

TRABAJO FIN DE MÁSTER

ANÁLISIS DE CONCENTRACIONES Y TASAS DE DEPOSICIÓN SECA DE NH₃ EN EL VALLE DEL EBRO MEDIANTE INTERPOLACIÓN

Autor: Miguel Arner Val

Director: Martín de Luis Arrillaga y Miguel Escudero

Máster Universitario en

**Tecnologías de la información geográfica para la ordenación del
territorio: sistemas de información geográfica y teledetección**

Septiembre 2024



Universidad
Zaragoza

**Departamento de Geografía
y Ordenación del Territorio**



RESUMEN

El amoníaco es un gas que en la atmósfera presenta tiempos de residencia cortos, ya que suele depositar y si no, reacciona con ácidos para formar partículas. Estas partículas tienen efectos muy nocivos sobre la salud y los ecosistemas, pero sobretodo el amoníaco depositado genera problemas de eutrofización en ecosistemas vulnerables, pudiendo llegar a aportar grandes cantidades de nitrógeno. La agricultura y la ganadería son las principales fuentes emisoras, aunque también existen otras muy relevantes en el entorno urbano. En España existen muy pocos estudios sobre este contaminante y aún menos en nuestra zona de estudio, siendo que es un hotspot a nivel europeo. Además, los países de la UE están consiguiendo reducir sus emisiones de amoníaco, mientras que España las está aumentando. Este estudio presenta los resultados de las interpolaciones y su posterior transformación a tasas de deposición de amoníaco en la vertiente norte del valle del Ebro aragonés. Los métodos de interpolación permiten conocer la distribución del contaminante en la zona donde no contamos con mediciones puntuales. La realización de distintas técnicas de interpolación (Inverso de la distancia, kriging y cokriging) nos permite elegir el resultado que más se adapte más a la realidad, condicionada por el comportamiento del contaminante. La distribución de este en los mapas se ve afectada por la inclusión de variables climáticas, topográficas e incluso las relativas a fuentes de emisión, mejorando en ciertos casos esos resultados. Además, al presentar muestreos en distintos periodos con variables meteorológicas distintas nos permite comparar los resultados entre ellos, variando la elección del resultado más adecuado. Una vez seleccionados se puede ya calcular las tasas de deposición y por lo tanto conocer la cantidad de amoníaco depositado como nitrógeno y con especial relevancia en áreas pertenecientes a la Red Natura 2000, ya que son zonas que debido a sus características son zonas singulares tienen gran importancia para la fauna y la flora.

Palabras clave: Amoníaco, NE, Aragón, España, Kriging

ABSTRACT

Ammonia is a gas that has short residence times in the atmosphere, as it tends to deposit and otherwise react with acids to form particles. These particles have very harmful effects on health and ecosystems, but above all the ammonia deposited generates eutrophication problems in vulnerable ecosystems, and can even contribute large quantities of nitrogen. Agriculture and livestock farming are the main sources of emissions, although there are also other very relevant sources in the urban environment. There are very few studies on this pollutant in Spain and even fewer in our study area, even though it is a European hotspot. Moreover, EU countries are managing to reduce their ammonia emissions, while Spain is increasing them. This study presents the results of the interpolations and their subsequent transformation into ammonia deposition rates on the northern slope of the Aragon's Ebro valley. The interpolation methods allow us to know the distribution of the pollutant in the area where we do not have point measurements. The use of different interpolation techniques (inverse of the distance, kriging and cokriging) allows us to choose the result that best adapts to reality, conditioned by the behaviour of the pollutant. The distribution of the pollutant on the maps is affected by the inclusion of climatic and topographic variables and even those related to emission sources, improving in certain cases these results. Furthermore, by presenting samples in different periods with different meteorological variables, we can compare the results between them, varying the choice of the most appropriate result. Once selected, deposition rates can be calculated and therefore the amount of ammonia deposited as nitrogen can be known, with special relevance in areas belonging to the Natura 2000 Network, as these are areas which, due to their characteristics, are unique areas of great importance for fauna and flora.

Key words: Ammonia, NE, Aragon, Spain, Kriging

1 CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	5
1.1	AMONIACO	5
1.2	CASO DE APLICACIÓN.....	9
1.3	JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	9
2	ÁREA DE ESTUDIO.....	10
3	OBJETIVOS.....	12
4	MATERIALES Y MÉTODOS.....	13
4.1	MEDICIONES NH ₃	13
4.2	INTERPOLACIÓN	18
4.3	DEPOSICIÓN	19
5	RESULTADOS	21
5.1	CONDICIONES ATMOSFÉRICAS.....	22
5.1.1	VERANO	22
5.1.2	INVIERNO.....	22
5.2	INTERPOLACIÓN	23
5.3	TASAS DE DEPOSICIÓN	30
5.4	CASO DE APLICACIÓN.....	32
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	34
7	BIBLIOGRAFÍA.....	37
8	ANEXOS.....	43

1 INTRODUCCIÓN

1.1 AMONIACO

El amoniaco (NH_3) es una base gaseosa fuerte y corrosiva que reacciona de forma violenta con ácidos (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR), s.f.). Por otro lado, se trata de la tercera especie nitrogenada más frecuente en la atmósfera, por detrás del nitrógeno gas (N_2) y del óxido de nitrógeno (N_2O) (Seinfeld & Pandis, 1998). Además, es el único gas alcalino primario en la atmósfera (Reche et al., 2022) y principal responsable del exceso de nitrógeno en ecosistemas vulnerables. A nivel de salud, el NH_3 juega un papel importante, ya que, aumenta la exposición de la población a $\text{PM}_{2.5}$, materia particulada con un diámetro menor de 2.5 micras (UNECE, 2020). Este tipo de material particulado puede estar compuesto por sustancias químicas orgánicas, polvo, hollín y metales (California Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA), s.f.).

En cuanto a las principales fuentes de amoniaco gas, podemos encontrar tanto las provenientes de procesos naturales como las producidas por el ser humano, conocidas también como antropogénicas (UNECE, 2020). La principal fuente de emisión es la volatilización producida por la descomposición de deshechos ganaderos. Siguiendo a esta tenemos las pérdidas por parte de la vegetación y las de los campos agrícolas, principalmente debidas por el uso de fertilizantes nitrogenados (Sutton et al., 2008). Estos procesos hacen que la principal fuente de emisión a nivel global de amoniaco sea la agricultura y la ganadería, siendo el 70% de las emisiones a escala global y el 93% en Europa (EEA, 2020). Añadido a esto, la mitad del estiércol generado en Europa por la actividad ganadera viene del ganado vacuno, el 30% del porcino y el 20% del avícola (IIASA, 2017). Por otro lado, los fertilizantes minerales también juegan un papel importante, ya que su uso contribuye en un 20% a las emisiones y, especialmente, los fertilizantes sintéticos como la urea, que son ampliamente usados y baratos, aun siendo que, en Europa, predominan aquellos basados en nitrato de amonio (UNECE, 2020). Para terminar de caracterizar las emisiones de amoniaco, el resto de estas son las correspondientes a las producidas en el ámbito urbano como son el tráfico, la industria y el ámbito doméstico (UNECE, 2020).

Con respecto al comportamiento del amoniaco en la atmósfera, sabemos que este tiene un tiempo de residencia muy corto, de entre unas horas a un día (Ferm, 1998). Como consecuencia, será depositado rápidamente en zonas cercanas a las fuentes de emisión o, en contraposición, formará

material particulado mediante reacciones químicas. Por ello, y porque la altura a la que se emite el gas es muy cercana al suelo, cerca de las fuentes de emisión y de la superficie encontraremos las concentraciones más altas (Ferm, 1998). Debido a esto, si queremos cuantificar la cantidad de amoníaco que se deposita, tendremos que utilizar modelos de dispersión atmosféricos a corto plazo. Estos, se basan en variables como ratio de emisión, tipo de fuente, características del terreno y condiciones meteorológicas (Theobald, 2012). Algunos autores han estimado esa proporción, pudiendo ser de entre el 20 y 60% dentro de los 2 km desde la fuente emisora, según las características de la superficie y la meteorología (Asman et al., 1998; Schou et al., 2006). Además, en estos modelos de dispersión del NH_3 , se considera que las reacciones químicas de transformación pueden ser ignoradas durante las dispersiones a corta distancia, ya que la ratio de reactividad del amoníaco es lo suficientemente baja. También se considera que las ratios de deposición húmeda son bajas en desplazamientos de corta distancia, ya que, la pluma (modelo de dispersión que se le asigna debido a la forma de desplazarse el contaminante en el foco de emisión (García Reynoso, s.f.)) no alcanza la suficiente altura como para interactuar con las nubes y la probabilidad que llueva durante un periodo de dispersión a corta distancia es muy baja (Loubet et al., 2009). Y, finalmente que, la deposición seca es la dominante durante periodos de dispersión a corta distancia, ya que, la pluma está cerca de la superficie y el proceso es continuo.

En el caso de que no deposite directamente el amoníaco, podrá reaccionar y generar materia particulada y, ya que la atmósfera no favorece la deposición de partículas finas, que estos compuestos tienen una mayor estabilidad y que la formación de amonio se produce a mayores alturas, tendrán velocidades de deposición reducidas y tiempos de residencia extensos (Irwin & Williams, 1988). Esto se traduce en que podrán desplazarse una mayor distancia (cientos de kilómetros) respecto a la ubicación de la fuente de emisión, dependiendo de las condiciones climáticas (Erisman et al., 2007). Este caso en el que se da la formación de partículas es muy relevante, ya que, los aerosoles son los que producen las mayores incertidumbres en los modelos climáticos (IPCC, 2014). Como hemos dicho el amoníaco no depositado reaccionará con ácidos fuertes neutralizándolos y formando así ese material particulado (sales de amonio). Esto se conoce como “proceso de gas a partícula” (Behera & Sharma, 2012), siendo más efectivo en las capas más bajas de la atmosfera y durante el día. En la neutralización, el amoníaco, tiene preferencia por el ácido sulfúrico (H_2SO_4), con lo que se forma sulfato de amonio sólido ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). El exceso de NH_3 , entonces, podrá formar nitrato de amonio semivolátil (NH_4NO_3) o cloruro de amonio (NH_4Cl), a partir de ácido nítrico (HNO_3) y clorhídrico (HCl), respectivamente.

El amoníaco gaseoso también está involucrado en otros procesos en la atmósfera al poder llegar a afectar a la higroscopicidad de las partículas, cualidad que determina la capacidad de agua

que estas pueden acumular. También puede llegar a afectar al crecimiento de las partículas ya formadas e incrementar el pH del agua del aerosol, solubilizando las especies ácidas (Nair & Yu, 2020).

Como consecuencia de estos procesos, las emisiones de NH_3 en Europa provocan episodios de elevadas concentraciones de partículas en ciertas regiones, excediendo así los valores límites normativos de partículas (EEA, 2019), coincidiendo estas zonas con las que mayor concentración de actividad agrícola y ganadera presentan (Lelieveld et al., 2015). Vista la importancia de las emisiones relacionadas con la actividad agropecuaria, es importante contar con medidas para reducirlas, con el fin de mejorar la calidad del aire, del agua, el clima, la biodiversidad y la salud. Además, la aplicación de estas medidas en macrogranjas posee mayor importancia, ya que el 4% de las granjas producen el 80% del estiércol mundial (TFRN, 2010).

Como hemos comentado al principio, existen también otras fuentes de emisión de NH_3 que, a pesar de que sus aportes a las emisiones globales no son tan grandes como las de la agricultura y la ganadería, tienen gran relevancia en ámbitos urbanos, debido a la exposición de la población a estos contaminantes en zonas con alta densidad demográfica. Estas fuentes corresponden con el tráfico de carretera, procesos industriales de fabricación de NH_3 y fertilizantes, emisiones humanas y de animales domésticos, aguas residuales, vertederos, combustión de carbón y quema de biomasa (Sutton et al., 2000). Dentro de estas, las aguas residuales, los sistemas de recogida de basura, productos de limpieza y emisiones procedentes de vehículos son las más relevantes en zonas urbanas (Perrino et al., 2002; Anatolaki and Tsitouridou, 2007; Alebic-Juretic, 2008; Behera & Sharma, 2010; Reche et al., 2012; Pandolfi et al., 2012). Sin olvidar que la quema de biomasa es una relevante fuente de emisión de amoníaco, a pesar de que está menos estudiada y muy posiblemente en el contexto del cambio climático vaya adquiriendo cada vez más relevancia (Misselbrook, 2011).

Siguiendo con la caracterización del contaminante, en el ámbito de la salud, los efectos del amoníaco son principalmente indirectos y debidos a la formación de materia particulada de tipo secundario inorgánico (Loubet et al., 2009).

Por lo que sabemos, la exposición al amoníaco puede producir de forma directa efectos exotérmicos y alcalinos en tejidos epiteliales del ojo y del tracto respiratorio (Nair & Yu, 2020), desde irritación hasta quemaduras. En cambio, de forma indirecta y causada por la formación de $\text{PM}_{2.5}$, pueden producirse diversos efectos como: la reducción en la esperanza de vida, enfermedades de corazón, pulmones, cerebro, asma o diabetes (UNECE, 2020). Algunas estimaciones revelan que una reducción del 50% de las emisiones de amoníaco supondría una reducción de la mortalidad de cerca de 250.000 personas (Poizzer et al., 2017).

Los ecosistemas terrestres y acuáticos, en cambio, son sensibles al exceso de concentración de amoníaco y exhiben diversas respuestas como: acidificación del suelo, eutrofización o agotamiento de oxígeno (Myles, 2009). Una consecuencia de estos efectos sería la pérdida de biodiversidad vegetal, afectando también a la variedad de otras especies como mariposas y aves. También puede llegar a producir daño en las hojas y retardar el crecimiento de las plantas (UNECE, 2020).

