



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA  
Y EL RETO DEMOGRÁFICO

Documentos guía para mediciones y modelización  
de nuevos contaminantes en calidad del aire

## Amoníaco ( $\text{NH}_3$ )



Autores: Xavier Querol (CSIC), Marsailidh M. Twigg (UKCEH), Katriina Kyllönen (FMI), Ulla Makkonen (FMI), Xiansheng Liu (CSIC), Tuukka Petäjä (UHEL)

Revisado por: Jean Philippe Putaud (JRC), Wenche Aas (NILU), Martine Van Poppel (VITO)

Traducción al español: Inés González-de Castro (CSIC)



*Imagen de portada creada con IA mediante RECRAFT*

## **Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial Areas (RI-URBANS)**

RI-URBANS (<http://www.RIURBANS.eu>) cuenta con el apoyo de la Comisión Europea en el marco del Programa Marco de Investigación e Innovación Horizonte 2020. H2020-GD-2020. Número de Acuerdo de Subvención: 10103624



# Índice

ABREVIATURAS .....	I
ESPECIES QUÍMICAS .....	II
<b>1. PREÁMBULO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. AMONIACO EN AIRE AMBIENTE.....</b>	<b>2</b>
2.1. FORMACIÓN DE PM SECUNDARIO .....	2
2.2. EFECTOS EN LOS ECOSISTEMAS.....	3
2.3. EMISIONES DE AMONIACO .....	4
<b>3. MÉTODOS Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS MEDICIONES DE AMONIACO.....</b>	<b>5</b>
3.1. INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS EN EL LABORATORIO.....	6
3.2. INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS EN TIEMPO REAL.....	7
3.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS MÉTODOS.....	8
3.4. ESTADO DE ARMONIZACIÓN .....	10
3.5. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DEL AMONIACO.....	11
3.5.1. <i>Métodos en laboratorio</i> .....	11
3.5.1.1. Muestreadores pasivos (método CEN) .....	11
3.5.1.2. Método ‘denuder’ (EMEP) .....	12
3.5.1.3. Método del ‘filter pack’ (EMEP).....	13
3.5.2.1. Técnicas en tiempo casi real .....	14
3.5.2.2. Técnicas en tiempo real .....	15
3.6. CONTROL DE CALIDAD, GARANTÍA DE CALIDAD E INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN.....	18
3.7. GESTIÓN DE DATOS .....	20
<b>4. VISIÓN PANEUROPEA DE LAS CONCENTRACIONES DE AMONIACO EN ENTORNOS URBANOS .....</b>	<b>21</b>
4.1. INTRODUCCIÓN .....	21
4.2. METODOLOGÍA .....	22
4.2.1. <i>Recopilación de datos de NH<sub>3</sub></i> .....	22
4.2.2. <i>Tendencias interanuales del NH<sub>3</sub> urbano y regional en Europa</i> .....	25
4.3. NIVELES DE NH <sub>3</sub> .....	25
4.3.1. <i>Variabilidad espacial de las concentraciones</i> .....	25
4.3.1.1. Concentraciones de NH <sub>3</sub> fuera de los ‘hotspots’ agropecuarios (non-FAHs) .....	25
4.3.1.2. Concentraciones de NH <sub>3</sub> en ‘hotspots’ agropecuarios (FAHs) .....	26
4.3.2. <i>Patrones diurnos y estacionales</i> .....	28
4.3.3. <i>Tendencias interanuales</i> .....	30
<b>5. RECOMENDACIONES Y PRINCIPALES CONCLUSIONES .....</b>	<b>33</b>
5.1. RECOMENDACIONES SOBRE MEDICIONES, CONTROL DE CALIDAD Y GESTIÓN DE DATOS .....	33
5.1.1. <i>Sistema de muestreo</i> .....	33
5.1.2. <i>Mediciones de NH<sub>3</sub></i> .....	36
5.2. FUNCIONAMIENTO, MANTENIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD DE LOS EQUIPOS.....	37
5.3. INFRAESTRUCTURAS DE CALIBRACIÓN .....	38
5.4. GESTIÓN DE DATOS .....	39
5.5. PRINCIPALES CONCLUSIONES SOBRE EL NH <sub>3</sub> EN LA EUROPA URBANA .....	39
5.5.1. <i>Gestión de equipos y datos</i> .....	39
5.5.2. <i>Concentraciones de NH<sub>3</sub></i> .....	40
5.5.3. <i>Tendencias interanuales de la concentración</i> .....	41
<b>6. REFERENCIAS.....</b>	<b>42</b>



# Abreviaturas

<b>ACTRIS</b>	Infraestructura de investigación de Aerosoles, Nubes y Gases traza
<b>AMOR</b>	Monitor de amoníaco
<b>BC</b>	<i>Black carbon</i> /Carbono negro
<b>BrC</b>	<i>Brown carbon</i> /Carbono marrón
<b>CA</b>	Calidad del aire
<b>CEN</b>	Comité Europeo de Normalización
<b>CLD</b>	Detector de quimioluminiscencia
<b>CLe</b>	Niveles críticos
<b>COV</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>CRDS</b>	Espectroscopía de cavidad <i>ring-down</i>
<b>DOAS</b>	Espectroscopía de absorción óptica diferencial
<b>EBAS</b>	Infraestructura de bases de datos desarrollada y gestionada por el Instituto Noruego del
<b>EEA</b>	Agencia Europea de Medio Ambiente
<b>EMEP</b>	Programa Europeo de Seguimiento y Evaluación
<b>EN</b>	Norma europea
<b>EU</b>	Unión Europea
<b>EURO</b>	Normas europeas de emisiones
<b>FAH</b>	<i>Hotspots</i> de NH <sub>3</sub> en agricultura
<b>FAIR</b>	<i>Findable, Accessible, Interoperable, Reusable</i>
<b>FIA</b>	Análisis de inyección de flujo
<b>FTIR</b>	<i>Open-path Fourier transform infrared systems</i>
<b>GC/CC</b>	Garantía y control de calidad
<b>GC-MS</b>	Espectrometría de masas por cromatografía de gases
<b>HFOC</b>	Cavidad óptica de alta precisión
<b>IC</b>	Cromatografía iónica
<b>IND</b>	Industria
<b>LOD</b>	Límite de detección
<b>MetNH3</b>	Proyecto Europeo <i>Metrology for NH3 in ambient air</i>
<b>NDECA</b>	Nueva Directiva Europea de Calidad del Aire
<b>NRT</b>	Casi en tiempo real
<b>OA-ICOS</b>	<i>Off-axis cavity output spectrometer</i> (Espectrómetro de Fuga en Cavidad Integrada)
<b>OF-CEAS</b>	<i>Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectrometers</i> (Espectrómetros de absorción mejorada con cavidad de retroalimentación óptica)
<b>OP</b>	Potencial Oxidativo
<b>PM</b>	Material particulado
<b>PM<sub>2.5</sub></b>	Partículas de <2.5 µm de diámetro
<b>PPWD</b>	<i>Parallel plate wet denuder</i>
<b>QCLAS</b>	Espectrómetros de absorción láser de cascada cuántica
<b>RB</b>	Fondo regional
<b>RBCH</b>	Estación de fondo regional próxima a los <i>hotspots</i> de contaminación
<b>RI-URBANS</b>	<i>Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban &amp; Industrial Areas EU-project</i>
<b>RT</b>	En tiempo real
<b>SCR</b>	Reducción catalítica selectiva
<b>SIA</b>	Aerosoles inorgánicos secundarios
<b>SOPs</b>	Protocolos normalizados de funcionamiento
<b>SUB</b>	Fondo suburbano
<b>TR</b>	Tráfico

<b>UFP</b>	Partículas ultrafinas
<b>UNECE</b>	Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa
<b>WHO</b>	Organización Mundial de la Salud

## Especies químicas

<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>EC</b>	Carbono elemental
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido nítrico
<b>N</b>	Nitrógeno
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amoníaco
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Amonio
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	Nitrato amónico
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfato amónico
<b>NO<sub>2</sub></b>	Dióxido de nitrógeno
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Nitrato
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrógeno (NO+NO <sub>2</sub> )
<b>SO<sub>2</sub></b>	Dióxido de azufre
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Sulfato

# 1. PREÁMBULO

Este documento se ha traducido al español con el apoyo del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD). El documento está vinculado con las necesidades de la Nueva Directiva Europea de Calidad del Aire (NDECA, 2024/2881). Ha sido preparado como parte del proyecto europeo "*Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality Monitoring Capacities in European Urban & Industrial Areas*" (RI-URBANS).

Es importante que los contaminantes de interés emergente, como las partículas ultrafinas (UFP), el carbono negro (BC) y el carbono elemental (EC), así como el amoníaco (NH<sub>3</sub>) y el potencial oxidativo (OP) del material particulado (PM), sean objeto de seguimiento para apoyar la comprensión científica de sus efectos sobre la salud y el medio ambiente.

Para garantizar que la información recogida sobre la contaminación atmosférica sea lo suficientemente representativa y comparable en toda la Unión Europea, es importante utilizar técnicas de medición normalizadas y criterios comunes en cuanto al número y la ubicación de las estaciones de medición para evaluar la calidad del aire (CA) ambiente.

En la Directiva 2024/2881/CE de la UE sobre la CA, se exigen mediciones de NH<sub>3</sub> en las superestaciones rurales mientras que sólo se recomiendan mediciones en las superestaciones urbanas. Sin embargo, en los *hotspots* de contaminación urbana, las mediciones de NH<sub>3</sub> son muy importantes para evaluar los posibles efectos de la aplicación de las medidas de política de CA destinadas a reducir las partículas finas (PM<sub>2.5</sub>), ya que este contaminante desempeña un papel clave en la generación de PM secundario.

**Esta es una guía RI-URBANS/ACTRIS para el protocolo/método específico (mediciones de amoníaco) que forma parte del entregable D46 (D6.1) de RI-URBANS, el cual, con el apoyo para la publicación de AXA Research Fund, conforma la difusión final D55 (D7.6). Cualquier diseminación de estos resultados debe indicar que el documento solo refleja las opiniones de los autores y que ni la Comisión Europea ni el MITERD son responsables de ningún uso que se haga de la información que contiene.**

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

## 2. AMONIACO EN AIRE AMBIENTE

El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es un contaminante gaseoso alcalino de gran relevancia para la CA. El  $\text{NH}_3$  afecta negativamente a la CA al aumentar la formación de PM secundario y repercute negativamente en los ecosistemas sensibles.

### 2.1. Formación de PM secundario

En el fondo urbano de las ciudades europeas, el 70 % del  $\text{PM}_{2.5}$  procede de aerosoles inorgánicos secundarios (SIA, por sus siglas en inglés) y aerosoles orgánicos secundarios (SOA, por sus siglas en inglés) (Amato et al., 2016). El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) emitidos sufren reacciones de oxidación atmosférica que generan ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) gaseosos. Una vez formados, estos reaccionan con el  $\text{NH}_3$  para generar sulfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) y nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), dos componentes principales del  $\text{PM}_{2.5}$  (Figura 1). La reducción de  $\text{PM}_{2.5}$  puede convertirse en un reto muy difícil con concentraciones crecientes (o estables) de  $\text{NH}_3$ , en situaciones en las que la disponibilidad de  $\text{NH}_3$  es el factor limitante en la formación de SIA (es decir, el  $\text{HNO}_3$  está en exceso). Además, el  $\text{NH}_3$  podría interactuar con compuestos orgánicos volátiles (COV) y SOA para producir SOA que contiene  $\text{NH}_4^+$  (Hao et al., 2020, y referencias citadas), lo que contribuye no solo a aumentar el forzamiento radiativo de los aerosoles (*brown carbon*, BrC; Bones et al., 2010), sino también a estabilizar SOA en el PM (Paciga et al., 2014). Se ha demostrado que reducir las emisiones de  $\text{NH}_3$  es una medida eficiente para mitigar el  $\text{PM}_{2.5}$  (Gu et al., 2021). Además, Lelieveld et al. (2015) atribuyeron la mortalidad prematura a SIA derivados del  $\text{NH}_3$  en Europa, Rusia y Asia Oriental, asumiendo que todas las partículas tienen la misma toxicidad. Aunque en algunos casos, el  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en  $\text{PM}_{2.5}$  se consideran como los componentes de PM con el menor potencial de efectos sobre la salud, la WHO (2013) declaró que no hay pruebas para excluir efectos sobre la salud para estos componentes.

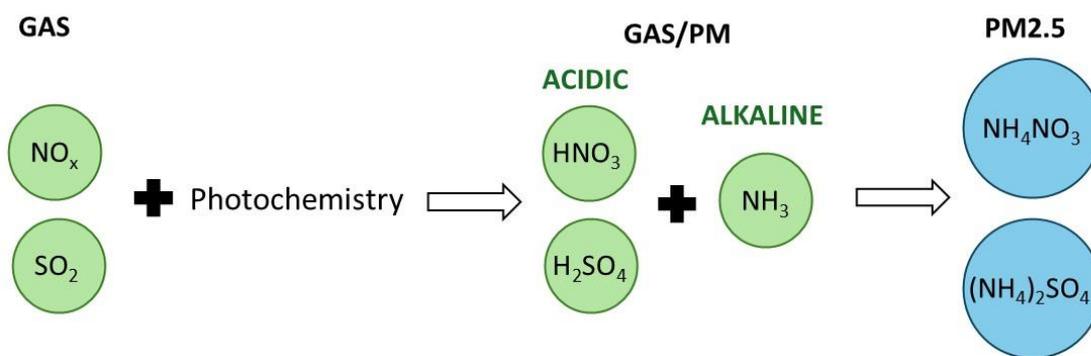


Figura 1: Procesos atmosféricos que dan lugar a la formación de  $\text{PM}_{2.5}$  inorgánico secundario.

## 2.2. Efectos en los ecosistemas

Según Krupa (2003), las exposiciones agudas a altas concentraciones de  $\text{NH}_3$  pueden provocar lesiones foliares en la vegetación, especialmente cuando la tasa de absorción foliar supera la capacidad de detoxificación *in vivo* de las plantas. La sensibilidad a estos efectos sigue el siguiente orden: vegetación autóctona > bosques > cultivos agrícolas. Según la misma revisión, los efectos adversos del  $\text{NH}_3$  en plantas superiores incluyen alteraciones en el crecimiento y la productividad, cambios en el contenido tisular de nutrientes y elementos tóxicos, disminución de la tolerancia a la sequía y a las heladas, modificaciones en la respuesta a plagas de insectos y patógenos, interferencias en el desarrollo de asociaciones simbióticas radiculares o micorrícicas beneficiosas y efectos sobre la competencia entre especies o la biodiversidad, además de provocar daños directos en los tejidos.

Se ha demostrado que la deposición de nitrógeno (N), que incluye tanto el  $\text{NH}_3$  como sus especies homólogas en forma de aerosoles ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), provoca efectos negativos en ecosistemas sensibles (por ejemplo, la eutrofización). Para mitigar estos efectos, se establecen las denominadas **cargas críticas**, definidas como «una estimación cuantitativa de la exposición a uno o más contaminantes por debajo de la cual no se producen efectos nocivos significativos en componentes sensibles del medio ambiente, según los conocimientos actuales». Estas cargas críticas se utilizan como herramienta para informar a los responsables políticos con el fin de identificar dónde se producen superaciones en nuestro entorno natural (Nilsson y Grennfelt, 1988). En el caso del N, las cargas críticas incluyen la deposición seca (en forma de gas, aerosol) y húmeda (mediante

precipitación, niebla, nieve) de todas las especies de N atmosférico, siendo a menudo la deposición seca de NH<sub>3</sub> un componente importante (Bobbink et al., 2022; Hettelingh et al., 2017).

A diferencia de los contaminantes regulados por los criterios de CA, el NH<sub>3</sub> no dispone de estándares específicos de CA en Europa. Sin embargo, se han propuesto umbrales recomendados (Bobbink et al., 2022; UNECE, 2007; Cape et al., 2009), y varios Estados Miembros han adoptado umbrales para la protección de la vegetación. En este contexto, la UNECE ha establecido **Niveles Críticos** (CLE, por sus siglas en inglés) a largo plazo de 1 µg/m<sup>3</sup> para líquenes y briófitos, y de 3 µg/m<sup>3</sup> para plantas superiores, por encima de los cuales un ecosistema corre el riesgo de sufrir posibles efectos nocivos. Además, Franzaring y Kössler (2022) han sugerido que el efecto protector de estos CLE a largo plazo no puede asumirse de manera indefinida, especialmente para periodos superiores a 20-30 años, por lo que se recomienda establecer también un valor máximo mensual de 12 µg/m<sup>3</sup>.

### 2.3. Emisiones de amoníaco

En los 27 países de la Unión Europea (UE-27), la agricultura y la ganadería constituyen la principal fuente de emisiones de NH<sub>3</sub>, representando el 94% del total registrado en el inventario de emisiones de 2020, mientras que otras fuentes como la industria, el transporte por carretera y la gestión de residuos sólidos contribuyen cada una con aproximadamente un 1% (AEMA, 2022). Sin embargo, en las zonas urbanas e industriales, donde las emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> son elevadas, las altas concentraciones de NH<sub>3</sub> procedentes de fuentes locales podrían contribuir al aumento de PM<sub>2.5</sub>, lo que a su vez incrementa la contaminación atmosférica a escala local. Entre las fuentes urbanas relevantes de NH<sub>3</sub> se encuentran la gestión de residuos, el tráfico rodado y las emisiones fugitivas de los sistemas de alcantarillado (Reche et al., 2012, 2015; Pandolfi et al., 2012).

