

Importancia de la deposición de nitrógeno orgánico en el ciclo del N a nivel global

S. Izquieta-Rojano^{1,*}, D. Elustondo¹

(1) Laboratorio Integrado de Calidad Ambiental. Departamento de Química, Universidad de Navarra.

* Autor de correspondencia: S. Izquieta-Rojano [sizquieta@alumni.unav.es]

> Recibido el 02 de diciembre de 2016 - Aceptado el 02 de marzo de 2017

Izquieta-Rojano, S., Elustondo, D. 2017. Importancia de la deposición de nitrógeno orgánico en el ciclo del N a nivel global. Ecosistemas 26(1): 7-15. Doi.: 10.7818/ECOS.2017.26-1.03

El nitrógeno orgánico atmosférico (Norg) juega un papel muy importante en la química atmosférica, contribuyendo significativamente al depósito de N, la formación de partículas y el transporte a larga distancia de compuestos nitrogenados. En esta revisión se abordan los aspectos metodológicos más relevantes que deben ser tenidos en cuenta para el estudio del depósito de esta fracción. Igualmente, se proporciona información sobre la importante contribución del Norg a nivel global, tanto en agua de lluvia como en aerosoles, así como las principales fuentes en las que puede ser originado. Por último, se muestran evidencias de la influencia del Norg en los ciclos biogeoquímicos del N y el C. La información recopilada en este trabajo demuestra que pese a los avances realizados en los últimos años, nuestro conocimiento actual sobre la composición química y de las implicaciones de la fracción orgánica sobre la salud y los ecosistemas dista mucho de ser completo.

Palabras clave: aerosoles orgánicos; contaminación atmosférica; depósito atmosférico de N.

Izquieta-Rojano, S., Elustondo, D. 2017. Relevance of organic nitrogen deposition to the global N cycle. Ecosistemas 26(1): 7-15. Doi.: 10.7818/ECOS.2017.26-1.03

Atmospheric organic nitrogen (ON) plays a key role in atmospheric chemistry, contributing significantly to N deposition, particle formation and long-distance transport of nitrogenous compounds. This review addresses the most relevant methodological aspects that should be taken into account for the study of the deposit of this fraction. Likewise, it provides information on the important contribution of ON at the global level, both in rainwater and aerosols, and the main sources where it can be formed. Finally, it shows evidence of the influence of ON on the biogeochemical cycles of N and C. The information gathered in this work shows that despite the advances made in recent years, our understanding of the chemical composition and the implications of the organic fraction on health and ecosystems is far from being complete.

Key words: organic aerosols; atmospheric N deposition; atmospheric pollution.

Introducción

Durante el último siglo, diversas actividades antrópicas relacionadas con el uso de fertilizantes sintéticos y la quema de combustibles fósiles han alterado de manera significativa el ciclo natural del nitrógeno (N) (Erisman et al. 2008; Galloway et al. 2008; Fowler et al. 2015). El incremento de N reactivo en la atmósfera debido a estas actividades provoca impactos significativos tanto en la salud humana como en los ecosistemas (Erisman et al. 2013; Shibata et al. 2015). Por ello, a partir de la década de los 70 se desarrollaron distintas redes y programas de monitorización que permitieran llevar a cabo un seguimiento de la contaminación por N. Desde sus inicios dichos programas se han centrado únicamente en el estudio de las formas inorgánicas de nitrógeno, tanto en el depósito húmedo como en el seco, pero han obviado sistemáticamente la fracción orgánica pese a sus implicaciones en el ciclo biogeoquímico del nitrógeno y su importante papel en la química atmosférica (Facchini et al. 2008; Cape et al. 2011).

El N orgánico (Norg) está formado por multitud de compuestos de carácter oxidado y reducido que pueden ser generados de manera directa en procesos naturales y antrópicos, o indirectamente en reacciones secundarias en la atmósfera (Cape et al. 2011). El

análisis y caracterización de esta matriz orgánica altamente heterogénea supone todo un desafío para los investigadores, siendo la principal causa que limita el avance en el conocimiento de esta fracción. Sin embargo, estudios llevados a cabo en los últimos años han demostrado que el Norg contribuye en un ~30% al depósito global de N y puede tener importantes implicaciones ecológicas tanto en ambientes marinos como terrestres (Hinko-Najera y Wanek 2010; Qi et al. 2013).

El objetivo de esta revisión es mostrar la importancia del Norg en el ciclo global del N, estudiando tanto su composición y origen como los efectos que puede producir en la salud humana y los ecosistemas naturales.

Fuentes de nitrógeno orgánico en la atmósfera

El Norg es un componente cuantitativamente importante y extremadamente complejo del N atmosférico. Comprende desde pequeñas moléculas hasta complejos polímeros de elevado peso molecular, algunos de los cuales se han identificado como sustancias de tipo húmico (Kieber et al. 2005; Chen et al. 2010). Estas moléculas pueden ser de carácter reducido como la urea, los aminoácidos o las proteínas, de carácter oxidado, como los nitratos or-

gánicos o los nitrofenoles, o partículas con un marcado carácter biológico como puede ser el polen o los restos de material microbiano (Neff et al. 2002). Pero lo más importante es que esta gran variedad de compuestos pueden aparecer juntos en la misma muestra, sumando en algunos casos más de 2000 compuestos orgánicos distintos (Altieri et al. 2012). Esta naturaleza diversa y compleja ha hecho que la identificación de las fuentes y procesos en los que se genera y participa el Norg en la atmósfera sea una tarea difícil de llevar a cabo (Fig. 1).

Para investigar la procedencia de la fracción orgánica en la atmósfera se pueden utilizar diferentes métodos (Cape et al. 2011). Por un lado, existe la posibilidad de estudiar las fuentes asociadas a compuestos orgánicos concretos, como por ejemplo las aminas, las cuales pueden ser emitidas de forma natural por la vegetación o en el océano, pero también en actividades como la cría de ganado, en la industria alimentaria o en procesos de combustión (Ge et al. 2011 y sus referencias a otros autores). Igualmente, diversos estudios han probado que la presencia de urea en el depósito orgánico puede deberse a actividades agrícolas, especialmente al uso de fertilizantes orgánicos (Mace et al. 2003b, Shi et al. 2010; Zhang et al. 2012), a la quema de biomasa (Mace et al. 2003a) o bien puede tener un origen crustal (Shi et al. 2010), aunque también cabe la posibilidad de que se haya formado como consecuencia de la degradación de otras moléculas orgánicas (Cornell et al. 1998). Para los aminoácidos Shi et al. (2010) sugieren fuentes similares a las de la urea, mientras que Wedyan y Preston (2008) señalaron que el origen de ciertos aminoácidos hallados en muestras de aerosol marino estaba directamente relacionado con la presencia de bacterias heterótrofas en el material particulado. En el caso de los nitrofenoles, se ha visto que estos compuestos pueden ser emitidos

directamente a la atmósfera a través del uso de herbicidas e insecticidas en actividades agrarias o en procesos de combustión, principalmente en los motores de los coches, aunque también en la quema de carbón o madera (Harrison et al. 2005 y sus referencias a otros autores). Pero este tipo de compuestos también se generan en procesos secundarios en la atmósfera (Harrison et al. 2005). Lo mismo ocurre con los nitratos orgánicos, contaminantes secundarios que se forman como resultado de reacciones fotoquímicas entre hidrocarburos (generados en procesos de combustión o de carácter biogénico) y NO_x (Albinet et al. 2008; Day et al. 2010).

Sin embargo, cuando se estima el Norg total presente en las muestras la investigación del origen de la fracción orgánica debe llevarse a cabo a través de métodos indirectos. Entre los más utilizados se encuentran los análisis de correlación, donde se evalúa la relación entre el Norg y otras especies químicas de origen conocido como el calcio no marino, que indica un origen crustal o la adsorción del Norg en las partículas minerales (Mace et al. 2003c; Duan et al. 2009), el Na^+ y Cl^- iones con un claro origen marino (Violaki y Mihalopoulos 2010; Izquieta-Rojano et al. 2016), o el K^+ , que puede ser emitido de manera natural por la vegetación (Pöhlker et al. 2012; Matsumoto et al. 2014), así como durante la quema de biomasa (Mace et al. 2003a; Montero-Martínez et al. 2014), jugando un papel muy importante en la formación de aerosoles orgánicos secundarios (Pöhlker et al. 2012; Izquieta-Rojano et al. 2016). Además, el Norg puede aparecer vinculado al sulfato no marino, que se utiliza como trazador de actividades antropogénicas y se relaciona con procesos secundarios desarrollados en la atmósfera (Chen et al. 2010; Violaki et al. 2010), y a distintas formas de carbono (carbono orgánico, carbono elemental, hollín), como consecuencia de su origen común a partir de distintos procesos de