Hemos hablado de la formación de partículas por parte de la presencia de amoníaco en la atmósfera, cuya composición principalmente son partículas sólidas y líquidas, suspendidas y dispersas en el aire, que, además están clasificadas según su diámetro. Esta clasificación diferencia las partículas finas, aquellas cuyo diámetro aerodinámico es menor o igual a 2.5 μm , $\text{PM}_{2.5}$, de las gruesas, cuyo diámetro aerodinámico es inferior a las 10 micras, PM_{10} . Otra de la clasificación existente es la que diferencia el origen de la actividad que las genera, si son naturales o antropogénicas. (MITERD, s.f.; Franco Pineda, 2020). Las características químicas de las partículas varían dependiendo de las condiciones meteorológicas y fuentes de emisión.

Como hemos visto los impactos de este material particulado es bastante relevante, por lo que organismos como la OMS y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) reportan listados de los contaminantes más comunes en el aire, y de mayor relevancia por su implicación en la salud, coincidiendo en ambos este contaminante (WHO, 2006). En el 2016 la OMS estimaba que alrededor del 91% de la población mundial no respiraba aire limpio y, la mitad de la población en áreas urbanas estaba expuesta a índices de contaminación atmosférica 2.5 veces superiores a los estándares, atribuyéndole cerca de 3.8 millones de muertes debido a enfermedades del sistema respiratorio (WHO, 2018). Actualmente, diferentes estudios atribuyen cerca de 7 millones de muertes prematuras en todo el mundo a una pobre calidad del aire. Estas muertes son debidas principalmente a enfermedades pulmonares, cardiovasculares y cancerígenas relacionadas con altas concentraciones de material particulado (PM) (Billet et al., 2018; Dockery et al., 1993; García & Rojas, 2016; Linares & Díaz, 2008; Oyarzún, 2010; WHO, 2018).

Como hemos visto, las partículas finas afectan de gran forma en la salud humana, ya que son inhaladas y pueden penetrar en el sistema respiratorio e incluso pueden llegar a alcanzar los alveolos pulmonares. Esto permite llevar sustancias nocivas a zonas altamente sensibles, lo que puede estar relacionado con el incremento de la mortalidad y morbilidad (MITERD, s.f.). Por ello, la OMS, recomienda una media anual de $\text{PM}_{2.5}$ de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y para PM_{10} de 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 2021). En cambio, la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, establece unos valores límites de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{PM}_{2.5}$ y de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} .

1.2 CASO DE APLICACIÓN

Para terminar con los resultados llevaremos a cabo un análisis de la deposición en unas áreas concretas. Estas zonas han sido seleccionadas debido a que son ecosistemas sensibles en los que cierta deposición de nitrógeno puede llegar a alterar el ecosistema de gran forma, ya que del buen estado del humedal dependen tanto la vegetación como aves singulares con gran un valor ecológico. Además todas pertenecen a la Red Natura 2000, esto además de justificar su selección debido a tener una mayor relevancia, nos permitirá comparar nuestros valores de deposición con la carga crítica de este tipo de ecosistemas que estipula la UNECE, siendo la misma en todos ellos. La carga crítica es ratio de deposición límite por el cual no se producen efectos dañinos importantes en ciertos ecosistemas (Posthumus, 1988)

- Galacho de El Burgo de Ebro
- Galacho de La Cartuja
- Galacho de la Alfranca
- Galacho de Juslibol
- Reserva Natural Dirigida de las Saladas de Chiprana
- Laguna de Sariñena

Los tres primeros pertenecen a la Reserva Natural de los Galachos del Ebro, siendo además catalogada como Zona de Especial Conservación (ZEC) y Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA). Siguiendo en la zona más cercana a Zaragoza encontramos el Galacho de Juslibol, que esta categorizado como Lugar de Importancia Comunitaria (LIC) y considerado Lugar de Interés Geológico y Humedal Singular de Aragón, además cuenta con un Plan Especial de Protección, Conservación y Mejora. Terminando con la provincia de Zaragoza encontramos las Saladas de Chiprana, una reserva natural que además está catalogada como ZEC y está incluida en la Lista de Humedales de Importancia Internacional (Convenio RAMSAR). Por último, tenemos en la provincia de Huesca la Laguna de Sariñena, una reserva natural incluida en el Convenio RAMSAR, además de ser el mayor humedal salino de la Península Ibérica y el mejor conservado de la Europa Occidental.

1.3 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

A pesar de que las emisiones de PM_{2.5} y PM₁₀ en la UE-27 disminuyeron un 30% y un 32%, respectivamente, de 2005 a 2020 según los inventarios, las emisiones de NH₃ experimentaron una

escasa reducción, de 8% únicamente (EEA, 2022). Aunque este descenso cumple con el objetivo del Protocolo de Gotemburgo para las emisiones de amoníaco, este sigue siendo, de los contaminantes precursores de PM_{2.5} secundario, el que menor porcentaje de reducción ha sufrido. Estudios realizados mediante teledetección (Viatte et al., 2021), estimaron un aumento aproximado del 2% por año en las concentraciones de NH₃ en Europa durante el periodo de 2008 a 2018. Los máximos locales en Europa se encuentran al norte de Europa (Países Bajos y Alemania) como consecuencia de la alta actividad agrícola y ganadera. En cambio, en otras zonas de Europa occidental son debidas más bien a la actividad industrial y, en el valle del Ebro, a la cría de porcino. Destacar que España lidera con un 22% el número de cabezas de porcino en Europa, además, con un claro incremento desde 2013. Además, dentro de España, Aragón lidera el número de cabezas de cerdo con más de 877,000 cerdos en 2020 y con un incremento en el número de animales desde 2013 de casi un 38%. Además, siendo que la segunda comunidad Autónoma con mayor cantidad de cabezas de ganado porcino es Cataluña, resulta entonces que la zona del NE de la Península Ibérica es un hotspot de NH₃ a nivel europeo, constatado por los estudios de medición mediante teledetección mencionados. A pesar de la importancia del amoníaco como gas reactivo en la atmósfera, aún existen incertidumbres en la magnitud de las emisiones del contaminante, así como en los rangos de concentraciones existentes en aire ambiente. Esto debido a la falta de mediciones atmosféricas de este tanto en Europa como, a nivel particular, en España y en Aragón.

2 ÁREA DE ESTUDIO

El valle del Ebro, ocupa gran parte de esta cuenca hidrográfica, al noreste de España. En Aragón (**Figura 2.1**), se ve limitado al norte por las sierras prepirenaicas, al sur por la cordillera ibérica y, al este y al oeste, por los límites administrativos de la comunidad autónoma. La parte central de este valle es un área que cuenta con una topografía suave, sin embargo, el comportamiento de las variables climáticas presenta un alto grado de complejidad espacial (Vicente & Saz, 2002). Dentro de esta zona encontramos nuestra área de estudio correspondiente a ciertos municipios contenidos en las comarcas de la Ribera Alta del Ebro, Cinca Medio, Litera, Campo de Borja, Bajo Martín, Campo de Cariñena, Matarraña, Valdejalón, Ribera Baja del Ebro, Bajo Aragón, Campo de Belchite, Somontano de Barbastro, Bajo Cinca, Central, Ribagorza, Monegros, Hoya de Huesca y Cinco Villas.

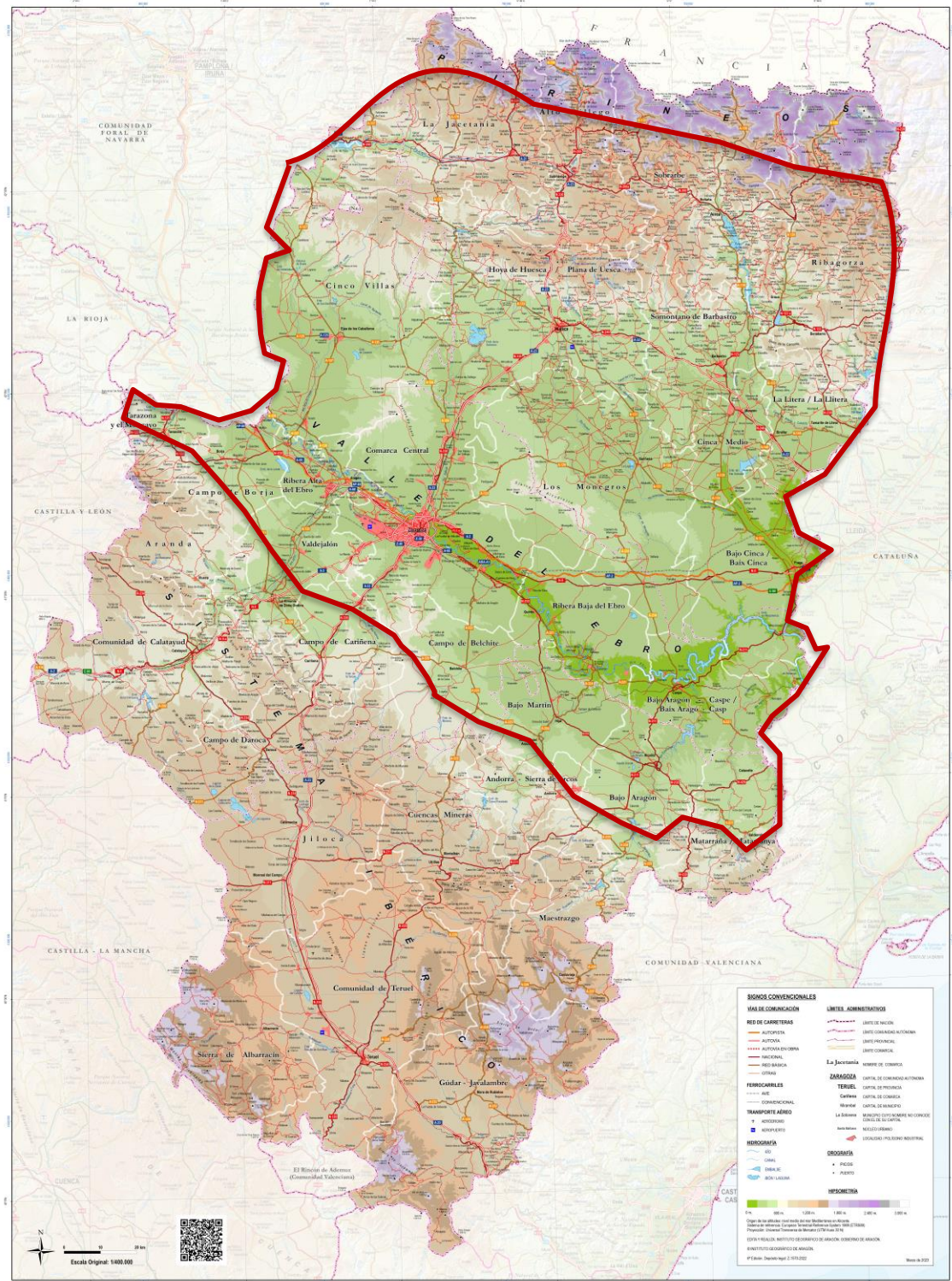


Figura 2.1. Mapa de Aragón 2023 con la zona de estudio aproximada. ICEARAGON.

Este valle presenta características similares a los de otras cuencas mediterráneas, al tener un carácter continental, semiárido y que presenta grandes contrastes entre el invierno y el verano.

Estructuralmente, el valle posee eje muy marcado que condiciona la presencia del aire, por lo que el viento adquiere dos componentes: W-NW (cierzo) y E-SE (bochorno), siendo el primero la componente dominante. Este viento fluye de forma paralela al eje del valle en dirección hacia el Mediterráneo y es característico por ser frío y seco (Cuadrat, 2004). El bochorno, en cambio, presenta mayor temperatura, además, de ser irregular y ligero (Escudero et al., 2014). Por otro lado, las precipitaciones totales anuales varían de 300 a 450 mm, aunque en algunos casos pueden llegar a superarse los 800 mm en las áreas montañosas. Estos valores tan bajos varían, además, de forma acusada según el año. Siguiendo con la caracterización del valle, las temperaturas medias varían de forma anual entre los 14°C y los 16°C en zonas con menor altitud y valores inferiores a los 11°C en los sectores con mayor altura. Estas temperaturas son suaves, pero existe mucha diferencia durante el año, donde se llegan a registrar temperaturas mayores a 40°C en verano y, en invierno, menores a -10°C (Cuadrat, 1999). Estas características, entre otras, permiten que se dé un gran desarrollo de la actividad agrícola y ganadera en el valle. La gran conectividad a lo largo de este y su gran tránsito contribuyen de gran manera a la contaminación atmosférica. Alrededor del mismo, encontramos zonas con alta población y una industria muy desarrollada como son las zonas metropolitanas e industriales de Cataluña y Comunidad Valenciana, la zona metropolitana de Madrid y el País Vasco (Escudero et al., 2014). Zaragoza es la ciudad más grande del valle del Ebro aragonés, cuenta con 682.513 habitantes (Padrón municipal, 2023) y seguida por Huesca con 54.136 habitantes (Padrón municipal, 2023). Las zonas urbanas restantes del estudio son de bastante menor tamaño, siendo Utebo la más grande de esta clase con tan solo 18.955 habitantes (Padrón municipal, 2023).

3 OBJETIVOS

Objetivos generales:

- Generar superficies ráster de concentraciones de NH₃, a partir de información puntual obtenida de forma in situ, en campañas de muestreo previas realizadas en el área de estudio y derivar tasas de deposición de amoníaco a partir de ellas.

