined by Paatero and Hopke (2003). Elements with  $S/N < 2$  were generally defined as weak variables. The only common weak element at all the monitoring stations was As, although other sulfide-like trace elements such as Zn or Bi also appeared to be weak in some of the sites. Because the  $S/N$  ratio is very sensitive to sporadic values much higher than the level of noise, the percentage of data above the detection limit was used as a complementary criterion.

## 2.4. Air masses origin

The origin of air masses affecting the monitoring stations for each sampling day was determined by considering two representative locations: western Andalusia (37° N, 6° W) and Eastern Andalusia (37° N, 3° W). To this end, a five-day back-trajectory analysis starting at three different altitudes (500, 1500, and 2500 m a. s. l.) was carried out using the HYSPLIT model (Stein et al., 2015) of the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Additionally, NAF events affecting the monitoring stations were also studied using aerosol and dust maps and satellite images from NRL (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>), SKIRON (<https://forecast.uoa.gr/en/forecast-maps/dust/north-atlantic>), BSC DUST (<https://ess.bsc.es/bc-dust-daily-forecast>), and Earth Data NASA project (<https://worldview.earthdata.nasa.gov/>).

We classified the daily air masses as North African (NAF) when an African dust outbreak occurs, and the Atlantic (ATL), including the one from N, NW, SW, and W Atlantic air masses. There are also other minor air masses (regional, Mediterranean, and European origins <5%).

During the study period (2007–2014) NAF represented 26% and 31% of the total for Western and Eastern Andalusia, respectively (Fig. S1). The occurrence of NAF air masses is more frequent between March and September and is especially significant during the summer months (Fig. S2).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Chemical composition of PM10

The interannual mean PM10 levels measured in Andalusia for the period 2007–2014 ranged from  $28 \mu\text{g m}^{-3}$  (rural),  $23\text{--}30 \mu\text{g m}^{-3}$  (urban),  $32\text{--}36 \mu\text{g m}^{-3}$  (urban-industrial)– $33\text{--}40 \mu\text{g m}^{-3}$  (traffic) (Fig. 2). PM10 concentration generally decreased in every type of monitoring station compared to previous data in the same study area. For example, de la Rosa et al. (2010) reported higher values ( $31\text{--}32$ ,  $35\text{--}53$ ,  $31\text{--}62$  and  $54\text{--}63 \mu\text{g m}^{-3}$  at rural, urban, urban-industrial, and traffic monitoring sites, respectively) in 2007. At the Bailen monitoring site, a PM10 concentration of  $57.7 \mu\text{g m}^{-3}$  was obtained during the period 2003–2008 (Sánchez de la Campa et al., 2014). Furthermore, 41 and  $44 \mu\text{g}\cdot\text{PM}_{10} \text{ m}^{-3}$  were observed at Principes and Granada Norte, respectively, from 2007 to 2010 (Amato et al., 2014). The same decreasing trend in PM10 concentration was observed at the industrial estates of La Linea and Puente Mayorga for the period 2005–2007 ( $37$  and  $38 \mu\text{g m}^{-3}$  Li et al., 2018) and at Campus site ( $37 \mu\text{g m}^{-3}$  for the period 2001–2008) (Sánchez de la Campa et al., 2018). All these studies conclude that the implementation of industrial emission abatement systems and the application of European directives on air quality are the main reasons to obtain lower PM10 concentrations. Fig. 2 shows that the maximum mean PM10 concentrations at the regional level were always associated with NAF episodes compared to ATL air mass origin, which has been observed in many other studies in Spain and the Mediterranean basin (Querol et al., 2019; Salvador et al., 2019; Conte et al., 2020).

##### 3.1.1. Major components

The contribution of the major components to PM10 for each type of monitoring station for the NAF and ATL air masses is shown in Fig. 3. Higher mean concentrations of crustal components ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Fe, Ca, K, Fe, and P) were found in traffic sites (Granada Norte, Principes, Carranque, and Mediterraneo), reaching 34–42% of the PM10 mass. However, the mean concentrations observed under the influence of NAF ( $20.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) were almost twice the mineral dust concentration for ATL air masses ( $11.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Lower concentrations ( $11.4\text{--}15.0 \mu\text{g m}^{-3}$  and  $7.2\text{--}8.6 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF and ATL air masses, respectively) were obtained for the urban-industrial background, except for Bailen ( $24.7$  and  $12.2 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF and ATL, respectively), related to a relevant ceramic industrial activity (Sánchez de la Campa and de la Rosa, 2014).

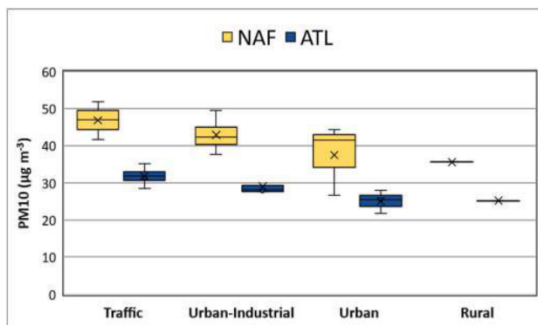


Fig. 2. Whisker and box plot of PM10 concentrations measured at the monitoring stations of Andalusia during the period (2007–2014) under NAF and ATL air masses.

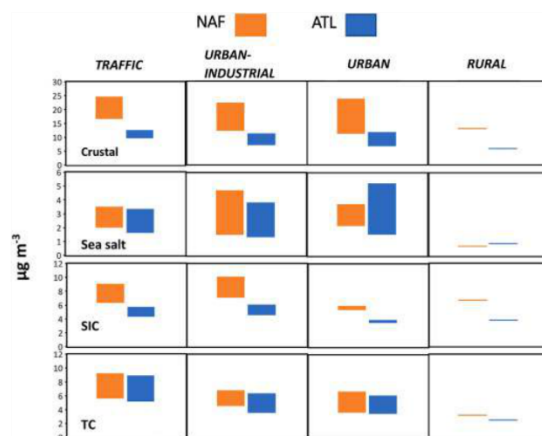


Fig. 3. Mean ranges of PM10 major components ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) measured at the monitoring stations of Andalusia under NAF and ATL air masses origin.

For urban monitoring stations, the mineral contribution ranged between  $9.3$  and  $19.8 \mu\text{g m}^{-3}$  during NAF events, compared to the interval  $5.6\text{--}9.8 \mu\text{g m}^{-3}$  registered under ATL influence. The mean concentration observed in the rural station (Matalascañas) during NAF episodes ( $13.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ) was more than twice that obtained during ATL air masses ( $5.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ). More marked concentration differences were observed at the stations (Granada Norte, Bailen, and Ronda Valle) with important local sources, mainly industrial or traffic. These monitoring sites are located in Eastern Andalusia, at higher altitudes, where the NAF air mass frequencies are higher. In conclusion, the differences between NAF and ATL samples could be due to several factors, such as site typology, local sources, and monitoring station altitude.

Regarding secondary inorganic compounds ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  non-sea salt and  $\text{NH}_4^+$ ), high mean concentrations were found at the industrial monitoring stations as is expected due to the anthropogenic  $\text{SO}_4^{2-}$  emissions from fuel oil combustion. A remarkable decrease in SIC concentrations compared to earlier periods was observed (e.g.  $10 \mu\text{g}\cdot\text{SIC m}^{-3}$ , Amato et al., 2014). The higher mean concentrations obtained under NAF air masses of these anthropogenic compounds ( $8.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ) in comparison to the ATL air masses ( $5.4 \mu\text{g m}^{-3}$ ). At the traffic sites, the concentrations found were similar to those measured at the industrial monitoring stations, with a mean value of  $7.7 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF air masses and  $5.1 \mu\text{g m}^{-3}$  for ATL influence. Lower mean concentrations were observed at urban ( $5.5$  and  $3.8 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF and ATL air masses, respectively) and rural ( $6.7$  and  $3.8 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF and ATL air masses, respectively).

The mean contribution of sea salt aerosol reached higher values at urban-industrial and rural monitoring stations ( $3.1\text{--}4.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ), coinciding with most of the coastal sites of the study. No significant differences were observed between the NAF and ATL air masses. The mean concentrations of TC under NAF air masses increased from  $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$  in rural background stations, to  $5.4$  and  $5.6 \mu\text{g m}^{-3}$  in urban and urban-industrial sites, respectively. The highest mean concentration ( $7.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) corresponded to traffic sites in relation to vehicle exhaust emissions. Furthermore, high levels of carbonaceous particles were also observed in Bailen, in agreement with previously published results (Sánchez de la Campa and de la Rosa, 2014). In this industrial estate, coke, olive husks, and wood are used as fuels for structural ceramic manufacturing (Sánchez de la Campa et al., 2010).

From these results concerning the crustal components, SIC and TC, it can be concluded that higher concentrations were always found under NAF events compared to ATL air masses origin, as has also been previously observed for PM10 concentrations.

3.1.2. Trace elements

The mean interannual concentrations of representative trace elements in PM10 were studied individually for each monitoring site (Fig. S3). The highest level of As was found in Campus, which was derived from nearby Cu-smelter emissions (Sánchez de la Campa et al., 2018). The difference of mean As concentrations between ATL (4.3 ng m<sup>-3</sup>) and NAF (7.2 ng m<sup>-3</sup>) air masses is remarkable, exceeding, in this case, the European annual target value (6 ng m<sup>-3</sup>), which does not take into account synoptic scenarios and air masses origin. In the case of the Campus monitoring station, these results suggest that during NAF events, there is an increase in As concentrations favoured by their coupling with industrial plumes (Fernández-Camacho et al., 2010). In this monitoring station, it is also noteworthy that the mean levels of Cu (64.2 ng m<sup>-3</sup>), Zn (63 ng m<sup>-3</sup>), Pb (16.3 ng m<sup>-3</sup>), Cd (0.76 ng m<sup>-3</sup>), and Bi (0.96 ng m<sup>-3</sup>) under NAF influence, originated from the Cu-smelter

activities. However, concerning the elements with annual target values in the EU Normative, air quality thresholds were not exceeded (500 ng Pb·m<sup>-3</sup>, EU, 2008; 5 ng Cd·m<sup>-3</sup>, EU, 2004) in Huelva.

Lepanto is characterised by high mean levels of Cu and Zn (105 and 219 ng m<sup>-3</sup>, respectively, for NAF episodes) as a result of nearby smelters of these metals. Another example of high concentrations of Cu was found in Bailen (137 ng m<sup>-3</sup> under NAF) and was related to a nearby ceramic industry (Sánchez de la Campa et al., 2014).

V and Ni are other tracers of industrial activity linked to ship traffic emissions and petrochemical activities (Moreno et al., 2006). High mean Ni concentrations were observed in the Strait of Gibraltar (La Linea and Puente Mayorga), showing similar concentrations of NAF and ATL masses (14–18 ng m<sup>-3</sup>) (Fig. S3), although the European limit did not exceed (EU, 2004). Levels of V also showed high mean values in these industrial monitoring sites, especially during NAF episodes (36.2 and

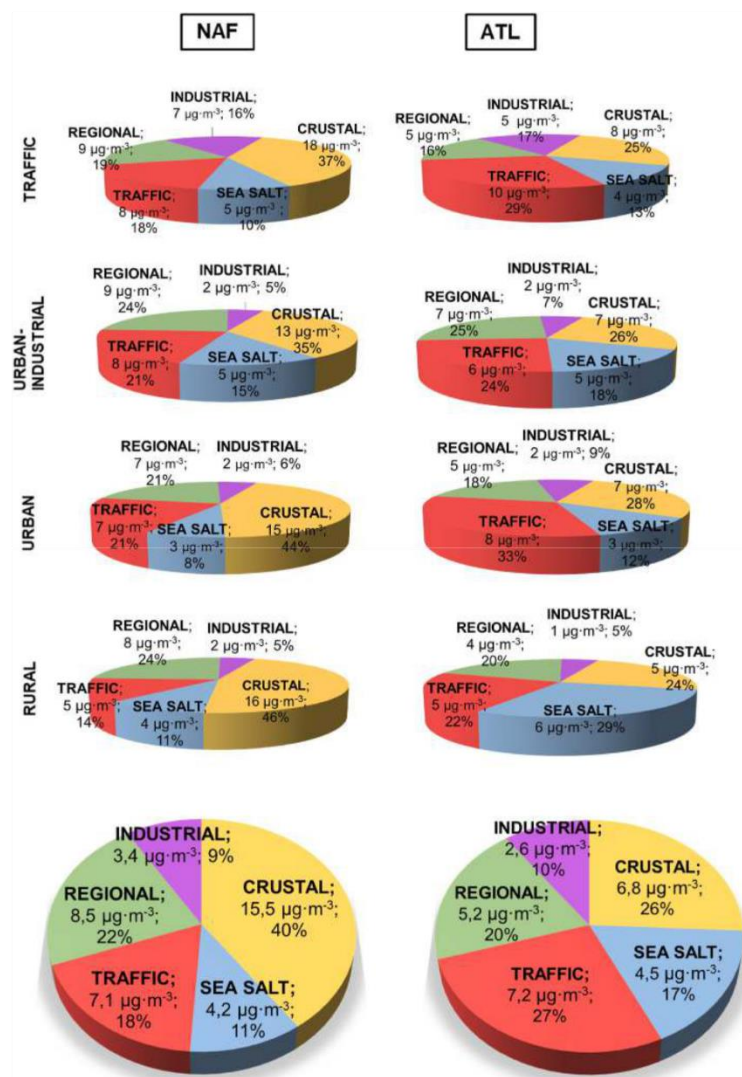


Fig. 4. Pie charts of average source contribution (µg m<sup>-3</sup>, %) to PM10 for the selected monitoring stations under NAF and ATL air masses.



31.9 ng m<sup>-3</sup> at Puente Mayorga and La Línea, respectively). (Fig. S3). Rodríguez et al. (2011) reported the presence of V in desert dust as a consequence of industrial emissions from North Africa. Furthermore, as has been previously observed (Sánchez de la Campa et al., 2014), the coke used as fuel in brick factories in Bailen resulted in high V concentrations (33.5 ng m<sup>-3</sup> in NAF air masses).

Maximum values of mean Cr concentrations were registered at La Línea and Puente Mayorga (8.5 and 8.9 ng m<sup>-3</sup>, respectively for NAF), derived from the industrial activity of a stainless-steel factory. In this case, Cr concentrations under ATL air masses (11.9 and 10.9 ng m<sup>-3</sup> at La Línea and Puente Mayorga, respectively) are higher because of the dominant westerly wind in the area (Pandolfi et al., 2011). Likewise, this metal can be found in high concentrations (5.9 ng m<sup>-3</sup> for NAF) in Granada Norte, and is derived from heavy traffic. The hot-spot traffic monitoring sites considered in this work showed the highest mean concentrations of Sn and Sb and trace elements related to brake and tyre wear. Average Sn and Sb levels found at Granada Norte during NAF episodes were 5.2 and 4.1 ng m<sup>-3</sup>, respectively. In addition, the non-exhaust vehicle emissions caused high mean concentrations of Cu and Cr (approximately 60 and 5 ng m<sup>-3</sup>, respectively) in the traffic sites.

### 3.2. Source contribution analysis (NAF vs ATL)

Following the PMF model described above, a source apportionment analysis using PMF 5.0 was performed to identify and quantify the natural and anthropogenic sources contributing to PM10 at every monitoring station during the period 2007–2014. Fig. 4 shows the different sources determined by considering the two main air masses originating in the study area, NAF and ATL.

The contribution of the sources is highly defined by the type and location of the monitoring stations. Nevertheless, the majority of them have the contribution of two main groups of sources in common: natural (crustal and sea salt) and anthropogenic (traffic, regional, and industrial).

The **crustal source** showed typical silicate components, such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Ca, Rb, Ti, Mn, and Sr. These soil-like elements are mainly derived from local dust resuspension and long-range transport of North African dust. As expected for an area close to the sea, a **sea salt** source was also identified with the characteristic marine elements Na, Cl, and Mg.

The **traffic source** was characterised by high concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and total carbon (TC) due to vehicle exhaust emissions. Furthermore, high concentrations of Sn, Sb, Cu, Zn, K, Ca, and Ti were

also found within this source, originating from the non-exhaust vehicle emissions (brake and tyre wear and road dust resuspension) (Amato et al., 2014).

Another source found in all monitoring sites was a **regional** one, with SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> as typical components. These components are normally associated with emissions from petrochemical activities or maritime transport, characterised by high concentrations of Ni, V, Co, Sn, Pb, Sb, Cr, and Mn. Moreover, an **industrial** source was identified in some of the monitoring stations with a specific chemical profile determined by nearby industrial activities.

Table 1 summarises the average source contribution of the selected monitoring stations under NAF and ATL air masses. Concerning the crustal source, a higher mean contribution under NAF (15 µg m<sup>-3</sup>) influence compared to ATL (6 µg m<sup>-3</sup>) air masses (Fig. 4), as a consequence of the mineral components coming from the desert dust, has been observed. Maximum mean concentrations of the crustal source were obtained at the hot-spot traffic sites (19.1 and 19.8 at Granada Norte and Carranque under NAF events, respectively) (Table 1). These high values, derived from the road dust resuspension coupled to NAF dust, are in the range observed in previous works in the Mediterranean basin (Querol et al., 2008; Pandolfi et al., 2016). In general, the concentration of the sea salt source was higher at the coastal monitoring stations with a similar contribution under NAF and ATL events (4 and 5 µg m<sup>-3</sup>, respectively).

The same mean contribution of the traffic source was found for NAF and ATL (7 µg m<sup>-3</sup>) in most of the monitoring sites. This fact was also observed in Principes (Fernández-Camacho et al., 2016), and can be attributed to the fine particulate fraction origin of the traffic-related compounds (Amato et al., 2014). It is also worth noting that NAF events normally occur during warmer seasons, whereas traffic sources always increase their contribution during the winter (Cesari et al., 2018; Mazzei et al., 2008). Furthermore, in some monitoring sites, this source was mixed with biomass combustion (with K as the main tracer) (Alves et al., 2011).

Regarding the regional source, derived mainly from long-range anthropogenic emissions, contributions were almost twice under NAF events in most of the monitoring stations (Table 1). A mean concentration of 8 µg m<sup>-3</sup> was obtained for NAF air masses in comparison to ATL (5 µg m<sup>-3</sup>), within the range described in other Southern European cities (Amato et al., 2014; Cesari et al., 2018), although no difference between NAF and ATL air masses has been found in these studies.

Different industrial sources were identified according to the industrial activity developed in the area surrounding each monitoring station.

Table 1

Mean source contribution (µg m<sup>-3</sup>) to PM10 levels at the monitoring stations of Andalusia under North African (N) and Atlantic (A) air masses during the period 2007–2014.

Monitoring station	Natural Sources µg m <sup>-3</sup> (%)				Anthropogenic sources µg m <sup>-3</sup> (%)					
	Crustal		Sea salt		Traffic		Regional		Industrial	
Traffic	NAF	ATL	NAF	ATL	NAF	ATL	NAF	ATL	NAF	ATL
Granada Norte	19.1 (39)	5.1 (16)	2.6 (5)	2.0 (16)	14.8 (30) <sup>a</sup>	17.1 (51) <sup>a</sup>	12.6 (26)	8.8 (27)	–	–
Principes	15.4 (35)	6.8 (23)	3.9 (9)	3.4 (12)	7.3 (17)	8.3 (28)	9.4 (22)	5.2 (18)	7.5 (17)	5.5 (19)
Carranque	19.8 (49)	11.6 (42)	8.3 (21)	5.9 (21)	6.2 (15)	6.3 (23)	6.2 (15)	4.1 (14)	–	–
Mediterraneo	16.6 (50)	9.7 (38)	4.1 (12)	5.4 (22)	4.9 (15) <sup>a</sup>	6.4 (25) <sup>a</sup>	7.9 (23)	3.7 (15)	–	–
<b>Urban-Industrial</b>										
Bailen	16.7 (39)	7.1 (24)	4.4 (11)	3.1 (11)	6.0 (14)	7.0 (24)	11.6 (27) <sup>b</sup>	9.4 (32) <sup>b</sup>	3.9 (9)	2.8 (9)
Campus	8.7 (28)	4.8 (21)	4.4 (14)	4.3 (18)	7.9 (25) <sup>a</sup>	8 (34) <sup>a</sup>	8.3 (27)	4.9 (21)	2.1 (6)	1.4 (6)
La Línea	12.6 (34)	7.7 (29)	4.5 (12)	4.6 (18)	11.1 (29)	5.0 (19)	8.4 (22)	7.2 (28)	1.1 (3)	1.5 (6)
Pte. Mayorga	13.9 (37)	8.0 (29)	8.5 (22)	7.0 (26)	6.8 (18) <sup>a</sup>	5.8 (21) <sup>a</sup>	7.6 (20)	5.3 (19)	1.0 (3)	1.3 (5)
<b>Urban</b>										
Ronda Valle	17.5 (49)	7 (29)	2.9 (8)	2.1 (9)	9.3 (26)	9.9 (42)	6.3 (17) <sup>b</sup>	4.7 (20) <sup>b</sup>	–	–
Lepanto	20.1(48)	8.6 (33)	1.4 (3)	1.2 (1)	7.4 (18) <sup>b</sup>	8.3 (32) <sup>b</sup>	10.8 (26)	5.6 (22)	2.1 (5)	2.1 (8)
San Fernando	8.9 (37)	5.2 (26)	4.4 (18)	5.5 (28)	5.3 (23) <sup>a</sup>	6.1 (30) <sup>a</sup>	5.1 (22)	3.3 (16)	–	–
<b>Rural</b>										
Matalascañas	15.9 (46)	5.0 (24)	3.7 (11)	6.2 (29)	4.7 (14) <sup>a</sup>	4.8 (22) <sup>a</sup>	8.5 (24)	4.2 (20)	1.8 (5)	1.1 (5)

<sup>a</sup> Traffic + Combustion.

<sup>b</sup> Regional + Combustion.