Van Damme et al. (2018) evidenciaron, mediante teledetección, importantes focos de contaminación por NH<sub>3</sub> en Europa, caracterizados por concentraciones elevadas, en lugares como el valle del Po (norte de Italia), el nordeste y este de España, los Países Bajos y Alemania, y se atribuyeron principalmente a las emisiones de origen agropecuario. Posteriormente, Van Damme et al. (2021) estimaron un aumento global aproximado del 13% en las concentraciones de NH<sub>3</sub> entre 2008 y 2018. Sin embargo, Tichý et al. (2023) observaron que los picos de emisión de NH<sub>3</sub> se concentraban principalmente en Europa del Este (vinculados a la actividad industrial) y en España (asociados a la ganadería porcina). Según sus resultados, estas emisiones disminuyeron un 26 %

entre 2013 y 2020, pero esta reducción no se ha visto reflejada en las concentraciones atmosféricas de  $\text{NH}_3$ . Aas et al. (2024) interpretan que el aumento de las concentraciones de fondo de  $\text{NH}_3$  en Europa durante la última década, en oposición a la ligera tendencia a la baja de las emisiones de  $\text{NH}_3$ , se debe a una disminución progresiva del sumidero atmosférico de  $\text{NH}_3$ , consecuencia de la reducción marcada en las emisiones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , que limitan la formación de sales secundarias como  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Mientras que las emisiones de  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$  de la EU-27 disminuyeron en un 30% y un 32%, respectivamente entre 2005 y 2020 (según los inventarios), las emisiones de  $\text{NH}_3$  sólo experimentaron una reducción de tan sólo un 8% (AEMA, 2022). Además, en el ámbito EMEP, las emisiones EU-27 de  $\text{NH}_3$  han aumentado un 12% desde 2000 (Aas et al., 2024). Como señalan Tichý et al. (2023), las discrepancias observadas en las tendencias de las concentraciones de  $\text{NH}_3$  se deben a las diferencias entre las metodologías *top-down* (basadas en observaciones satelitales o de concentración) y *bottom-up* (basadas en inventarios de emisiones). Esto subraya claramente la necesidad de establecer y mantener mediciones armonizadas del  $\text{NH}_3$  en Europa.

En las zonas urbanas, la contribución del  $\text{NH}_3$  derivado de fuentes de tráfico podría incrementarse debido a la implantación generalizada de los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) para el control de  $\text{NO}_x$  en los nuevos vehículos diésel EURO 6/VI (Hopke y Querol, 2022), ya que utilizan urea o  $\text{NH}_3$  como reductor de  $\text{NO}_2$  del tubo de escape. De hecho, Reche et al. (2022) informaron de aumentos en las concentraciones de  $\text{NH}_3$  en Barcelona durante 2011-2020 atribuidos al aumento de las emisiones procedentes del tráfico y la gestión de residuos.

### 3. MÉTODOS Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS MEDICIONES DE AMONÍACO

Las mediciones de concentraciones de  $\text{NH}_3$  son muy limitadas, y la mayoría se realizan en estaciones de fondo rural. Las mediciones en regiones con focos importantes de  $\text{NH}_3$  y en zonas urbanas son relativamente escasas. Estas mediciones se dividen en dos categorías: métodos de medición en laboratorio (*offline*) y métodos de medición en tiempo real (*online*). Actualmente, no existe un método estandarizado para el monitoreo en tiempo real, aunque se utilizan varias técnicas de forma rutinaria para medir las concentraciones de  $\text{NH}_3$ .

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

### 3.1. Introducción a los métodos en el laboratorio

Los muestreadores pasivos se basan en atrapar  $\text{NH}_3$  mediante un muestreo sin bombeo en un medio, para recoger una cantidad integrada de  $\text{NH}_3$  durante un tiempo de exposición determinado. Como no hay muestreo activo, este método requiere un tiempo de exposición más prolongado para conseguir una masa de  $\text{NH}_3$  suficiente que permita su detección con éxito mediante el método analítico correspondiente. Sin embargo, el tiempo de exposición varía, ya que depende del diseño del muestreador, de la concentración de  $\text{NH}_3$  en el aire ambiente y del límite de detección del método analítico utilizado. Actualmente, existe un método normalizado europeo (CEN) para esta técnica: «EN 17346:2020 Aire ambiente – Método estándar para la determinación de la concentración de amoníaco mediante muestreadores difusivos» (CEN, 2020).

Además de los muestreadores pasivos, los métodos de muestreo activo se han utilizado de forma rutinaria durante décadas para informar de las concentraciones medias integradas de  $\text{NH}_3$  en redes de monitoreo. EMEP recomienda el uso de *denuders* para la medición de  $\text{NH}_3$  y describe este método en su manual oficial (EMEP, 2014). En Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (US EPA) también dispone de un protocolo de medición que utiliza *denuders* con muestreo diario (US EPA, 1999). En ambos métodos se aspira un volumen de aire conocido a través de *denuders* impregnados con reactivos químicos para retener  $\text{NH}_3$ . En el manual de EMEP también se describe un método alternativo que mide la suma de amoníaco y amonio ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) utilizando filtros químicamente tratados. Un informe reciente de EMEP sobre las mediciones (EMEP, 2023) muestra que, en 2021, sólo dos países utilizaron *denuders* en las estaciones rurales, mientras que el método de *filter pack* (filtros en serie) es, con diferencia, el más utilizado (con aplicación en 16 países). En algunos casos, también se utilizaron muestreadores pasivos, espectroscopia de absorción óptica diferencial (DOAS) y cromatografía iónica en línea.

El muestreo activo y pasivo con análisis en el laboratorio, puede implicar elevados costes de mano de obra para el muestreo y el análisis en función del tiempo de integración (por ejemplo, cuando se realizan cambios diarios). Además, la baja resolución temporal, que oscila desde varias horas hasta semanas, limita el alcance de los datos. Sin embargo, estos enfoques suelen ser muy útiles para el seguimiento de tendencias interanuales. En el caso de los muestreadores pasivos, su coste

relativamente menor ofrece también una buena posibilidad de obtener variaciones espaciales detalladas de las concentraciones de NH<sub>3</sub>.

### 3.2. Introducción a los métodos en tiempo real

Para obtener una mayor resolución temporal, se han logrado importantes avances en las mediciones de NH<sub>3</sub>. Los primeros métodos de seguimiento en tiempo casi real (NRT, por sus siglas en inglés) se basaban en la recogida continua de NH<sub>3</sub> en solución acuosa, seguida de su análisis *in situ* en tiempo real. Según Twigg et al. (2022), los métodos NRT basados en química húmeda requieren operadores especializados y mucha mano de obra; sin embargo, la calibración y la garantía de calidad son sencillas y precisas, ya que emplean, por ejemplo, patrones de calibración líquidos trazables y soluciones de muestras de control que los laboratorios utilizan habitualmente. El reto está en las concentraciones elevadas, ya que es posible que el muestreador no capte todo el NH<sub>3</sub>, y pueden producirse interferencias analíticas que podrían afectar a las mediciones (por ejemplo, aminas volátiles en el análisis por inyección en flujo, Wyers et al., 1993).

En las últimas dos décadas se han alcanzado importantes avances en los métodos espectroscópicos, que comunican datos de las concentraciones en tiempo real (RT, por sus siglas en inglés). Entre ellos se incluyen los siguientes métodos (Twigg et al., 2022; Franzaring y Kössler, 2022; y referencias de los mismos):

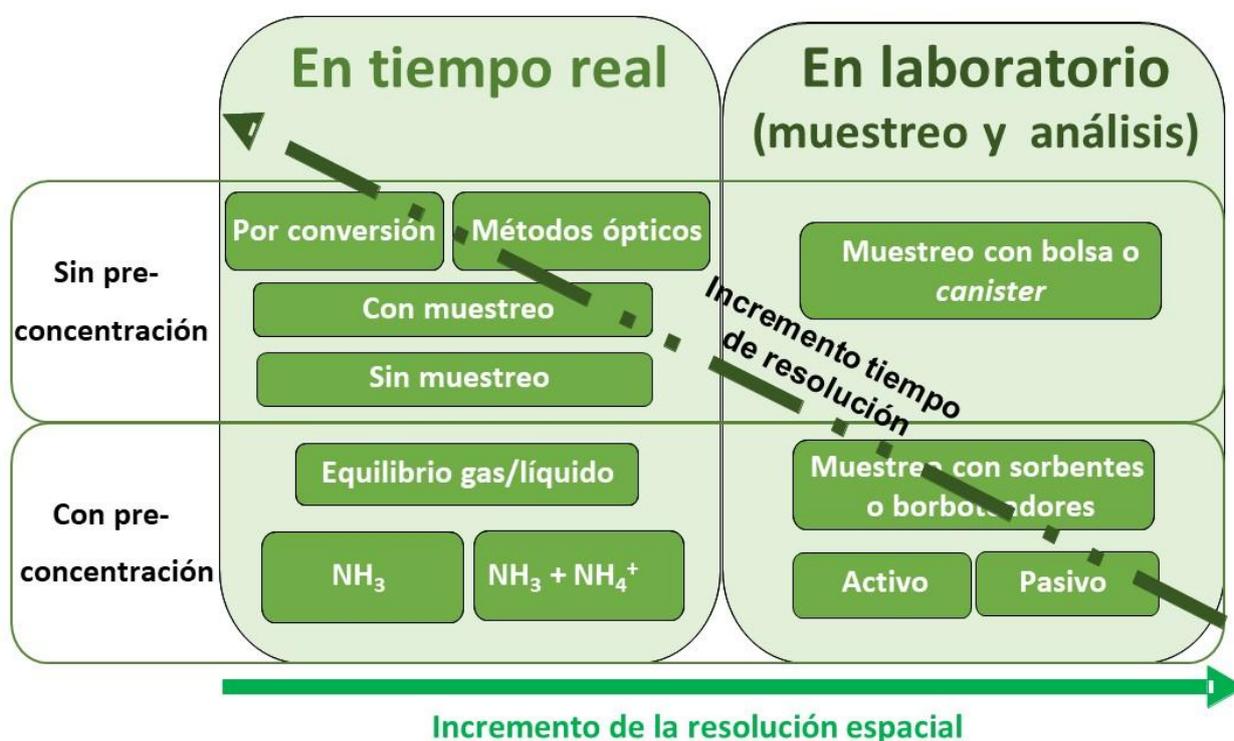
- Espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS)
- Espectroscopía de absorción láser en cascada cuántica (QCLAS)
- Espectroscopía de cavidad *ring-down* (CRDS)
- *Off-axis cavity output spectrometer* (OA-ICOS)
- *Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectrometers* (OF-CEAS)
- *Open-path Fourier transform infrared systems* (FTIR)
- Espectroscopía fotoacústica (PAS)
- Espectroscopía de quimioluminiscencia (CLD)

En este momento, no se puede recomendar ninguno de los métodos, ya que todos tienen sus ventajas e inconvenientes.

De los métodos mencionados, los sistemas CRDS se han introducido en la última década en varias estaciones de monitoreo para mediciones rutinarias de la CA en Francia, con el apoyo de los institutos de metrología franceses para la calibración de los instrumentos (Macé et al., 2022). También se dispone de otros métodos que se han utilizado en otras estaciones de monitoreo en Europa, como se resume en Liu et al. (2024).

### 3.3. Ventajas y desventajas de los métodos

La Figura 2 muestra una clasificación de los métodos de medición de  $\text{NH}_3$  en función de si son en RT o en NRT frente a los enfoques de análisis en laboratorio, y también en función de si la muestra presenta preconcentración frente a la ausencia de preconcentración, pero también teniendo en cuenta el procedimiento analítico, el muestreo pasivo o activo y el tipo de muestreo y sorbente.



**Figura 2:** Clasificación de los métodos para medir concentraciones de  $\text{NH}_3$  (modificado de Crunaire, 2024). Las muestras de bolsas y ‘canisters’ no se utilizan en la vigilancia de la calidad del aire, pero pueden ser adecuadas para otras aplicaciones.

Las mediciones en laboratorio tienden a ser más baratas y permiten ampliar la cobertura espacial de la red de seguimiento de  $\text{NH}_3$ . Así pues, el muestreo pasivo seguido de análisis en laboratorio se emplea habitualmente para evaluar gradientes espaciales y detectar tendencias a largo plazo,

mientras que los métodos en NRT y en RT suelen usarse cuando se requiere una alta resolución temporal como, por ejemplo, para la contribución de fuentes y, especialmente, para proporcionar datos relevantes a los modelos sobre los procesos atmosféricos que estudian (Franzaring y Kössler, 2022; Twigg et al., 2022).

En el marco del proyecto europeo MetNH<sub>3</sub> (*Metrology for NH<sub>3</sub> in ambient air*) se ha puesto en marcha una iniciativa internacional para comparar distintos analizadores activos y pasivos. Uno de los bloques de trabajo del proyecto se centró en la evaluación de los muestreadores pasivos de NH<sub>3</sub>, los cuales se probaron en la instalación de atmósfera controlada (CATFAC) del Laboratorio Nacional de Física (NPL) del Reino Unido y en el centro experimental de Whim Bog, en Escocia. Las intercomparaciones entre los diferentes tipos de muestreadores han sido presentadas por Braban et al. (2018) y Martin et al. (2019). La incertidumbre expandida de los muestreadores pasivos probados osciló entre el 11 y el 23 % en la concentración de referencia de 1 µg/m<sup>3</sup>, es decir, una concentración representativa del nivel crítico inferior. Un muestreador pasivo específico demostró ser el más adecuado para los rangos de concentración más bajos con un tiempo de exposición de ~28 días, mientras que otros muestreadores se diseñaron normalmente para utilizarse en periodos de exposición más cortos. Aunque este muestreador con mejores resultados también se emplea en estudios a corto plazo, en el trabajo sobre incertidumbre realizado por Martin et al. (2019) se utilizó exclusivamente con una exposición de 28 días. A concentraciones más elevadas, se recomienda reducir el tiempo de exposición para evitar la saturación del muestreador.

Una visión general de los protocolos de medición de NH<sub>3</sub> y las comparaciones de su rendimiento se muestran en Twigg et al. (2022), y constituyen la base de las siguientes secciones sobre las mediciones en NRT y en RT. Los protocolos de referencia actuales se desarrollaron por primera vez hace más de 20 años, pero desde entonces se han producido avances importantes en la instrumentación. En un estudio de campo en Escocia, Twigg et al. (2022) compararon 13 equipos, incluyendo muestreadores pasivos y analizadores en RT y en NRT. Se encontró una concordancia relativamente buena para concentraciones altas (hasta cerca de 200 µg/m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>), pero la comparabilidad disminuía para concentraciones <7 µg/m<sup>3</sup>. Esta concordancia ocurría incluso con instrumentos duplicados, lo que pone de manifiesto el impacto de la configuración, el diseño de la entrada y el funcionamiento (bomba externa, longitud de la entrada, mantenimiento,

envejecimiento del filtro) en las concentraciones registradas. Por consiguiente, las configuraciones instrumentales que no requieren una entrada de muestreo (activa) o un filtro de entrada cuentan con ventaja. También demostraron que el uso de patrones de referencia para la calibración está limitado por las pérdidas de NH<sub>3</sub> en las superficies de entrada y del propio equipo. También recomendaron que se realizaran calibraciones periódicas, así como comprobaciones de cero y de escala, con una frecuencia determinada por las necesidades operativas específicas del lugar de medición, como parte de la rutina de garantía y control de calidad (GC/CC) para cualquier despliegue a corto o largo plazo. Así pues, si se prevén niveles elevados de PM y NH<sub>3</sub>, será necesaria una mayor frecuencia de mantenimiento y limpieza de las entradas de muestreo. Twigg et al. (2022) concluyeron que a pesar de que los equipos para las mediciones de NH<sub>3</sub> en aire ambiente han progresado enormemente, en cuanto a la precisión de las mediciones, aún es necesario seguir trabajando para mejorar su exactitud y la equivalencia entre los equipos de NH<sub>3</sub> en condiciones reales de campo.

### 3.4. Estado de armonización

La legislación en CA de la UE no describe un método de referencia para la medición del NH<sub>3</sub>. No obstante, EMEP ofrece orientaciones para el muestreo y el posterior análisis en laboratorio de los métodos de muestreo activo. Estos métodos se utilizan habitualmente en varias estaciones de control de la CA de todo el mundo, pero suelen aplicarse en estaciones de fondo regional.

Además, sólo existe una norma CEN para el muestreo pasivo de NH<sub>3</sub> (EN 17346:2020); sin embargo, como existen varios protocolos para medir el NH<sub>3</sub> utilizando muestreadores pasivos, la norma CEN no siempre se sigue al realizar estas mediciones.

No se dispone de protocolos normalizados para los métodos de medición de NH<sub>3</sub> en NRT o en RT, que abarquen tanto el muestreo como las operaciones de los equipos y el tratamiento de los datos para garantizar la obtención de datos de alta calidad. Existen varias iniciativas europeas, como el proyecto MetNH<sub>3</sub> antes mencionado (ENV MetNH<sub>3</sub>, 2017), el proyecto *QuantiAgremi* (EMRP, 2024) y el proyecto AMICA (Chelin et al., 2024), que trabajan para mejorar la exactitud y precisión de los métodos en NRT y en RT. Entre las actividades desarrolladas en el marco de esos proyectos europeos se incluye: i) el desarrollo de técnicas de calibración de analizadores en RT por parte de institutos nacionales de metrología (como el LNE en Francia, el METAS en Suiza, Macé et al., 2022 y el NPL en

Reino Unido, Martin et al., 2016), ii) la orientación para muestreadores pasivos y analizadores automáticos CRDS (LCSQA, 2022; Martin et al., 2016, 2019) y iii) la intercomparación en laboratorio (LCSQA, 2021) o en campo (Martin et al., 2019; Twigg et al., 2022; Chelin et al., 2024).

## 3.5. Descripción de los métodos de determinación del amoníaco

### 3.5.1. Métodos en laboratorio

Los muestreadores pasivos y los *denuders* son métodos de muestreo adecuados para los análisis en laboratorio de NH<sub>3</sub>. También se utilizan filtros impregnados para mediciones semicuantitativas de NH<sub>3</sub>. El método CEN de muestreo pasivo se describe detalladamente en la norma EN 17346 (CEN, 2020), mientras que los métodos con *denuder* y filtro se describen en el Manual EMEP (EMEP, 2014).

