

LOS MONOTERPENOS Y SU PARTICIPACIÓN EN LA QUÍMICA TROPOSFÉRICA

2.1. ASPECTOS GENERALES

La vegetación emite naturalmente compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera. Una estimación de COVB a nivel global realizada por Guenther *et al.* (1995) cuantificó un nivel anual global de 1150 Tg año⁻¹ (ver Tabla 2.1), el cual es un valor importante si lo comparamos con la estimación antropogénica de hidrocarburos no metanizados que fue estimada en 140 Tg año⁻¹ (Middleton, 1995). Entre las fuentes de COVB, los bosques contribuyen con más del 70 % de la emisión.

Tabla 2.1. Estimación de la emisión global de COVB por fuente y clase de compuesto (Tg/año) (Guenther *et al.*, 1995)

Fuente	Isopreno	Monoterpenos	OCOVB ^a	Total COVB ^b
Bosques	372	95	177	821 (71%)
Cultivos	24	6	45	120 (10%)
Matorrales	103	25	33	194 (17%)
Mares y océanos	0	0	2.5	5 (1%)
Otras	4	1	2.0	9 (1%)
Total	503 (44%)	127 (11%)	260 (23%)	1150 (100%)

^a Otros COV biogénicos reactivos (OCOVB)

^b En el total se incluyen otros COVBs no reactivos que no están reflejados en la tabla

Las plantas generan una amplia variedad de moléculas orgánicas para un rango de procesos bioquímicos y algunos de estos compuestos, por ser volátiles, son emitidos a la atmósfera. Se sabe que cerca de 400 COVB son emitidos por ellas (Graedel, 1979), entre los cuales se incluyen aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, alcoholes, alcanos, alquenos, isoprenoides y/o terpenoides.

Los monoterpenos ($C_{10}H_x$) y el isopreno (2-metil-1,3-butadieno; C_5H_8), pertenecen a la clase bioquímica de los isoprenoides (o terpenoides) cuyo esqueleto carbónico característico está compuesto de una unidad con cinco carbonos (C_5) (McGarvey y Crocteau, 1995).

De acuerdo al número de unidades C_5 , los isoprenoides se subdividen de la siguiente manera:

- Hemiterpenos: (C_5), p.e isopreno.
- Monoterpenos: (C_{10}), p.e α -pineno, limoneno, geraniol, mentol.
- Sesquiterpenos (C_{15}), p.e β -cariofileno, β -bisaboleno.
- Diterpenos (C_{20}), p.e. fitol, tocoferol, retinol.
- Triterpenos (C_{30}), p.e. esteroides y saponinas.
- Tetraterpenos (C_{40}), p.e. carotenoides.
- Politerpenos ($>C_{45}$), p.e. plastoquinonas, ubiquinonas, goma india.

Esta subdivisión es un indicio de la multiplicidad de los terpenoides presentes dentro de la naturaleza. El monoterpeno básico, con 10 átomos de carbono y 16 de hidrógeno ($C_{10}H_{16}$), puede orientarse y unirse de muchas maneras distintas, lo que resulta en una gran diversidad de compuestos.

El grupo de monoterpenos comprende los acíclicos, y los mono, bi- y tricíclicos, y pueden ser solamente hidrocarburos o hidrocarburos oxigenados, como el linalol, mentol, alcanfor, y geraniol. En la Figura 2.1 se muestran ejemplos de la estructura química de algunos isoprenoides.