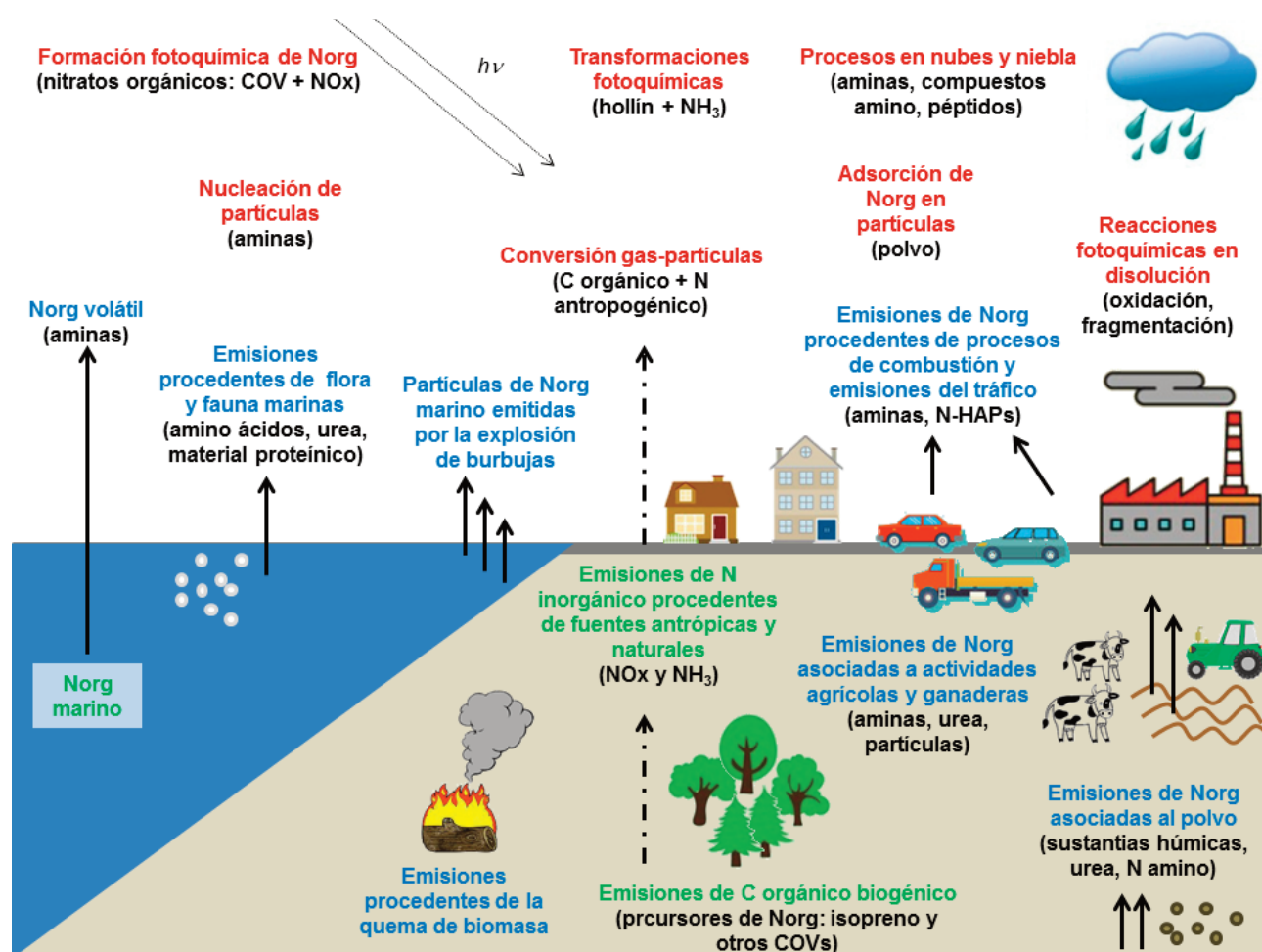


Figura 1. Esquema de los diferentes precursores (en verde), fuentes primarias (en azul) y procesos secundarios (en rojo) que determinan la concentración y comportamiento del Norg en la atmósfera. Adaptación de la figura publicada en Cape et al. (2011).

Figure 1. Schematic representation of the precursors (green), primary sources (blue) and secondary processes (red) that determine the concentrations and behaviour of atmospheric organic N (from Cape et al. (2011)).

combustión como la quema de biomasa, carbón u otros combustibles fósiles (Mace et al. 2003a; Duan et al. 2009; Matsumoto et al. 2014). Igualmente, la relación del Norg con las formas inorgánicas de N es un claro indicador de la contribución de fuentes antrópicas a la fracción orgánica del depósito (Zhang et al. 2008; Cape et al. 2011). A este respecto, diversas investigaciones han revelado que el Norg puede aparecer ligado al NH_4^+ (Ham y Tamiya 2007; Srinivas et al. 2011), al NO_3^- (Izquieta-Rojano et al. 2016), a ambos (Zhang et al. 2012; Chen et al. 2015), o no estar vinculado a ninguna de las dos especies (Duan et al. 2009; Cape et al. 2012). Sin embargo, a nivel global, parece existir una relación más estrecha con el NH_4^+ que con el NO_3^- (Jickells et al. 2013), lo que podría indicar un origen común para los dos tipos de compuestos, o bien que la fracción orgánica podría seguir mayoritariamente dinámicas y procesos de ciclado similares a los que sufren otros compuestos de carácter reducido en la atmósfera. Pese a estas evidencias, existen otras referencias que constatan la formación de Norg a través de la oxidación de diversos precursores en la atmósfera (Harrison et al. 2005).

Otra de las estrategias utilizadas para inferir posibles fuentes de Norg en la atmósfera es la realización de análisis temporales, los cuales permiten evaluar las variaciones en la contribución de la fracción orgánica al total del depósito de N en función de distintas actividades o procesos que hayan tenido lugar durante ese periodo de estudio. Por ejemplo, el estudio de los aerosoles marinos en temporadas de elevada y baja actividad biológica ha permitido determinar que parte del Norg atmosférico en esos ambientes procede de fuentes puramente biogénicas (Facchini et al. 2008; Violaki et al. 2015). Igualmente, el estudio realizado por Izquieta-Rojano et al. (2016) reveló cómo en una zona mayoritariamente agrícola del norte de España los picos en el depósito de Norg se produjeron aquellos meses en los que se desarrollaban prácticas como la siembra, la fertilización o la recolección de la cosecha, mostrando claramente la influencia de la actividad agraria en los flujos de Norg. Por su parte, otros autores se han servido del uso de retrotrayectorias (análisis del origen y recorrido de las masas de aire hasta el punto donde se cuantifica el depósito de Norg) para determinar si la procedencia del Norg en distintas épocas del año está influida por fuentes antropogénicas o biogénicas, si las fuentes son mayoritariamente terrestres o marinas, o si determinados procesos atmosféricos como las intrusiones de polvo sahariano pueden ser relevantes en su depósito (Kieber et al. 2005; He et al. 2011; Yan y Kim 2015; Luo et al. 2016).

En estudios de material particulado, la asociación del Norg a la fracción gruesa o fina de dicho material también proporciona información relevante sobre su procedencia. En general, la presencia de Norg en la fracción gruesa indica principalmente la influencia de fuentes primarias, como sales marinas, partículas biológicas (polen, proteínas, péptidos), polvo mineral, etc. (Cape et al. 2011; Matsumoto et al. 2014; Miyazaki et al. 2014), mientras que los componentes de la fracción fina suelen ser mayoritariamente antropogénicos y participan en procesos secundarios (Shi et al. 2010; Matsumoto et al. 2014; Montero-Martínez et al. 2014). De cualquier modo, la fracción fina siempre es eliminada de la atmósfera más lentamente que la fracción gruesa, por lo que los compuestos orgánicos presentes en dicha fracción tienen un potencial de transporte a larga distancia mucho mayor, pudiendo ser depositados en zonas remotas donde no sería esperable una contribución significativa de la fracción orgánica (Cornell et al. 2001; Violaki y Mihalopoulos 2010; Izquieta-Rojano et al. 2016).

Análisis y caracterización del nitrógeno orgánico

A pesar de las múltiples evidencias que ponen de manifiesto la importante contribución de la fracción orgánica al depósito total de nitrógeno, hoy en día el Norg sigue sin figurar entre los compuestos de interés que se investigan de manera rutinaria en programas y redes de monitorización a escala global o regional (Dentener et al. 2014). Del mismo modo, la cuantificación y caracterización de los flujos de N en estudios puntuales ha estado centrada durante dé-

cadadas únicamente en la fracción inorgánica del depósito (Cape et al. 2001, 2011; Cornell 2011). El principal motivo por el cual el estudio del depósito de Norg ha quedado sistemáticamente relegado a un segundo plano durante todo este tiempo está relacionado de manera directa con las exigencias y dificultades metodológicas y analíticas asociadas a la propia naturaleza de esta fracción.