Objetivos específicos:

- Generar mapas de concentración de amoniaco según el periodo muestreado, verano o invierno, mediante los métodos de interpolación: Inverso de la distancia, Kriging y Cokriging.
- Comparar los resultados obtenidos mediante los distintos métodos, y evaluar los que se adaptan mejor a cada uno de los dos periodos de muestreo.
- Analizar la distribución espacial de las concentraciones en los mapas de concentración interpolados.
- Generar una capa ráster a partir de las tasas de deposición del contaminante y de las concentraciones predichas por el que se considere el mejor método de interpolación para cada periodo de muestreo.
- Utilizar la capa generada de deposición con el fin de aplicar esa información a zonas vulnerables dentro de nuestra zona de estudio.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MEDICIONES NH₃

Con el objetivo de evaluar las concentraciones de amoniaco en campo se ha hecho uso de dosímetros (captadores pasivos). Estos captadores están formados por:

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

-Una *tapa de polipropileno* que sella el extremo del *cilindro*.

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

-Un *aro* que, mediante encaje, permite fijar el *filtro de fibra de vidrio*

-Un *filtro de teflón* de $1.2\ \mu\text{m}$ y una *malla de acero* inoxidable (38.5% de porosidad) que sellan el lado contrario del *cilindro*

-*Arandela* que permite mantener fijos el *filtro de teflón* y la *malla de acero*

El *aro* y la *arandela* permiten una apertura de 20 mm pudiendo producirse así la difusión molecular del aire que circula por él.

Las partes del dosímetro se pueden ver en la **Figura 4.1.1**.



Figura 4.1.1. Componentes del dosímetro utilizado en el estudio.

El montaje se produce de la siguiente forma, los dosímetros se colocan sobre un soporte, una placa rectangular de PVC con unos orificios para colocar los dosímetros. La placa queda, entonces, colocada de forma horizontal, quedando los captadores boca abajo y con una tapa por encima como protección. Este procedimiento se puede ver en la **Figura 4.1.2**. En cada punto de muestreo se colocan dos dosímetros para obtener las medidas por duplicado y reducir las pérdidas de datos. En el caso de que, en la recogida, se obtengan los dos dosímetros correctamente, se realizará el promedio de la concentración entre los dos captadores en el análisis de laboratorio. Añadir, que en puntos aleatorios se colocan blancos de muestreo, uno en cada ruta. Este blanco de muestra es un dosímetro, igual que el de las mediciones normales, pero con la tapa del propio dosímetro puesta, de forma que queda aislado del exterior. Mediante un velcro podemos colocar blancos de muestra en la parte superior de la tapa del soporte. El filtro por tanto no debería captar concentraciones reseñables de amoníaco, que, en caso contrario, nos daría información de posibles contaminaciones asociadas a la sistemática del

muestreo. En ese caso se tendría en cuenta sus valores para, en las mediciones, aplicar la corrección correspondiente o invalidar los datos. Para su correcta conservación durante las rutas, los dosímetros se mantuvieron refrigerados mediante el uso de neveras portátiles y acumuladores de frío.



Figura 4.1.2. Colocación de los dosímetros durante el muestreo.

Se colocaron 77 filtros en invierno y 78 en verano, añadiendo el punto del campus de la Escuela Politécnica Superior de Huesca (EPSH). Estos filtros estuvieron expuestos durante 15 días, variando las fechas según la localización.

- Periodo de verano: 07/07/22-21/07/22 o 08/07/22-22/07/22.
- Periodo de invierno: 23/02/23-09/03/23 o 24/02/23-10/03/23.

En la **Figura 4.1.3** se muestran los puntos en los que se realizó las mediciones de amoniaco. Estos se seleccionaron evitando emplazamientos cercanos a fuentes emisoras directas, pudiendo

priorizar así la evaluación de la exposición a la población. Además, estos puntos podemos diferenciarlos entre urbanos o con influencia agrícola/ganadera.

Los puntos urbanos están dividirlos en tres clases: tráfico, fondo urbano y suburbanos. La diferencia es que, los de tráfico están localizados en las principales vías de tráfico, con gran flujo de vehículos. En cambio, los puntos de fondo están en zonas donde no hay una gran afluencia de vehículos, por ende, se espera unos menores valores de concentración. Esto se produce al existir una mayor distancia con las fuentes de emisión y, en consecuencia, no se ven afectados de forma directa. Además, la realización de mediciones en este tipo de puntos es relevante, ya que son mediciones representativas de los niveles base existentes en las ciudades. También se muestreó puntos de tráfico y fondo urbano en zonas céntricas y en zonas de expansión, más próximos hacia la periferia de las ciudades. Como última clase de punto de muestreo, se han colocado en zonas suburbanas, aquellas ubicadas a la salida de las ciudades, con el fin de evaluar la influencia de la actividad agrícola en el entorno de la ciudad. En añadido, con el fin de evaluar la relevancia de las fuentes de emisión, relativas a la descomposición de residuos y presencia de aguas residuales, se han colocado puntos de muestreo en la depuradora de Zaragoza y Mercazaragoza. Finalmente, los puntos con influencia agrícola ganadera fueron seleccionados debido a su presencia en zonas con densidad de granjas, especialmente de porcino. Los puntos muestreados y su correspondiente clasificación se pueden observar en la **Tabla 4.1.1**.

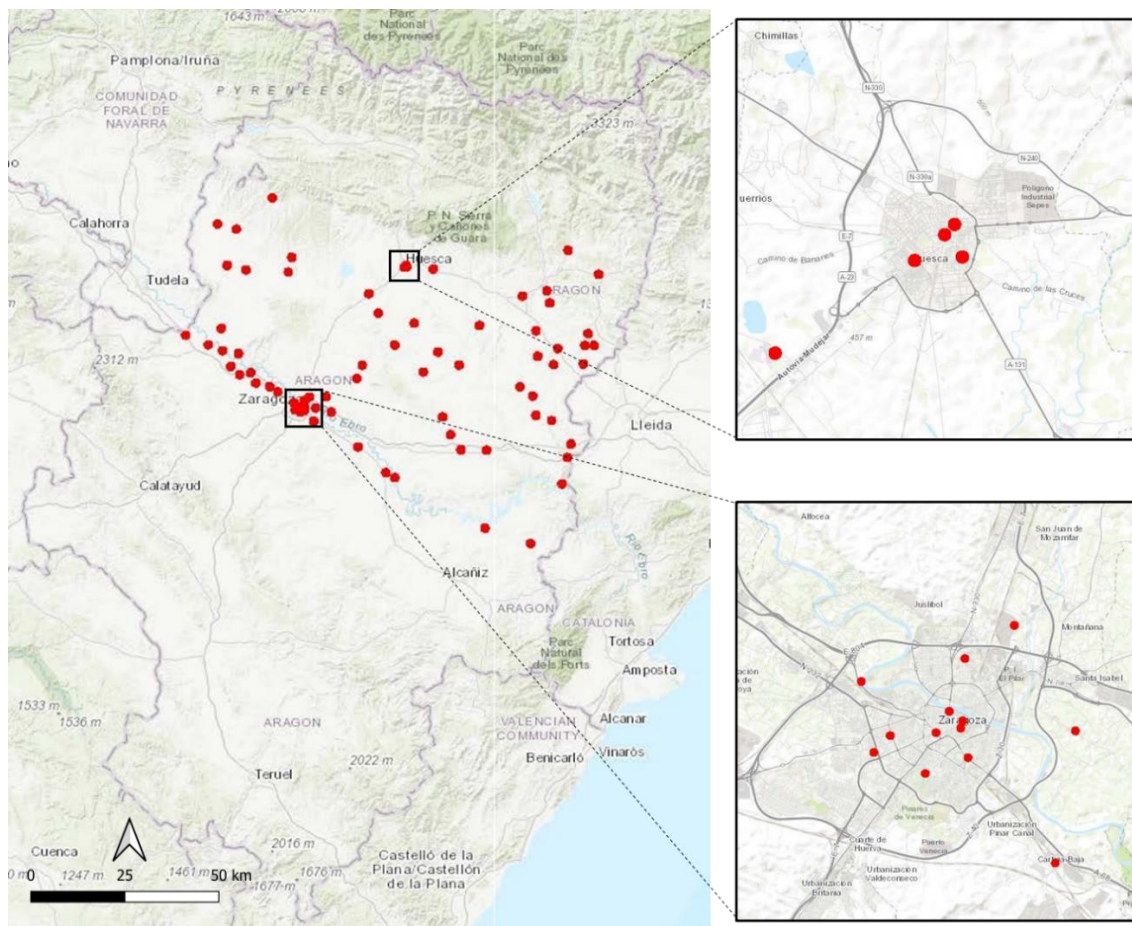


Figura 4.1.3. Ubicación de los puntos de muestreo de amoniaco.

El análisis en laboratorio de los filtros utilizados en las campañas de muestreo se realizó en el Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (Valencia), mediante el método del indofenol (Querol et al., 2001). Para poder utilizar este método, previamente el NH_3 es quimiadsorbido por el ácido fosfórico, convirtiéndose así en ion amonio (NH_4^+), el cual, ya puede ser analizado mediante espectrofotometría. Para la determinación espectrofotométrica se utiliza una longitud de onda de 653 nm. La concentración de ion amonio en la muestra corresponde a la masa de NH_3 recogida en los dosímetros. Las concentraciones en aire ambiente de NH_3 se determinan en función de la masa recogida y del tiempo de muestreo a partir de la ley de Fick's, teniendo en cuenta la geometría del aro de polipropileno, de la membrana de teflón, la malla de acero inoxidable y el anillo de acero a partir de la **Fórmula 4.1.1** ubicada en los *ANEXOS*.

4.2 INTERPOLACIÓN

La interpolación es el proceso que nos permite predecir valores desconocidos a partir de los valores que sí que se conocen en ubicaciones cercanas, que pueden estar distribuidas de forma regular o irregular.

Los datos que se han utilizado con el fin de generar los mapas de interpolación se han extraído de diferentes fuentes. La capa con las concentraciones tanto, de la campaña de verano como de invierno, fueron obtenidas a partir de la realización de los muestreos de en las mismas, obteniendo así un archivo csv con las características de cada punto. Otras capas como los rasters de las variables climáticas (velocidad del viento, temperatura, radiación solar) se extrajeron de la base de datos ERA5-Land, ofreciéndonos una resolución de 9km, que, posteriormente, se reescaló a un píxel de 1km. Por otro lado, la capa correspondiente al número de cabezas de ganado se obtuvo del “Instituto Aragonés de Gestión Ambiental” (INAGA), seleccionando las que estaban ubicadas en nuestra zona de estudio y posteriormente pasándolas a formato ráster, y la capa de elevación a partir de un modelo digital de elevaciones (MDE), perteneciente a la Confederación Hidrográfica del Ebro (CHE). Estas variables las hemos utilizado para generar los mapas de Cokriging utilizando 3 variables explicativas, realizando combinaciones entre las disponibles de tal forma que todas las variables interactúen entre sí de todas las formas posibles, obteniendo así 10 mapas con combinaciones de variables distintas.

Los métodos utilizados han sido el IDW, Kriging y Cokriging, ya que son los más utilizados en materia de calidad del aire (Wong et al., 2004; Horalek, 2006; Mesquita, 2013; Sánchez, 2011). Las fórmulas de sus cálculos se pueden ver en los *ANEXOS*, **Fórmula 4.2.2.1**, **Fórmula 4.2.2.2** y **Fórmula 4.2.2.3**.

En cuanto al funcionamiento de los métodos, el IDW es un interpolador local, aquellos que usan únicamente la información disponible proveniente de mediciones reales, y exacto, al usar directamente datos de la variable a interpolar como referencia (Vicente Serrano & Saz Sánchez, 2016). En este caso, se combina la forma de interpolar de los polígonos Thiessen, que estiman el valor del punto más cercano a la observación, con la diferencia de que los cambios entre polígonos no son tan bruscos, sino que son graduales. El Kriging, funciona igual pero además tiene en cuenta el conjunto total de los puntos medidos y la correlación espacial entre los valores para la asignación de los pesos, lo que lo hace más flexible. Esto permite predicciones óptimas en función de la variabilidad espacial de los datos (Borrough & McDonnell 1998) y analizar los datos de forma objetiva (Kitanidis, 1997). La dificultad de los distintos métodos geoestadísticos aumenta en función del número de

variables introducidas (Vicente Serrano & Saz Sanchez, 2002). En cuanto al Cokriging, se produce una combinación de los valores de los datos (Isaaks & Srivastava, 1989)

La calidad de los resultados de la interpolación depende de la precisión, el número y la distribución de los puntos conocidos utilizados en el cálculo y de lo bien que la función matemática modele correctamente el fenómeno (Aranoff, 1991). En nuestro caso, y de forma general, al no tener una gran cantidad de muestreos y, además, que la distribución no sea homogénea, se refuerza la necesidad de contar con controles de calidad de la información y usar métodos estandarizados (Rhoades & Salinger, 1993; Easterling & Peterson, 1995; Alexandersson & Moberg, 1997). Por ello, se han ido desarrollando métodos estadísticos que permiten predecir datos, especialmente en zonas montañosas debido a la complejidad topográfica y la gran diversidad de microambientes, de los cuales es más difícil predecir la información (Daly et al., 1994; Daly et al., 2002; Prudhomme & Reed, 1998; Goovaerts, 1999). Sin embargo, la contaminación atmosférica puede tener un marcado carácter local debido a las fuentes locales de emisión y a su variabilidad temporal. Estas fluctuaciones en el patrón de concentración se deben principalmente a fenómenos meteorológicos. Se suma a esto, la importancia de tener este tipo de información en esas zonas ya que, tienden a concentrarse en ellas actividades agrícolas, económicas y recreativas (Vicente serrano et al., 2003).

Por tanto, para la validación de los diferentes métodos se utilizan estadísticos que permiten comparar las predicciones realizadas frente al dato real de las mediciones (Vicente serrano et al., 2003). Uno de ellos es el r^2 , que, a pesar de poder indicar cierta validez de nuestros modelos, en ocasiones se ha destacado que no termina de ser determinante (Willmott, 1982). Por ello se utilizan otros estadísticos para comprobar la eficacia del método, como el error cuadrático medio (RMSE), siendo este uno de los mejores (Willmott, 1982). Este estadístico suma las diferencias entre las medias de las unidades observadas y los valores predichos, aunque uno de sus problemas es que los errores grandes en los modelos obtienen mucho peso en la validación. Corresponde a la **Fórmula 4.2.2.4** en los *ANEXOS*.