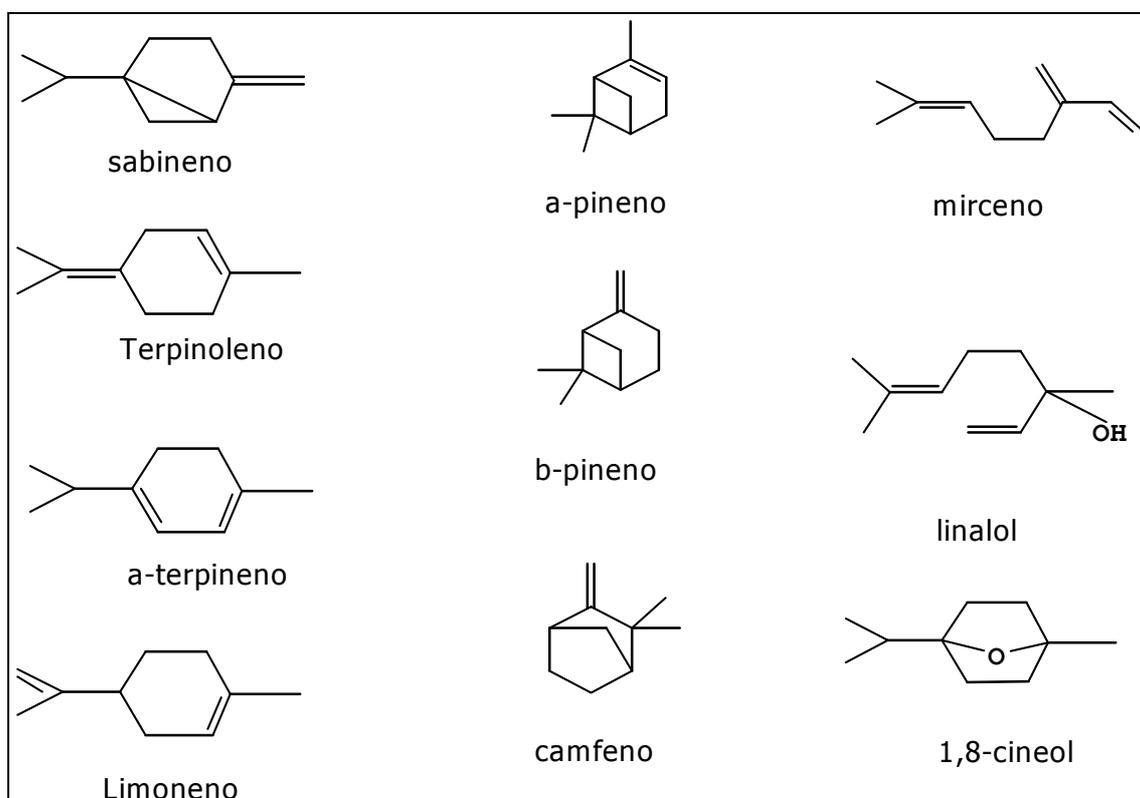


Figura 2.1. Estructuras moleculares de algunos monoterpenos

2.2. QUÍMICA TROPÓSFERICA DE LOS COVB

Los hidrocarburos biogénicos participan activamente en la química de la atmósfera. Debido a su alta reactividad existe disparidad entre el nivel de emisión de la fuente y las concentraciones medibles. Al igual que la mayoría de los gases traza el mecanismo primario de eliminación es su reacción con el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$, así como también la reacción con el ozono.

Los monoterpenos se caracterizan por tener un doble enlace olefinico (ver Figura 2.1), o sea que básicamente son alquenos o cicloalquenos, por lo cual su química atmosférica es análoga a la de estos compuestos. La presencia del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ provoca que estas moléculas sean altamente reactivas en la atmósfera y susceptibles

de ser atacadas por los radicales como $\text{OH}\cdot$ o $\text{NO}_3\cdot$ y por el ozono (Seinfeld y Pandis, 1998). Como resultado su vida media es relativamente corta, con rangos que van de los minutos a horas como se muestra en la Tabla 2.2. Las concentraciones atmosféricas de los compuestos biogénicos están dentro del rango de ppt hasta ppb.

Tabla 2.2. Vida media estimada para los monoterpenos en la troposfera debido a la reacción con los radicales OH, O_3 y NO_3 (Seinfeld y Pandis, 1998).

Nombre	Vida media			Concentración atmosférica
	OH^a	O_3^b	NO_3^c	
Isopreno	1.7 h.	1.3 días	0.8 h	ppt hasta ppb
Monoterpenos				ppt hasta ppb
α -pineno	3.4 h	4.6 h	2.0 h	
β -pineno	2.3 h	1.1 días	4.9 h	
Camfeno	3.5 h	18 días	1.5 días	
2-careno	2.3 h	1.7 h	36 min.	
3-careno	2.1 h	10 h	1.1 h	
Limoneno	1.1 h	1.9 h	53 min.	
Terpinoleno	49 min	17 min	7 min	

^a $[\text{OH}] = 1.5 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} (0.06 ppt) promedio de 12 h durante el día

^b $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{11}$ moléculas cm^{-3} (30 ppb) promedio de 24 h

^c $[\text{NO}_3] = 2.4 \times 10^7$ moléculas cm^{-3} (1 ppt) promedio de 12 h

La vida media en la troposfera de los terpenoides es relativamente corta comparada con la de otras especies orgánicas. Se estima que durante el día las reacciones con el radical OH y el ozono son de igual importancia, mientras que por la noche los es la del NO_3 (Seinfeld y Pandis, 1998).

De los terpenoides y sus reacciones en la atmósfera se tiene poco conocimiento, siendo el isopreno el que más ha sido estudiado de estos compuestos.

Los principales efectos que causan las complicadas secuencias de reacción que comprenden la oxidación de los monoterpenos y el isopreno se resumen a continuación (Cremades y Ribes, 1997):

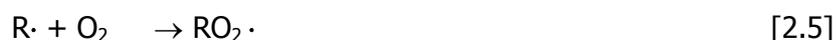
i) *La presencia de hidrocarburos y, en particular, de COVB en una atmósfera que contiene óxidos de nitrógeno puede incrementar la formación de ozono.*

El ozono se forma en la troposfera por reacciones fotoquímicas de hidrocarburos reactivos en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) y radiación solar. Estos hidrocarburos pueden ser de origen antropogénico o biogénico.

