

Trabajo Fin de Grado

Titulación: Ciencias ambientales

Título del trabajo: Niveles de amoniaco atmosférico y
especiación de material particulado atmosférico
(PM_{2.5}) en invierno en el valle del Ebro

English title: Atmospheric ammonia levels and
speciation of atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) in
winter in the Ebro valley

Autor/es

Miguel Arner Val

Director/es

Miguel Escudero Tellechea

El Trabajo de Fin de Grado que presento para su exposición y defensa es original y todas las fuentes utilizadas para su realización han sido debidamente citadas en el mismo.

Miguel Arner Val

RESUMEN

El amoníaco es un gas que en la atmósfera reacciona con ácidos para formar partículas. Estas partículas tienen efectos nocivos sobre la salud y los ecosistemas. La agricultura y la ganadería son las fuentes emisoras dominantes, aunque también hay otras muy relevantes en el entorno urbano. En España existen muy pocos estudios sobre este contaminante y en nuestra zona no existen previamente siendo que es un hotspot a nivel europeo. Además, los países de la UE están reduciendo sus emisiones de amoníaco, mientras que en España está aumentando. Este estudio presenta los resultados de una campaña de medición de amoníaco atmosféricos mediante dosímetros en invierno en el valle del Ebro. También se realiza un análisis de los niveles de material particulado y de sus componentes para explorar la relación de las concentraciones de amoníaco con las de los aerosoles y su composición. La realización del mismo estudio, pero en verano, nos permite establecer una comparación con nuestros datos, debido a la variabilidad estacional que existe. Ambos constan de localizaciones que nos permiten determinar los aportes de distintas fuentes. En cuanto a los resultados, los niveles de amoníaco varían de invierno a verano según la localización siendo, en ambos casos, muy elevados. Los niveles son mayores en zonas agrícolas que en ciudades, siendo que en las ciudades tienden a concentrarse en el centro. Además, el aumento del CIS eleva notablemente el $PM_{2.5}$.

Palabras Clave: NH_3 , aerosoles, NE España, contaminación atmosférica, agricultura, ganadería.

ABSTRACT

Ammonia is a gas that reacts with acids in the atmosphere to form particles. These particles have harmful effects on health and ecosystems. Agriculture and livestock are the dominant sources of emissions, although there are also other very relevant sources in the urban environment. In Spain there are very few studies on this pollutant and in our area there are none previously, since it is a hotspot at European level. In addition, EU countries are reducing their ammonia emissions, while in Spain it is increasing. This study presents the results of an atmospheric ammonia measurement campaign using dosimeters in winter in the Ebro valley. An analysis of the levels of particulate matter and its components is also carried out to explore the relationship of ammonia concentrations with those of aerosols and their composition. Carrying out the same study, but in summer, allows us to establish a comparison with our data, due to the seasonal variability that exists. Both studies have locations that allow us to determine the contributions from different sources. As for the results, ammonia levels vary from winter to summer depending on the location, being, in both cases, very high. Levels are higher in agricultural areas than in cities, and in cities they tend to be concentrated in the center. In addition, the increase in CIS significantly raises $PM_{2.5}$.

Keywords: NH_3 , aerosols, NE Spain, air pollution, agriculture, livestock.

ÍNDICE

1. Introducción	8
Amoníaco NH ₃	8
Material particulado atmosférico PM _{2.5}	16
2. Objetivos	19
3. Metodología	19
Mediciones NH ₃	19
Especiación PM _{2.5}	24
4. Resultados y discusión	26
Contexto meteorológico	26
Niveles de NH ₃	29
Composición de PM _{2.5} Bujaraloz	34
Comparación entre niveles de invierno y verano	39
5. Conclusiones y recomendaciones	44
6. Bibliografía	47
7. Anexos	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Porcentaje de contribución de cada contaminante generado por la agricultura a la generación de materia particulada, sustancias eutrofizantes, acidificantes y al cambio climático. (*Erisman et al, 2008*).

Figura 2. Porcentaje de PM_{2.5} relacionado con el amoníaco, proveniente de la agricultura, en el 2015 en Europa. (*Thunis et al, 2018*).

Figura 3. Proceso de descomposición de la urea. (*Frías-Ordoñez & Regino, 2017*).

Figura 4. Flujo del nitrógeno proveniente de fuentes agrícolas. (*Sutton et al, 2011*).

Figura 5. Distribución de NH₃ medida por IASI satélite (mg/m²). (*Van Damme et al, 2014*).

Figura 6. Componentes del dosímetro utilizado en el estudio.

Figura 7. Colocación de los dosímetros durante el muestreo.

Figura 8. Ubicación de los puntos de muestreo de amoníaco

Figura 9: Rosas de viento de Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo del 23-2 al 31-3 de 2023.

Figura 10: Series temporales de humedad relativa (a), temperatura (b), radiación solar (c), velocidad del viento (d) y dirección del viento (e) en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo del 23-2 al 31-3 de 2023. Para la dirección del viento se muestra la serie temporal de la media octohoraria móvil de los promedios horarios.

Figura 11: Distribución espacial de concentraciones promedio de NH₃ en los puntos seleccionados.

Figura 12. Correlación entre niveles de NH₃ en ubicaciones no urbanas y la cantidad de cabezas de ganado bovino y porcino en explotaciones localizadas en 5 kilómetros a la redonda

Figura 13: Contribuciones promedio de agrupaciones de elementos a la composición del PM_{2.5} en Bujaraloz durante el periodo 23/02-10/03 de 2023. Por su relación con la presencia del NH₃ se han desglosado las contribuciones de los Compuestos Inorgánicos Secundarios.

Figura 14: Evolución temporal de las concentraciones (a) y de las contribuciones (b) de agrupaciones de elementos a la composición del PM_{2.5} en Bujaraloz durante el periodo 23/02-10/03 de 2023.

Figura 15. Distribución espacial de las diferencias de concentraciones de NH₃ entre invierno y verano en los puntos de muestreo.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Datos de los puntos de muestreo

Tabla 2: Valores promedio, máximo y mínimo de temperatura, radiación solar, humedad relativa y velocidad del viento y precipitación acumulada en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón entre el periodo del 23-2 al 31-3 de 2023.

Tabla 3: Estudios de mediciones de amoniaco realizados en España comparados con los obtenidos en el presente estudio.

Tabla 4: Componentes mayoritarios (en $\mu\text{g m}^{-3}$) del $\text{PM}_{2.5}$ en Bujaraloz en el periodo 23/02-10/03 de 2023.

Tabla 5. Componentes minoritarios (en ng m^{-3}) del $\text{PM}_{2.5}$ en Bujaraloz en el periodo 23/02-10/03 de 2023.

Tabla 6. Valores de correlación entre los componentes analizados del $\text{PM}_{2.5}$.

Tabla A.1: Niveles de NH_3 de los captadores pasivos utilizados en la campaña.

1. Introducción

Amoniaco NH₃

El amoníaco es un compuesto químico cuya fórmula es NH₃. En cuanto a sus características físicas, podemos ver que es un gas incoloro, de olor muy penetrante, bastante soluble en agua y, en estado líquido, fácilmente evaporable. Dentro de las características químicas de este compuesto, destaca que es una base fuerte, corrosiva y que reacciona violentamente con ácidos, oxidantes fuertes y halógenos (*PRTR, s.f.*). Esto permitirá diversos procesos que tienen lugar en la atmósfera y que conoceremos más adelante. A nivel atmosférico, el amoníaco es la tercera especie nitrogenada más común, estando por detrás del nitrógeno gas (N₂) y del óxido de nitrógeno (N₂O) (*Seinfeld y Pandis, 1998*). Es el único gas alcalino primario en la atmósfera (*Reche et al., 2022*) y es la principal causa del exceso de nitrógeno en ecosistemas vulnerables. Además, a nivel de salud, el NH₃ juega un papel importante debido a la exposición de la población a materia particulada con un diámetro menor de 2.5 micras (PM_{2.5}) (*UNECE, 2020*). Este PM_{2.5} es una mezcla de compuestos que puede incluir sustancias químicas orgánicas, polvo, hollín y metales (*OEHHA, s.f.*). Como se puede ver en la **Figura 1**, el amoníaco proveniente de la agricultura es, dentro de los principales contaminantes, el que más contribuye a la generación de sustancias eutrofizantes, acidificantes y material particulado. Además, en la **Figura 2** podemos ver la contribución del amoníaco proveniente de la agricultura en la formación de PM_{2.5} en algunas ciudades de Europa. En ella se puede ver la gran proporción de PM_{2.5} que proviene del amoníaco, especialmente en zonas del Norte de Europa y del norte de España, incluyendo nuestra zona de estudio.

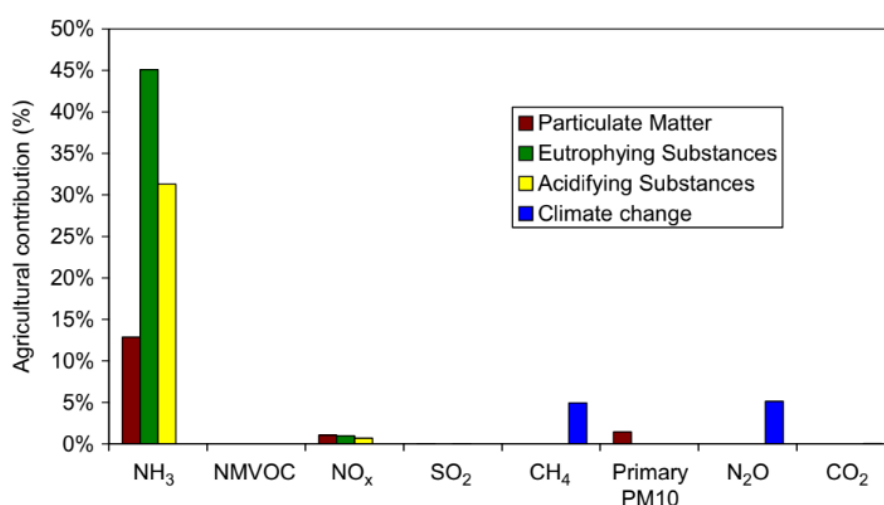


Figura 1. Porcentaje de contribución de cada contaminante generado por la agricultura a la generación de materia particulada, sustancias eutrofizantes, acidificantes y al cambio climático. (*Erisman et al, 2008*).

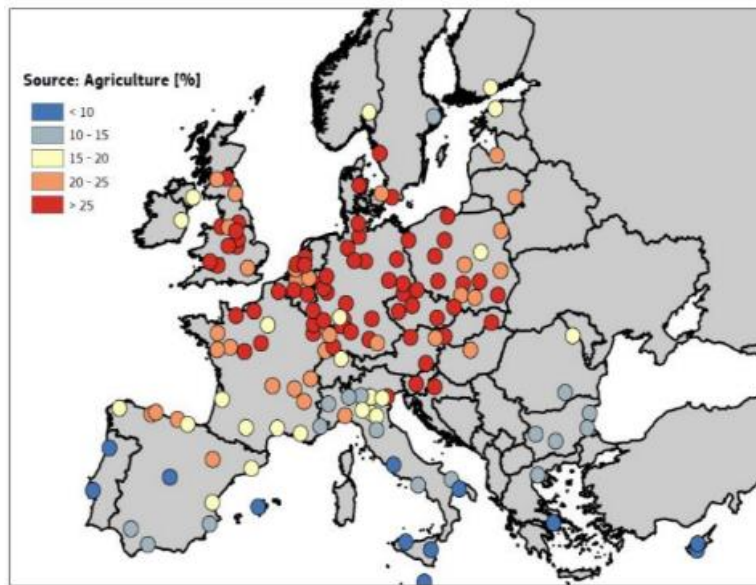


Figura 2. Porcentaje de PM_{2.5} relacionado con el amoníaco, proveniente de la agricultura, en el 2015 en Europa. (Thunis et al, 2018).

Las principales fuentes de amoníaco a la atmósfera pueden ser tanto naturales, aquellas provenientes de procesos naturales, como antropogénicas, las producidas por el ser humano (UNECE, 2020). La volatilización por descomposición de desechos del ganado es la principal fuente, seguida de las pérdidas por parte de la vegetación y de los campos agrícolas debido a la aplicación de fertilizantes nitrogenados (Sutton et al, 2008). Esto hace que de forma global la principal fuente de emisión de amoníaco sea la agricultura y la ganadería, contribuyendo al 93% de las emisiones de amoníaco en Europa y más del 70% a nivel mundial (EEA, 2020). Además, la mitad del estiércol generado por la ganadería en Europa viene del ganado vacuno, el 30% del porcino y el 20% del avícola (IIASA, 2017). Estas emisiones se producen en su mayoría durante el alojamiento animal, seguidas por el almacenamiento del estiércol, su aplicación y, en menor parte, por el pasto (UNECE, 2020). Estas actividades suponen el 70% de las emisiones de NH₃ en Europa. El restante de las emisiones se debe al uso de fertilizantes minerales que contribuiría en un 20% y a las emisiones típicas en el ámbito urbano como son el tráfico, la industria y el sector doméstico, que sería el porcentaje restante (UNECE, 2020).

El tipo de fertilizante utilizado es relevante para las tasas de emisión. Para ilustrar esto se puede comentar que, en el caso de Alemania, el 25% de las emisiones de amoníaco proceden de fertilizantes sintéticos (Amann et al, 2018) debido al uso

generalizado de la urea (Uwizeye et al, 2020). Sin embargo, las emisiones debidas a fertilizantes en Europa son menores, porque, aquí predominan los basados en nitrato de amonio. A pesar de ello, el uso de la urea se ha ido incrementando (UNECE, 2020) ya que se trata de un fertilizante relativamente barato y ampliamente usado. En específico, existen medidas de reducción de emisiones sobre este fertilizante, como su incorporación inmediata al suelo, es decir, con la menor exposición al medio posible. También encontramos otras medidas como la incorporación de inhibidores de ureasa. Esta encima es la encargada de la descomposición de la urea, por lo que, al añadir inhibidores de esta, la velocidad de descomposición será menor y se producirán menos emisiones a la atmosfera. Este proceso lo podemos ver representado en la **Figura 3**. De estas formas podemos conservar una mayor cantidad de nitrógeno en el fertilizante.

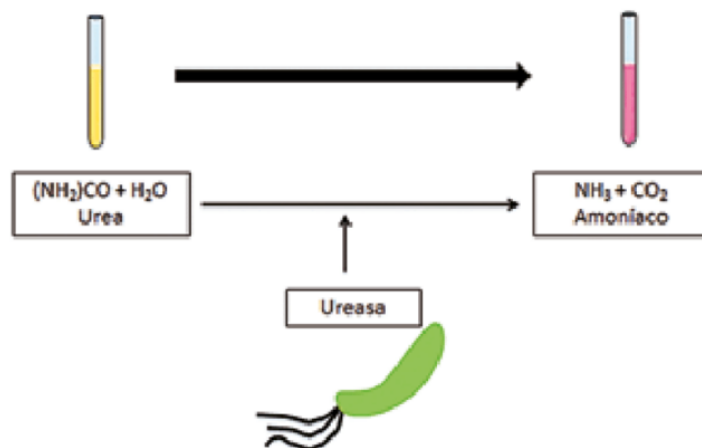


Figura 3. Proceso de descomposición de la urea. (Frías-Ordoñez & Regino, 2017).

Las fuertes emisiones de NH_3 en Europa provocan episodios de altas concentraciones de partículas en ciertas regiones excediendo, en muchos casos, los valores límites normativos de material particulado (EEA, 2019). Como hemos comentado, la agricultura tiene una gran relevancia como fuente de NH_3 , pero, además, esto se traduce en un mayor aporte en la formación de $\text{PM}_{2.5}$, siendo la principal contribuyente en Europa, Rusia, el este de los Estados Unidos y de Asia. Llegando a ser una de las fuentes contaminantes que más contribuye a la tasa de mortalidad en estas regiones (Lelieveld et al, 2015). Estas emisiones de NH_3 están aumentando debido a nuevas técnicas como la aplicación de lodos de depuradora y los cultivos energéticos, cultivos de bajo costo con el fin de generar energía mediante su combustión (UNECE, 2020).

En vista de la relevancia de la agricultura y ganadería en las emisiones de amoníaco es importante contar con medidas para reducir este tipo de emisiones para mejorar la calidad del aire, del agua, el clima, la biodiversidad y la salud. Además, la aplicación de estas medidas en macrogranjas es especialmente relevante, ya que el 4 % de las granjas producen un 80% del estiércol mundial (*TFRN, 2010*). Algunas de las medidas que se pueden llevar a cabo para reducir las emisiones provenientes de estas fuentes son el mantenimiento del alojamiento animal más limpio, la cobertura del almacenamiento o la aplicación directa al suelo, entre otras (*UNECE, 2020*). Estas medidas contribuyen a preservar mayor cantidad de nitrógeno en el estiércol, lo que conlleva una menor cantidad de estiércol a aplicar generando una mayor eficiencia en el uso del nitrógeno, y obteniendo así un estiércol de bajas emisiones. Este estiércol de bajas emisiones es la clave en la estrategia de reducción de estas emisiones. Un ejemplo de esto son Alemania (*Wulf et al, 2017*) y Francia (*Mathias et al, 2013*) donde, aplicando estas técnicas, el estiércol de baja emisión se llega a cubrir casi el 60% del potencial técnico total de reducción. En adición al uso de estiércol de bajas emisiones, se puede llevar a cabo una reducción en el uso de fertilizantes minerales, combinando ambas estrategias. Otro método de reducción de las emisiones podría ser la instalación de depuradores de aire en los establos, algo que actualmente es demasiado costoso. En todo caso y de manera general la reducción de la densidad de ganado global es una medida que puede tener que llevarse a cabo para la reducción de emisiones de NH_3 (*UNECE, 2020*).

