

INTRODUCCIÓN

1.1. LA PROBLEMÁTICA ESTUDIADA

La presencia de ozono a nivel de la troposfera constituye uno de los problemas de contaminación más significativos en las grandes ciudades en el mundo, por lo cual se han realizado importantes esfuerzos con el fin de mitigar este problema, especialmente a través de la reducción de actividades antropogénicas. Pero esta estrategia de control ha tenido algunas veces resultados infructuosos.

Un vacío existente en estas primeras estrategias de control fue que, inicialmente sólo se consideraron en los modelos de emisión atmosféricos a las especies químicas de origen antropogénico (Sharkey *et al.*, 1997). Posteriormente, se descubrió que procesos naturales tan sencillos como el olor agradable de los pinos, estaban constituidos por una mezcla de compuestos muy reactivos (isoprenoides: isopreno y monoterpenos) que al ser liberados a la atmósfera reaccionan con los otros compuestos formando parte activa en la química de la atmósfera.

Grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COV) son emitidos a la atmósfera ya sea por fuentes antropogénicas o naturales. Las fuentes de emisión naturales más importantes son: la vegetación, los océanos y las aguas superficiales continentales, los suelos, los sedimentos, descomposición microbiana de material orgánico, depósitos geológicos de hidrocarburos y los volcanes (Fehsenfeld *et al.*, 1992).

La importancia de la vegetación como una fuente de emisión de COV a la atmósfera fue inicialmente reconocida por Went (1960), quien estimó que la emisión anual global de estos compuestos era del orden de 175 Tg (10^{12} g)/año. Posteriormente fueron identificados el isopreno y los monoterpenos como especies químicas liberadas desde las hojas (Rasmussen y Went 1965; Rasmussen 1972).

En el presente trabajo de Tesis nos referiremos dentro del término COV, específicamente a los hidrocarburos, oxigenados o no, que son emitidos directamente por la vegetación y que se denominan Compuestos Orgánicos Volátiles Biogénicos (COVBs). No se considera dentro de los COVBs al metano (CH_4) por tratarse de un compuesto poco reactivo en comparación con los compuestos que se incluyen, los cuales son: isopreno, mono- y sesquiterpenos, n-alcanos, alquenos, alcoholes, aldehídos, acetatos, cetonas, éteres y ésteres.

En el grupo de los COVBs emitidos por la vegetación terrestre, los **monoterpenos (C_{10}H_x)** constituyen una fracción considerable. Cientos de éstos han sido identificados en las plantas, con un promedio de 15 o más compuestos monoterpénicos por especie (Tingey *et al.*, 1980; Juuti *et al.*, 1990).

Actualmente, los COVBs constituyen una parte fundamental de los inventarios de emisión, debido a que estos compuestos:

- 1) Forman parte de la química global troposférica.
- 2) Pueden interactuar con las emisiones provenientes de la actividad humana produciendo así efectos nocivos a la atmósfera, como la formación de oxidantes fotoquímicos (principalmente ozono) a nivel regional.
- 3) Participan en el balance del ciclo global del carbono, y
- 4) En la producción de ácidos orgánicos que contribuyen a la deposición ácida en zonas rurales.

Los inventarios de emisión son necesarios para poder valorar el papel que desempeñan las emisiones biogénicas y antropogénicas en la producción y/o formación de contaminantes fotoquímicos. Esta información es útil, para poder establecer estrategias de control efectivas (Lamb *et al.*, 1987; 1993).

Para la realización de estos inventarios de emisión es necesario contar con factores de emisión específicos por especie vegetal. Un factor de emisión representa la velocidad de emisión de un determinado compuesto con respecto a la biomasa considerada,

constituyendo una aproximación del comportamiento característico de los compuestos químicos gaseosos dentro de cada especie.

Zimmermann (1979) obtuvo el primer inventario de emisiones biogénicas de COV para EE.UU., realizando un intensivo estudio de campo y desarrollando una metodología para generar inventarios de emisiones. Lamb *et al.* (1987) mejoraron la técnica de generación del inventario a nivel de EE.UU. utilizando una mayor resolución espacial y datos más precisos y actuales. También incluyeron la variación estacional de la biomasa foliar para algunas regiones. Posteriormente, se ha continuado redefiniendo los métodos de inventarios de COVBs, extendiendo su aplicación a escala global.

Pierce y Waldruff (1991), siguiendo los procedimientos de Lamb y colaboradores, desarrollaron el "Biogenic Emission Inventory System" (BEIS) diseñado para calcular las emisiones horarias de COV en modelos regionales. Posteriormente, Geron *et al.* (1994) perfeccionaron este inventario creando el BEIS2 que incluye la relación entre los factores de emisión y las variables ambientales, composición de las especies y densidad foliar.

Hasta hace poco en Europa, los organismos reguladores y los estudios de modelización fotoquímicos utilizaban factores de emisión obtenidos en estudios realizados en Estados Unidos, la mayoría en condiciones controladas de laboratorio.