En una atmósfera libre de COV, las reacciones fotoquímicas que conducen a la producción y/o destrucción de ozono se pueden resumir como sigue:



Si no existieran otras especies en la troposfera, se alcanzaría un estado estacionario en el cual, el ozono formado en la reacción [2.2] desaparecería en la reacción [2.3]. Sin embargo, en presencia de COV (RH) y de radicales hidroxilo (HO·), se produce una serie de reacciones que, mediante radicales peroxialquilo (RO₂·) convierten el NO en NO₂ sin consumir una molécula de ozono, dando como resultado una acumulación de ozono en la troposfera:



Este incremento de la concentración de ozono troposférico debido a las emisiones de COVB, ocurre cuando el aire está contaminado, ya que cuando la concentración de NO_x es baja, como es el caso de las regiones remotas, dichas emisiones pueden provocar un descenso en la concentración de ozono (Fehsenfeld *et al.*, 1992).

Los diferentes hidrocarburos primarios poseen potenciales diferentes para producir ozono debido a sus distintas afinidades a las reacciones con los OH·, y a la química y reactividad de sus productos de oxidación. Algunos hidrocarburos no saturados reaccionan rápidamente con el propio ozono destruyéndolo. Así, la producción de ozono troposférico es un proceso no lineal, cuya eficiencia depende de la cantidad relativa y absoluta de los NO_x y COV, de la química y la reactividad de los COV, la cantidad de radiación solar, y de las concentraciones de otros compuestos traza que afectan a la concentración de los radicales libres.

ii) Los COVB controlan la concentración de radicales hidroxilo en la troposfera.

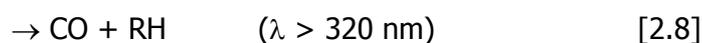
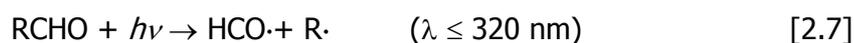
Los terpenos emitidos reaccionan rápidamente con el radical OH·, disminuyendo la concentración de este, aunque favorecen el aumento de las concentraciones de los radicales HO₂· y RO₂·.

La reacción de oxidación del α-pineno y el Δ³-careno por el radical OH· es la más conocida, dando como resultado la formación de un ceto-aldehído (P1CHO), con el α-pineno se genera el pinonaldehído (Arey *et al.*, 1990; Janson, 1992)

iii) La fotooxidación de terpenos puede ser la mayor fuente del CO troposférico, un gas importante que influye en la concentración del radical OH· en la atmósfera.

La concentración de CO en la atmósfera es el principal factor en el control de los niveles del radical OH· en la atmósfera, y existe un considerable interés por conocer la magnitud de estas emisiones.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Logan *et al.* (1981) estimaron que la oxidación de los COVB introducían unos 560 Tg/año de CO a la atmósfera. Según Seiler y Conrad (1987), la oxidación de los COVB puede contribuir en un 25% del total de las fuentes de CO.

Sin embargo, las incertidumbres en los mecanismos de reacción, la naturaleza y propiedades de los productos formados por la oxidación de los hidrocarburos biogénicos, hacen que las estimaciones teóricas sean complicadas (Fehsenfeld *et al.*, 1992)

iv) Los COVB están involucrados en la formación de nitratos orgánicos, los cuales pueden atrapar los NO_x y permitir su transporte a través de largas distancias.

Como se muestra en la reacción [2.6], la oxidación de los hidrocarburos biogénicos en presencia de óxidos de nitrógeno puede formar una variedad de nitratos orgánicos de vida relativamente larga, particularmente en regiones cálidas y pueden ser transportados a largas distancias antes de descomponerse. Si estos compuestos sobreviven el tiempo suficiente, contribuyen a los niveles de NO_x y por tanto, a la generación de ozono en zonas de la troposfera más lejanas.

v) La oxidación de ciertos hidrocarburos biogénicos puede dar lugar a aerosoles orgánicos y contribuir así, a un aumento en la formación de nieblas.

La contribución de las reacciones de los COVB a los aerosoles orgánicos observada en la atmósfera no se conoce con claridad (Fehsenfeld *et al.*, 1992). La probable formación de aerosoles a partir de monoterpenos fue observada por Went en 1960. Estudios más recientes (Yokouchi y Ambe, 1985; Pandis *et al.*, 1991) muestran que una fracción significativa de α - y β -pineno puede dar lugar a aerosoles orgánicos, mientras que el isopreno en las mismas condiciones, apenas forma aerosoles.

vi) Los monoterpenos pueden reaccionar con el vapor de agua para dar lugar a ácidos orgánicos débiles que son depositados en las superficies terrestres con el agua de lluvia afectando la química del suelo.

2.3. BIOSÍNTESIS Y RUTAS DE EMISIÓN DE LOS MONOTERPENOS EN LAS PLANTAS

2.3.1. Biosíntesis

Dentro de las familias de las plantas, la ocurrencia de monoterpenos es reportada en muchos estudios de coníferas (*Pinaceae*) y miembros de las familias: *Lamiaceae/labiatae* (romero, salvia, lavanda), *Apiacea* (apio, perejil, cilantro, zanahoria), *Rutacea* (cítricos), *Myrtacea* (eucalipto, arrayán) y *Asteracea* (camomila) (Kesselmeier y Staudt, 1999). Debido a que estos compuestos constituyen la fracción principal de los aceites terpénicos o aceites esenciales que son producidos y guardados en los órganos secretores de las plantas como ser los tricomas glandulares y los conductos de resinas.