Existen otras fuentes de emisión de NH_3 a la atmósfera que, a pesar de que las emisiones globales no son comparables con las de la agricultura y la ganadería, tienen una importancia relevante en ámbitos urbanos por la exposición de la población en zonas con alta densidad demográfica. Además, la proximidad de estas emisiones urbanas con las fuentes de emisión de NO_x y SO_x (óxidos de nitrógeno y azufre), como el tráfico, provoca una sinergia positiva de cara al incremento en los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ (*Reche et al, 2015*). Estas fuentes son el tráfico de carretera, procesos industriales de fabricación de NH_3 y fertilizantes, emisiones humanas y de animales domésticos, las aguas residuales, vertederos, combustión de carbón y quema de biomasa (*Sutton et al, 2000*). De estas, las aguas residuales, los sistemas de recogida de basura, productos de limpieza y emisiones procedentes de vehículos son especialmente relevantes en zonas urbanas ya que, como se ha comentado, provocan altas concentraciones de amoníaco, en zonas densamente pobladas y contaminadas por otras especies (*Perrino et al, 2002; Anatolaki and Tsitouridou, 2007; Alebic-Juretic, 2008; Behera and Sharma, 2010; Reche et al, 2012; Pandolfi et al, 2012*). En zonas urbanas céntricas, con mayor densidad de vehículos y

una menor capacidad de dispersión, el tráfico pasa a ser la fuente principal, (*Reche et al, 2015*), aunque también se han encontrado fuertes correlaciones entre la concentración de amoníaco y el número de contenedores de basura, como en Barcelona (*Reche et al, 2012*).

Siguiendo con las emisiones producidas por el tráfico, se cree que la introducción de convertidores catalíticos (Three way catalytic converter, TWC) en vehículos de gasolina ha causado un incremento de las emisiones de NH_3 (*Huai et al, 2003; Heeb et al, 2012*). Lo mismo que ocurre con la adición de sistemas de catálisis de reducción selectiva (selective catalytic reduction, SCR). En este sentido, un estudio en el Reino Unido se demostró que las emisiones de los vehículos de gasolina equipados con TWC más antiguos y buses equipados con SCR eran relevantes en ámbitos urbanos (*Carslaw & Rhys-Tyler, 2013*).

Respecto a las emisiones provenientes de las industrias, podemos destacar el descubrimiento por parte del premio Nobel Fritz Haber. Este científico trabajó sobre la síntesis de amoníaco a partir de sus constituyentes N_2 y H_2 . Esto permitió la producción de amoníaco a nivel industrial y la agricultura intensiva lo que produjo enormes beneficios extendiendo el acceso a la alimentación de la población mundial, pero supuso el incremento inevitablemente de las emisiones de este gas (*Myles, 2009*).

Otro aspecto importante como fuente de emisión de NH_3 , pero menos estudiado, es la quema de biomasa. Se ha reconocido durante muchos años que la quema de biomasa puede ser una fuente de altas concentraciones de NH_3 (*Hegg et al., 1988*), ya que, la quema, ya sea de vegetación superficial como de suelos orgánicos, produce amoníaco gas (*Misselbrook, 2011*). En numerosas ocasiones se ha relacionado el aumento de concentraciones de NH_3 en África, Asia y Sudamérica con periodos de un gran número de incendios (*Myles, 2009; Saylor et al. 2015*). En el contexto del cambio climático, se prevé que la frecuencia de los incendios y el potencial efecto de estos aumenten (*Liu et al., 2010*), lo que dispararía las emisiones de NH_3 por la quema de biomasa.

En cuanto a la evolución del NH_3 en la atmósfera podemos destacar que este gas tiene un tiempo de residencia muy corto, de unas pocas horas a un día. En consecuencia, es rápidamente depositado en puntos cercanos a las fuentes de emisión o formará material particulado. Por ello, las altas concentraciones se encontrarán más próximas a la fuente de emisión y a la superficie (*Ferm, 1998*). Un estudio realizado en París a principios de 2020 mostró que, aunque se redujeron los niveles de NO_x , precursor importante de la formación de partículas, el nivel de estas aumentó, seguramente, debido

al aumento del amoníaco atmosférico (*Viatte et al., 2021*). La atmósfera no favorece la deposición de partículas finas por lo que las partículas generadas tienen velocidades de deposición bajas y tiempos de residencia prolongados (*Irwin & Williams, 1988*). Esto permite recorrer una mayor distancia respecto al punto de emisión, dependiendo de las condiciones climáticas. Este papel en la formación de partículas es especialmente relevante, ya que las mayores incertidumbres en los modelos climáticos vienen de los aerosoles (*IPCC, 2014*).

El amoníaco en la atmósfera reacciona rápidamente con ácidos fuertes, de forma que los neutraliza formando sales de amonio. Esto se conoce como “proceso de gas a partícula” (*Behera y Sharma, 2012*). Este proceso es más efectivo en la capa más baja de la atmósfera y durante el día. El amoníaco tiene preferencia por la neutralización del ácido sulfúrico (H_2SO_4), con lo que se forma sulfato de amonio sólido ($(NH_4)_2SO_4$). El exceso de NH_3 , entonces, está disponible para formar nitrato de amonio semivolátil (NH_4NO_3) o cloruro de amonio (NH_4Cl), a partir de ácido nítrico (HNO_3) y clorhídrico (HCl), respectivamente. Esta conversión, de cierta forma, permite la extracción del NH_3 de la atmósfera. Otro efecto del NH_3 gas es la afección a la higroscopicidad de las partículas, lo que determina la capacidad de agua que pueden cargar estas. También puede favorecer el crecimiento de las partículas formadas e incrementar el pH del agua del aerosol, incrementando la solubilidad de las especies ácidas (*Nair & Yu, 2020*).

Los principales efectos sobre la salud del amoníaco son indirectos y se deben a la formación de materia particulada de tipo secundario inorgánico (*Loubet et al., 2009*). A nivel de ecosistemas terrestres y acuáticos, estos son sensibles al exceso de amoníaco y exhiben variedad de respuestas como la acidificación del suelo, reducción de biodiversidad, eutrofización o agotamiento de oxígeno (*Myles, 2009*). Esto forma parte del ciclo que sigue el nitrógeno proveniente especialmente de la agricultura, como podemos ver en la **Figura 4**. Que, pasando por la agricultura, terminan en ecosistemas naturales viéndose afectados por los efectos anteriormente mencionados.

Otro efecto es la pérdida de biodiversidad, debido a que las especies vegetales quedan cubiertas de hierba, arbustos y ortiga. Esto es debido a que estas especies pueden llegar a absorber directamente el NH_3 , lo que también afectará a la variedad de mariposas y aves. También produce daño en las hojas y puede retardar el crecimiento de las plantas (*UNECE, 2020*).

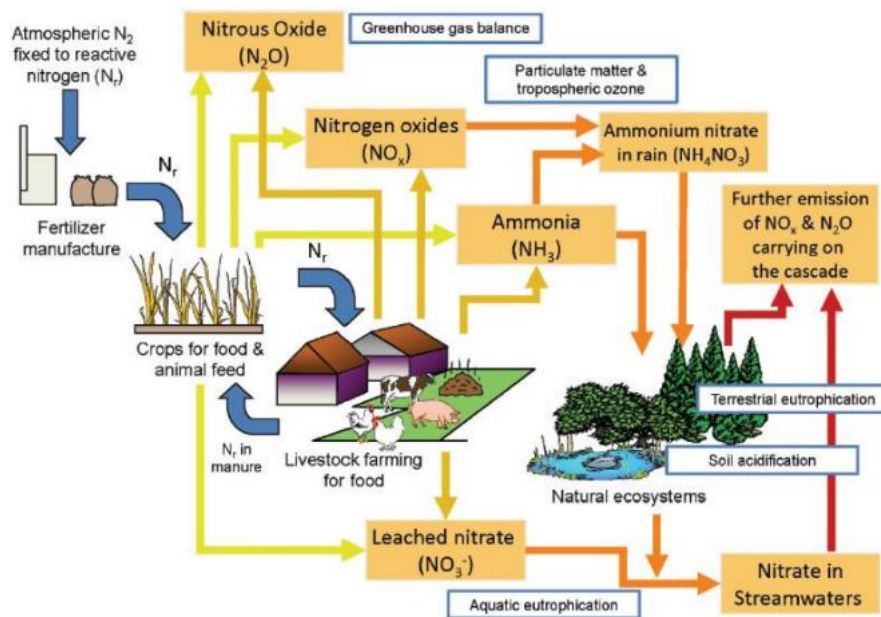


Figura 4. Flujo del nitrógeno proveniente de fuentes agrícolas. (Sutton et al, 2011).

En cuanto a la salud de las personas, la exposición al NH_3 puede producir de forma directa efectos exotérmicos y alcalinos en tejidos epiteliales del ojo y del tracto respiratorio (Nair & Yu, 2020) es decir, desde irritación hasta quemaduras. En cambio, de forma indirecta, debido a la formación de $PM_{2.5}$, puede producirse una reducción en la esperanza de vida, enfermedades de corazón, pulmones, cerebro, asma, diabetes, entre otras (UNECE, 2020). Se estima que la reducción del 50% de las emisiones de este contaminante supondría una reducción de la mortalidad por contaminación atmosférica de aproximadamente 250.000 personas por efectos directos e indirectos (Pozzer et al., 2017).

En Europa se observan una gran variabilidad de concentraciones dependiendo de la región pasando de concentraciones de $2,3 \mu g/m^3$ (Salónica, Grecia) a $3,9 \mu g/m^3$ (Münster, Alemania), en zonas urbanas de fondo, a niveles de $5 \mu g/m^3$ (Edimburgo, Escocia) o incluso $17 \mu g/m^3$ (Roma, Italia) en puntos cercanos al tráfico. A nivel global los mayores niveles reportados fueron obtenidos en grandes ciudades de México, India, Japón y China, llegando a tener medias diarias de $24 \mu g/m^3$ (Reche et al., 2012).

Para proteger a los ecosistemas y a la salud de las personas de los impactos del exceso de nitrógeno se han propuesto varias medidas de reducción bajo el marco de las Naciones Unidas recogidas en el Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Larga Distancia (CLRTAP). En este convenio aparece el concepto de nivel crítico (Critical level, CLE), definido como las concentraciones por encima de las cuales se producen efectos adversos sobre plantas, ecosistemas y materiales, en función

del conocimiento actual (*Posthumus, 1998*). La adopción de estas medidas de reducción es muy relevante dado que se han registrados aumentos en las concentraciones de NH_3 en distintas partes del globo. *Van Damme et al., (2021)* observaron un aumento a nivel global de $12,8 \pm 1,3\%$ durante el periodo de 2008 a 2018. Este incremento está influenciado por los aumentos en el este de Asia de $5.80 \pm 0,61\%$ cada año; en Norteamérica con $2.40 \pm 0,45\%$; y un $1,9 \pm 0,43$ en el oeste y sur de Europa. En cambio, entre 1990 y 2017, las emisiones de NH_3 se han reducido sobre un 23% en los países de la unión europea y un 18% en los pertenecientes la agencia medioambiental europea. A pesar de estas reducciones en los países de la unión europea, los niveles en España han seguido aumentando hasta en un 1.2% de 1990 a 2019 (*MITERD, 2021*). Añadir, que muy pocos países europeos han establecido una red de medición sistemática. Esto es, en parte, por la falta de métodos de cuantificación estandarizados, lo que crea incertidumbres en los inventarios de emisiones. En consecuencia, se obtendrá una menor precisión a la hora de predecir futuras concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ (*Reche et al., 2022*). A nivel normativo el “*Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire*” introduce el requerimiento de medición de concentración del amoníaco en 5 estaciones de fondo rurales y una en una zona de tráfico en ciudades con más de 500.000 habitantes. Además, de determinarse el nivel crítico de este contaminante en ecosistemas de $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de media al año. Esto, a pesar de que se considera que, a partir de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ empiezan a ser importantes los efectos provocados en la vegetación (*Cape et al., 2009*).

En España hay pocos estudios sobre concentraciones de amoníaco en el aire y sobre todo están centrados en zonas urbanas. Por ejemplo, *Reche et al., 2015*. En verano del 2012 detectaron una media de $10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en zonas de fondo urbanas en Barcelona. Sin embargo, el nivel medio en invierno era de $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Además, los niveles durante verano en zonas de fondo urbanas ($10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fueron mayores que los de tráfico ($7.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), aunque en invierno las de tráfico ($4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fueron mayores ($3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y la diferencia entre ellas eran menores. Por ello se dedujo que la temperatura y la radiación solar en verano incrementa las emisiones de fuentes biológicas como humanos, aguas residuales, sistemas de recolección de basuras sobre las emisiones de tráfico. En añadido a esto, se encontró una relación entre la humedad y el incremento de las concentraciones y emisiones de amoníaco (*Nimmermark & Gustafsson, 2005*). También, se resalta los niveles obtenidos en zonas de fondo urbanas y de tráfico, en comparación, con las zonas rurales, a pesar de las altas emisiones de la agricultura en la zona (*National Inventory of Air Pollutant Emissions, 2010*). Años más tarde, en el 2022, se analizaron las concentraciones de amoníaco en Barcelona, *Reche et*

al., 2022. De allí extrajeron una media de concentraciones de entre 0.9 y 5.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, encontrando las mayores concentraciones en zonas de tráfico (5.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), seguidas por zonas de fondo urbanas (2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), zonas de montaña (1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) y, finalmente, zonas rurales (0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). El artículo destaca también que la concentración media en verano es notablemente mayor que en invierno. A pesar de ello, las concentraciones relacionadas con el tráfico y las de fondo urbano tienden a ser mayores en invierno (Banks et al., 2014; Rivas et al., 2020), sin embargo, las de las zonas rurales no considera que tengan una variación relevante (Reche et al., 2022).

Material particulado atmosférico PM_{2.5}

El material particulado atmosférico o aerosoles atmosféricos está compuesto por partículas sólidas y líquidas, suspendidas y dispersas en el aire. Están clasificadas según su diámetro. Las partículas finas son las que tienen un diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 μm , PM_{2.5}. En cambio, las partículas gruesas son aquellas con un diámetro aerodinámico inferior a las 10 micras, PM₁₀. También se pueden clasificar en naturales o antropogénicas según el origen de sus emisiones. (MITERD, s.f.; Franco Pineda, 2020). Las características químicas de las partículas dependen de las condiciones meteorológicas y de las fuentes de emisión.

Dentro de las partículas finas (PM_{2.5}) encontramos como fracciones principales que contribuyen a la masa, los aerosoles carbonosos y los aerosoles secundarios, que, a diferencia de las primarias, no son emitidos directamente a la atmósfera y pasan por transformaciones químicas y procesos de condensación a partir de gases precursores. Los aerosoles inorgánicos secundarios principales son el sulfato y nitrato amónicos, componentes secundarios inorgánicos que constituyen el 30-40% de las partículas PM_{2.5}. Son generados por la oxidación en la atmósfera de SO₂ y de NO₂ junto con su interacción con el NH₃. (MITERD, s.f.)

La materia carbonosa de origen primario consiste en el hollín proveniente de procesos de combustión, comúnmente llamado carbono elemental (EC del inglés Elemental Carbon) y partículas biogénicas como polen, hongos, esporas, fracciones y fibras de plantas, etc. Los compuestos secundarios orgánicos originados se originan a partir de COVs antropogénicos, como son los hidrocarburos emitidos en la combustión, así como un gran número de focos industriales. Los COVs de origen natural corresponderían a los isoprenos y los terpenos. Son COVs biogénicos procedentes de emisiones vegetales, típicos de bosques caducifolios y de coníferas, respectivamente. Estos COVs reaccionan con el ozono en la atmósfera, óxidos de nitrógeno y otros

componentes generando así compuestos a base de carbono sólidos y líquidos que constituyen sobre el 25-30% del $PM_{2.5}$ (MITERD, s.f.).

En cuanto a los elementos trazas tenemos principalmente metales como Cr, Co, Cu, Ga, Pb, Ba, As, P, K, Na, S, F o Ni, entre otros. Estos metales provienen de una gran variedad de fuentes industriales y del tráfico, aunque también hay aportes importantes de metales de fuentes naturales como la corteza terrestre o los océanos (Franco Pineda, 2020).