Para corregir esta situación recientemente dentro de la Comunidad Europea, los programas EMEP y CORINAIR establecieron las directrices para que los países comunitarios puedan reportar su niveles de emisión. Obtuvieron como resultado el "EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook" (Mc Innes, 1996), que es el equivalente europeo del inventario americano AP42 (U.S. Environmental Protection Agency EPA, 1997).

En Europa, una de las mayores fuentes de ozono troposférico es la región mediterránea, donde los niveles de ozono sobrepasan frecuentemente los valores

establecidos por la directiva europea (Millán *et al.*, 1996, 1997; Thunis y Cuvelier 2000).

Un importante esfuerzo para evaluar la situación de esta región fue el realizado por el proyecto BEMA ("Biogenic Emission in the Mediterranean Area") (1993, 1997). Su objetivo general fue identificar y cuantificar las emisiones biogénicas intentando evaluar el rol de estas en la formación del ozono. Durante la primera fase del proyecto (1993-1995) se realizaron campañas de medición en Italia, Francia y España (Castellón) en zonas representativas de ecosistemas mediterráneos (BEMA, 1994, 1995; Versino, 1997).

Simpson *et al.* (1999) realizaron una nueva estimación de las emisiones biogénicas para el continente europeo. Para las emisiones provenientes de bosques se utilizaron los factores de emisión proporcionados por el BEMA, lo cual constituyó una mejora de las estimaciones realizadas previamente.

Según los resultados obtenidos, en Europa la magnitud entre las emisiones provenientes de fuentes biogénicas excluyendo el metano (es decir, COVB) (~14 Tg/año) y las que provienen de fuentes antropogénicas (~24 Tg/año) son comparables. Dentro de las fuentes biogénicas la contribución más importante es la proveniente de los bosques y pastizales.

Tabla 1.1. Emisiones de COVB (sin incluir metano) estimadas para España por Simpson *et al.* (1999). Los niveles están expresados en Gg/año (10^9 g/año).

Fuentes	Isopreno	Monoterpenos	OCOV	Total COVB	%
Bosques	177 (35%)	225 (44%)	109 (21%)	511	61
Pastizales	117	27	78	222	26.5
Cultivos				87	10.4
Incendios				18	2.1
Humedales				<0.01	<0.01
Total					
Biogénicas				838	
Antropogénicas				1120	

Los resultados tanto a nivel local como a nivel global, muestran que la contribución del total de las emisiones de COVB biogénicas en España es igual de importante que las antropogénicas. Y los bosques contribuyen en más de un 60% de esta emisión, como puede observarse en la Tabla 1.1.

Aunque cada tipo de vegetación muestra un espectro de emisión característico, la variabilidad de la emisión también es resultado de las complejas interacciones entre el organismo y su ambiente. Por lo cual, existen muchos factores que influyen en el comportamiento de la emisión de la especie vegetal y que son causa de incertidumbre en la cuantificación de la emisión. Los principales factores y que han sido más estudiados son la luz y la temperatura, pero además de éstos, y no de menor importancia, están los procesos fenológicos propios de la especie, así como las condiciones de estrés provocadas a la planta (p.e., daño a las hojas o la contaminación atmosférica).

Como se mencionó anteriormente, los factores de emisión obtenidos de las especies vegetales son medidos en el laboratorio en condiciones ambientales controladas (p.e., condiciones estándar de luz y temperatura) y no en las condiciones naturales que emiten las plantas.

La medición en campo de la emisión por las plantas tiene la ventaja de reducir la incertidumbre asociada con extrapolar resultados de las mediciones en laboratorio a plantas o especies en su ambiente natural.

Si bien los factores de emisión revisados en la literatura existente se muestran relativamente consistentes, existen diferencias discretas entre las magnitudes de los factores de emisión. Esto es debido a las diferencias en procedimientos, localización geográfica, estación del año y especies vegetales involucradas.

Hasta ahora la mayoría de los estudios reportados en la literatura han estudiado la variación de las emisiones en períodos cortos de tiempo ("short term") y caracterizado esta variación con respecto a la luz y a la temperatura (Tingey *et al.*, 1980; Guenther *et al.*, 1993). Sin embargo, hay una creciente evidencia de que la variación de las emisiones se debe en gran parte a respuestas en períodos largos.

El presente trabajo de Tesis pretende contribuir al conocimiento de la variación de las emisiones de los compuestos monoterpénicos, en tres especies típicas de la vegetación mediterránea: *Pinus pinea*, *Pinus halepensis* y *Quercus ilex*, en condiciones no controladas (ambiente natural) en el campo utilizando ejemplares maduros a lo largo de diferentes periodos estacionales.

Dicho objetivo se ha logrado mediante una metodología experimental y analítica de campo y laboratorio, basada en la descrita en la literatura y adaptada a nuestras condiciones, para lo cual ha sido necesario un proceso de validación. Es importante mencionar que, en la parte experimental de este trabajo de Tesis, una circunstancia favorable fue contar en la misma localización, con las especies en su ambiente natural y con el laboratorio analítico. Lo anterior nos permitió que el mismo día de muestreo, fuera posible analizar las muestras tomadas y así poder controlar más la incertidumbre que se genera debido al lapso de tiempo transcurrido entre la toma y el análisis de la muestra.