Es importante conocer el lugar de síntesis y de potencial almacenamiento de los COVB en las plantas, ya que estas características determinan el camino que el compuesto químico seguirá dentro de la atmósfera. El proceso básico de biosíntesis de terpenoides (isopreno y monoterpenos) es similar en todas las plantas, siendo el Geranil-difosfato (GPP) el precursor universal (Tingey *et al.*, 1991).

Los monoterpenos son biosintetizados, como se muestra en la Figura 2.2, a partir de un proceso general que se inicia con el Acetil coenzima A (más conocido como Acetil CoA, intermediario en el metabolismo mitocondrial), siendo el Isopentenil-pirofosfato (IPP) y su isómero el Dimetilalil-difosfato (DMAPP), que se derivan del ácido mevalónico, los precursores del isopreno. La condensación de estos dos compuestos da lugar al Geranil-difosfato (GPP), una unidad de 10 carbonos a partir de la cual se forman los monoterpenos y unidades de COV más complejas.

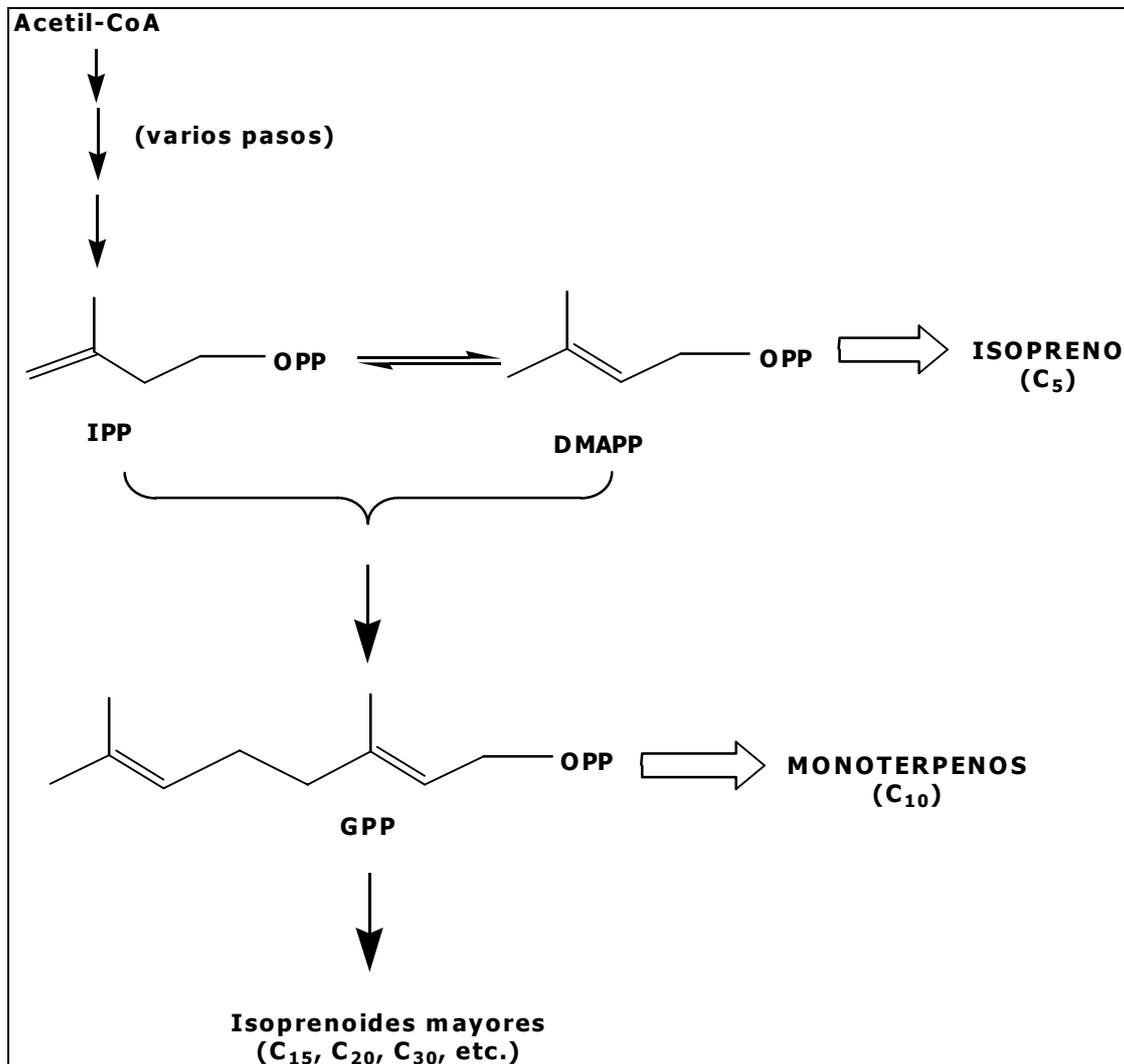


Figura 2.2. Biosíntesis de isopreno, monoterpenos y otros compuestos terpenoides, (Fehsenfeld *et al.*, 1992).