A parte del uso de estadísticos para la validación de modelos, también se recomienda utilizar el criterio subjetivo y ver qué tan razonable puede ser ese modelo, como puede ser el conocimiento sobre el clima y sobre la zona de estudio (Vicente serrano et al., 2003).

4.3 DEPOSICIÓN

Hasta ahora, el análisis previo ha sido con el finde evaluar las concentraciones de amoniaco en aire. Sin embargo, como hemos visto en la introducción y podemos ver representado en la **Figura**

4.3.1. el amoniaco después de ser emitido tiene diversos caminos a seguir, siendo el más común la deposición directa, como amoniaco gas. Por lo que con este apartado se busca conocer cuánto de ese amoniaco termina depositando en el suelo.

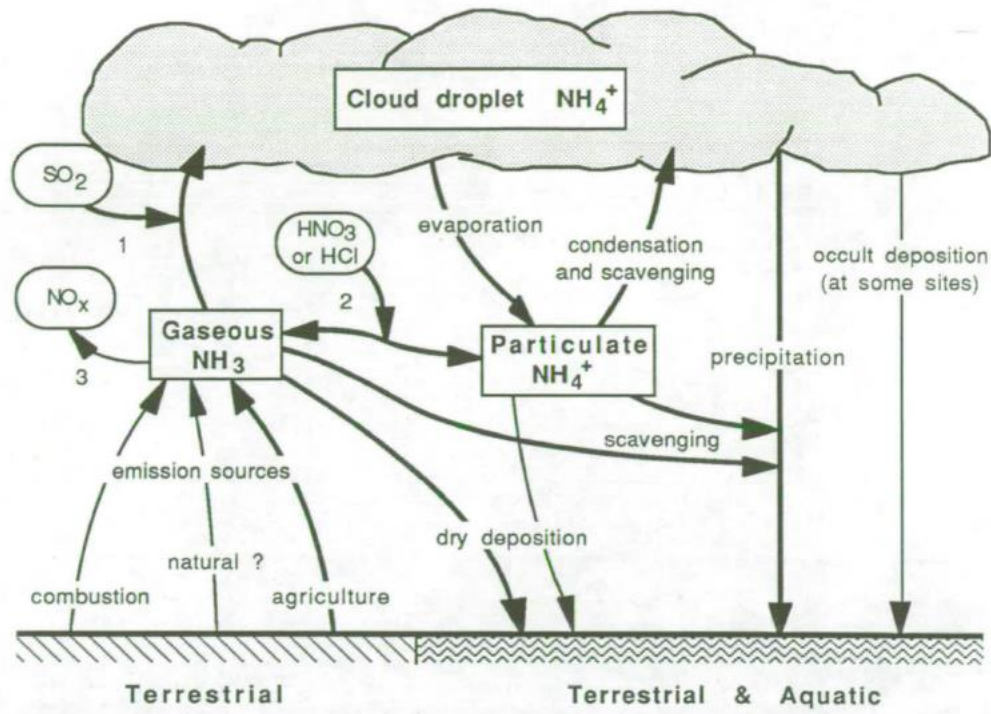


Figura 4.3.1. Diagrama de flujo del amoniaco. Sutton 1990.

Muchas veces, la única forma de conocer la exposición de un contaminante a un receptor sensible, como puede ser zonas silvestres, es a través del uso de modelos de dispersión del aire. Es importante que estos modelos sean establecidos correctamente para representar la situación más realista y que nos permita cuantificar la deposición del amoniaco (Natural Resources Wales, 2019). Debido a esto vamos a utilizar como modelo de dispersión el definido en *Natural Resources Wales, 2019*, que tiene en cuenta las características de la fuente, como la tasa de emisión, temperatura y velocidad, número y distribución de las instalaciones de almacenaje, siendo estas representadas correctamente en el modelo. Este nos indica que tal y como la literatura científica sugiere, la velocidad de deposición seca del amoniaco es dependiente de la concentración y se ve reducida significativamente a altas concentraciones. También es importante conocer las incertidumbres del modelo proveniente de diversas fuentes, como: turbulencia atmosférica, el modelo en sí mismo que describe el transporte de contaminantes en la atmósfera, los datos de variables climáticas, la rugosidad del suelo y la estimación de las tasas de emisión. Considerando todo esto, la **Fórmula 4.3.1** y **Tabla**

4.3.1 de los *ANEXOS* nos permiten calcular la deposición en nuestra zona de estudio en función de la concentración. En cada píxel, por tanto, se le va a aplicar el dato de velocidad de deposición seca (m/s), en función del valor de la concentración de amoníaco, de acuerdo con la **Tabla 4.3.1**. Además, en el rango de concentraciones menores a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, seleccionaremos 0.02 m/s como valor de velocidad de deposición, al considerar nuestra zona de estudio como vegetación baja.

En un determinado lugar, la concentración de amoníaco en el aire puede ejercer efectos directos sobre la vegetación o indirectos a través de su deposición en el suelo. La Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas (UNECE) ha establecido criterios medioambientales conocidos como niveles críticos para la protección de la vegetación frente a los efectos directos y cargas críticas para la protección de los ecosistemas contra los efectos indirectos de la deposición de contaminantes. El nivel o la carga críticos para el lugar, variará en función de la sensibilidad de la vegetación. Generalmente, para el amoníaco, si se cumple el nivel crítico para un sitio de vida silvestre, este nivel proporcionará suficiente protección en relación con los efectos de la deposición. Sin embargo, ocasionalmente, cuando se establece un nivel crítico más alto para proteger la vegetación contra los efectos directos del amoníaco, al ser los suelos bastante más sensibles, no se llega a cumplir la protección del lugar al completo. Por lo tanto, la deposición de amoníaco debe estimarse para compararla con las cargas críticas teniendo en cuenta en todo momento la acidez y el aporte de nitrógeno (Natural Resources Wales, 2019).

5 RESULTADOS

Pasamos a presentar los resultados obtenidos, inicialmente, un resumen de las condiciones atmosféricas acaecidas durante las dos campañas de mediciones. También se presentan, tanto los mapas de distribución generados, como su posterior análisis, derivados de la interpolación con una única variable (IDW y Kriging), múltiples variables (Cokriging) y la posterior selección de los mapas de distribución más adecuados para cada época del año, estimando sobre estos las tasas de deposición y finalmente, realizando el caso de aplicación derivado de estos resultados.

5.1 CONDICIONES ATMOSFÉRICAS

Continuamos analizando las condiciones atmosféricas de las dos campañas de muestreo (verano/invierno), cuyos parámetros meteorológicos fueron extraídos de cuatro estaciones de la red Autonómica de calidad del aire: Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón, ubicadas en el dominio cubierto en la campaña de NH₃. Los datos de los parámetros meteorológicos están plasmados en las **Figuras** y **Tablas** ubicadas en los *Anexos* (**5.1.1**, **5.1.2**, **5.1.3**)

5.1.1 VERANO

La campaña se llevó a cabo entre los días 07 y 22 de Julio de 2022. Este periodo de la campaña, como podemos ver en la **Tabla 5.1.1** y **Figura 5.1.2**, fue seco y muy caluroso, con temperaturas sobre 30°C y máximas de 40°C, niveles de humedad relativa moderados de entre 26% y 48%, prácticamente sin presencia de nubes, teniendo valores altos de radiación solar y velocidades del viento generalmente reducidas, con promedios entre 0.5 y 0.9 ms⁻¹. Además, en la **Figura 5.1.1**, podemos apreciar direcciones de viento dominantes típicamente en el valle del Ebro que se alinean en la dirección E. La componente NW presenta vientos generalmente de mayor intensidad y la componente SE con vientos más suaves. Estas dos direcciones se intuyen también en Bujaraloz, debido a su proximidad con el valle, aunque con un viento de intensidad menor y teniendo como una canalización principal de componente SW y NE. En Monzón y Huesca, la circulación fue claramente dominante del S y, además en Monzón, con una componente mayoritaria SE, debido a la canalización del Cinca.

5.1.2 INVIERNO

La campaña se llevó a cabo entre los días 23 de febrero y 10 de marzo de 2023. Este periodo, representado en la **Tabla 5.1.2** y **5.1.4**, tuvo algunas precipitaciones, principalmente en la zona oriental y en los primeros días del muestreo. Esto dejó valores bajos de radiación, sobre todo los primeros días. En cuanto a la temperatura vemos valores moderadamente bajos, sobre los 8°C de media y con mínimas de hasta -3.5°C. Además, contamos con una humedad relativa alta en general, rondando el 50% de media y una velocidad del viento moderada con valores de entre 0.5 y 1.6 ms⁻¹ en promedio. En cuanto a las componentes del viento (**Figura 5.1.3**), podemos observar que en

Fuentes de Ebro se muestra una muy dominante con vientos intensos, siendo casi únicamente NW. No hay componente SE, siendo estas dos direcciones típicas en el valle del Ebro. En cuanto a Bujaraloz, se sigue viendo esa influencia del valle, presentando por lo general un viento de componente NW, W o SW. En Huesca encontramos un viento con dirección NE, mientras que en Monzón posee un comportamiento bimodal con direcciones contrarias, NW y SE, siendo la meridional algo menos intensa. En Monzón se vuelve a observar el efecto de la canalización del Cinca. Respecto a verano observamos una intensidad mayor de los vientos de forma general, con el dominio de vientos atlánticos de componente oeste.

5.2 INTERPOLACIÓN

La **Figura 5.2.1** presenta el primer caso, donde tenemos un mosaico de mapas correspondientes al periodo de verano, en el cual, encontramos métodos como el inverso de la distancia, con un RMSE de 2.57. Los resultados de este tipo de métodos pueden llegar a ser validos en este tipo de casos, ya que la forma de desplazarse de un contaminante, y en especial del amoniaco, es muy dependiente de la distancia a la fuente de emisión, sin embargo, puede que la falta de presencia de variables explicativas limite la fiabilidad del método en este caso, al solo tener presente como variable la concentración de NH_3 . En cambio, en el caso del Kriging, que como hemos visto, es un interpolador parecido al inverso de la distancia, pero de cierta forma más fiable, tenemos un RMSE de 2.463, sin embargo, no se aprecia una diferencia muy acusada en cuanto al error entre estos dos métodos. Pasamos entonces al resto de mapas, que son ya los correspondientes al método de Cokriging. En estos casos añadimos 3 variables más a parte de la variable concentración, lo que hace que los mapas sean más complejos y a priori puedan ser más fiables. Con este método encontramos RMSE de entre 2,56 y 3.47. A la hora de decidir cuál es el método más fiable de los realizados debemos tener en cuenta que, aunque el método de Cokriging sea más complejo y, además, tenga un error parecido a los de las interpolaciones generadas con IDW y Kriging, incluso siendo menor con respecto al IDW, este Cokriging llega a presenta en algunos casos un patrón espacial con mayor coherencia espacial, de acuerdo a las características físicas y orográficas del territorio. Por lo tanto, seleccionamos como método más adecuado para verano el Cokriging basado en las variables: elevación, radiación solar y cabezas de ganado, además, siendo que estas ya sabemos que están altamente correlacionadas con las concentraciones de amoniaco. En comparación de este Cokriging y el que mayor RMSE tiene, realmente la diferencia radica en una única variable, sustituyendo la variable velocidad del viento por la de cabezas de ganado. Esto podría explicarse debido a, que pesar de que la variable velocidad del viento sí que es una variable explicativa de la distribución de las

concentraciones de amoníaco, es posible que las interacciones entre estas variables dentro del modelo no sean lo suficientemente relevantes como para tener un mejor modelo. Quizás la falta de homogeneidad y cantidad de mediciones realizadas, como hemos comentado en alguna ocasión, pueda influir en ello también. Otras variables, como la temperatura, tampoco participan en ese Cokriging de menor RMSE, a pesar de estar altamente correlacionados. Por otro lado, viendo los resultados apreciamos que existen diferencias entre los RMSE de los mapas de verano e invierno y sin ser estos proporcionales, siendo distinto el mejor método en verano que en invierno, sin embargo, la explicación de la variabilidad de RMSE y los resultados obtenidos es la misma en invierno que en verano. Esta diferencia en los resultados según el periodo puede deberse a que la distribución de las concentraciones de amoníaco en una época puede depender más de unas variables, cuando esas mismas variables en la otra estación tengan un peso menor. También los puntos de muestreo en verano e invierno no son completamente los mismos, ya que existían dosímetros que no pudimos obtener de vuelta para analizarlos y, por lo tanto, puntos que en verano sí que tenían medición en invierno puede que no tuvieran o viceversa. Además, el hecho de presentar poca cantidad de muestras puede llegar a generar una variabilidad que perjudique la fiabilidad de los resultados. En cuanto a los resultados de invierno podemos observar un intervalo de valores de RMSE desde 3.7 hasta 4.06, teniendo mayores errores que en verano, por lo general. Pasamos entonces al análisis visual de los resultados, donde podemos apreciar que las concentraciones más altas tienden a estar presentes al este y mayormente alejadas del valle del Ebro, la zona con menores concentraciones usualmente y que, en algunos casos, nos permite verlo representado de azul como en el caso c) de verano. En algunos resultados, se ven asignadas las mayores concentraciones a la zona del Somontano, Cinca, Monegros y la capital zaragozana como el a), b), e), g), h), j) y l), otros que asignan esos máximos a la zona norte, especialmente el alto gallego, Sobrarbe y la Ribagorza, mapas c), d), f), i) y k). En cambio, los menores valores de concentración de amoníaco estarían ubicados principalmente en el valle del Ebro y la zona oeste de la región, Jacetania, Cinco Villas y Ribera alta del Ebro, existiendo menores diferencias entre los mapas. Esta distribución se da también en invierno, sin embargo, es fácilmente apreciable que en invierno la zona de menores concentraciones es significativamente menor, habiendo menor variabilidad entre las concentraciones y, además, siendo estas mayores. Mapas como el d), i) y k) en verano vemos que representan las concentraciones de forma muy segmentada y de forma paralela, aumentando esta conforme nos acercamos al noreste y si analizamos las variables que conforman estos mapas, todas coinciden en la variable temperatura y la variable velocidad del viento. Este tipo de mapas podríamos considerar que no representan de forma adecuada las concentraciones de amoníaco.