#### 3.5.1.1. Muestreadores pasivos (método CEN)

Existen diferentes tipos de muestreadores pasivos que recogen NH<sub>3</sub> de forma cuantitativa. En este apartado, la descripción se limita al método CEN (EN 17346:2020), el cual ya describe varios tipos de muestreadores.

Esta técnica se basa en el principio de difusión: el muestreador se expone al aire ambiente durante un período de tiempo definido, lo que permite que el NH<sub>3</sub> migre a través del muestreador por una trayectoria de difusión de dimensiones definidas y sea capturado mediante reacción con un sorbente ácido. Es esencial determinar la velocidad de muestreo, lo que puede hacerse experimentalmente. Normalmente, los fabricantes proporcionan esta información y hay bibliografía disponible (Martin et al., 2019), pero es una buena práctica calcular una tasa de muestreo adecuada al contexto local.

Los distintos tipos de muestreadores incluyen modelos de tipo tubo, de tipo placa y muestreadores radiales, que tienen distintas dimensiones. Una característica común a todos estos muestreadores es el uso de un sorbente ácido y la técnica analítica. El sorbente puede ser ácido cítrico, fosfórico, fosforoso, sulfúrico o tartárico, dependiendo del tipo de muestreador y de las condiciones meteorológicas. Entre las técnicas analíticas utilizadas se encuentran la cromatografía iónica (IC), la espectrofotometría y el análisis por inyección en flujo (FIA).

Los muestreadores pasivos suelen utilizarse durante una o varias semanas, por lo que uno de sus principales inconvenientes es la limitada resolución temporal que ofrecen. Sin embargo, su tamaño

reducido, el bajo coste relativo y que no necesitan electricidad, los convierte en una opción atractiva para el seguimiento de tendencias a largo plazo o de la variabilidad espacial en una zona de estudio. La técnica requiere instalaciones de laboratorio para el análisis de las muestras y un control cuidadoso de los niveles de blanco.

### 3.5.1.2. Método 'denuder' (EMEP)

El manual EMEP (2014) describe el método *denuder*, que recoge cuantitativamente el  $\text{NH}_3$ . Antes del muestreo, el tubo del *denuder*, completamente limpio, se recubre con un sorbente ácido (ácido cítrico, ácido oxálico o ácido fosfórico) en el laboratorio. Durante el muestreo, la muestra de aire se hace pasar por el *denuder* con un volumen de muestreo conocido y el  $\text{NH}_3$  se absorbe en el revestimiento del *denuder*, el cual es de vidrio y se tapa, tanto antes como después del muestreo, para garantizar la integridad de la muestra. En el laboratorio, el *denuder* se extrae con un volumen conocido de solución y el extracto se analiza para determinar el contenido de  $\text{NH}_4^+$  mediante alguna de las técnicas analíticas recomendadas, entre las que se incluyen la IC y la espectrofotometría (por ejemplo, con el método del azul de indofenol).

En el método EMEP, el sistema de muestreo se compone de tres *denuders* en serie con un *filter pack* en la parte posterior del mismo (véase el apartado 3.5.1.3) para recoger otros compuestos de interés además del  $\text{NH}_3$ . En este sistema de muestreo, los dos primeros *denuders* se utilizan para la recogida de gases ácidos ( $\text{HNO}_3$  y  $\text{SO}_2$ ), y el tercero para el  $\text{NH}_3$ , mientras que el *filter pack* se utiliza para la medición de la composición química del PM, incluidas las especies particuladas correspondientes a SIA generados a partir de los gases reactivos previamente retenidos, como el  $\text{NH}_4^+$ .

Con este método, la frecuencia de muestreo recomendada es diaria. Sin embargo, esta técnica requiere mucha mano de obra debido a la frecuencia de muestreo, por lo que su funcionamiento puede resultar caro. Los procedimientos de control de calidad deben ser rigurosos para controlar el nivel de blanco. Existe otro método menos costoso y adaptado al muestreo mensual (Tang y Sutton, 2007), que cuenta con el respaldo de EMEP.

### 3.5.1.3. Método del 'filter pack' (EMEP)

En el Programa EMEP, las concentraciones de  $\text{NH}_3$  gaseoso, y de  $\text{NH}_4^+$  en PM, se miden normalmente con el método del *filter pack*, en el que el filtro se impregna con ácido oxálico o cítrico, que atrapa el  $\text{NH}_3$  gaseoso cuando se hace pasar un volumen de aire conocido a través del sistema de filtros. Este método permite, además, la medición simultánea de otros contaminantes gaseosos y particulados, tales como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , y  $\text{NO}_3^-$ , utilizando un sistema compuesto por dos o tres filtros colocados en serie. Cuando se emplea un *filter pack* de tres etapas, el primer filtro se utiliza para recolectar PM, el segundo está impregnado con hidróxido de potasio (KOH) para capturar  $\text{HNO}_3$  y  $\text{SO}_2$ , y el tercero se destina a la recolección de  $\text{NH}_3$ . En caso de emplearse un sistema de una sola etapa con un filtro impregnado para el muestreo de  $\text{NH}_3$  este capturará simultáneamente  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$ , junto con otras fracciones del PM; por lo tanto, se sugiere utilizar un *filter pack* de varias etapas que incluya un filtro de partículas colocado delante del filtro destinado a la captura de  $\text{NH}_3$ . El tiempo de muestreo recomendado es de 24 h.

Tras el muestreo, los *filter pack* se envían al laboratorio para su análisis. En primer lugar, los filtros impregnados de ácido se extraen con  $\text{HNO}_3$  diluido, y el extracto se analiza para determinar el contenido de  $\text{NH}_4^+$  (incluyendo tanto el  $\text{NH}_3$  recogido como la parte de  $\text{NH}_4^+$  en PM que se ha vaporizado del primer filtro). Las técnicas de análisis recomendadas son la IC y la espectrofotometría.

El método es bastante sencillo y las piezas y componentes de muestreo están disponibles en el mercado. El inconveniente del método es que no puede separar completamente el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{NH}_4^+$ , incluso cuando se utiliza un *filter pack* de tres etapas. Esto se debe a artefactos de muestreo que se originan por la naturaleza volátil del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , especialmente a temperaturas cálidas, cuando el  $\text{NH}_4^+$  del PM se evapora del primer filtro y se recoge como  $\text{NH}_3$  en el filtro impregnado. Así pues, sólo se recoge cuantitativamente la suma de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$ . Sin embargo, a veces los datos del *filter pack* pueden explicar relativamente bien la partición entre el gas y el PM. Según el manual EMEP, esto puede ser válido en situaciones, por ejemplo, en las que la concentración de  $\text{NH}_3$  gaseoso suele ser alta, o en las que la concentración de  $\text{NH}_3$  es tan baja, que no se alcanza la presión parcial para que esté presente el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

### 3.5.2. Métodos en tiempo real y casi real

Existen varios métodos en tiempo real para controlar las concentraciones de  $\text{NH}_3$ , que pueden dividirse en mediciones en RT y en NRT. En el caso de las mediciones en NRT, las muestras se recogen durante un breve periodo de tiempo (de minutos a 1 hora) y se analizan en tiempo real mediante un método analítico, lo que provoca un ligero retraso en la concentración notificada (~15 minutos a 1 hora). En el caso de los métodos RT, la velocidad a la que se notifican las concentraciones es continua, con una frecuencia de notificación más alta, normalmente de 10 Hz a 1/min. Existen varios métodos NRT y RT disponibles. A continuación, se resumen los métodos que se han identificado como aplicables en la vigilancia rutinaria de las concentraciones de  $\text{NH}_3$ .

#### 3.5.2.1. Técnicas en tiempo casi real

Los métodos en NRT utilizan enfoques de química húmeda para la cuantificación del  $\text{NH}_3$  en el aire. El enfoque básico consiste en recoger el  $\text{NH}_3$  en una solución como  $\text{NH}_4^+$  durante un período de tiempo definido. El contenido de  $\text{NH}_4^+$  se analiza, normalmente con IC o mediante FIA.

**El método de cromatografía iónica** se utiliza normalmente para el control simultáneo de la composición química del PM (por ejemplo,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ ) y de gases específicos solubles en agua (por ejemplo,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HONO}$ ). En primer lugar, los gases solubles en agua se recogen mediante un *denuder* anular rotatorio húmedo (WRD, *wet rotating annular denuder*) o un *denuder* húmedo de placas paralelas (PPWD, *parallel plate wet denuder*), a través de los cuales se hace pasar el aire ambiente y cualquier gas soluble en agua que pasa se absorbe en el líquido. La corriente de aire restante se introduce en una cámara que contiene vapor, donde las partículas de aerosol hidrófilas experimentan un rápido crecimiento (sobresaturación) y se separan mecánicamente con un ciclón. Tanto las fracciones de gas como de aerosoles se recogen continuamente y se envían para su análisis mediante IC. Normalmente, los sistemas están configurados para tener una resolución de muestreo de una hora, por lo que a medida que se recoge un conjunto de muestras, otro conjunto puede analizarse a su vez mediante IC (simultáneamente, tanto de aniones como de cationes) en la fase de partículas y en la de gas. Esta técnica de IC ha sido utilizada por varias redes de CA en Europa y en otros lugares para monitorizar el  $\text{NH}_3$  (Makkonen et al., 2012; Markovic et al., 2012; Rumsey et al., 2014; Makkonen et al., 2014; Stieger et al., 2018).

El **método de análisis por inyección de flujo** (FIA) se suele utilizar específicamente para cuantificar el  $\text{NH}_3$ . Al igual que con los métodos de IC, estos sistemas utilizan un WRD (Wyers et al., 1993) o una membrana de difusión selectiva para capturar tanto  $\text{NH}_3$  como  $\text{NH}_4^+$  en una solución absorbente (Erisman, 2001). A continuación, la muestra se mezcla con una solución de hidróxido de sodio (NaOH), que convierte el  $\text{NH}_4^+$  de nuevo en  $\text{NH}_3$  en fase gaseosa para permitir su difusión a través de una membrana de teflón hacia agua ultrapura. Luego se mide la conductividad de la muestra y se puede obtener la concentración de  $\text{NH}_4^+$  corregida por la temperatura, a partir de la cual se puede calcular la concentración de  $\text{NH}_3$  ambiental.

La ventaja de ambos métodos es que las calibraciones son sencillas, ya que pueden realizarse con patrones líquidos. En algunos sistemas de IC *online*, cada muestra se analiza con un patrón interno, mientras que, en la FIA y otros IC, el sistema se calibra regularmente utilizando una serie de patrones líquidos de  $\text{NH}_4^+$  para producir una curva de calibración.

La desventaja de los métodos de química húmeda es que a concentraciones elevadas existe la posibilidad de que no se capture todo el  $\text{NH}_3$  por el sistema de muestreo. En el sistema FIA, el método no es específico de iones y, por tanto, puede sufrir interferencias de otros compuestos en fase gaseosa como las aminas (Wyers et al., 1993). Hasta donde saben los autores, actualmente no existen proveedores comerciales del método FIA.

### 3.5.2.2. *Técnicas en tiempo real*

Existen varios métodos en RT disponibles en el mercado para el control rutinario de las concentraciones de  $\text{NH}_3$ . A continuación resumimos brevemente las principales técnicas que se utilizan en RT disponibles en la actualidad. Pueden dividirse en dos categorías: i) sistemas de vía abierta (*open path*), en los que las mediciones se realizan directamente en la atmósfera, y ii) sistemas de vía cerrada (*closed path*), en los que las muestras atmosféricas se introducen en un sistema de muestreo compuesto normalmente por un equipo de entrada y detección, con una bomba de aire ubicada en la salida del sistema.

#### Sistemas de vía abierta ('open path'):

La **espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS)** obtiene la concentración de  $\text{NH}_3$  a partir de la huella de absorción del  $\text{NH}_3$  en el ultravioleta. El sistema básico consiste en una fuente de luz

que envía un haz a un reflector (normalmente a 20 m de distancia), que devuelve la luz al equipo que contiene un detector. La ventaja de este método es que realiza una medición sin contacto, por lo que no sufre pérdidas de  $\text{NH}_3$  en las superficies, además de ser muy sensible y específico para cada molécula. La desventaja es que la calibración y la puesta a cero del sistema pueden resultar complicadas. Se necesitan operadores especializados para configurar el sistema con una línea de visión clara entre la fuente y el reflector, a fin de garantizar mediciones precisas. Este método se ha utilizado con éxito en Europa para la vigilancia a largo plazo en estaciones rurales (Berkhout et al., 2017) y se ha aplicado también en entornos urbanos (Viatte et al., 2023).

Los ***Open-path Fourier transform infrared systems (FTIR)*** son otros métodos de vía abierta, basados en la absorción molecular del  $\text{NH}_3$  en el infrarrojo. El sistema funciona básicamente de forma similar a un equipo de DOAS en el sentido de que hay una fuente de luz y un reflector para enviar el haz de vuelta al detector del sistema. Se ha utilizado para cuantificar las emisiones de los vehículos (Gieshaskiel y Clairotte, 2021).

#### Sistemas de vía cerrada ('closed path'):

Los **espectrómetros de absorción láser de cascada cuántica (QCLAS)** obtienen concentraciones de  $\text{NH}_3$  cuantificando la absorción única del  $\text{NH}_3$  dentro de una región específica del infrarrojo medio. El aire se aspira continuamente a través de una célula de muestreo que se encuentra a presión reducida (normalmente de 30 a 70 Torr). Se produce una luz infrarroja monocromática utilizando un láser de cascada cuántica. Esta luz entra en la célula y se refleja varias veces, antes de salir de la célula para llegar a un detector (McManus et al., 1995). El sistema produce un espectro de absorción, que está directamente relacionado con la vía recorrida por la luz y la concentración de  $\text{NH}_3$ , basándose en la ley de Beer-Lambert. El QCLAS se ha implementado para mediciones de  $\text{NH}_3$  atmosférico (Whitehead et al., 2007). La principal ventaja de este método es que tiene una respuesta temporal rápida (hasta 10 Hz, p. ej. Whitehead et al., 2008); sin embargo, tiende a requerir operadores especializados y se necesita una gran inversión de capital para adquirir estos sistemas. Por lo tanto, no se suelen utilizar para el seguimiento a largo plazo de las concentraciones de  $\text{NH}_3$ .

El ***off-axis cavity output spectrometer (OA-ICOS)*** es similar al método QCLAS, puesto que determina el espectro de absorción del  $\text{NH}_3$  dentro de la región espectral infrarroja, pero existen diferencias en

cuanto a la región espectral utilizada, el diseño de la cavidad de la muestra y el método de detección. El aire se introduce en una cavidad de presión controlada (100 Torr), con un láser dirigido a la entrada de la cavidad y un detector en la salida de gas de la cavidad. En cada paso por la cavidad, la luz se «escapa», lo que permite recoger un espectro de absorción resuelto y escaneado de forma continua. Más detalles sobre el método pueden encontrarse, por ejemplo, en Baer et al. (2002) y Baer et al. (2012).

Los ***optical-feedback cavity-enhanced absorption spectrometers (OF-CEAS)*** utilizan de nuevo el principio de la espectroscopia de absorción utilizando un láser que opera en el infrarrojo cercano. La diferencia en este método es el diseño de la cavidad, la cual contiene tres espejos altamente reflectantes dentro de la misma, para que la luz se refleje de un lado a otro dentro de ella. Los detalles de este método pueden encontrarse en Morville et al. (2005).

Los **sistemas de espectroscopia de cavidad *ring-down* (CRDS)**, al igual que los QCLAS, determinan concentraciones mediante la absorción de la molécula de  $\text{NH}_3$  en la región del infrarrojo. Sin embargo, la región espectral utilizada por los modelos comerciales de CRDS suele ser diferente a la empleada por los sistemas QCLAS. En el caso de CRDS, el aire se introduce en una celda, pero a diferencia de otros métodos donde se mide directamente el espectro de absorción, aquí la concentración de  $\text{NH}_3$  se cuantifica observando el tiempo de decaimiento de la luz dentro de una cavidad óptica. La luz láser que ingresa a la celda es reflejada múltiples veces por espejos altamente reflectantes, y el láser se apaga periódicamente para permitir que la intensidad de la luz decaiga de forma natural. Cuando hay  $\text{NH}_3$  presente, este gas absorbe parte de la luz, acelerando su atenuación. El tiempo que tarda la luz en disminuir hasta  $1/e$  de su intensidad inicial se conoce como tiempo de *ring-down*, y se relaciona directamente con la concentración de  $\text{NH}_3$ . Actualmente, existen varios equipos en el mercado que emplean este método para el monitoreo de  $\text{NH}_3$  (por ejemplo, Lemes et al., 2023). La principal ventaja de esta técnica es su alta sensibilidad y de fácil uso, aunque su costo es elevado.

La **espectroscopia fotoacústica (PAS)** utiliza la absorción de moléculas de  $\text{NH}_3$  en el espectro infrarrojo; sin embargo, en lugar de cuantificar directamente la luz absorbida, emplea un micrófono para medir los cambios en la señal acústica que se producen cuando las moléculas absorben la luz y se excitan, lo que genera una variación de presión (von Bobruzki et al., 2010; Twigg et al., 2022).

Sin embargo, estudios recientes en zonas agrícolas muestran que esta técnica puede sufrir interferencias por parte de compuestos orgánicos volátiles (COVs, como el ácido acético, Liu et al., 2020). No obstante, cabe señalar que el intervalo de concentración estudiado por Liu et al. (2020) era mucho mayor, ya que investigaba específicamente fuentes de  $\text{NH}_3$  (en partes por millón, intervalo de ppm).