La OMS reporta un listado de los contaminantes más comunes en el aire, y de mayor interés por su afectación a la salud, material particulado (PM), ozono (O_3), dióxido de nitrógeno (NO_2) y dióxido de azufre (SO_2) (WHO, 2006). Por otro lado, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) también cuenta con una lista de contaminantes relevantes en los que se vuelven a incluir los anteriores (Franco Pineda, 2020). En el 2016 la OMS estimaba que cerca del 91% de la población mundial no respiraba aire limpio y la mitad de la población residente en áreas urbanas se exponía a índices de contaminación del aire 2.5 veces superiores a los estándares fijados por esta organización, atribuyéndole cerca de 3.8 millones de muertes debido a enfermedades del sistema respiratorio (WHO, 2018). Actualmente, diferentes estudios atribuyen cerca de 7 millones de muertes prematuras en todo el mundo, a una pobre calidad del aire. Estas muertes se dan principalmente debido a enfermedades pulmonares, cardiovasculares y cancerígenas asociadas a concentraciones elevadas de material particulado (PM) (Billet et al. 2018; Dockery et al. 1993; García y Rojas, 2016; Linares y Díaz, 2008; Oyarzún, 2010; WHO, 2018).

Como hemos visto, el material particulado es un contaminante que repercute de gran forma en la salud humana, ya que estas son inhaladas y pueden penetrar en el sistema respiratorio e incluso llegar a los alveolos pulmonares. Esto permite llevar sustancias nocivas a zonas muy sensibles, lo que puede estar relacionado en el incremento de la mortalidad y morbilidad (MITERD, s.f.).

Por ello, la OMS, propone una media anual recomendable de $PM_{2.5}$ de $5 \mu g/m^3$ y para PM_{10} de $15 \mu g/m^3$ (OMS, 2021). En cambio, según la *Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa*, para $PM_{2.5}$ se estableció un límite de $20 \mu g/m^3$ y para PM_{10} de $40 \mu g/m^3$.

Para terminar con la introducción, la zona del valle del Ebro es un hotspot (área de altas concentraciones de un determinado contaminante) tanto a nivel europeo, como a nivel mundial. Esto se ha comprobado con estudios usando mediciones de satélites como

en el caso de IASI satélite (*Van Damme et al, 2014*). En este estudio se destacan 3 zonas como hotspot en Europa siendo una de ellas el Valle del Ebro concretamente. Esto se puede ver en la **Figura 5**. Además, se resalta que sus altas emisiones de amoníaco están muy correlacionadas con la agricultura intensiva y la alta actividad ganadera. En España, se llevaron a cabo campañas con dosimetría en zonas urbanas con el fin de caracterizar fuentes específicas en ciudades. A pesar de esto, no se ha estudiado en profundidad el ámbito rural y, en particular, las regiones con una alta densidad de explotaciones ganaderas. Además, España lidera con un 23,6% el número de cabezas de ganado porcino en Europa (*El periódico de Aragón, 2023*). Viéndose un claro incremento en España desde 2013. En 2021 Aragón contaba con 9.874.722 cabezas de ganado porcino, teniendo en Huesca 5.029.745 y en Zaragoza 3.440.295 (*Departamento de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2021*), siendo líder en España. La segunda comunidad autónoma con más cabezas de ganado porcino es Cataluña. Esto deja la zona del NE de la Península Ibérica como un hotspot de NH₃ a nivel europeo. Hasta ahora no se había hecho un estudio sobre amoníaco y su impacto sobre la formación de PM en Aragón. Por todas estas causas se justifica el presente estudio.

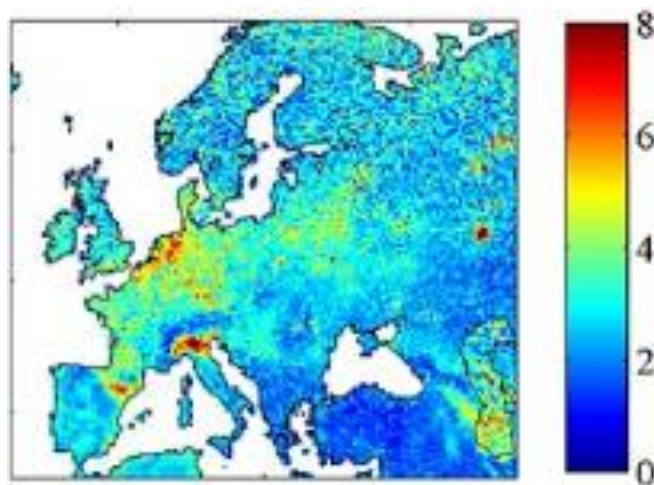


Figura 5. Distribución de NH₃ medida por IASI satélite (mg/m²). (*Van Damme et al, 2014*).

2. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es determinar los niveles de amoniaco en el aire en la zona del valle del Ebro en Aragón en la época de invierno y evaluar su relación con los niveles y composición del material particulado atmosférico en su fracción de diámetro aerodinámico menor de 2.5 micras (PM_{2.5}).

Este objetivo se conseguirá a través de la consecución de una serie de objetivos específicos:

- I. Analizar la variabilidad espacial de los niveles de NH₃ en zonas con fuerte actividad ganadera de porcino y en zonas urbanas.
- II. Estimar las diferencias entre zonas rurales agrícola-ganaderas y zonas urbanas de acuerdo a las fuentes existentes en cada zona.
- III. Valorar el impacto de los altos niveles de NH₃ en la formación de partículas secundarias en la zona de estudio
- IV. Comparar los niveles de NH₃ y de los componentes de PM_{2.5} en dos épocas del año diferentes como verano (datos de un estudio análogo realizado en Julio de 2022) e invierno (datos presentados y analizados en este trabajo).

3. Metodología

Mediciones NH₃

El objetivo de evaluar las concentraciones de amoniaco se ha llevado a cabo mediante la realización de una campaña de campo haciendo uso de dosímetros (captadores pasivos). Estos captadores están formados por:

-Un *cilindro de polipropileno* de 10 mm de alto, 25 mm de diámetro externo y 20 mm de diámetro interno.

-Una *tapa de polipropileno* que cierra un extremo del *cilindro*.

-Un *filtro de fibra de vidrio* impregnado en ácido cítrico con metanol y glicerina que se introduce en el interior del *cilindro*.

-Un *aro* que mediante encaje fija el *filtro de fibra de vidrio*

-Un *filtro de teflón* de 1.2 μm y una *malla de acero* inoxidable (38.5% de porosidad) que tapan el lado contrario del *cilindro*

-Arandela que fija el *filtro de teflón* y la *malla de acero*

El *aro* y la *arandela* permiten una apertura de 20 mm mediante la cual se produce la difusión molecular del aire que circula por él.

Las partes del dosímetro se pueden ver en la **Figura 6**.



Figura 6. Componentes del dosímetro utilizado en el estudio.

Los dosímetros se colocan sobre un soporte, que consta de una placa rectangular de PVC con unos orificios para colocar los dosímetros. Esta placa queda ubicada de forma horizontal, quedando los dosímetros boca abajo y una tapa por encima como protección. Este procedimiento se puede ver en la **Figura 7**.

En cada punto de medida se colocan dos dosímetros para obtener las medidas por duplicado y reducir las pérdidas de datos. En el caso de que, en la recogida, se obtengan los dos dosímetros correctamente, se realizará la media de la concentración entre los dos captadores en el análisis de laboratorio.

Añadir, que en puntos aleatorios se colocan blancos de muestreo, uno por cada ruta a realizar. Se trata de un dosímetro, igual que el de las mediciones normales, pero con la tapa puesta. Mediante un velcro podemos colocar blancos de muestra en la parte superior de la tapa del soporte. En condiciones normales el filtro blanco no debería captar concentraciones reseñables de amoníaco por lo que, en el caso contrario, nos daría información de posibles contaminaciones asociadas a la sistemática del muestreo. En este caso se tendría en cuenta en las mediciones para aplicar la corrección correspondiente o, en su caso, la invalidación de los datos.



Figura 7. Colocación de los dosímetros durante el muestreo.

Los filtros estuvieron en expuestos durante 15 días, desde los días 23 o 24 de febrero hasta el 9 o 10 de marzo según la localización. Durante las rutas de muestreo los dosímetros se mantuvieron refrigerados mediante el uso de neveras portátiles y acumuladores de frío.

En la **Figura 8** se muestran los puntos en los que se muestreó NH_3 . Los puntos de muestreo se eligieron evitando emplazamientos junto a fuentes emisoras directas, de forma que podamos priorizar la evaluación de la exposición en la población. Podemos clasificar los puntos en dos grupos, urbanos o con influencia agrícola ganadera.

Los puntos urbanos son los que están localizados en ciudades, Huesca y Zaragoza en este caso. Estos podemos dividirlos en dos clases: los de tráfico y los de tráfico fondo. La diferencia es que, los de tráfico están en vías principales de tráfico, con alta afluencia de vehículos. En el caso de los puntos de tráfico fondo, por el contrario, están en zonas donde no hay gran afluencia de vehículos, de tal manera que, se espera una menor concentración. Esto es debido a que mantienen una mayor distancia con las fuentes emisoras y, por lo tanto, se ven afectados de forma indirecta. Las mediciones en zonas de fondo urbano son relevantes debido a que son representativas, de los niveles

de afección base en las ciudades. Además, se planificó el emplazamiento de puntos de tráfico y fondo urbano en zonas céntricas y en zonas de expansión, más hacia la periferia de las ciudades. También se han colocado puntos de muestreo suburbanos, en zonas ubicadas a la salida de las ciudades. Esta clasificación de nuestros puntos se puede observar en la **Tabla 1**. Cabe destacar que, en los puntos de la depuradora de Zaragoza y Mercazaragoza, se busca evaluar si la fuente de emisión, relativa la descomposición de residuos y la presencia de aguas residuales, es relevante.

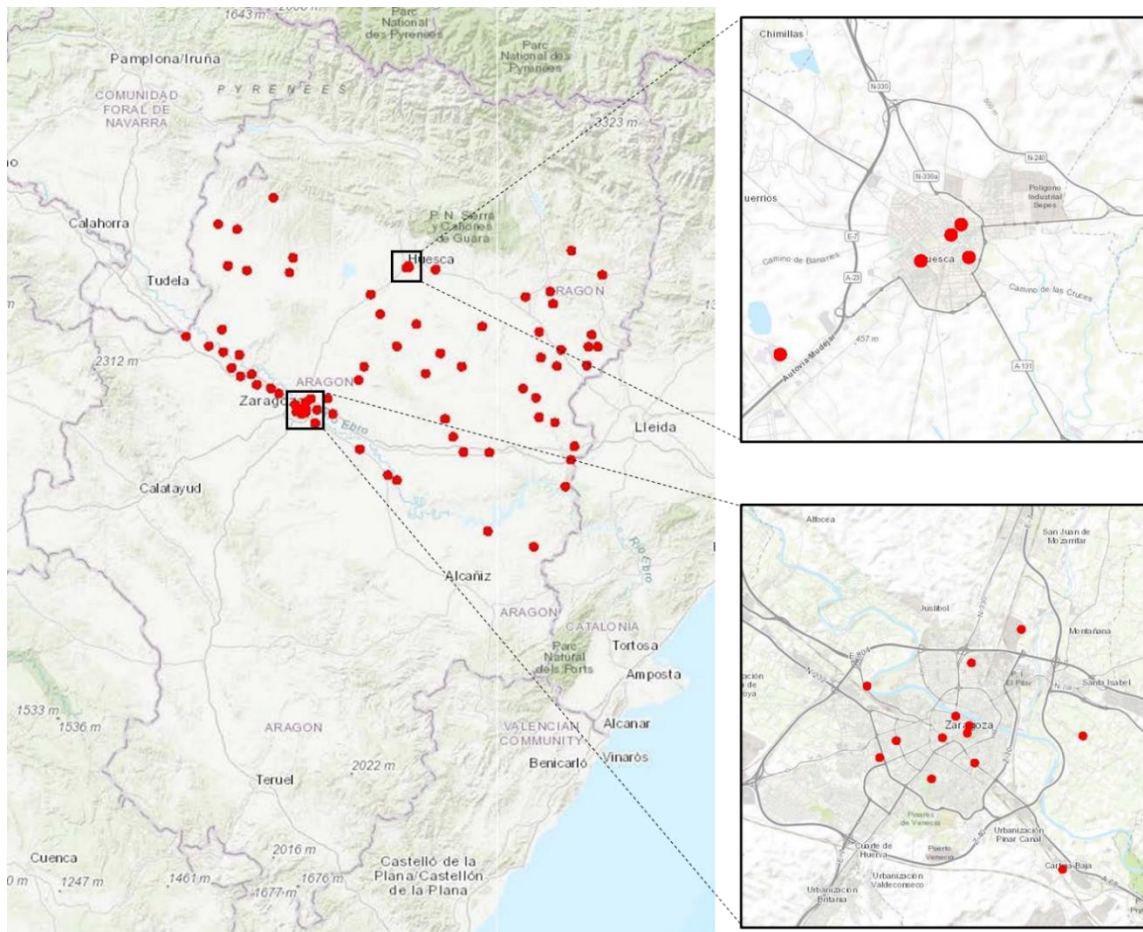


Figura 8. Ubicación de los puntos de muestreo de amoníaco

Los puntos con influencia agrícola ganadera están en zonas elegidas debido a la gran densidad de granjas que presentan, especialmente de porcino.

En cuanto a la orografía y el clima de la zona se trata de un área con un clima semiárido y escasa pluviometría, exceptuando alguna zona de la provincia de Huesca. Contrastes de temperatura, inviernos fríos y veranos calurosos, con influencia mediterránea. Existe un viento predominante canalizado a través del Valle del Ebro que puede llegar a alcanzar velocidades altas en ciertos puntos.

Tabla 1. Datos de los puntos de muestreo

LUGAR	INICIO	FINAL	LONGITUD (°E)	LATITUD (°N)	ALTITUD (m)	TIPO
Mercazaragoza	23/02	09/03	-0.85	41.69	199	URBANA FONDO
Villamayor de Gállego	23/02	09/03	-0.77	41.69	232	RURAL
Perdiguera	23/02	09/03	-0.63	41.75	474	RURAL
Leciñena	23/02	09/03	-0.61	41.80	416	RURAL
Castejón de Monegros	23/02	09/03	-0.24	41.62	464	RURAL
La Almolda	23/02	09/03	-0.20	41.56	472	RURAL
Bujaraloz	23/02	09/03	-0.15	41.51	328	RURAL
La Puebla de Alfindén	23/02	09/03	-0.75	41.64	198	SUBURBANA
Movera (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.82	41.65	199	SUBURBANA
Cesareo Alierta (Zaragoza)	01/03	09/03	-0.87	41.64	199	URBANA TRÁFICO
Renovales (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.89	41.63	199	URBANA FONDO
Vía Hispanidad-Gómez Laguna (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.92	41.64	199	URBANA TRÁFICO
Parque Delicias (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.91	41.65	199	URBANA FONDO
Paseo Pamplona (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.89	41.65	199	URBANA TRÁFICO
Mercado Central (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.88	41.66	199	URBANA FONDO
Plaza S.Pedro Nolasco (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.88	41.65	199	URBANA FONDO
Coso (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.88	41.65	199	URBANA TRÁFICO
Paseo Alberto Casañal (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.87	41.68	199	URBANA FONDO
Peñalba	24/02	09/03	-0.04	41.50	254	RURAL
Fraga	24/02	10/03	0.35	41.52	125	URBANA FONDO
Torrente de Cinca	24/02	10/03	0.34	41.48	108	RURAL
Mequinenza	24/02	10/03	0.31	41.39	78	RURAL
Fabara	24/02	10/03	0.17	41.18	254	RURAL
Caspe	24/02	10/03	-0.04	41.23	149	URBANA FONDO
Gelsa	24/02	10/03	-0.46	41.41	147	RURAL
Quinto de Ebro	24/02	10/03	-0.50	41.43	158	RURAL
Fuentes de Ebro	24/02	10/03	-0.63	41.51	192	RURAL
La Cartuja (Zaragoza)	24/02	10/03	-0.83	41.60	199	SUBURBANA
Erla	-	-	-0.95	42.12	426	RURAL
Luna	23/02	09/03	-0.93	42.17	468	RURAL
Luesia	-	-	-1.02	42.37	806	RURAL
Biota	23/02	09/03	-1.19	42.26	483	RURAL
Sádaba	23/02	09/03	-1.27	42.28	439	RURAL
Ejea de los Caballeros (Santa Anastasia)	23/02	09/03	-1.23	42.14	346	RURAL
Ejea de los Caballeros	23/02	09/03	-1.14	42.12	349	URBANA FONDO
Tauste	23/02	09/03	-1.26	41.92	293	RURAL
Remolinos	23/02	09/03	-1.18	41.84	228	RURAL
Parque Deportivo Ebro (Zaragoza)	23/02	09/03	-0.92	41.67	199	URBANA FONDO
Utebo	23/02	09/03	-1.00	41.71	211	URBANA FONDO
Casetas	23/02	09/03	-1.03	41.72	223	SUBURBANA
Pinseque	23/02	09/03	-1.10	41.74	230	RURAL
Alagón	23/02	09/03	-1.12	41.77	235	RURAL
Figueruelas	-	-	-1.17	41.76	252	RURAL
Pedrola	23/02	09/03	-1.21	41.79	296	RURAL
Boquiñeni	23/02	09/03	-1.25	41.85	225	RURAL
Gallur	-	-	-1.32	41.87	254	RURAL
Mallén	23/02	09/03	-1.42	41.90	286	RURAL
Ronda Montearagón (Huesca)	23/02	09/03	-0.41	42.14	488	URBANA TRÁFICO
Plaza López Allúe (Huesca)	23/02	09/03	-0.41	42.14	488	URBANA FONDO
Martínez Velasco (Huesca)	23/02	09/03	-0.41	42.13	488	URBANA TRÁFICO
IES Sierra de Guara (Huesca)	23/02	09/03	-0.40	42.13	488	URBANA FONDO
Siétamo	16/03	31/03	-0.28	42.13	559	RURAL
Barbastro	24/02	10/03	0.13	42.03	343	URBANA FONDO
Estadilla	24/02	10/03	0.24	42.05	450	RURAL
Fonz	24/02	10/03	0.26	42.01	471	RURAL
Graus	24/02	10/03	0.34	42.19	542	RURAL
Benabarre	24/02	10/03	0.48	42.11	774	RURAL
Alcampell	24/02	10/03	0.43	41.91	495	RURAL
Albelda	24/02	10/03	0.46	41.86	360	RURAL
Tamarite de Litera	24/02	10/03	0.42	41.86	360	RURAL
Altorricón	-	-	0.41	41.80	252	RURAL
Monzón	24/02	10/03	0.19	41.92	273	URBANA FONDO
Binefar	24/02	10/03	0.29	41.85	283	URBANA FONDO
Esplús	24/02	10/03	0.27	41.80	277	RURAL
Binaced	24/02	10/03	0.20	41.83	290	RURAL
Almudévar	23/02	09/03	-0.58	42.04	418	RURAL
Tardienta	23/02	09/03	-0.53	41.98	382	RURAL
Robres	23/02	09/03	-0.46	41.87	400	RURAL
Lanaja	23/02	09/03	-0.33	41.77	360	RURAL
Sariñena	23/02	10/03	-0.16	41.80	281	RURAL
Ballobar	24/02	10/03	0.19	41.62	162	RURAL
Zaidín	23/02	10/03	0.26	41.61	182	RURAL
Belver de Cinca	24/02	10/03	0.18	41.69	200	RURAL
Alcolea de Cinca	24/02	10/03	0.12	41.72	202	RURAL
Peralta de Alcofea	23/02	09/03	-0.07	41.93	402	RURAL
Lalueva	23/02	09/03	-0.26	41.84	297	RURAL
Grañén	16/03	31/03	-0.37	41.94	330	RURAL
EPS (Huesca)	28/02	14/03	-0.45	42.12	464	SUBURBANA