En primer lugar, es necesario seguir una serie de pautas y protocolos específicos que permitan asegurar la integridad de la muestra tanto en su recogida en campo como durante su almacenamiento. La fracción orgánica es susceptible de ser degradada por la acción de los microorganismos. Por ello, los colectores de campo destinados a recoger las muestras para análisis de Norg deben ser impregnados con agentes biocidas (el timol es de los más utilizados) que eviten cualquier tipo de actividad biológica en los mismos (Cape et al. 2001; González-Benítez et al. 2009). Una vez recolectada la muestra debe conservarse refrigerada en todo momento, evitando variaciones bruscas de temperatura (Walker et al. 2012). En el laboratorio es aconsejable que las alícuotas reservadas para el análisis de Norg se almacenen congeladas o bien en viales con biocida (siempre y cuando el tiempo de almacenamiento estimado sea breve) (Cape et al. 2012; Izquieta-Rojano et al. 2016). Por otro lado, tanto el diseño de los colectores como la toma y traslado de muestras deben optimizarse para evitar pérdidas de compuestos orgánicos por volatilización (Scudlark et al. 1998; González-Benítez et al. 2010). Por último, y debido a que uno de los métodos más utilizados para la determinación del Norg depende en última instancia del análisis de nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+), es sumamente importante la preservación de estos compuestos. Por ello, en muestras donde puedan producirse cambios de pH que favorezcan la volatilización y pérdidas de NH_4^+ en forma de NH_3 se recomienda el uso de ácido (p. ej., HCl) que amortigüe tales variaciones y evite problemas de infravaloración en la estimación de la fracción orgánica (Izquieta-Rojano et al. 2016).

Una vez superadas estas exigencias metodológicas, el verdadero reto al que deben enfrentarse los investigadores es el análisis y caracterización química del Norg. El Norg atmosférico es una mezcla compleja de multitud de compuestos de carácter reducido y oxidado, con características muy diferentes y procedencias diversas (Cornell et al. 2003; Cape et al. 2011). El estudio llevado a cabo por Altieri et al. (2012) ofrece una idea de la complejidad de esta matriz, ya que estos autores determinaron que algunas muestras de agua de lluvia pueden contener más de 2000 clases de compuestos orgánicos nitrogenados diferentes. Hoy en día no existen métodos ni técnicas eficaces que permitan identificar todos esos compuestos, lo que impide realizar un estudio completo y en profundidad de la fracción orgánica.

El método más utilizado para cuantificar el depósito de Norg es el conocido como 'top-down', por el cual se infiere la cantidad de Norg total en una muestra a partir de las concentraciones de nitrógeno total (NT) y de nitrógeno inorgánico (NI) (González-Benítez et al. 2009; Chen et al. 2015):

$$\text{Norg} = \text{NT} - \text{NI} (\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$$

Un aspecto importante que debe considerarse cuando se trabaja con este tipo de aproximación es el error analítico asociado a la concentración de Norg, el cual es calculado a partir de las incertidumbres ligadas al resto de análisis (NT y NI) (Cape et al. 2011; Jickells et al. 2013). Debido a esta acumulación de errores, en algunos casos el cálculo de la concentración de Norg puede dar valores negativos, los cuales deben conservarse en el conjunto global de datos siempre y cuando queden dentro del rango definido por la incertidumbre analítica (Izquieta-Rojano et al. 2016).

Generalmente estos análisis se realizan sobre muestras de lluvia filtradas o sobre extractos acuosos de muestras de aerosoles recogidos en filtros, por lo que el Norg calculado de este modo se corresponde con la fracción orgánica disuelta en la precipitación (DON, 'dissolved organic nitrogen') o con el Norg disuelto en agua

para los aerosoles (WSON, 'water-soluble organic nitrogen'). En función del tamaño de poro del filtro utilizado la cantidad de Norg total en la muestra varía, así como los compuestos nitrogenados presentes en la misma (Chen et al. 2010). Por ello, en cualquier estudio de Norg es imprescindible proporcionar esta información de cara a realizar comparaciones válidas con datos de otras investigaciones (Cornell 2011).

Este método permite determinar la cantidad de Norg disuelto total que llega a un ecosistema y, por tanto, la cantidad de Norg máxima que está potencialmente disponible para los organismos de dicho ecosistema. Sin embargo, esta aproximación no ofrece información precisa sobre las especies orgánicas presentes en la muestra, lo que impide conocer con exactitud las fuentes de las que proceden, su biodisponibilidad real, o su toxicidad. Para hacer frente a estas cuestiones algunos estudios realizan de manera paralela lo que se conoce como análisis 'bottom-up', que consiste en el estudio de la fracción orgánica a través del análisis de compuestos orgánicos individuales.

Entre los compuestos analizados siguiendo esta aproximación se encuentran la urea (Mace et al. 2003a; Shi et al. 2010), los aminoácidos y proteínas (Zhang y Anastasio 2003; Wedyan y Preston 2008; Matos et al. 2016), los nitrofenoles (Asman et al. 2005; Harrison et al. 2005), las aminas (Müller et al. 2009; Ge et al. 2011), y los nitratos orgánicos (Day et al. 2010; Darer et al. 2011). Estos estudios han permitido comprobar, por ejemplo, cómo la urea puede ser un componente importante del depósito húmedo en ciertos lugares como Las Bermudas (40% del DON; Cornell et al. 1998) o Brasil (~100% del DON; de Souza et al. 2015), mientras que en otras localizaciones como el Mediterráneo oriental (10% del DON; Violaki y Mihalopoulos 2010), o Tasmania (no detectada en agua de lluvia; 2% del WSON; Mace et al. 2003b) este compuesto pasa a ser un componente mucho menos significativo. Igualmente, a través de estas observaciones se ha demostrado que, aunque la contribución del depósito orgánico sea similar en distintos puntos, su composición química puede variar enormemente en función de la localización, de la presencia de fuentes de contaminación locales, de la influencia de fuentes marinas o continentales o de la época del año en la que se estime el depósito.

Contribución del nitrógeno orgánico al depósito atmosférico

A comienzos del siglo XXI, Neff et al. (2002) y Cornell et al. (2003) publicaron sendas revisiones acerca del depósito de Norg a nivel mundial. La exhaustiva investigación de los datos disponibles hasta esa fecha confirmó la importante contribución de la fracción orgánica al total del depósito de N a escala global. Se estimó que en Europa y América del Norte, regiones donde se había realizado el mayor número de estudios, el depósito de Norg contribuía aproximadamente en un 23 y un 38% respectivamente (Cornell et al. 2003); a nivel global la fracción orgánica constituía alrededor de un tercio del depósito total de N (Neff et al. 2002). A partir de estos trabajos, se han realizado un gran número de investigaciones con la intención de explicar el papel de esta fracción tan significativa y

a la vez tan desconocida. Los principales hallazgos y conclusiones derivados de estos estudios fueron recogidos en las revisiones llevadas a cabo por Cape et al. (2011) y Cornell (2011), reflejando que la contribución del Norg al depósito total se encuentra habitualmente entre el 25 – 35%. Jickells et al. (2013), utilizando básicamente los mismos datos que estos autores, concluyeron que a escala global el Norg disuelto representa el 24% del nitrógeno disuelto total. Estas estimaciones coinciden con las llevadas a cabo por Kanakidou et al. (2016), quienes tras realizar distintas simulaciones con modelos establecieron que entre un 20 – 25% del depósito total de N a nivel global es debido al componente orgánico.

Tradicionalmente, la mayoría de los estudios se han centrado en cuantificar la cantidad de Norg disuelto en muestras de agua de lluvia, por lo que gran parte de la información disponible hace referencia únicamente a la contribución de la fracción orgánica en lo que se conoce como depósito húmedo (wet deposition) o depósito global (bulk deposition) (Tabla 1), dependiendo del tipo de metodología de muestreo utilizada (Cornell 2011; Zhang et al. 2012). A través de estas investigaciones se ha determinado que en el centro y norte de Europa la contribución del Norg al N total puede variar desde un 2 - 3% en zonas de Holanda y Alemania hasta un 20 o un 38% en puntos de Suiza y Francia respectivamente (Tabla 2). Si se comparan estos datos con los obtenidos en otros países mediterráneos del sur de Europa como Creta (23%), Turquía (17%) o España (35-40%) puede verse que, aunque la proporción de Norg coincide con los valores registrados en otros países europeos (Tabla 2), la concentración de Norg disuelto en estas zonas es más elevada (Tabla 2; Mace et al. 2003c; Violaki et al. 2010; Izquieta-Rojano et al. 2016). De hecho, las mayores diferencias se han encontrado en Navarra (norte de España), en un punto de monitorización localizado en una zona con una gran influencia agrícola (Izquieta-Rojano et al. 2016). En este emplazamiento el depósito de Norg supuso un 56% del depósito global total, lo que se correspondía con un flujo anual de 12.3 Kg N ha⁻¹ y una concentración ponderada media de 1.14 mg N l⁻¹. Estos valores de concentración son más próximos a los detectados en algunos estudios llevados a cabo en China, región donde se han registrado los flujos más elevados de Norg hasta la fecha (Tabla 2; Zhang et al. 2008; Zhang et al. 2012; Cui et al. 2014). En Sudamérica, concretamente en Brasil, también se ha visto que la contribución del Norg al depósito global puede ser muy significativa, oscilando entre un 26% en zonas de monte bajo y un 56% en zonas costeras urbanas (de Souza et al. 2015). Lo mismo ocurre en distintas áreas de Venezuela, donde se observó que la fracción orgánica variaba entre un 61% en zonas urbanas hasta un 92% en zonas remotas (Pacheco et al. 2004). Estos resultados contrastan con los obtenidos por Keene et al. (2002) para distintas localizaciones de la costa este de Estados Unidos, donde se registraron algunos de los porcentajes de Norg más bajos de toda la bibliografía (2.6 – 7.8%).