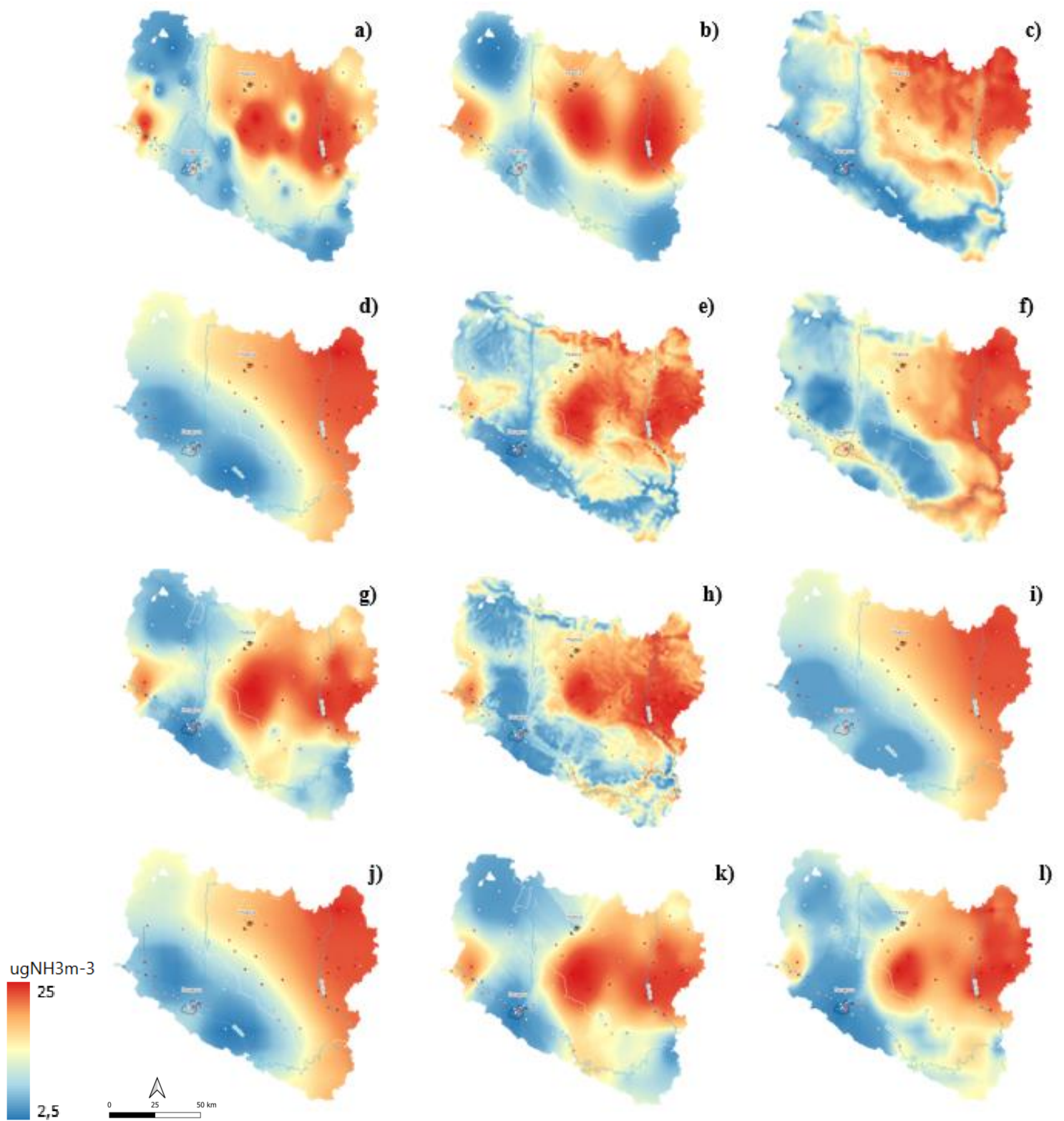


Figura 5.2.1. Mapas correspondientes al periodo de verano, 07/07/2022-22/07/2022. a) IDW b) Kriging c) Cokriging ETR d) Cokriging ETV e) Cokriging ETG f) Cokriging ERV g) Cokriging ERG h) Cokriging EVG i) Cokriging TRV j) Cokriging TRG k) Cokriging TVG l) Cokriging RVG.

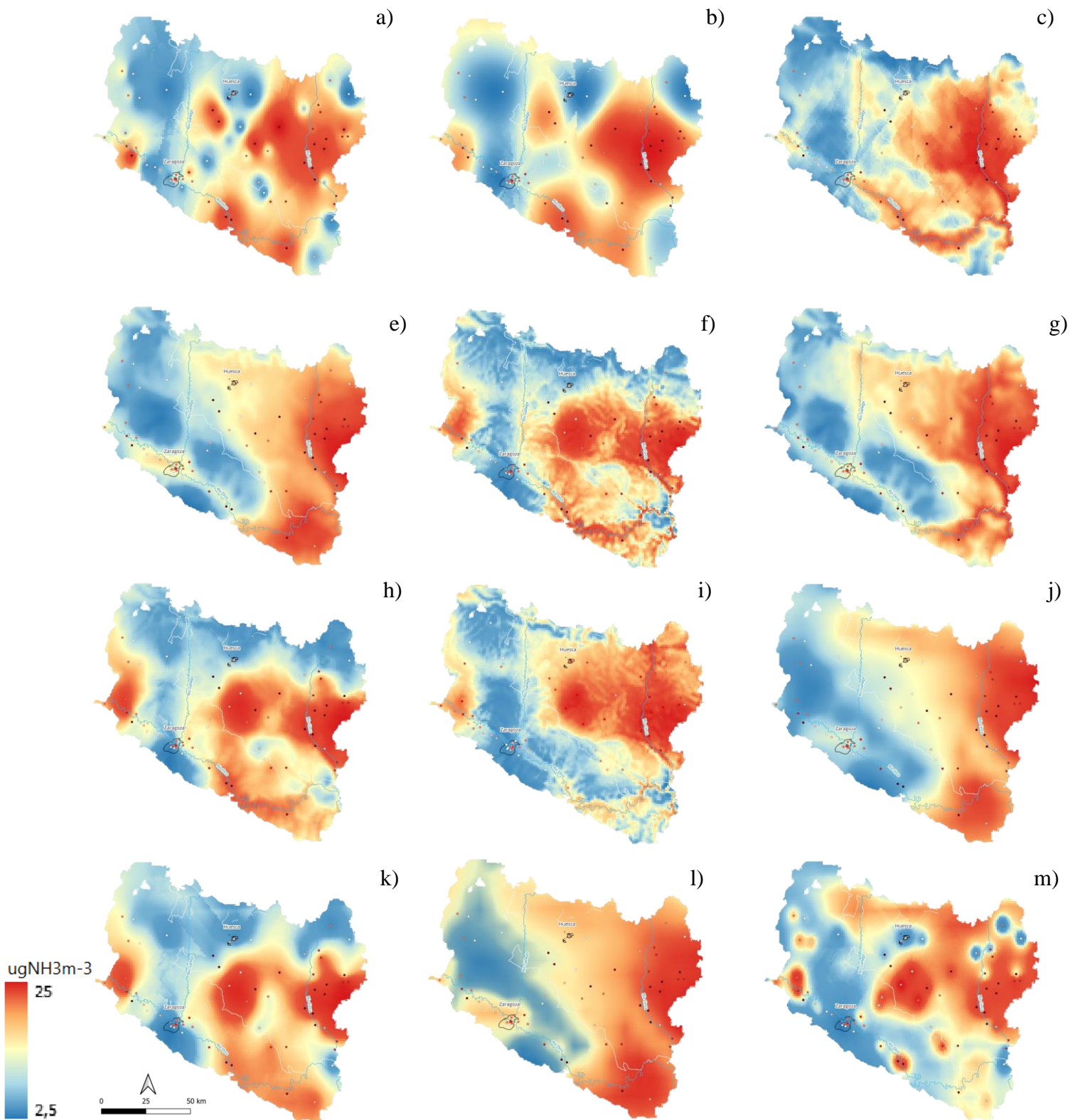


Figura 5.2.2. Mapas correspondientes al periodo de invierno, 23/02/2023-09/03/2023. a) IDW b) Kriging c) Cokriging ETR d) Cokriging ETV e) Cokriging ETG f) Cokriging ERV g) Cokriging ERG h) Cokriging EVG i) Cokriging TRV j) Cokriging TRG k) Cokriging TVG l) Cokriging RVG.

Mapa	Método	Variables	RMSE
a)	IDW	-	2.571
b)	Kriging	-	2.463
c)	Cokriging	Elevación/Temperatura/Radiación solar	3.345
d)	Cokriging	Elevación/Temperatura/Velocidad	3,465
e)	Cokriging	Elevación/Temperatura/Cabezas de ganado	2.755
f)	Cokriging	Elevación/Radiación solar/Velocidad	3,472
g)	Cokriging	Elevación/Radiación solar/Cabezas de ganado	2,566
h)	Cokriging	Elevación/Velocidad/Cabezas de ganado	2,570
i)	Cokriging	Temperatura/Radiación solar/Velocidad	3.457
j)	Cokriging	Temperatura/Radiación solar/Cabezas de ganado	2.580
k)	Cokriging	Temperatura/Velocidad/Cabezas de ganado	3,441
l)	Cokriging	Radiación solar/Velocidad/Cabezas de ganado	2,739

Tabla 5.2.1. Errores cuadráticos medios (RMSE) de cada uno de los mapas generados para el periodo al periodo de verano, 07/07/2022-22/07/2022.

Mapa	Método	Variables	RMSE
a)	IDW	-	3.680
b)	Kriging	-	3.710
c)	Cokriging	Elevación/Temperatura/Radiación solar	4,027
d)	Cokriging	Elevación/Temperatura/Velocidad	3,912
e)	Cokriging	Elevación/Temperatura/Cabezas de ganado	3,688
f)	Cokriging	Elevación/Radiación solar/Velocidad	4,027

g)	Cokriging	Elevación/Radiación solar/Cabezas de ganado	3,698
h)	Cokriging	Elevación/Velocidad/Cabezas de ganado	3,963
i)	Cokriging	Temperatura/Radiación solar/Velocidad	4,057
j)	Cokriging	Temperatura/Radiación solar/Cabezas de ganado	3,744
k)	Cokriging	Temperatura/Velocidad/Cabezas de ganado	3,953
l)	Cokriging	Radiación solar/Velocidad/Cabezas de ganado	3,923

Tabla 5.2.2. Errores cuadráticos medios (RMSE) de cada uno de los mapas generados para el periodo al periodo de invierno, 23/02/2023-09/03/2023.

Tras haber analizado los resultados de los Cokriging con las variables combinadas, realizamos un Cokriging únicamente con la variable concentración y una de las variables de las que hacíamos uso en los Cokriging, anteriormente, obteniendo así 5 mapas más para cada periodo de estudio. Esto con el fin de analizar qué tan correlacionada está una variable según el modelo y, diferenciar la correlación entre variables individuales y no entre las combinaciones de estas. Vemos en verano valores de RMSE de entre 2.4 y 3. Las variables que menos RMSE tienen son cabezas de ganado, elevación y radiación solar, ordenadas de forma ascendente coincidiendo con las variables del mapa de Cokriging que menos error tenía. En invierno obtenemos valores de RMSE de entre 3.71 y 4.02, siendo las variables que menos tienen elevación, temperatura y cabezas de ganado, volviendo a coincidir con el Cokriging que menos error presentaba en invierno. Por lo que, para el siguiente paso, la generación de mapas de deposición, usaremos esos dos mapas