Todos los métodos anteriormente descritos utilizan la espectroscopia de absorción. La principal ventaja de estos métodos, en teoría, es que no requieren calibración, ya que las concentraciones pueden determinarse basándose en la ley de Beer-Lamberts. Además, tienen una alta sensibilidad y especificidad para cada molécula, así como un límite de detección bajo (Twigg et al., 2022; Ellis et al., 2010). Algunos estudios, sin embargo, muestran que, dependiendo de la región infrarroja utilizada, existe la posibilidad de interferencias cruzadas de otras especies atmosféricas como el  $\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{CO}_2$  y los COVs (Martin et al., 2016; Benedict et al., 2017; Kamp et al., 2019; Liu et al., 2020). Además, algunos estudios muestran también que los equipos pueden sufrir derivas, lo que puede afectar a la exactitud de la concentración notificada (Twigg et al., 2022; Misselbrook et al., 2016).

El **detector de quimioluminiscencia (CLD)** determina la concentración de  $\text{NH}_3$  convirtiendo primero el  $\text{NH}_3$  en  $\text{NO}$  al pasar el aire por un convertidor de acero inoxidable. A continuación, el  $\text{NO}$  sufre una reacción química con ozono ( $\text{O}_3$ ) dando lugar a la emisión de luz. El sistema suele calcular la concentración de  $\text{NO}$  en un modo y, a continuación, la de  $\text{NO}_2$  en otro. A continuación, el sistema calcula el  $\text{NH}_3$  restando las contribuciones de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ . La ventaja de este método es que los costes tienden a ser inferiores a los de algunos métodos espectroscópicos mencionados anteriormente. La desventaja es que la conversión de  $\text{NH}_3$  no es específica de la molécula y, por lo tanto, existe la posibilidad de que otras especies se registren como  $\text{NH}_3$  (Fehsenfeld et al., 2002). Se recomienda precaución si se considera este método, ya que no es una medición directa y puede haber artefactos en la concentración indicada.

### 3.6. Control de calidad, garantía de calidad e incertidumbre de medición

Dado que los métodos de medición del  $\text{NH}_3$  difieren significativamente, en consecuencia, los procedimientos de GC/CC también difieren.

Para los muestreadores pasivos, los *denuders* y los *filter pack*, los principales procedimientos de GC/CC incluyen inspecciones visuales de los muestreadores, el uso de diferentes tipos de blancos (de campo, de transporte y de laboratorio), así como la calibración y el control de calidad en el laboratorio (para más detalles, véanse la norma EN 17346:2020 y EMEP, 2014). Las instrucciones escritas y la documentación de las tareas realizadas en campo o laboratorio, registradas en cuadernos de campo, son esenciales para garantizar una toma de muestras armonizada y un análisis coherente en el laboratorio. Se recomienda realizar muestreos replicados. En el caso de los muestreadores pasivos, la precisión de la tasa de muestreo del dispositivo difusivo es un factor crítico para la exactitud de la medición de  $\text{NH}_3$ . Para los *denuders* y los *filter pack*, es igualmente importante realizar controles periódicos del caudal de muestreo en campo, utilizando caudalímetros calibrados.

Para los métodos en NRT, los principales procedimientos de GC/CC incluyen blancos regulares, estándares internos y calibraciones. En algunos sistemas de IC se utiliza un patrón interno (por ejemplo, LiBr) para calcular la concentración de  $\text{NH}_4^+$  basándose en su conductividad específica (Van Os et al., 1984), así como para comprobar si hay derivas en la respuesta del detector. Para algunos sistemas de IC en tiempo real y FIA, la calibración puede realizarse manual o automáticamente (dependiendo de las capacidades del instrumento) utilizando un conjunto de soluciones estándar de  $\text{NH}_4^+$ . Además, el control de los caudales de la muestra líquida y de la muestra de aire también es esencial para obtener concentraciones precisas en el aire ambiente.

En el caso de los métodos en RT, son esenciales los blancos y las calibraciones regulares, junto con los protocolos de mantenimiento rutinario (Twigg et al., 2022). Sin embargo, no existen protocolos operativos normalizados, y la aplicación de blancos, calibraciones y protocolo de mantenimiento parece variar de una red a otra.

El cálculo de la incertidumbre de medición se describe en la norma EN 17346:2020 para muestreadores pasivos. El manual EMEP (2014) también ofrece orientaciones para la determinación de la exactitud y la precisión de los métodos del *denuder* y del *filter pack*. En general, la incertidumbre de la medición utilizando los métodos de análisis en laboratorio es (o debería ser) calculada por las redes individuales y suele considerarse aceptable si se sigue cuidadosamente la norma EN o el manual EMEP (2014).

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

La incertidumbre de los métodos en NRT está controlada por varios factores, como el límite de detección (LOD), la repetibilidad (exactitud), las fluctuaciones del caudal de aire, el volumen de muestra líquida y la calidad del patrón interno. Espina-Martin et al. (2022) esbozan el método para calcular la incertidumbre de los métodos NRT. Sin embargo, el estudio de Espina-Martin et al. (2022) no cuantifica la incertidumbre introducida por la entrada de muestra, que tiende a variar entre configuraciones.

La incertidumbre de los métodos en RT también debe cuantificarse, pero según la información de que disponen los autores en el momento de redactar este documento, no se ha evaluado la incertidumbre de los métodos. En el caso de los métodos de vía cerrada, es necesario cuantificar tanto el método como la configuración de entrada de muestra, mientras que en el caso de los métodos de vía abierta sólo se requiere la incertidumbre del método. Por lo tanto, es necesario seguir desarrollando los protocolos, tanto en lo que respecta a los procedimientos de garantía de calidad como a la determinación de la incertidumbre de la medición.

### 3.7. Gestión de datos

Para la notificación de datos, se recomienda notificar los datos en la base de datos EBAS siguiendo el protocolo EBAS (<https://ebas-submit.nilu.no/>).

A falta de un protocolo armonizado en Europa para las mediciones de NH<sub>3</sub> y la gestión de datos, la comunidad científica y las redes de monitoreo de la CA (RDVCA) han adoptado una gran diversidad de protocolos. El proyecto RI-URBANS ha recopilado datos de NH<sub>3</sub> de 69 estaciones, utilizando una amplia gama de equipos de medición y métodos tanto en tiempo real como en laboratorio (véase la sección 4.2.1).

Sin embargo, como existía una plantilla EBAS específica para la notificación de datos de NH<sub>3</sub>, se realizó una adaptación del formato EBAS de COVs no metánicos (COVNM) para abordar la cuestión del NH<sub>3</sub> en RI-URBANS, por lo que la información recopilada sobre NH<sub>3</sub> está disponible en la plataforma de acceso de EBAS (<https://ebas-data.nilu.no/>). Al consultar estos registros, los nuevos usuarios pueden utilizar una plantilla diseñada para facilitar el proceso de envío y asegurar una presentación armonizada.

Para el  $\text{NH}_3$ , EBAS define dos niveles de información. El Nivel 0 incluye los valores brutos de concentración junto con los registros de calibración, conservando la resolución temporal original del equipo, mientras que el Nivel 2 contiene los datos de concentración validados tras los controles de GC/CC.

## 4. VISIÓN PANEUROPEA DE LAS CONCENTRACIONES DE AMONÍACO EN ENTORNOS URBANOS

### 4.1. Introducción

Las mediciones a largo plazo del  $\text{NH}_3$  en el aire ambiente son escasas en Europa. La NDECA exige mediciones de  $\text{NH}_3$  en las superestaciones rurales de Europa. Además, recomienda mediciones de  $\text{NH}_3$  en superestaciones de fondo urbano. Van Damme et al. (2018) identificaron focos de  $\text{NH}_3$  en entornos urbanos y en zonas agropecuarias mediante teledetección. De hecho, la necesidad de monitoreo ha aumentado debido tanto a la alta proporción de emisiones de  $\text{NH}_3$  del sector agropecuario en el inventario de emisiones de la UE-27 (AEMA, 2022), como a la relevancia de las concentraciones de fondo regional de  $\text{NH}_3$  en la formación de SIA, ya que el  $\text{NH}_3$  es un componente importante de  $\text{PM}_{2.5}$ . Sin embargo, además de las emisiones agropecuarias, existen otras fuentes importantes de  $\text{NH}_3$  a escala urbana, como el tráfico, la gestión de residuos y los sistemas de alcantarillado. Es probable que estas fuentes no estén debidamente recogidas en los inventarios de emisiones y pueden tener un impacto relevante en la generación de SIA, especialmente de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a escala metropolitana. Por estas razones y para controlar las tendencias de las concentraciones de  $\text{NH}_3$  en zonas urbanas y *hotspots*, RI-URBANS recomienda medir el  $\text{NH}_3$  en estos *hotspots* de contaminación.

En el marco de RI-URBANS, Liu et al. (2024) recopilaron un gran número de series de datos de concentraciones de  $\text{NH}_3$  de diferente duración procedentes de la Europa urbana y de *hotspots* agropecuarios para una evaluación conjunta de acuerdo con i) las aproximaciones instrumentales y metodológicas aplicadas; ii) la comparación de las concentraciones urbanas y de los *hotspots* en toda Europa; y iii) la evaluación de las tendencias interanuales. Los resultados de RI-URBANS se

resumen a continuación (secciones 4.2-4.3). Hay que señalar que la falta de armonización de los protocolos de medición del NH<sub>3</sub> limita la comparación precisa de los datos.

## 4.2. Metodología

### 4.2.1. Recopilación de datos de NH<sub>3</sub>

En el transcurso de RI-URBANS, Liu et al. (2024) recopilamos 69 series de datos de concentraciones de NH<sub>3</sub> de estaciones de fondo regional, suburbano y urbano europeo (RB, SUB y UB, respectivamente), industrial (IND) y de tráfico (TR) (ver Figura 3 y Tabla 1). Se incluyeron 36 estaciones de España, 15 de Francia, 12 de Italia, cinco del Reino Unido y una de Finlandia. La mayoría de los datos procedían de estaciones no rurales (UB, 15; SUB, 12; TR, 12; IND, 5), pero, aunque la atención se centró en las zonas urbanas y en los *hotspots* agropecuarios (FAH, por sus siglas en inglés), también se recogieron 15 series de datos de RB para interpretar mejor la variabilidad espacial y temporal del NH<sub>3</sub>. La Tabla 1 muestra las estaciones, las ciudades y los países, así como los equipos utilizados para medir las concentraciones de NH<sub>3</sub>.

Se utilizaron datos de teledetección (Van Damme et al., 2018) para identificar la extensión espacial de los FAHs de NH<sub>3</sub>. Además, de forma arbitraria, las estaciones de RB que alcanzaban una concentración >1.5 µg/m<sup>3</sup> también se clasificaron como FAHs, y se denominaron estaciones de fondo regional cercanas al punto crítico (RBCH, por sus siglas en inglés). Los FAHs se identifican en la Figura 4.



**Tabla 1:** Equipos utilizados para medir el NH<sub>3</sub> en las distintas estaciones. Abreviaturas utilizadas: IND, industrial; UB, fondo urbano; TR, tráfico; SUB, fondo suburbano; RB, fondo regional; RBCH, punto crítico cercano a estación de fondo regional; D-PS, muestreo activo con ‘denuder’ o muestreadores pasivos con análisis en laboratorio; Chem, quimioluminiscencia; Res., resolución temporal; CRDS, espectroscopía de cavidad ‘ring-down’; OA-ICOS, ‘off-axis cavity output spectrometer’; Min, minuto; H, hora; D, día; W, semana; MTH, mes. Modificado de Liu et al. (2024).

Site	City	Start	End	Re	Method	Site	City	Start	End	Res.	Method
LOR_IND_UB	Lorca (ES)	2018/0	2023/0	H	Chem	PAR_UB	Paris (FR)	2020/0	2021/1	H	CRDS
PAV_IND_UB	Sannazzaro (IT)	2013/1	2022/0	H	Chem	PAV_UB	Pavia (IT)	2012/0	2022/0	H	Chem
PUE_IND_UB	Puertolano (ES)	2007/0	2023/0	H	Chem	PDR_UB	Valladolid (ES)	2021/0	2022/1	H	Chem
COR_IND_SUB	Coruña (A) (ES)	2020/0	2022/1	D	D-PS	PQUE_UB	Rouen P.Q. (FR)	2016/0	2019/0	H	CRDS
CS_IND_SUB	Castellón (ES)	2022/0	2023/0	D	Chem	QDP_UB	Rouen Q.P. (FR)	2020/0	2020/0	H	CRDS
BCN_TR	Barcelona (ES)	2013/1	2018/0	D	D-PS	REI_UB	Reims (FR)	2016/0	2023/0	H	CRDS
BOR_TR	Bordeaux (FR)	2022/0	2022/1	2	D-PS	STR_UB	Strasbourg (FR)	2019/0	2022/1	H	CRDS
EMB_TR	Valladolid (ES)	2023/0	2023/0	H	Chem	COL_SUB	Colico (IT)	2013/1	2022/0	H	Chem
ERA_TR	Erandio (ES)	2014/0	2022/0	H	Chem	CRE_SUB	Cremona (IT)	2013/0	2018/0	H	Chem
MAD_TR	Madrid (ES)	2012/0	2012/0	2	D-PS	JAR_SUB	Valladolid (ES)	2020/0	2021/0	H	Chem
MAL_TR	Málaga (ES)	2014/0	2021/1	3	D-PS	MAL_SUB	Málaga (ES)	2011/0	2013/1	2W	D-PS
MUR_TR_SUB	Murcia (ES)	2023/0	2023/0	D	Chem	MIL_SUB	Milano (IT)	2021/0	2021/1	H	Chem
PAR_TR	Paris (FR)	2020/1	2021/1	H	CRDS	MON_SU	Monza (IT)	2013/0	2019/0	H	Chem
POI_TR	Poitiers (FR)	2022/0	2022/1	2	D-PS	PAR_SUB	Paris (FR)	2017/0	2021/0	5Min	AMANDA
SEV_TR	Sevilla (ES)	2011/0	2022/1	2	D-PS	PAR_SUB	Paris (FR)	2012/0	2013/0	H	AMANDA
VLC_TR1	Valencia (ES)	2015/0	2023/0	H	Chem	PAR_SUB	Paris (FR)	2018/0	2018/0	1W	D-PS
VLC_TR2	Valencia (ES)	2021/0	2021/1	H	Chem	POSE_SU	Poses (FR)	2023/0	2023/0	H	CRDS
AGR_UB	Valladolid (ES)	2019/1	2020/0	H	Chem	VIC_SUB1	Vic (ES)	2018/0	2018/0	10Min	Chem
BCN_UB1	Barcelona (ES)	2011/0	2022/0	1	D-PS	VIC_SUB2	Vic (ES)	2015/0	2015/0	1Min	Chem
BCN_UB2	Barcelona (ES)	2011/0	2011/0	1	AMANDA	ACTH_RB	Auchencorth M.	2018/0	2021/0	H	MARGA
BCN_UB3	Barcelona (ES)	2011/0	2011/0	1	AMANDA	BAR_RB	Barcarrota (ES)	2012/0	2013/1	1W	D-PS
BER_UB	Bergamo (IT)	2021/0	2022/0	H	Chem	BUJ_RBC	Bujaraloz (ES)	2020/0	2023/0	2W	D-PS
BIR_UB	Birmingham (UK)	2019/0	2021/0	H	OA-ICOS	CAM_RB	Campisábalos	2004/0	2022/1	1W	D-PS
CAB_UB	Valladolid (ES)	2018/1	2019/0	H	Chem	CHIL_RBC	Chilbolton (UK)	2018/0	2021/0	H	MARGA
CRE_UB	Cemona (IT)	2011/0	2022/0	H	Chem	CRE_RBC	Cremona (IT)	2011/1	2021/1	D	Chem
GOR_UB	Gonfreville (FR)	2020/0	2023/0	H	CRDS	CRE_RBC	Cremona (IT)	2007/0	2021/1	H	Chem
HEL_UB	Helsinki (FI)	2009/1	2010/0	H	MARGA	LO_RBCH	Bertonico (IT)	2009/0	2021/1	D	Chem
LAG_UB	Valladolid (ES)	2019/0	2019/1	H	Chem	MSC_RBC	Montsec (ES)	2011/0	2021/0	MTH	D-PS
LND_UB	London (UK)	2019/0	2020/1	H	OA-ICOS	MSY_RB	Montseny (ES)	2011/0	2022/0	MTH	D-PS
MAL_UB	Málaga (ES)	2011/0	2011/1	2	D-PS	NIE_RB	Niembro (ES)	2004/0	2022/1	1W	D-PS
MAN_UB	Manchester (UK)	2018/0	2020/1	H	OA-ICOS	SCH_RBC	Schivenoglia (IT)	2013/0	2022/0	H	Chem
MANL_UB	Manlleu (ES)	2021/0	2023/0	2	Chem	SPM_RBC	S. P. Montes (ES)	2012/0	2022/1	1W	D-PS
MIL_UB	Milano (IT)	2007/0	2021/1	H	Chem	TOR_RBC	Els Torms (ES)	2012/0	2022/1	1W	D-PS
NIO_UB	Niort Venise (FR)	2022/0	2022/1	2	D-PS	VIZ_RB	Viznar (ES)	2012/0	2022/1	1W	D-PS
OBR_UB	Valladolid (ES)	2019/0	2019/0	H	Chem						

La amplia gama de métodos utilizados y la falta de calibración y metainformación sobre la precisión de las mediciones limitaron la comparación directa de los datos recopilados. En la actualidad, sólo se dispone de un método normalizado europeo CEN para el muestreo pasivo (EN 17346:2020), pero no puede confirmarse que las mediciones realizadas con muestreadores pasivos en los datos recopilados siguieran esta norma CEN. Los centros EMEP siguieron el método EMEP (*denuders*) descrito en capítulos anteriores. Esta recopilación de datos pone de manifiesto la necesidad de disponer de métodos de referencia en tiempo real del NH<sub>3</sub>. Además, algunos de estos métodos también podrían haber tenido artefactos de muestreo en función de la aproximación de muestreo utilizada (incluso con los mismos equipos). Esto significa que las especificaciones de muestreo también deben tenerse en cuenta a la hora de desarrollar protocolos de referencia (para métodos

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

que utilizan muestreo activo). Para obtener información detallada sobre la instrumentación disponible y la evaluación de los distintos métodos, el lector puede dirigirse a Twigg et al. (2022).