De forma paralela, en los últimos años han aparecido diversas publicaciones que demuestran que la contribución del Norg al depósito seco puede ser del orden de la encontrada en el depósito húmedo. En China, Zhang et al. (2008) estimaron que aproximadamente el 32% del depósito seco de N provenía del Norg.

Tabla 1. Tipos de depósito atmosférico y métodos empleados para su estimación.

Table 1. Types of atmospheric deposition and estimation methods.

Tipo de depósito	Acrónimo	Método de estimación
Depósito Húmedo	DH	Colectores expuestos únicamente en periodos de lluvia. Se excluye totalmente el depósito seco.
Depósito Seco	DS	Colectores expuestos únicamente en periodos secos. Para estimar el depósito seco también se pueden utilizar otros métodos como el lavado de ramas o el método inferencial.
Depósito Global	DG	Colectores expuestos continuamente a la atmósfera. Estiman principalmente el depósito húmedo, pero al estar continuamente expuestos también reflejan parte del depósito seco.
Trascolación	TC	Colectores de depósito colocados bajo el dosel arbóreo.

Tabla 2. Información sobre la contribución, concentración y depósito de Norg en distintos puntos del planeta. (* Los distintos tipos de deposición atmosférica aparecen descritos en la Tabla 1).**Table 2.** Summary of published data about contribution, concentration and deposition fluxes of organic N around the world. (* The different types of deposition are explained in Table 1).

Localización	Tipo de parcela	Tipo de depósito*	Duración (años)	Norg / Ntotal (%)	CMP ^a (mg l ⁻¹)	Flujo (kg Norg ha ⁻¹ año ⁻¹)	Referencias
América							
Estados Unidos	Urbana	DH	3	6.5	0.04	0.23 ^b	Keene et al. (2002)
Estados Unidos	Periurbana / Costera	DH	2	7.8	0.06	0.31 ^b	Keene et al. (2002)
Estados Unidos	Costera	DH	0.4	2.6	0.01	0.01 ^b	Keene et al. (2002)
Estados Unidos	Periurbana / Forestal	DH	1.5	21	0.06	1.68 ^b	Kieber et al. (2005)
Estados Unidos	Costera	DH	0.2	8.9	0.07	0.34	Calderón et al. (2007)
Brasil	Urbana	DG	1	56	0.75	9.9	de Souza et al. (2015)
Brasil	Periurbana	DG	1	32	0.36	5.2	de Souza et al. (2015)
Brasil	Forestal (montano bajo)	DG	1	26	0.14	4.1	de Souza et al. (2015)
Brasil	Forestal (montano)	DG	1	32	0.15	4	de Souza et al. (2015)
Brasil	Urbana (2) ^c	DG	0.4	36 - 53	0.11 - 0.16	0.70 - 0.98	Araujo et al. (2015)
Brasil	Periurbana	DG	0.4	40	0.13	0.84	Araujo et al. (2015)
Brasil	Costera / Urbana	DG	0.4	59	0.2	1.26	Araujo et al. (2015)
Costa Rica	Forestal / Rural	DH	3	30	0.1	1 - 6.6 ^d	Eklund et al. (1997)
Venezuela	Urbana (2) ^c	DH	n.d. ^e	61 - 62	0.80 - 0.81	7.30 - 8.69	Pacheco et al. (2004)
Venezuela	Periurbana	DH	n.d. ^e	79	0.43	4.73	Pacheco et al. (2004)
Venezuela	Rural	DH	n.d. ^e	76	0.34	4.42	Pacheco et al. (2004)
Venezuela	Remota	DH	n.d. ^e	92	0.34	4.59	Pacheco et al. (2004)
Asia							
China	Mayoría Agrícola (15) ^f	DG	1	4 - 79 (30)	0.19 - 2.46 (1.55)	5 - <20 (8.6)	Zhang et al. (2008)
China	Varias (32) ^g	DG	4	7 - 67 (28)	0.18 - 2.66 (1.08)	1.01 - 19.7 (6.8)	Zhang et al. (2012)
China	Urbana	DG	2	17 - 21	0.38 - 0.76	8.1 - 8.4	Li et al. (2012)
China	Costera	DG	0.8	14		0.07 - 10.8 (2.9) ^h	Qi et al. (2013)
China	Costera	DS	0.8	24		0.23 - 0.86	Qi et al. (2013)
China	Agrícola	DH	8	35	0.2 - 3.3 (1.2) ⁱ	5.7 - 71.6 (19.7) ⁱ	Cui et al. (2014)
Corea	Rural / Costera	DG	0.92	28	0.18	2.66	Yan y Kim (2015)
Japón	Agrícola / Ganadera	DG y DH	4.5	32		10.1	Ham y Tamiya (2007)
Singapur	Urbana	DH	1	31	0.16 - 0.20	4.76	He et al. (2011)
Singapur	Urbana	DS	1	50		2.94	He et al. (2011)
Taiwan	Urbana / Costera	DS	1	36		3.11	Chen et al. (2010)
Europa							
Alemania	Rural (3) ^c	DG	3	3 - 10	0.03 - 0.10	0.25 - 0.79	Cape et al. (2012)
Bélgica	Rural	DG	1	19	0.10	1.35	Cape et al. (2012)
Escocia	Agrícola / Ganadera	DG	1.8	23	0.20		González-Benítez et al. (2009)
Escocia	Agrícola / Ganadera	DH	1.8	36	0.08		González-Benítez et al. (2009)
Escocia	Agrícola / Ganadera	DS	1.8	33			González-Benítez et al. (2009)
España	Periurbana / Costera	DG	1	40	0.38	3.17	Izquieta-Rojano et al. (2016)
España	Periurbana / Rural	DG	1	38	0.25	1.08	Izquieta-Rojano et al. (2016)
España	Agrícola / Rural	DG	1	56	1.14	12.3	Izquieta-Rojano et al. (2016)
España	Remota	DG	1	34	0.33	3.11	Izquieta-Rojano et al. (2016)
Finlandia	Rural (2) ^c	DG	0.6	20 - 36	0.09 - 0.10	0.51 - 0.64	Cape et al. (2012)
Francia	Rural (3) ^c	DG	1 - 3	5 - 38	0.03 - 0.15	0.28 - 0.93	Cape et al. (2012)
Grecia	Rural / Costera	DG y DH	4	23	0.32	0.67	Violaki et al. (2010)
Grecia	Rural / Costera	DS	4	39		2.44	Violaki et al. (2010)
Holanda	Rural (4) ^c	DH	3	2 - 7	0.02 - 0.11	0.15 - 0.67	Cape et al. (2012)
Italia	Rural (2) ^c	DG	3	7 - 29	0.03 - 0.09	0.30 - 0.73	Cape et al. (2012)
Polonia	Rural	DG	3	14	0.13	0.72	Cape et al. (2012)
Suiza	Rural (2) ^c	DG y DH	2 - 3	17 - 20	0.12 - 0.18	1.21 - 1.74	Cape et al. (2012)
Turquía	Costera	DH	0.2	17	0.21		Mace et al. (2003c)
Oceanía							
Tasmania (Australia)	Costera	DG	0.16	19	0.10		Mace et al. (2003b)
Taupo (Nueva Zelanda)	Aeropuerto	DG	1.2	30	0.11	1.1	Vant y Gibbs (2006)
Taupo (Nueva Zelanda)	Rural	DG	1.2	38	0.17	2.0	Vant y Gibbs (2006)

a: Concentración media ponderada. Volume weighted mean.

b: Dato estimado a partir de los datos de concentración media ponderada y precipitación reportados por esos autores. Author's estimates from concentration and precipitation data from Keene et al. (2002).

c: En la misma localización se investigaron varias parcelas de la misma tipología (el número de parcelas es el que aparece en paréntesis). At the same location, some sites of the same typology were investigated (the number of experimental sites investigated is given in brackets).

d: En este estudio los autores no proporcionan un valor medio de depósito para los tres años. El rango mostrado se construyó con los valores de depósito obtenidos en los diferentes años. In this study annual deposition data for each year were provided. Thus, a values range is given instead of a unique deposition value.

e: No se disponen datos de la duración del estudio, solamente del número de eventos muestreados en cada parcela. Study duration data were not provided. The number of events sampled were only given (see Pacheco et al. (2004)).

f: En este estudio se investigaron un total de 15 parcelas de distinta tipología, aunque con una clara predominancia agrícola. A total of 15 different sites were investigated, most of them located in farmlands. The values range was estimated considering the minimum and maximum annual means observed at the 15 sites. Data in brackets are the concentration or deposition annual means estimated in China by these authors.