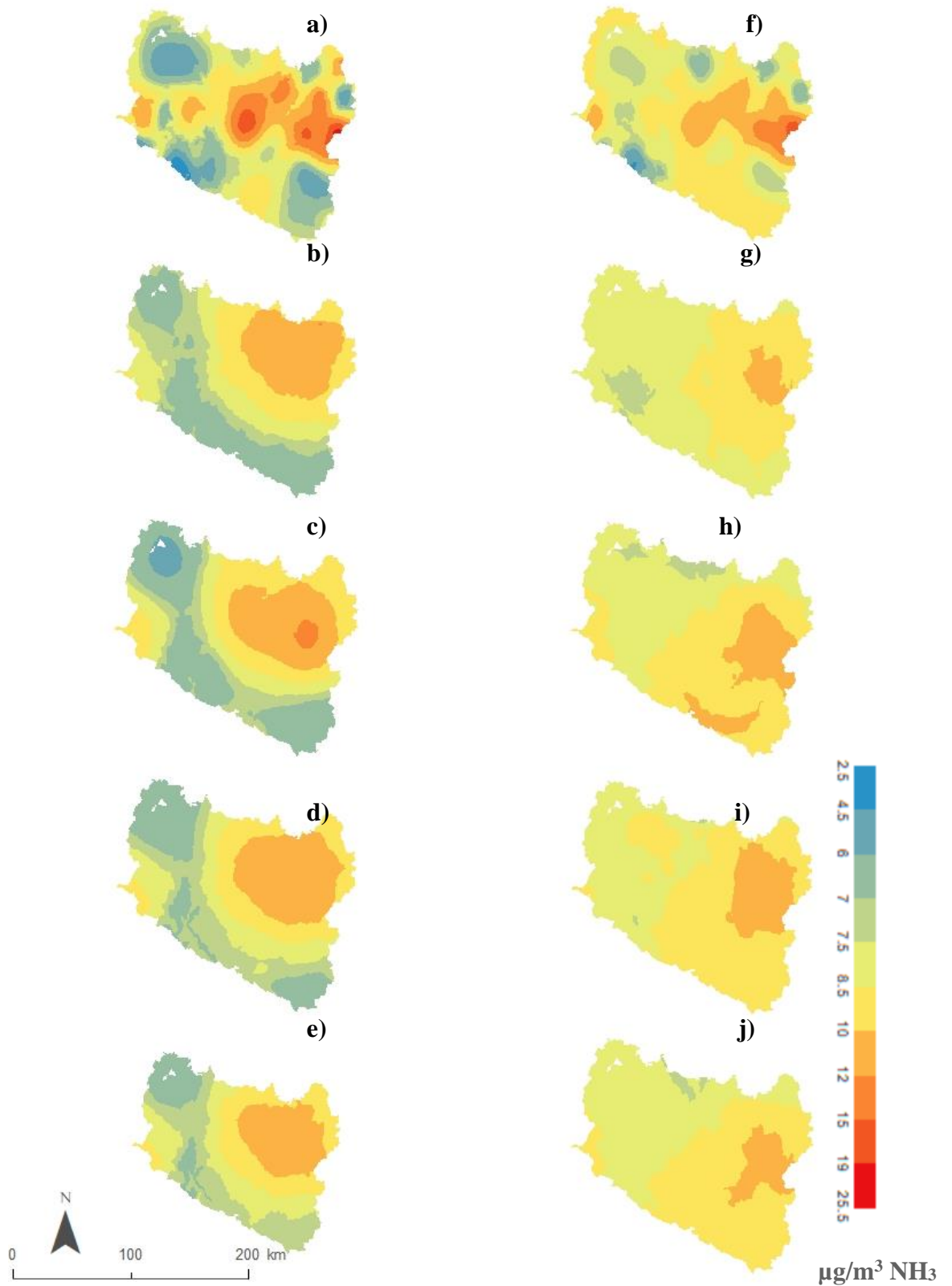


Figura 5.2.3. Mapas correspondientes al periodo de verano, 07/07/2022-22/07/2022(a, b, c, d y e) y al de invierno 23/02/2023-09/03/2023 (f, g, h, i y j). a) y f) Cokriging cabezas de ganado b) y g) Cokriging velocidad del viento c) y h) Cokriging elevación d) e i) Cokriging radiación solar e) y j) Cokriging temperaturas.

Mapa	Método	Variable	RMSE
a)	Cokriging	Cabezas de ganado	2,418
b)	Cokriging	Velocidad del viento	2,963
c)	Cokriging	Elevación	2,732
d)	Cokriging	Radiación solar	2,843
e)	Cokriging	Temperatura	2,938

Tabla 5.2.3. Errores cuadráticos medios (RMSE) de cada uno de los mapas generados para el periodo al periodo de verano, 07/07/2022-22/07/2022.

Mapa	Método	Variable	RMSE
f)	Cokriging	Cabezas de ganado	3,709
g)	Cokriging	Velocidad del viento	3,988
h)	Cokriging	Elevación	3,933
i)	Cokriging	Radiación solar	4,015
j)	Cokriging	Temperatura	3,965

Tabla 5.2.4. Errores cuadráticos medios (RMSE) de cada uno de los mapas generados para el periodo al periodo de invierno, 23/02/2023-09/03/2023.

5.3 TASAS DE DEPOSICIÓN

Una vez seleccionados los mapas basados en el Cokriging que contienen las variables cabezas de ganado, elevación y radiación solar, en verano y el Cokriging con las variables elevación, temperatura y cabezas de ganado, podemos pasamos a aplicar los factores de conversión adecuados para tener las tasas de deposición en nuestra zona de estudio. De esta forma obtenemos los mapas de deposición de amoniaco en nuestra zona de estudio.

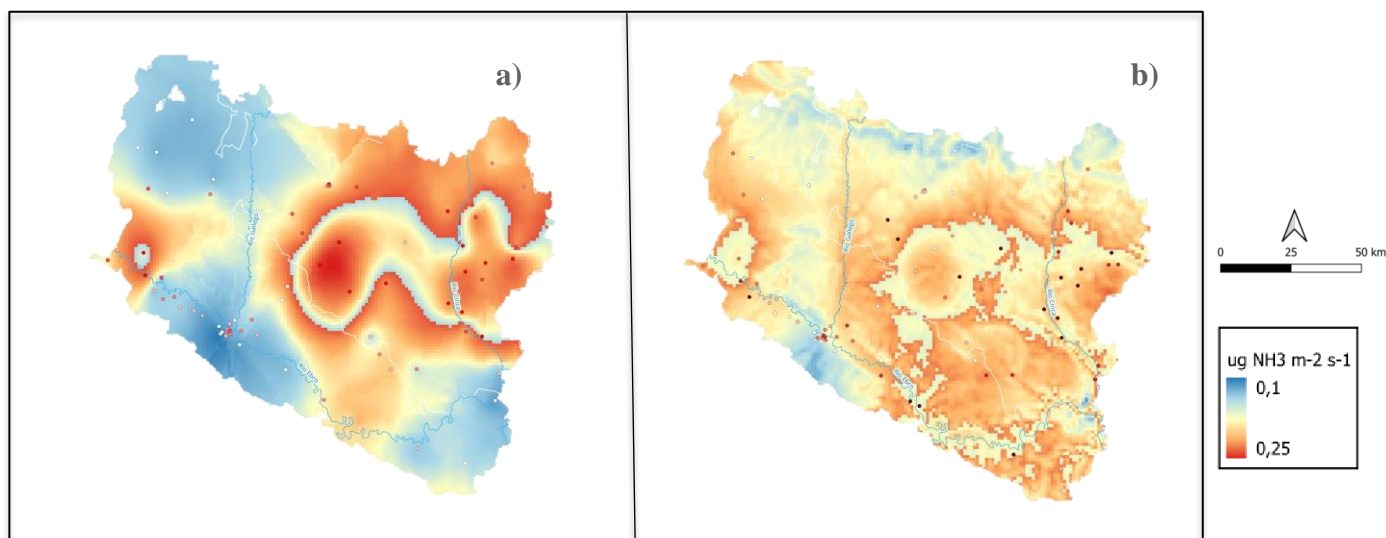


Figura 5.3.2. Mapas de deposición de amoniacó ($\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) para el periodo de verano, 07/07/2022-22/07/2022 y para periodo de invierno, 23/02/2023-09/03/2023. En base a los mapas Cokriging ERG_ver y ETG_inv.

El problema de estos mapas, como podemos ver, es que hay cambios muy bruscos en las tasas de deposición, siendo que deberían presentar una distribución similar a la de los mapas de concentraciones respectivos y por ende tener variaciones más graduales. Por ello, lo que hemos hecho es intentar suavizar esos cambios de deposición tan bruscos, evitando que los valores que están en los límites de las velocidades de deposición generen tanta diferencia entre concentraciones con valores muy próximos. Por lo tanto, esta adaptación del cálculo de las tasas de deposición evita discordancias entre concentraciones cercanas a los límites de los rangos definidos. Este cálculo ha variado el valor de la velocidad de deposición, de forma que cambiaremos los siguientes rangos:

Valores entre 10 y 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$: $0,02*10+0,01(cc-10)$

Valores mayores a 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$: $0,02*10+0,015*10+0,01(cc-20)$

Siendo cc el valor de concentración del píxel en su capa correspondiente

Obteniendo así los mapas de la **Figura 5.3.3**, con una distribución geográfica mucho más lógica. Como podemos ver, las zonas con mayores concentraciones de amoniacó son las que presentan mayor

deposición de este y, a medida que se alejan se reduce esta deposición al disminuir también la concentración de amoníaco debido a una mayor distancia a la fuente de emisión.

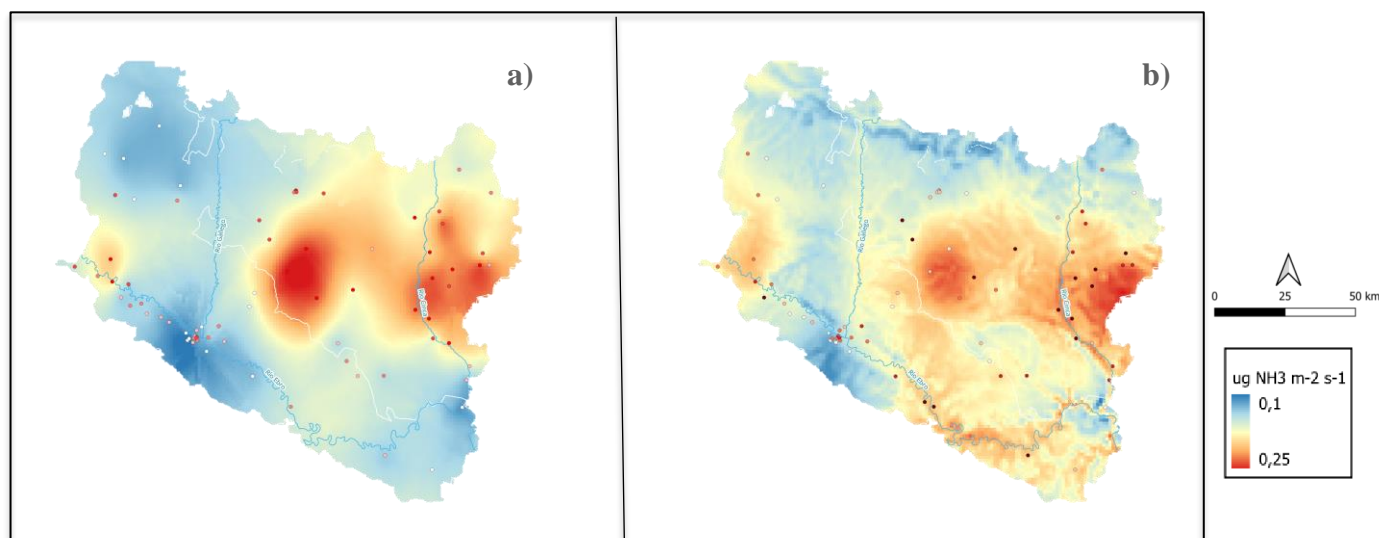


Figura 5.3.3. Mapas corregidos de deposición de amoníaco ($\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) para el periodo de verano, 07/07/2022-22/07/2022 y para periodo de invierno, 23/02/2023-09/03/2023. En base a los mapas Cokriging ERG_ver y ETG_inv.

5.4 CASO DE APLICACIÓN

Después de haber obtenido las tasas de deposición seca de amoníaco anuales ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), pasamos a analizar cuál es la cantidad de amoníaco que puede llegar a depositar en forma de nitrógeno, de forma que llegue a afectar a ecosistemas sensibles. Nuestras zonas elegidas podemos verlas representadas con el perímetro en color rojo en la **Figura 5.4.1** y observar sus correspondientes tasas de deposición en la **Tabla 5.4.1**. Como podemos ver, los valores de deposición tienen poca dispersión, teniendo el mínimo en el galacho de Juslibol con $35,29 \text{ kgNha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ y el máximo en la laguna de Sariñena con $49,30$. Estos valores podemos compararlos con la carga crítica asociada a láminas de agua clasificadas como Red Natura 2000, que corresponden a $10\text{-}15 \text{ kgNha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. Como vemos, los valores obtenidos triplican e incluso llegan a quintuplicar los de referencia superando ampliamente este límite.

Además, al haber obtenido las tasas de deposición de cada zona y tener la superficie de las ubicaciones, podemos calcular la cantidad de amoniaco en forma de nitrógeno que termina depositando en estos ecosistemas anualmente. Como es lógico, áreas más grandes tendrán insumos de nitrógeno mayores, sin embargo, en este caso la laguna de Sariñena, que es la más extensa, también tiene las mayores tasas de deposición, encabezando la lista de las zonas con mayor nitrógeno recibido sobre $32.000 \text{ kgNaño}^{-1}$ bastante diferencia del segundo que es la ubicada en Chiprana con valores sobre los $6.600 \text{ kgNaño}^{-1}$, en cambio la ubicación con menor valor de la lista encontramos al Galacho de la Alfranca que se queda cerca de los 160, muy influencia por su reducida extensión (4,19 ha), ya que en cuanto a tasa de deposición no es la menor.