El análisis en laboratorio de los filtros muestreados (llevado a cabo por el Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo) se realiza mediante el método indofenol. El NH_3 es quimiadsorbido por el ácido fosfórico y se convierte en ión amonio (NH_4^+), el cual se analiza por espectrofotometría con el método del indofenol. La determinación espectrofotométrica se realiza a una longitud de onda de 653 nm. La concentración de NH_4^+ en la muestra corresponde a la masa de NH_3 recogida en los dosímetros. Las concentraciones en aire ambiente de NH_3 se determinan a partir de la masa recogida y del tiempo de muestreo a partir de la ley de Fick's, considerando en este caso los factores geométricos del aro de polipropileno, de la membrana de teflón, la malla de acero inoxidable y el anillo de acero a partir de la siguiente ecuación:

$$C = \frac{x}{TD} \cdot 0.40657$$

Donde:

C = Concentración de NH_3 en el aire en moles cm^{-3} .

X = Masa recogida por el dosímetro en moles.

T = Tiempo de muestro en segundos.

D = Coeficiente de difusión del gas en cm^2/s (para NH_3 es 0.242).

0.40657 = Constante calculada de la geometría del dosímetro tipo caja.

Posteriormente la concentración se transforma a $\mu\text{g m}^{-3}$ de aire.

$$C = \frac{x}{TD} \cdot 0.40657$$

Especiación $\text{PM}_{2.5}$

Con el fin de determinar los niveles y la composición del $\text{PM}_{2.5}$ se han recogido muestras, de forma diaria, en la cabina de control de calidad del aire del Gobierno de Aragón de Bujaraloz, entre el 23 de febrero y el 10 de marzo. Para ello se dispone de un captador gravimétrico de alto volumen con un caudal de aspiración de $30 \text{ m}^3/\text{h}$. Este captador presenta un cabezal de corte para partículas con un tamaño igual o inferior a $2.5 \mu\text{m}$. El captador fue cargado con 15 filtros, para recoger muestras cada día de nuestro periodo de estudio. Los filtros usados son de microfibra de cuarzo PALLFLEX. Luego de determinar los niveles máxicos de $\text{PM}_{2.5}$ por gravimetría, se han analizado químicamente por parte del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua del CSIC (IDAEA-CSIC). Una fracción de un cuarto de cada filtro se introduce en una bomba de PFA de 60 ml (75 psi) junto con 2.5 ml de HNO_3 y 5 ml de HF. Las bombas son

cerradas y se dejan en una estufa a 90 °C. Más tarde, se evaporan en una placa a 250 °C. Cuando se ha obtenido un residuo seco, este se disuelve con 2.5 ml de HNO₃, se añade agua bi-distilada (grado MilliQ) y, finalmente, se enrasa a 25 ml en un matraz aforado. Así se obtiene unas soluciones finales del 5 % HNO₃ que son analizadas posteriormente.

Las concentraciones de los elementos objetivo, que están en las soluciones resultantes de la digestión ácida de los filtros, se analizan mediante Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) para la determinación de las concentraciones de elementos mayores. En cambio, se usa una Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS) para la determinación de las concentraciones de elementos traza. Por cada 30 filtros se digiere una fracción equivalente de 2 filtros de blanco. Las concentraciones obtenidas en el filtro de blanco se restan de las concentraciones determinadas en los filtros muestreados. Para las determinar las fases solubles (NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻) se realiza un lixiviado de 1/4 de filtro con agua y 30 ml de agua bi-distilada de calidad MilliQ a 90 °C, en bombas cerradas de PFA, durante 12 horas. Cuando se han obtenido los lixiviados, éstos se llevan a centrifugar y se analizan las soluciones obtenidas (30 ml). Estas, se lleva al laboratorio de Cromatografía Iónica para determinar las concentraciones de los componentes inorgánicos solubles. La medición de las concentraciones de Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ se lleva a cabo con un cromatógrafo iónico (CI, Dionex Aquion Thermo Scientific). En cambio, las de NH₄⁺ se realizan con un electrodo selectivo (Thermo Scientific modelo Orión 9512HPBNWP).

La determinación de las concentraciones de carbono elemental y orgánico (EC y OC) se realiza con un analizador termo-óptico SUNSET, utilizando el procedimiento UNE-EN 16909. Esto se lleva a cabo para medir EC y OC en muestras ambiente de material particulado depositado en filtros. El método está basado en la volatilización y la oxidación de los componentes del material particulado que contienen carbono, la cuantificación del carbono liberado, con la corrección óptica para el CP (carbono pirolítico). Para ello, se coloca un punch de filtro (1 cm²) en el horno del instrumento y se purga con He. En el primer modo (gas portador inerte), la temperatura del horno se aumenta volatilizando OC. Luego se cambia el gas portador a 2 % de O₂ en He y se inicia una segunda variación de la temperatura. La concentración de SiO₂ se estima partiendo de la concentración de Al₂O₃ (SiO₂ = 3*Al₂O₃). La concentración de OM se consigue mediante la de OC, teniendo en cuenta la relación OM = 1.7*OC. Toda esta metodología de análisis viene descrita en *Querol et al., (2001)*.

4. Resultados y discusión

En este apartado presentaremos los resultados obtenidos en la campaña invernal de NH₃ y en los análisis de los componentes de PM_{2.5}. Previamente se detallarán los resultados del análisis de la situación meteorológica acaecida durante los 15 días de muestreo.

Contexto meteorológico

La campaña se llevó a cabo entre los días 23 de febrero y 10 de marzo de 2023. Para ese periodo se han extraído datos de parámetros meteorológicos de cuatro estaciones de la red Autonómica de calidad del aire: Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón. Todas ellas en el dominio cubierto en la campaña de NH₃.

En la **Tabla 2** podemos ver los valores medios, máximos y mínimos de la temperatura, radiación solar, humedad relativa y velocidad del viento en esas estaciones durante el periodo de muestreo. Además, la precipitación acumulada en las mismas. El periodo de estudio tuvo algunas precipitaciones, principalmente en Bujaraloz y Monzón (zona oriental del dominio) en los primeros días del muestreo. En cuanto a la temperatura vemos valores moderadamente bajos, propios de la época. Las temperaturas medias se mantuvieron alrededor de los 8 °C y las mínimas llegaron sobre los -3.5 °C, con algo de diferencia entre los valores de Fuentes de Ebro, cuyo valor mínimo es el único positivo, y el resto de las ubicaciones. Si nos fijamos en la humedad relativa (HR) observamos unos valores medios altos y similares entre sí. Además, los valores máximos que alcanzan el 100% durante los eventos de lluvia, y los mínimos son muy parecidos en las distintas ubicaciones también con la excepción de Huesca cuya humedad mínima es algo más elevada. La velocidad del viento (VV) fue moderada con valores promedio entre 0.5 y 1.6 m/s. Los valores más elevados en promedio se dieron en Fuentes de Ebro, debido a la canalización del valle del Ebro, aunque el máximo absoluto se dio en Monzón.

En la **Figura 9** podemos ver los resultados relativos al análisis de la velocidad del viento mediante la rosa de vientos en las diferentes ubicaciones. En Fuentes de Ebro se muestra una muy dominante dirección del viento con fuertes vientos con componente casi exclusivamente NW durante toda la campaña. No hay componente SE a pesar de que estas dos direcciones son típicas en el valle del Ebro y están alineadas a lo largo del mismo. En el caso de Bujaraloz sigue viéndose esa influencia del valle y presenta mayoritariamente un viento de componente NW, W o SW. En Huesca encontramos un viento de componente NE mientras que en Monzón encontramos un comportamiento

bimodal con direcciones contrapuestas NW y SE, siendo esta última ligeramente más suave en intensidad. En Monzón podemos observar el efecto de la canalización del río Cinca. Respecto a verano podemos observar una mayor intensidad de los vientos de forma generalizada con dominancia de vientos atlánticos de componente oeste.

Tabla 2: Valores promedio, máximo y mínimo de temperatura, radiación solar, humedad relativa y velocidad del viento y precipitación acumulada en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón entre el periodo del 23-2 al 31-3 de 2023.

		Fuentes de Ebro	Huesca	Bujaraloz	Monzón
Temperatura (°C)	Media	10.5	8.1	8.1	8.0
	Máx	21.3	19.3	23.4	21.9
	Mín	3.8	-1.7	-3.5	-3.1
Radiación solar ($W m^{-2}$)	Media	8.6	35.0	183.6	81.4
	Máx	182.0	539.0	813.0	529.0
	Mín	0.0	0.0	0.0	0.0
Humedad relativa (%)	Media	55	53	57	50
	Máx	100	93	100	96
	Mín	0	20	2	0
Velocidad del viento ($m s^{-1}$)	Media	1.6	0.5	0.7	0.9
	Máx	5.0	2.7	3.0	5.2
	Mín	0.0	0.0	0.0	0.0
Precipitación acumulada ($l m^{-2}$)		0.2	0.5	1.1	1.3

En la **Figura 10** encontramos la evolución temporal de las variables meteorológicas. En estas, se puede comprobar que la temperatura disminuye progresivamente hasta el 2/3 alcanzándose valores mínimos negativos entorno a esa fecha en algunas estaciones (Huesca, Monzón y Bujaraloz). Tras ello, las temperaturas sufren un aumento hasta el 8/3 para mantenerse estables los dos últimos días del muestreo en valores máximos de más de 20 °C, considerablemente altos para la época de del año.

En cuanto a la humedad relativa, encontramos que los primeros días tenemos HR muy altas coincidente con un periodo de lluvias y, a partir de allí, va disminuyendo de forma paulatina hasta el 27/2 donde se encuentra el mínimo para repuntar algo los siguientes días y mantenerse estable en todas las estaciones.

Al analizar la radiación solar podemos observar que los valores son bajos lo que indica una presencia de nubosidad durante amplios periodos de la campaña. La radiación sigue una tendencia al alza desde los primeros días de muestreo que, como se ha mencionado, tuvieron lluvias, manteniéndose mayoritariamente estable hasta el último día con una ligera tendencia al aumento.

En cuanto a la velocidad del viento podemos ver unos picos máximos los días 26/2, el 28/2 y 2/3 que corresponden a Fuentes de Ebro, sin embargo, el pico máximo lo encontramos el día 10/3 en Monzón. Además, en los picos ya mencionados también se dan aumentos de la velocidad en el resto de las ubicaciones. aunque en menor medida.

En el gráfico correspondiente a la dirección del viento, se puede comprobar como la canalización del valle del Ebro hace que la dirección casi permanente durante toda la campaña en las dos estaciones ubicadas en dicho valle (Fuentes de Ebro y Bujaraloz) sea W-NW. En las otras dos ubicaciones hay más variabilidad especialmente en Monzón donde, en los días con vientos más suaves se observan direcciones diurnas del SE y nocturnas del NW-W aunque cuando aumenta la velocidad del viento, la dirección predominante es de NW. En Huesca también se observa un comportamiento bimodal en días con viento más flojo con direcciones nocturnas de NE y diurnas de SE.

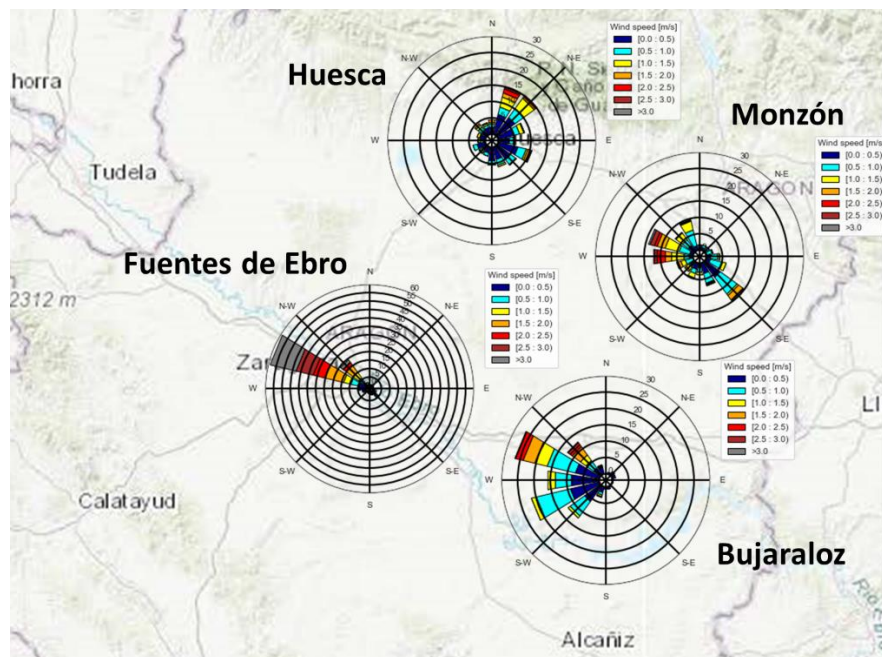


Figura 9: Rosas de viento de Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo del 23-2 al 31-3 de 2023.

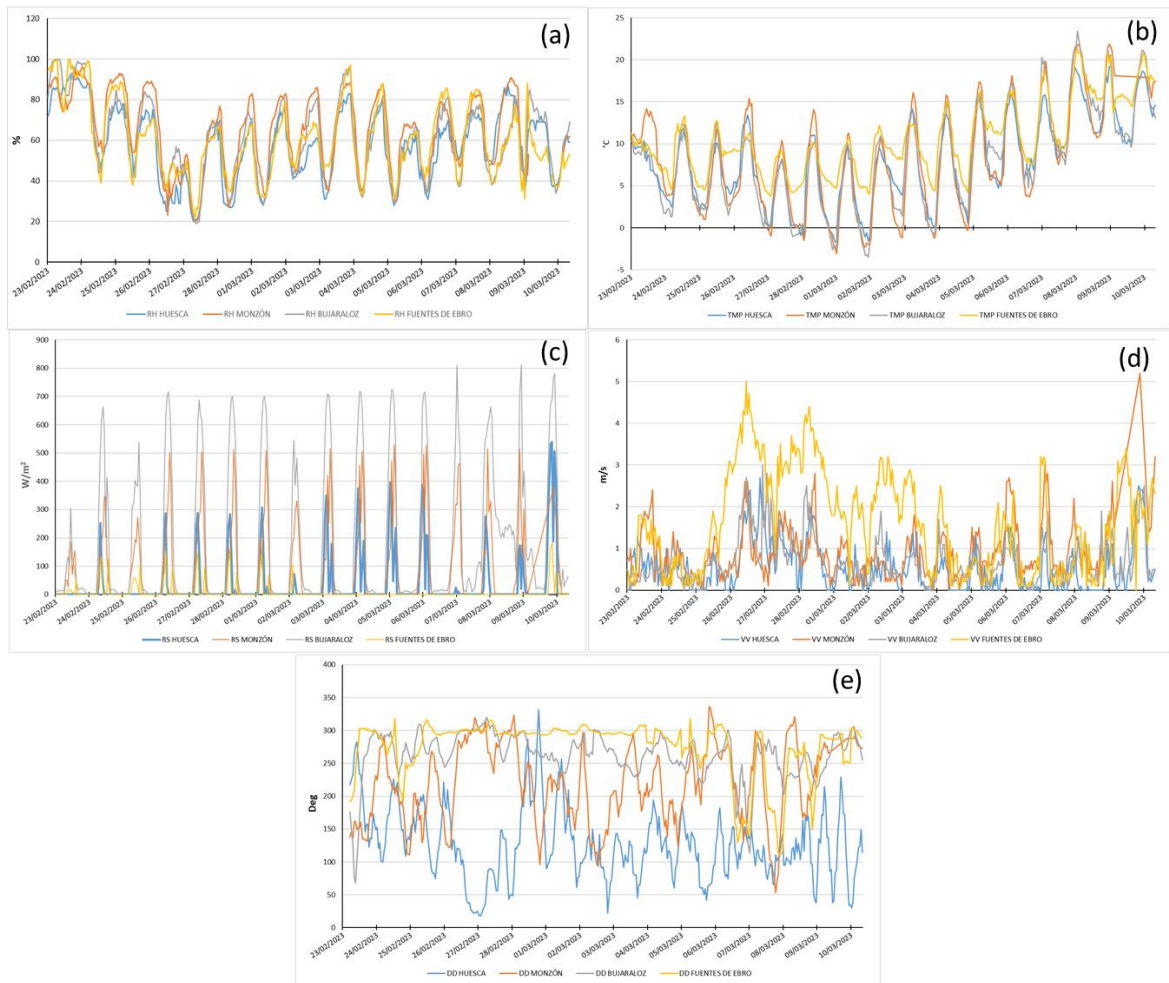


Figura 10: Series temporales de humedad relativa (a), temperatura (b), radiación solar (c), velocidad del viento (d) y dirección del viento (e) en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo del 23-2 al 31-3 de 2023. Para la dirección del viento se muestra la serie temporal de la media octohoraria móvil de los promedios horarios.