At the Bailen industrial site, a source characterised by high concentrations of V, Ni, Pb, and  $\text{SO}_4^{2-}$  was found. These components, derived from brick factory emissions (Sánchez de la Campa and de la Rosa, 2010), showed a contribution of 3.9 and  $2.8 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF and ATL influence, respectively. Two industrial sources were observed at Campus. The first one, typified by Cu, Zn, As, Cd, and Pb, corresponds to the emissions from a Cu-smelter (Fernández-Camacho et al., 2010). Another industrial source is the production of phosphate derivatives, which has also been described by other authors (Querol et al., 2002; Alastuey et al., 2006; Fernández-Camacho et al., 2012). The sum of the two industrial sources contributed to PM10 mass 2.1 and  $1.4 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF and ATL air masses, respectively. Even though Matalascañas is considered a rural site, an industrial source derived from the two industrial estates mentioned above at the Campus site was identified. This is due to the closeness (ca. 30 km) of the rural station to the industrial activity, representing a contribution of 2.0 and  $1.0 \mu\text{g m}^{-3}$  under NAF and ATL air masses.

The two monitoring stations located near the Strait of Gibraltar (La Línea and Puente Mayorga) presented an industrial source characterised by high concentrations of Cr, Ni, Zn, Mn, Cd, and Pb, related to the metallurgical activity emissions (Li et al., 2018). In this case, a similar contribution of this source was observed under ATL air masses ( $1.5$  and  $1.3 \mu\text{g m}^{-3}$  at La Línea and Puente Mayorga, respectively) compared to NAF events ( $1.1$  and  $1.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ) related to dominant western winds in the area (Sánchez de la Campa et al., 2011).

Other monitoring stations with industrial sources are Principes traffic site due to local industrial emissions from detergent production (Fernández-Camacho et al., 2016); and the urban station of Lepanto, as a result of metallurgic-related activities developed close to the monitoring station (de la Rosa et al., 2010; Sánchez-Rodas et al., 2017).

The most significant difference between the studied air mass origins was observed in the average contribution of the crustal source ( $15.5$  and  $6.8 \mu\text{g m}^{-3}$  for NAF and ATL, respectively), corresponding to an increase of 128%. This has already been postulated as the main reason for the PM10 concentration difference (Rodríguez et al., 2011; Salvador et al., 2019). However, the higher contribution of some anthropogenic pollutants to NAF events is also remarkable. Even though the traffic pollutants kept similar concentrations under both air masses, an increase in the sum of regional and industrial sources when comparing NAF ( $11.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ) and ATL ( $7.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ) events was noticed, representing a difference of 51% (Fig. 3). This may suggest an influence of the dust coming from North Africa over the anthropogenic pollutants, in addition to the well-known mineral contribution of these events.

North African dust events are associated with an increased risk of mortality (Tobías et al., 2011; Pandolfi et al., 2014; Stafoggia et al., 2016). These dust episodes cause PBL reduction due to a pushing-down effect of the warm overlying African air masses, which changes the temperature profile and lowers the inversion (Pandolfi et al., 2013). Consequently, anthropogenic emissions tended to accumulate. The fine grain size origin of anthropogenic particle pollutants and their high concentration in toxic elements have harmful effects on the health of the population. Hence, environmental managers should take appropriate actions to reduce local emissions during NAF events to ensure good air quality.

#### 4. Conclusions

The present study highlights the importance of performing long-term series studies of source contribution using chemical data of PM10 at the regional level in Southern Europe. Mean PM10 concentrations and their chemical composition were studied during the period from 2007 to 2014 to differentiate between two scenarios: NAF events and ATL air masses origin. The results showed an increase in the mean PM10 concentrations under the NAF episodes compared to the ATL air masses. Furthermore, SIC compounds and some toxic elements (As, V, Ni, Pb, and Bi) related to industrial emissions also presented higher mean concentrations under

these dust events.

Two main groups of sources have been identified by PMF, considering the origin of NAF and ATL air masses: natural (crustal and sea salt) and anthropogenic (traffic, regional, and industrial). The crustal contribution represents a gain of 128% during the NAF air masses. In addition, there was also a significant increase (51%) in anthropogenic sources, suggesting an influence of the NAF events on local anthropogenic emissions. Therefore, it has been demonstrated at the regional level that dust coming from North Africa affects not only PM10 exceedances but also their chemical composition. The population could be especially exposed to more harmful air quality during these days, and hence, additional considerations should be taken to reduce the toxic anthropogenic pollution affecting human health.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

We would like to acknowledge the project of the Ministry of Science, Innovation, and Universities of Spain (Project RTI 2018-095937-B-I00) and the Environmental Agency of Andalusia for financial and technical support. Funding for open access charge: Universidad de Huelva / CBUA.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118065>.

#### Sample Credit author statement

María Millán Martínez: Investigation, Writing Original Draft. Daniel Sánchez-Rodas: Reviewing, Methodology. Ana M. Sánchez de la Campa: Reviewing, Methodology. Jesús D. de la Rosa: Funding Acquisition, Reviewing.

#### References

- Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C.R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Mantilla, E., García dos Santos, S., 2006. Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in southwest Spain. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 993–1006. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464502>.
- Alves, C., Goncalves, C., Fernandes, A.P., Tarelho, L., Pio, C., 2011. Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types. *Atmos. Res.* 101, 692–700. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.04.015>.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P. K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2. *Atmos. Environ.* 43, 2770–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>.
- Amato, F., Alastuey, A., de la Rosa, J., Gonzalez-Castanedo, Y., Sánchez de la Campa, A. M., Pandolfi, M., Lozano, A., Contreras González, J., Querol, X., 2014. Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.5194/acp-14-3533-2014>.
- Cabello, M., Orza, J.A.G., Dueñas, C., Liger, E., Gordo, E., Cañete, S., 2016. Back-trajectory analysis of African dust outbreaks at a coastal city in southern Spain: selection of starting heights and assessment of African and concurrent Mediterranean contributions. *Atmos. Environ.* 140, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.047>.
- Cachorro, V.E., Toledano, C., Prats, N., Sorribas, M., Mogo, S., Berjon, A., Torres, B., Rodrigo, R., de la Rosa, J., De Frutos, A.M., 2008. The strongest desert dust intrusion mixed with smoke over the Iberian Peninsula registered with Sun photometry. *J. Geophys. Res.* 113, D14S04. <https://doi.org/10.1029/2007JD009582>.
- Cesari, D., De Benedetto, G.E., Bonasoni, P., Busetto, M., Dinioi, A., Merico, E., Chirizzi, D., Cristofanelli, P., Donato, A., Grasso, F.M., Marinoni, A., Pennetta, A., Contini, D., 2018. Seasonal variability of PM2.5 and PM10 composition and sources in an urban background site in Southern Italy. *Sci. Total Environ.* 612, 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.230>.

- Conte, M., Merico, E., Cesari, D., Dinoi, A., Grasso, F.M., Donato, A., Guascito, M.R., Contini, D., 2020. Long-term characterisation of African dust advection in south-eastern Italy: influence on fine and coarse particle concentrations, size distributions, and carbon content. *Atmos. Res.* 233, 10469–10490. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104690>.
- de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., Gonzalez-Castanedo, Y., Fernandez-Camacho, R., Stein, A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atmos. Environ. Times* 44, 4595–4605. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.009>.
- Escudero, M., Querol, X., Pey, J., Alastuey, A., Pérez, N., Ferreira, F., Alonso, S., Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmos. Environ.* 41, 5516–5524. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.047>.
- European Commission, 2004. Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air last accessed July 2017. <https://bit.ly/2PQHh7W>.
- European Commission, 2008. Directive 2008/50/CE on ambient air quality and cleaner air for Europe last accessed July 2017. <https://bit.ly/2R7Peu3>.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmos. Res.* 96, 590–601. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.01.008>.
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., García-Orellana, I., Nava, S., 2012. Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. *Atmos. Environ.* 61, 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.003>.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., 2016. Trends and sources vs air mass origins in a major city in South-western Europe: implications for air quality management. *Sci. Total Environ.* 553, 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.079>.
- Galindo, N., Yubero, E., Nicolás, J.F., Varela, M., Clemente, A., 2018. Day-night variability of PM10 components at a Mediterranean urban site during winter. *Air Qual. Atmos. Health* 11, 1251–1258. <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0627-8>.
- Ginoux, P., Prospero, J.M., Gill, T.E., Hsu, N.C., Zhao, M., 2010. Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products. *Rev. Geophys.* 50, 10875–10893. <https://doi.org/10.1029/2012RG000388>.
- Jiménez, E., Linares, C., Martínez, D., Díaz, J., 2010. Role of Saharan dust in the relationship between particulate matter and short-term daily mortality among the elderly in Madrid (Spain). *Sci. Total Environ.* 408 (23), 5729–5736. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.049>.
- Li, J., Chen, B., de la Campa A M, S., Alastuey, A., Querol, X., de la Rosa, J.D., 2018. 2005–2014 trends of PM10 source contributions in an industrialized area of southern Spain. *Environ. Pollut.* 236, 570–579. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.101>.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 19, GB4030. <https://doi.org/10.1029/2004GB002402>.
- Mahowald, N.M., Kloster, S., Engelstaedter, S., Moore, J.K., Mukhopadhyay, S., Mcconnell, J.R., Albani, S., Doney, S.C., Bhattacharya, A., Curran, M.A.J., Flanner, M.G., Hoffman, F.M., Lawrence, D.M., Lindsay, K., Mayewski, P.A., Neff, J., Rothenberg, D., Thomas, E., Thornton, P.E., Zender, C.S., 2010. Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10875–10893. <https://doi.org/10.5194/acp-10-10875-2010>.
- Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., 2008. Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Sci. Total Environ.* 401, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.008>.
- Middleton, N., 2019. Variability and trends in dust storm frequency on decadal timescales: climatic Drivers and Human Impacts. *Geosciences* 9 (6), 261. <https://doi.org/10.3390/geosciences9060261>.
- Milford, C., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., Rodríguez, R., Castell, N., Marrero, C., Bustos, J.J., de la Rosa, J., Stein, A.F., 2016. Black carbon aerosol measurements and simulation in two cities in south-west Spain. *Atmos. Environ.* 126, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.026>.
- Millán-Martínez, M., Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., de la Rosa, J.D., 2021. Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain). *Environ. Pollut.* 274, 116268–116278. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116268>.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A.M., Artinano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmos. Environ.* 40, 6791–6803. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.074>.
- Paatero, P., 1997. Least square formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometr. Intell. Lab. Syst. J.* 3, 23–35. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5).
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta* 490, 277–289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01643-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4).
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J.d.l., Mantilla, E., Campa, A.S. d.l., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 260–269. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0373-4>.
- Pandolfi, M., Martucci, G., Querol, X., Alastuey, A., Wilsenack, F., Frey, S., O'Dowd, C.D., Dall'Osto, M., 2013. Continuous atmospheric boundary layer observations in the coastal urban area of Barcelona during SAPUSS. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4983–4996. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4983-2013>.
- Pandolfi, M., Tobias, A., Alastuey, A., Sunyer, J., Schwartz, J., Lorente, J., Pey, J., Querol, X., 2014. Effect of atmospheric mixing layer depth variations on urban air quality and daily mortality during Saharan dust outbreaks. *Sci. Total Environ.* 494–495, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.004>.
- Pandolfi, M., Alastuey, A., Pérez, N., Reche, C., Castro, I., Shtalov, V., Querol, X., 2016. Trends analysis of PM source contributions and chemical tracers in NE Spain during 2004–2014: a multi-exponential approach. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 11787–11805. <https://doi.org/10.5194/acp-16-11787-2016>.
- Pérez, L., Tobias, A., Querol, X., Künzli, N., Pey, J., Alastuey, A., Viana, M., Valero, N., González-Cabrè, M., Sunyer, J., 2008. Coarse particles from Saharan dust and daily mortality. *Epidemiology* 19 (6), 800–807. <https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e31818131cf>.
- Pérez, L., Tobias, A., Querol, X., Pey, J., Alastuey, A., Diaz, J., et al., 2012. Saharan dust, particulate matter and cause-specific mortality: a case-crossover study in Barcelona (Spain). *Environ. Int.* 48, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.07.001>.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F., Stafoggia, M., 2013. African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001–2011: PM10 concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1395–1410. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1395-2013>.
- Prospero, J.M., 1999. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of Southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 3396–3403. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3396>.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmos. Environ.* 36, 3113–3125. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00257-1).
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Rodríguez, S., Artinano, B., Salvador, P., García dos Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C.R., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A.M., Menendez, M., Gil, J.J., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *J. Aerosol Sci.* 35, 1151–1172. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.04.002>.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artinano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández-Partier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Mingüillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmos. Environ.* 42, 3964–3979. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.071>.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Pandolfi, M., Cusack, M., Pérez, N., Viana, M., Moreno, T., Mihalopoulos, N., Kallos, G., Kleanthous, S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmos. Environ.* 43 (28), 4266–4277. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.013>.
- Querol, X., Pérez, N., Reche, C., Ealo, M., Ripoll, A., Tur, J., Pandolfi, M., Pey, J., Salvador, P., Moreno, T., Alastuey, A., 2019. African dust and air quality over Spain: is it only dust that matters? *Sci. Total Environ.* 686, 737–752. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.349>.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmos. Environ.* 35, 2433–2447. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00496-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00496-9).
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.-P., Dell'Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K.-F., Harrison, R., Tardivo, R., Scarnato, B., Gemelli, V., 2007. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2217–2232. <https://doi.org/10.5194/acp-7-2217-2007>.
- Rodríguez, S., Alastuey, A., Alonso-Pérez, S., Querol, X., Cuevas, E., Abreu-Afonso, J., Viana, M., Pandolfi, M., De La Rosa, J., 2011. Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6663–6685. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6663-2011>.
- Sajani, S.Z., Miglio, R., Bonasoni, P., Cristofanelli, P., Marinoni, A., Sartini, C., Goldoni, C.A., Girolamo, G., Lauriola, P., 2011. Saharan dust and daily mortality in emilia-romagna (Italy) occup. *Environ. Med.* 68, 446–451. <https://doi.org/10.1136/oem.2010.058156>.
- Salvador, P., Artinano, B., Molero, F., Viana, M., Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. African dust contribution to ambient aerosol levels across central Spain: characterization of long-range transport episodes of desert dust. *Atmos. Res.* 127, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.12.011>.
- Salvador, P., Alonso, S., Pey, J., Artinano, B., de Bustos, J.J., Alastuey, A., Querol, X., 2014. African dust outbreaks over the western Mediterranean basin: 11 year characterization of atmospheric circulation patterns and dust source areas. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 6759–6775. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6759-2014>.
- Salvador, P., Molero, F., Fernandez, A.J., Tobias, A., Pandolfi, M., Gómez-Moreno, F.J., Barreiro, M., Pérez, N., Marco, I.M., Revuelta, M.A., Querol, X., Artinano, B., 2019. Synergistic effect of the occurrence of African dust outbreaks on atmospheric pollutant levels in the Madrid metropolitan area. *Atmos. Res.* 226, 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.04.025>.

- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., 2014. Implications for air quality and the impact of financial and economic crisis in South Spain: geochemical evolution of atmospheric aerosol in the ceramic region of Bailén. *Atmos. Environ.* 98, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.023>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM10 in the Huelva region, southwestern Spain. *Environ. Res.* 103, 305–316. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.06.011>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Pío, C., 2010. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmos. Res.* 96, 633–644. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.011>.
- Sánchez de la Campa, A., Moreno, T., De La Rosa, J., Alastuey, A., Querol, X., 2011. Size distribution and chemical composition of metalliferous stack emission particles in the San Roque petroleum refinery complex, southern Spain. *J. Hazard Mater.* 190, 713–722. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.104>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Sánchez-Rodas, D., Alsioufi, L., Alastuey, A., Querol, X., Jesús, D., 2018. Air quality trends in an industrialised area of SW Spain. *J. Clean. Prod.* 186, 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.122>.
- Sánchez-Rodas, S., Alsioufi, L., Sanchez De La Campa, A.M., Gonzalez-Castanedo, Y., 2017. Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter. *J. Hazard Mater.* 324, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.051>.
- Stafoggia, M., Zauli-Sajani, S., Pey, J., Samoli, E., Alessandrini, E., Basagaña, X., Cernigliaro, A., Chiusolo, M., Demaria, M., Díaz, J., et al., 2016. Desert dust outbreaks in Southern Europe: contribution to daily PM10 concentrations and short-term associations with mortality and hospital admissions. *Environ. Health Perspect.* 124, 413–419. <https://doi.org/10.1289/ehp.1409164>.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modelling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- Tobías, A., Pérez, L., Díaz, J., Linares, C., Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2011. Short-term effects of particulate matter on total mortality during Saharan dust outbreaks: a case-crossover analysis in Madrid (Spain). *Sci. Total Environ.* 412–413, 386–389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.027>.
- Tobías, A., Rivas, I., Reche, C., Alastuey, A., Rodríguez, S., Fernández-Camacho, R., Querol, X., 2018. Short-term effects of ultrafine particles on daily mortality by primary vehicle exhaust versus secondary origin in three Spanish cities. *Environ. Int.* 111, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.11.015>.
- Twohy, C.H., Kreidenweis, S.M., Eidhammer, T., Browell, E.V., Heymsfield, A.J., Bansemir, A.R., Anderson, B.E., Chen, G., Ismail, S., DeMott, P.J., Van Den Heever, S.C., 2009. Saharan dust particles nucleate droplets in eastern Atlantic clouds. *Geophys. Res. Lett.* 36, L01807. <https://doi.org/10.1029/2008GL035846>.
- UNE-EN 12341, 2015. Standard Gravimetric Measurement Method for Determination of the PM10 or PM2.5 Mass Concentration of Suspended Particulate Matter.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S., 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmos. Environ.* 36, 5751–5875. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00463-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00463-6).
- Zhang, X., Zhao, L., Tong, D., Wu, G., Dan, M., Teng, B.A., 2016. Systematic review of global desert dust and associated human health effects. *Atmosphere* 7, 158. <https://doi.org/10.3390/atmos7120158>.

### 4.3. Artículo III: Impact of the SARS-CoV-2 lockdown measures in Southern Spain on PM10 trace elements concentrations.

Se ha estudiado la concentración de elementos traza en PM10, y los niveles de gases contaminantes (NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>) y PM10 durante el año 2020 en la región de Andalucía. De este modo, se pretende conocer la influencia de las restricciones debidas a la pandemia de la Covid-19 sobre la emisión de dichos contaminantes, y hasta donde se puede aplicar medidas de restricciones por parte de los gestores de calidad del aire, para su mejora. Con objeto de alcanzar una mejor comprensión de la evolución de los contaminantes, se han considerado tres subperíodos de estudios: pre-confinamiento, confinamiento y relajación,

La comparación entre los datos obtenidos en 2020 y los correspondientes al período 2013-2016, mostraron un descenso general de los niveles de NO<sub>2</sub> durante el confinamiento. Este descenso es especialmente acusado en los emplazamientos con tráfico denso, ya que la emisión de este contaminante gaseoso está directamente relacionada con el tráfico rodado. El descenso de los niveles de PM10 en el período de confinamiento fue menor que en el caso del NO<sub>2</sub>, debido a la variedad de sus fuentes de origen tanto naturales como antropogénicas.

En cuanto a la concentración de elementos traza en PM10, se observó un claro descenso en aquellos que están asociados a las emisiones de tráfico (principalmente Sn y Sb) durante los meses de confinamiento cuando se comparó con años anteriores. Sin embargo, teniendo en cuenta la concentración de elementos derivados de emisiones industriales específicas, se dieron diferentes escenarios. En la Bahía de Algeciras, la variación de las concentraciones de V, Ni y Cr durante los tres subperíodos considerados fue similar. Además, tampoco se observó una reducción en los impactos de SO<sub>2</sub>, indicando que la actividad industrial se mantuvo constante durante el confinamiento. Por el contrario, en la zona de Bailén, sí se produjo un descenso en las concentraciones de Ni, V, Cu, Zn, y Pb en el confinamiento (20–30%). Estos elementos se asocian a la producción de cerámica que se desarrolla en esta área, por lo que la disminución podría deberse a una menor demanda de estos productos por parte del sector de la construcción. Finalmente, en la ciudad de Huelva, los elementos derivados de la industria de fundición de Cu (mayoritariamente As, Cu y Zn) mostraron una mayor disminución de su concentración durante los períodos de confinamiento y relajación (50-70%). Sin embargo, desde el punto de vista anual en la estación de La Rábida se ha alcanzado una concentración de As de 6.1 ng m<sup>-3</sup>, superando el límite objetivo europeo, a pesar de las reducciones observadas en el confinamiento. Asimismo, los impactos de SO<sub>2</sub>, procedentes en su mayoría de esta industria, disminuyeron en marzo de 2020, apuntando a una reducción de las emisiones de la actividad metalúrgica.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Impact of the SARS-CoV-2 lockdown measures in Southern Spain on PM10 trace element and gaseous pollutant concentrations

María Millán-Martínez<sup>a,b,\*</sup>, Daniel Sánchez-Rodas<sup>a,b</sup>, Ana M. Sánchez de la Campa<sup>a,c</sup>,  
Jesús de la Rosa<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Associate Unit CSIC-University of Huelva "Atmospheric Pollution", Center for Research in Sustainable Chemistry - CIQSO, University of Huelva, E21071, Huelva, Spain

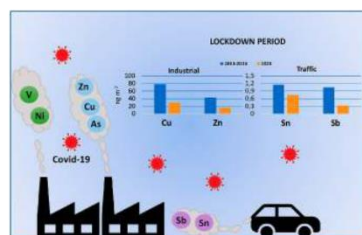
<sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071, Huelva, Spain

<sup>c</sup> Department of Earth Science, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071, Huelva, Spain

### HIGHLIGHTS

- The effect of Covid-19 lockdown over air pollutants has been studied at Andalusia.
- PM10 trace elements and NO<sub>2</sub> levels, related to traffic, were highly reduced.
- General conclusions for industrial sites cannot be drawn.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr. R Ebinghaus

**Keywords:**  
Lockdown  
Covid-19  
PM10 trace elements  
Industrial activity  
Traffic

### ABSTRACT

Trace element concentrations within PM10, gaseous pollutants (NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>), and PM10 levels were studied during the Covid-19 lockdown at a regional level in Southern Spain (Andalusia). Pollutant concentrations were compared considering different mobility periods (pre-lockdown, lockdown, and relaxation) in 2020 and previous years (2013–2016). An acute decrease in NO<sub>2</sub> levels (<50%) was observed as a consequence of traffic diminution during the confinement period. Moreover, a lower reduction in PM10 levels and a non-clear pattern for SO<sub>2</sub> levels were observed.