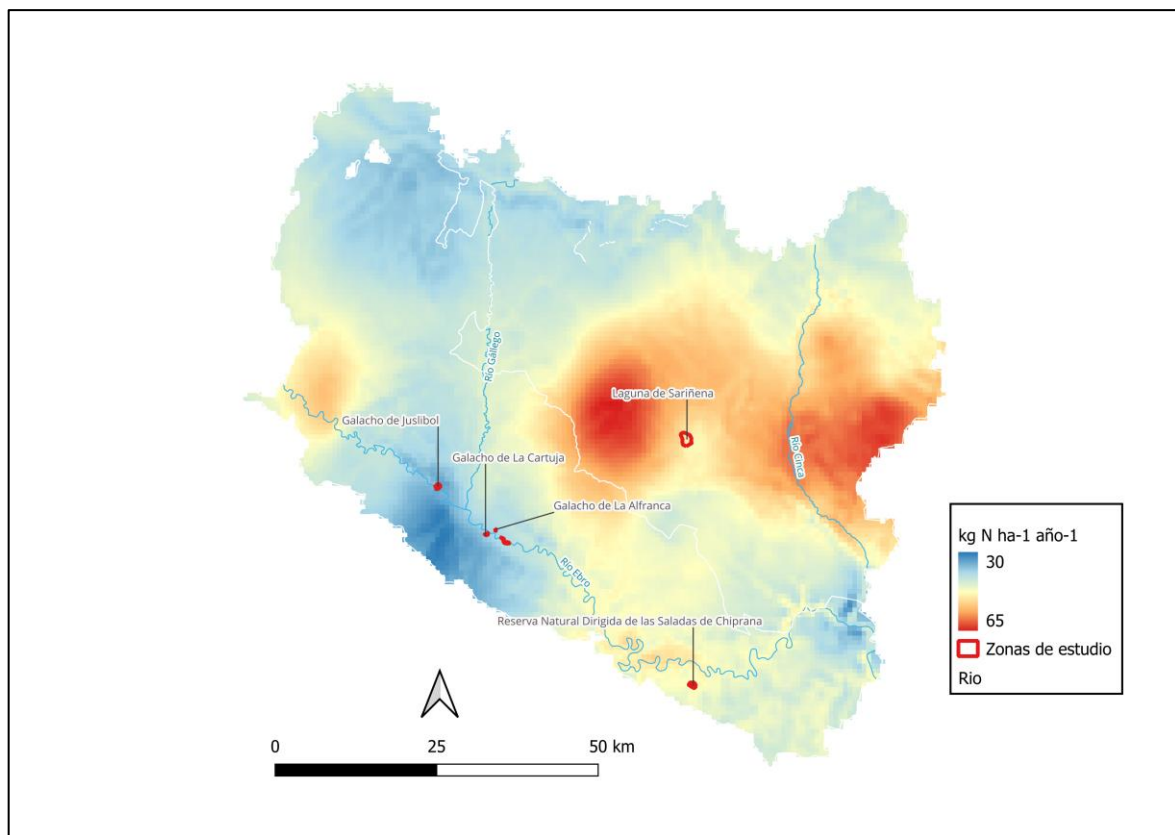


Figura 5.4.1. Mapa con las tasas de deposición de amoniaco, las ubicaciones de las zonas seleccionadas.

Ubicación	Área (ha)	Tasas de deposición (kgNha⁻¹año⁻¹)	Nitrógeno depositado (kgNaño⁻¹)
Galacho de El Burgo de Ebro	67,08	39,65	2660,40
Galacho de Juslibol	107,87	35,29	3807,89
Galacho de la Cartuja	8,90	37,92	337,83
Galacho de La Alfranca	4,19	38,75	162,60
Laguna de Sariñena	651,43	49,30	32117,03
Reserva Natural Dirigida de las Saladas de Chiprana	161,88	47,55	7698,33

Tabla 5.4.1. Ubicaciones seleccionadas, área que comprenden, tasas de deposición y total de amoniaco depositado como nitrógeno.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Este trabajo presenta los resultados de un estudio de la distribución de amoniaco en la vertiente norte del Valle del Ebro Aragonés, realizados mediante diversas interpolaciones de los datos obtenidos en unas campañas previas de muestreo del contaminante, correspondientes a Julio del 2022 y Febrero-Marzo del 2023. Además de las mediciones de amoniaco en toda nuestra zona de estudio también se ha realizado el análisis de la deposición mediante un modelo de dispersión de amoniaco, a partir de los resultados obtenidos en el paso anterior. Finalmente, se ha utilizado esa deposición para conocer la afección del contaminante en un caso de aplicación en zonas con gran importancia medioambiental. A continuación, se presentan las conclusiones principales obtenidas y una serie de recomendaciones y propuestas de líneas futuras de investigación:

1. Las mediciones de contaminantes son muy importantes a la hora de conocer las posibles afecciones tanto al medioambiente como a las personas, por ello las

mediciones puntuales son insuficientes para estudiar este suceso. Técnicas como la interpolación son muy necesarias en estos ámbitos con el fin tener un mayor conocimiento de los niveles y la distribución del contaminante y poder llegar a tomar medidas más efectivas y con un mayor conocimiento de causa.

2. Métodos de interpolación como el inverso de la distancia (IDW), kriging y cokriging son interpoladores muy eficaces a la hora de generar mapas de concentraciones, ya que el valor del píxel depende de la distancia que está del punto de medición, siendo este comportamiento el que presentan los contaminantes respecto a las fuentes de emisión.
3. En cuanto a la fiabilidad de los resultados tanto el IDW como el kriging son métodos que ofrecen resultados muy parecidos, aún siendo que el kriging tiene en cuenta el resto de los valores de los puntos de medida para realizar las estimaciones. El cokriging a pesar de ser el más complejo ofrece resultados con mayor coherencia geográfica y que pueden considerarse más fiables como el basado en las variables elevación, radiación solar y cabezas de ganado, en verano y elevación, temperatura y cabezas de ganado en invierno.
4. Los resultados que ofrecen los interpoladores varían en función de la época del año, siendo más fiables unos métodos que otros según cuando se han tomado los datos. Esto es debido a que no solo las variables climáticas varían en función de la estación del año si no que los puntos que tenemos de mediciones llegan a variar ligeramente. A pesar de ello se reafirma la influencia de las variables climáticas en las concentraciones de amoníaco.
5. Al contar con la concentración de amoníaco en toda nuestra zona de estudio y tener las velocidades de deposición del contaminante podemos conocer las tasas de deposición de este, que geográficamente no variara mucho de la distribución de las concentraciones, ya que tiene velocidades deposición altas que le permiten depositar cerca de la fuente.
6. Las tasas de deposición a su vez nos permiten conocer cuánto nitrógeno aporta el amoníaco cada año en zonas de especial interés por su alto valor ecológico, como son

los galachos del Ebro, el galacho de Juslibol, la reserva Natural Dirigida de las Saladas de Chiprana y la laguna de Sariñena. Estas presentan unos niveles de deposición de nitrógeno anuales hasta 5 veces más altos que la carga crítica estipulada para este tipo de ecosistemas pertenecientes a la Red Natura 2000.

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

1. Monitorear los niveles de amoníaco para poder estudiar la variabilidad diaria o semanal con el fin de obtener información relevante sobre la fenomenología de este contaminante.
2. Generar capas ráster a partir de las de amoníaco con valores de material particulado con un diámetro menor a 2,5 micras, $PM_{2,5}$, proveniente del amoníaco y podamos ver su aporte a la materia particulada en nuestra zona de estudio.
3. Ampliar el número de muestreos para contar una distribución geográfica más homogénea y con mayor cantidad de puntos de medición para mejorar los resultados de las interpolaciones.

7 BIBLIOGRAFÍA

Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA). (2022). Air quality in Europe - 2022 report. <https://www.eea.europa.eu>.

Alebic-Juretic, A. (2008). Investigation of ammonia and ammonium in atmosphere. *Molecular Diversity Preservation International (MDPI)*, 5, 671-682.

Alexandersson, H., & Moberg, A. (1997). Homogenization of Swedish temperature data. *International Journal of Climatology*, 17(1), 25-34.

Anatolaki, C., & Tsitouridou, R. (2007). Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Research*, 85(3-4), 413-428.

Aranoff, S. (1991). *Geographic Information Systems: A Management Perspective*. WDL Publications.

Asman, W. A., Sutton, M. A., & Schjørring, J. K. (1998). Ammonia: Emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytologist*, 139(1), 27-48.

Behera, S. N., & Sharma, M. (2010). Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Science of The Total Environment*, 408(17), 3569-3575.

Behera, S. N., & Sharma, M. (2012). Transformation of atmospheric ammonia and acid gases into components of PM_{2.5}: An environmental chamber study. *Environmental Pollution*, 166, 204-211.

Billet, S., Garçon, G., Dagher, Z., Verdin, A., Ledoux, F., Cazier, F., Courcot, D., Aboukais, A., & Shirali, P. (2018). Ambient particulate matter, oxidative stress, and mutagenicity: The role of particle-associated organic compounds. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 1-17.

Burrough, P. A., & McDonnell, R. A. (1998). *Principles of Geographical Information Systems*. Oxford University Press.

California Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA). (s.f.). Air pollutants: Types, sources, and impacts. <https://oehha.ca.gov>.

Cuadrat, J. M. (1999). Estudio de la dinámica del viento en el valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.

Cuadrat, J. M. (1999). Estudio de la dinámica del viento en el valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.

- Cuadrat, J. M. (2004). Clima y variabilidad del valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.
- Cuadrat, J. M. (2004). Clima y variabilidad del valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.
- Daly, C., Neilson, R. P., & Phillips, D. L. (1994). A statistical-topographic model for mapping climatological precipitation. *Transactions in GIS*, 2(4), 259-285.
- Daly, C., Neilson, R. P., & Phillips, D. L. (2002). A statistical-topographic model for mapping climatological precipitation. *International Journal of Climatology*, 22(2), 145-157.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., & Speizer, F. E. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753-1759.
- Easterling, D. R., & Peterson, T. C. (1995). A new method for detecting and adjusting for artificial shifts in climate data. *Journal of Climate*, 8(2), 828-838.
- Erisman, J. W., Bleeker, A., Galloway, J., & Sutton, M. S. (2007). Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution*, 150(1), 140-149.
- Escudero, A., Vicente, J. L., & Saz, M. A. (2014). Clima y precipitaciones en el valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.
- Escudero, A., Vicente, J. L., & Saz, M. A. (2014). Clima y precipitaciones en el valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.
- European Environment Agency (EEA). (2019). Air quality in Europe - 2019 report. <https://www.eea.europa.eu>.
- European Environment Agency (EEA). (2020). Emissions of air pollutants. <https://www.eea.europa.eu>.
- Ferm, M. (1998). Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: A review. *Science of The Total Environment*, 218(2-3), 151-167.
- Franco Pineda, J. M. (2020). El impacto de las partículas PM2.5 y PM10 en la salud humana. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 36(3), 257-267.
- García Reynoso, J. A. (s.f.). Modelos de dispersión atmosférica: Conceptos y aplicaciones. <http://www.atmosfera.unam.mx>.

- García, L. M., & Rojas, R. R. (2016). Calidad del aire y contaminación en grandes ciudades de América Latina. *Environmental Research Letters*, 11(9), 1-8.
- Goovaerts, P. (1999). *Geostatistics for Natural Resources Evaluation*. Oxford University Press.
- Horalek, J. (2006). Quality of air in the Czech Republic: Evaluation and interpretation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 115(1-3), 1-22.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2014). *Climate change 2014: Synthesis report*. <https://www.ipcc.ch>.
- International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA). (2017). *Ammonia emission abatement techniques: A detailed review of their potential for reducing emissions*. <https://www.iiasa.ac.at>.
- Isaaks, E. H., & Srivastava, R. M. (1989). *An Introduction to Applied Geostatistics*. Oxford University Press.
- Kitanidis, P. K. (1997). *Introduction to Geostatistics: Applications to Hydrology*. Cambridge University Press.
- 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(7569), 367-371.
- Linares, C., & Díaz, J. (2008). Impacto de la contaminación del aire sobre la salud: Realidad y actualidad. *Revista Española de Salud Pública*, 82(1), 77-85.
- Loubet, B., Cellier, P., Milford, C., Sutton, M. A., & Persons, A. (2009). Investigating the role of chemical processes in the atmospheric nitrogen budget of rural áreas. *Atmospheric Environment*, 43(21), 3363-3375.
- Mesquita, A. (2013). Mapping air quality: The use of geostatistics. *Environmental Science & Policy*, 25, 35-46.
- Misselbrook, T. H. (2011). Ammonia emissions from biomass combustion and co-firing. *Environmental Science & Technology*, 45(21), 9133-9139.
- MITERD. (s.f.). *Calidad del aire en España*. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico.
- Myles, L. (2009). Nitrogen deposition and its effects on ecosystems. *Nature Geoscience*, 2, 458-461.

- Nair, A. A., & Yu, F. (2020). A review of ammonia in particulate matter nucleation and growth. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(2), 1199-1220.
- Natural Resources Wales. (2019). *Ammonia Modelling: Best Practice Guide*. Natural Resources Wales.
- Oyarzún, M. J. (2010). Contaminación atmosférica y mortalidad en las principales ciudades de América Latina. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 27(2), 169-174.
- Padrón municipal. (2023). Datos poblacionales de Aragón y principales ciudades. Instituto Nacional de Estadística (INE).
- Padrón municipal. (2023). Datos poblacionales de Aragón y principales ciudades. Instituto Nacional de Estadística (INE).
- Pandolfi, M., Amato, F., Reche, C., Alastuey, A., & Querol, X. (2012). Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *Journal of Aerosol Science*, 42(10), 711-715.
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., & Allegrini, I. (2002). Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy, and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment*, 36(35), 5385-5394.
- Pozzer, A., Tsimpidi, A., Karydis, V., de Meij, A., & Lelieveld, J. (2017). Impact of agricultural emissions on global PM_{2.5}. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(19), 12813-12826.
- Posthumus, A. C. (1988). Critical levels for effects of ammonia and ammonium. In *Proceedings of the Bad Harzburg Workshop* (pp. 117-127). UBA Berlin.
- Prudhomme, C., & Reed, D. W. (1998). Estimating the impact of topography on climate variability. *Climate Research*, 9(3), 181-193.
- Querol, X., Rodríguez, S., & Alastuey, A. (2001). Método del indofenol para la determinación de amoniaco en filtros. Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Pandolfi, M., & Moreno, T. (2012). Traffic pollution episodes in urban areas: An aerosol composition perspective. *Atmospheric Research*, 114-115, 32-41.
- Reche, C., Querol, X., Pandolfi, M., Alastuey, A., & Moreno, T. (2022). Emisiones de amoniaco: Una perspectiva urbana. *Revista de Contaminación Atmosférica*, 50(1), 72-85.
- Registro Estatal de Emisiones y Fuentes contaminantes (PRTR). (s.f.). Amoniaco (NH₃). <https://www.prtr-es.es>.