Niveles de NH_3

En la **Figura 11** se muestra un mapa con las concentraciones medias de amoníaco obtenidas durante esta campaña de invierno (23/2-10/3 de 2023). Por su parte, en la **Tabla A.1** (ubicada en los anexos) podemos comprobar los valores exactos de cada punto representado en el mapa. Por otro lado, en la **Tabla 3** se presentan los datos de concentración de NH_3 de otros estudios realizados en España y la comparación de los niveles de este estudio con dichos datos.

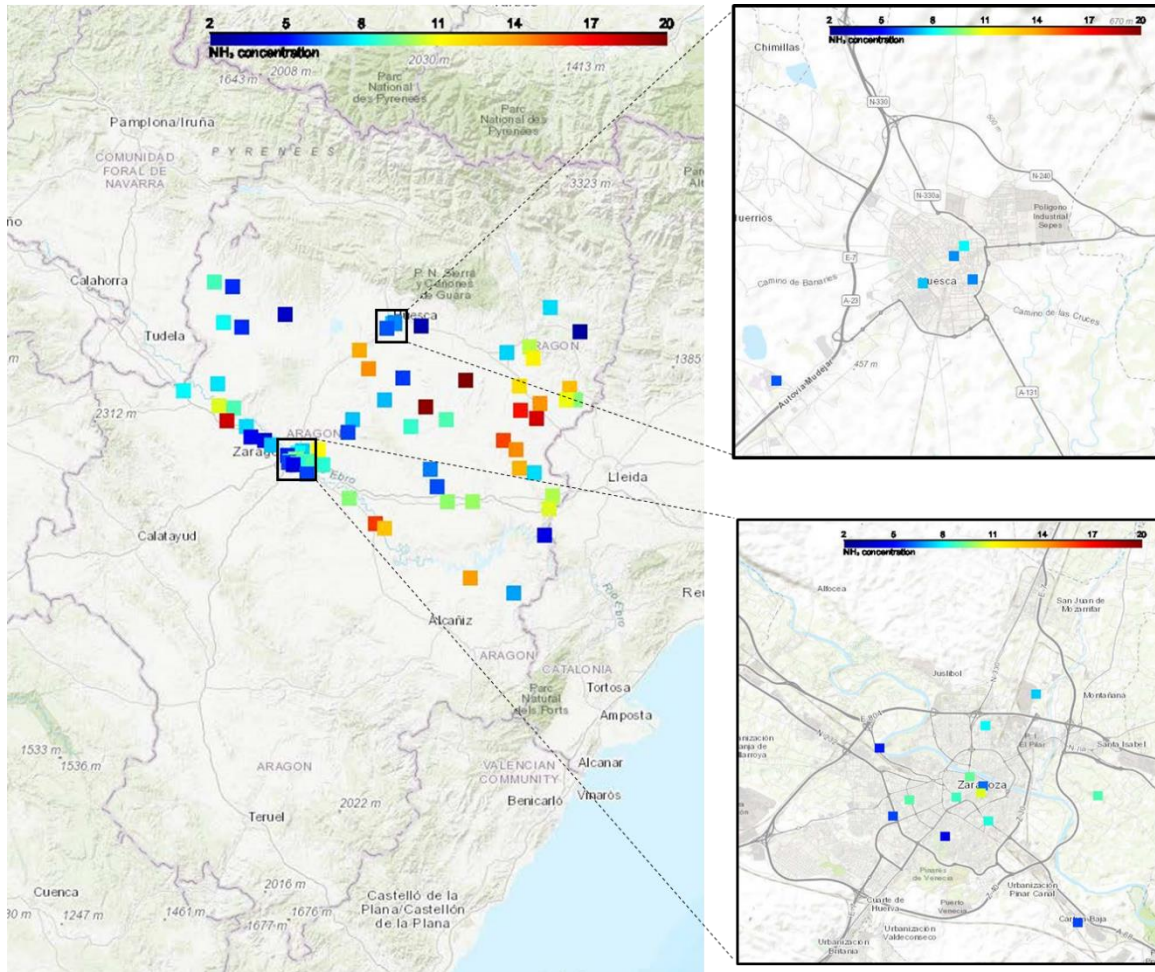


Figura 11: Distribución espacial de concentraciones promedio de NH_3 en los puntos seleccionados.

Las concentraciones son elevadas en comparación con los obtenidos en otros puntos de España, como se muestra en la **Tabla 3**. Diferenciando entre el tipo de ubicación, en los puntos urbanos de tráfico se han registrado concentraciones promedio de 8.3 y $7.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Zaragoza y Huesca, respectivamente. Estos niveles son los más altos en periodo de invierno de todos los estudios anteriores realizados en ciudades de España duplicando las de Barcelona y cuadruplicando las de Madrid.

Los puntos de tipo suburbano están ubicados en Zaragoza y hay uno en Huesca ubicado en la EPSH del cual solo se obtuvieron datos en la campaña de invierno. En estos se puede apreciar una mayor concentración media en Zaragoza ($6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) frente al de Huesca ($6.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que, en ambos casos, están por encima de los niveles de zonas suburbanas de Madrid en un factor de 3.

Tabla 3: Estudios de mediciones de amoniaco realizados en España comparados con los obtenidos en el presente estudio.

Referencia	Localización	Periodo	NH ₃ (μg/m ³)	Técnica de medida
Urbano tráfico				
Reche et al, 2012	Barcelona	Jul 2010	8.1 ± 4.2	Captadores pasivos
		Ene 2010	4.5 ± 1.2	
Pandolfi et al, 2012	Barcelona	May-Jun 2011	5.6 ± 2.1	AiRRmonia
Reche et al, 2015	Barcelona	Jul 2010	7.6 ± 1.5	Captadores pasivos
		Ene 2011	4.6 ± 1.5	
	Madrid	Jul 2011	2.4 ± 1.1	
		Mar 2011	2.4 ± 1.3	
	A Coruña	Jul 2011	0.8 ± 0.7	
		Oct 2010	1.6 ± 2.0	
	Valencia	Jun 2011	0.5 ± 0.4	
		Feb 2011	1.4 ± 1.0	
	Huelva	Jun 2011	1.2 ± 0.7	
		Nov 2010	1.6 ± 0.6	
Sta. Cruz de Tenerife	Sep 2011	0.5		
	Dic 2010	1.3 ± 0.2		
Reche et al, 2022	Barcelona	2014 – 2018	5.3	Captadores pasivos
Campaña de verano	Zaragoza	Jul 2022	7.3 ± 2.3	Captadores pasivos
	Huesca		9.4 ± 2.1	
Este estudio	Zaragoza	Feb-Mar 2023	8,3 ± 2,1	Captadores pasivos
	Huesca		7,6 ± 0,7	
Urbano de fondo				
Reche et al, 2012	Barcelona	Jul 2010	10.6 ± 9.2	Captadores pasivos
		Ene 2010	3.9 ± 2.1	
Pandolfi et al, 2012	Barcelona	May – Sep 2011	2.2 ± 1.0	AiRRmonia
		May – Jun 2011	2.6 ± 1.1	
Reche et al, 2015	Barcelona	Jul 2010	10.6 ± 7.3	Captadores pasivos
		Ene 2011	3.9 ± 2.5	
	Madrid	Jul 2011	1.7 ± 1.0	
		Mar 2011	1.6 ± 1.0	
	A Coruña	Jul 2011	0.6 ± 0.5	
		Oct 2010	1.2 ± 1.0	
	Valencia	Jun 2011	0.5 ± 0.4	
		Feb 2011	1.4 ± 1.0	
	Huelva	Jun 2011	0.9 ± 0.8	
		Nov 2010	1.3 ± 9.2	
Sta. Cruz de Tenerife	Sep 2011	0.9 ± 0.9		
	Dic 2010	1.5 ± 0.7		
Reche et al, 2022	Barcelona		2.1	Captadores pasivos
Campaña de verano	Zaragoza	Jul 2022	6.4 ± 1.6	Captadores pasivos
			Huesca	
	Utebo		6.5	
	Ejea de los Caballeros		4.9	
			Caspe	
	Fraga		6.5	
	Binefar		12.2	
	Monzón		13.2	
	Barbastro		13.8	
	Este estudio		Zaragoza	
Huesca		6,9 ± 0,4		
Utebo		7.3		
Ejea de los Caballeros		5.5		
		Caspe	14.1	
Fraga		10.1		
Binefar		14.3		
Monzón		12		
Barbastro		7.5		
Suburbano				
Artiñano et al, 2018	Madrid	Dic 2014 – Ene 2015	2.17 ± 1.70	CEAS
Campaña de verano	Zaragoza	Jul 2022	6.4 ± 0.7	Captadores pasivos
Este estudio	Zaragoza	Feb-Mar 2023	6,9 ± 2,9	Captadores pasivos
	Huesca		6	
Rural				
Reche et al, 2012	Montseny	Jul 2010	1.9	Captadores pasivos
García-Gómez, 2016	Can Balasc (Barcelona)	Feb 2011 – Feb 2013	1.0 ± 1.0	Captadores pasivos
	La Castanya (Barcelona)		0.7 ± 0.1	
	Tres Cantos (Madrid)		0.7 ± 0.1	
	Carrascal (Navarra)		2.5 ± 0.2	
Reche et al, 2022	Montseny	2011 - 2020	0.9	Captadores pasivos
	Montsec		1.6	
Campaña de verano	Localidades de entre 600 y 10000 habitantes en Aragón	Jul 2022	8,9 ± 3,6	Captadores pasivos
Este estudio	Localidades de entre 600 y 10000 habitantes en Aragón	Feb-Mar 2023	9,4 ± 4,3	Captadores pasivos

En cuanto a los puntos correspondientes al ámbito rural, que son los mayoritarios en este estudio, el promedio es de $9.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con concentraciones que alcanzan los $25.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Peralta de Alcofea o los $19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Lalueza. Estos valores promedio y, obviamente, los máximos mencionados, superan ampliamente los registrados en cualquier ubicación rural del resto de España, como se puede observar en la **Tabla 3**. Son evidentes los altos niveles en el ámbito rural probablemente asociados a la actividad ganadera.

En términos generales y en coherencia con lo encontrado en la campaña de verano, se demuestra que la zona central del valle del Ebro en Aragón es un 'hotspot' de NH_3 en España y Europa. Esto corrobora los resultados de estudios que emplearon datos de satélite (*Van Damme et al, 2014*).

La distribución espacial de las concentraciones de NH_3 mostradas en la **Figura 11** muestra que las zonas con concentraciones más elevadas se encuentran en el este del dominio donde destacan las comarcas de Monegros, Bajo Cinca, Cinca medio, Litera y Ribagorza. También hay puntos con altas concentraciones en el Bajo Ebro (Quinto de Ebro, Gelsa y Caspe) y en la ribera alta del Ebro (Boquiñeni y Pedrola). Todas estas zonas tienen alta densidad de explotaciones ganaderas.

En el valle del Ebro central las concentraciones son relativamente más bajas que en las zonas mencionadas. Esto se debe a una menor presencia de explotaciones ganaderas, así como a un mayor nivel de ventilación, ya que las velocidades del viento en el valle fueron más elevadas que en otros puntos del dominio, lo que favoreció la dispersión y dilución. Finalmente, que las direcciones del viento a lo largo del eje del valle no favorecieron el transporte de masas de aire desde las zonas con mayores tasas de emisión de NH_3 hacia el centro del valle como sí pudo suceder, por ejemplo, desde la zona de Cinco Villas hacia la zona del alto Ebro.

En las ciudades con más población, Zaragoza y Huesca, en donde había varios puntos de muestreo se puede observar que, a diferencia de lo sucedido en la campaña de verano, las concentraciones de Zaragoza superan a las de Huesca. Durante la campaña de invierno los vientos dominantes de componente NW han hecho posible mayores tasas de aportes externos desde regiones con altas emisiones de NH_3 hacia Zaragoza, que hacia Huesca.

Los puntos urbanos más céntricos tienden a mostrar niveles más elevados por una mayor densidad de fuentes, niveles de tráfico más elevados y peor dispersión asociado a unas vías más estrechas. Esto es más evidente en esta campaña en Zaragoza que en Huesca.

Además, para analizar si existe una correlación entre la densidad de granjas en el entorno de un punto y la concentración de amoníaco, hemos realizado un análisis de correlación entre el número de cabezas de ganado porcino y bovino estabuladas en un radio de 5 km alrededor del punto de medida y la concentración de NH₃. El gráfico de correlación lo podemos ver en la **Figura 12**. El número de cabezas de ganado a través del visor de explotaciones ganaderas del Instituto Aragonés de Gestión Ambiental (*INAGA, s.f.*). De este análisis hemos extraído un coeficiente de correlación bajo R² de 0.1. Esto muestra que el impacto directo en invierno no es tan relevante como los niveles de fondo de NH₃ existentes en la zona. Probablemente, el hecho de que el viento fuese moderado o fuerte en determinados días de la campaña aumentó la dispersión de las emisiones y ello explica que el impacto de las granjas en el entorno más cercano no fuese relevante y sí unos niveles de fondo elevados.

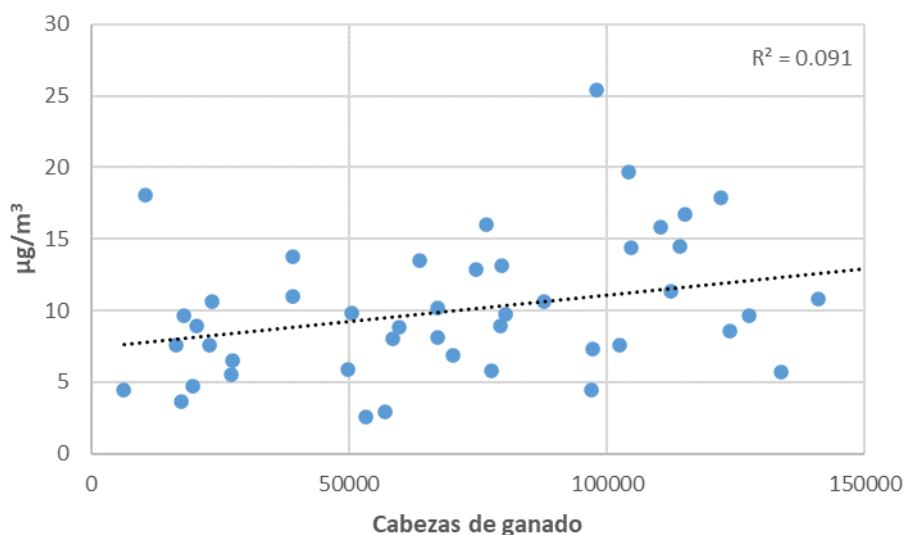


Figura 12. Correlación entre niveles de NH₃ en ubicaciones no urbanas y la cantidad de cabezas de ganado bovino y porcino en explotaciones localizadas en 5 kilómetros a la redonda

Composición de PM_{2.5} Bujaraloz

A continuación, se analizarán los niveles y composición de PM_{2.5} que hemos obtenido mediante las muestras obtenidas en la estación de calidad del aire de Bujaraloz entre los días 23 de febrero y 10 de marzo de 2023.