#### 4.2.2. Tendencias interanuales del NH<sub>3</sub> urbano y regional en Europa

Para la evaluación de las variaciones interanuales y estacionales de las concentraciones de NH<sub>3</sub>, sólo se seleccionaron series de datos con una cobertura superior a cinco años. Se incluyeron tres estaciones IND, cinco TR, cinco UB, dos SUB y once de RB. Los detalles del análisis de tendencias se muestran en Liu et al. (2024).

### 4.3. Niveles de NH<sub>3</sub>

#### 4.3.1. Variabilidad espacial de las concentraciones

La Figura 4 muestra las concentraciones medias (en su mayoría anuales) de NH<sub>3</sub> obtenidas en cada una de las 69 estaciones y pone de manifiesto grandes diferencias entre los cinco países europeos cuyos datos se evaluaron. La media de todas las estaciones fue  $8.0 \pm 8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con un mínimo y un máximo de 0.2 y  $54.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. La gran mayoría de las estaciones superaron el umbral CLe de UNECE de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  establecido para el NH<sub>3</sub> con el fin de proteger los ecosistemas y el umbral de  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para el resto de la vegetación.

##### 4.3.1.1. Concentraciones de NH<sub>3</sub> fuera de los 'hotspots' agropecuarios (non-FAHs)

Para el grupo de estaciones que excluyen los FAHs (non-FAHs, Figura 4a y Figura 5), la concentración media alcanzó los  $3.2 \pm 1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En el caso de estos puntos non-FAH, las concentraciones medias anuales más elevadas,  $4.7 \pm 3.2$  y  $4.5 \pm 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , se registraron en las estaciones IND y de TR, seguidas por  $3.3 \pm 1.5$  y  $2.7 \pm 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en las estaciones UB y SUB, y  $1.0 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en una estación de RB (Figura 5). Así pues, los niveles de NH<sub>3</sub> son superiores en las estaciones de TR en comparación con las estaciones UB, debido probablemente a las emisiones de NH<sub>3</sub> de los vehículos. Las concentraciones ambientales de NH<sub>3</sub> procedentes del tráfico pueden disminuir rápidamente debido a la absorción de aerosoles y a la deposición seca. Además, las estaciones UB podrían recibir contribuciones de NH<sub>3</sub> de otras fuentes, como la gestión de residuos y los sistemas de alcantarillado, que también podrían afectar significativamente a los niveles urbanos de NH<sub>3</sub> (Pandolfi et al., 2012; Reche et al., 2012). Por lo tanto, en las estaciones IND, TR y UB, las fuentes urbanas son las

principales contribuyentes a las concentraciones ambientales de NH<sub>3</sub>, probablemente no siempre se tienen en cuenta adecuadamente en los inventarios de emisiones.

En las estaciones UB non-FAHs, en París se alcanzaron las concentraciones de NH<sub>3</sub> más altas,  $5.8 \pm 1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , seguida de Estrasburgo,  $4.9 \pm 1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y Reims,  $4.7 \pm 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura 4a), todas ellas del norte de Francia. Por otra parte, las concentraciones UB más bajas se registraron en Niort, Francia, con  $2.3 \pm 1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y en Helsinki,  $0.2 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura 4a). Si se tienen en cuenta únicamente los non-FAHs, se observan concentraciones muy similares en todas las estaciones UB, si se excluyen las concentraciones más bajas de Helsinki y las más elevadas de París.

#### 4.3.1.2. Concentraciones de NH<sub>3</sub> en 'hotspots' agropecuarios (FAHs)

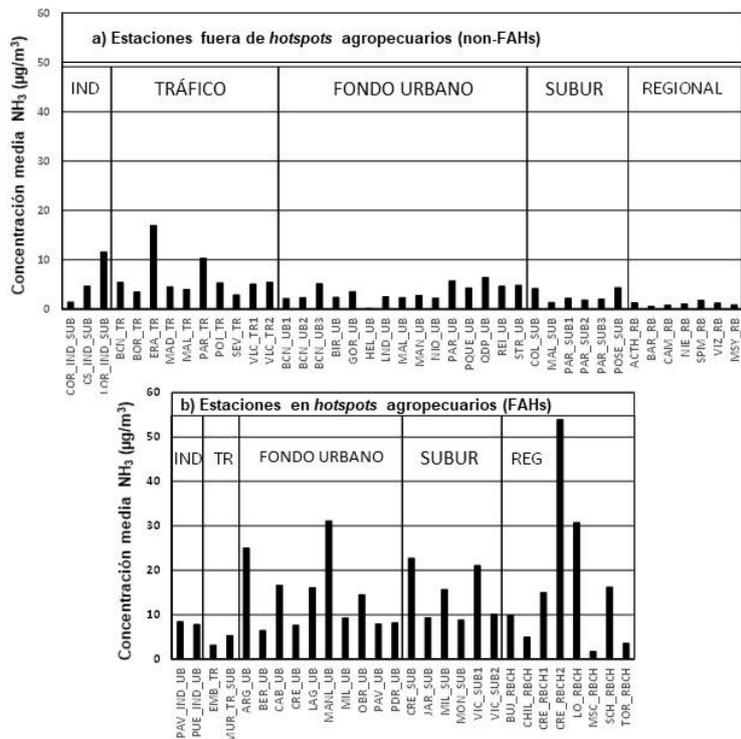
Según Van Damme et al. (2018), el norte de Italia es uno de los FAHs críticos en Europa. En el estudio de Liu et al. (2024), la media de las 12 estaciones de esta región alcanzó  $16.9 \pm 14.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con las concentraciones medias máximas medidas en las regiones del norte de Italia y España. La concentración más alta ( $54.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) se observó en Cremona (Figura 4b).

Si se consideran sólo los FAHs (Figura 5), las concentraciones de NH<sub>3</sub> fueron similares en las estaciones SUB, RBCH, UB, TR (con valores que oscilaban entre 14–15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mientras que en las estaciones IND se registraron valores de  $10.0 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Así, en este caso, SUB y RBCH registraron concentraciones de NH<sub>3</sub> ligeramente superiores, probablemente porque en estos enclaves FAH se emiten volúmenes muy grandes de NH<sub>3</sub> por la agricultura y la ganadería cercanas (Sutton et al., 2022). Así, la concentración media de NH<sub>3</sub> de UB-FAH ( $14.0 \pm 5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fue cuatro veces superior a la de los enclaves UB-non-FAH ( $3.3 \pm 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

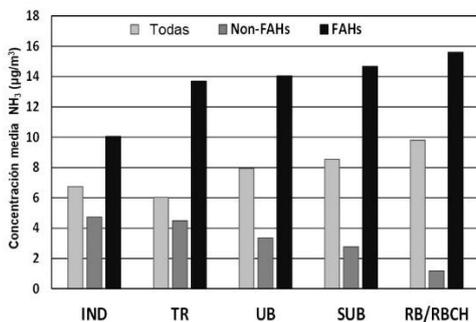
Es muy importante señalar que Sutton (2022), en el marco de los estudios realizados para la UNECE, presentó recomendaciones muy detalladas para reducir las emisiones de NH<sub>3</sub>, pero también de N<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub>, procedentes de la agricultura y la ganadería, al tiempo que el N se recicla en todo el sistema de producción poniendo de manifiesto las oportunidades del N para la agricultura, la alimentación y el medio ambiente. Se recomienda la implementación de las siguientes clases de medidas:

- Cambios en la dieta para reducir el N en los alimentos de los animales.
- Cambios en el alojamiento: Diseño y medidas operativas para reducir las emisiones en la explotación.

- Actuaciones sobre el estiércol: Manipulación y gestión del estiércol para reducir las emisiones.
- Recuperación de nutrientes para reciclar el N con grandes emisiones.
- Medidas de actuación para reducir las emisiones durante la aplicación de fertilizantes.
- Gestión del uso del suelo para reducir las emisiones.



**Figura 4.** Concentraciones medias de NH<sub>3</sub> de las 69 series de datos europeas recopiladas en el estudio de Liu et al. (2024): a) Puntos non-FAHs. b) Puntos FAHs. Industrial, IND; tráfico, TR; fondo urbano, UB; fondo suburbano, SUB; fondo regional, RB; fondo regional próximo a fuentes agropecuarias en FAHs, RBCH. Figura modificada de Liu et al. (2024).



**Figura 5.** Concentraciones medias de NH<sub>3</sub> en todas (69) las estaciones, fuera (non-FAHs) y dentro (FAHs) de los 'hotspots' agropecuarios, según el tipo de entorno: industrial, IND; tráfico, TR; fondo urbano, UB; fondo suburbano, SUB; fondo regional, RB; fondo regional próximo a fuentes agropecuarias en FAHs, RBCH. Figura modificada de Liu et al. (2024).

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

### 4.3.2. Patrones diarios y estacionales

Al utilizar series de datos de  $\text{NH}_3$  con resolución horaria para estaciones non-FAH, el ciclo diario del  $\text{NH}_3$  mostró picos variables en intensidad, amplitud y periodo del día. En Londres, el  $\text{NH}_3$  alcanzó un ligero máximo durante la hora punta de tráfico de la mañana en la estación UB. En París (TR y UB), Estrasburgo (UB) y Puertollano en España (IND\_UB), el  $\text{NH}_3$  alcanzó su máximo a las 10 h a.m. En la estación española el pico fue agudo mientras que en las francesas el pico tuvo una intensidad menor. La razón principal del pico a las 10 h de la mañana podría ser la fumigación de tipo Hewson, en la que las fuentes industriales, urbanas y agrícolas de  $\text{NH}_3$  emitidas durante la tarde y la noche se acumulan en el aire cerca de la superficie, por debajo de una capa de inversión térmica formada con frecuencia en una cuenca cerrada. Por la mañana, la capa de inversión se rompe debido al calentamiento de la superficie por la luz solar, lo que provoca un aumento de la convección y la ruptura de la capa de inversión. En consecuencia, el  $\text{NH}_3$  acumulado en la capa superficial fumiga los niveles superficiales. Por otra parte, también se ha observado que durante la noche y a primera hora de la mañana la condensación de agua en las entradas de los puntos de muestreo podría provocar el atrapamiento de  $\text{NH}_3$  y aerosoles de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . A la mañana siguiente, el calentamiento de la entrada por la insolación puede provocar la disociación del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  acumulado en  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NH}_3$ , lo que suele provocar un pico de artefacto matutino que suele tener lugar en torno a las 9–10 a.m. (Twigg et al., 2022). La mayoría de las estaciones restantes presentaban una variación caracterizada por una suave elevación progresiva con máximos entre las 12 y las 16 h. Una posible explicación de este patrón puede ser el equilibrio termodinámico del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , que tiende a disociarse en  $\text{NH}_3$  y  $\text{HNO}_3$  a medida que aumenta la temperatura (Behera et al., 2013). Al igual que ocurre con los patrones estacionales, el patrón diario del  $\text{NH}_3$  puede estar regulado por la interacción entre las temperaturas diurnas (que provocan emisiones por evaporación de los suelos, los residuos y la disociación de las sales de amonio), el tráfico y las actividades industriales, y las variaciones meteorológicas (como la velocidad del viento y la altura de la capa límite). Sin embargo, no puede excluirse la influencia de artefactos de muestreo, como ya se ha mencionado. Esto pone de manifiesto la complejidad y comprensión de este contaminante y la necesidad de normalizar los métodos de muestreo y medición, así como las limitaciones de la interpretación de las concentraciones diurnas de  $\text{NH}_3$ .

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

En las estaciones de tráfico, las concentraciones de  $\text{NH}_3$  en otoño e invierno fueron más elevadas, probablemente debido a unas condiciones de dispersión más bajas y a unas emisiones de  $\text{NH}_3$  más elevadas procedentes de los arranques en frío de los vehículos cerca de las estaciones de tráfico (Farren et al., 2021). Los vehículos diésel EURO 6/VI relativamente nuevos podrían aumentar las emisiones de  $\text{NH}_3$  debido a la implantación de sistemas SCR para reducir los  $\text{NO}_x$  (Song et al., 2015; Jeon et al., 2016; Hopke y Querol, 2022), y estas podrían haberse acumulado alrededor de las estaciones de tráfico en las condiciones de estancamiento del invierno. Esta posibilidad pone de relieve la importancia de considerar la aplicación de límites de emisión de  $\text{NH}_3$  para todos los tipos de vehículos. Si bien en la norma EURO 7 se descartó la aplicación de un valor límite de  $\text{NH}_3$  para turismos y furgonetas, es muy importante que apliquen también a estos vehículos para la mejora de la CA, tal como se aplican a vehículos pesados (EURO VI y VII) en la UE.

En las estaciones UB también se observa una gran heterogeneidad estacional, con Cremona (una estación FAH) registrando concentraciones más bajas en invierno, mientras que las otras tres estaciones UB (Barcelona, Milán y París) no mostraron fluctuaciones significativas en las concentraciones de  $\text{NH}_3$  entre las estaciones frías y cálidas. Las concentraciones de  $\text{NH}_3$  alcanzaron su máximo en primavera en las estaciones UB non-FAHs en comparación con la escasa variación estacional observada en las estaciones UB-FAH, con concentraciones similares durante todo el año, excepto en invierno, cuando son más bajas.

En las estaciones de RB/RBCH, la mayoría registraron concentraciones de  $\text{NH}_3$  más elevadas en otoño y verano, debido al aumento del uso de fertilizantes y/o de las actividades de esparcimiento de estiércol y a las temperaturas más elevadas (Zhou et al., 2019).

Las tendencias estacionales detectadas para las estaciones IND fueron muy variables, con mayores concentraciones de  $\text{NH}_3$  en verano y otoño en los emplazamientos italianos y españoles afectados por emisiones relativamente cercanas procedentes de la agricultura y la ganadería, pero también por fábricas cercanas de fabricación de cuero (Gabarrón et al., 2017) y refinerías de petróleo (Pasini, 2022). En Puertollano, se detectaron mayores concentraciones invernales de  $\text{NH}_3$  debido al intenso estancamiento y a las inversiones térmicas invernales que se producen en esta cuenca.

La interpretación de las tendencias estacionales del  $\text{NH}_3$  es compleja. Es probable que las emisiones procedentes de la agricultura aumenten en los meses más cálidos, cuando también se favorece la

disociación del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Sin embargo, este efecto podría verse compensado por una mayor altura de mezcla atmosférica, lo que genera incertidumbre sobre el resultado neto. Es probable que otro factor clave sea la estacionalidad de las prácticas agrícolas, como la aplicación de fertilizantes y la eliminación de purines de desecho animal en la tierra. Estas prácticas difieren significativamente en función del clima, los cultivos y las costumbres locales, por lo que no se espera un patrón uniforme en toda Europa.

### 4.3.3. Tendencias interanuales

Sólo 26/69 series de datos contenían datos de más de cinco años y, de éstas, 13/26 se obtuvieron en estaciones FAH. El análisis de tendencias mostró una tendencia estadísticamente significativa (ss) para un nivel de confianza del 95% en 14/26 series de datos de  $\text{NH}_3$  (Figura 6). Algunas estaciones, en particular las SUB del norte de Italia y Francia, registraron concentraciones estables.

En cuanto a las estaciones IND, Puertollano, en España, mostró un aumento anual significativo (11 %/año en 2007-2022), probablemente asociado al potencial aumento de las emisiones del clúster petroquímico cercano a la ciudad. Las tendencias obtenidas para las demás estaciones IND apuntaban a concentraciones constantes a lo largo de los periodos de estudio.

Las estaciones non-FAH de Erandio (TR), Valencia (TR1), Reims (UB), y las estaciones FAH de Milano (UB) y Pavia (UB) experimentaron disminuciones estadísticamente significativas, probablemente debido a las medidas políticas para reducir las emisiones del tráfico y otras emisiones urbanas (por ejemplo, gestión de residuos), pero en algunos casos también debido a la disminución de las emisiones de la agricultura/ganadería. Sin embargo, Málaga (TR) y Sevilla (TR) siguieron tendencias crecientes estadísticamente significativas. En Barcelona, las concentraciones fueron constantes en la estación de TR y aumentaron en la UB, lo que sugiere que el tráfico no es la única fuente urbana de  $\text{NH}_3$  en Barcelona, aunque el  $\text{NH}_3$  fue mayor en la estación de TR que en la UB.

Tres estaciones de RB en España (Campisábalos, Montseny, Víznar) registraron concentraciones constantes a lo largo de los periodos de estudio, mientras que la mayoría de las estaciones FAH de RB (Cremona, Lobertonico, Montsec, Schivenoglia, San Pablo de los Montes y Els Torms) registraron un aumento significativo, lo que indica un potencial aumento de las emisiones agropecuarias en las zonas de estudio durante el periodo correspondiente, o bien al menor consumo de  $\text{NH}_3$  para formar

SIA debido a las drásticas reducciones de emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> (Aas et al., 2024). Por el contrario, dos estaciones de RB (Cremona RBCH2 y Niembro RB) mostraron descensos significativos a lo largo de los años.

Considerando las 26 series de datos, el análisis de tendencias arrojó una tendencia creciente no estadísticamente significativa de las concentraciones de NH<sub>3</sub> a un ritmo de 1.28 [-0.64, 3.19] %/año. Al considerar independientemente las estaciones non-FAH y FAH, se obtuvieron cambios del 1.05 [-1.94, 4.03] %/año; y 1.56 [-0.90, 4.03] %/año, respectivamente. Así pues, la tendencia fue creciente en todos los casos, pero sin significación estadística y próxima al límite de detección (Figura 6).