Los rangos de datos se corresponden con los mínimos y máximos observados entre el total de las 15 parcelas. Los datos entre paréntesis se corresponden con la media anual calculada para China por esos autores.

g: En este estudio se investigaron un total de 32 parcelas de distinta tipología (agrícola, urbana y periurbana, costera, forestal, rural y remota). Los rangos de datos se corresponden con los mínimos y máximos observados entre el total de las 32 parcelas. Los datos entre paréntesis se corresponden con la media anual calculada para China por esos autores. A total of 32 different sites were investigated in this survey (farmland, urban, suburban, coastal, forest, rural and remote). The values range was estimated considering the minimum and maximum annual means observed at the 32 sites. Data in brackets are the concentration or deposition annual means estimated in China by these authors.

h: Estos autores no proporcionan dato de depósito seco medio anual, solo el rango. Por eso se incluye también el rango de depósito húmedo además de la media anual (dato entre paréntesis). In this study, annual mean data of dry deposition are not provided. Thus, values range of wet deposition is also included (annual mean in brackets).

i: Rango de CMP y depósito medio anual obtenidos a lo largo de los 8 años que dura el estudio. Entre paréntesis los datos medios anuales calculados para el periodo de 8 años. Range of annual concentration and deposition data obtained during 8 consecutive years. In brackets, annual mean data considering the entire period (8 years).

Este porcentaje es muy similar al calculado por [González-Benítez et al. \(2009\)](#) en Escocia (33%), por [Chen et al. \(2010\)](#) en Taiwan (36%), por [Yan y Kim \(2015\)](#) en Corea (28%) o por [Violaki et al. \(2010\)](#) en el Mediterráneo oriental (39%), mientras que en Singapur [He et al. \(2011\)](#) observaron que la fracción orgánica podía llegar a ser el 50% del depósito seco total. A pesar de estas evidencias, en la bibliografía es difícil encontrar referencias que aborden este tema, probablemente debido a las dificultades metodológicas que implica el estudio del depósito seco ([Ávila y Rodà 2012](#)). Por el contrario, durante la última década, se ha multiplicado el número de trabajos que incluyen entre sus objetivos el estudio del componente orgánico en los aerosoles atmosféricos ([Shi et al. 2010](#); [Violaki y Mihalopoulos 2010](#); [Sun et al. 2011](#); [Matsumoto et al. 2014](#); [Miyazaki et al. 2014](#); [Luo et al. 2016](#)). Si bien el objetivo principal de estos estudios no es el cálculo de los flujos de Norg, sus resultados aportan información relevante sobre el porcentaje de material orgánico particulado en la atmósfera y sobre su composición ([Nakamura et al. 2006](#); [Violaki et al. 2015](#)). Sin embargo, la gran cantidad de técnicas utilizadas tanto en el muestreo como en el análisis de estos aerosoles complica enormemente la comparación de los resultados obtenidos en los diferentes estudios. Pese a estas limitaciones, [Luo et al. \(2016\)](#) realizaron una compilación de múltiples trabajos centrados en el estudio de aerosoles orgánicos y observaron que las concentraciones de Norg soluble en agua pueden oscilar en más de tres órdenes de magnitud (desde aproximadamente 1 nmol m^{-3} hasta más de 1000 nmol m^{-3}), contribuyendo de media en un 18% al total de N soluble. El mismo estudio mostró que la fracción del Norg disuelto en agua era del 33%, casi el doble de la estimada para aerosoles.

Por último, cabe destacar que de los numerosos estudios llevados a cabo acerca del Norg en la atmósfera, muy pocos ofrecen datos sobre el depósito recogido bajo el dosel arbóreo (trascolación, [Tabla 1](#); [Tabla 3](#)). Como consecuencia, a día de hoy se tiene

todavía un conocimiento bastante pobre sobre los diferentes mecanismos de intercambio y/o transformación que el Norg puede sufrir en las copas, así como de los posibles efectos que el depósito de la fracción orgánica podría ocasionar en los ecosistemas naturales.

Efectos del nitrógeno orgánico sobre la salud y los ecosistemas naturales

Debido a la gran complejidad de la fracción orgánica del N, no resulta fácil establecer los efectos que puede causar tanto en la salud humana como en el medio natural. Como se ha visto anteriormente, existen factores, como la composición y concentración de las distintas especies químicas del Norg, que varían enormemente según su origen y que van a influir de modo significativo en sus características y efectos. Además, dependiendo de parámetros como la toxicidad, velocidad de sedimentación o solubilidad de los compuestos, el peligro potencial del Norg será distinto.

Actualmente, apenas existen trabajos para valorar el efecto que el Norg puede tener sobre la salud. Sin embargo, algunos de los compuestos atmosféricos más tóxicos, como el nitrobenzeno o los hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrados (HAP-N), son compuestos orgánicos nitrogenados ([Ozel et al. 2011](#)). Esto es así porque la adición de una forma nitrogenada a un compuesto orgánico puede incrementar enormemente el potencial carcinogénico y los efectos mutagénicos de dicho compuesto ([Jariyapit et al. 2014](#); [Pedersen et al. 2005](#)), de modo que un HAP-N como el 6-nitrocriseno (HAP-N) tiene un potencial carcinógeno 1000 veces mayor que la forma no nitrogenada, el crisenó ([Collins et al. 1998](#)). La mayoría de estos compuestos están clasificados en los grupos 2A (probable cancerígeno para humanos) y 2B (posible cancerígeno para humanos) de la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC 2012 e IARC 2013).

Tabla 3. Información sobre depósito de Norg en trascolación en distintos tipos de bosques.

Table 3. Data sources of dissolved organic nitrogen throughfall deposition at different forest types.

Tipo de Bosque	Localización	n ^a	Norg / Ntotal (%)	Concentración (mg l ⁻¹)	Flujo (kg Norg ha ⁻¹ año ⁻¹)	Flujo Neto ^b (kg Norg ha ⁻¹ año ⁻¹)	Referencias
Bosque boreal	Finlandia	1	56	0.35	1.85	0.27 ^c	Piirainen et al. (1998)
Bosque boreal (Abetal)	Finlandia	7	48		1.10	0.70	Mustajärvi et al. (2008)
Bosque boreal (Pinar)	Finlandia	8	31		0.75	0.32	Mustajärvi et al. (2008)
Bosque templado	Europa y América del Norte	7 ^d		0.25 - 1.11 ^e	1.2 - 39 ^e		Michalzik et al. (2001)
Bosque tropical húmedo	Costa Rica	4	35 ^f	0.27 ^g	9		Schwendenmann y Veldkamp (2005)
Bosque atlántico montano bajo	Brasil	1	57	0.91	19.7	15.6	de Souza et al. (2015)
Bosque mediterráneo (Encinar)	España	4	38 - 72 ^h	0.93 - 1.98 ^h	5.30 - 11.91 ^h	-0.37 - 8.75 ^{h,i}	Izquieta-Rojano et al. (2016)

^a: Número de parcelas experimentales investigadas en cada estudio. Number of experimental sites considered in each survey

^b: Flujo Neto de Trascología = Depósito total - Depósito trascolación. Valores positivos indican liberación o lavado de Norg desde el dosel arbóreo; Valores positivos indican liberación o lavado de Norg desde el dosel arbóreo; valores negativos indican retención de Norg en el dosel arbóreo. Net canopy throughfall = Bulk deposition - Throughfall deposition. Positive values indicate release from the canopy whereas negative values indicate canopy uptake.

^c: El flujo anual indicó liberación de Norg, pero los flujos estacionales mostraron captura de Norg durante la época de crecimiento. The annual flux indicated Norg release, but seasonal fluxes showed Norg uptake during the growing season.

^d: Número de estudios que aparecen en la revisión de [Michalzik et al. \(2001\)](#) que han sido realizados en bosques templados y reportan datos sobre Norg en trascolación. Para conocer el número de parcelas experimentales de cada estudio ver las referencias recogidas en [Michalzik et al. \(2001\)](#). Number of studies considered in the review carried out by [Michalzik et al. \(2001\)](#) that have been developed in Temperate forests and report Norg throughfall data. To know the number of experimental sites investigated in each survey see references in [Michalzik et al. \(2001\)](#).

^e: Rango observado en los siete estudios revisados por [Michalzik et al. \(2001\)](#). Values range observed in the studies reviewed by [Michalzik et al. \(2001\)](#).

^f: Dato estimado a partir de los datos de depósito de Norg y N inorgánico reportados por [Schwendenmann y Veldkamp \(2005\)](#). Author's estimates from deposition of organic and inorganic N data from [Schwendenmann y Veldkamp \(2005\)](#).

^g: Dato estimado a partir de los datos de depósito de Norg y precipitación anual reportados por [Schwendenmann y Veldkamp \(2005\)](#). Author's estimates from deposition and precipitation data from [Schwendenmann y Veldkamp \(2005\)](#).

^h: En este estudio cada parcela se trabajó de manera individual, de ahí que se muestren rangos en lugar de un único dato como en [Mustajärvi et al. \(2008\)](#) o en [Schwendenmann y Veldkamp \(2005\)](#). In this study every experimental site was investigated individually; thus, values ranges are presented instead of single values as in [Mustajärvi et al. \(2008\)](#) or [Schwendenmann y Veldkamp \(2005\)](#).

ⁱ: Los datos estacionales muestran que en tres de las cuatro parcelas se produce liberación de Norg durante todo el año; en la cuarta parcela se produce retención de Norg en primavera y en otoño. Seasonal data showed that at three of the four sites organic N was released from the canopy throughout the year; at the fourth site, organic N was retained in Spring and Autumn.