El mecanismo de biosíntesis, tanto para el isopreno como para los monoterpenos, parece ser llevado a cabo en los cloroplastos. Esta compartimentalización del proceso se deduce debido a que las condiciones intracelulares que presenta este orgánulo, son las óptimas para la acción de un enzima indispensable en la síntesis del isopreno, la isopreno-sintetasa, además de la presencia de cofactores enzimáticos que hacen posible tal biosíntesis (Fehsenfeld *et al.*, 1992).

2.3.2. Mecanismos de emisión de COVB por las plantas

Según Tingey *et al.* (1991), el comportamiento de las emisiones depende de: a) la fuente dentro de la hoja, b) el camino de difusión, c) la volatilidad de los compuestos y d) las condiciones ambientales

Un gas producido dentro de las hojas sale a la atmósfera ya sea a través de los estomas, o por medio de las cutículas hidrofóbicas. Ya que la hoja es el órgano funcional que presenta mayor densidad de estomas por superficie (Barceló *et al.*, 1987), sería la vía estomática la más importante para la salida de los COVB sintetizados en la hoja. Los estomas son aberturas o poros en la epidermis de las hojas y tallos rodeadas de células oclusivas, e intervienen en el intercambio gaseoso (ver Figura 2.3)

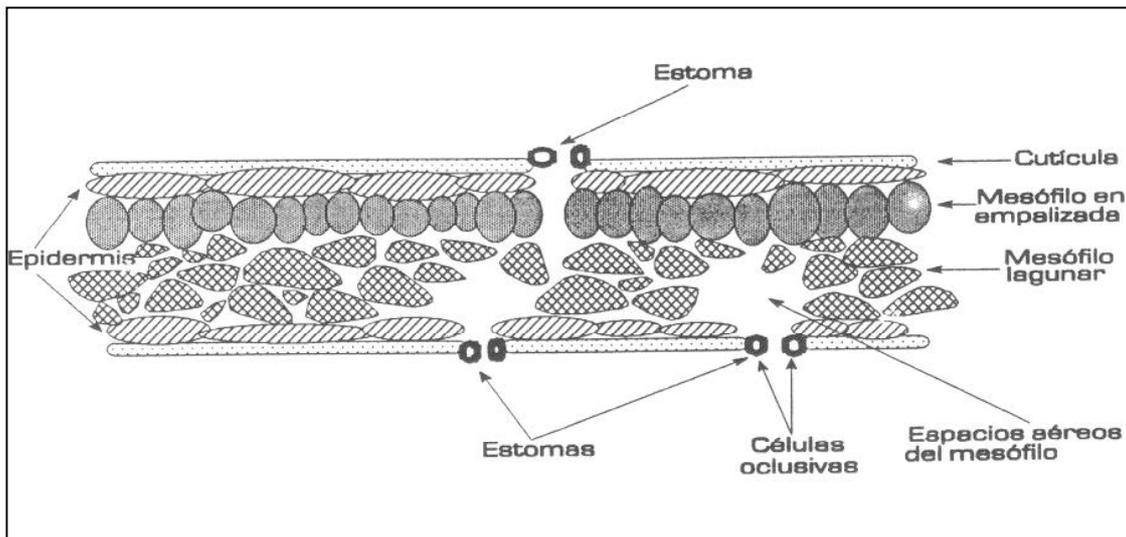


Figura 2.3. Corte transversal de una hoja mostrando la comunicación de los estomas con los espacios intercelulares (Barceló *et al.*, 1987).

Se distinguen dos tipos de gases generados por la planta (Kesselmeier y Staudt, 1999): a) el que se almacena en células u órganos especiales después de la fotosíntesis y es liberado posteriormente, y b) aquel en el que la síntesis y la emisión están directamente relacionadas.

Los posibles mecanismos de difusión desde la hoja a la atmósfera que se conocen son: 1) mediante control estomático, 2) difusión cuticular, y 3) mediante las vellosidades externas (tricomas).

La importancia de los estomas en la emisión de monoterpenos presenta controversia ya que, mientras que en algunos ensayos en laboratorio se ha observado que existe relación entre las emisiones y la conductancia estomática, en otros el resultado ha sido opuesto. Por ejemplo, la medición de isopreno en varias especies como *Quercus virginiana* (Tingey *et al.*, 1981), *Populus tremuloides* (Monson y Fall, 1989), *Eucaliptus globulus* (Guenther *et al.*, 1991), *Quercus alba*, *Populus fremontii* (Fall y Monson, 1992) y *Pueraria lobata* (Sharkey y Loreto, 1993), mostraron que no hay una influencia significativa de la conductancia estomática en los niveles de emisión. Lo mismo sucedió con las emisiones de monoterpenos medidas en *Pinus eliottii* (Tingey *et al.*, 1980), *Eucaliptus globulus* (Guenther *et al.*, 1991), *Quercus ilex* (Loreto *et al.*, 1996), *Picea abies* (Steinbrecher, 1989; Staudt, 1997) y *Pinus pinea* (Staudt, 1997).