During the lockdown period, PM10 elements released from traffic emissions (Sn and Sb) showed the highest concentration diminution in the study area. Regarding the primary industrial sites, there were no significant differences in V, Ni, La, and Cr concentration reduction during 2020 associated with industrial activity (stainless steel and oil refinery) in Algeciras Bay. Similarly, concentrations of Zn showed the same behaviour at Cordoba, indicating that the Zn-smelter activity was not affected by the lockdown. Nevertheless, stronger reductions of Cu, Zn, and As in Huelva during the confinement period indicated a decrease in the nearby Cu-smelter emissions. Brick factories in Bailen were also influenced by the confinement measures, as corroborated by the marked decrease in concentrations of Ni, V, Cu, and Zn during the lockdown compared to that from previous years.

\* Corresponding author. Associate Unit CSIC-University of Huelva "Atmospheric Pollution", Center for Research in Sustainable Chemistry - CIQSO, University of Huelva, E21071, Huelva, Spain.

E-mail address: [maria.millan@dqcm.uhu.es](mailto:maria.millan@dqcm.uhu.es) (M. Millán-Martínez).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134853>

Received 10 February 2022; Received in revised form 23 April 2022; Accepted 3 May 2022

Available online 7 May 2022

0045-6535/© 2022 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

This work has shown the baseline concentrations of trace elements of PM10, which is of great value to air quality managers in order to minimise pollution levels by applying the confinement of the population, affecting both traffic and industrial anthropogenic activities.

## 1. Introduction

By the end of 2019, the first case of Covid-19 (derived from the coronavirus SARS-CoV-2) was reported in Wuhan (China). The virus rapidly spread into Europe throughout Italy, and on 11th March a global pandemic was declared by the World Health Organization (WHO, 2020a). Since then, several countries have established lockdown measures to minimise the number of people infected. With the aim of diminishing human mobility, most economic activities, except those for essential purposes, were reduced. Consequently, flights, trains, and vehicular and public transportation were stopped. This exceptional situation supposed an enormous change from a social, economic, and environmental point of view.

The scientific community took this opportunity to study air quality with less human influence on the environment. TROPOMI and OMI satellite image analysis showed that NO<sub>2</sub> levels decreased in China (40%), South Korea (30%), the United States (42–48%), and Western Europe (20–38%) (Bauwens et al., 2020) during the corresponding confinement periods. Other studies in China have also reported the reduction of gaseous pollutants and PM10 and PM2.5, as a result of lower emissions from road traffic and coal combustion (Xu et al., 2020; Silver et al., 2020). Furthermore, a marked decrease in PM2.5 concentrations was observed in India and the USA, especially in major urban cities with traffic influence (Chen et al., 2020; Mahato and Ghosh, 2020). However, these observations did not always apply to SO<sub>2</sub> levels, which experienced only a slight decrease (Shi and Brasseur, 2020; Kandari and Kumar, 2021). SO<sub>2</sub> emissions were associated with coal burning for residential heating and energy production, and these activities were not suspended during the confinement periods. Apart from evaluating the drop in air pollutant concentrations, other studies have emphasised the relationship between exposure to atmospheric pollution and Covid-19 deaths (Wu et al., 2020; Shakoob et al., 2020). It has been demonstrated that the presence of certain air pollutants (i.e. NO<sub>2</sub>, PM10, and PM2.5) increases respiratory and cardiovascular health problems. Therefore, polluted air can involve an extra risk, considering that the virus spreads by droplet and aerosol transmission (Wang and Du, 2020; Zhu et al., 2020; Naqvi et al., 2021).

The Covid-19 virus quickly reached Europe at the end of March 2020; therefore, restriction measures were taken across the territory. Filonchik et al. (2021) showed the greatest reduction in PM10 and PM2.5 concentrations in April and March 2020 compared to the same period in 2019 in large cities of Poland. Other European cities from the UK and Italy found a clear decrease in NO<sub>x</sub> levels, while SO<sub>2</sub> did not have the same pattern at all monitoring sites (Collivignarelli et al., 2020; Donzelli et al., 2020; Higham et al., 2021; Wyche et al., 2021). In spite of the numerous works mentioned above, all of them focus on the study of gaseous and particulate matter (PM) concentration changes, neglecting its chemical composition.

Spain is one of the countries most affected by Covid-19, becoming the fifth state with the highest number of cases (WHO, 2020b). On 14th March, Spain's President declared a state of emergency, imposing a lockdown across the country and limiting all unnecessary displacements of the people. The confinement period in Spain was approximately two months followed by a progressive relaxation period. Subsequently, a "new normal" was created. In addition to the rest of the world, many research groups have studied the changes in air quality in Spain considering these three periods. The authors concluded in an important reduction in NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, and NO emissions (~40–60%) due to the diminution of road traffic, notably in large cities such as Madrid, Barcelona, and Valencia (Baldasano, 2020; Tobías et al., 2020; Donzelli et al.,

2021). The PM concentrations also decreased in these cities (30% PM10), although variations in PM2.5 values were less pronounced because this secondary pollutant has other potential emission sources such as industry, farming, or agricultural biomass burning, but also because of the contribution of secondary component to its total mass concentration. Another important finding was the relative change in SO<sub>2</sub> and CO levels: a smaller decrease or increase was observed because of their origin from specific industrial activities, cargo shipping, or domestic coal heating, which were less affected by government restrictions (Martorell-Marugán et al., 2021; Querol et al., 2021). All of the above works concurred that the confinement imposed in 2020 has offered to the scientific community ideal conditions to study the factors most implied in air quality improvement. Nevertheless, there is no background information about the influence of mobility measures on the PM chemical composition. Until now, most of the authors have focused on gaseous pollutants and changes in PM10 levels. They coincided with a lower decrease in PM10 concentrations compared to NO<sub>2</sub> levels. In this sense, it is interesting to emphasise the complex origin of PM given the physicochemical variety of its components and sources (Moreno et al., 2006). Thus, understanding the evolution of the PM chemical composition during the lockdown should allow a better comprehension of the PM diminution origin and its respective sources.

In this study, we aimed to assess the change in PM10 trace elements during the year 2020 at a regional level (Andalusia, Southern Spain) as a consequence of the adopted lockdown to avoid the spread of Covid-19. For this purpose, the concentrations of PM10 trace elements related to traffic and industrial emissions obtained during 2020 were compared to values recorded in earlier periods (2013–2016). Furthermore, we provide gaseous pollutants (SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>) and PM10 levels during this year with mobility restrictions. These results can be used in the future to improve air quality in areas with a significant contribution of traffic and industry.

## 2. Methodology

### 2.1. Study area

Andalusia is the southernmost region of the Iberian Peninsula and the largest community in Spain (approximately 8.5 million inhabitants, INE, 2021). This region is separated from North Africa by the Strait of Gibraltar, where the Mediterranean Sea (East) and the Atlantic Ocean (West) meet (Fig. 1). The topography of Andalusia encompasses three different areas: the Sierra Morena Range in the north, the Baetic Mountains in the south, and the basin of the Guadalquivir River lies between these two mountainous areas. The climate in Andalusia is generally Mediterranean (hot summers and mild winters), with great variation due to its complex topography: the weather is dryer in the east, and rainfall increases in the coastal locations. Furthermore, a more continental climate is found in areas adjacent to the main mountainous ranges. North African dust outbreaks affect the air quality of Andalusia, which normally occurs during February, March, and summer months. (Rodríguez et al., 2001; Cachorro et al., 2008; Fernández-Camacho et al., 2010; Millán-Martínez et al., 2021b).

The economy of Andalusia is primarily based on service and agricultural sectors, although there are also important industrial estates located across the territory. In this sense, several studies highlight emissions related to different industrial activities. High concentrations of SO<sub>2</sub> and certain toxic metals released from metallurgical processes, ceramic industries, and oil refineries are some examples (Querol et al., 2004, 2008; de la Rosa et al., 2010; Pandolfi et al., 2011; Sánchez de la

Campa et al., 2018; Millán-Martínez et al., 2021a, 2021b). Another important source of pollution in Andalusia is road traffic. The levels of NO<sub>2</sub> and PM10 are higher in populated urban areas because public transportation is, in most cases, insufficient (de la Rosa et al., 2010; Amato et al., 2014).

For PM10 geochemical composition characterisation purposes, 12 monitoring sites belonging to the Air Quality Monitoring Network of the Regional Government of Andalusia were considered in this study. They are distributed in the eight provinces of Andalusia (Fig. 1) and were selected considering their environments and nearby emission sources.

1. Four traffic monitoring stations: Principes (Seville), Palacio Congresos (Granada), Carranque (Malaga), and Mediterraneo (Almeria). These sites are located in metropolitan areas of some of the most populated cities of Andalusia (Seville, 700,000 inhabitants; Malaga 578,000 inhabitants, INE, 2021) and, hence, are affected by dense urban traffic emissions. The air quality in these locations has been previously studied (Fernández-Camacho et al., 2016; Sánchez-Rodas et al., 2017).
2. Five urban-industrial monitoring stations: Campus (Huelva), La Rabida (Huelva), Nerva (Huelva), Puente Mayorga (Cadiz), and Bailen (Jaen). Campus and La Rabida sites have been broadly studied because of the industrial estates established in this area. Thus, the emission of sulphide-related trace elements in PM10 (As, Se, Cd, Sb, Bi, or Pb) from a Cu-smelter has been the principal geochemical anomaly found in many studies (Chen et al., 2016; Sánchez de la Campa et al., 2018; Millán-Martínez et al., 2021a). The Nerva monitoring station is located in the vicinity of a mining district (Riotinto) characterised by sulphide geochemical anomalies derived from fugitive emissions (Sánchez de la Campa et al., 2020). Very close to the Strait of Gibraltar (Algeciras Bay, Cadiz) (Fig. 1) are located a petrochemical plant and oil refinery, a power plant, and a stainless-steel industry. Considering this industrial activity and the

high maritime transport, high concentrations of Cr, V, and Ni have been reported in the nearby selected monitoring sites (La Linea, Fig. 1) (de la Rosa et al., 2010; Pandolfi et al., 2011). Bailen is another industrial site characterised by the presence of one of the largest ceramic industries in Spain (Sánchez de la Campa et al., 2010; Sánchez de la Campa and de la Rosa, 2014).

3. Two urban monitoring stations, San Fernando (Cadiz) and Lepanto (Cordoba). The latter is affected by emissions from not-too-far metallurgy factories (Sánchez-Rodas et al., 2017).
4. One rural monitoring station was Matalascañas (Huelva). This monitoring site is situated on the eastern coastline of Huelva, 30 km from the industrial estate already mentioned for the Campus site. Furthermore, Matalascañas is within Doñana National Park, declared a UNESCO "World Reserve of the Biosphere".

To evaluate the Covid-19 restriction measures over the concentration of pollutants, we compared the following subperiods:

1. The pre-lockdown period: 1st February to 15th March when the state of emergency was declared in Spain.
2. Lockdown period: 16th March to 10th May when a relaxation period was established.
3. Relaxation period: 11th May to 31st July. In Spain, different relaxation measures were taken depending on the region (Querol et al., 2021), but in Andalusia, this relaxation applied to nearly the entire territory.

These three sub-periods were studied for PM10 trace element concentrations comparing the year 2020 to the average concentrations obtained during 2013–2016, since no data were available during 2017–2019.

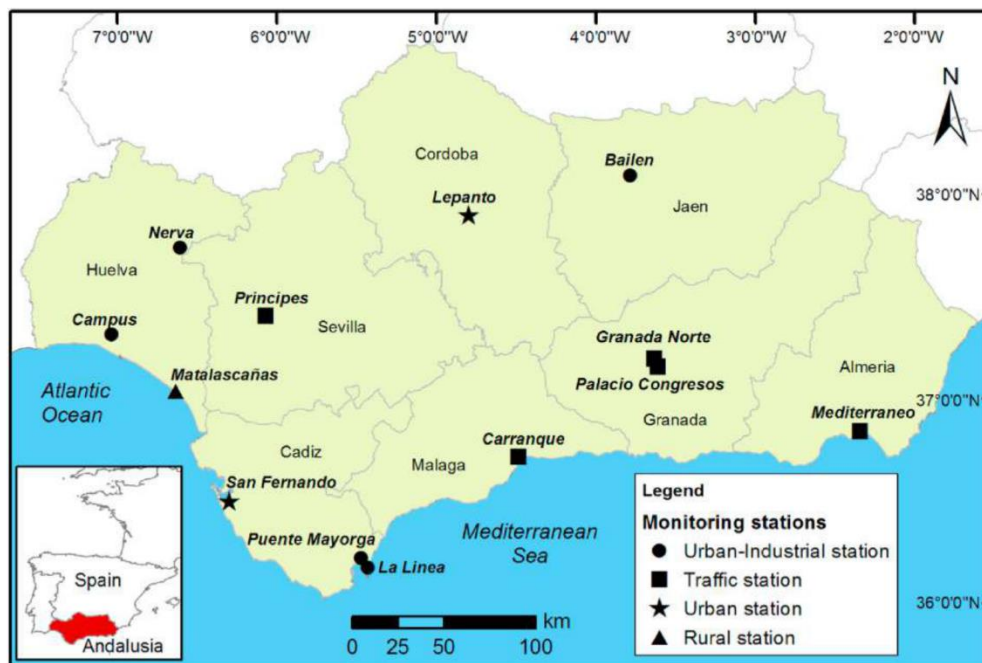


Fig. 1. Map of the study area indicating the provinces and the monitoring stations.



## 2.2. Industrial activity

The confinement imposed in 2020 supposed strict mobility restrictions and, thus, a direct impact on transport and traffic-related atmospheric emissions. Nevertheless, essential services were not wholly suppressed; therefore, the influence of the lockdown on the industrial sector remains unclear. It has already been mentioned that some monitoring stations are influenced by different industrial activity emissions in Andalusia. Consequently, it is very important to study the main air pollutant emissions derived from these activities during 2020 and previous years using the European Pollutant Emission Register (EPER, 2021). Furthermore, Emissions Inventory of Andalusia Government (2003–2019) has been consulted in order to select the main pollutant contributions in the different Andalusian provinces (<https://bit.ly/38QfZxE>). From this inventory, it can be inferred that the most representative emissions correspond to several activities located at specific industrial estates (Huelva, Algeciras Bay and Bailen).

In the province of Huelva, several industrial estates affect the monitoring sites of Campus and La Rabida (Millán-Martínez et al., 2021a). The predominant activities contributing to SO<sub>2</sub> emissions are an oil refinery (La Rabida) and a Cu-smelter, and to a much lesser extent, the TiO<sub>2</sub> pigment manufacturing industry. Comparing SO<sub>2</sub> emissions to those obtained in previous years (Fig. S1), a no relevant variation can be observed in 2020. The production of Cu is also responsible for the release of Cu and other sulphide-related elements such as Zn, As, Sb, and Pb, which have significantly decreased over the years (Fig. S1). Attending to Ni emissions coming from the refinery, a decreasing trend was noticed beginning in 2015, whereas Ni levels from the Cu-smelter were higher in 2020 than in previous years.

The other relevant industrial area of Andalusia corresponds to the Algeciras Bay (province of Cadiz, Fig. 1), where is located the Puente Mayorga monitoring station. In this case, SO<sub>2</sub> levels proceed from an oil refinery and a coal-fired power station, which has been inactive since March 2019. Furthermore, the substitution of coke as fuel by natural gas in the oil refinery has resulted in a progressive decrease in SO<sub>2</sub> emissions since 2015 (Fig. S2). High Cr emissions have also been registered in the area, primarily as a result of the presence of a stainless-steel manufacturing plant (Pandolfi et al., 2011; Millán-Martínez et al., 2021b). The amount of Cr emitted from this industry does not present a high variation in 2020 (Fig. S2), but considering the oil refinery, the emissions of Cr have decreased significantly since 2014.

Finally, the ceramic industry (brick and pottery) is highly developed in the city of Bailen (province of Jaen, Fig. 1). These activities are characterised by the emissions of air pollutants such as SO<sub>2</sub>, Ni, Zn, Pb, and Cu derived from coke combustion emission plumes (Sánchez de la Campa et al., 2010). Selecting a representative ceramic industry, a reduction in the emissions of these pollutants has been observed in 2020 (Fig. S3).

## 2.3. PM sampling and analysis

During 2020, PM<sub>10</sub> sampling was performed using low-volume captors (DIGITEL DPA14; 58 m<sup>3</sup> day<sup>-1</sup>). Sampling frequency was one filter every six days for a duration of 24 h. Furthermore, intensive campaigns were also performed at the industrial monitoring stations of Puente Mayorga and Campus (192 and 184 filters/year, respectively). Quartz glass filters were used to collect PM<sub>10</sub>.

For PM<sub>10</sub> chemical analysis, a half fraction of each filter was acid digested (2.5 mL HNO<sub>3</sub>: 5 mL HF: 2.5 mL HClO<sub>4</sub>) for the analysis of trace elements by ICP-MS (Agilent model, 7900) using a modified method proposed by Querol et al. (2001). For quality control, analysis of the NIST-1633c (fly ash, Standard Reference Material) was carried out during every analytical run of the ICP-MS methodology. The digestion procedure of the PM<sub>10</sub> samples and ICP-MS analysis were also validated using NIST-1648a (urban particulate matter, Standard Reference Material). External calibration was performed by ICP-MS using 1, 2, and 4

Agilent® multielemental solutions (1–250 µg L<sup>-1</sup>, as well as HNO<sub>3</sub> 5% blank). To minimise the possible fluctuations in the plasma, <sup>103</sup>Rh was used as an internal standard. The average precision and accuracy fall for most of the elements under typical analytical errors (in the range of 5–10%).

PM<sub>10</sub> chemical information obtained in 2020 was compared to the mean values from 2013 to 2016. In addition, PM<sub>10</sub> and gaseous pollutant levels (NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>), recorded by the corresponding automatic instrumentation (reference methods, EU 2008), were studied during 2020 and the period 2013–2016. In this respect, the monitoring stations Granada Norte site, next to Palacio Congressos, and La Linea site in Algeciras Bay (Fig. 1), were also considered.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Pluviometry and air masses origin

It is widely known that dust coming from the Saharan desert is often transported to Southern Europe, causing an increase in PM<sub>10</sub> levels (Viana et al., 2002; Querol et al., 2009; Salvador et al., 2013). For this reason, it is important to consider these events during the study period. To this end, air masses in the monitoring stations were studied considering two representative locations: Western Andalusia (37° N, 6° W) and Eastern Andalusia (37° N, 3° W). A five-day back-trajectory analysis starting at three different altitudes (500, 1500, and 2500 m a. s.l.) was carried out using the HYSPLIT model (Stein et al., 2015) of the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) (<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Additionally, North African dust events affecting the monitoring stations were also studied using aerosol, dust maps, and satellite images from NRL (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol>), SKIRON (<https://forecast.uoa.gr/en/forecast-maps/dust/north-atlantic>), BSC DUST (<https://ess.bsc.es/bsc-dust-daily-forecast>), and Earth Data NASA project (<https://worldview.earthdata.nasa.gov/>).

The daily atmospheric episodes are classified as North African (NAF) when an African dust outbreak occurs, Atlantic (ATL), including the ones from N, NW, SW, and W Atlantic air masses, and other minor air mass origins (regional, Mediterranean, and European origins >5%).

By analysing the mass origin frequency during 2020 and the period 2013–2016, we found Atlantic to be the most frequent origin for Western (58% and 62%, respectively) and Eastern Andalusia (46% and 52%, respectively). In addition, when comparing air masses during lockdown months, similar NAF events occurred for 2013–2016 and 2020: 30% and 34% for Western Andalusia, and 41% and 44% for Eastern Andalusia (Fig. S4).

Rainfall is another relevant driving parameter for pollutant levels since it is well known that precipitation can “wash” the atmosphere and result in the deposition of air pollutants. Data from the Spanish State Meteorological Agency show that during lockdown months in 2020, cumulative precipitation was 80 L, which is comparable to the average obtained for the period 2013–2016 (74 L) for the same months.

### 3.2. Gaseous pollutants and PM<sub>10</sub> levels

The percentages of change in NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and PM<sub>10</sub> levels in 2020 are shown in Table 1 for each monitoring site compared to the same sub-periods in 2013–2016. A general overview reveals an important decrease in NO<sub>2</sub> emissions and PM<sub>10</sub> levels in most of the monitoring sites during confinement. In the case of SO<sub>2</sub>, a clear pattern is not observed.

During the lockdown period, NO<sub>2</sub> levels were reduced by half in most of the monitoring sites. This fact is especially important in traffic monitoring stations with high NO<sub>2</sub> levels (i.e. the annual mean in Granada Norte in 2016 was 44 µg NO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>), where the annual NO<sub>2</sub> concentration standard (40 µg m<sup>-3</sup>) established by European directives (EU, 2008) is sometimes exceeded. The primary NO<sub>2</sub> anthropogenic sources are vehicles exhaust emissions and fossil fuel combustion

**Table 1**

Variation of percentages in 2020 pollutants levels at the considered monitoring stations of Andalusia during the pre-lockdown, lockdown and relaxation periods, compared with the respective averaged values for the same three periods in 2013–2016.