Estos compuestos son semivolátiles y aparecen tanto en fase gaseosa como particulada. Se encuentran principalmente asociados a la fracción fina del material particulado y pueden ser directamente inhalados, o bien lavados con el agua de lluvia, integrando la fracción orgánica soluble. Aunque su contribución a la fracción orgánica total es generalmente muy baja, su alta toxicidad hace que deban ser tenidos en cuenta. En esta línea, varios estudios llevados a cabo en los últimos años han demostrado la potencial toxicidad de compuestos orgánicos como aminas y amidas (Ge et al. 2011), nitrofenoles (Liu et al. 2011) o HAP-N (Ozel et al. 2011).

En cuanto a los efectos sobre los ecosistemas, existen varios estudios que han encontrado daños provocados por sustancias orgánicas nitrogenadas en bosques (Natangelo et al. 1999) e invertidos béticos y edáficos (Paumen et al. 2009).

Una parte importante del Norg atmosférico es biológicamente disponible (Seitzinger y Sanders 1999; Fowler et al. 2015) y puede, por tanto, ser una fuente de nutrientes para los ecosistemas terrestres y marinos. En ecosistemas marinos, donde el N es habitualmente el nutriente limitante, el depósito atmosférico tiene mucha importancia, ya que influye significativamente en la producción primaria (Qi et al. 2013). De hecho, varios estudios han demostrado que una parte importante del depósito de Norg es biodisponible para la microbiota y fitoplancton marinos (Seitzinger y Sanders 1999; Qi et al. 2013) y que incluso compuestos altamente refractarios como las sustancias húmicas, pueden ser una fuente de N (See et al. 2006). Por ello, varios autores coinciden en que el Norg debería ser incluido en las estimaciones de la carga nitrogenada de zonas costeras y estuarinas, dado que contribuye de un modo significativo al desarrollo de los productores primarios y de los procesos de eutrofización en dichas áreas (Bronk et al. 2007; Qi et al. 2013).

En los ecosistemas terrestres, la mayoría de estudios se han llevado a cabo en bosques. En ellos se ha estudiado la interacción del depósito atmosférico con el follaje mediante el análisis del agua de trascolación (TC) (de Souza et al. 2015; Izquieta-Rojano et al. 2016). Los flujos de Norg obtenidos en TC se comparan con el depósito atmosférico (DG) para determinar si el bosque retiene el Norg en su copa (DG>TC) o, por el contrario, lo libera (TC>DG). El proceso dominante mostrado por la mayoría de autores es el incremento de Norg al atravesar la copa, lo que sugiere una transformación de formas inorgánicas de nitrógeno en otras orgánicas (Mustajarvi et al 2008; Cape et al 2010) por acción de los elementos de la copa, como corteza, ramas u hojas (Dail et al 2009) o de la flora epífita (Gaige et al 2007). El estudio realizado por de Souza et al. (2015), aparte de confirmar el enriquecimiento de Norg al atravesar la copa, muestra un cambio en su composición química y demuestra que existe un enriquecimiento en formas orgánicas procedentes de procesos como la exudación foliar, fijación de N₂ en la filosfera o descomposición de materia orgánica.

En sentido contrario a lo observado anteriormente, varios estudios han encontrado una retención neta de Norg en el dosel (Piirainen et al 1998; Hinko-Najera y Wanek 2010). Entre el 40 y el 90% del N total depositado en bosques queda retenido en su copa (Lovett y Lindberg 1993; Gaige et al. 2007), lo que cubre una parte importante de los requerimientos anuales de N (Schulze 2000). Una fracción significativa del N total está en forma orgánica, sin embargo, su asimilación va a depender de los compuestos que la forman y de las características químicas de éstos. Varios estudios han demostrado que compuestos lábiles como aminoácidos o urea pueden ser absorbidos por las hojas y ramas de modo análogo a NO₃⁻ o NH₄⁺ (Hinko-Najera y Wanek 2010; Uscola et al. 2014). De hecho, Uscola et al. (2014), en un estudio llevado a cabo en dos especies forestales del área mediterránea, determinaron que la tasa de absorción de la urea era mayor que la de las especies inorgánicas y que los aminoácidos (urea>> NH₄⁺≥ glicina≥ NO₃⁻). Otros autores han llegado conclusiones similares (Hinko-Najera y Wanek 2010; Izquieta-Rojano et al. 2016; Liu et al. 2013), confirmando que el Norg puede ser una fuente adicional de N en los ecosistemas terrestres. Estos resultados pueden tener importantes implicaciones ecológicas, especialmente en la estimación de la cargas críticas,

ya que el aporte adicional de N como nitrógeno orgánico puede suponer una amenaza para ecosistemas donde aparentemente no se superan las cargas críticas o puede incrementar los efectos en aquellos en los que ya se ha superado (Izquieta-Rojano et al 2016).

Por último, el Norg no afecta únicamente al ciclo del N si no que también puede modificar el ciclo del carbono. Estudios recientes han revelado que el secuestro de carbono y otros procesos de su ciclo en suelos dependen de la relación entre el Norg y el NI, de modo que un enriquecimiento en Norg al atravesar el dosel arbóreo puede acelerar la descomposición del C del suelo e incrementar la emisión de CO₂ a la atmósfera (Du et al 2014). Por otro lado, recientemente varios autores han llamado la atención sobre la importancia del Norg atmosférico en la formación del "brown carbon" (Formenti et al 2003), fracción del material particulado con unas características similares al "black carbon", que es capaz de absorber la radiación solar y, por tanto, producir un calentamiento neto de la atmósfera (Zhang et al. 2011; Powelson et al. 2014). Estos resultados parecen indicar que el Norg no solamente produce daños por su acción directa sobre la salud y los ecosistemas, sino que también puede influir indirectamente a través de la modificación del forzamiento radiativo terrestre.

Conclusiones

Los estudios llevados a cabo en los últimos años han demostrado que el Norg no es únicamente un problema local ligado al ciclo biológico natural, sino que es un problema a escala mundial, contribuyendo en un ~30% al depósito global de N, si bien esa contribución es muy variable dependiendo del lugar y del momento del año. Es una fracción muy heterogénea, formada por miles de compuestos, con características muy diferentes, tanto de toxicidad, como de biodisponibilidad, lo que dificulta su caracterización y complica la determinación de sus efectos sobre los ecosistemas. Este trabajo pone de manifiesto las carencias existentes en el conocimiento del Norg y la necesidad de seguir con su estudio en los próximos años.

Referencias

- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J. 2008. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys - part 2: Particle size distribution. *Atmospheric Environment* 42, 55-64.
- Altieri, K.E., Hastings, M.G., Peters, A.J., Sigman, D.M. 2012. Molecular characterization of water soluble organic nitrogen in marine rainwater by ultra-high resolution electrospray ionization mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 3557-3571.
- Araujo, T., Souza, M., de Mello, W., da Silva, D. 2015. Bulk atmospheric deposition of major ions and dissolved organic nitrogen in the lower course of a tropical river basin, southern Bahia. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 26 (8), 1692-1701.
- Asman, W.A.H., Jorgensen, A., Bossi, R., Vejrup, K.V., Mogensen, B.M., Glasius, M. 2005. Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: Measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere* 59, 1023-1031.
- Ávila, A., Rodà, F. 2012. Changes in atmospheric deposition and streamwater chemistry over 25 years in undisturbed catchments in a Mediterranean mountain environment. *Science of the Total Environment* 434, 18-27.
- Bronk, D.A., See, J.H., Bradley, P., Killberg, L. 2007. DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. *Biogeosciences* 4, 283-296.
- Calderon, S.M., Poor, N.D., Campbell, S.W., 2007. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. *Atmospheric Environment* 41, 4281-4290. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.067
- Cape, J.N., Kirika, A., Rowland, A.P., Wilson, D.R., Jickells, T.D., Cornell, S. 2001. Organic nitrogen in precipitation: Real problem or sampling artefact? *The Scientific World Journal* 1, 230-237.
- Cape, J.N., Sheppard, L.J., Crossley, A., van Dijk, N., Tang, Y.S. 2010. Experimental field estimation of organic nitrogen formation in tree canopies. *Environmental Pollution* 158, 2926-2933.