Sin embargo, en investigaciones realizadas en hojas individuales para identificar el lugar en donde es liberado el isopreno, que permitían distinguir por medio de microcámaras el lado abaxial del adaxial de la hoja (*Quercus virginiana*, *Platanus occidentalis*, Tingey *et al.*, 1981; *Quercus rubra*, Loreto y Sharkey, 1990; *Eucaliptus globulus*, Guenther *et al.*, 1991; *Populus tremuloides*, *Quercus alba*, *Populus fremontii*, Fall y Monson, 1992), se detectó una emisión significativa de isopreno por el lado adaxial que contiene los poros estomáticos.

También se han reportado experiencias similares para la emisión de monoterpenos en dos especies de plantas; Loreto *et al.* (1996) encontraron que la emisión de monoterpenos se produce solo por el lado abaxial (envés) de las hojas de *Quercus ilex*,

a diferencia de Guenther *et al.* (1991) quienes reportaron que la emisión de las hojas de *Eucalyptus globulus* se produce por el lado adaxial (haz).

Una explicación para que no exista control estomático, es que un incremento en las concentraciones intercelulares del gas en la hoja produzca el cierre de los estomas y que la difusión se produzca a través de la membrana cuticular (ver Figura 2.3).

Se ha comprobado que los monoterpenos, al igual que otros gases como el CO₂, SO₂ y O₂, se difunden potencialmente a través de la cutícula que cubre la epidermis de la hoja (Schmid *et al.*, 1992). Además, existe evidencia de que la emisión de monoterpenos desde las hojas está fuertemente influenciada por la hidratación de la cutícula (Croteau, 1977; Lamb *et al.*, 1985; Staudt, 1997).

Para el caso de las coníferas, en el género *Pinus*, *Larix* y *Pseudotsuga*, los monoterpenos son producidos en las células parenquimáticas, localizadas en la epidermis de la hoja y secretados por los conductos de resina adyacentes (Hanover 1972). Las células secretoras (llamadas células epiteliales) son más especializadas en el género *Pinus* que en otros géneros. En las acículas del *Pinus pinaster*, los monoterpenos son preferentemente sintetizados en células epiteliales en línea con los conductos de resina (Bernard-Dagan *et al.*, 1979). Estas células son muy activas solamente en la base de la acícula, pero se ha observado una degradación de las células epiteliales en la parte superior de éstas. Por lo cual, la parte inferior de las acículas tiene una mayor concentración de monoterpenos que la parte superior.

A diferencia de los monoterpenos, los sesquiterpenos son sintetizados a lo largo de la acícula en células desprovistas de funciones secretoras especializadas (Bernard-Dagan *et al.*, 1979)

También se ha demostrado que la emisión desde la hoja puede ocurrir por la vellosidad superficial (tricomas). Una amplia variedad de hierbas y arbustos poseen glándulas epidérmicas aceitosas por los cuales los monoterpenos son emitidos (Croteau, 1977). Por ejemplo, en las especies de la familia *Labiatae* (p.e., romero y salvia) la cantidad

de monoterpenos está muy relacionada con el número de tricomas en la superficie de la hoja (Yoshida *et al.*, 1968). La acumulación de monoterpenos en los tricomas ha sido medida en una variedad de especies (Venkatachalam *et al.*, 1984; Yamaura *et al.*, 1989). Estas observaciones indican que los tricomas pueden ser también el lugar de síntesis y almacenamiento de monoterpenos (Tingey *et al.*, 1991).

2.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS EMISIONES DE LOS COVB

La variabilidad existente en la emisión de una planta es el resultado de las complejas interacciones entre el organismo y su entorno. Estos factores (bióticos y abióticos) que afectan las emisiones de COVB y que han sido más estudiados en la literatura son: 1) las variables ambientales abióticas como: la luz, la temperatura y la humedad; 2) procesos fisiológicos propios de la planta (mecanismos de emisión, etapas de desarrollo); 3) condiciones físicas como el estrés ambiental (mecánico, hídrico o la contaminación del aire).

A continuación se describen algunos aspectos relevantes encontrados en la literatura sobre los factores antes mencionados.

2.4.1. Variables ambientales (luz, temperatura y humedad)

Muchos autores han encontrado que las emisiones de monoterpenos dependen solamente de la temperatura (Tingey *et al.*, 1980; Lamb *et al.*, 1987; Juuti *et al.*, 1990; Guenther *et al.*, 1991, 1993, 1995); en cambio, otros establecen una influencia de ambas variables, temperatura y PAR (Janson, 1993; Monson *et al.*, 1995; Staudt y Seufert, 1995).

En la actualidad se acepta generalmente que el régimen de luz y temperatura experimentado por las hojas puede influenciar o incluso predeterminar su capacidad de emisión. Por ejemplo, en los bosques se ha observado que las hojas expuestas a

niveles altos de radiación y temperatura tienen una mayor capacidad de emisión para isopreno o monoterpenos que las hojas expuestas en la sombra, localizadas tanto dentro como en la parte superior de la copa del árbol (Bertin *et al.*, 1997; Geron *et al.*, 1997; Harley *et al.*, 1996; Sharkey *et al.*, 1991; Street *et al.*, 1997).