MONITORING STATION		PRE-LOCKDOWN	LOCKDOWN	RELAXATION
<b>TRAFFIC</b>				
Granada Norte	SO <sub>2</sub>	-30	-20	-9
	NO <sub>2</sub>	8	-58	-20
	PM10	11	-35	-11
Principes	SO <sub>2</sub>	-17	-31	-22
	NO <sub>2</sub>	-21	-61	-41
Carranque	PM10	8	-33	-15
	SO <sub>2</sub>	-76	-79	-53
	NO <sub>2</sub>	7	-55	-11
Mediterraneo	PM10	7	-23	-23
	SO <sub>2</sub>	-55	-64	-72
	NO <sub>2</sub>	-6	-66	-29
PM10	PM10	20	-41	-28
	<b>URBAN-INDUSTRIAL</b>			
	Bailen	SO <sub>2</sub>	25	-2
NO <sub>2</sub>		-1	-55	-2
PM10		-4	-41	-12
Campus	SO <sub>2</sub>	80	-1	-5
	NO <sub>2</sub>	35	-35	-36
	PM10	1	-12	-5
La Línea	SO <sub>2</sub>	-77	-84	-82
	NO <sub>2</sub>	-19	-58	-37
	PM10	-26	-34	-37
<b>URBAN</b>				
Lepanto	SO <sub>2</sub>	-34	-47	-20
	NO <sub>2</sub>	-11	-72	-40
	PM10	30	-27	-4
San Fernando	SO <sub>2</sub>	-67	-76	-62
	NO <sub>2</sub>	-26	-77	-25
	PM10	11	-13	7
<b>RURAL</b>				
Matalascañas	SO <sub>2</sub>	-13	33	39
	NO <sub>2</sub>	-18		-71
	PM10	15	3	-19

(Hesterberg et al., 2009), and in Spain, more than 75% of NO<sub>2</sub> emissions are due to road traffic (MITECO, 2020). This gaseous pollutant contributes to the formation of PM<sub>2.5</sub>, and O<sub>3</sub> in the air, representing a human health risk (Santurtún et al., 2017). Fig. 2 shows a pronounced decrease in NO<sub>2</sub> levels corresponding to the beginning of the lockdown period at the traffic monitoring stations. Although levels tended to recover during the relaxation period, they did not reach the values

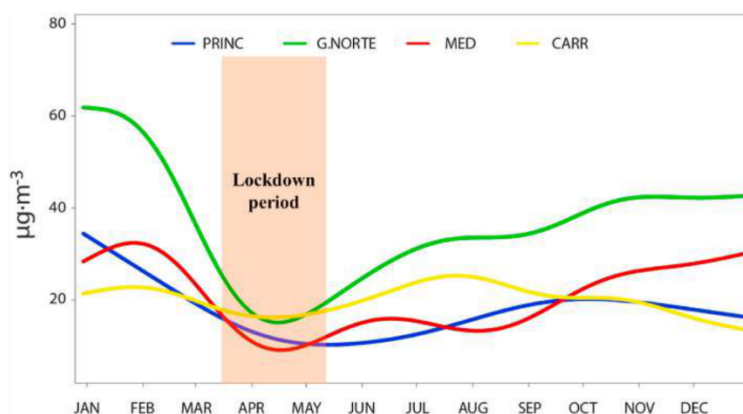
recorded in January 2020. This is due to the mobility restrictions imposed by the Spanish government between certain regions, as well as the enhancement of teleworking with the aim of avoiding human contact. Therefore, the influence of the lockdown on traffic emissions and the corresponding NO<sub>2</sub> level reduction in Andalusia agrees with previously published results in other regions of Spain (Baldasano, 2020; Tobías et al., 2020; Querol et al., 2021; Ceballos-Santos et al., 2021; Donzelli et al., 2021).

In the case of PM10 levels, a less marked decrease occurred in the study area. PM10 concentrations were reduced between 12% and 41%, with the highest variation in the inland cities of Andalusia. There are various sources that contribute to the total mass content of PM10; marine aerosols and mineral dust from natural resuspension are two of the primary sources. This could explain why Campus (urban-industrial) and Matalascañas (rural) PM10 levels remained stable or slightly decreased during the lockdown period. These monitoring stations, located in the western part of Andalusia, have a high contribution of mineral dust and marine aerosols to PM10 (Millán-Martínez et al., 2021) and are strongly affected by NAF episodes. Nevertheless, a PM10 chemical composition study is needed to comprehend the actual origin of the decrease.

SO<sub>2</sub> is a gaseous pollutant generated by high-temperature processes such as industrial activities, energy production or domestic heating. In Andalusia, 34% of SO<sub>2</sub> emissions were derived from oil refineries (EPER, 2019). SO<sub>2</sub> levels are normally low, not higher than 10 µg m<sup>-3</sup>, and small differences in concentrations could involve high variation percentages. The European normative does not establish any annual SO<sub>2</sub> limit; however, it is recommended that it does not exceed 350 SO<sub>2</sub> µg·m<sup>-3</sup>·h<sup>-1</sup> more than 24 times per year. This target value is rarely exceeded; nevertheless, sporadic hourly SO<sub>2</sub> peaks (>20 µg m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>) have often been measured at industrial sites. In this sense, it is more interesting to evaluate the number of days with SO<sub>2</sub> impacts over the previous years to those in 2020.

The monitoring stations of Campus and Puente Mayorga have been previously described because of the high industrial influence of the oil refineries, petrochemical plants, and metallurgical activities developed in the area (Pandolfi et al., 2011; Sánchez de la Campa et al., 2018). In Fig. 3, it can be clearly seen that there has been no decrease in SO<sub>2</sub> impact days in Campus since 2012. In the case of Puente Mayorga, impact days started to be reduced from 2018 to 2020, possibly as a result of the use of natural gas as fuel in several industrial activities (personal communication). This is in concordance with the high reduction percentage of SO<sub>2</sub> levels in La Línea, not only in the lockdown period.

Analysing the year 2020, impact days became lower than in Campus over several months, contrary to what has been observed in previous



**Fig. 2.** Time variation of NO<sub>2</sub> concentrations during the year 2020 at the traffic monitoring stations considered in this study. PRINC: Principes; G.NORTE: Granada Norte; MED: Mediterraneo; CARR: Carranque.

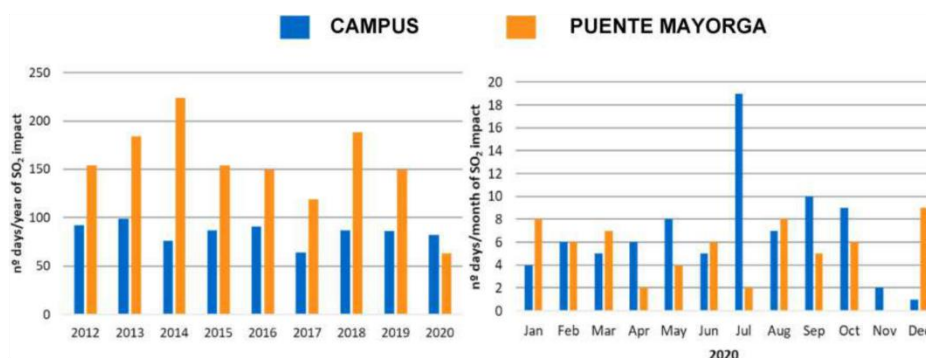


Fig. 3. SO<sub>2</sub> impacts days per year in the period 2012–2020 (left) and per month during 2020 at the urban-industrial monitoring stations of Campus and Puente Mayorga.

years. Another important observation is the slight reduction of the SO<sub>2</sub> impact days in March in Campus, whereas in Puente Mayorga, impacts are higher in March than in February. Nevertheless, SO<sub>2</sub> concentrations are highly dependent on the wind regimes, making it more difficult to evaluate industrial activity during the lockdown period.

In summary, as a consequence of the Covid-19 adopted measures, there was a remarkable reduction in NO<sub>2</sub> emissions at a regional level as a result of the lower traffic during the stay-home period. To a lesser extent, due to the contribution of natural sources, lockdown measures also resulted in a decreasing pattern in PM<sub>10</sub> levels in most cases. A different scenario was observed for SO<sub>2</sub> levels, with no clear trends in change percentage and impact days during the lockdown period.

### 3.3. Geochemical maps of PM<sub>10</sub> trace elements (2020 vs 2013–2016)

Annual average concentrations of main PM<sub>10</sub> trace elements during 2020 are summarized in Table 2 and represented in more detail in the geochemical maps in Fig. S5. When comparing with the mean concentrations obtained for the period 2013–2016 certain anomalies are still observed in 2020 as a consequence of traffic or specific industrial emissions.

V and Ni are two elements whose emissions are derived from industrial activities such as oil refineries, coal-fired power plants, and maritime transport from fuel-oil combustion. Previous studies have highlighted the high Ni and V concentrations in PM<sub>10</sub> in Puente Mayorga as a consequence of industrial estate emissions (Moreno et al.,

Table 2

Mean PM<sub>10</sub> trace elements concentrations (in ng m<sup>-3</sup>) at the monitoring stations of Andalusia during 2020. P.CON: Palacio Congressos; PRINC: Principes; MED: Mediterraneo; CARR: Carranque; PMAY: Puente Mayorga; CAMP: Campus; BAIL: Bailen; RAB: La Rabida; NERV: Nerva; LEP: Lepanto; S.FER: San Fernando; MAT: Matalascañas.

Monitoring station	Traffic				Urban-Industrial					Urban		Rural
	P.CON	PRINC	MED	CARR	PMAY	CAMP	BAIL	RAB	NERV	LEP	S.FER	MAT
N, ng m <sup>-3</sup>	54	61	60	59	192	184	64	58	63	62	59	62
Li	0.78	0.41	0.39	0.26	0.23	0.29	0.68	0.33	0.59	0.48	0.23	0.31
Be	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.06
Sc	0.17	0.12	0.10	0.08	0.05	0.09	0.15	0.10	0.18	0.13	0.07	0.08
V	3.28	1.79	2.75	4.08	2.55	1.60	23.71	1.91	1.71	1.76	1.65	1.39
Cr	3.46	3.34	3.21	2.94	13.1	1.24	2.32	2.36	1.57	2.56	1.75	1.12
Co	0.25	0.20	0.18	0.16	0.33	0.14	0.24	0.28	0.28	0.17	0.10	0.13
Ni	2.98	3.45	3.10	3.14	6.59	1.32	6.90	2.54	1.45	1.62	2.41	1.38
Cu	8.88	13.5	7.74	9.26	7.48	21.2	5.95	276	12.8	20.3	3.30	30.4
Zn	21.5	34.3	16.2	26.1	39.7	16.8	24.2	60.4	14.5	80.7	14.1	19.1
Ga	0.30	0.20	0.15	0.14	0.11	0.13	0.29	0.15	0.27	0.26	0.11	0.11
Ge	0.33	0.31	0.39	0.31	0.12	0.13	0.32	0.16	0.14	0.42	0.33	0.11
As	0.41	0.87	0.51	0.33	0.36	3.29	0.46	6.11	1.61	0.51	0.41	0.94
Se	0.10	0.12	0.10	0.10	0.04	0.12	0.13	0.19	0.13	0.14	0.13	0.10
Rb	1.50	0.98	0.67	0.71	0.32	0.68	2.14	0.76	1.18	1.87	0.47	0.60
Sr	11.0	3.97	4.83	3.24	2.28	2.07	5.33	3.59	3.37	4.19	3.40	3.32
Y	0.69	0.68	0.47	0.55	0.17	0.27	0.62	0.33	0.41	0.67	0.51	0.26
Zr	3.23	3.45	3.36	3.05	0.73	2.46	3.27	1.60	3.11	3.38	2.60	1.44
Mo	11.6	11.7	8.28	11.1	0.60	2.41	9.36	5.01	4.44	8.19	10.5	3.63
Cd	0.07	0.08	0.06	0.07	0.29	0.37	0.08	0.61	0.11	0.30	0.03	0.10
Sn	2.06	2.46	2.14	2.44	1.39	1.28	0.88	0.97	0.65	2.24	0.84	0.60
Sb	1.26	1.58	1.02	1.16	0.55	0.66	0.79	1.23	0.48	1.24	0.33	0.24
Cs	0.07	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03	0.11	0.03	0.06	0.10	0.02	0.02
Ba	17.9	19.2	16.2	20.9	3.12	6.92	19.2	8.73	8.77	20.9	13.8	7.11
La	0.63	0.48	0.37	0.32	1.66	0.33	0.56	0.35	0.50	0.67	0.30	0.28
W	0.03	0.03	0.03	0.03	0.08	0.02	0.04	0.08	0.10	0.08	0.03	0.09
Tl	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.25	0.03	0.02	0.07	0.00	0.01
Pb	5.28	4.98	4.06	3.19	6.05	10.8	14.5	26.6	6.37	7.32	3.32	3.63
Bi	0.12	0.34	0.18	0.17	0.12	0.57	0.15	0.85	0.26	0.21	0.16	0.10
U	0.18	0.21	0.15	0.17	0.03	0.07	0.17	0.11	0.09	0.18	0.15	0.06

2008; Pandolfi et al., 2011; Sánchez de la Campa and de la Rosa, 2014). Even though a high concentration of V was still found in Bailen in 2020 ( $24 \text{ ng m}^{-3}$ ), the recent use of natural gas as fuel in the nearby industries of Puente Mayorga station (CEPSA, 2020) and the inactivity of the coal-fired power plant (European Policies to reduce  $\text{CO}_2$  emissions), resulted in a strong reduction of V concentrations ( $2.6 \text{ ng m}^{-3}$  2020 vs  $22 \text{ ng m}^{-3}$  2013–2016). A similar situation was observed for Ni concentrations, with maximum values in Bailen ( $6.9 \text{ ng m}^{-3}$ ) and an important diminution in Puente Mayorga (average concentrations of 6.6 and  $17 \text{ ng m}^{-3}$  in 2020 and 2013–2016, respectively). The highest concentrations of Cr in 2020 ( $13 \text{ ng m}^{-3}$ ) corresponded to Puente Mayorga, derived from a stainless-steel factory located in Algeciras Bay. In addition, the catalysts used in oil refining processes can release La, explaining why this metal has the highest values in Puente Mayorga ( $1.7 \text{ ng m}^{-3}$  2020).

The concentrations of As were highest in the monitoring stations of Campus and La Rabida in 2020 ( $3.3$  and  $6.1 \text{ ng m}^{-3}$ , respectively) due to Cu-smelter emissions in the area. As a result of this industrial activity, high concentrations of Cu, Zn, and Pb were also found in La Rabida (276, 60, and  $27 \text{ ng m}^{-3}$ , respectively in 2020). In the city of Cordoba (Lepanto monitoring station), previous studies have described high Cu and Zn concentrations from the nearest Zn-smelters (de la Rosa et al., 2010; Sánchez-Rodas et al., 2017; Millán-Martínez et al., 2021b). However, an important decrease was observed in 2020 (Cu:  $20 \text{ ng m}^{-3}$ ; Zn:  $81 \text{ ng m}^{-3}$ ).

Sn and Sb are typical elements released from non-exhaust traffic emissions (brake wear) (Amato et al., 2014). The brake-pads of vehicles contain  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  as lubricant for friction material, which is emitted as particles during brake wear. The heat generated during this process can oxidize considerably  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (von Uexküll et al., 2005; Lijima et al., 2007; Amato et al., 2009). The related-origin of Sb with traffic emissions have

been previously observed in other traffic monitoring stations of Andalusia (Sánchez-Rodas et al., 2017). Accordingly, the highest concentrations of these elements were registered in 2020 in the four traffic-monitoring stations selected for this study (Fig. S4).

In summary, the principal geochemical anomalies already described in previous years were also observed in 2020. However, the decrease or inactivity of certain industrial activities, as well as the implementation of abatement measures, have resulted in mean concentration diminutions for some trace elements. Relevant reduction percentages were registered in Puente Mayorga in V (88%) and Ni (60%) in 2020 with respect to 2013–2016. Similarly, the mean concentrations of Cu and Zn also decreased in 2020 at Campus (71% and 53%, respectively) and La Rabida (32% and 58%, respectively). In addition, the concentrations of these two elements were diminished by approximately 80% at Lepanto. Cr (Puente Mayorga) and As (Campus and La Rabida) did not display relevant variations in the annual concentrations of PM10 in both periods.

#### 3.4. Evolution of PM10 trace elements in year 2020

To study the influence of the Covid-19 mobility restrictions on the PM10 trace element concentrations, a more detailed study was performed during the year 2020. To this end, 2020 mean concentrations were compared to those obtained in the earlier period of 2013–2016. In both cases, the above-mentioned subperiods (pre-lockdown, lockdown, and relaxation) have been considered. The concentration variations are shown in Fig. 4.

The mean concentrations of V and Ni at the Puente Mayorga monitoring site showed significant differences during the three subperiods when comparing 2020 and 2013–2016. Even though the percentage reductions of both metals were approximately 80%, this decrease is

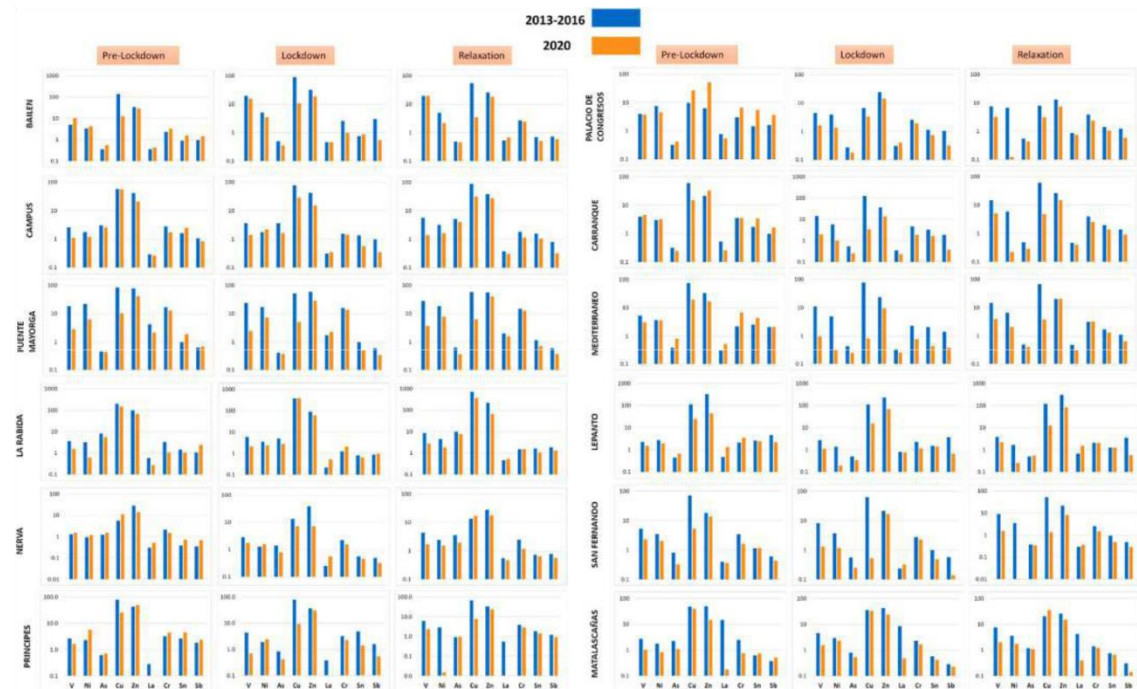


Fig. 4. Comparison between mean trace elements concentrations ( $\text{ng m}^{-3}$ ) during 2020 and the period 2013–2016 taking into account the three different mobility periods: pre-lockdown, lockdown and relaxation.

related to the fuel change in the Algeciras Bay refinery and the inactivity of the nearby coal-fired power station since 2019. In addition, regarding La concentrations (cracking process catalysts of oil refinery) and Cr (stainless steel industry), no significant diminutions were observed in any subperiod. From these results, it can be inferred that the industrial activity developed in the area did not decrease during the lockdown.

A different scenario occurred at the industrial site of Bailen. V and Ni concentrations decreased during the lockdown and relaxation periods during 2020 with respect to 2013–2016 (Fig. 4). In this case, the high concentrations of Ni and V have been associated with the use of coke as fuel in brick factories; therefore, a lower demand for construction sector materials during the confinement may have produced a reduction in these emissions.

Concerning Cu and Zn concentrations derived from the Zn metallurgy activity at Lepanto, significant reductions were observed, between 70% and 90%, in the three subperiods. These activities do not seem to be affected by the confinement measures because the diminution concentrations were also maintained during the pre-lockdown and relaxation periods.

In the province of Huelva, Cu, Zn, and As concentrations showed the highest diminution in 2020 with respect to the 2013–2016 mean values in the lockdown and relaxation periods at Campus. This indicates a decrease in the emissions from the Cu-smelter previously defined. However, these toxic trace element concentrations did not show a high diminution during the lockdown at La Rabida, which is also affected by the Cu-smelter. The different scenarios given between La Rabida and Campus can result from fugitive emissions due to the handling of polymetallic sulphides in a port area close to La Rabida. (Millán-Martínez et al., 2021a).

Finally, significant reductions in Sn and Sb concentrations during the lockdown stage were higher than those observed in the pre-lockdown and relaxation periods. This decrease was registered in all the traffic monitoring sites as well as in urban and industrial stations such as San Fernando, Campus, and Puente Mayorga (Fig. 4). Traffic emissions were remarkably reduced by the imposed confinement in 2020.

The comparison of the PM10 trace element mean concentrations obtained in the three different subperiods in 2020 and 2013–2016 revealed the change in anthropogenic activities under mobility restrictions. Road traffic-related elements (mainly Sn and Sb) underwent a significant reduction during this period. In the industrial sector, the results showed that emissions from the stainless-steel factory (Cr) and the oil refinery (V, Ni, and La) in Puente Mayorga were maintained. Zn-smelters located in Lepanto were not affected during lockdown. Conversely, the ceramic industry in Bailen and the Cu-smelter affecting Campus (Huelva) experienced a decrease during confinement months.

#### 4. Conclusions

Mobility restrictions imposed by the Spanish Government during the global pandemic of SARS-CoV-2 (Covid-19) gave rise to unprecedented conditions for evaluating the variation of certain air pollutant concentrations. In the present study, gaseous pollutants (NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>) PM10 levels and trace element concentrations in PM10 during 2020 were compared to those obtained in 2013–2016 in Andalusia (Southern Spain). The results showed a strong decrease in NO<sub>2</sub> in the study area during the lockdown period resulting from traffic diminution. A smoother reduction was observed in PM10 levels, and a non-defined pattern was found for SO<sub>2</sub> levels.

The trace element results revealed an accused diminution of road traffic emissions during the lockdown period compared to previous years. Considering the elements derived from particular industrial emissions, different conditions can be distinguished. In Algeciras Bay, the concentration variations of Cr, V, and Ni, as well as the lack of reduction of SO<sub>2</sub> impacts during the lockdown period, corroborated the continuity of the industrial activity (oil refinery and stainless-steel factory) in the area. At the Bailen site, a significant decrease in elements

derived from the brick production industry (Ni, V, Cu, Zn, and Pb) during the confinement period can be associated with a reduction in construction sector demand. In the city of Huelva, trace elements associated with Cu-smelter (As, Cu, and Zn) showed larger decreases during the lockdown and relaxation periods. This fact seems to be in concordance with the lower number of SO<sub>2</sub> impact days during March 2020, which points to a steady reduction in the Cu-smelter emissions.