- Cape, J.N., Cornell, S.E., Jickells, T.D., Nemitz, E. 2011. Organic nitrogen in the atmosphere - where does it come from? A review of sources and methods. *Atmospheric Research* 102, 30-48.
- Cape, J.N., Tang, Y.S., González-Benítez, J.M., Mitosinkova, M., Makkonen, U., Jocher, M., Stolk, A. 2012. Organic nitrogen in precipitation across Europe. *Biogeosciences* 9, 4401-4409.
- Chen, H., Chen, L., Chiang, Z., Hung, C., Lin, F., Chou, W., et al. 2010. Size fractionation and molecular composition of water-soluble inorganic and organic nitrogen in aerosols of a coastal environment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 115, D22307.
- Chen, Y., Chen, H., Wang, W., Yeh, J., Chou, W., Gong, G., et al. 2015. Dissolved organic nitrogen in wet deposition in a coastal city (Keelung) of the southern east China sea: Origin, molecular composition and flux. *Atmospheric Environment* 112, 20-31.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff, G.V., Salmon, A.G. 1998. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 28, 45-54.
- Cornell, S.E. 2011. Atmospheric nitrogen deposition: Revisiting the question of the importance of the organic component. *Environmental Pollution* 159, 2214-2222.
- Cornell, S., Jickells, T., Thornton, C. 1998. Urea in rainwater and atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment* 32, 1903-1910.
- Cornell, S., Mace, K., Coeppicus, S., Duce, R., Huebert, B., Jickells, T., Zhuang, L.Z. 2001. Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106, 7973-7983.
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Cape, J.N., Rowland, A.P., Duce, R.A. 2003. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: A review of methods and data. *Atmospheric Environment* 37, 2173-2191.
- Cui, J., Zhou, J., Peng, Y., He, Y.Q., Yang, H., Xu, L.J., Chan, A. 2014. Long-term atmospheric wet deposition of dissolved organic nitrogen in a typical red-soil agro-ecosystem, southeastern China. *Environmental Science-Processes and Impacts* 16, 1050-1058.
- Dail, D.B., Hollinger, D.Y., Davidson, E.A., Fernandez, I., Sievering, H.C., Scott, N.A., Gaige, E. 2009. Distribution of nitrogen-15 tracers applied to the canopy of a mature spruce-hemlock stand, Howland, Maine, USA. *Oecologia* 160, 589-599.
- Darer, A.I., Cole-Filipiak, N.C., O'Connor, A.E., Elrod, M.J. 2011. Formation and stability of atmospherically relevant isoprene-derived organosulfates and organonitrates. *Environmental science and technology* 45, 1895-1902.
- Day, D.A., Liu, S., Russell, L.M., Ziemann, P.J. 2010. Organonitrate group concentrations in submicron particles with high nitrate and organic fractions in coastal southern California. *Atmospheric Environment* 44, 1970-1979.
- de Souza, P.A., Ponette-González, A.G., de Mello, W.Z., Weathers, K.C., Santos, I.A. 2015. Atmospheric organic and inorganic nitrogen inputs to coastal urban and montane Atlantic forest sites in southeastern Brazil. *Atmospheric Research* 160, 126-137.
- Dentener, F., Vet, R., Dennis, R.L., Du, E., Kulshrestha, U.C., Galy-Lacaux, C. 2014. Chapter 2: Progress in Monitoring and Modelling Estimates of Nitrogen Deposition at Local, Regional and Global Scales. In: Sutton, M.A., K.E. Mason, L.J. Sheppard, H. Sverdrup, R. Haeuber, and W.K. Hicks (eds.), *Nitrogen Deposition, Critical Loads and Biodiversity*. Springer. pp. 7-22. ISBN 978-94-007-9.
- Du, Y., Guo, P., Liu, J., Wang, C., Yang, N., Jiao, Z. 2014. Different types of nitrogen deposition show variable effects on the soil carbon cycle process of temperate forests. *Global Change Biology* 20, 3222-3228.
- Duan, F., Liu, X., He, K., Dong, S. 2009. Measurements and characteristics of nitrogen-containing compounds in atmospheric particulate matter in Beijing, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 82, 332-337.
- Eklund, T.J., McDowell, W.H., Pringle, C.M. 1997. Seasonal variation of tropical precipitation chemistry: La Selva, Costa Rica. *Atmospheric Environment* 31, 3903-3910.
- Erisman, J.W., Sutton, M.A., Galloway, J., Klimont, Z., Winiwarter, W. 2008. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience* 1, 636-639.
- Erisman, J.W., Galloway, J.N., Seitzinger, S., Bleeker, A., Dise, N.B., Petrescu, A.M.R., Leach, A.M., de Vries, W. 2013. Consequences of human modification of the global nitrogen cycle. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 368, 20130116.
- Facchini, M.C., Decesari, S., Rinaldi, M., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., et al. 2008. Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines. *Environmental science and technology* 42, 9116-9121.
- Formenti, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Haywood, J., Osborne, S., Andreae, M.O. 2003. Inorganic and carbonaceous aerosols during the Southern African Regional Science Initiative (SAFARI 2000) experiment: chemical characteristics, physical properties and emission data for smoke from African biomass burning. *Journal of Geophysical Research* 108, 8488.
- Fowler, D., Steadman, C.E., Stevenson, D., Coyle, M., Rees, R.M., Skiba, U.M., et al. 2015. Effects of global change during the 21st century on the nitrogen cycle. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 13849-13893.
- Gaige, E., Dail, D.B., Hollinger, D.Y., Davidson, E.A., Fernández, I.J., Sievering, H., et al. 2007. Changes in canopy processes following whole-forest canopy nitrogen fertilization of a mature spruce-hemlock forest. *Ecosystems* 10, 1133-1147.
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erisman, J.W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J.R., Martinelli, L.A., Seitzinger, S.P., Sutton, M.A. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science* 320, 889-892.
- Ge, X., Wexler, A.S., Clegg, S.L. 2011. Atmospheric amines - part I. A review. *Atmospheric Environment* 45, 524-546.
- González-Benítez, J.M., Cape, J.N., Heal, M.R., van Dijk, N., Diez, A.V. 2009. Atmospheric nitrogen deposition in south-east Scotland: Quantification of the organic nitrogen fraction in wet, dry and bulk deposition. *Atmospheric Environment* 43, 4087-4094.
- González-Benítez, J.M., Cape, J.N., Heal, M.R. 2010. Gaseous and particulate water-soluble organic and inorganic nitrogen in rural air in southern Scotland. *Atmospheric Environment* 44, 1506-1514.
- Ham, Y., Tamiya, S. 2007. Contribution of dissolved organic nitrogen deposition to total dissolved nitrogen deposition under intensive agricultural activities. *Water Air and Soil Pollution* 178, 5-13.
- Harrison, M.A.J., Barra, S., Borghesi, D., Vione, D., Arsene, C., Iulian Olariu, R. 2005. Nitrated phenols in the atmosphere: A review. *Atmospheric Environment* 39, 231-248.
- He, J., Balasubramanian, R., Burger, D.F., Hicks, K., Kuylensstierna, J.C.I., Palani, S. 2011. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Singapore. *Atmospheric Environment* 45, 2760-2768.
- Hinko-Najera Umana, N., Wanek, W. 2010. Large canopy exchange fluxes of inorganic and organic nitrogen and preferential retention of nitrogen by epiphytes in a tropical lowland rainforest. *Ecosystems* 13, 367-381.
- IARC 2012. *Some chemical present in industrial and consumer products, food and drinking water*, Vol. 101 (868 pp). <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol101/mono101.pdf>
- IARC 2013. *Diesel and gasoline engine exhaust and some nitroarenes*. Vol. 105 (714 pp). <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol105/mono105.pdf>
- Izquieta-Rojano, S., García-Gómez, H., Aguilauume, L., Santamaría, J.M., Tang, Y.S., Santamaría, C., et al. 2016. Throughfall and bulk deposition of dissolved organic nitrogen to holm oak forests in the Iberian peninsula: Flux estimation and identification of potential sources. *Environmental Pollution* 210, 104-112.
- Jariyasopit, N., McIntosh, M., Zimmermann, K., Arey, J., Atkinson, R., Cheong, P.H.Y., Carter, R.G., Yu, T.W., Dashwood, R.H., Massey Simonich, S.L. 2014. Novel nitro-PAH formation from heterogeneous reactions of PAHs with NO₂, NO₃/N₂O₅ and OH radicals: prediction, laboratory studies and mutagenicity. *Environmental Science and Technology* 48, 412-419.
- Jickells, T., Baker, A.R., Cape, J.N., Cornell, S.E., Nemitz, E. 2013. The cycling of organic nitrogen through the atmosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* 368.
- Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Daskalakis, N., Fanourgakis, G., Nenes, A., Baker, A.R., et al. 2016. Past, present, and future atmospheric nitrogen deposition. *Journal of the Atmospheric Sciences* 73, 2039-2047.
- Keene, W.C., Montag, J.A., Maben, J.R., Southwell, M., Leonard, J., Church, T.M., Moody, J.L., Galloway, J.N. 2002. Organic nitrogen in precipitation over eastern North America. *Atmospheric Environment* 36, 4529-4540.
- Kieber, R., Long, M., Willey, J. 2005. Factors influencing nitrogen speciation in coastal rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry* 52, 81-99.
- Li, J., Fang, Y., Yoh, M., Wang, X., Wu, Z., Kuang, Y., Wen, D. 2012. Organic nitrogen deposition in precipitation in metropolitan Guangzhou city of southern China. *Atmospheric Research* 113, 57-67.
- Liu, C., Yong, D., Yu, D., Dong, S. 2011. Cell-based biosensor for measurement of phenol and nitrophenols toxicity. *Talanta* 84, 766-770.
- Liu, X., Koba, K., Makabe, A., Li, X., Yoh, M., Liu, C. 2013. Ammonium first: Natural mosses prefer atmospheric ammonium but vary utilization of dissolved organic nitrogen depending on habitat and nitrogen deposition. *New Phytologist* 199, 407-419.
- Lovett, G.M., Lindberg, S.E. 1993. Atmospheric deposition and canopy interactions of nitrogen in forests. *Canadian Journal of Forest Research* 23, 1603-1616