En estudios realizados en laboratorio en plantas emisoras de isopreno, se ha demostrado que el crecimiento bajo regímenes de luz-temperatura provoca un incremento en la capacidad de emisión (Harley *et al.*, 1994; Litvak *et al.*, 1996; Monson *et al.*, 1995; Sharkey *et al.*, 1991; Sharkey y Loreto 1993). Asimismo, el crecimiento bajo condiciones de alta temperatura produce altas emisiones de isopreno. Algunas especies emisoras de isopreno mantenidas a baja temperatura no han emitido isopreno hasta que no han sido expuestas a altas temperaturas (Kuzma y Fall, 1993; Monson *et al.*, 1992, 1994, 1995; Sharkey y Loreto, 1993). Para el caso de los monoterpenos, en un primer estudio Dement *et al.* (1975) reportaron que las temperaturas frías nocturnas incrementaban la emisión de estos compuestos en la salvia (*Salvia officinalis*).

Con respecto a los monoterpenos, la independencia de la luz de sus emisiones es cuestionada. Yokouchi y Ambe (1984) demostraron que los cambios en emisión de *Pinus desinflora* en condiciones de temperatura constante, están íntimamente relacionados con la radiación solar. Jüttner y Bufler (1988) pudieron mostrar utilizando el ^{13}C una rápida proyección de los monoterpenos emitidos por los brotes de *Picea abies* durante el crecimiento y desarrollo de los nuevos brotes. Steinbrecher (1989) mostró que la emisión de α -pineno proveniente de esta misma especie es provocada ciertamente por la luz. Schürmann *et al.* (1993) confirmaron utilizando el $^{13}\text{CO}_2$ que una parte de la emisión de monoterpenos en *Picea abies* es debida a la síntesis de terpenos. Un comportamiento similar ha sido reportado para *Pinus pinea* (Staudt *et al.*, 1997; Kesselmeier *et al.*, 1997).

La humedad relativa del aire parece no afectar la emisión de monoterpenos, según concluyen en sus investigaciones Yokouchi y Ambe (1984), Juuti *et al.* (1990), Janson (1993) y Guenther *et al.* (1991), estudiando especies como el pino, picea y eucalipto,

respectivamente. Sin embargo, otros estudios sugieren que la humedad ejerce una leve pero positiva influencia en la emisión, por ejemplo: en la emisión de monoterpenos proveniente de la salvia, menta y encina (Dement *et al.*, 1975; Croteau, 1977; Loreto *et al.*, 1996) y en la emisión de isopreno proveniente del eucalipto y del álamo (Guenther *et al.*, 1991; Monson y Fall, 1989). Se ha observado también un incremento significativo en la emisión de monoterpenos en el follaje húmedo de diversas coníferas y arbustos aromáticos (Croteau, 1977; Lamb *et al.*, 1985; Janson, 1993; Street *et al.*, 1997; Staudt, 1997). Este efecto puede estar relacionado con la hidratación de la cutícula de la hoja, aunque no se conoce el mecanismo exacto por el cual ocurre el aumento evidente de la emisión (Kesselmeier y Staudt, 1999).

2.4.2. Procesos fisiológicos propios de la planta

Como ya se explicó en la sección precedente, el lugar de síntesis y difusión de los monoterpenos dentro de la planta es también un factor influyente en el comportamiento de la emisión.

Se han realizado varios estudios para determinar la relación fisiológica entre la producción de COV y el metabolismo fotosintético del carbono en las hojas (Monson y Fall 1989; Loreto y Sharkey, 1990; Hewitt *et al.*, 1990; Sharkey *et al.*, 1991; Loreto *et al.*, 1996). Se ha encontrado que la emisión de isopreno esta ligada a la asimilación fotosintética de CO₂ y por tanto a la concentración de CO₂ en el ambiente. Esta dependencia sin embargo no se observa con los monoterpenos (Sharkey *et al.*, 1991).

Los procesos fenológicos propios de la planta (floración, producción de brotes y frutos, envejecimiento y la inactividad) influyen naturalmente en la emisión, aunque generalmente se relacionan con los efectos estacionales (largo plazo).

Hakola *et al.* (1998) demostraron que emisores típicos de isopreno como *Salix phylicifolia* (sauce de hoja de té) y *Populus tremula* (álamo europeo) también liberan cantidades significativas de monoterpenos y otros alquenos durante el desarrollo de

brotos y nuevas hojas en primavera, y cambian hacia una emisión intensa de isopreno cuando las hojas llegan a ser maduras en el verano.

2.4.3. Estrés ambiental

Es conocido que el estrés ambiental ejercido sobre las plantas afecta a su estado fisiológico. Este factor en la vegetación es fundamentalmente de dos tipos: estrés hídrico y estrés físico.