El **análisis de las tendencias de las estaciones non-FAH** mostró los siguientes resultados (Figura 6):

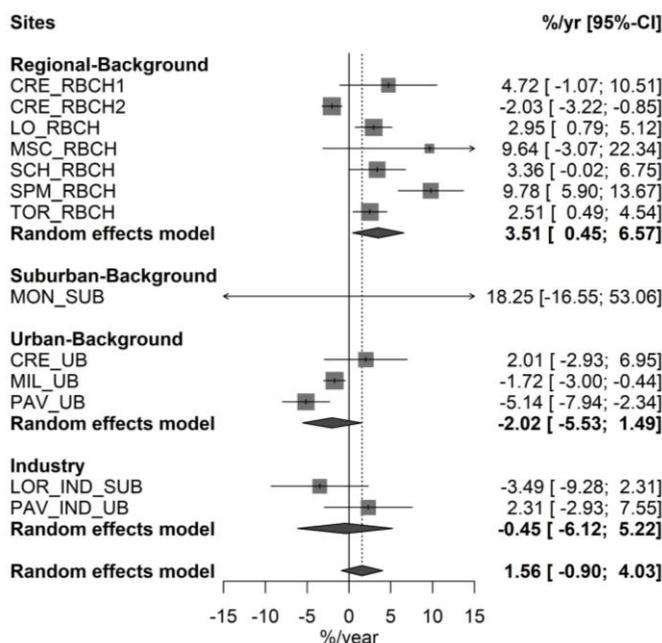
- Las tendencias fueron muy variables en las diferentes estaciones de todos los tipos de entornos (UB, TR, RB, IND), lo que dio lugar a tendencias estadísticamente no significativas en el análisis de cada tipo y para todos los tipos.
- En lo que respecta a las estaciones UB y de TR (N=7), tres estaciones siguieron una tendencia decreciente estadísticamente significativa, mientras que otras tres estaciones siguieron una tendencia creciente estadísticamente significativa, y una estación no experimentó ningún cambio.
- En cuanto a las estaciones de RB, se observó una ligera tendencia decreciente no significativa.

El **análisis de tendencias de las estaciones FAHs**, mostró los siguientes resultados (Figura 6):

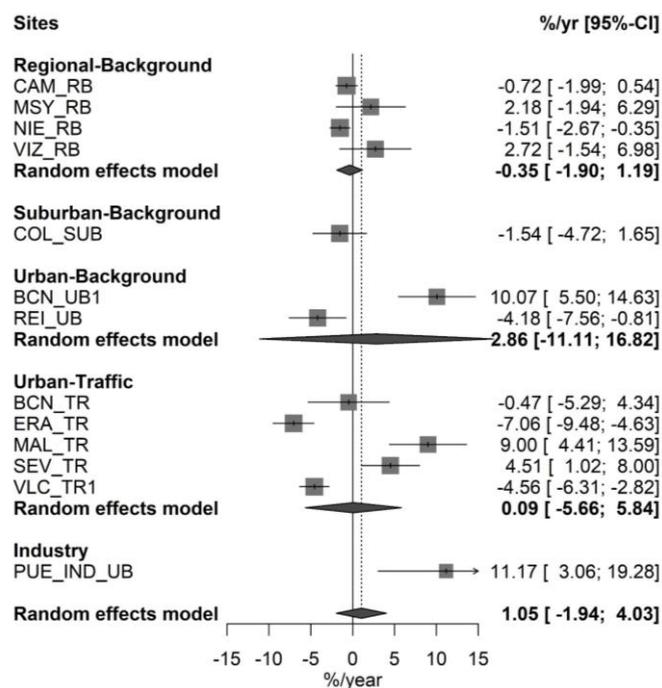
- Se obtuvo una tendencia decreciente estadísticamente significativa en dos de las estaciones UB (N=3, Figura 6), pero al considerar todas las estaciones UB se obtuvo una tendencia global estadísticamente no significativa.
- Para las estaciones de RBCH, se obtuvo una tendencia creciente en seis estaciones, de las cuales tres mostraron significación estadística (Figura 6). Como se ha indicado anteriormente, Behera y Sharma (2011), Banzhaf et al. (2013), Aas et al. (2024), y Jonson et al. (2022) atribuyeron el aumento de las concentraciones de NH<sub>3</sub> en zonas de RB a la progresiva disminución en el consumo de NH<sub>3</sub> para la formación de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, como consecuencia de la marcada reducción en las emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. Sin embargo, los estudios se referían a concentraciones de NH<sub>3</sub> de zonas de fondo, mientras que las estaciones de RBCH estaban situadas en FAHs de

NH<sub>3</sub>. Por ello, no puede descartarse que, además de la causa previamente mencionada, el incremento observado esté asociado a un aumento real en las emisiones locales de NH<sub>3</sub>.

### a) FAHs



### b) non-FAHs



**Figura 6.** Tendencias anuales de NH<sub>3</sub> en (a) FAHs y (b) non-FAHs. Los valores representan el cambio anual (%/año) con un intervalo de nivel de confianza del 95% entre corchetes. Modificado de Liu et al. (2024).

## 5. RECOMENDACIONES Y PRINCIPALES CONCLUSIONES

### 5.1. Recomendaciones sobre mediciones, control de calidad y gestión de datos

La intercomparación de equipos realizada por Twigg et al. (2022) demostró que el mismo modelo de equipo en RT y NRT tenía una precisión y exactitud variables. Por lo tanto, la armonización de los protocolos de medición y los procedimientos de tratamiento de datos son esenciales para que las series de datos sean comparables y puedan estudiarse las tendencias a largo plazo con el fin de comprender el efecto de las estrategias de mitigación y realizar estudios de procesos. En el estudio de Liu et al. (2024), por ejemplo, las comparaciones se ven limitadas por la falta de armonización entre los métodos de medición. A continuación, se ofrecen las recomendaciones basadas en la bibliografía actual sobre sistemas de muestreo, análisis, control de calidad y gestión de datos para mediciones.

#### 5.1.1. Sistema de muestreo

Varios estudios han demostrado que el diseño del sistema de muestreo para los sistemas de vía cerrada en NRT y en RT es esencial (von Bobrutzki et al., 2010; Norman et al., 2009; Twigg et al., 2022). Se observa que el NH<sub>3</sub>, como molécula «adherente», tiene fuertes interacciones de adsorción y desorción con las superficies del sistema de muestreo y del equipo de detección.

- En el diseño del sistema de muestreo, siempre que sea posible, debe minimizarse la longitud de entrada para limitar la adsorción de NH<sub>3</sub> (Kim et al., 2021), así como el tiempo de residencia y la relación superficie/volumen de aire de la entrada (Twigg et al., 2022).
- Los materiales utilizados para el sistema de muestreo también son un factor de control en las interacciones de adsorción/desorción de NH<sub>3</sub> (Whitehead et al., 2008; Ellis et al., 2010; Vaittinen et al., 2014; Vaittinen et al., 2018; Kim et al., 2021). Según la bibliografía, los materiales que han demostrado ser más adecuados son el polietileno (PE), el politetrafluoroetileno (PTFE) y aquellos recubiertos con una capa de silicona.

Como el NH<sub>3</sub> es muy reactivo y soluble en agua, la presencia de humedad en las superficies del sistema de muestreo o en el equipo de detección puede provocar diversas pérdidas: por adsorción

(mayoritariamente nocturna en gotas de agua condensadas en las superficies) y desorción (mayoritariamente en la mañana por evaporación de las gotas de agua) en y a partir del agua presente tanto de  $\text{NH}_3$  gaseoso como de  $\text{NH}_3$  de la disociación de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  atrapado en el agua (Vaithinen et al., 2018).

- Debe hacerse todo lo posible para limitar la condensación en el sistema de muestreo calentándolo a unos grados por encima de la temperatura ambiente (Norman et al., 2009). Se ha demostrado que esto mejora la respuesta temporal de los sistemas (Ellis et al., 2010; Kim et al., 2021).
- No obstante, es importante tener precaución al calentar el sistema de muestreo, porque las temperaturas de entrada excesivamente altas pueden inducir la disociación del ion  $\text{NH}_4^+$  en el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , devolviéndolo a la fase gaseosa, lo que a su vez puede generar un artefacto en las concentraciones de  $\text{NH}_3$ , sobreestimando sus niveles reales (von Bobruzki et al., 2010; Twigg et al., 2022).

Para evitar la degradación de los equipos, algunos sistemas de análisis en RT requieren la eliminación de partículas en el sistema de muestreo o en el equipo de detección, mediante filtros o una entrada inercial.

- El uso de filtros y entrada inercial no es lo ideal, ya que introduce otra superficie por la que también puede adsorberse el  $\text{NH}_3$  o retenerse  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  que luego libera  $\text{NH}_3$ . Por lo tanto, debe hacerse todo lo posible para reducir al mínimo el número de filtros utilizados en un sistema sin degradar el equipo de detección.
- Los filtros pueden actuar como una fuente de  $\text{NH}_3$ , ya sea a través de la desorción de  $\text{NH}_3$  o a la volatilización de  $\text{NH}_4^+$  en PM de vuelta a la fase gaseosa (von Bobruzki et al., 2010; Stieger et al., 2018). Por lo tanto, se recomienda el cambio frecuente del filtro, así como la sustitución de los filtros de los sistemas en RT cada dos semanas o cada mes, en función de las concentraciones de PM y de las condiciones climáticas (cálido/frío) (He et al., 2020).

Además de los filtros, la entrada puede ser una fuente de PM, ya que el sistema de muestreo envejece.

- Hay pruebas de que la entrada del equipo de muestreo se degrada con el tiempo debido a la contaminación de las paredes (Moravek et al., 2019). Por lo tanto, se recomienda limpiar o sustituir la entrada con frecuencia. En los sistemas en NRT con IC *online*, la sustitución o limpieza del cabezal de PM y de la entrada se ha llevado a cabo de forma rutinaria y frecuente para eliminar este posible sesgo en el rendimiento de la monitorización rutinaria de NH<sub>3</sub> (Makkonen et al., 2014; Twigg et al., 2015).

En los sistemas de vía abierta, la configuración es crucial para garantizar la precisión de las mediciones. Hay que asegurarse de que el reflector está en la línea de visión del equipo y en una posición fija. Los requisitos se detallan en Volten et al. (2012).

En el caso de las técnicas en laboratorio comentadas anteriormente, generalmente no se utiliza una línea de muestreo, lo que elimina los posibles artefactos causados por el NH<sub>3</sub> adherido a las superficies de la línea de muestreo. Sin embargo, en el caso del método de *filter pack* de 3 etapas de EMEP (2014) no es totalmente posible distinguir el NH<sub>3</sub> (g) del NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el PM, lo que significa que los métodos cuantitativos alternativos pueden ser más beneficiosos para la monitorización de tendencias y procesos a largo plazo del NH<sub>3</sub>. La evaporación del NH<sub>3</sub> es un riesgo considerable, especialmente durante los periodos más cálidos, por lo que las muestras deben mantenerse refrigeradas cuando se almacenen antes del análisis.

En cuanto a los muestreadores pasivos, se recomienda encarecidamente seguir la norma CEN (EN 17346:2020) al respecto, y los muestreadores con mejores rendimientos en la intercomparación llevada a cabo por Braban et al. (2018) y Martin et al. (2019). La incertidumbre expandida de los muestreadores pasivos probados osciló entre el 11 y el 23 % en la concentración de referencia de 1 µg/m<sup>3</sup>, es decir, una concentración representativa del nivel crítico inferior. Por ello, se recomienda el uso de muestreadores pasivos por su bajo coste y por conocerse adecuadamente la incertidumbre. Si se utilizan equipos NRT y RT se aconseja intercomparar sus resultados *in situ* con muestreadores pasivos, de manera regular.

### 5.1.2. Mediciones de NH<sub>3</sub>

Los métodos de análisis en tiempo real (RT y NRT) se describen en la sección 3.5. Actualmente no existe ningún método de análisis en tiempo real de referencia para el NH<sub>3</sub> en la NDECA 2024/2881/EC.

- Los métodos *online* ofrecen información en NRT o en TR y una resolución temporal corta de los datos que permite detectar los ciclos diurnos de este contaminante, lo que es muy importante para comprender los procesos del NH<sub>3</sub> en la atmósfera.
- Entre las desventajas de estos métodos se encuentran los costes de instrumentación, que suelen ser más elevados, la falta de protocolos de medición y de un control de calidad armonizado, y las necesidades de mantenimiento sobre el terreno, que suelen ser elevadas.
- Falta una cuantificación de las incertidumbres en las concentraciones notificadas y la comparabilidad de los métodos en las distintas redes.
- Es necesario preparar protocolos armonizados de medición en TR y en NRT siguiendo un procedimiento similar al de otras redes de monitorización que disponen de protocolos normalizados de funcionamiento (SOPs, por sus siglas en inglés), como ACTRIS, GAW de la WMO y/o CEN.
- Se recomienda realizar intercomparaciones rutinarias para evaluar el rendimiento en las redes. Por ejemplo, los dispositivos para monitoreo de aerosoles de GAW de la OMM/ACTRIS, que informan sobre el recuento del número de partículas, se someten a estudios periódicos de intercomparación para garantizar que los equipos informan dentro de un rango aceptable (Wiedensohler et al., 2012).
- Se recomienda precaución con el método de quimioluminiscencia, ya que no se trata de una medición directa y puede haber artefactos en la concentración notificada.

Las técnicas de análisis en laboratorio incluyen muestreadores pasivos, *denuders* y *filter pack* (véase el apartado 3.5). Existe una norma CEN para los muestreadores pasivos, mientras que el Manual EMEP describe el uso de *denuders* y *filter pack*.

- Entre las ventajas de las técnicas realizadas en laboratorio se incluyen los protocolos de medición disponibles, la armonización de la GC/CC, y unos costes normalmente bajos. Además, las técnicas de muestreo pasivo y de *denuder* son métodos cuantitativos con una incertidumbre de medición

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

razonable. Además de  $\text{NH}_3$ , los *filter pack* pueden recoger  $\text{NH}_4^+$ , que es el mayor inconveniente del método. Generalmente, las técnicas realizadas en laboratorio (especialmente los muestreadores pasivos) tienen largos periodos de muestreo, pero si se espera que la concentración sea alta, pueden utilizarse periodos cortos, teniendo siempre en cuenta que, considerando la duración del periodo y la concentración, el filtro no esté sobresaturado.

- La selección del método depende de los requisitos de la medición. Por ejemplo, para evaluar las tendencias a largo plazo y las variaciones espaciales son adecuados los muestreadores pasivos, pero para comprender el proceso con fines de modelización y atribución de fuentes, se requieren métodos en NRT o en RT que proporcionen información temporal de alta resolución.
- Martin et al. (2019) evaluaron el rendimiento de muestreadores pasivos de  $\text{NH}_3$  comerciales específicos, con grandes diferencias entre algunos de ellos. Se recomienda seguir la norma CEN (EN 17346:2020), y los muestreadores con mejor rendimiento de este estudio.

## 5.2. Funcionamiento, mantenimiento y control de calidad de los equipos

Para los análisis en NRT y en RT no existen protocolos armonizados (normas EN o documentos de orientación internacionales) que proporcionen requisitos detallados de funcionamiento de los equipos para la monitorización de  $\text{NH}_3$ ; en su lugar, las especificaciones técnicas se describen normalmente en los manuales de cada equipo. Como se indica en la sección 3.5, en la bibliografía se conocen interferencias cruzadas de otras especies atmosféricas, por lo que se recomienda que se realicen más estudios para evaluar el rendimiento de los métodos y cuantificar las interferencias cruzadas de otras especies atmosféricas, con el fin de proporcionar confianza en las mediciones de  $\text{NH}_3$  a concentraciones ambientales.

Para el mantenimiento y el control de calidad, se dan las siguientes recomendaciones:

- Para las mediciones realizadas en el laboratorio, se recomienda seguir los procedimientos establecidos en la norma CEN (EN 17346) y en el manual EMEP (2014) en relación con el mantenimiento y el control de calidad.
- En el caso de los análisis en NRT y en RT, como ya se ha comentado, actualmente no existen protocolos armonizados para estos equipos, pero en la bibliografía de revisión por pares hay pruebas de que en los centros y las redes se llevan a cabo procedimientos de mantenimiento y control de calidad. A continuación, se detalla una lista de elementos específicos que deben

tenerse en cuenta en el futuro desarrollo de un protocolo armonizado para garantizar que los datos sean de la máxima calidad:

- Mantenimiento rutinario según las recomendaciones del fabricante.
- Registro de todos los parámetros brutos producidos por los equipos para garantizar la trazabilidad de los datos antes de producir series de datos de calidad garantizada (cuando sea posible).
- Sustitución frecuente de los filtros (cuando proceda).
- Limpieza o sustitución periódica de los sistemas de muestreo (cuando proceda).
- Calibraciones trazables y comprobaciones de intervalo de los equipos utilizando un patrón de gas (cuando proceda).
- Participación en estudios rutinarios de intercomparación para garantizar la comparabilidad de las series de datos (cuando sea posible).