The results obtained in this study are of great interest to air quality managers to determine the degree of reduction in the concentration of metals in ambient air during the confinement of the population. The most significant reduction in the metal concentration in PM10 is related to traffic mobility. However, metals derived from industry are dependent on the type of activity present.

#### Sample CRediT author statement

María Millán Martínez: Investigation, Writing – original draft. Daniel Sánchez-Rodas: Reviewing, Methodology. Ana M. Sánchez de la Campa: Reviewing, Methodology. Jesús D. de la Rosa: Funding acquisition, Reviewing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

We would like to acknowledge the project of the Ministry of Science, Innovation and Universities of Spain (Project RTI2018-095937-B-I00), the co-financed project by the Andalusian Government and the EU (PY18-2332), and the Environmental Agency of Andalusia for financial and technical support. Funding for open access charge: Universidad de Huelva / CBUA.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134853>.

#### References

- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P. K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2. *Atmos. Environ.* 43, 2770–2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>.
- Amato, F., Alastuey, A., de la Rosa, J., González-Castanedo, Y., Sánchez de la Campa, A. M., Pandolfi, M., Lozano, A., Contreras González, J., Querol, X., 2014. Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in Southern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.5194/acp-14-3533-2014>.
- Baldasano, J., 2020. COVID-19 lockdown effects on air quality by NO<sub>2</sub> in the cities of Barcelona and Madrid (Spain). *Sci. Total Environ.* 741, 140353 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140353>.
- Bauwens, M., Compennolle, S., Stavrou, T., Müller, J.F., van Gent, J., Eskes, H., Levett, P.F., van der A, R., Veeffkind, J.P., Vlietinck, J., Yu, H., Zehner, C., 2020. Impact of coronavirus outbreak on NO<sub>2</sub> pollution assessed using TROPOMI and OMI observations. *Geophys. Res. Lett.* 47, e2020GL087978 <https://doi.org/10.1029/2020GL087978>.
- Cachorro, V.E., Toledano, C., Prats, N., Sorribas, M., Mogo, S., Berjón, A., Torres, B., Rodrigo, R., de la Rosa, J., De Frutos, A.M., 2008. The strongest desert dust intrusion mixed with smoke over the Iberian Peninsula registered with Sun photometry. *J. Geophys. Res.* 113, D14S04 <https://doi.org/10.1029/2007JD009582>.
- Ceballos-Santos, S., González-Pardo, J., Carslaw, D.C., Santurtún, A., Santibáñez, M., Fernández-Olmo, I., 2021. Meteorological normalisation using boosted regression trees to estimate the impact of COVID-19 restrictions on air quality levels. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 18 (24), 13347. <https://doi.org/10.3390/ijerph182413347>.
- CEPSA, 2020. Environmental Report. <https://www.cepsa.com/stfls/corporativo/FICHEROS/declaracion-medioambiental-anexo-VII-la-rabida.pdf>. last accessed 14 December 2021.

- Chen, B., Stein, A.F., Castell, N., González-Castanedo, Y., de la Campa, A.M.S., de la Rosa, J.D., 2016. Modelling and evaluation of urban pollution events of atmospheric heavy metals from a large Cu-smelter. *Sci. Total Environ.* 539, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.117>.
- Chen, L.W.A., Chien, L.C., Li, Y., Lin, G., 2020. Nonuniform impacts of COVID-19 lockdown on air quality over the United States. *Sci. Total Environ.* 745, 141105 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141105>.
- Collivignarelli, M.C., Abba, A., Bertanza, G., Pedrazzani, R., Ricciardi, P., Miino, M.C., 2020. Lockdown for COVID-2019 in Milan: what are the effects on air quality? *Sci. Total Environ.* 732, 139280 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139280>.
- de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Stein, A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atmos. Environ.* 44, 4595–4605. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.009>.
- Donzelli, G., Cioni, L., Cancellieri, M., Llopis Morales, A., Morales Suárez-Varela, M.M., 2020. The effect of the covid-19 lockdown on air quality in three Italian medium-sized cities. *Atmosphere* 11, 1118. <https://doi.org/10.3390/atmos11101118>.
- Donzelli, G., Cioni, L., Cancellieri, M., Llopis-Morales, A., Morales-Suarez-Varela, M., 2021. Relations between air quality and Covid-19 lockdown measures in Valencia, Spain. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 18 (5), 2296. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052296>.
- EPER, 2019. Spanish Register of Emissions and Pollutant Sources. <https://bit.ly/2BzRrArN>, last accessed 14 December 2021.
- EPER, 2021. Spanish Register of Emissions and Pollutant Sources. <https://bit.ly/2BzRrArN>, last accessed 14 December 2021.
- European Commission, 2008. Directive 2008/50/CE on ambient air quality and cleaner air for Europe. Last Accessed July 2017. <https://bit.ly/2R7Peu3>.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, R., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmos. Res.* 96, 590–601. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.01.008>.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., 2016. Trends and sources vs air mass origins in a major city in South-western Europe: implications for air quality management. *Sci. Total Environ.* 553, 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.079>.
- Filonchik, M., Huryonovich, V., Yan, H., 2021. Impact of covid-19 lockdown on air quality in the Poland, eastern Europe. *Environ. Res.*, 110454 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110454>.
- Hesterberg, T.W., Bunn, W.B., McCrellan, R.O., Hamade, A.K., Long, C.M., Valberg, P.A., 2009. Critical review of the human data on short-term nitrogen dioxide (NO2) exposures: evidence for NO2 no-effect levels. *Crit. Rev. Toxicol.* 39 (9), 743–781. <https://doi.org/10.3109/10408440903294945>.
- Higham, J.E., Ramirez, C.A., Green, M.A., Morse, A.P., 2021. UK COVID-19 lockdown: 100 days of air pollution reduction? *Air Qual. Atmos. Health* 14, 325–332. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00937-0>.
- Kandari, R., Kumar, A., 2021. COVID-19 pandemic lockdown: effects on the air quality of South Asia. *Environ. Sustain.* 4, 543–549. <https://doi.org/10.1007/s42398-020-00154-6>.
- Lijima, A., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., Furuta, N., 2007. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 41 (23), 4908–4919. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.005>.
- Mahato, S., Ghosh, K.G., 2020. Short-term exposure to ambient air quality of the most polluted Indian cities due to lockdown amid SARS-CoV-2. *Sci. Total Environ.* 188, 109835 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139086>.
- Martorell-Marugán, J., Villatoro-García, J.A., García-Moreno, A., López-Domínguez, R., Requena, F., Merelo, J.J., Lacasana, M., de Dios Luna, J., Díaz-Mochon, J.J., Lorente, J.A., Carmona-Sáez, P., 2021. DatAC: a visual analytics platform to explore climate and air quality indicators associated with the COVID-19 pandemic in Spain. *Sci. Total Environ.* 750, 141424 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141424>.
- Millán-Martínez, M., Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., de la Rosa, J.D., 2021a. Source contribution and origin of PM10 and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain). *Environ. Pollut.* 274, 116268–116278. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116268>.
- Millán-Martínez, M., Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., 2021b. Contribution of anthropogenic and natural sources in PM10 during North African dust events in Southern Europe. *Environ. Pollut.* 290, 118065 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118065>.
- MITECO, 2020. Spanish Ministry for the Ecological Transition and the Demographic Challenge. [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadairespana2020\\_tcm30-529210.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/informeevaluacioncalidadairespana2020_tcm30-529210.pdf), last accessed 14 December 2021.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmos. Environ.* 40, 6791–6803. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.074>.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W., 2008. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols. *Atmos. Environ.* 42, 7851–7861. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.013>.
- Naqvi, H.R., Murejga, G., Shakeel, A., Siddiqui, M.A., 2021. Spatio-temporal analysis of air quality and its relationship with major COVID-19 hotspot places in India. *Remote Sens. Appl.* 22, 100473 <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2021.100473>.
- Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J.D., Mantilla, E., Campa, A.S. d.l., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 260–269. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0373-4>.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Pandolfi, M., Cusack, M., Pérez, N., Viana, M., Moreno, T., Mihalopoulos, N., Kallos, G., Kleanthous, S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmos. Environ.* 43 (28), 4266–4277. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.013>.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos. Environ.* 35, 6407–6419. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2).
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., García dos Santos, S., Fernández Patier, R., Ruiz, C.R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Menendez, M., Gil, J.I., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *J. Aerosol Sci.* 35, 1151–1172. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.04.002>.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández-Partier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmos. Environ.* 42, 3964–3979. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.071>.
- Querol, X., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoi, G., Mantilla, E., Duéguez, J. J., Escudero, M., Monfort, E., Pérez García-Pando, C., Petetin, H., Jorba, O., Vázquez, V., de la Rosa, J., Campos, A., Muñoz, M., Monge, S., Hervás, M., Javato, R., Cornide, M.J., 2021. Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: now what? *Sci. Total Environ.* 779, 146380 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146380>.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmos. Environ.* 35, 2433–2447. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00496-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00496-9).
- Salvador, P., Artíñano, B., Molero, F., Viana, M., Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. African dust contribution to ambient aerosol levels across central Spain: characterization of long-range transport episodes of desert dust. *Atmos. Res.* 127, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.12.011>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., 2014. Implications for air quality and the impact of financial and economic crisis in South Spain: geochemical evolution of atmospheric aerosol in the ceramic region of Bailén. *Atmos. Environ.* 98, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.023>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Pio, C., 2010. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmos. Res.* 96, 633–644. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.011>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Sánchez-Rodas, D., Alsioufi, L., Alastuey, A., Querol, X., Jesús, D., 2018. Air quality trends in an industrialised area of SW Spain. *J. Clean. Prod.* 186, 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.122>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Sánchez-Rodas, D., Márquez, G., Romero, E., de la Rosa, J. D., 2020. 2009–2017 trends of PM10 in the legendary Riotinto mining district of SW Spain. *Atmos. Res.* 238, 104878 <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104878>.
- Sánchez-Rodas, S., Alsioufi, L., Sánchez De La Campa, A.M., González-Castanedo, Y., 2017. Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter. *J. Hazard Mater.* 324, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.051>.
- Santurtún, A., Sánchez-Lorenzo, A., Villar, A., Riancho, J.A., Zarrabetia, M.T., 2017. The influence of nitrogen dioxide on arrhythmias in Spain and its relationship with atmospheric circulation. *Cardiovasc. Toxicol.* 17, 88–96. <https://doi.org/10.1007/s12012-016-9359-x>.
- Shakoor, A., Chen, X., Farooq, T.H., 2020. Fluctuations in environmental pollutants and air quality during the lockdown in the USA and China: two sides of COVID-19 pandemic. *Air Qual. Atmos. Health*. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00888-6>.
- Shi, X., Brasseur, G.P., 2020. The response in air quality to the reduction of Chinese economic activities during the covid-19 outbreak. *Geophys. Res. Lett.* 47, e2020GL088070 <https://doi.org/10.1029/2020GL088070>.
- Silver, B., He, X., Arnold, S.R., Spracklen, D.V., 2020. The impact of COVID-19 control measures on air quality in China. *Environ. Res. Lett.* 15, 084021 <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aba3a2>.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modelling system. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- Tobías, A., Carnerero, C., Reche, C., Massagué, J., Via, M., Minguillón, M.C., Alastuey, A., Querol, X., 2020. Changes in air quality during the lockdown in Barcelona (Spain) one month into the SARS-CoV-2 epidemic. *Sci. Total Environ.* 726, 138540 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138540>.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S., 2002. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmos. Environ.* 36, 5751–5875. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00463-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00463-6).
- von Uexküll, O., Skerfving, S., Doyle, R., Braungart, M., 2005. Antimony in brake pads-carcinogenic component? *J. Clean. Prod.* 13, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.10.008>.
- Wang, J., Du, G., 2020. COVID-19 may transmit through aerosol. *Ir. J. Med. Sci.* 1971, 1–2. <https://doi.org/10.1007/s11845-020-02218-2>.
- World Health Organization, 2020a. Coronavirus Disease (COVID-19) Outbreak. Available from: [who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019](https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019), (Last accessed in 10 December 2021).

- World Health Organization, 2020b. Novel Coronavirus (2019-nCov), Situation Report-147, 15 June 2020. <https://www.who.int/docs/default-source/coronaviruse/situation-reports/20200615-covid-19-sitrep-147.pdf> (Last accessed in 10 December 2021).
- Wu, X., Nethery, R.C., Sabath, B.M., Braun, D., Dominici, F., 2020. Exposure to Air Pollution and COVID-19 Mortality in the United States: a Nationwide Cross-Sectional Study. medRxiv. <https://doi.org/10.1101/2020.04.05.20054502>.
- Wyche, K.P., Nichols, M., Parfitt, H., Beckett, P., Gregg, D.J., Smallbone, K.L., Monks, P. S., 2021. Changes in ambient air quality and atmospheric composition and reactivity in the South East of the UK as a result of the COVID-19 lockdown. *Sci. Total Environ.* 755, 142526 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142526>.
- Xu, K., Cui, K., Young, L.H., Hsieh, Y.K., Wang, Y.F., Zhang, J., Wan, S., 2020. Impact of the COVID-19 event on air quality in central China. *Aerosol Air Qual. Res.* 20, 915–929. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2020.04.0150>.
- Zhu, Y., Xie, J., Huang, F., Cao, L., 2020. Association between short-term exposure to air pollution and COVID-19 infection: evidence from China. *Sci. Total Environ.* 727, 138704 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138704>.

## **5. Conclusiones**





Este trabajo se ha enfocado en la caracterización y cuantificación de fuentes de PM<sub>10</sub> en zonas industriales complejas. Se ha prestado especial atención a las fuentes de origen antropogénico, dado el mayor impacto negativo que provocan en la salud humana. Partiendo de la problemática existente en el Entorno de la Ría de Huelva, donde se ubican importantes complejos industriales, el estudio ha sido extendido a nivel regional (Andalucía). Las principales contribuciones antropogénicas a la concentración de PM<sub>10</sub> se han evaluado, además, bajo episodios de intrusiones de polvo norteafricanas, que suceden con frecuencia en esta zona del sur de Europa. Finalmente, la pandemia mundial ocurrida en 2020 debido a la Covid-19, ha representado una oportunidad excepcional para evaluar dichas contribuciones antropogénicas con una disminución máxima de la presencia humana en el entorno.

En cada uno de los tres manuscritos que componen este trabajo de Tesis Doctoral están incluidas sus principales conclusiones. De manera más detallada, las conclusiones finales de este trabajo son las siguientes:

Entre los años 2015-2017, se ha observado una contribución industrial al PM<sub>10</sub> en el entorno de la Ría de Huelva, tanto en el centro urbano de la ciudad (1.9  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 7%), como en la localidad de La Rábida (3.5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 11%), más cercana a los focos industriales. El perfil químico de la fuente señala a la fundición de Cu localizada (Polígono Industrial Punta del Sebo) como la principal industria emisora de metales. Además, se ha identificado una segunda fuente industrial en La Rábida (2.1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 7%) relacionada con la resuspensión de sulfuros polimetálicos en la zona portuaria.

La concentración de As en PM<sub>10</sub> constituye la principal anomalía geoquímica en la zona industrial (6.8 ng  $\text{m}^{-3}$  en La Rábida en 2017), como ya había sido demostrado en el área urbana de Huelva. Por primera vez se han identificado dos fuentes diferentes de As en un área industrial compleja mediante análisis de especiación: emisiones canalizadas procedentes de la fundición de Cu y emisiones fugitivas derivadas de la manipulación de graneles de sulfuros polimetálicos. Aunque las concentraciones más elevadas de As se obtienen por la manipulación de los sulfuros polimetálicos en la zona portuaria, sus bajos porcentajes de extacción en las muestras no implican un impacto especialmente serio para la salud.

El estudio de las concentraciones de PM<sub>10</sub> en distintas estaciones de muestreo de Andalucía durante el período 2007-2014, ha permitido comprobar que las intrusiones de polvo norteafricanas (NAF) provocaban su aumento a nivel regional. Los componentes químicos crustal, SIC y C total de PM<sub>10</sub> presentaron mayores concentraciones bajo la influencia de NAF en comparación con masas de aire atlánticas (ATL). De la misma forma, los elementos traza de origen industrial que constituyen anomalías geoquímicas específicas (As en Huelva, V en Bailén o Cr en Bahía de Algeciras) se vieron también incrementados por las masas de aire NAF. Aunque el mayor aumento bajo la influencia NAF se produjo en la contribución crustal de PM<sub>10</sub> (128%), las fuentes antropogénicas presentaron una concentración un 50% más elevadas bajo estos episodios NAF. Se pone de manifiesto que la población está especialmente expuesta a una peor calidad del aire durante estos días. El estudio de largas series temporales a nivel regional es fundamental para los gestores de calidad, que ante eventos de calima deben de modular, en la medida de lo posible, las emisiones industriales, de tráfico y de combustión de biomasa.

El confinamiento de la población debido a la Covid-19 ha provocado una importante reducción en las emisiones de tráfico, reflejada en la drástica disminución de las concentraciones de NO<sub>2</sub> y

de ciertos elementos traza en PM10 (Sn y Sb) en Andalucía. Sin embargo, las concentraciones de los elementos derivados de emisiones industriales específicas mostraron diferentes tendencias durante el confinamiento. En el área cerámica de Bailén las concentraciones de V y Ni disminuyeron debido a la reducción de la demanda en el sector de la construcción. En la Bahía de Algeciras se observó una continuidad de la actividad industrial dado que las concentraciones de V, Ni y Cr se mantuvieron en el confinamiento. Finalmente, en Huelva, los elementos asociados a la fundición de Cu (As, Ni, Cu, Zn y Pb), experimentaron un mayor descenso en los meses de confinamiento. Sin embargo, desde el punto de vista anual en la estación de La Rábida se ha alcanzado una concentración de As de  $6.1 \text{ ng m}^{-3}$ , superando el límite objetivo europeo, a pesar de las reducciones observadas en el confinamiento.

El estudio de la composición química y contribución de fuentes de PM10 a nivel regional de Andalucía revela la importancia de las emisiones industriales. Las altas concentraciones de elementos y compuestos tóxicos en PM10 se asocian a actividades industriales específicas, que en muchas ocasiones impactan sobre las poblaciones cercanas. Estas anomalías han sido observadas incluso bajo condiciones de confinamiento de la población. Por tanto, los resultados de este tipo de estudios han de tenerse en cuenta para imponer medidas de abatimiento en las industrias y elaborar nuevas normativas de calidad del aire. Dichas concentraciones pueden verse además incrementadas bajo la influencia de fenómenos naturales como masas de aire norteafricanas.

## **6. Bibliografía**



## BIBLIOGRAFÍA

- Adame, J.A., Lozano, A., Bolívar, J.P., De la Morena, B.A., Contreras, J., Godoy, F., 2008. Behavior, distribution and variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian Peninsula (Seville, Spain). *Chemosphere* 70, 841-849. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.009>.
- Adame, J.A., Notario, A., Cuevas, C.A., Lozano, A., Yela, M., Saiz-Lopez, A., 2019. Recent increase in NO<sub>2</sub> levels in the southeast of the Iberian Peninsula. *Sci. Total Environ.* 693, 133587. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133587>.
- Adams, P.J., Seinfeld, J.H., Koch, D.M., 1999. Global concentrations of tropospheric sulphate, nitrate, and ammonium simulated in a general circulation model. *J. Geophys. Res.* 104, 13791-13823. <http://doi.org/10.1029/1999JD900083>.
- Aforo de producción de olivar en Andalucía, 2021. Campaña 2021-2022. Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. Disponible en [https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/Estimacion\\_ACEITE\\_MESA\\_2021\\_2022.pdf](https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/Estimacion_ACEITE_MESA_2021_2022.pdf).
- AIQBE, 2020. Asociación de Industrias Químicas, Básicas y Energéticas de Huelva. Memoria anual 2020. Disponible en <http://aiqbe.es/publicacion/memoria-de-aiqbe-2020/20>.
- AGI, 2020. Asociación de Grandes Industrias. Memoria anual 2020. Disponible en <https://agicg.es/memorias/>.
- Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C.R., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J. Mantilla, E., García dos Santos, S., 2006. Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in southwest Spain. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 993-1006. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464502>.
- Alfaro S.C., Gaudichet A., Gomes L., Maillé M., 1998. Mineral aerosol production by wind erosion: Aerosol particle sizes and binding energies. *Geophys. Res. Lett.* 25, 991-994. <https://doi.org/10.1029/98GL00502>.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K., 2009. Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF<sub>2</sub>. *Atmos. Environ.* 43, 2770-2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>.
- Amato, F., Alastuey, A., de la Rosa, J., Gonzalez-Castanedo, Y., Sánchez de la Campa, A.M., Pandolfi, M., Lozano, A., Contreras González, J., Querol, X., 2014. Trends of road dust emissions contributions on ambient air particulate levels at rural, urban and industrial sites in southern Spain. *Atmos. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.5194/acp-14-3533-2014>.
- Andreae, M. O., Crutzen, P. J., 1997 *Science.* 276, 1052. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1052>.