- Rhoades, C. A., & Salinger, M. J. (1993). Climatic variability and trends in New Zealand. *International Journal of Climatology*, 13(6), 611-624.
- Sánchez, J. (2011). Spatial interpolation methods and their application in air quality mapping. *Atmospheric Environment*, 45(11), 1947-1956.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Sutton, M. A., Burkhardt, J. K., Guerin, D., Nemitz, E., & Fowler, D. (2000). Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*, 34(6), 1109-1119.
- Sutton, M. A., Oenema, O., Erisman, J. W., Leip, A., van Grinsven, H., & Winiwarter, W. (2008). Too much of a good thing. *Nature*, 451(7179), 602-605.
- Task Force on Reactive Nitrogen (TFRN). (2010). *Nitrogen in the environment: The European nitrogen assessment*. Cambridge University Press.
- Theobald, M. R. (2012). Modelling ammonia exchange between the surface and the atmosphere at the field level: A review of current approaches. *Environmental Pollution*, 169, 5-17.
- UNECE. (2020). *Ammonia emissions in Europe*. United Nations Economic Commission for Europe.
- Viatte, C., Clarisse, L., Hedelius, J. K., Hurtmans, D., Clerbaux, C., & Coheur, P. F. (2021). Atmospheric ammonia variability and trends over Europe from the IASI satellite instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(2), 1239-1255.
- Vicente Serrano, S. M., & Saz Sánchez, J. (2002). Temporal and spatial variability of precipitation in Spain. *Journal of Hydrology*, 260(1-4), 174-190.
- Vicente Serrano, S. M., & Saz Sánchez, J. (2016). Climatic regionalization and the use of geostatistics. In *Advances in Climate Change Research* (pp. 273-298). Springer.
- Vicente, J. L., & Saz, M. A. (2002). Características climáticas y topográficas del valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.
- Vicente, J. L., & Saz, M. A. (2002). Características climáticas y topográficas del valle del Ebro. Editorial de la Universidad de Zaragoza.
- WHO. (2006). *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update 2005*. World Health Organization.

WHO. (2018). Ambient air pollution: Health impacts. World Health Organization.

WHO. (2021). WHO global air quality guidelines: Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization.

Willmott, C. J. (1982). Some comments on the evaluation of model performance. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 63(11), 1309-1313.

Wong, D. W. S., Lee, J., & Mearns, L. O. (2004). *Geostatistical Methods for Environmental Monitoring and Risk Assessment*. Springer.

8 ANEXOS

Fórmula 4.1.1. Cálculo de la concentración de amoniaco en aire.

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

Donde:

C = Concentración de NH₃ en el aire en moles cm⁻³.

X = Masa recogida por el dosímetro en moles.

T = Tiempo de muestro en segundos.

D = Coeficiente de difusión del gas en cm²s⁻¹ (para NH₃ es 0.242).

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

Posteriormente la concentración se transforma a μgm⁻³ de aire.

Fórmula 4.2.2.1. Cálculos realizados en el método de inverso de la distancia (IDW).

$$z_p = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{z_i}{d_i^p} \right)}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{d_i^p} \right)}$$

z_p valor estimado para el punto donde se desea interpolar

z_i valor del punto donde existe observación

d_i distancia entre un punto y el otro

p exponente de la distancia que condiciona el resultado final de la cartografía.

Fórmula 4.2.2.2. Cálculos realizados en el método de Kriging.

$$z_x = \sum_{i=1}^n \lambda \cdot z(x_i)$$

z_x es el valor de la variable a estimar

λ_i es el peso asociado a cada valor conocido

$z(x_i)$ es el valor conocido en las ubicaciones x_i

n el número de ubicaciones cercanas

Fórmula 4.2.2.3. Cálculos realizados en el método de Cokriging

$$z_x = \sum_{i=1}^n a_i \cdot u_i + \sum_{j=1}^m b_j \cdot v_j + \sum_{k=1}^l c_k + w_k + \sum_{s=1}^o d_s + q_s$$

z_x es la estimación de la variable en cierto punto x

μ_i v_j w_k q_s los valores de los respectivos conjuntos de datos i j k s

a_i b_j c_k d_s los pesos a asignar a los valores de conjuntos i j k s

n m l o son los números de puntos cercanos

Fórmula 4.2.2.4. Cálculos realizados para el Error cuadrático medio (RMSE).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$$

y_i valor observado

\hat{y}_i valor estimado por el método seleccionado

Fórmula 4.3.1. Cálculo de la deposición en función de la concentración y la velocidad de deposición seca del amoníaco.

$$F = V_d \cdot C$$

F es el flujo de deposición en $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, que puede ser convertido a $\text{kg N ha}^{-1}\text{año}^{-1}$ multiplicando por 259.7

V_d es la velocidad de deposición seca de amoníaco

C es la concentración media anual de amoníaco μgm^{-3}

Posteriormente la concentración se transforma a μgm^{-3} de aire.

Tabla 4.3.1. Velocidades de deposición seca de amoníaco recomendadas según diferentes rangos de concentraciones del contaminante.

NH3 conc (farm contribution + background – the PEC) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	<10	10 – 20	20 – 30	30 – 80	>80
Deposition velocity (m/s)	0.02 or 0.03*	0.015	0.01	0.005	0.003

*0.02 m/s for short vegetation and 0.03 m/s for tall vegetation

Tabla 4.1.1. Datos de los puntos de muestreo

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

Tabla 5.1.1. Valores promedio, máximo y mínimo de temperatura, radiación solar, humedad relativa y velocidad del viento y precipitación acumulada en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón entre el periodo 7-22/7 de 2022.

		Fuentes de Ebro	Huesca	Bujaraloz	Monzón
Temperatura (°C)	Media	31.1	32.3	28.3	29.3
	Máx.	39.4	41.5	40.2	42.1
	Mín.	23.3	19.0	15.5	18.2
Radiación solar ($W m^{-2}$)	Media	206.8	164.4	310.5	145.3
	Máx.	621.0	648.0	944.0	947.0
Humedad relativa (%)	Media	41	26	47	48
	Máx.	76	61	89	93
	Mín.	12	7	14	21
Velocidad del viento ($m s^{-1}$)	Media	0.9	0.6	0.5	0.5
	Máx.	3.0	2.1	2.0	1.5
	Mín.	0.1	0.0	0.1	0.0
Precipitación acumulada ($l m^{-2}$)		0.1	n.d.	0.4	0.0

Figura 5.1.1. Rosas de viento de Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo 7-22/7 de 2022. Datos de las estaciones de calidad correspondientes a las ubicaciones.

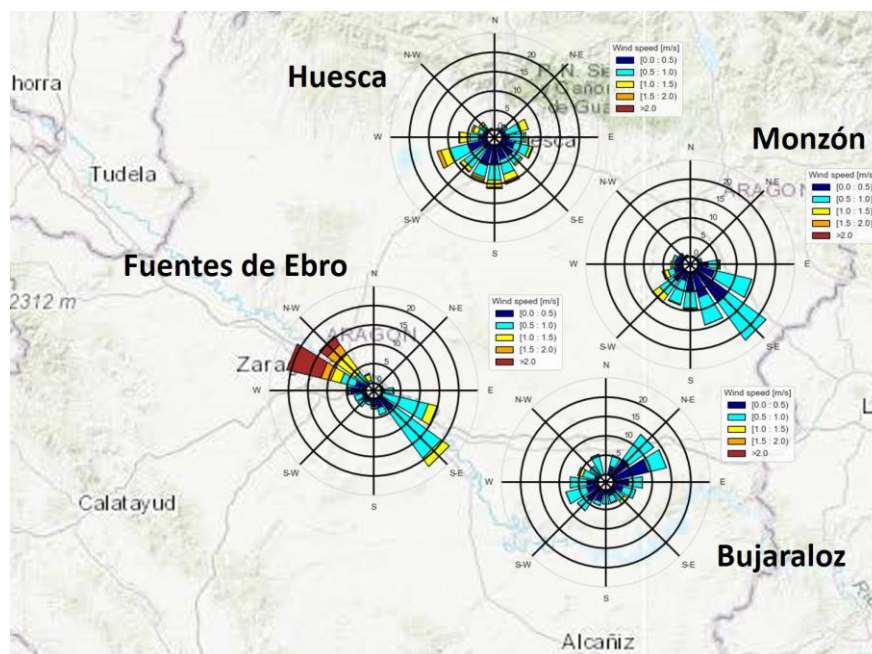


Figura 5.1.2. Series temporales de humedad relativa (a), temperatura (b), radiación solar (c), velocidad del viento (d) y dirección del viento (e) en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo 7-22/7 de 2022. Para la dirección del viento se muestra la serie temporal de la media octohoraria móvil de los promedios horarios. Datos de las estaciones de calidad correspondientes a las ubicaciones.

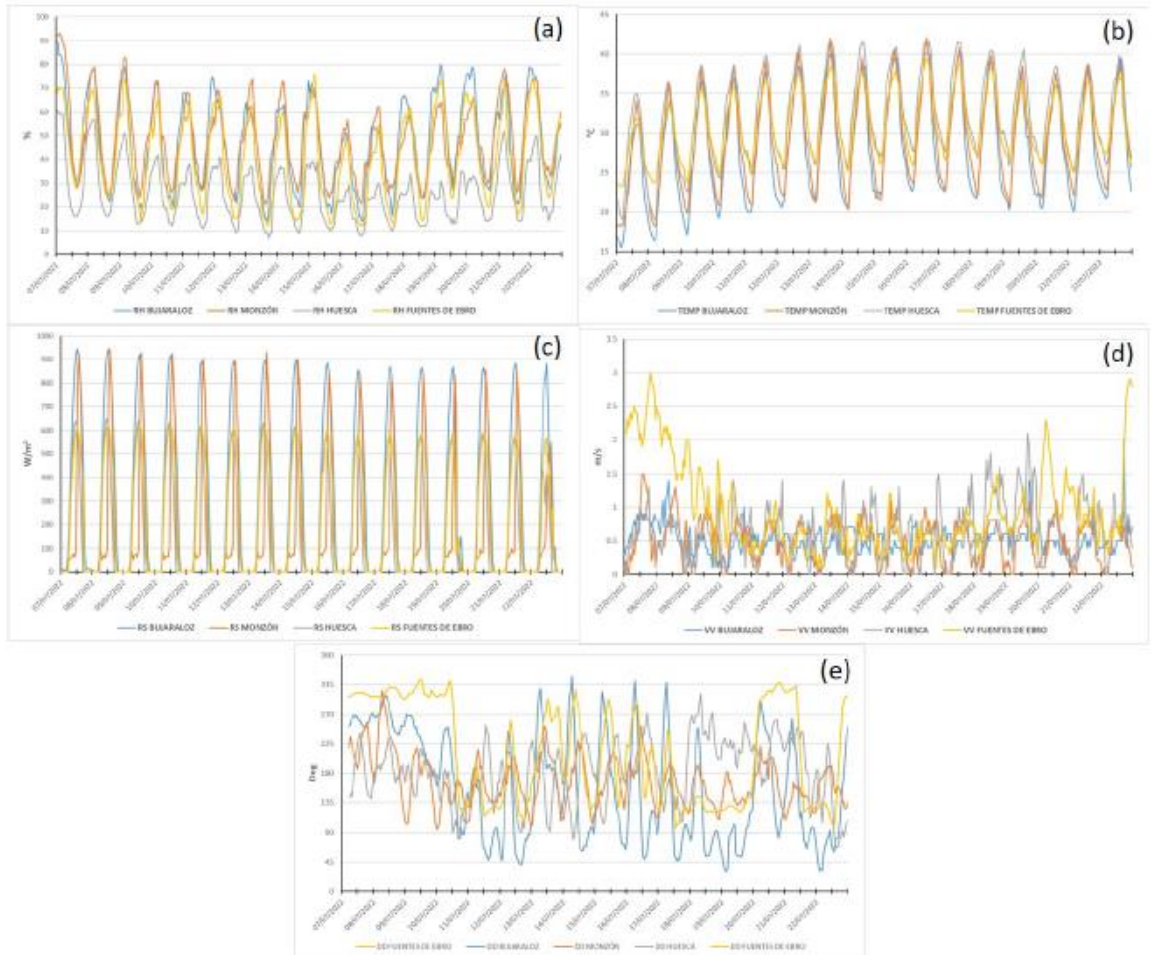


Tabla 5.1.2. Valores promedio, máximo y mínimo de temperatura, radiación solar, humedad relativa y velocidad del viento y precipitación acumulada en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón entre el periodo del 23-2 al 31-3 de 2023.

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

Figura 5.1.3. Rosas de viento de Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo del 23-2 al 31-3 de 2023.

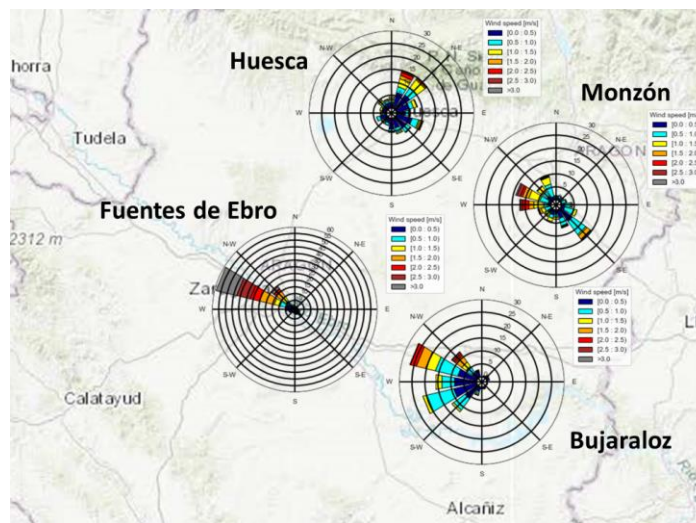


Figura 5.1.4: Series temporales de humedad relativa (a), temperatura (b), radiación solar (c), velocidad del viento (d) y dirección del viento (e) en Fuentes de Ebro, Huesca, Bujaraloz y Monzón correspondientes al periodo del 23-2 al 31-3 de 2023. Para la dirección del viento se muestra la serie temporal de la media octohoraria móvil de los promedios horarios.