### 5.3. Infraestructuras de calibración

- Para las mediciones en laboratorio, se recomienda seguir los procedimientos de la norma EN 17346 y del manual EMEP (2014) relativos a la calibración.
- Para las mediciones en laboratorio, se recomienda encarecidamente que estos participen en los estudios de intercomparación pertinentes para garantizar la exactitud y precisión de los métodos analíticos utilizados, los cuales se organizan principalmente para el contenido de  $\text{NH}_4^+$  en muestra líquida y no para el  $\text{NH}_3$ . No obstante, el EMEP organiza estudios de intercomparación de laboratorios para el  $\text{NH}_3$  que son especialmente adecuados para los laboratorios que utilizan el método de *filter pack*.
- Sería recomendable realizar comparaciones internacionales periódicas tanto en condiciones controladas como sobre el terreno para los métodos en laboratorio y en tiempo real (similares a los estudios descritos por von Bobrutzki et al., 2010; Martin et al., 2019; y Twigg et al., 2022).
- Para los métodos de vía abierta, se recomienda disponer de una instalación de aire cero para calibrar los sistemas en aire libre de  $\text{NH}_3$  (Twigg et al., 2022).
- Actualmente no existe un método estándar para calibrar equipos en RT y en NRT de vía cerrada con patrones de gas  $\text{NH}_3$ . Hay varios institutos de metrología e investigación trabajando en el desarrollo de sistemas de calibración estándar tanto con aire seco como humidificado en

proyectos nacionales e internacionales como MetNH<sub>3</sub> (ENV MetNH<sub>3</sub>, 2017; Martin et al., 2019; Macé et al., 2022) y *quantiAGREMI* (EMRP, 2024).

- Se recomienda realizar comprobaciones rutinarias de cero y rango para determinar la exactitud y precisión de los equipos, ya que sin esta información no se puede determinar el rendimiento de los mismos (Twiggy et al., 2022).

## 5.4. Gestión de datos

Se recomienda seguir los protocolos EBAS para la notificación y gestión de datos (<https://ebas-data.nilu.no/>). Los datos existentes de NH<sub>3</sub> enviados por RI-URBANS a EBAS pueden utilizarse como plantilla para el envío de nuevos datos de NH<sub>3</sub>. Al igual que con todas las series de datos, deben aplicarse los principios FAIR (*Findable, Accessible, Interoperable, Reusable*, que se traduciría como Localizable, Accesible, Interoperable, Reutilizable) (Wilkinson et al., 2016). En EBAS, existen tres niveles de presentación de datos (Nivel 0 a 2) para garantizar la trazabilidad de los datos.

A continuación, se resumen los niveles, pero puede encontrar más descripciones en Laj et al. (2020):

- Nivel 0: Notificar los datos de concentración brutos y los parámetros asociados del equipo en la resolución temporal «nativa» del equipo notificador.
- Nivel 1: Datos procesados hasta la versión final, incluidas las calibraciones aplicadas, junto con la eliminación de los periodos no válidos y de calibración en la resolución temporal «nativa».
- Nivel 2: Promedios de calidad garantizada (normalmente por hora).

El enfoque utilizado por la comunidad de aerosoles en Laj et al. (2020) cuenta con protocolos operativos estándar sobre el tratamiento de datos. Se recomienda adoptar un enfoque similar para la notificación de NH<sub>3</sub> en NRT y RT, ya que actualmente no se dispone de una metodología estándar de notificación.

## 5.5. Principales conclusiones sobre el NH<sub>3</sub> en la Europa urbana

### 5.5.1. Gestión de equipos y datos

- La recopilación de 69 series de datos de NH<sub>3</sub> procedentes (en su mayoría) de zonas urbanas de Europa puso de manifiesto la existencia de una gran variedad de protocolos de medición, lo que limita la comparabilidad de las series de datos.

RI-URBANS WP7 Entregable D55 (D7.6): Amoníaco

- Es necesario avanzar en tecnologías/protocolos de monitorización unificados para mejorar la precisión y exactitud de la medición de las concentraciones de NH<sub>3</sub>, permitiendo un seguimiento y comprensión más eficaces de sus variaciones dinámicas.
- Mientras tanto, el uso de *denuders* y muestreadores pasivos con análisis de NH<sub>3</sub> en laboratorio, siguiendo las recomendaciones del EMEP (2014) y el CEN (EN 17346), podría aplicarse solo o junto con equipos de medición *online*.

### 5.5.2. Concentraciones de NH<sub>3</sub>

- A diferencia de los contaminantes atmosféricos regulados por criterios de CA, el NH<sub>3</sub> no cuenta con valores límite u objetivo de CA en Europa. Sin embargo, varios estudios han recomendado establecer objetivos concretos para proteger la vegetación (UNECE, 2007; Cape et al., 2009), los cuales han sido adoptados por algunos Estados Miembros. Así, los Cle a largo plazo de la UNECE se han fijado en 1 µg/m<sup>3</sup> para líquenes y briofitas y en 3 µg/m<sup>3</sup> para plantas superiores. Además, Franzaring y Kössler (2022) han sugerido que el efecto protector de estos Cle a largo plazo de la UNECE no puede asumirse para periodos largos de más de 20 a 30 años, por lo que debería aplicarse un valor mensual máximo de 12 µg/m<sup>3</sup>.
- La concentración media de NH<sub>3</sub> de todas las estaciones (N=69) fue de 8.0 ± 8.9 µg/m<sup>3</sup>, lo que superó los umbrales críticos para salvaguardar los ecosistemas.
- Una vez excluidos los FAHs, la concentración media de NH<sub>3</sub> disminuyó hasta 3.2 ± 1.8 µg/m<sup>3</sup> en comparación con la media de 13.6 ± 12.1 µg/m<sup>3</sup> en las estaciones situadas en FAHs.
- Excluyendo las zonas FAHs, las estaciones IND y TR registraron de media las concentraciones más altas, 4.7 ± 3.2 y 4.5 ± 1.0 µg/m<sup>3</sup>, seguidas de las estaciones UB, SUB, y RB, con 3.3 ± 1.5, 2.7 ± 1.3, y 1.0 ± 0.3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Este gradiente indica que las emisiones industriales, del tráfico y otras actividades urbanas fueron los principales aportes de NH<sub>3</sub> fuera de las regiones FAH.
- Si nos referimos exclusivamente a las zonas FAHs, las concentraciones oscilaron entre 10.0 ± 2.3 y 15.6 ± 17.2 µg/m<sup>3</sup>, registrándose las concentraciones más elevadas en las estaciones de RB próximas a las fuentes agropecuarias, y que, en promedio, existe un gradiente decreciente de concentración de NH<sub>3</sub> hacia la ciudad para estos FAHs, a medida que aumentaba la distancia respecto a estas fuentes.

- Un número significativo de estos FAHs de NH<sub>3</sub> (12 emplazamientos en total) se encontraban en el norte de Italia y registraron la concentración media más alta ( $16.9 \pm 14.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e incluyeron el valor más alto ( $54.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- Las concentraciones de NH<sub>3</sub> mostraron una gran variabilidad estacional entre las series de datos, sin tendencias coherentes. Esta elevada variabilidad se atribuye a una amplia gama de combinaciones de estacionalidad de los patrones de emisión y meteorológicos. En los FAHs, el NH<sub>3</sub> tendía a ser más alto en verano y otoño. En las zonas urbanas, las fluctuaciones estacionales se vieron notablemente afectadas por las emisiones de sus entornos circundantes.
- Las concentraciones diurnas de NH<sub>3</sub> estuvieron determinadas por la interacción de varios factores como: i) las altas temperaturas, que favorecen las emisiones evaporativas desde suelos y residuos, así como la descomposición del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ii) el tráfico y las actividades industriales, y iii) las variaciones meteorológicas diurnas, como la velocidad del viento y la altura de la capa límite atmosférica. Estas concentraciones dependen tanto de las fuentes emisoras como de los sumideros y las condiciones meteorológicas. Sin embargo, es importante señalar que los artefactos asociados al muestreo activo pueden interferir en los resultados u ocultar tendencias reales.
- Se recomienda una revisión de los inventarios de emisiones para garantizar que éstos tengan en cuenta adecuadamente todas las fuentes, como el tráfico rodado y las emisiones fugitivas procedentes de los sistemas de gestión de residuos y alcantarillado de las ciudades. Con este fin, RI-URBANS también recomienda realizar mediciones de NH<sub>3</sub> en estaciones de fondo urbano y de tráfico, además de en las rurales e industriales.
- Se recomienda seguir las indicaciones de Sutton et al. (2022) para reducir las emisiones de NH<sub>3</sub> procedentes de la agricultura y ganadería.

### 5.5.3. Tendencias interanuales de la concentración

- El análisis de la tendencia de los RBCH-FAH mostró un aumento estadísticamente significativo, que es opuesto al descenso de las emisiones procedentes de la agricultura y la ganadería comunicado en varios inventarios oficiales. Este aumento se ha atribuido al menor consumo de NH<sub>3</sub> para generar (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> debido a los claros descensos de las emisiones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. Sin embargo, el hecho de que este aumento sólo se registre en las estaciones RBCH también

podría implicar un aumento de las emisiones agrícolas/ganaderas. Se recomienda reducir estas emisiones siguiendo las indicaciones de Sutton et al. (2022).

- Una serie de estaciones de monitorización de tráfico urbano y de fondo mostraron un descenso significativo de las concentraciones de NH<sub>3</sub> en la última década, lo que podría atribuirse a la reducción de las emisiones procedentes de fuentes no agrícolas como resultado de la aplicación de medidas como el control del tráfico, la mejora de los sistemas de transporte y la gestión de residuos. Unas pocas estaciones siguieron tendencias crecientes, lo que apunta a una tendencia opuesta de estas fuentes de emisión y/o al efecto de la disminución del consumo de NH<sub>3</sub> para la formación de PM debido a la reducción de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.
- Es importante tener en cuenta estas tendencias, junto con las de las emisiones y los procesos atmosféricos, para evaluar la situación actual y diseñar políticas eficaces de reducción del NH<sub>3</sub>.

## 6. REFERENCIAS

Aas, W., Fagerli, H., Alastuey, A., Cavalli, F., Degorska, A., Feigenspan, S., Brenna, ... & Yttri, K.E. 2024. Trends in Air Pollution in Europe, 2000–2019. *Aerosol Air Qual. Res.*, 24, 230237, <https://doi.org/10.4209/aaqr.230237>.

Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., .... & Querol X., 2016. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in 5 Southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 23989-24039, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>.

Baer, D. S., Paul, J. B., Gupta, M., and O'Keefe, A., 2002. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity output spectroscopy, *Appl. Phys. B.*, 75, 261265.

Baer, D.S., Gupta, M., Leen, J.B. and Berman, E., 2012. Environmental and atmospheric monitoring using off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS), American Laboratory, <https://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/125787-Environmental-and-Atmospheric-Monitoring-Using-Off-Axis-Integrated-Cavity-Output-Spectroscopy-OA-ICOS/> (Last access: 17 December 2024).

- Banzhaf, S., Schaap, M., Wichink Kruit, R.J., Denier Van Der Gon, H., Stern, R., Builtjes, P., 2013. Impact of emission changes on secondary inorganic aerosol episodes across Germany. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11675-11693, <https://doi.org/10.5194/acp-13-11675-2013>.
- Behera, S.N., Sharma, M., 2011. Degradation of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> leading to formation of secondary inorganic aerosols: An environmental chamber study. *Atmos. Environ.*, 45, 4015-4024, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.056>.
- Behera, S.N., Sharma, M., Aneja, V.P., Balasubramanian, R., 2013. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 20, 8092-8131, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2051-9>.
- Benedict, K.B., Prenni, A.J., Carrico, C.M., Sullivan, A.P., Schichtel, B.A. and Collett Jr., J.L., 2017. Enhanced concentrations of reactive nitrogen species in wildfire smoke, *Atmos. Environ.*, 148, 8-15, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.030>.
- Berkhout, A. J. C., Swart, D. P. J., Volten, H., Gast, L. F. L., Haaima, M., Verboom, H., Stefess, G., Hafkenscheid, T., Hoogerbrugge, R., 2017. Replacing the AMOR with the miniDOAS in the ammonia monitoring network in the Netherlands, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 4099–4120, <https://doi.org/10.5194/amt-10-4099-2017>.
- Bobbink, R., Loran, C. and Tomassen, H., 2022. Review and revision of empirical critical loads of nitrogen for Europe. Umweltbundesamt/German Environment Agency: Dessau-Roßlau, Germany.
- Bones, D.L., Henricksen, D.K., Mang, S.A., Sonsior, M., Bateman, A.P., Nguyen, T.B., Cooper, W.J., and Nizkorodow, S.A., 2010. Appearance of strong absorbers and fluorophores in limonene O<sub>3</sub> secondary organic aerosol due to NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -mediated chemical aging over long time scales, *J. Geophys. Res.*, 115, D05203, <https://doi.org/10.1029/2009JD012864>.
- Braban, C.F., de Bree, F., Crunaire, S., Fröhlich, M., Goelen, E., Hafkenscheid, T., ... & Tang, Y.S., 2018. Literature review on the performance of diffusive samplers for the measurement of ammonia in ambient air and emissions to air. Centre for Ecology & Hydrology (CEH), <https://hal.science/hal-04291628>, (Last accessed: 17 December, 2024).
- 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. *Environ. Pollut.*, 157, 1033-1037. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.049>.
- CEN, 2020. EN 17346:2020, Ambient air– Standard method for the determination of the concentration of ammonia using diffusive samplers, European Committee for Standardization, Brussels, <https://www.en-standard.eu/une-en-17346-2021-ambient-air-standard-method-for-the-determination-of-the-concentration-of-ammonia-using-diffusive-samplers/> (last access : 17.12.2024).

- Chelin, P., Caville, S., Guendouz, N., Michoud, V., Bergé, A., Fortineau, A., Decuq, C., Buysse, P., ... & Scheuren, M., 2023. Measurements of ammonia in ambient air and over a controlled artificial source during the AMICA field campaign at a rural site in the Ile-de-France region. Proceedings EGU General Assembly 2023. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-4564>.
- Crunaire, S., Tison, E., Bourin, A., Salameh, 2024. Instruments and protocols suggested for NH<sub>3</sub> measurements in ambient air. Presentation in the RI-URBANS/ACTRIS/AQUILA Virtual Meeting 10<sup>th</sup> January 2024.
- EEA, 2022. Sources and emissions of air pollutants in Europe. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/sources-and-emissions-of-air-pollutants>.
- ENV MetNH<sub>3</sub>, 2017. Final publishable JPR Report, Metrology for Ammonia in Ambient Air, [https://www.metnh3.eu/typo3/fileadmin/Reports/Documents/ENV55\\_MetNH3\\_FinalPublishableReport\\_ACCEPTED.pdf](https://www.metnh3.eu/typo3/fileadmin/Reports/Documents/ENV55_MetNH3_FinalPublishableReport_ACCEPTED.pdf) (Last Accessed: 17 December 2024).
- Ellis, R.A., Murphy, J.G., Pattey, E., Van Haarlem, R., O'Brien, J.M. and Herndon, S.C., 2010. Characterizing a quantum cascade tunable infrared laser differential absorption spectrometer (QC-TILDAS) for measurements of atmospheric ammonia. *Atmos. Meas. Techn.*, 3, 2, 397-406, <https://doi.org/10.5194/amt-3-397-2010>.
- EMEP, 2014. EMEP Manual for Sampling and Analysis. Norwegian Institute for Air Research, NILU, <https://projects.nilu.no/ccc/manual/> (last access: 17 December 2024).
- EMEP, 2023. Data Report 2021, Particulate matter, carbonaceous and inorganic compounds. EMEP/CCC-Report 1/2023, 144 pp, <https://emep-ccc.nilu.no/reports>.
- EMRP, 2024. Publishable Summary On farm quantification of ammonia and greenhouse gas emissions from livestock production (21GRD10), <https://www.lgcgroup.com/our-programmes/metpart-quantigrami/> (Last access: 17 December 2024).
- Erisman, J., 2001. Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia, *Atmos. Environ.*, 35, 1913–1922, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00544-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00544-6).
- Espina-Martin, P., Perdrix, E., Alleman, L.Y. and Coddeville, P., 2022. Practical approach for an easy determination of the limit of detection and uncertainty budget associated with on-line measurements of gas and aerosols by ion chromatography. *Atmos. Environ.*, 287, 119285, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119285>.
- Farren, N.J., Davison, J., Rose, R.A., Wagner, R.L., Carslaw, D.C., 2021. Characterisation of ammonia emissions from gasoline and gasoline hybrid passenger cars. *Atmos. Environ.*, X 11, 100117, <https://doi.org/10.1016/j.aeoa.2021.100117>.

- Fehsenfeld, F.C., Huey, L.G., Leibrock, E., Dissly, R., Williams, E., Ryerson, T.B., Norton, R., Sueper, D.T. and Hartsell, B., 2002. Results from an informal intercomparison of ammonia measurement techniques. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107, ACH-28, <https://doi.org/10.1029/2001JD001327>.
- Franzaring, J. and Kössler, J., 2022. Review of internationally proposed critical levels for ammonia: Proceedings of an Expert Workshop held in Dessau and online on 28/29 March 2022. German Environment Agency. 104 p. [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4038/dokumente/review\\_of\\_critical\\_levels\\_for\\_nh3.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/4038/dokumente/review_of_critical_levels_for_nh3.pdf).
- Gabarrón, M., Faz, A., Acosta, J.A., 2017. Effect of different industrial activities on heavy metal concentrations and chemical distribution in topsoil and road dust. *Environ. Earth Sci.*, 76, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6449-4>.
- Gieshaskiel, B., and Clairotte, M., 2021. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for measurements of vehicle exhaust emissions: A review, *Appl. Sci.*, 11, 7416, <https://doi.org/10.3390/app11167416>.
- Gu, B., Zhang, L., Van Dingenen, R., Vieno, M., Van Grinsven, H.J.M., Zhang, X., Zhang, S., ... & Sutton, M.A., 2021. Abating ammonia is more cost-effective than nitrogen oxides for mitigating PM2.5 air pollution. *Science*, 374, 758-762, <https://doi.org/10.1126/science.abf8623>.
- Hao, L., Kari, K., Leskinen, A., Worsnop, D.R., Virtanen, A., 2020. Direct contribution of ammonia to  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 14393–14405, <https://doi.org/10.5194/acp-20-14393-2020>.
- He, Y., Pan, Y., Zhang, G., Ji, D., Tian, S., Xu, X., Zhang, R., and Wang, Y., 2020. Tracking ammonia morning peak, sources and transport with 1 Hz measurements at a rural site in North China Plain, *Atmos. Environ.*, 235, 117630, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117630>.
- Hettelingh, J.P., Posch, M. and Slootweg, J., 2017. European critical loads: database, biodiversity and ecosystems at risk, CCE Final Report 2017, Coordination Centre for Effects, Bilthoven, Netherlands. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2017-0155.pdf>.
- Hopke, P.K., Querol, X., 2022. Is Improved Vehicular NOx Control Leading to Increased Urban NH<sub>3</sub> Emissions? *Environ. Sci. Technol.*, 56, 11926-11927, <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04996>.
- Jeon, J., Lee, J.T., Park, S., 2016. Nitrogen compounds (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and NH<sub>3</sub>) in NOx emissions from commercial EURO VI type heavy-duty diesel engines with a urea-selective catalytic reduction system. *Energy Fuels*, 30, 6828-6834, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01331>.
- Jonson, J.E., Fagerli, H., Scheuschner, T., Tsyro, S., 2022. Modelling changes in secondary inorganic aerosol formation and nitrogen deposition in Europe from 2005 to 2030. *Atmos. Chem. Phys.*, 22, 1311-1331, <https://doi.org/10.5194/acp-22-1311-2022>.