En la **Tabla 4** se puede observar las concentraciones promedio, valores mínimos y máximos de los componentes mayoritarios de PM_{2.5} medidos en $\mu\text{g m}^{-3}$ mientras que en la **Tabla 5** se muestran los citados estadísticos, pero para los componentes minoritarios medidos en ng m^{-3} . En la **Figura 13** se muestra la contribución promedio de agrupaciones de elementos dependiendo de su origen. Se distinguen los Compuestos inorgánicos secundarios (CIS) donde encontramos $\text{SO}_2^{-4} + \text{NO}^{-3} + \text{NH}_4^+$, la materia mineral compuesta por $\text{CO}_2^{-3} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca} + \text{Fe} + \text{K} + \text{Mg}$, la materia carbonosa formada por el Carbono Elemental (EC por el inglés *elemental carbon*) y la materia orgánica (OM por el inglés *organic matter*) los aerosoles marinos (Na + Cl) y, finalmente, la fracción indeterminada compuesta principalmente por agua.

Durante nuestro periodo de estudio obtuvimos una concentración media de PM_{2.5} de $9.3 \mu\text{g m}^{-3}$, bastante inferior que nuestras mediciones de verano donde obtuvimos una concentración de $16 \mu\text{g m}^{-3}$. Al analizar su composición observamos que la fracción mayoritaria que compone este material es el CIS ($5.1 \mu\text{g m}^{-3}$, 54%). Las 3 especies que componen los CIS registraron concentraciones de $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ el SO_2^{-4} (sulfatos), $2.8 \mu\text{g m}^{-3}$ el NO_3^- (nitratos) y $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$ el NH_4^+ (amonio), respectivamente. Estos niveles altos de CIS se deben a grandes aportes de NH_3 en la zona de estudio (incluso con bajos niveles de óxidos de nitrógeno), la reducción en las tasas de volatilización de estos compuestos particulados, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4NO_3 , debido a las bajas temperaturas en nuestro periodo de estudio y la estabilidad atmosférica ocurrida alguno de los días (principalmente los días 4 y 5 de marzo) lo que propició la formación fotoquímica y la acumulación de estos compuestos esas jornadas. En otros puntos de medida de PM_{2.5} en España los CIS están entre $4.4\text{-}5.1 \mu\text{g m}^{-3}$ (*Querol et al, 2012*) aunque las concentraciones de nitratos y amonio son en promedio sensiblemente inferior a las registradas en periodo de invierno en Bujaraloz lo que muestra la influencia de las altas emisiones de NH_3 en la zona.

Tabla 4: Componentes mayoritarios (en $\mu\text{g m}^{-3}$) del $\text{PM}_{2.5}$ en Bujaraloz en el periodo 23/02-10/03 de 2023.

	Bujaraloz (N=15)		
	Promedio	Min	Max
PM	9.3	3.3	17.7
OC	1.3	0.6	2.5
EC	0.2	<0.1	0.3
OM+EC	2.5	1.0	4.5
CO_3^-	0.4	0.1	0.8
SiO_2	0.4	0.1	1.0
Al_2O_3	0.1	<0.1	0.3
Ca	0.2	<0.1	0.5
Fe	<0.1	<0.1	0.1
K	0.1	<0.1	0.3
Mg	<0.1	<0.1	<0.1
Na	<0.1	<0.1	0.1
SO_4^{2-}	1.1	0.3	2.2
NO_3^-	2.8	0.2	6.5
Cl	0.1	<0.1	0.2
NH_4^+	1.2	0.2	2.8
Mineral	1.3	0.4	2.5
Marino	0.2	<0.1	0.3
CIS	5.1	0.8	11.3
EC+OM	2.5	1.0	4.5
Indeterminado	0.3	<0.1	1.1

Los aerosoles carbonosos (EC+OM) alcanzaron en promedio el 26% de la masa de $\text{PM}_{2.5}$ con una concentración de $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$. El origen del EC es el hollín producido por el tráfico y otros procesos de combustión como la quema de biomasa. La fracción de OM está compuesta de una compleja mezcla de bioaerosoles primarios (polen, esporas, fragmentos vegetales, bacterias, etc) así como de compuestos orgánicos secundarios de muy diferente origen (tráfico, combustión, emisiones biogénicas, emisiones difusas industriales, etc). Los niveles de invierno de EC+OM registrados en la fracción $\text{PM}_{2.5}$ en Bujaraloz son más bajos que los encontrados en otros emplazamientos de fondo rural en España ($3.7\text{-}3.8 \mu\text{g m}^{-3}$; Querol *et al*, 2012).

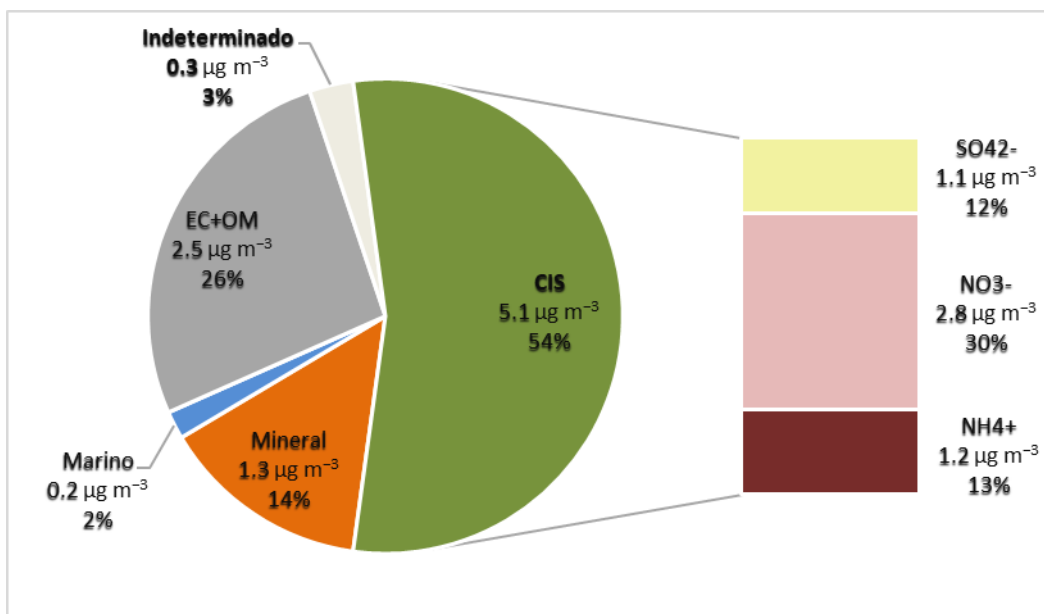


Figura 13: Contribuciones promedio de agrupaciones de elementos a la composición del PM_{2.5} en Bujaraloz durante el periodo 23/02-10/03 de 2023. Por su relación con la presencia del NH₃ se han desglosado las contribuciones de los Compuestos Inorgánicos Secundarios.

La fracción mineral supuso un 14% con 1.3 µg m⁻³ en promedio. El carácter semiárido de la zona central del valle del Ebro contribuye a elevar los niveles minerales, aunque en esta campaña de invierno, los niveles son comparables a los encontrados en otras ubicaciones de fondo rural de España para todo el año (1.3-1.5 µg m⁻³; *Querol et al, 2012*). La existencia de lluvia en determinados días del periodo de estudio y la no coincidencia con eventos de transporte de masas de aire africanas durante el muestreo ayudaron a no elevar los niveles de materia mineral.

La fracción marina la fracción marina con un 2% y 0.2 µg m⁻³ de promedio es muy baja ya que las partículas de este origen son mayoritariamente gruesas y nuestra zona de estudio está lejos de la costa.

Por último, es reseñable la baja proporción de parte indeterminada registrada en los filtros de PM_{2.5} durante esta campaña de invierno en Bujaraloz que sólo alcanza en promedio los 0.2 µg m⁻³ (3%).

En la **Figura 14** podemos observar la evolución de los niveles y de las contribuciones relativas de los componentes mayoritarios del PM_{2.5} durante el periodo de estudio en Bujaraloz. Tras el primer día de medición 23/2 con unas concentraciones algo más elevadas y con una proporción considerable de materia mineral. El segundo día, coincide con un episodio de lluvia, por lo que se reduce drásticamente alcanzando el mínimo de toda la serie. A partir de ahí los niveles de PM_{2.5} suben progresivamente hasta

alcanzar niveles reseñables el 4 y el 5 de marzo ($17-18 \mu\text{g m}^{-3}$). Tras ello, los niveles vuelven a descender progresivamente hasta el final de la campaña.

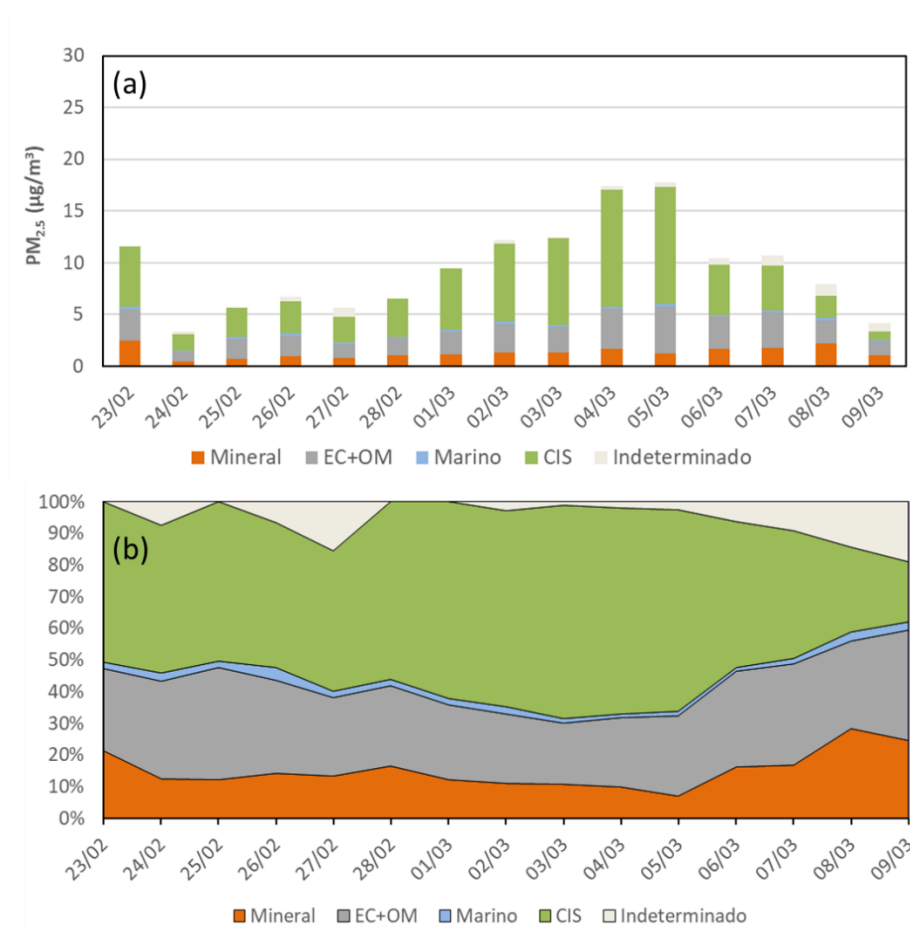


Figura 14: Evolución temporal de las concentraciones (a) y de las contribuciones (b) de agrupaciones de elementos a la composición del PM_{2.5} en Bujaraloz durante el periodo 23/02-10/03 de 2023.

Durante este primer periodo de muestreo de 11 días la proporción de CIS es muy dominante con ratios de entre el 45% y el 60% y valores absolutos entre $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ y $11.3 \mu\text{g m}^{-3}$ que suponen valores muy reseñables en zonas rurales. Los niveles más altos se dan entre el 3 y el 5 de marzo que es un periodo con vientos algo más suaves que en los días anteriores lo que ayudó a la formación y acumulación de especies secundarias, especialmente nitrato amónico. Además, el día 5/3 se dio un episodio de quema de biomasa en el noreste de la Península como muestra el informe del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD), que compila los periodos con intrusión africana y de quema de biomasa en los distintos sectores regionales de España.

En estos 11 días la proporción de materia carbonosa se mantuvo estable en el entorno del 30-35 % con concentraciones en el rango $1.0\text{-}3.9 \mu\text{g m}^{-3}$. Por su parte, la materia mineral oscila esos 11 días entre el 10% y el 20% con un rango de concentraciones de $0.4\text{-}2.5 \mu\text{g m}^{-3}$. Llama la atención que los niveles de compuestos minerales fueron elevados el 23/2 lo que es coherente con el final de un episodio de transporte de masas de aire africanas sobre el noreste de la Península Ibérica (MITERD, 2023). Por último, en los días del 23/2 al 5/3 la fracción indeterminada es realmente baja tanto en concentración como en contribución a la masa total.

A partir del 6/3 hasta el 9/3, se produce un cambio de situación en la que los CIS pierden su preponderancia en la masa de $\text{PM}_{2.5}$ (20-45 % con concentraciones entre $0.8\text{-}4.8 \mu\text{g m}^{-3}$) mientras crece el peso de la materia carbonosa (30-40 % y $1.4\text{-}3.4 \mu\text{g m}^{-3}$), la mineral (20-30 % y $1.0\text{-}2.2 \mu\text{g m}^{-3}$) y la de la fracción indeterminada (10-20 % y $0.7\text{-}1.1 \mu\text{g m}^{-3}$). Esos días el viento viró ligeramente adquiriendo una componente del SW lo que indujo la llegada de masas de aire más cálidas. Además, asociado a esos vientos con componente sur se registró un episodio africano que finalizó el día 6 (MITERD, 2023) pero que pudo ayudar a elevar los niveles de materia mineral. Es importante señalar que una fuente de aerosoles (carbonosos principalmente, aunque también pueden contribuir a elevar los CIS) que puede ser importante en la época de la campaña de invierno es la quema de rastrojos previa a la siembra en zonas agrícolas que tiene lugar al final del invierno.

Respecto a los componentes minoritarios o traza cuyas concentraciones promedio, mínima y máxima se pueden observar en la **Tabla 5**, podemos destacar los niveles de los metales que tienen límites normativos como el Pb (1.52 ng m^{-3}), As (0.23 ng m^{-3}), Cd (0.03 ng m^{-3}) y Ni (0.15 ng m^{-3}) cuyas concentraciones son considerablemente menores a los valores guía recogidos en el *RD 102/2011* (500, 6, 5 y 20 ng m^{-3} , respectivamente).

Ahora pasamos a analizar la correlación que tienen los elementos entre ellos con ayuda de la **Tabla 6**. Podemos observar altos niveles de correlación entre ciertos elementos asociados a materia crustal (Al_2O_3) como La, Fe, Mg, Mn, V, Ti, Ni, Ce, Pr o Nd, lo que demuestra el impacto de la materia mineral en la zona y su importancia, con una composición un poco distinta que en verano. Este aluminio está relacionado con las resuspensiones de la materia mineral debida al tráfico. El EC se correlaciona fuertemente con el OC indicando la existencia de posibles fuentes de combustión, incluso con mayor intensidad que en verano. Además, existe también una relación, de estas, con el Cd, ya que está relacionada al igual que el EC con el tráfico. Las tres especies secundarias inorgánicas (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) pasan a correlacionarse entre sí, a diferencia que en

verano donde debido a las temperaturas altas estas especies tenían un carácter más volátil.

Comparación entre niveles de invierno y verano

Durante Julio de 2022 se realizó una campaña análoga a la que se presenta en este trabajo y puede ser interesante comentar las principales coincidencias y diferencias entre lo ocurrido en esta campaña de invierno y la de verano.

En la **Figura 15**, podemos observar las diferencias de concentración de NH_3 en los puntos de medición entre verano e invierno. Los colores rojizos señalan concentraciones más elevadas en verano y los azules lo contrario. Se puede observar que en la zona norte del dominio (Hoya de Huesca, norte de Los Monegros, Somontano y La Ribagorza) dominan las concentraciones de verano probablemente debido a que durante la campaña estival hubo vientos del sur que transportaron NH_3 desde comarcas más al sur hacia esa zona norte. En el valle del Ebro central y oriental y al este del dominio (La litera, Cinca medio y Bajo Cinca) los niveles fueron superiores en invierno probablemente porque la circulación dominante del W o NW empujó las masas de aire cargadas con NH_3 emitido en regiones como las Cinco Villas o Los Monegros hacia el este de esas zonas fuente.

De todas formas, si analizamos las concentraciones promedio según tipo de ubicación, tanto en verano como en invierno los niveles de NH_3 en la zona de estudio son muy reseñables independientemente del carácter del punto de muestreo. Los puntos rurales vieron elevado su nivel promedio en invierno desde $8.9 \pm 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta los $9.4 \pm 4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta subida moderada en invierno es común a los puntos suburbanos (de desde $6.4 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $6.9 \pm 2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Estas diferencias, aunque con variabilidad según el punto de muestreo, no son en promedio excesivamente marcadas lo que muestra una importancia muy elevada del fondo en los niveles de NH_3 en la zona por la elevada densidad de granjas existentes.

En las zonas urbanas principales, Zaragoza y Huesca, los niveles de invierno se diferencian de los de verano moderadamente. En Zaragoza, ubicada en el centro del valle del Ebro y con tasas de emisión de fuentes urbanas más elevadas que Huesca, los niveles de invierno subieron moderadamente en invierno respecto a verano. En los puntos de tráfico se pasó de $7.3 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $8.3 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mientras que en los de fondo urbano se elevó en invierno hasta $7.7 \pm 1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ cuando en verano se llegó a $6.4 \pm 1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esto se interpreta debido a los aportes externos desde zonas ganaderas

ubicadas al oeste de la ciudad (Cinco Villas o Ribera alta del Ebro) y a mayores tasas de emisión urbanas de tráfico y de combustión de biomasa en invierno.