2.4.3.1. Estrés hídrico

El impacto producido por el estrés hídrico (sequía) en la emisión de monoterpenos fue evaluado en la encina (*Quercus ilex*; Bertin y Staudt, 1996) y diversas coníferas (Yani *et al.*, 1993; Staudt, 1997) y principalmente la emisión de isopreno procedente del *Quercus virginianus* (Tingey *et al.*, 1981), *Pueraria lobata* (Sharkey y Loreto, 1993) y *Liquidambar styraciflua* (Fang *et al.*, 1996). Sin considerar las diferencias en el desarrollo experimental, las plantas investigadas y los compuestos, los resultados de estos estudios muestran similitud en las respuestas de emisión a la sequía. Bajo condiciones moderadas de estrés, cuando el intercambio de CO₂ y vapor de agua disminuyen, las emisiones permanecen sin cambio. Pero en condiciones severas de sequía las emisiones se reducen, aunque pueden aumentar nuevamente después de hidratarse. Todos estos estudios mencionados anteriormente se han hecho en plantas jóvenes desarrolladas en invernadero, por lo cual no se conocen en el campo los cambios en la emisión debido a este tipo de estrés.

2.4.3.2. Estrés físico

El estrés producido por manipulación de las hojas, así como por el ataque de herbívoros y organismos patógenos, puede tener impactos a corto y largo plazo en la emisión de COVs por las plantas. Los compuestos comúnmente encontrados en la

emisión de hojas dañadas son los aldehídos-C₆, alcoholes y sus derivados (McCall *et al.*, 1994; Sharkey, 1996). Por ejemplo, la procesionaria (oruga) es el principal defoliador de los pinares españoles, este daño se produce debido a la alimentación de las orugas durante el invierno y puede extenderse de un árbol a otro.

Muchos COVB, como los monoterpenos, están involucrados en mecanismos de defensa no espontáneos de las plantas contra los ataques de herbívoros y patógenos. Por ejemplo, el daño a la corteza de un pino puede provocar la liberación de monoterpenos en dos procesos independientes en dos diferentes escalas de tiempo (Gershenzon y Croteau, 1991): primero, por la liberación instantánea de resina en la superficie de la planta, y segundo, por la inducción de un compuesto monoterpénico en una nueva síntesis dentro de los tejidos adyacentes que se lleva a cabo en días o semanas.

Estudios en plantas emisoras de monoterpenos utilizando el método de encerramiento, reportan una interrupción en la emisión después de un leve estrés mecánico como sería la colocación de la cámara de encerramiento sobre la rama (Juuti *et al.*, 1991; Arey *et al.*, 1995; Yatagai *et al.*, 1995; Staudt, 1997). En un reciente estudio realizado en laboratorio en un ejemplar joven de *Pinus pinea* (3 años), Loreto *et al.* (2000) estudiaron la diferencia en emisión entre acículas intactas y otras seccionadas y encontraron que las acículas seccionadas, ya sea en la luz o en la oscuridad, emiten masivamente los monoterpenos contenidos en los conductos de resina, principalmente limoneno y α -pineno. A partir de lo anterior, estos autores sugieren que la emisión de monoterpenos es una función defensiva de las plantas, especialmente cuando son jóvenes.

Además, este fenómeno sólo ha sido observado en plantas que almacenan monoterpenos en órganos secretores (p.e, familias *Pinaceae* y *Labiatae*), y son una fuente potencial de error cuando se estudia la emisión con cámaras de encerramiento dinámico en períodos cortos ("short-term").

La emisión de isopreno por el contrario, no parece ser afectada o inhibida por daños producidos a la planta (Monson *et al.*, 1994; Loreto y Sharkey, 1993).

2.4.3.3. Contaminación del aire

Existe controversia sobre el efecto que la contaminación del aire puede provocar sobre la emisión de COV, dependiendo del contaminante y las condiciones experimentales. Un primer estudio exponiendo una planta a altas concentraciones de SO₂ y ozono reportaron altas emisiones de etileno y monoterpenos (Renwick y Potter, 1981; Bucher, 1981). También en la emisión de etileno, etano, acetaldehído y etanol por diversas especies de plantas, se encontró que la concentración se incrementaba bajo la exposición a SO₂, condiciones anaeróbicas, o condiciones de contaminación en general (Kimmerer y Kozlowski, 1982; McDonald *et al.*, 1990). Por el contrario, se encontró que las emisiones de monoterpenos provenientes de coníferas expuestas a concentraciones de ozono atmosférico no se ven significativamente influenciadas (Juuti *et al.*, 1990; Bufler y Wegmann, 1991; Lindskog y Potter, 1995). En un trabajo más reciente, Heiden *et al.* (1999) reportan la emisión de metil salicilato por plantas después de ser fumigadas con ozono.

Capítulo 2. Los monoterpenos y su participación en la química troposférica	2-1
2.1. Aspectos generales	2-1
2.2. Química troposférica de los COVB	2-3
2.3. Biosíntesis y rutas de emisión de los monoterpenos en las plantas	2-8
2.3.1. Biosíntesis	2-8
2.3.2. Mecanismos de emisión de COVB por las plantas	2-10
2.4. Factores que influyen en las emisiones de los COVB.....	2-13
2.4.1. Variables ambientales (luz, temperatura y humedad)	2-13
2.4.2. Procesos fisiológicos propios de la planta.....	2-15
2.4.3. Estrés ambiental	2-16
2.4.3.1. Estrés hídrico.....	2-16
2.4.3.2. Estrés físico	2-16
2.4.3.3. Contaminación del aire.....	2-18