- Ávila A., Queralt I., Alarcón M., 1997. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over North-Eastern Spain. *J. Geophys. Res.* 102, 21977-21996. <https://doi.org/10.1029/97JD00485>.
- Baldasano, J., 2020. COVID-19 lockdown effects on air quality by NO<sub>2</sub> in the cities of Barcelona and Madrid (Spain). *Sci. Total Environ.* 741, 140353. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140353>.
- Bauwens, M., Compernelle, S., Stavrakou, T., Müller, J.F., van Gent, J., Eskes, H., Levelt, P.F., van der A, R., Veefkind, J.P., Vlietinck, J., Yu, H., Zehner, C., 2020. Impact of coronavirus outbreak on NO<sub>2</sub> pollution assessed using TROPOMI and OMI observations. *Geophys. Res. Lett.* 47, e2020GL087978. <https://doi.org/10.1029/2020GL087978>.
- Becerril-Valle, M., Coz, E., Prévôt, A.S.H., Mocnik, G., Pandis, S.N., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Díaz, E., Pérez, R.M., Artñano, B., 2017. Characterization of atmospheric black carbon and co-pollutants in urban and rural areas of Spain. *Atmos. Environ.* 169, 36-53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.014>.
- Bell, M.L., Ebisu, K., Peng, R.D., Walker, J., Samet, J.M., Zeger, S.L., Dominici, F., 2008. Seasonal and regional short-term effects of fine particles on hospital admissions in 202 U.S. counties, 1999–2005. *Am. J. Epidemiol.* 168, 1301-1310. <https://doi.org/10.1093/aje/kwn252>.
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1144–53. <https://doi.org/10.1021/es0486925>.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., Zender, C. S., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res.: Atmos.* 118, 5380-5552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>.
- Boyce, S.G., 1951. Sources of atmospheric salts. *Science.* 113, 620-621. <https://doi.org/10.1126/science.113.2944.620>.
- Boyce, S.G., 1954. The salt spray community. *Ecol. Monogr.* 24, 29 – 67. <https://doi.org/10.2307/1943510>.
- Buseck, P., Pósfai, M., 1999. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3372-3379. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3372>.
- Buseck, P.R., Schwartz, S.E., 2003. Tropospheric aerosols. In: Turekian, K.K., Holland, H. D. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science Ltd, New York, pp. 91–142. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/04178-5>.

- Cárcel-Carrasco, J., Pascual-Guillamón, M., Langa-Sanchis, J., 2021. Analysis of the effect of COVID-19 on air pollution: perspective of the Spanish case. *Environ Sci Pollut Res.* 28, 36880–36893. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13301-1>.
- Chen, B., Stein, A.F., Castell, N., de la Rosa, J.D., Sanchez de la Campa, A.M., Gonzalez-Castañedo, Y., Draxler, R.R., 2012. Modeling and surface observations of arsenic dispersion from a large Cu-smelter in southwestern Europe. *Atmos. Environ.* 49, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.014>.
- Chen, B., Stein, A.F., Castell, N., González-Castañedo, Y., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., 2016. Modeling and evaluation of urban pollution events of atmospheric heavy metals from a large Cu-smelter. *Sci. Total. Environ.* 539, 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.117>.
- Chester, R., 2003. *Marine Geochemistry* (2nd ed., pp. 373–378). London, UK: Blackwell Edition.
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues. *Atmos.Res.* 120-121, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>.
- Carslaw, D.C., 2015. *The Openair Manual — Open-Source Tools for Analysing Air Pollution Data.*, in *Manual for Version 1.5-9*, King's College London.
- Carslaw DC, Ropkins K., 2012. OpenAir: an R package for air quality data analysis. *Environ. Model Softw.* 27–28, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008>.
- Castillo, S., Rosa, J.D.d.l., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castañedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., González, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Sci. Total Environ.* 449, 363-372. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.076>.
- Chen, L.W.A., Chien, L. C., Li, Y., Lin, G., 2020. Nonuniform impacts of COVID-19 lockdown on air quality over the United States. *Sci. Total Environ.* 745, 141105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141105>.
- Ciarrocca, M., Tomei, F., Caciari, T., Cetica, C., Andre, J.C., Fiaschetti, M., Schifano, M.P., Scala, B., Scimitto, L., Tomei, G., Sancini, A., 2012. Exposure to arsenic in urban and rural areas and effects on thyroid hormones. *Inhal. Toxicol.* 24, 589-598. <https://doi.org/10.3109/08958378.2012.703251>.
- Collivignarelli, M.C., Abba, A., Bertanza, G., Pedrazzani, R., Ricciardi, P., Miino, M.C., 2020. Lockdown for CoViD-2019 in Milan: what are the effects on air quality? *Sci. Total Environ.* 732 139280. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139280>.
- Cowie, G., Lawson, W., Kim, N. (2010). Australian dust causing respiratory disease admissions in some North Island, New Zealand Hospitals. *N. Z. Med. J.* 123(1311), 87-88. <http://www.nzma.org.nz/journal/123-1311/4041/>.



Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo y Desarrollo Rural, 2015.

CPPI, 2020. The Container Port Performance Index 2020. A Comparable Assessment of Container Port Performance. Disponible en [https://www.maritimes.gr/images/PORTS/Container-Port-Performance\\_Index-WB-2021.pdf?t=1620669079](https://www.maritimes.gr/images/PORTS/Container-Port-Performance_Index-WB-2021.pdf?t=1620669079).

Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.* 433, 58-73. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.013>.

de la Rosa, J.D., Sanchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., Gonzalez-Castanedo, Y., Fernandez-Camacho, R., and Stein, A.F., 2010. Using PM10 geochemical maps for defining the origin of atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain), *Atmos. Environ.* 44, 4595-4605. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.009>.

Das, K.K., Reddy, R.C., Bagoji, I.B., Das, S., Bagali, S., Mullur, L., Khodnapur. J.P., Biradar, M.S., 2018. Primary concept of nickel toxicity - an overview. *J. Basic Clin. Physiol. Pharmacol.* 30(2),141-152. <https://doi.org/10.1515/jbcpp-2017-0171>.

Davis Jr, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendon, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environ. Geol.* 39, 1107-1116. <https://doi.org/10.1007/s002549900096>.

Després, V.R., Huffman, J.A., Burrows, S.M., Hoose, C., Safatov, A.S., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M.O., Pöschl, U., Jaenicke, R., 2012. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B.* 64, 145-153. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.15598>.

Dockery, D., Pope, A., 1996. Epidemiology of acute health effects: summary of time-series studies. *Particles in Our Air: Concentration and Health Effects.* Harvard University Press, Cambridge, MA, USA, 123-147. <https://doi.org/10.1146/annurev.pu.15.050194.000543>.

Dominici, F., Peng, R.D., Barr, C.D., Bell, M.L. 2010. Protecting human health from air pollution: shifting from a single-pollutant to a multipollutant approach. *Epidemiology.* 21, 187-194. <https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e3181cc86e8>.

Donahue, N.M., Kroll, J.H., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2012. A two-dimensional volatility basis set — Part 2: diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 615-634. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-615-2012>.

Donzelli, G.; Cioni, L.; Cancellieri, M.; Llopis Morales, A.; Morales Suárez-Varela, M.M., 2020. The Effect of the Covid-19 Lockdown on Air Quality in Three Italian Medium-Sized Cities. *Atmosphere.* 11, 1118. <https://doi.org/10.3390/atmos11101118>.

- Donzelli, G., Cioni, L., Cancellieri, M., Llopis-Morales, A., Morales-Suarez-Varela, M., 2021. Relations between air quality and Covid-19 lockdown measures in Valencia, Spain. *Int J Environ. Res. Public Health* 18(5), 2296. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052296>.
- Du, Y., Xu, X., Chu, M., Guo, Y., & Wang, J., 2016. Air particulate matter and cardiovascular disease: the epidemiological, biomedical and clinical evidence. *J. Thorac. Dis.* 8, 8-19. <https://doi.org/10.3978/j.issn.2072-1439.2015.11.37>.
- Eastern, R.C., Peter, L.K., 1994. Binary homogeneous nucleation: temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particles production in the atmosphere. *J. Appl. Meteorol.* 33, 775-784. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1994\)033<0775:BHNTAR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1994)033<0775:BHNTAR>2.0.CO;2).
- EEA (European Environment Agency), 2014. Air quality in Europe – 2014 report. EEA Report 5/2014. Copenhagen, Denmark. Disponible en <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/air-pollution-by-ozone-2/eea-2014>
- EEA (European Environment Agency), 2015. Air quality in Europe – 2015 report. EEA Report 5/2015. Copenhagen, Denmark. Disponible en <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2015>.
- Enamorado-Báez, S.M., Gómez-Guzmán, J.M., Chamizo, E., Abril, J.M., 2015. Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): sources, enrichment factors and temporal variations. *Atmos. Res.* 155, 118-129. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.12.005>.
- EC, 2000. European Commission Position Paper. Final Version, October 2000. Ambient Air Pollution by As, Cd and Ni compounds. Working Group on As, Cd and Ni compounds, 2000. DG Environment, EC 2000, 361
- EC, 2004. European Commission Second Position Paper on Particulate Matter. CAFE Working Group on Particulate Matter.
- EU, 1980. 80/779/CE Council Directive on air quality limit values and guide values for sulphur dioxide and suspended particulates. *Official Journal L* 229, 30/08/1980 P 0030-0048.
- EU, 1989. 89/427/CEE Council Directive amending Directive 80/779/EEC on air quality limit values and guide values for sulphur dioxide and suspended particulates. *Official Journal L* 201, 14/07/1989 P 0053-0055.
- EU, 1999. 1999/30/CE Council Directive relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal L* 163, 29/06/1999 P 0041-0060.
- EU, 2004. 2004/107/CE Council Directive relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal L* 023, 26/01/2005 P. 0003-0016.

- EU, 2008. 2008/50/CE Council Directive on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal L 152, 11/06/2008 P. 0001-0044.
- EU, 2015. European Committee for Standardization. EN 12341: 2015. Ambient air —Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2,5</sub> mass concentration of suspended particulate matter.
- Fernández A., Ternero M., Barragán F. Jiménez J., 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere* 2, 123-136. [https://doi.org/10.1016/S1465-9972\(00\)00002-7](https://doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00002-7).
- Fernández-Caliani, J.C., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castañedo, Y., Castillo, S., 2013. Mineralogy of atmospheric dust impacting the Rio Tinto mining area (Spain) during episodes of high metal deposition, *Mineral. Mag.* 77, 2793-2810. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.6.07>.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castañedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmos. Res.* 96, 590-601. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.01.008>.
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castañedo, Y., Garcia-Orellana, I., Nava, S., 2012. Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. *Atmos. Environ.*, 61, 507-517. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.003>.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J. D., Sánchez de la Campa, A. M., 2016. Trends and sources vs air mass origins in a major city in South-western Europe: implications for air quality management. *Sci. Total Environ.*, 553, 305-315. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.079>.
- Fernández Espinosa, A.J., Ternero Rodríguez, M., Barragán de la Rosa, F.J., Jiménez Sánchez, J.C., 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmos. Environ.* 35, 2595-2601. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00403-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00403-9).
- Fernández Espinosa, A.J., Ternero Rodríguez, M., Barragán de la Rosa, F.J., Jiménez Sánchez, J.C., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmos. Environ.* 36, 773-780. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00534-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00534-9).
- Fernández Espinosa, A.J., Ternero Rodríguez, M., 2004. Study of traffic pollution by metals in Seville (Spain) by physical and chemical speciation methods. *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 684-699. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2640-z>.
- Filonchik, M.; Hurynovich, V.; Yan, H., 2021. Impact of Covid-19 Lockdown on Air Quality in the Poland, Eastern Europe. *Environ. Res.* 198, 110454. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110454>.

- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N.J., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications. Academic Press, San Diego. <https://doi.org/10.1016/B978-012257060-5/50011-3>.
- Formenti, P., Caquineau, S., Desboeufs, K., Klaver, A., Chevaillier, S., Journet, E., Rajot, J.L., 2014. Mapping the physico-chemical properties of mineral dust in western Africa: mineralogical composition. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 14, 10241-10310. <http://dx.doi.org/10.5194/acpd-14-10241-2014>.
- Fuller, G. W., Sciare, J., Lutz, M., Moukhtar, S., Wagener, S., 2013. New Directions: Time to tackle urban wood burning? *Atmos. Environ.* 68, 295-296. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.045>.
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russell, L. M., Pöschl, U., 2006. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2017–2038. <https://doi.org/10.5194/acp-6-2017-2006>.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H, Facchini M.C., D. Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M. J. G. Slowik JG, Spracklen DV, Vignati E, Wild M, Williams M, Gilardoni S. 2015. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8217–8299. <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000103253>.
- Galán, E., González, I., Fabbri, B., 2002. Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. The case study of the Bailén area, Southern Spain. *Atmos. Environ.* 36, 5289-5298. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00645-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00645-3).
- Genestar, C., Pons, C., Cerro, J., Cerdà, V. (2014). Different decay patterns observed in a nineteenth-century building (Palma, Spain). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8663-8672. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2761-7>.
- Giere, R., Querol, X., 2010. Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements*, 6(4), 215–222. <https://doi:10.2113/gselements.6.4.215>.
- Ginoux, P., Garbuzov, D., Hsu, N.C., 2010. Identification of anthropogenic and natural dust sources using Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) Deep Blue level 2 data. *J. Geophys. Res.* 115, D05204. <https://doi.org/10.1029/2009JD012398>.
- Ghio, A., 2014. Particle exposures and infections. *Infection* 42(3), 459-67. <https://doi.org/10.1007/s15010-014-0592-6>.
- Gonzalez, I., Aparicio, P., Galan, E., Fabbri, B., 2002. A proposal for reducing F and Cl emission in the brick industry using new formulations. *Appl. Clay Sci.* 22, 1-7. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00094-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00094-7).

- Gonzalez-Castañedo, J., Sánchez-Rodas, D., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A.M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cachorro, V.E., Querol, X., de la Rosa, J.D., 2015. Arsenic species in atmospheric particulate matter as tracer of the air quality of Doñana Natural Park (SW Spain). *Chemosphere*, 119, 1296-1303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.093>.
- González Gallero, F.J., 2004. Caracterización y contribución de las distintas fuentes a la concentración atmosférica de partículas en la comarca del Campo de Gibraltar. 2004. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- Gordo, E., González, R., Dueñas, C., Fernández, M.C., Cañete, S., Cabello, M., Pérez, M., Liger, E., 2020. Temporary Variations and Sources of Trace Metal and Radionuclides in Atmospheric Aerosols of Málaga (Spain). *Wat. Air Soil Poll.* 231, 419. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04790-w>.
- Gordon, H., Kirkby, J., Baltensperger, U., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Curtius, J., Dias, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Frege, C., Fuchs, C., Hansel, A., Hoyle, C. R., Kulmala, M., Kürten, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Molteni, U., Rissanen, M. P., Stozkhov, Y., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Wagner, R., Williamson, C., Wimmer, D., Winkler, P. M., Yan, C. and Carslaw, K. S.: Causes and importance of new particle formation in the present-day and preindustrial atmospheres, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 122(16), 8739-8760. <https://doi.org/10.1002/2017JD026844>.
- Götschi, T., Heinrich, J., Sunyer, J., Künzli, N., 2008. Long-term effects of ambient air pollution on lung function: a review. *Epidemiology*. 19, 690–701. <https://doi.org/10.1097/EDE.ObO13e318181650f>.
- Grantz, D.A., Garner, J.H.B., Johnson, D.W, 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environ. Int.* 29, 213-239. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00181-2](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00181-2).
- Guaita, R., Pichiule, M., Mate, T., Linares, C., Diaz, J., 2011. Short-term impact of particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) on respiratory mortality in Madrid. *Int. J. Environ. Health. Res.* 21(4), 260-274. <https://doi.org/10.1080/09603123.2010.544033>.
- Guarnieri, M., Balmes, J.R., 2014. Outdoor air pollution and asthma. *Lancet* 383,1581-1592. [http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736\(14\)60617-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(14)60617-6).
- Guevara, M., Jorba, O., Soret, A., Petetin, H., Bowdalo, D., Serradell, K., Tena, C., Denier vander Gon, H., Kuenen, J., Peuch, V.-H., Pérez García-Pando, C., 2021. Time-resolved emission reductions for atmospheric chemistry modelling in Europe during the COVID-19 lockdowns. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 773-797. <https://doi.org/10.5194/acp-21-773-2021>.
- Ha, S., Hu, H., Roussos-Ross, D., Haidong, K., Roth, J., Xu, X., 2014. The effects of air pollution on adverse birth outcomes. *Environ. Res.* 134, 198-204. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.08.002>.

- Harrison, R.M., Pio, C.A., 1983. Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmos. Environ.* 17, 1733-1738. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90180-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90180-4).
- Harrison, R. M. and Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci. Total Environ.* 249, 85–101.
- Higham, J.E., Ramirez, C.A., Green, M.A., Morse, A.P., 2021. UK COVID-19 lockdown: 100 days of air pollution reduction? *Air Qual. Atmos. Health.* 14, 325–332. <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00937-0>.
- Hinds, W.C., 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, UK. 483.
- Hobbs, P.V., 2000. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press, Nueva York.
- Hoek, G., Brunekreef, B., Goldbohm, S., Fischer, P., van den Brandt, P.A., 2002. Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *Lancet* 360, 1203-1209. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(02\)11280-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(02)11280-3).
- Hu, X., Zhang, Y., Ding, Z.H., Wang, T.J., Lian, H.Z., Sun, Y.Y., Wu, J., 2012. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM<sub>2.5</sub> in Nanjing, China. *Atmos. Environ.* 57, 146-52. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.056>.
- Hu, J., Wu, L., Zheng, B., Zhang, Q., He, K., CHang, Q., Li, X., Yang, F., Ying, Q., and Zhang, H., 2015. Source contributions and regional transport of primary particulate matter in China, *Environ. Pollut.* 207, 3142. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.037>.
- INE, 2019,2020,2021. Instituto Nacional de Estadística. <https://www.ine.es/>
- Informe de Medioambiente en Andalucía, 2016. Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. Disponible en <https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/acceso-rediam/informe-medio-ambiente>.
- IPCC, 2001. Intergovernmental Panel on Climate Change. Houghton J.T. Ding, Y., Griggs D.J., Noguer M., Van der Linden, P.J., Xiaosu D. Cambridge University Press, United Kingdom.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: Core Writing Team, Pachauri, R.K., Reisinger, A. (Eds.). Geneva, Switzerland: IPCC.
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (Eds.)]. United Kingdom and New York: Cambridge University Press.

- Jaenicke, R., 2005. Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere. *Science*. 308 (5718), 73. <https://doi.org/10.1126/science.1106335>.
- Jiang, B., Xia, D., Zhang, X., 2018. A multicomponent kinetic model established for investigation on atmospheric new particle formation mechanism in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-VOC system. *Sci. Total Environ.* 616, 616-617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.174>.
- Jickells, T., An, Z., Andersen, K., Baker, A., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J., Boyd, P., Duce, R., Hunter, K., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P., Mahowald, N., Prospero, J., Ridgwell, A., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308(5718), 67-71. <https://doi.org/10.1126/science.1105959>.
- John Hopkins University, 2022. Center for Systems Science and Engineering (CSSE)a. at JHU. Coronavirus Resource Center. Disponible en <https://coronavirus.jhu.edu/map.html>.
- Jomova, K.; Jenisova, Z.; Feszterova, M.; Baros, S.; Liska, J.; Hudecova, D.; Rhodes, C. J.; Valko, M., 2011. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. *J. Appl. Toxicol.* 31,95-107. <https://doi.org/10.1002/jat.1649>.
- Kallos, G., Nickovic, S., Papadopoulos, A., Jovic, D., Kakaliagou, O., Misirlis, N., Boukas, L., Mimikou, N., Sakellaridis, G., Papageorgiou, J., An dranistakis, E., Manousakis, M., 1997. The Regional Weather Forecasting System SKIRON: an Overview, in International Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel Computer Environments. University of Athens, Athens, Greece.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.* 151, 362-367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>.
- Kandari, R., Kumar, A., 2021. COVID-19 pandemic lockdown: effects on the air quality of South Asia. *Environ. Sustain.* 4, 543–549. <https://doi.org/10.1007/s42398-020-00154-6>.
- Karagulian, F., Belis, C.A., Dora, C.F.C., Pruss-Ustun, A.M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., Amann, M., 2015. Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. *Atmos. Environ.* 120, 475-483. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.087>.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H., Cowin, J.P., Laskin, A., 2004. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy. *Atmos. Environ.* 38, 6253-6261. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.07.010>.
- Kuo, C.Y., Cheng, F.C., Chang, S.Y., Lin, C.Y., Chou, C.C., Chou, C.H., Lin, Y.R., 2013. Analysis of the major factors affecting the visibility degradation in two stations. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 63, 433–441. <https://doi.org/10.1080/10962247.2012.762813>.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., Birmili, W., McMurry, P. H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A

- review of observations, *J. Aerosol Sci.* 35 (2), 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>.
- Kulmala, M., Kerminen, V.M., Petäjä, T., Ding, A. J., Wang, L., 2017. Atmospheric gas-to-particle conversion: why NPF events are observed in megacities? *Faraday Discuss.* 200, 271-288. doi:10.1039/C6FD00257A, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6FD00257A>.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R., 2010. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmos. Environ.* 44, 5035-5052. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.016>.
- Kumar, P., Ketzel, M., Vardoulakis, S., Pirjola, L., and Britter, R., 2011. Dynamics and dispersion modelling of nanoparticles from road traffic in the urban atmospheric environment — A review. *J. Aerosol Sci.* 42, 580-603. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.06.001>.
- Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R.M., Norford, L., Britter, R. 2014. Ultrafine particles in cities. *Environ. Int.* 66, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.013>.
- Kuo, C.Y., Cheng, F.C., Chang, S.Y., Lin, C.Y., Chou, C.C.K., Chou, C.H., Lin, Y.R., 2013. Analysis of the major factors affecting the visibility degradation in two stations. *Air Waste Ma. Ass* 63, 433-441. <https://doi.org/10.1080/10962247.2012.762813>.
- Langner J., Rodhe H., 1991. A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle. *J. Atmos. Chem.* 13 (3), 225-263. <https://doi.org/10.1007/BF00058134>.
- Le Quéré, C., Jackson, R.B., Jones, M.W., Smith, A.J., Abernethy, S., Andrew, R.M., De-Gol, A.J., Willis, D.R., Shan, Y., Canadell, J.G., 2020. Temporary reduction in daily global CO<sub>2</sub> emissions during the COVID-19 forced confinement. *Nat. Clim. Chang.* 10, 647-653. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0797-x>.
- Li, Q., Liu, H., Alattar, M., Jiang, S., Han, J., Ma, Y., Jiang, C.H., 2015. The preferential accumulation of heavy metals in different tissues following frequent respiratory exposure to PM<sub>2.5</sub> in rats. *Sci. Rep.* 5, 16936. <http://dx.doi.org/10.1038/srep16936>.
- Li, J., Chen, B., S. de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., de la Rosa J.D., 2018. 2005-2014 trends of PM<sub>10</sub> source contributions in an industrialized area of southern Spain. *Environ. Pollut.* 236, 570-579. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.101>.
- Lin, Y.-C., Hsu, S.-C., Lin, S.-H., Huang, Y.-T., 2020. Metallic elements emitted from industrial sources in Taiwan: implications for source identification using airborne PM. *Atmos. Pollut. Res.* 11, 766–775. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.01.005>.
- Lingard, J.J.N., Agus, E.L., Young, D.T., Andrews, G.E., Tomlin, A.S., 2006. Observations of urban airborne particle number concentrations during rush-hour conditions: analysis of the number-based size distributions and modal parameters. *J. Environ. Monit.* 8, 1203-1218. <https://doi.org/10.1039/b611479b>.