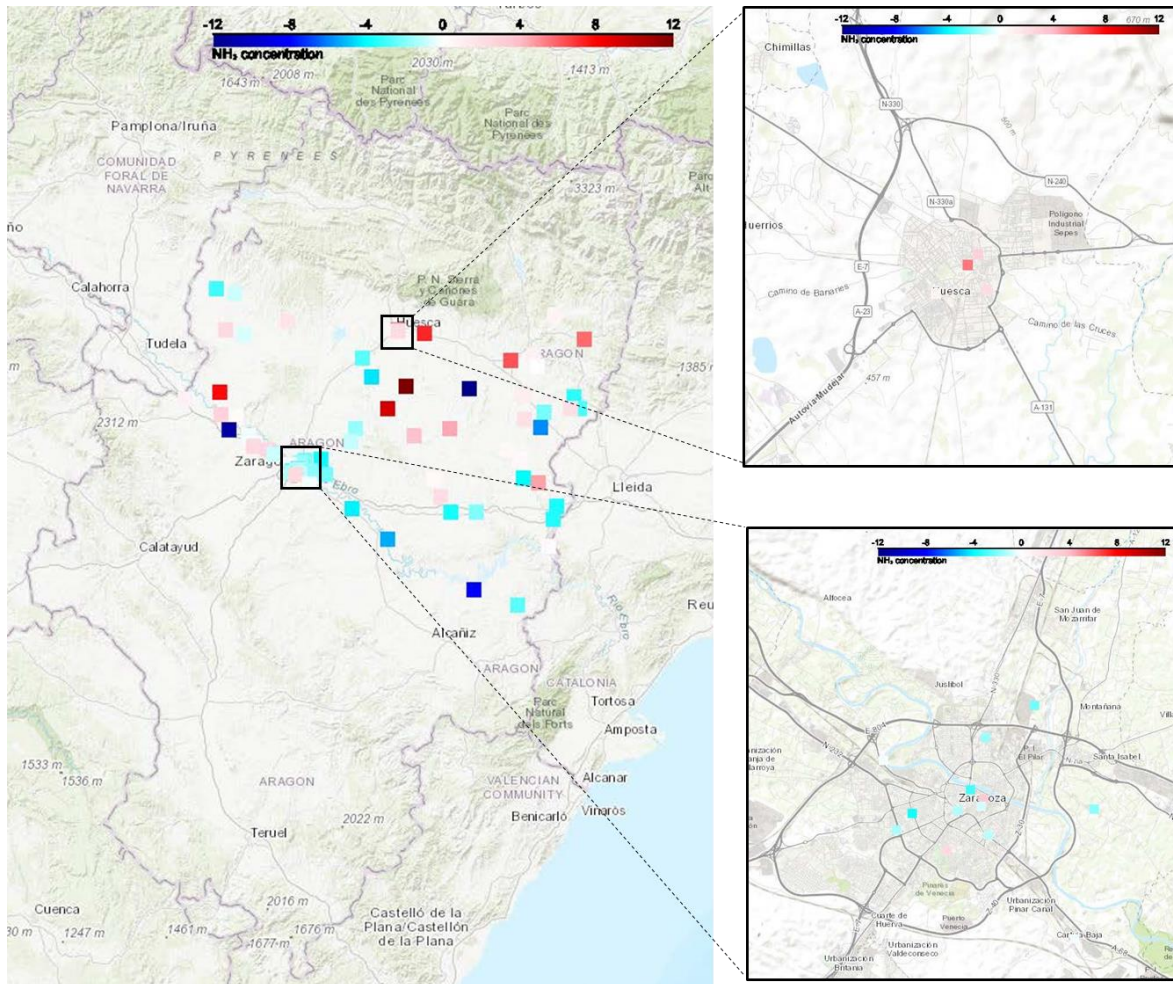


Figura 15. Distribución espacial de las diferencias de concentraciones de NH₃ entre invierno y verano en los puntos de muestreo.

La situación en Huesca fue opuesta ya que los niveles de invierno descendieron frente a los de verano probablemente por la diferencia en la situación meteorológica de la campaña de invierno con vientos del N o NW y la del verano durante la cual el aporte de masas de aire desde el sur fue dominante aumentando los niveles de NH_3 en la ciudad ya que provenían de zonas con fuerte implantación ganadera como los Monegros. Así, los niveles en puntos de tráfico en esta ciudad descendieron en invierno hasta los $7.6 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ desde los $9.4 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de verano mientras que en los puntos de fondo urbano bajaron en la campaña invernal desde los $10.5 \pm 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de verano hasta los $6.9 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Respecto a los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ en Bujaraloz, las principales diferencias con la campaña de verano, aparte de unos niveles máxicos más elevados en verano ($16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ frente a $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) por la baja precipitación, peor ventilación, altas tasas de insolación y la existencia de incendios forestales durante la campaña estival, se centran en la composición química. En la campaña de invierno se dispararon los niveles de secundarios inorgánicos ya que las temperaturas más bajas permitieron que estos compuestos metaestables con la temperatura se mantuvieran en fase particulada. De hecho, se alcanzaron medias diarias en invierno de CIS por encima de los $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que suponen una elevación del fondo de $\text{PM}_{2.5}$ en la región muy importante. En la campaña de verano durante la cual las temperaturas fueron muy elevadas, la formación de CIS en fase partícula se vio inhibida. La otra fracción con diferencias importantes entre la campaña de verano y la de invierno fue la parte indeterminada que resultó mucho más alta en la época estival.

Tabla 5. Componentes minoritarios (en ng m⁻³) del PM_{2.5} en Bujaraloz en el periodo 23/02-10/03 de 2023.

	Bujaraloz (N=15)		
	Promedio	Min	Max
Li	0.05	<0.01	0.11
Be	<0.01	<0.01	<0.01
B	1.37	0.93	1.86
P	7.11	2.42	23.07
Sc	0.02	<0.01	0.04
Ti	3.32	0.84	10.29
V	0.23	0.10	0.67
Cr	<0.01	<0.01	<0.01
Mn	1.46	0.51	3.66
Co	0.02	<0.01	0.06
Ni	0.15	0.06	0.50
Cu	1.35	0.23	5.46
Zn	10.33	2.80	18.78
Ga	0.02	<0.01	0.03
Ge	<0.01	<0.01	<0.01
As	0.23	0.09	0.42
Se	0.02	<0.01	0.05
Rb	0.23	<0.01	0.38
Sr	1.17	0.24	2.66
Y	0.01	<0.01	0.06
Zr	3.00	0.43	5.00
Nb	0.04	0.02	0.07
Mo	<0.01	<0.01	<0.01
Cd	0.03	0.00	0.07
Sn	0.31	0.08	0.61
Sb	0.24	0.07	0.60
Cs	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	0.65	-0.72	2.99
La	0.03	<0.01	0.12
Ce	0.03	<0.01	0.17
Pr	0.01	<0.01	0.02
Nd	0.02	<0.01	0.08
Sm	0.01	<0.01	0.03
Eu	<0.01	<0.01	<0.01
Gd	0.01	<0.01	0.02
Tb	<0.01	<0.01	<0.01
Dy	0.01	<0.01	0.02
Ho	<0.01	<0.01	0.01
Er	<0.01	<0.01	0.01
Tm	<0.01	<0.01	<0.01
Yb	0.01	<0.01	0.01
Lu	<0.01	<0.01	<0.01
Hf	0.14	0.02	0.24
Ta	<0.01	<0.01	<0.01
W	0.04	<0.01	0.12
Tl	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	1.52	0.43	3.37
Bi	0.10	<0.01	0.49
Th	<0.01	<0.01	0.01
U	0.03	<0.01	0.08

5. Conclusiones y recomendaciones

Este trabajo presenta los resultados de una campaña de invierno de mediciones de concentración de NH_3 tanto en zonas rurales como urbanas en Aragón desde el 23/02 al 10/03 del 2023. Junto a estas mediciones también se captaron muestras diarias de $\text{PM}_{2.5}$ en la estación de calidad del aire de Bujaraloz durante el mismo periodo de tiempo. Estas muestras se analizaron para conocer su composición y establecer relaciones entre los niveles de NH_3 y las concentraciones de las distintas especies que componen el $\text{PM}_{2.5}$ ya que se ha demostrado una influencia muy relevante de este gas en la formación de partículas secundarias inorgánicas. A continuación, se presentan las conclusiones principales obtenidas y, posteriormente, se presentan una serie de recomendaciones y propuestas de líneas futuras de investigación en este campo:

1. Las concentraciones de NH_3 obtenidas durante este periodo han sido elevadas al igual que pasó en la época de verano. Además, en comparación con otros estudios llevados a cabo en otras ubicaciones de España en los últimos años, los niveles obtenidos en esta campaña superan ampliamente las concentraciones obtenidas en dichos estudios.
2. Las concentraciones de NH_3 fueron altas en todos los tipos de ubicación desde puntos puramente rurales hasta ubicaciones urbanas de fondo o de tráfico lo que refleja un fondo muy elevado de NH_3 por la alta densidad de granjas de porcino en la región. De hecho, los niveles más elevados se encuentran en zonas con intensa actividad agrícola-ganadera como La Litera y Cinca Medio, así como los extremos este y oeste del valle del Ebro en Aragón por encima de puntos urbanos.
3. Las concentraciones en el Valle del Ebro central vuelven a ser en este periodo algo menores que en otras zonas del área de estudio debido a la menor densidad de granjas y mayor ventilación por la canalización del valle.
4. El nivel de amoniaco en el ámbito urbano centro de las ciudades suele ser mayor que en las zonas de expansión. Esto es debido a que las zonas más modernas tienen vías más amplias y menos congestión de tráfico. En la ciudad de Huesca se reportaron niveles de amoniaco que superaron en verano a los de Zaragoza, en cambio en invierno, la capital aragonesa es la que registra niveles mayores del contaminante. Esto puede deberse a que, en el periodo de invierno en Zaragoza se reciben contribuciones de zonas ganaderas ubicadas al oeste de su emplazamiento mientras que en la de verano fue Huesca la que recibió aportes externos desde el sur.

5. Se obtuvo una concentración media de $PM_{2.5}$ de $9,3 \mu\text{g m}^{-3}$ y con el CIS como fracción mayoritaria (promedio de $5 \mu\text{g m}^{-3}$, 54%) con días concretos en los que se superaron los $11 \mu\text{g m}^{-3}$. Esto es efecto de las temperaturas bajas que inhibieron la volatilización de los compuestos secundarios.
6. Los aerosoles carbonosos con $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ formaron el 26% de la materia particulada. Este componente proviene de la combustión y lo tenemos en algo menos de concentración respecto a la campaña de verano en la que se produjeron incendios forestales en distintas partes de la Península Ibérica, pero parecido debido a las quemas de rastrojo típicas en el valle del Ebro al final del invierno.
7. La materia mineral se redujo a $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$, un 33%, una concentración menor que en verano debido a que fueron días lluviosos y ventilados, aunque se registraron dos intrusiones de masas de aire africanas que se notaron en los niveles de materia mineral, pero de manera moderada.
8. La fracción indeterminada se vio reducida notablemente respecto a verano teniendo una concentración de $0,28 \mu\text{g m}^{-3}$, 3%.
9. Los niveles de material particulado tuvieron una tendencia creciente desde el 23/2 hasta el 5/3 alcanzando al final de estos 11 días unos niveles muy importantes de CIS significativos de la importancia de la abundante presencia del NH_3 en la formación de nitrato amónico. Tras el día 5 los niveles de $PM_{2.5}$ volvieron a descender con la entrada de una masa de aire desde el SW. De hecho, la composición cambió desde el 6/3 con niveles más bajos $PM_{2.5}$ y contribuciones similares de CIS, EC+OM y materia mineral.
10. Al analizar los elementos hemos encontrado grupos de elementos correlacionados entre sí. La materia mineral que contaría con La, Fe, Mg, Mn, V, Ti, Ni, Ce, Pr o Nd. El EC y OM también estarían correlacionados, junto con el Cd. Finalmente, las 3 especies secundarias inorgánicas (SO_2-4 , $NO-3$, $NH+4$) pasarían a tener una alta correlación a diferencia de verano, debido a la volatilidad que depende de las temperaturas.

Los siguientes puntos son sugerencias para continuar con el trabajo en este ámbito de trabajo en el futuro a la luz de los resultados obtenidos en este estudio:

1. Realizar un seguimiento permanente de los niveles de amoniaco en la comunidad autónoma para hacer un análisis más exhaustivo de la variabilidad estacional de los niveles.

2. Monitorear los niveles de amoniaco con una resolución temporal horaria mediante un equipo automático para poder estudiar la variabilidad diaria o semanal que puede ofrecer información relevante sobre la fenomenología de este contaminante.
3. Estudios de interpolación de concentraciones en aire ambiente que permitan estimar concentraciones de NH_3 en puntos sin mediciones.
4. Estudiar los niveles de deposición de NH_3 en función de las concentraciones en aire de NH_3 y de las características del medio receptor (tipo de vegetación y suelo, tipo de terreno, etc).
5. Ejecutar un estudio de contribución de fuentes de $\text{PM}_{2.5}$ en una zona con alta densidad de granjas sería importante para estudiar el verdadero impacto de las emisiones agrícola-ganaderas de NH_3 .
6. Realizar estudios concretos de las distintas fuentes de NH_3 y su impacto en las concentraciones de amoniaco en el entorno.

6. Bibliografía

Alebic-Juretic, A. (2008). Airborne ammonia and ammonium within the Northern Adriatic area, Croatia. *Environ. Pollut.* 154, 439–447.

Amann, M., Anderl, M., Borcken-Kleefeld, J., Cofala, J., Heyes, C., Höglund-Isaksson, L., Kiesewetter, G., Klimont, Z., Moosmann, L., Rafaj, P., Sander, R., Schöpp, W., Tista, M., Wagner, F. & Winiwarter, W. (2018). Progress towards the achievement of the EU's air quality and emissions objectives. IIASA, Laxenburg, Austria.

Anatolaki, Ch. & Tsitouridou, R. (2007). Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Res.* 85, 413–428.

Artiñano, B., Pujadas, M., Alonso-Blanco, E., Becerril-Valle, M., Coz, E., Gómez-Moreno, F.J., Salvador, P., Nuñez, L., Palacios, M. & Diaz, E. (2018). Real-time monitoring of atmospheric ammonia during a pollution episode in Madrid (Spain), *Atmospheric Environment*, Volume 189, Pages 80-88, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.037>.

Banks, R., Tiana-Alsina, J., Baldasano, J. & Rocadenbosch, F. (2014). Retrieval of boundary layer height from lidar using extended Kalman filter approach, classic methods, and backtrajectory cluster analysis. *Proc. SPIE* 9242. <https://doi.org/10.1117/12.2072049>.

Behera, S.N. & Sharma, M. (2010). Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Sci. Total Environ.* 408, 3569–3575.

Behera, S.N. & Sharma, M. (2012). Transformation of atmospheric ammonia and acid gases into components of PM_{2.5}: an environmental chamber study. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1187-1197. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0635-9>.

Billet, S., Landkocz, Y., Martin, P. J., Verdin, A., Ledoux, F., Lepers, C., André, V., Cazier, F., Sichel, F., Shirali, P., Gosset, P., & Courcot, D. (2018). Chemical characterization of fine and ultrafine PM, direct and indirect genotoxicity of PM and their organic extracts on pulmonary cells. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 71, 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.04.022>.

California Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA). PM_{2.5}. Recuperado el 24/11/2023 de <https://oehha.ca.gov/calenviroscreen/indicator/pm25>

Cape, J.N., van der Eerden, L.J., Sheppard, L.J., Leith, I.D. & Sutton, M.A. (2009). Evidence for changing the critical level for ammonia. *Environmental Pollution* 157, 1033e1037.

Carslaw, D.C. & Rhys-Tyler, G. (2013). New insights from comprehensive on-road measurement of NO_x, NO₂, and NH₃ from vehicle emission remote sensing in London, UK. *Atmos. Environ.* 81, 339–347.

Departamento de Agricultura, Pesca y Alimentación. (2021). Encuestas sobre efectivos ganaderos. Gobierno de Aragón. <https://www.aragon.es/-/efectivos-ganaderos>.

Dockery, D. W., Pope III, A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., & Speizer, F. E. (1993). An Association between air pollution and mortality in six U.S. cities.

El periódico de Aragón. (2023). Uno de cada tres cerdos en España es aragonés. Recuperado el 25/11/23 de <https://www.elperiodicodearagon.com/aragon/2023/01/10/tres-cerdos-espana-aragones-81005721.html>

Erismann, J. W., Bleeker, A., Hensen, A. & Vermeulen, A. (2008). Agricultural air quality in Europe and the future perspectives. *Atmospheric Environment*. 42. 3209-3217. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.004>.

European Environment Agency (EEA). (2019). In: Ammonia Emissions from Agriculture Continue to Pose Problems for Europe. <https://www.eea.europa.eu/highlights/ammonia-emissions-from-agriculture-continue>.

European Environment Agency (EEA). (2020). In: Air Quality in Europe - 2020 Report. EEA Report.