- Luo, L., Yao, X.H., Gao, H.W., Hsu, S.C., Li, J.W., Kao, S.J. 2016. Nitrogen speciation in various types of aerosols in spring over the northwestern Pacific Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 325-341.
- Mace, K.A., Artaxo, P., Duce, R.A. 2003a. Water-soluble organic nitrogen in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 4512.
- Mace, K.A., Duce, R.A., Tindale, N.W. 2003b. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania, Australia. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 4338.
- Mace, K.A., Kubilay, N., Duce, R.A. 2003c. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 4320.
- Matos, J.T.V., Duarte, R.M.B.O., Duarte, A.C. 2016. Challenges in the identification and characterization of free amino acids and proteinaceous compounds in atmospheric aerosols: A critical review. *Trends in Analytical Chemistry* 75, 97-107.
- Matsumoto, K., Yamamoto, Y., Kobayashi, H., Kaneyasu, N., Nakano, T. 2014. Water-soluble organic nitrogen in the ambient aerosols and its contribution to the dry deposition of fixed nitrogen species in Japan. *Atmospheric Environment* 95, 334-343.
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J.H., Solinger, S., Matzner, E. 2001. Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen - a synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry* 52, 173-205.
- Miyazaki, Y., Fu, P., Ono, K., Tachibana, E., Kawamura, K. 2014. Seasonal cycles of water-soluble organic nitrogen aerosols in a deciduous broadleaf forest in northern Japan. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 119, 1440-1454.
- Montero-Martínez, G., Rinaldi, M., Gilardoni, S., Giulianelli, L., Paglione, M., Decesari, S., et al. 2014. On the water-soluble organic nitrogen concentration and mass size distribution during the fog season in the Po Valley, Italy. *Science of the Total Environment* 485, 103-109.
- Müller, C., Iinuma, Y., Karstensen, J., van Pinxteren, D., Lehmann, S., Gnauk, T., Herrmann, H. 2009. Seasonal variation of aliphatic amines in marine sub-micrometer particles at the Cape Verde islands. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 9587-9597.
- Mustajärvi, K., Merilä, P., Derome, J., Lindroos, A., Helmisäari, H., Nojd, P., Ukonmaanaho, L. 2008. Fluxes of dissolved organic and inorganic nitrogen in relation to stand characteristics and latitude in Scots pine and Norway spruce stands in Finland. *Boreal Environment Research* 13, 3-21.
- Nakamura, T., Ogawa, H., Maripi, D.K., Uematsu, M. 2006. Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the east China sea and western North Pacific. *Atmospheric Environment* 40, 7259-7264.
- Natangelo, M., Mangiapan, S., Bagnati, R., Benfenati, E., Fanelli, R. 1999. Increased concentrations of nitrophenols in leaves from a damaged forestal site. *Chemosphere* 38, 1495-1503.
- Neff, J.C., Holland, E.A., Dentener, F.J., McDowell, W.H., Russell, K.M. 2002. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? *Biogeochemistry* 57, 99-136.
- Ozel, M.Z., Hamilton, J.F., Lewis, A.C. 2011. New sensitive and quantitative analysis method for organic nitrogen compounds in urban aerosol samples. *Environmental Science Technology* 45, 1497-1505.
- Paumen, M.L., de Voogt, P., van Gestel, C.A.M., Kraak, M.H.S. 2009. Comparative chronic toxicity of homo- and heterocyclic aromatic compounds to benthic and terrestrial invertebrates: Generalizations and exceptions. *Science of the Total Environment* 407, 4605-4609.
- Pacheco, M., Donoso, L., Sanhueza, E. 2004. Soluble organic nitrogen in Venezuelan rains. *Tellus B* 56, 393-395.
- Pedersen, D.U., Durant, J.L., Taghizadeh, K., Hemond, H.F., Lafleur, A.L., Cass, G.R. 2005. Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 39, 9547-9560.
- Piirainen, S., Finer, L., Starr, M. 1998. Canopy and soil retention of nitrogen deposition in a mixed boreal forest in eastern Finland. *Water Air and Soil Pollution* 105, 165-174.
- Pöhlker, C., Wiedemann, K.T., Sinha, B., Shiraiwa, M., Gunthe, S.S., Smith, M., et al. 2012. Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon. *Science* 337, 1075-1078.
- Powelson, M.H., Espelien, B.M., Hawkins, L.N., Galloway, M.M., De Haan, D.O. 2014. Brown carbon formation by aqueous-phase carbonyl compounds reactions with amines and ammonium sulfate. *Environmental Science and Technology* 48: 985-993
- Qi, J.H., Shi, J.H., Gao, H.W., Sun, Z. 2013. Atmospheric dry and wet deposition of nitrogen species and its implication for primary productivity in coastal region of the Yellow Sea, China. *Atmospheric Environment* 81, 600-608.
- Schulze, E.D. 2000. *Carbon and nitrogen cycling in European forest ecosystems*. Springer, Berlin, Alemania.
- Schwendenmann, L., Veldkamp, E. 2005. The role of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, and dissolved inorganic nitrogen in a tropical wet forest ecosystem. *Ecosystems* 8, 339-351.
- Scudlark, J.R., Russell, K.M., Galloway, J.N., Church, T.M., Keene, W.C. 1998. Organic nitrogen in precipitation at the mid-Atlantic US coast - methods evaluation and preliminary measurements. *Atmospheric Environment* 32, 1719-1728.
- See, J.H., Bronk, D.A., Lewitus, A.J. 2006. Uptake of *Spartina*-derived humic nitrogen by estuarine phytoplankton in axenic and non-axenic culture. *Limnology oceanography* 51, 2290-2299.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W. 1999. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 44, 721-730.
- Shi, J., Gao, H., Qi, J., Zhang, J., Yao, X. 2010. Sources, compositions, and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China Sea. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 115, D17303.
- Shibata, H., Branquinho, C., McDowell, W. H., Mitchell, M. J., Monteith, D. T., Tang, J., et al. 2015. Consequence of altered nitrogen cycles in the coupled human and ecological system under changing climate: The need for long-term and site-based research. *Royal Swedish Academy of Sciences*. DOI 10.1007/s13280-014-0545-4.
- Srinivas, B., Sarin, M.M., Sarma, V.V.S.S. 2011. Atmospheric dry deposition of inorganic and organic nitrogen to the Bay of Bengal: Impact of continental outflow. *Marine Chemistry* 127, 170-179.
- Sun, Y., Zhang, Q., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., Chen, W., Bae, M., et al. 2011. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York City with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1581-1602.
- Uscola, M., Villar-Salvador, P., Oliet, J., Warren, C.R. 2014. Foliar absorption and root translocation of nitrogen from different chemical forms in seedlings of two Mediterranean trees. *Environmental and experimental botany* 104, 34-43.
- Vant, W., Gibbs, M. 2006. *Nitrogen and Phosphorus in Taupo Rainfall*. Environment Waikato, Document 1108685. [www.ew.govt.nz/ PageFiles/6018/tr06e46.pdf](http://www.ew.govt.nz/PageFiles/6018/tr06e46.pdf) [consultado en noviembre]
- Violaki K., Sciare, J., Williams, J., Baker, A.R., Martino, M., Mihalopoulos, N. 2015. Atmospheric water-soluble organic nitrogen (WSO) over marine environments: A global perspective. *Biogeosciences* 12, 3131-3140.
- Violaki, K., Mihalopoulos, N. 2010. Water-soluble organic nitrogen (WSO) in size-segregated atmospheric particles over the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 44, 4339-4345.
- Violaki, K., Zarbas, P., Mihalopoulos, N. 2010. Long-term measurements of dissolved organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the eastern Mediterranean: Fluxes, origin and biogeochemical implications. *Marine Chemistry* 120, 179-186.
- Walker, J.T., Dombek, T.L., Green, L.A., Gartman, N., Lehmann, C.M.B. 2012. Stability of organic nitrogen in NADP wet deposition samples. *Atmospheric Environment* 60, 573-582.
- Wedyan, M.A., Preston, M.R. 2008. The coupling of surface seawater organic nitrogen and the marine aerosol as inferred from enantiomer-specific amino acid analysis. *Atmospheric Environment* 42, 8698-8705.
- Yan, G. y Kim, G. 2015. Sources and fluxes of organic nitrogen in precipitation over the southern east Sea/Sea of Japan. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 2761-2774.
- Zhang, Q. y Anastasio, C. 2003. Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) and fog waters from northern California. *Atmospheric Environment* 37, 2247-2258.
- Zhang, Y., Song, L., Liu, X.J., Li, W.Q., Lu, S.H., Zheng, L.X., et al. 2012. Atmospheric organic nitrogen deposition in China. *Atmospheric Environment* 46, 195-204.
- Zhang, Y., Zheng, L., Liu, X., Jickells, T., Cape, J.N., Goulding, K., et al. 2008. Evidence for organic N deposition and its anthropogenic sources in China. *Atmospheric Environment* 42, 1035-1041.
- Zhang, X., Lin, Y.-H., Surratt, J.D., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Weber, R.J. 2011. Light-absorbing soluble organic aerosol in Los Angeles and Atlanta: A contrast in secondary organic aerosol. *Geophysical Research Letters* 38, L21810. doi:10.1021/ES305047B