- Kamp, J. N., Chowdhury, A., Adamsen, A. P. S., and Feilberg, A., 2019. Negligible influence of livestock contaminants and sampling system on ammonia measurements with cavity ring-down spectroscopy, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 2837–2850, <https://doi.org/10.5194/amt-12-2837-2019>.
- Kim, K., Park, G., Kang, S., Singh, R., Song, J., Choi, S., Park, I., Yu, D.G., Kim, M.B., Bae, M.S. and Jung, S., 2021. The comparisons of real-time ammonia adsorption measurement in varying inlet tubes and the different ammonia measurement methods in the atmosphere. *Asian J. Atmos. Environ.*, 15, 2021139. <https://doi.org/10.5572/ajae.2021.139>.
- Krupa, S.V. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH<sub>3</sub>) on terrestrial vegetation: a review. *Environ. Poll.*, 124, 2, 179-221. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00434-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00434-7).
- Laj, P., Bigi, A., Rose, C., Andrews, E., Lund Myhre, C., Collaud Coen, M., Wiedensohler, A., ... & Zikova, N. (2020) A global analysis of climate-relevant aerosol properties retrieved from the network of GAW near-surface observatories, *Atmos. Meas. Tech.* 13, 4353–4392.
- LCSQA, 2021. Développement d'étalons de référence pour l'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Laboratoire Centrale de le Surveillance de la Qualité de l'Air. C. Sutour. 26 p, <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/developpement-detalons-de-referance-pour-lammoniac-nh3>.
- LCSQA, 2022. Guide méthodologique pour la mesure des concentrations en ammoniac dans l'air ambient. Laboratoire Centrale de le Surveillance de la Qualité de l'Air. S. Crunaire. 40 p, <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/guide-methodologique-pour-la-mesure-des-concentrations-en-ammoniac-dans-lair-ambient>.
- Lelieveld, J., Evans, J.S., 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, <https://doi.org/10.1038/nature15371>.
- Lemes, Y.M., Häni, C., Kamp, J.N. and Feilberg, A., 2023, Evaluation of open- and closed-path sampling systems for the determination of emission rates of NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> with inverse dispersion modeling, *Atmos. Meas. Technol.*, 16, 1295-1309, <https://doi.org/10.5194/amt-16-1295-2023>.
- Liu, D., Rong, L., Kamp, J., Kong, X., Adamsen, A. P. S., Chowdhury, A., and Feilberg, A., 2020. Photoacoustic measurement with infrared band-pass filters significantly overestimates NH<sub>3</sub> emissions from cattle houses due to volatile organic compound (VOC) interferences, *Atmos. Meas. Tech.*, 13, 259–272, <https://doi.org/10.5194/amt-13-259-2020>.
- Liu, X. Lara, R., Dufresne, M., Wu, L., Wang, T., Monge, M., Reche, C., Di Leo, A., Lanzani, G., .... & Querol X., 2024. Variability of ambient air ammonia in urban Europe (Finland, France, Italy, Spain, and the UK). *Environ. Int.*, 185, 108519. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108519>.
- Macé, T., Iturrate-Garcia, M., Pascale, C., Niederhauser, B., Vaslin-Reimann, S., Sutour, Ch., 2022. Air pollution monitoring: development of ammonia (NH<sub>3</sub>) dynamic reference gas mixtures at

- nanomoles per mole levels to improve the lack of traceability of measurements. *Atmos. Meas. Techn.*, 15, 9, 2703–2718, <https://doi.org/10.5194/amt-15-2703-2022>.
- Makkonen, U., Virkkula, A., Mäntykenttä, J., Hakola, H., Keronen, P., Vakkari, V., Aalto, P.P., 2012. Semi-continuous gas and inorganic aerosol measurements at a Finnish urban site: comparisons with filters, nitrogen in aerosol and gas phases, and aerosol acidity, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 5617–5631, <https://doi.org/10.5194/acp-12-5617-2012>.
- Makkonen, U., Virkkula, A., Hellen, H., Hemmila, M., Sund, J., Aijala, M., Ehn, M., Junninen, H., Keronen, P., Petäjä, T. and Worsnop, D.R., 2014. Semi-continuous gas and inorganic aerosol measurements at a boreal forest site: seasonal and diurnal cycles of NH<sub>3</sub>, HONO and HNO<sub>3</sub>. *Boreal Environment Research*, 19(Suppl. B), 311-328.
- Markovic, M.Z., VandenBoer, T.C. and Murphy, J.G., 2012. Characterization and optimization of an online system for the simultaneous measurement of atmospheric water-soluble constituents in the gas and particle phases. *J. Environ. Monitoring*, 14, 1872-1884, <https://doi.org/10.1039/C2EM00004K>.
- Martin, N.A., Ferracci, V., Cassidy, N. and Hoffnagle, J.A., 2016. The application of a cavity ring-down spectrometer to measurements of ambient ammonia using traceable primary standard gas mixtures. *Applied Physics B*, 122, 1-11, <https://doi.org/10.1007/s00340-016-6486-9>.
- Martin, N.A., Ferracci, V., Cassidy, N., Hook, J., Battersby, R.M., di Meane, E.A., Tang, Y.S., Stephens, A.C., Leeson, S.R., Jones, M.R. and Braban, C.F., 2019. Validation of ammonia diffusive and pumped samplers in a controlled atmosphere test facility using traceable Primary Standard Gas Mixtures. *Atmospheric Environment*, 199, 453-462, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.038>.
- McManus, J.B., Kebabian, P.L. and Zahniser, M.S., 1995. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy. *Applied Optics*, 34, 18, 3336-3348, <https://doi.org/10.1364/AO.34.003336>.
- Miselbrook, T., Fleming, H., Camp, V., Umstatter, C., Duthie, C. A., Nicoll, L., and Waterhouse, T., 2016. Automated monitoring of urination events from grazing cattle, *Agr. Ecosyst. Environ.*, 230, 191–198, <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.06.006>.
- Moravek, A., Singh, S., Pattey, E., Pelletier, L., and Murphy, J. G., 2019. Measurements and quality control of ammonia eddy covariance fluxes: a new strategy for high-frequency attenuation correction, *Atmos. Meas. Techn.*, 12, 6059–6078, <https://doi.org/10.5194/amt-12-6059-2019>.
- Morville, J., Kassi, S., Chenevier, M., and Romanini, D., 2005. Fast, lownoise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking, *Appl. Phys. B*, 80, 1027–1038, <https://doi.org/10.1007/s00340-005-1828-z>.

- Nilsson, J., Grennfelt, P., 1988. Critical loads for sulphur and nitrogen. Report 188:15. UNECE/Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
- Norman, M., Spirig, C., Wolff, V., Trebs, I., Flechard, C., Wisthaler, A., Schnitzhofer, R., Hansel, A. and Neftel, A., 2009. Intercomparison of ammonia measurement techniques at an intensively managed grassland site (Oensingen, Switzerland), *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2635-2645, <https://doi.org/10.5194/acp-9-2635-2009>.
- Paciga, A. L., Riipinen, I., and Pandis, S. N., 2014. Effect of Ammonia on the Volatility of Organic Diacids, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 13769–13775, <https://doi.org/10.1021/es5037805>.
- Pandolfi, M., Amato, F., Reche, C., Alastuey, A., Otjes, R.P., Blom, M.J., Querol, X., 2012. Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7557-7575, <https://doi.org/10.5194/acp-12-7557-2012>.
- Pasini, C., 2022. Conflitti aliEni. Raffineria e territorio a Sannazzaro de'Burgondi. ZAPRUDER, 106-116, <https://flore.unifi.it/handle/2158/1299939>.
- Reche, C., Viana, M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Moreno, T., Amato, F., Ripoll, A., Querol, X., 2012. Urban NH<sub>3</sub> levels and sources in a Mediterranean environment. *Atmos. Environ.*, 57, 153-164, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.021>.
- Reche, C., Viana, M., Karanasiou, A., Cusack, M., Alastuey, A., Artiñano, B., Revuelta, M.A., López-Mahía, P., Blanco-Heras, G., Rodríguez, S., 2015. Urban NH<sub>3</sub> levels and sources in six major Spanish cities. *Chemosphere*, 119, 769-777, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.097>.
- Reche, C., Perez, 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* 304, 135347, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135347>.
- Rumsey, I. C., Cowen, K. A., Walker, J. T., Kelly, T. J., Hanft, E. A., Mishoe, K., Rogers, C., Proost, R., Beachley, G. M., Lear, G., Frelink, T., and Otjes, R. P., 2014. An assessment of the performance of the Monitor for Aerosols and Gases in ambient air (MARGA): a semi-continuous method for soluble compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5639–5658, <https://doi.org/10.5194/acp-14-5639-2014>.
- Sharma, S.K., Datta, A., Saud, T., Mandal, T.K., Ahammed, Y.N., Arya, B.C., Tiwari, M.K., 2010. Study on concentration of ambient NH<sub>3</sub> and interactions with some other ambient trace gases. *Environ. Monit. Assess.*, 162, 225–235.
- Song, X., Naber, J.D., Johnson, J.H., 2015. A study of the effects of NH<sub>3</sub> maldistribution on a urea-selective catalytic reduction system. *Int. J. Engine. Res.*, 16, 213-222, <https://doi.org/10.1177/1468087414532462>.

- Sutton, M. A., Howard, C. M., Mason, K. E., Brownlie, W. J., Cordovil, C. M. d. S. (eds.), 2022. Nitrogen Opportunities for Agriculture, Food & Environment. UNECE Guidance Document on Integrated Sustainable Nitrogen Management. UK Centre for Ecology & Hydrology, Edinburgh, UK, [https://unece.org/sites/default/files/2022-11/UNECE\\_NitroOpps%20red.pdf](https://unece.org/sites/default/files/2022-11/UNECE_NitroOpps%20red.pdf) (Last access: 17 December 2024).
- Stieger, B., Spindler, G., Fahlbusch, B., Müller, K., Grüner, A., Poulain, L., Thöni, L., Seitler, E., Wallasch, M., and Herrmann, H., 2018. Measurements of PM10 ions and trace gases with the online system MARGA at the research station Melpitz in Germany – A five-year study, *J. Atmos. Chem.*, 75, 33–70, <https://doi.org/10.1007/s10874-017-9361-0>.
- Tang, Y. S. and Sutton, M. A., 2007. Operation Manual for the CEH DELTA System For sampling gaseous NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HONO, SO<sub>2</sub>, HCl and aerosol NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Centre for Ecology Hydrology, Natural Environment Research Council, [https://projects.nilu.no/ccc/manual/download/DELTA\\_FullProtocol\\_v3.pdf](https://projects.nilu.no/ccc/manual/download/DELTA_FullProtocol_v3.pdf). (Last access: 17 December 2024).
- Tichý, O., Eckhardt, S., Balkanski, Y., Hauglustaine, D., Evangeliou, N., 2023. Decreasing trends of ammonia emissions over Europe seen from remote sensing and inverse modelling. *Atmos. Chem. Phys.* 23, 15235-15252, <https://doi.org/10.5194/acp-23-15235-2023>.
- Twigg, M.M., Di Marco, C.F., Leeson, S., van Dijk, N., Jones, M.R., Leith, I.D., Morrison, E., Coyle, M., Proost, R., Peeters, A.N.M., Lemon, E., 2015. Water soluble aerosols and gases at a UK background site. Part 1: Controls of PM2.5 and PM10 aerosol composition. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8131-8145. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8131-2015>.
- Twigg, M.M., Berkhout, A.J., Cowan, N., Crunaire, S., Dammers, E., Ebert, V., Gaudion, V., Haaima, M., ... & Niederhauser, B., 2022. Intercomparison of in situ measurements of ambient NH<sub>3</sub>: instrument performance and application under field conditions. *Atmos. Meas. Tech.*, 15, 6755-6787. <https://doi.org/10.5194/amt-15-6755-2022>.
- UNECE, 2007. Review of the 1999 Gothenburg Protocol. Report on the Workshop on Atmospheric Ammonia: Detecting Emission Changes and Environmental Impacts. Report to the 39th Session of the Working Group on Strategies and Review. ECE/EB.AIR/WG.5/2007/3, [http://www.ammonia-ws.ceh.ac.uk/documents/ece\\_eb\\_air\\_wg\\_5\\_2007\\_3\\_e.pdf](http://www.ammonia-ws.ceh.ac.uk/documents/ece_eb_air_wg_5_2007_3_e.pdf).
- US EPA, 1999. Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of fine particles (< 2.5 μm), Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Method IO-4.2, Centre for Environmental Research Information, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/overvw4.pdf> (last access: 17 December, 2024).

- Van Damme, M., Clarisse, L., Whitburn, S., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Coheur, P., 2018. Industrial and agricultural ammonia point sources exposed. *Nature* 564, 99-103, <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0747-1>.
- Van Damme, M., Clarisse, L., Franco, B., Sutton, M.A., Erismann, J.W., Kruit, R.W., Van Zanten, M., Whitburn, S., Hadji-Lazaro, J., Hurtmans, D., 2021. Global, regional and national trends of atmospheric ammonia derived from a decadal (2008–2018) satellite record. *Environ. Res. Lett.*, 16, 55017, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abd5e0>.
- Van Os, M.J., Slanina, J., De Ligny, C.L., Agterdenbos, J., 1984. Linear calibration in ion chromatography by calculating total amounts of sample from measured conductivity data. *Analytica Chimica Acta*, 156, 169-180, [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85548-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85548-8).
- Vahtinen, O., Metsälä, M., Persijn, S., Vainio, M., Halonen, L., 2014. Adsorption of ammonia on treated stainless steel and polymer surfaces. *Applied Phys. B*, 115, 185-196, <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5590-3>.
- Vahtinen, O., Metsälä, M., Halonen, L., Persijn, S., Leuenberger, D., Niederhauser, B., 2018. Effect of moisture on the adsorption of ammonia. *Applied Phys. B*, 124, 189, <https://doi.org/10.1007/s00340-018-7054-2>.
- Viatte, C., Guendouz, N., Dufaux, C., Hensen, A., Swart, D., Van Damme, M., Clarisse, L., Coheur, P., Clerbaux, C., 2023. Measurement report: Ammonia in Paris derived from ground-based open-path and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 23, 15253–15267, <https://doi.org/10.5194/acp-23-15253-2023>.
- Volten, H., Bergwerff, J.B., Haaima, M., Lolkema, D.E., Berkhout, A.J.C., van der Hoff, G.R., Potma, C.J.M., Wichink Kruit, R. J., van Pul, W. A. J., and Swart, D. P. J., 2012, Two instruments based on differential optical absorption spectroscopy (DOAS) to measure accurate ammonia concentrations in the atmosphere, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 413–427, <https://doi.org/10.5194/amt-5-413-2012>.
- von Bobruzki, K., Braban, C. F., Famulari, D., Jones, S. K., Blackall, T., Smith, T. E. L., Blom, ... & Nemitz, E., 2010. Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques. *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 91-112, <https://doi.org/10.5194/amt-3-91-2010>.
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., ... & Bastian, S., 2012. Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Technol.* 5, 657-685, <https://doi.org/10.5194/amt-5-657-2012>.
- Whitehead, J.D., Longley, I.D. and Gallagher, M.W., 2007. Seasonal and Diurnal Variation in Atmospheric Ammonia in an Urban Environment Measured Using a Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer, *Water, Air, and Soil Pollut.*, 183, 317-329.

- Whitehead, J.D., Twigg, M., Famulari, D., Nemitz, E., Sutton, M.A., Gallagher, M.W. and Fowler, D., 2008. Evaluation of Laser Absorption Spectroscopic Techniques for Eddy Covariance Flux Measurements of Ammonia. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6, 2041-2046, <https://doi.org/10.1021/es071596u>.
- WHO, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project Technical Report. <https://doi.org/10.1007/BF00379640>.
- Wilkinson, M.D., Dumontier, M., Aalbersberg, I.J., Appleton, G., Axton, M., Baak, ... & Mons, B., 2016. The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship. *Sci Data*3, 160018, <https://doi.org/10.1038/sdata.2016.18>.
- Wyers, G.P., Otjes, R.P., Slanina, J., 1993. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. *Atmos. Environ. A. GT*, 27, 13, 2085-2090, [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90280-C](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90280-C).
- Zhou, C., Zhou, H., Holsen, T.M., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., Schwab, J.J., 2019. Ambient ammonia concentrations across New York State. *J. Geophys. Res.: Atmospheres*, 124, 8287-8302, <https://doi.org/10.1029/2019JD030380>.