- Liu, B., Wang, D., Guo, H., Ling, Z., Cheung, K., 2015. Metallic corrosion in the polluted urban atmosphere of Hong Kong. *Environ. Monit. Assess.* 187(1), <https://doi.org/4112.10.1007/s10661-014-4112-z>.
- Lozano, A., Usero, J., Vanderlinden, E., Raez, J., Contreras, J., and Navarrete B., 2009. Air quality monitoring network design to control nitrogen dioxide and ozone, applied in Malaga, Spain, *Microchem. J.*, 93, 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.06.005>.
- Mahato, S., Ghosh, K.G., 2020. Short-term exposure to ambient air quality of the most polluted Indian cities due to lockdown amid SARS-CoV-2. *Sci. Total Environ.* 188, 109835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139086>.
- Mahilang, M., Deb, M.K., Pervez, S., Tiwari, S., Jain, V.K., 2021. Biogenic secondary organic aerosol formation in an urban area of eastern central India: seasonal variation, size distribution and source characterization. *Environ. Res.* 195, 110802. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110802>.
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J.F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D.S., Flannerdet, M.G., 2014. The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Res.*, 15, 53-71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aeolia.2013.09.002>.
- Martin, R., Dowling, K., Pearce, D., Sillitoe, J., Florentine, S., 2014. Health effects associated with inhalation of airborne arsenic arising from mining operations. *Geosciences* 4 (3), 128–175. <http://dx.doi.org/10.3390/geosciences4030128>.
- Martorell-Marugán, J., Villatoro-García, J.A., García-Moreno, A., López-Domínguez, R., Requena, F., Merelo, J.J., Lacasaña, M., de Dios Luna, J., Díaz-Mochón, J.J., Lorente, J.A., Carmona-Sáez, P., 2021. DatAC: a visual analytics platform to explore climate and air quality indicators associated with the COVID-19 pandemic in Spain. *Sci. Total Environ.* 750, 141424. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141424>.
- McCarty, K.M., Chen, Y.C., Quamruzzaman, Q., Rahman, M., Mahiuddin, G., Hsueh, Y.M., Su, L., Smith, T., Ryan, L., Christiani, D.C., 2007. Arsenic methylation, GSTT1, GSTM1, GSTP1 polymorphisms, and skin lesions. *Environ. Health Perspect.* 115, 341–345. <https://doi.org/10.1289/ehp.9152>.
- Melgarejo, P.L., Ternero, M., Gracia, I., 1986. A Study of the Atmospheric Lead Pollution in Seville, Spain. Influence of Meteorology and Traffic, and Relationship with other Traffic-Generated Pollutants. *Int. J. Environ. Anal.* 24, 283-295. <https://doi.org/10.1080/03067318608076478>.
- Mészáros, E., 1999. *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado, Budapest.
- Milford, C., Cuevas, E., Marrero, C.L., Bustos, J.J., Gallo, V., Rodriguez, S., Romero-Campos, P.M., Torres, C., 2020. Impacts of Desert Dust Outbreaks on Air Quality in Urban Areas. *Atmosphere* 11, 23. <https://doi.org/10.3390/atmos11010023>.

- Miller, K.A., Siscovick, D.S., Sheppard, L., Shepherd, K., Shepherd, K., Sullivan, J.H., Anderson, G.L., Kaufman, J.D., 2007. Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. *N. Engl. J. Med.* 356, 447-58. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa054409>.
- Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Sanz, M.J., Sanz, F., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J.V., Artíñano, B., 2007. PM10 speciation and determination of air quality target levels. A case study in a highly industrialized area of Spain. *Sci. Total Environ.* 372, 382-396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.023>.
- Minguillón, M.C., Monfort, E., Escrig, A., Celades, I., Guerra, L., Busani, G., Sterni, A., Querol, X., 2013. Air quality comparison between two European ceramic tile clusters. *Atmos. Environ.* 74, 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.010>.
- Ministerio del Interior. Dirección General de Tráfico, 2020. [https://www.dgt.es/export/sites/web-DGT/galleries/downloads/dgt-en-ifras/publicaciones/Anuario Estadistico General/Anuario-Estadistico-General-2020\\_version-on-line.pdf](https://www.dgt.es/export/sites/web-DGT/galleries/downloads/dgt-en-ifras/publicaciones/Anuario_Estadistico_General/Anuario-Estadistico-General-2020_version-on-line.pdf).
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A.M., Artíñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmos. Environ.* 40, 6791-6803. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.074>.
- Moreno, N., Viana, M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Chinchon, S., 2009. Determination of direct and fugitive PM emissions in a Mediterranean harbour by means of classic and novel tracer methods. *J. Environ. Manage.* 91, 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.07.009>.
- Moreno T, Querol X, Alastuey A, de la Rosa J, Sánchez de la Campa AM, Minguillón MC, Pandolfi, M., González-Castañedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W., 2010. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Sci. Total Environ.* 408, 4569–4579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.016>.
- Naqvi, H.R.; Mutreja, G.; Shakeel, A.; Siddiqui, M.A., 2021. Spatio-temporal analysis of air quality and its relationship with major COVID-19 hotspot places in India. *Remote Sens. Appl.* 22, 100473. <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2021.100473>.
- Nishijo, M., Nakagawa, H., Suwazono, Y., Nogawa, K., Sakurai, M., Ishizaki, M., Kido, T., 2018. Cancer mortality in residents of the cadmium-polluted Jinzu River basin in Toyama, Japan. *Toxics* 6(2), 23. <https://doi.org/10.3390/toxics6020023>.
- Notario A, Bravo I, Adame JA, Diaz-de-Mera Y, Aranda A, Rodríguez, A., Rodríguez, D., 2012. Analysis of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and oxidant (O<sub>x</sub> = O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) levels measured in a metropolitan area in the southwest of Iberian Peninsula. *Atmos. Res.* 104, 217-26. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.10.008>.

- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., Cox, C., 2004. Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhal. Toxicol.* 16, 1-9. <https://doi.org/10.1080/08958370490439597>.
- Oudin, A., Bråbäck, L., Åström, D.O., Strömgen, M., Forsberg, B., 2016. Association between neighbourhood air pollution concentrations and dispensed medication for psychiatric disorders in a large longitudinal cohort of Swedish children and adolescents, *BMJ Open* 6, <http://dx.doi.org/10.1136/bmjopen-2015-010004>.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J.d.l., Mantilla, E., Campa, A.S.d.l., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T., 2011. Source apportionment of PM10 and PM2.5 at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 260-269. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0373-4>.
- Pérez Pastor, R., Salvador, P., Alonso, S.G., Alastuey, A., Dos Santos, S.G., Querol, X., Artíñano, B., 2020. Characterization of organic aerosol at a rural site influenced by olive waste biomass burning. *Chemosphere* 248, 125896. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125896>.
- Paatero P., 1997. Least square formulation of robuste non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 3, 23–35. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5).
- Paatero P, Hopke P.K., 2003. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Anal. Chim. Acta* 490, 277–289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01643-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4).
- Paatero P, Tapper U. 1994. Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>.
- Patra, A.K., Gautam, S., Kumar, P., 2016. Emissions and human health impact of particulate matter from surface mining operation—A review. *Environ. Technol. Innovat.* 5, 233-249. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.04.002>.
- Pattey, E., 2015. Primary particulate matter emissions and trends from Canadian agriculture. In: Qiu, G., Fiset, S., Ho, E., MacDonald, D., Liang, C. (Eds.), Presented at the AIR POLLUTION 2015. Valencia, Spain. <https://doi.org/10.2495/AIR150121>.
- Pearson, J., Bachireddy, C., Shyamprasad, S., Goldfine, A., Brownstein, J., 2010. Association between fine particulate matter and diabetes prevalence in the U.S. *Diabetes Care* 33(10), 2196-2201. <https://doi.org/10.2337/dc10-0698>.
- Pinedo Vara, I., 1963. Piritas de Huelva, su historia, minería y aprovechamiento. Madrid: Editorial Summa.
- Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Sanchez De La Campa, A., Artíñano, B., Matos, M., 2011. OC/EC ratio observations in Europe: re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos. Environ.* 45, 6121-6132. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.045>.

- Pope, C.A., Burnet, R., 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. *JAMA*. 287 (9), 1132-1141. <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>.
- Pope III, C., Dockery, D., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709-742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>.
- Prada, D., Zhong, J., Colicino, E., Zanobetti, A., Schwartz, J., Daghincourt, N., Fang, Sh., Kloog, I., Zmuda, J., Holick, M., Herrera, L., Hou, L., Dominici, F., Bartali, B., Baccarelli, A., 2017. Association of air particulate pollution with bone loss over time and bone fracture risk: analysis of data from two independent studies. *Lancet Planet. Health* 1(8), e337-e347. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(17\)30136-5](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(17)30136-5).
- Prospero, J.M., 1999. Long range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the south-eastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 96, 3396-3403. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3396>.
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S., 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the NIMBUS7 TOMS absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* 40 (1), 2-1:2-31. <https://doi.org/10.1029/2000RG000095>.
- Prospero, J., Collard, F., Molinié, J., Jeannot, A., 2014. Characterizing the annual cycle of African dust transport to the Caribbean Basin and South America and its impact on air quality and the environment. *Global Biogeochem. Cycles* 28(7), 757-773. <https://doi.org/10.1002/2013GB004802>.
- Puertos del Estado, 2021. Resumen General Del Tráfico Portuario 2021. Ministerio de transportes, movilidad y agenda urbana. Disponible en <https://www.puertos.es/es-es/estadisticas/EstadisticaMensual/01%20Enero%202021.pdf>.
- Puett, R.C., Hart, J.E., Yanosky, J.D., Paciorek, C., Schwartz, J., Suh, H., Speizer, F.E., Laden, F., 2009. Chronic fine and coarse particulate exposure, mortality, and coronary heart disease in the Nurses' Health Study. *Environ. Health Perspect.* 117, 1697-1701. <https://doi.org/10.1289/ehp.0900572>.
- Querol X, Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Mesas A., Ortiz L., Alzaga R., Bayona J.M., de la Rosa J. D., 1999. Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, South-west Spain during the soil reclamation activities. *Sci. Total Environ.* 242, 89-104. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00377-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00377-0).
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massague, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos. Environ.* 35, 6407-6419. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2).
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Sánchez dela Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmos. Environ.* 36, 3113-3125. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00257-1).

- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004a. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *J. Aerosol Sci.* 35, 1151-1172. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.04.002>.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Viana, M.M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., García do Santos, S., Fernández Patier, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil Ibarguichi, J.I., 2004b. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Sci. Total Environ.* 334-335, 359-376. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.036>.
- Querol, X., Viana, M.M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de La Rosa, J.D., Sánchez de La Campa, A.M., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmos. Environ.* 41, 7219-7231. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.022>.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce Garraleta, M.D., Fernández-Partier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Sanz, M.J., Palomo-Marín, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., 2008. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmos. Environ.* 42, 3964–3979. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.071>.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Reche, C., Minguillón, M.C., Ripoll, A., Pandolfi, M., Amato, F., Karanasiou, A., Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Vázquez, R., Plana, F., Dall'Osto, M., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., Pio, C., Alados-Arboledas, L., Titos, G., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández Patier, R., 2013a. Variability of carbonaceous aerosols in remote, rural, urban and industrial environments in Spain: implications for air quality policy. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 6185-6206. <http://dx.doi.org/10.5194/acp13-6185-2013>.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Escudero, M., Castillo, S., Orío, A., González, A., Pallarés, M., Jiménez, S., Ferreira, F., Marques, F., Monjardino, J., Cuevas, E., Alonso, S., Artiñano, B., Salvador, P., de la Rosa, J., 2013b. Procedimiento para la identificación de episodios naturales de PM10 y PM2,5, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de PM10. Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente– España S.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial (Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, DGCEA). Ministério do ambiente, ordenamento do território e desenvolvimento regional – Portugal, Agência Portuguesa do Ambiente (Informe).
- Querol, X., Alastuey, A., Pandolfi, M., Reche, C., Pérez, N., Minguillón, M., Moreno, T., Viana, M., Escudero, M., Orío, A., 2014. 2001–2012 trends on air quality in Spain. *Sci. Total Environ.* 490, 957-969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.074>.

- Querol, X., Pérez, N., Reche, C., Ealo, M., Ripoll, A., Tur, J., Pandolfi, M., Pey, J., Salvador, P., Moreno, T., Alastuey, A., 2019. African dust and air quality over Spain: is it only dust that matters? *Sci. Total Environ.* 686, 737-752. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.349>.
- Querol, X., Massagué, J., Alastuey, A., Moreno, T., Gangoiti, G., Mantilla, E., Duéguéz, J.J., Escudero, M., Monfort, E., Pérez García-Pando, C., Petetin, H., Jorba, O., Vázquez, V., de la Rosa, J., Campos, A., Muñóz, M., Monge, S., Hervás, M., Javato, R., Cornide, M.J., 2021. Lessons from the COVID-19 air pollution decrease in Spain: now what? *Sci. Total Environ.* 779, 146380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146380>.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.* 34, 4215-4240. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00239-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00239-9).
- Rodríguez S., Alastuey, A., Alonso-Pérez, S., Querol, X., E. Cuevas, J. Abreu-Afonso, M. Viana, M. Pandolfi, And J. De La Rosa., 2011. Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6663-6685. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6663-2011>.
- Sabbioni, C., 2003. Mechanisms of air pollution damage to stone. In: Brimblecombe, P. (Ed.), *The Effects of Air Pollution on the Built Environment*, Air Pollution Reviews 2. Imperial College Press, London.
- Salnikow, K., Donald, S.P., Bruick, R.K., Zhitkovich, A., Phang, J.M., Kasprzak, K.S., 2004. Depletion of intracellular ascorbate by the carcinogenic metals nickel and cobalt results in the induction of hypoxic stress. *J. Biol. Chem.* 279, 40337-40344. <https://doi.org/10.1021/tx700198a>.
- Salvador, P., Artíñano, B., Molero, F., Viana, M., Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. African dust contribution to ambient aerosol levels across central Spain: characterization of long-range transport episodes of desert dust. *Atmos. Res.* 127, 117-129. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.12.011>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2007. Geochemistry and origin of PM<sub>10</sub> in the Huelva region, Southwestern Spain. *Environ. Res.* 103, 305-316. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.06.011>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Pio, C., 2010. High concentrations of heavy metals in PM from ceramic factories of Southern Spain. *Atmos. Res.* 96, 633-644. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.011>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Stein, A.F., Ramos, J.L., Rodríguez, S., García Orellana, I., Nava, S., 2011a. Levels and chemical composition of PM in a city near a large Cu-smelter in Spain. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1276. <https://doi.org/10.1039/c0em00708k>.

- Sánchez de la Campa, A.M., Moreno, T., De la Rosa, J., Alastuey, A., Querol, X., 2011b. Size distribution and chemical composition of metalliferous stack emissions in the San Roque petroleum refinery complex, southern Spain. *J. Hazard. Mater.* 190, 713-722. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.104>.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., Fernández-Caliani, J.C., González-Castañedo, Y., 2011c. Impact of abandoned mine waste on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt). *Environ. Res.* 111, 1018-1023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2011.07.001>
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., .2014. Implications for air quality and the impact of financial and economic crisis in South Spain: geochemical evolution of atmospheric aerosol in the ceramic region of Bailén. *Atmos. Environ.*, 98, 519-529. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.023>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Sánchez-Rodas, D., González-Castañedo, Y., de la Rosa, J.D., 2015. Geochemical anomalies of toxic elements and arsenic speciation in airborne particles from Cu mining and smelting activities: influence on air quality. *J. Hazard Mater.* 291, 18-27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.058>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Sánchez-Rodas, D., Alsioufi, L., Alastuey, A., Querol, X., de la Rosa, J.D., 2018a. Air quality trends in an industrialised area of SW Spain. *J. Clean. Prod.* 186, 465-474. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.122>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Salvador, P., Fernández-Camacho, R., Artíñano, B., Coz, E., Márquez, G., Sánchez-Rodas, D., De la Rosa, J.D., 2018. Characterization of biomass burning from olive grove areas: a major source of organic aerosol in PM10 of Southwest Europe. *Atmos. Res.* 199, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.07.032>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Sánchez-Rodas, D., Márquez, G., Romero, E., de la Rosa, J.D., 2020. 2009-2017 trends of PM10 in the legendary Riotinto mining district of SW Spain. *Atmos. Res.* 238, 104878. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104878>.
- Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., Oliveira, V., Gómez-Ariza, J.L., Querol, X., Alastuey, A., 2007. Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM10) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere* 66, 1485-1493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.043>.
- Sánchez-Rodas, S., Alsioufi, L., Sanchez De La Campa, A.M., Gonzalez-Castanedo, Y., 2017. Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter. *J. Hazard. Mater.*, 324, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.051>.
- Sanfeliu, T., Jordán, M.M., Gómez, E.T., Alvarez, C., 2002. Contribution of the atmospheric emissions of Spanish ceramic industries. *Environ. Geol.* 41, 601-607. <https://doi.org/10.1007/s002540100427>.

- Sokolik, I. N., Toon, O.B., 1996. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature*, 381,681-683.
- Stocker, T.F.; Qin, D.; Plattner, G.-K.; Tignor, M.M.B., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P. M., (Eds.), 2014. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of IPCC the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>.
- Sánchez de la Campa, A.M., Sánchez-Rodas, D., Márquez, G., Macias, E.M.R., de la Rosa, J., 2020. 2009–2017 trends of PM10 in the legendary riotinto mining district of SW Spain. *Atmos. Res.* 238, 104878. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104878>.
- Schauer, J.J., 2003. Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 13, 443-453. <https://doi.org/10.1038/sj.jea.7500298>.
- Schwartz, J., 1994. What are people dying of on high air pollution days? *Environ. Res.* 64, 26-35. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aje.a115473>.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S. N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2nd edition.
- Shakoor, A., Chen, X., Farooq, T.H., 2020. Fluctuations in environmental pollutants and air quality during the lockdown in the USA and China: two sides of COVID-19 pandemic. *Air Qual. Atmos. Heal.* <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00888-6>.
- Shi, X., Brasseur, G.P., 2020. The response in air quality to the reduction of chinese economic activities during the covid-19 outbreak. *Geophys. Res. Lett.* 47, e2020GL088070. <https://doi.org/10.1029/2020GL088070>.
- Silver, B., He, X., Arnold, S.R., Spracklen, D.V., 2020. The impact of COVID-19 control measures on air quality in China. *Environ. Res. Lett.* 15, 084021. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aba3a2>.
- Singh, R.; Singh, S.; Parihar, P.; Singh, V.; Prasad, S. 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112, 247-270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>.
- Smith, S.J., van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R.J., Volke, A., Delgado Arias, S., 2011. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850-2005. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1101-1116. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1101-2011>.
- Soares, J., Sofiev, M., Geels, C., Christensen, J. H., Andersson, C., Tsyro, S., Langner, J., 2016. Impact of climate change on the production and transport of sea salt aerosol on European seas, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 16, 13081-13104. <https://doi.org/10.5194/acp-16-13081-2016>.