Esta misma circunstancia permitió que las mediciones en campo se realizarán en forma periódica (semanal y mensual), con lo cual fue posible estudiar el comportamiento de la emisión para las tres especies durante períodos cortos de tiempo ("short term"), así como cubrir un ciclo anual completo para el *Pinus pinea* y el *Quercus ilex*.

1.2. OBJETIVOS

Los objetivos principales del trabajo de Tesis son los siguientes:

1. Identificar y cuantificar mediante técnicas analíticas experimentales de campo y laboratorio, las emisiones biogénicas de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVBs), particularmente monoterpenos, en tres especies típicas de la vegetación terrestre mediterránea: *Pinus pinea*, *Quercus ilex* y *Pinus halepensis*.
2. Caracterizar con respecto a la temperatura y la radiación fotosintética activa (PAR), el nivel de emisión diurna y estacional de los compuestos monoterpénicos emitidos por estas especies. Por medio de la medición de los niveles de emisión en intervalos periódicos a través de un ciclo anual.
3. Determinar los errores y el grado de incertidumbre tanto en el método de muestreo como en el analítico.
4. Comparar los resultados obtenidos con los publicados por otros investigadores.

1.3. CONTENIDO DEL DOCUMENTO

La presente memoria de Tesis está estructurada en siete capítulos, el primero de los cuales corresponde a esta introducción, un apartado para la bibliografía consultada y cuatro anexos.

En el **capítulo 2**, partiendo de la revisión bibliográfica, se describen los monoterpenos y su participación en la química troposférica, el mecanismo de biosíntesis y las probables rutas de emisión de estos compuestos desde las hojas. Asimismo se discute, sobre los factores que influyen en las emisiones de estos compuestos.

En el **capítulo 3**, se describen las tres especies vegetales consideradas: *Pinus pinea*, *Pinus halepensis* y *Quercus ilex*. Así como los requerimientos estacionales y su distribución geográfica.

En el **capítulo 4**, se presenta la metodología experimental de campo y la analítica utilizada para cuantificar las emisiones de los compuestos monoterpénicos. Asimismo se discute la eficacia del proceso de muestreo y del procedimiento analítico, calculando el grado de error aproximado.

En el **capítulo 5**, se presentan y discuten los factores de emisión obtenidos para cada especie estudiada, mediante la metodología de campo y analítica discutida en el capítulo precedente. Se analiza también la variación en el comportamiento de la emisión: día-día, entre ramas y entre dos ejemplares de la misma especie (intraespecie). Asimismo, se presentan los factores de emisión en condiciones estándar (E_s) calculados ajustando los niveles de temperatura y PAR a condiciones estándar, utilizando los modelos mecanicistas existentes en la literatura (T80 y G93). Esto se hizo con el objetivo de poder compararlos con los reportados en la literatura por otros autores.

En el **capítulo 6**, se discute la relación de la emisión en periodos cortos ("short term") con los factores ambientales, específicamente la temperatura y la radiación solar. Para ello se ha realizado un ajuste del nivel de emisión con los modelos experimentales y mecanicistas existentes: el modelo de monoterpenos (T) de Tingey *et al.* (1980) y el modelo para el isopreno (T y PAR) de Guenther *et al.* (1993).

También se discute la variación estacional para la emisión del *Pinus pinea* y el *Quercus ilex*, observada durante un ciclo anual completo, considerando para ello el modelo estacional propuesto por Staudt *et al.* (2000). Además, se discute la variación intraespecie.

En el **capítulo 7**, se resumen las conclusiones generales y particulares que se desprenden de la investigación y se plantean posibles líneas futuras de trabajo.

En las referencias bibliográficas se listan las citas bibliográficas que han sido referidas a lo largo de la presente memoria, así como también otras que han sido consultadas pero no citadas.

En anexo I, se presenta el método de acondicionamiento de los tubos de adsorción

En anexo II, se muestran los cromatogramas típicos de un flujo de emisión provenientes del *Pinus pinea* (a), *Pinus halepensis* (b) y *Quercus ilex* (c).

En anexo III, se presentan los cuadros de resultados que contienen los valores de los factores de emisión y las variables meteorológicas de todas las muestras realizadas, para las tres especies: *Pinus pinea* (1-a y 1-b), *Pinus halepensis* (2-a y 2-b) y *Quercus ilex* (3-a y 3-b).

En anexo IV, se presenta una publicación realizada en la revista *Atmospheric Environment* referente al trabajo de tesis y cuyo contenido se encuentra distribuido en los capítulos 5 y 6 de la presente memoria.

Capítulo 1. Introducción	1-1
1.1. La problemática estudiada	1-1
1.2. Objetivos	1-8
1.3. Contenido del documento	1-9