Ferm, M. (1998). Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 51, 5–17. <https://doi.org/10.1023/A:1009780030477>.

Franco Pineda, D. (2020). Análisis y caracterización del material particulado PM₁₀ y PM_{2.5} en la ciudad de Manizales.

Frías-Ordoñez, J & Regino, W. (2017). Practical issues in diagnostic tests for *Helicobacter pylori* infection: a narrative review. *Revista de gastroenterología del Perú: órgano oficial de la Sociedad de Gastroenterología del Perú*. 37. 246-53.

García Ávila, P. A., & Rojas, N. Y. (2016). Análisis del origen de PM₁₀ y PM_{2.5} en Bogotá gráficos polares. *Revista Mutis*, 6(2), 47–58.

<https://doi.org/10.21789/22561498.1150>

García-Gómez, H. (2016). Atmospheric concentration and deposition of reactive nitrogen in Spanish forests of *Quercus ilex*. Tesis doctoral, UPM. Departamento de Química y Tecnología de los Alimentos.

Heeb, N.V., Regula Haag, R., Seiler, C., Schmid, P., Zennegg, M., Wichser, A., Ulrich, A., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Zimmerli, Y., Czerwinski, J., Kasper, M. & Mayer, A. (2012). Effect of a combined diesel particle filter-DeNox system (DPN) on nitrogen compounds emissions: a parameter study. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13317–13325.

Hegg, D., Radke, L., Hobbs, P. & Riggan, P. (1988). Ammonia emissions from biomass burning. *Geophysical Research Letters - GEOPHYS RES LETT.* 15.

<https://doi.org/10.1029/GL015i004p00335>.

<https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report>.

Huai, T., Durbin, T.S.D., Waynemiler, J., Pisano, J.T., Sauer, C.G., Rhee, S.H. & Norbeck, J.M. (2003). Investigation of NH₃ emissions from new technology vehicles as a function of vehicle operating conditions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4841–4847.

IIASA. (2017). Measures to address air pollution from agricultural sources, European commission.

<https://iiasa.ac.at/web/home/research/researchPrograms/air/policy/SR11-AGRICULTURE-FINAL.pdf>

INAGA. Visor INAGAGEO v1.0.8. Consultado el 26/11/23 en

https://aplicaciones.aragon.es/inagisweb/visor_inagageo.xhtml

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2014). Clouds and Aerosols. In *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 571-658). Cambridge: Cambridge University Press.

<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.016>

Irwin, J.G. & Williams, M.L. (1988). Acid rain: Chemistry and transport, *Environmental Pollution*, Volume 50, Issues 1–2, Pages 29-59, ISSN 0269-7491,

[https://doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90184-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90184-4).

Lelieveld, J., Evans, J., Fnais, M., Giannadaki, D. & Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525, 367–371.

Linares, C., & Díaz, J. (2008). Un buen indicador de la contaminación urbana por causas antropogénicas. Las PM_{2.5} y su afección a la salud. *El Ecologista*, 58, 46–49.

Loubet, B., Asman, W. A., Theobald, M. R., Hertel, O., Tang, Y. S., Robin, P., . . . Sutton, M. A. (2009). Ammonia Deposition Near Hot Spots: Processes, Models and Monitoring 26 Methods. En M. A. Sutton, S. Reis, S. M. Baker (Edits.), *Atmospheric Ammonia* (ed. 1, pags. 205-267). Dordrecht: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9121-6-15>.

Martin, E., Mathias, E., Guingand, N., Lorinquer, E., Ponchant, P. & Eglin, T. (2013). Analyse du potentiel de 10 actions de réduction des émissions d'ammoniac des élevages français aux horizons 2020 et 2030 – Synthèse. Etude Prospective -Synthèse.

Ministerio de la Presidencia. (2011). Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Gobierno de España. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2011/01/28/102/con>

Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico (MITERD). (2023). Resumen de episodios de intrusiones saharianas 2023. Gobierno de España. Recuperado el 25/11/23 de https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/fuentes-naturales/prediccion_episodios_2023.html

Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD). (2021). Informative inventory report. Submission to the Secretariat of the Geneva Convention and EMEP Programme. Reporting to the European Commission under Directive (EU) 2016/2284. https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/informativeinventoryreportgei_tcm30-534715.pdf

Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD). Partículas. Gobierno de España. Consultado el 26/11/23 de <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/particulas.aspx>

Misselbrook, T.H., Cape, J.N., Cardenas, L.M., Chadwick, D.R., Dragosits, U., Hobbs, P.J., Nemitz, E., Reis, S., Skiba, U. & Sutton, M.A. (2011). Key unknowns in estimating atmospheric emissions from UK land management. *Atmospheric Environment*, 45 (5). 1067-1074. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.014>.

- Myles, L. (2009). Underestimating ammonia. *Nature Geosci* 2, 461–462.
<https://doi.org/10.1038/ngeo565>
- Nair, A.A. & Yu, F. (2020). Quantification of Atmospheric Ammonia Concentrations: A Review of Its Measurement and Modeling. *Atmosphere*; 11(10):1092.
<https://doi.org/10.3390/atmos11101092>
- National Inventory of Air Pollutants Emissions. (2010). Ministry of Food, Agriculture and Environment, Spain.
- Nimmermark, S. & Gustafsson, G. (2005). Influence of temperature, humidity and ventilation rate on the release of odour and ammonia in a floor housing system for laying hens. International Commission of Agricultural Engineering.
- OMS. (2021). Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire: partículas en suspensión (PM_{2.5} y PM₁₀), ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono. Centro Europeo de la OMS para el Medio Ambiente y la Salud.
- Oyarzún G. M. (2010). Contaminación aérea y sus efectos en la salud. *Revista Chilena de Enfermedades Respiratorias*, 26(1), 16–25. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-73482010000100004>.
- Pandolfi, M., Amato, F., Reche, C., Querol, X. & Alastuey, A. (2012). Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 7557–7575.
- Perrino, C., Catrambone, A., Di Menno Di Bucchianico, A. & Allegrini, I. (2002). Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmos. Environ.* 36, 5385–5394.
- Posthumus, A. (1998). Critical levels for effects of ammonia and ammonium. *Proceedings of the Bad Harzburg Workshop*, 117-127.
- Pozzer, A., Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., de Meij, A. & Lelieveld, J. (2017). Impact of agricultural emission reductions on fine-particulate matter and public health. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 12813–12826, <https://doi.org/10.5194/acp-17-12813-2017>.
- PRTR. NH₃ (AMONIACO). Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. Recuperado el 24/11/2023 de <https://prtr-es.es/Amoniaco-771112007.html>
- Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C., Cots, N., Massagué, G. & Puig, O. (2001). PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan

Area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment*. 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., Viana, M., Moreno, T. & Alastuey, A. (2012). Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. Madrid: CSIC.

Reche, C., Pérez, N., Alastuey, A., Cots, N., Pérez, E. & Querol, X. (2022). 2011–2020 trends of urban and regional ammonia in and around Barcelona, NE Spain, *Chemosphere*, Volume 304, 2022, 135347, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135347>.

Reche, C., Viana, M., Karanasiou, A., Cusack, M., Alastuey, A., Artinano, B., Revuelta, M. A., Lopez-Mahía, P., Blanco-Heras, G., Rodríguez, S., Sanchez de la Campa, A.M., Fernandez-Camacho, R., González-Castanedo, Y., Mantilla, E., Tang, Y.S. & Querol, X. (2015). Urban NH₃ levels and sources in six major Spanish cities. *Chemosphere* 119, 769–777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.097>.

Reche, C., Viana, M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Moreno, T., Amato, F., Ripoll, A. & Querol, X. (2012). Urban NH₃ levels and sources in a Mediterranean environment. *Atmos. Environ.* 57, 153–164.

Rivas, I., Beddows, D.C.S., Amato, F., Green, D.C., Jarvi, L., Hueglin, C., Reche, C., Timonen, H., Fuller, G.W., Niemi, J.V., Pérez, N., Aurela, M., Hopke, P.K., Alastuey, A., Kulmala, M., Harrison, R.M., Querol, X. & Kelly, F.J. (2020). Source apportionment of particle number size distribution in urban background and traffic stations in four European cities. *Environ. Int.* 135. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105345>, 105345.

Saylor, R., Myles, L., Sibble, D., Caldwell, J. & Xing, J. (2015). Recent trends in gas-phase ammonia and PM_{2.5} ammonium in the Southeast United States. *J Air Waste Manag Assoc.* 2015 Mar;65(3):347-57. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.992554>.

Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. (1998). Regulated and unregulated exhaust emissions from malfunctioning vehicles. SAE Technical Paper Series no. 790696.

Sutton, M., Van Grinsven, H., Billen, G., Bleeker, A., Bouwman, A., Bull, K., . . . Winiwarter, W. (2011). Summary for policy makers. In M. Sutton, C. Howard, J. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, et al. (Eds.), *The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives* (pp. Xxiv-Xxxiv). Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511976988.002>.

Sutton, M.A., Dragosits, Y.S. & Fowler, D. (2000). Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmos. Environ.* 34, 855–869.

Sutton, M.A., Erisman, J.W., Dentener, F. & Möller, D. (2008). Ammonia in the environment: from ancient times to the present Review Article. *Environ. Pollut.* 156, 583–604.

TFRN (2010). ECE/EB.AIR/WG.5/2010/14. Obtenido de <http://www.clrtap-tfrn.org/documents>.

The United Nations Economic Commission for Europe (UNECE). (November 2020). Assessment Report on Ammonia. https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2020/AIR/WGSR/Final_Assessment_Report_on_Ammonia_v2_20201126_b.pdf.

Thunis, P., Degraeuwe, B., Pisoni, E., Trombetti, M., Peduzzi, E., Belis, C., Wilson, J., Clappier, A. & Vignati, E. (2018). PM_{2.5} source allocation in European cities: a SHERPA modelling study, *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, 2018, ISSN 0004-6981, 187, p. 93-106, JRC111082. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.062>.

Unión Europea. Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. *Diario Oficial de la Unión Europea* L 152, 21 de mayo de 2008.

Uwizeye, A., Boer, I.J.M., Opio, C., Schulte, R., Falcucci, A., Tempio, G., Teillard, F., Casu, F., Rulli, M., Galloway, J., Leip, A., Erisman, J.W., Robinson, T., Steinfeld, H. & Gerber, P.J. (2020). Nitrogen emissions along global livestock supply chains. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/s43016-020-0113-y>.

Van Damme, M., Clarisse, L., Franco, B., Sutton, M.A., Erisman, J.W., Kruit, R.W., Van Zanten, M., Whitburn, S., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Clerbaux, C. & Coheur, P.F. (2021). Global, regional and national trends of atmospheric ammonia derived from a Decadal (2008-2018) satellite record. *Environ. Res. Lett.* 16, 5. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abd5e0>.

Van Damme, M., Wichink Kruit, R.J., Schaap, M., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.F., Dammers, E., Dolman, H (A.J.) & Erisman, J.W. (2014). Evaluating 4 years of atmospheric ammonia (NH₃) over Europe using IASI satellite observations and LOTOS-EUROS model results. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 119. 10.1002/2014JD021911., <https://doi.org/10.1002/2014JD021911>.

Viatte, C., Petit, J.-E., Yamanouchi, S., Van Damme, M., Doucerain, C., Germain-Piaulenne, E., Gros, V., Favez, O., Clarisse, L., Coheur, P.-F., Strong, K., & Clerbaux, C. (2021). Ammonia and PM_{2.5} Air Pollution in Paris during the 2020 COVID Lockdown. *Atmosphere*, 12(2), 160. <https://doi.org/10.3390/atmos12020160>.

World Health Organization (WHO). (2018). World health statistics 2018: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. World Health Organization.
<https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/272596/9789241565585-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

World Health Organization (WHO). Occupational and Environmental Health Team. (2006). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre: actualización mundial 2005. Organización Mundial de la Salud.
https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/69478/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Wulf, S., Rösemann, C., Eurich-Menden, B. & Grimm, E. (2017). Ammoniakemissionen in der Landwirtschaft Minderungsziele und potenzielle Aktuelle rechtliche Rahmenbedingungen für die Tierhaltung, Thünen, Hannover 30.05.2017.

7. Anexos

Tabla A.1: Niveles de NH₃ de los captadores pasivos utilizados en la campaña.

Ubicación	NH ₃ (µg/m ³)	Diferencia entre los dosímetros (µg/m ³)	Diferencia invierno verano (µg/m ³)	Tipo de emplazamiento
Mercazaragoza	7.4	0.5	2.1	Urbana fondo
Villamayor de Gállego	11	0.9	3.6	Rural
Perdiguera	5.8	0.4	0.9	Rural
Leciñena	7.3	1.4	1.6	Rural
Castejón de Monegros	6.5	1.2	-0.4	Rural
La Almolda	5.9	1	-2.2	Rural
Bujaraloz	9.7	0.6	3.6	Rural
La Puebla de Alfindén	8.5	1.5	2.2	Suburbana
Movera (Zaragoza)	8.9	0.6	1.8	Suburbana
Cesareo Alierta (Zaragoza)	8.4	2.6	1.0	Urbana tráfico
Renovales (Zaragoza)	4.5	1	-2.5	Urbana fondo
Vía Hispanidad-Gómez Laguna (Zaragoza)	5.8	0	1.3	Urbana tráfico
Parque Delicias (Zaragoza)	9	0.1	3.8	Urbana fondo
Paseo Pamplona (Zaragoza)	8.7	0.4	1.1	Urbana tráfico
Mercado Central (Zaragoza)	9.2	-	2.8	Urbana fondo
Plaza S. Pedro Nolasco (Zaragoza)	6.3	5.4	-3.3	Urbana fondo
Coso (Zaragoza)	10.6	0.8	0.6	Urbana tráfico
Paseo Alberto Casañal (Zaragoza)	8	1	1.6	Urbana fondo
Peñalba	9.8	1.8	1.9	Rural
Fraga	10.1	4.5	3.6	Urbana fondo
Torrente de Cinca	10.6	1	3.5	Rural
Mequinenza	4.4	0.4	-0.3	Rural
Fabara	6.9	0.1	2.5	Rural
Caspe	14.1	1.7	8.1	Urbana fondo
Gelsa	12.9	1.8	5.3	Rural
Quinto de Ebro	16	4.8	-	Rural
Fuentes de Ebro	9.6	0	4.2	Rural
La Cartuja (Zaragoza)	5.8	-	0.2	Suburbana
Erla	-	-	-	Rural
Luna	3.6	3.2	-1.7	Rural
Luesia	-	-	-	Rural
Biota	5.5	1.7	0.7	Rural
Sádaba	8.8	0.5	3.0	Rural
Ejea de los Caballeros (Santa Anastasia)	8.1	-	-2.3	Rural
Ejea de los Caballeros	5.5	0.2	0.6	Urbana fondo
Tauste	4.4	0.3	-7.8	Rural
Remolinos	8.9	0.4	-0.3	Rural
Parque Deportivo Ebro (Zaragoza)	5.3	-	0.1	Urbana fondo
Utebo	7.3	-	0.9	Urbana fondo
Casetas	4.4	0.7	-2.3	Suburbana
Pinseque	4.7	2.4	-2.4	Rural
Alagón	7.6	1	0.2	Rural
Figueruelas	-	-	-	Rural
Pedrola	18.1	1.7	11.2	Rural
Boquiñeni	10.6	2.3	-2.8	Rural
Gallur	-	-	-	Rural
Mallén	8	0.1	-0.9	Rural
Ronda Montearagón (Huesca)	8	0.4	-2.9	Urbana tráfico
Plaza López Allúe (Huesca)	6.7	0.2	-5.5	Urbana fondo
Martínez Velasco (Huesca)	7.3	1.5	-0.7	Urbana tráfico
IES Sierra de Guara (Huesca)	6.6	3.9	-2.3	Urbana fondo
Siétamo	2.9	0.4	-7.2	Rural
Barbastro	7.5	0.7	-6.3	Urbana fondo
Estadilla	10.2	2.6	-0.9	Rural
Fonz	11.3	0.9	-0.1	Rural
Graus	7.6	0.3	-0.7	Rural
Benabarre	2.6	1.9	-5.8	Rural
Alcampell	13.1	1.8	3.3	Rural
Albelda	9.6	1.5	2.8	Rural
Tamarite de Litera	10.8	5.5	-2.0	Rural
Altorricón	-	-	-	Rural
Monzón	12	1.2	-1.2	Urbana fondo
Binefar	14.3	1.2	2.1	Urbana fondo
Esplús	17.9	0.1	5.9	Rural
Binaced	16.7	1.4	-2.0	Rural
Almudévar	13.8	3.8	2.6	Rural
Tardienta	14.4	3.6	4.4	Rural
Robres	7.2	3.4	-9.3	Rural
Lanaja	8.6	1	-3.9	Rural
Sariñena	8.9	1.1	-4.6	Rural
Ballobar	13.5	0.6	4.0	Rural
Zaidín	7.6	0.9	-4.7	Rural
Belver de Cinca	14.5	0.3	-0.5	Rural
Alcolea de Cinca	15.8	2.5	-0.4	Rural
Peralta de Alcofea	25.4	5.6	18.8	Rural
Lalueva	19.7	8.5	-	Rural
Grañén	5.7	0.8	-14.1	Rural
EPS (Huesca)	6	-	-	Suburbana