- Tang, A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H., Sun, Y. (2005). The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmos. Environ.* 39, 3397-3406. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.001>.
- Thompson, M., 1988. Variation of precision with concentration in an analytical system. *Analyst* 113(10), 1579-1587. <https://doi.org/10.1039/AN9881301579>.
- Tomasi, C., Lupi, A., 2017. Primary and Secondary Sources of Atmospheric Aerosol. pp. 1–86, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527336449.ch1>.
- Tobías, A., Carnerero, C., Reche, C., Massagué, J., Via, M., Minguillón, M.C., Alastuey, A., Querol, X., 2020. Changes in air quality during the lockdown in Barcelona (Spain) one month into the SARS-CoV-2 epidemic. *Sci. Total Environ.* 726, 138540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138540>.
- Tonne, C., Elbaz, A., Beevers, S., Singh-Manoux, A., 2014. Traffic-related air pollution in relation to cognitive function in older adults. *Epidemiology* 25, 674-681. <https://doi.org/10.1097/EDE.000000000000144>.
- Turner, A., Simmonds, L., 2006. Elemental concentrations and metal bioaccessibility in UK household dust. *Sci. Total Environ.* 371, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.08.011>.
- US-EPA: Air quality criteria for particulate matter, Tech. rep., 2004. Disponible en <https://nepis.epa.gov>.
- Usero, J., Gracia, I., 1987a. Atmospheric concentration of heavy metals and total suspended particulates in the “Campo de Gibraltar” region, Spain. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 30, 69-82. <https://doi.org/10.1080/03067318708075457>.
- Usero, J., Gracia, I., 1987b. A quantitative determination of atmospheric deposition sources in the “Campo de Gibraltar” region, using factor analysis and chemical element balance. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 30, 83–93. <https://doi.org/10.1080/03067318708075458>.
- Usero, J., Rosa, F., Ternero, M., Gracia, I., 1988. A determination of the sources in the Seville urban aerosol. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 33, 233-244. <https://doi.org/10.1080/03067318808081674>.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T., 2008. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J. Environ. Sci. Health C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 26(4), 339-62. <https://doi.org/10.1080/10590500802494538>.
- Veres, P.R., Neuman, J.A., Bertram, T.H., Assaf, E., Wolfe, G.M., Williamson, C.J., Weinzierl, B., Tilmes, S., Thompson, C.R., Thames, A.B., Schroder, J.C., SaizLopez, A., Rollins, A.W., Roberts, J.M., Price, D., Peischl, J., Nault, B.A., Møller, K.H., Miller, D.O., Meinardi, S., Li, Q., Lamarque, J.-F., Kupc, A., Kjaergaard, H.G., Kinnison, D., Jimenez, J.L., Jernigan, C.M., Hornbrook, R.S., Hills, A., Dollner, M., Day, D.A., Cuevas, C.A., Campuzano-Jost, P.,

- Burkholder, J., Bui, T.P., Brune, W.H., Brown, S.S., Brock, C.A., Bourgeois, I., Blake, D.R., Apel, E.C., Ryerson, T.B., 2020. Global airborne sampling reveals a previously unobserved dimethyl sulfide oxidation mechanism in the marine atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 117, 4505. <https://doi.org/10.1073/pnas.1919344117>.
- Vignati, E., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F., O'Dowd, C. D., 2010. Global scale emission and distribution of seaspray aerosol: Sea-salt and organic enrichment. *Atmos. Environ.*, 44, 670-677. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.013>.
- Wang, J., Du, G., 2020. COVID-19 may transmit through aerosol. *Irish J. Med. Sci.* 1971,1-2. <https://doi.org/10.1007/s11845-020-02218-2>.
- Warneck, P., Wurzinger, C., 1988. Product quantum yields for the 305 nm photodecomposition of  $\text{NO}_3^-$  in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 92, 6278-6283.
- Wagner, A.C., Bergen, A., Brilke, S., Bühner, B., Ebert, M., Haunold, W., Heinritzi, M., Herzog, S., Jacobi, S., Kürten, A., Piel, F., Ramme, A., Weber, D., Weinbruch, S., Curtius, J., 2017. Characterization of aerosol particles produced by a skyscraper demolition by blasting. *J. Aerosol Sci.* 112, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.06.007>.
- Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1990. The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol. *Atmos. Environ.* 24A, 1231-1246. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90088-5](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90088-5).
- WHO, 2003. World Health Organization. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen oxides. Bonn, Germany, 2003. Disponible en <http://www.euro.who.int/document/e79097.pdf>.
- WHO, 2012. World Health Organization. Health effects of black carbon. Copenhagen, Denmark, 2012: WHO Regional Office for Europe. Disponible en <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2012/health-effects-of-black-carbon-2012>.
- WHO, 2013. World Health Organization. Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP Project. Copenhagen, Denmark, 2013: WHO Regional Office for Europe. Disponible en <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2013/review-of-evidence-on-health-aspects-of-air-pollution-revihaap-project-final-technical-report>.
- WHO, 2016. World Health Organization. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. Geneva: Switzerland, 2016. Disponible en <https://apps.who.int/iris/handle/10665/250141>.
- WHO, 2021. World Health Organization. WHO global air quality guidelines: Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide. Geneva, Switzerland, 2021. Disponible en <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>.

- WMO, 2018. World Meteorological Organization. WMO airborne dust bulletin. Geneva, Switzerland, 2018. Disponible en [https://library.wmo.int/index.php?lvl=bulletin\\_display&id=3948#.Yo9GAKhBzIX](https://library.wmo.int/index.php?lvl=bulletin_display&id=3948#.Yo9GAKhBzIX).
- Wolff, G.T., 1985. Characteristics and consequences of soot in the atmosphere. *Environ. Int.* 11 (2–4), 259–269. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(85\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0160-4120(85)90018-2).
- Woodcock, A.H., 1948. Note concerning human respiratory irritation associated with high concentrations of plankton and mass mortality of marine organisms. *J. Mar. Res.* 2, 56–62.
- Woodcock, A.H., 1953. Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. *J. Meteor.*, 10, 362–371. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1953\)010<0366:SNIMAA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1953)010<0366:SNIMAA>2.0.CO;2).
- Woodcock A.H., 1972. Smaller salt particles in oceanic air and bubble behaviour in the sea. *J. Geophys. Res.* 77, 362-371. <https://doi.org/10.1029/JC077i027p05316>.
- Wu, X., Nethery, R.C., Sabath, B.M., Braun, D., Dominici, F., 2020. Exposure to air pollution and COVID-19 mortality in the United States: a nationwide cross-sectional study. Preprint medRxiv <https://doi.org/10.1101/2020.04.05.20054502>.
- Wyche, K.P., Nichols, M., Parfitt, H., Beckett, P., Gregg, D.J., Smallbone, K.L., Monks, P. S., 2021. Changes in ambient air quality and atmospheric composition and reactivity in the South East of the UK as a result of the COVID-19 lockdown. *Sci. Total Environ.* 755, 142526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142526>.
- Xu, K., Cui, K., Young, L.H., Hsieh, Y.K., Wang, Y.F., Zhang, J. and Wan, S., 2020. Impact of the COVID-19 event on air quality in central China. *Aerosol Air Qual. Res.* 20, 915–929. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2020.04.0150>.
- Yadav, A.K., Jamal, A., 2018. Impact of mining on human health in and around mines. *Environ. Qual. Manag.* 28, 1–5. <https://doi.org/10.1002/tqem.21568>.
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M. and Xu, W., 2012. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. *Chem. Rev.* 112 (3), 1957-2011. <https://doi.org/10.1021/cr2001756>.
- Zhu, Y., Xie, J., Huang, F., Cao, L., 2020. Association between short-term exposure to air pollution and COVID-19 infection: Evidence from China. *Sci. Total Environ.* 727, 138704. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138704>.
- Zhuo, S., Shen, G., Zhu, Y., Du, W., Pan, X., Li, T., Han, Y., Li, B., Liu, J., Cheng, H., Xing, B., Tao, S., 2017. Source-oriented risk assessment of inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and contributions of non-priority isomers in urban Nanjing, a megacity located in Yangtze River Delta, China. *Environ. Pollut.* 224, 796–809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.039>.

# Anexos



## Anexo I. Parámetros de validación de los métodos analíticos

### I.1. Linealidad, límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LQ)

Tabla A.1. ICP-OES

Elemento	Rango de calibración (mg L <sup>-1</sup> )	Recta de calibrado (y = ax + b)	Coefficiente de correlación (r <sup>2</sup> )	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
Al	0.05 – 100	y = 3351.5 x + 783.85	0.99995	0.56	1.87
Ca	0.05 – 100	y = 7868.6 x + 171.00	0.99993	0.57	1.90
Fe	0.05 – 100	y = 9840.7 x + 190.16	0.99991	0.14	0.48
K	0.05 – 50	y = 754.77 x - 38.515	0.99999	0.25	0.84
Mg	0.05 – 50	y = 3541.1 x + 20.913	0.99990	0.07	0.22
Mn	0.05 – 100	y = 37169 x + 179.50	0.99997	0.00	0.00
Na	0.05 – 100	y = 5771.7 x + 114.79	1.00000	0.27	0.89
P	0.05 – 100	y = 176.46 x + 4.4022	0.99999	0.06	0.20
S	0.05 – 100	y = 3.8067 x + 4.5392	0.99974	2.09	6.97
Ti	0.05 – 50	y = 53844 x + 409.50	0.99994	0.02	0.05

Tabla A.2. ICP-MS

Elemento	Rango de calibración ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recta de calibrado ( $y = ax + b$ )	Coefficiente de correlación ( $r^2$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Li	1 – 250	$y = 6.56 \cdot 10^{-5} x + 1.41 \cdot 10^{-5}$	0.99991	0.29	0.95
Be	1 – 250	$y = 7.29 \cdot 10^{-5} x + 1.00 \cdot 10^{-5}$	0.99992	0.03	0.10
Sc	1 – 250	$y = 2.09 \cdot 10^{-3} x + 4.30 \cdot 10^{-4}$	0.99998	0.12	0.40
V	1 – 250	$y = 8.42 \cdot 10^{-3} x + 4.48 \cdot 10^{-3}$	0.99998	0.46	1.54
Cr	1 – 250	$y = 1.27 \cdot 10^{-2} x + 8.01 \cdot 10^{-3}$	0.99989	0.92	3.07
Co	1 – 250	$y = 2.64 \cdot 10^{-2} x + 5.47 \cdot 10^{-3}$	0.99997	0.10	0.34
Ni	1 – 250	$y = 7.62 \cdot 10^{-3} x + 5.64 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.60	2.00
Cu	1 – 250	$y = 2.13 \cdot 10^{-2} x + 0.00$	0.99999	0.00	0.00
Zn	1 – 250	$y = 1.66 \cdot 10^{-3} x + 0.00$	0.99989	0.21	0.71
Ga	1 – 250	$y = 2.29 \cdot 10^{-3} x + 5.04 \cdot 10^{-4}$	1.00000	0.24	0.80
Ge	1 – 250	$y = 1.79 \cdot 10^{-3} x + 3.95 \cdot 10^{-4}$	1.00000	0.07	0.24
As	1 – 250	$y = 8.56 \cdot 10^{-4} x + 2.16 \cdot 10^{-4}$	0.99999	0.27	0.88
Se	1 – 250	$y = 2.58 \cdot 10^{-4} x + 6.00 \cdot 10^{-5}$	1.00000	0.24	0.81
Rb	1 – 250	$y = 3.02 \cdot 10^{-3} x + 1.10 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.90	2.99
Sr	1 – 250	$y = 3.95 \cdot 10^{-3} x + 2.57 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.48	1.62
Y	1 – 250	$y = 1.21 \cdot 10^{-2} x + 3.20 \cdot 10^{-3}$	0.99998	0.10	0.33
Zr	1 – 250	$y = 1.38 \cdot 10^{-2} x + 1.24 \cdot 10^{-2}$	0.99998	2.47	8.25
Nb	1 – 250	$y = 3.39 \cdot 10^{-2} x + 9.78 \cdot 10^{-3}$	0.99996	0.27	0.90
Mo	1 – 250	$y = 9.39 \cdot 10^{-3} x + 2.35 \cdot 10^{-2}$	0.99996	0.73	2.42
Cd	1 – 250	$y = 3.66 \cdot 10^{-3} x + 5.99 \cdot 10^{-4}$	0.99983	0.09	0.29
Sn	1 – 250	$y = 6.73 \cdot 10^{-3} x + 1.66 \cdot 10^{-3}$	0.99997	0.04	0.12
Sb	1 – 250	$y = 5.43 \cdot 10^{-3} x + 1.13 \cdot 10^{-3}$	1.00000	0.36	1.20
Cs	1 – 250	$y = 1.14 \cdot 10^{-2} x + 1.83 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.15	0.52
Ba	1 – 250	$y = 2.50 \cdot 10^{-3} x + 4.68 \cdot 10^{-3}$	1.00000	0.99	3.29
La	1 – 250	$y = 4.94 \cdot 10^{-2} x + 1.26 \cdot 10^{-2}$	0.99998	0.11	0.37
Ce	1 – 250	$y = 6.81 \cdot 10^{-2} x + 2.47 \cdot 10^{-2}$	0.99998	0.23	0.75
Pr	1 – 250	$y = 6.23 \cdot 10^{-2} x + 1.16 \cdot 10^{-2}$	1.00000	0.04	0.13
Nd	1 – 250	$y = 1.27 \cdot 10^{-2} x + 3.03 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.10	0.32
Sm	1 – 250	$y = 1.07 \cdot 10^{-2} x + 1.97 \cdot 10^{-3}$	0.99998	0.03	0.11
Eu	1 – 250	$y = 3.82 \cdot 10^{-2} x + 6.27 \cdot 10^{-3}$	0.99997	0.04	0.12
Gd	1 – 250	$y = 2.63 \cdot 10^{-2} x + 4.75 \cdot 10^{-3}$	0.99994	0.04	0.13
Tb	1 – 250	$y = 1.33 \cdot 10^{-1} x + 2.13 \cdot 10^{-2}$	0.99998	0.04	0.12
Dy	1 – 250	$y = 3.10 \cdot 10^{-2} x + 5.56 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.04	0.13
Ho	1 – 250	$y = 1.38 \cdot 10^{-1} x + 2.19 \cdot 10^{-2}$	0.99999	0.04	0.12
Er	1 – 250	$y = 4.64 \cdot 10^{-2} x + 7.92 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.04	0.12
Tm	1 – 250	$y = 1.59 \cdot 10^{-1} x + 2.21 \cdot 10^{-2}$	0.99999	0.03	0.12
Yb	1 – 250	$y = 3.92 \cdot 10^{-2} x + 6.43 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.04	0.12
Lu	1 – 250	$y = 7.03 \cdot 10^{-2} x + 1.17 \cdot 10^{-2}$	1.00000	0.03	0.12
Hf	1 – 250	$y = 4.08 \cdot 10^{-2} x + 7.46 \cdot 10^{-3}$	0.99999	0.06	0.20
W	1 – 250	$y = 7.06 \cdot 10^{-2} x + 3.86 \cdot 10^{-1}$	0.99996	0.72	2.39
Tl	1 – 250	$y = 1.26 \cdot 10^{-1} x + 2.24 \cdot 10^{-2}$	0.99998	0.17	0.55
Pb	1 – 250	$y = 8.13 \cdot 10^{-2} x + 6.20 \cdot 10^{-2}$	0.99995	0.74	2.48
Bi	1 – 250	$y = 9.99 \cdot 10^{-2} x + 2.13 \cdot 10^{-2}$	0.99999	0.07	0.23
Th	1 – 250	$y = 1.46 \cdot 10^{-1} x + 2.76 \cdot 10^{-2}$	0.99998	0.04	0.13
U	1 – 250	$y = 1.84 \cdot 10^{-1} x + 3.46 \cdot 10^{-2}$	0.99997	0.04	0.14

**Tabla A.3.** Cromatografía Iónica

Elemento	Rango de calibración (mg L <sup>-1</sup> )	Recta de calibrado (y = ax + b)	Coefficiente de correlación (r <sup>2</sup> )	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
F <sup>-</sup>	0.025 – 12	y = 0.3204x - 0.0883	0.9997	0.03	0.09
Cl <sup>-</sup>	0.25 – 120	y = 0.279 x - 1.3043	0.9997	0.90	3.01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.125 – 60	y = 0.1167x - 0.1963	0.9989	0.09	0.29
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.125 – 60	y = 0.0608x - 0.1081	0.9991	0.15	0.49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.25 – 120	y = 1.9737x - 3.2332	0.9999	0.47	1.57
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.025 – 25	y = 0.2418x + 0.0092	1.0000	0.19	0.62

## I.2. Precisión: repetitividad y reproducibilidad

- Repetitividad: Para cada elemento o compuesto, se ha tomado un patrón de calibración de rango bajo y otro patrón de rango alto, realizando 5 replicados de cada uno el mismo día de análisis. La precisión se ha calculado a través de la RSD de la media de las concentraciones obtenidas.
- Reproducibilidad: Para cada elemento o compuesto, se ha tomado un patrón de calibración de rango bajo y otro de rango alto. En este caso, los replicados se han realizado distintos días de análisis no consecutivos. La precisión se ha calculado a través de la RSD de la media de las concentraciones obtenidas.

**Tabla A.4.** ICP-OES

Elemento	REPETITIVIDAD		REPRODUCIBILIDAD	
	% RSD 0.5 mg L <sup>-1</sup>	% RSD 50 mg L <sup>-1</sup>	% RSD 0.5 mg L <sup>-1</sup>	% RSD 50 mg L <sup>-1</sup>
Al	0.86	2.16	1.81	2.23
Ca	1.01	0.79	2.73	0.71
Fe	0.99	1.78	5.17	3.62
K	1.92	1.58	2.61	1.36
Mg	1.00	1.77	1.41	1.11
Mn	0.91	2.54	1.77	1.63
Na	2.06	2.54	3.59	2.51
P	1.33	2.07	3.64	1.95
S	1.57	2.62	3.67	1.34
Ti	1.03	2.98	2.98	4.64



Tabla A.5. ICP-MS

Elemento	REPETITIVIDAD		REPRODUCIBILIDAD	
	% RSD 10 µg L <sup>-1</sup>	% RSD 250 µg L <sup>-1</sup>	% RSD 10 µg L <sup>-1</sup>	% RSD 250 µg L <sup>-1</sup>
Li	5.72	0.54	5.00	0.69
Be	4.23	0.96	9.25	0.58
Sc	0.84	0.92	3.55	0.39
V	0.27	0.71	4.63	0.56
Cr	0.43	0.41	4.67	0.45
Co	0.41	0.74	3.80	0.19
Ni	0.41	0.31	13.5	0.62
Cu	0.48	0.36	18.9	0.53
Zn	0.52	0.71	5.02	0.94
Ga	0.49	0.65	4.02	0.31
Ge	0.70	0.65	4.20	0.29
As	0.64	0.94	9.14	0.39
Se	1.78	0.85	3.52	0.28
Rb	0.32	1.07	3.90	0.37
Sr	0.89	1.05	4.16	0.39
Y	0.49	0.66	4.13	0.26
Zr	0.22	0.61	5.34	0.34
Nb	0.46	0.54	4.85	0.41
Mo	4.36	0.96	4.56	0.45
Cd	0.51	0.31	3.15	0.32
Sn	0.74	0.28	3.50	0.29
Sb	0.33	0.55	7.59	0.17
Cs	0.47	0.86	3.96	0.34
Ba	0.57	0.58	3.73	0.31
La	0.23	0.22	2.50	0.30
Ce	0.39	0.11	4.37	0.32
Pr	0.40	0.37	2.68	0.27
Nd	0.83	0.49	2.33	0.25
Sm	0.91	0.35	3.33	0.42
Eu	0.44	0.30	2.42	0.26
Gd	0.72	0.58	2.09	0.13
Tb	0.65	0.45	1.80	0.28
Dy	0.67	0.48	1.66	0.23
Ho	0.58	0.56	2.02	0.26
Er	0.62	0.48	1.61	0.17
Tm	0.80	0.47	1.51	0.15
Yb	0.818	0.50	1.61	0.16
Lu	0.796	0.45	3.438	0.20
Hf	0.816	0.62	1.766	0.13
W	9.835	1.80	3.056	0.26
Tl	0.762	0.91	1.408	0.08
Pb	0.846	0.84	4.450	0.21
Bi	0.787	0.63	10.30	0.27
Th	0.620	1.14	1.634	0.20
U	0.912	0.99	1.584	0.19

Tabla A.6. Cromatografía Iónica

Elemento	REPETITIVIDAD				REPRODUCIBILIDAD	
	Rango bajo (mg L <sup>-1</sup> )*	Rango alto (mg L <sup>-1</sup> )*	% RSD	% RSD	% RSD	% RSD
			Rango bajo	Rango bajo	Rango bajo	Rango bajo
F <sup>-</sup>	0.30	9.0	1.80	1.38	1.87	1.42
Cl <sup>-</sup>	3.0	90	1.64	1.33	1.18	1.33
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.0	45	1.53	1.36	1.83	1.09
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.0	90	1.52	1.48	1.12	1.36
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.25	20	2.28	0.64	2.16	0.33

\*Patrones de calibración de rango alto y bajo específicos para cada ion.

### I.3. Exactitud

La exactitud de los elementos analizados por ICP-MS e ICP-OES se determinó mediante el análisis del material de referencia NIST<sup>®</sup> SRM<sup>®</sup> 1633c (ceniza volante).

Tabla A.7. ICP-MS

Elemento	Valor analizado (mg kg <sup>-1</sup> )	Valor certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	% RSD
Be	17	16 <sup>c</sup>	3.35
Sc	41.0	37.6 ± 0.6 <sup>b</sup>	9.08
V	295.6	286.2 ± 7.9 <sup>a</sup>	3.27
Cr	225	258 ± 6 <sup>b</sup>	-12.9
Co	41.0	42.9 ± 3.5 <sup>a</sup>	-4.42
Ni	128	132 ± 10 <sup>a</sup>	-3.10
Cu	160.5	173.7 ± 6.4 <sup>a</sup>	-7.58
Zn	254	235 ± 14 <sup>b</sup>	7.90
As	178.3	186.2 ± 3.0 <sup>a</sup>	-4.24
Se	16.2	13.9 ± 0.5 <sup>b</sup>	16.2
Rb	120.29	117.42 ± 0.53 <sup>a</sup>	2.45
Sr	935	901 ± 56 <sup>a</sup>	3.78
Cd	1.023	0.758 ± 0.005 <sup>a</sup>	34.9
Sb	8.78	8.56 ± 0.29 <sup>a</sup>	2.56
Cs	9.74	9.39 ± 0.22 <sup>b</sup>	3.67
Ba	1091	1126 ± 0.0033	-3.10
Ce	204	180 <sup>c</sup>	7.37
Nd	88	87 <sup>c</sup>	1.27
Sm	21	19 <sup>c</sup>	6.55
Eu	4.94	4.67 ± 0.07 <sup>b</sup>	5.71
Tb	3.08	3.12 ± 0.06 <sup>b</sup>	-1.28
Dy	19.8	18.7 ± 0.30 <sup>b</sup>	6.10
Yb	8.4	7.7 <sup>c</sup>	9.23
Lu	1.38	1.32 ± 0.03 <sup>b</sup>	4.58
Pb	95.7	95.2 ± 2.5 <sup>a</sup>	0.53
Th	23.3	23.0 ± 0.4 <sup>b</sup>	1.34
U	9.28	9.25 ± 0.45 <sup>b</sup>	0.28

<sup>a</sup>Valores certificados, <sup>b</sup>Valores de referencia, <sup>c</sup>Valores orientativos

Tabla A.8. ICP-OES

Elemento	Valor analizado (mg L <sup>-1</sup> )	Valor certificado (mg L <sup>-1</sup> )	% RSD
Al	128.07	132.8 ± 6.1 <sup>a</sup>	3.56
Ca	12.52	13.65 ± 0.40 <sup>a</sup>	8.28
Fe	100.3	104.9 ± 3.9 <sup>a</sup>	4.36
K	16.90	17.73 ± 0.66 <sup>a</sup>	4.68
Mg	4.63	4.98 ± 0.52 <sup>a</sup>	7.03
Mn	0.220	0.240 ± 0.003 <sup>a</sup>	8.33
Na	1.870	1.707 ± 0.059 <sup>a</sup>	9.55
P	1.83	1.92 ± 0.10 <sup>b</sup>	4.69
S	1.56	1.10 ± 0.19 <sup>b</sup>	41.8
Ti	6.96	7.24 ± 0.30 <sup>a</sup>	3.87

<sup>a</sup>Valores certificados, <sup>b</sup>Valores de referencia