

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES AMBIENTALES

6.1. INTRODUCCION

Además de la biodiversidad genéticamente predeterminada que implica una clara diferencia entre las emisiones de diferentes especies, la emisión de COVB para una especie determinada muestra también una importante variación temporal y espacial. Estos dos aspectos tienen que ser necesariamente considerados cuando se estiman las emisiones de COVB (Kesselmeier y Staudt, 1999).

Hasta ahora, los inventarios de emisión tomaban en cuenta solamente la influencia de la luz y la temperatura para simular la variación temporal de las emisiones a lo largo del año (Staudt *et al.*, 2000). Sin embargo, hay una evidencia creciente de que gran parte de la variación en las emisiones es debida a la respuesta en un período largo debido a procesos fenológicos (Hakola *et al.*, 1998), modificaciones en las condiciones de crecimiento (Sharkey y Loreto, 1993) o la disponibilidad de agua (Bertin y Staudt, 1996). Según Tingey *et al.* (1991) los factores ambientales influyen en el nivel de emisión, mientras que, los factores genéticos controlan el tamaño de los depósitos y el tipo de productos químicos en la planta.

Los efectos de la luz y temperatura a corto plazo ("short term") son los efectos mejor descritos y más estudiados de la emisión de COVs por la vegetación. "Short term" significa que la respuesta de emisión ocurre desde unos minutos hasta una hora. Por el contrario, es escaso el conocimiento sobre la variación o los efectos que se producen en un período largo de tiempo ("long term") donde la respuesta ocurre en varias horas, días o meses.

Para periodos largos ("long term"), cualquier factor ambiental en el hábitat de la planta puede afectar la emisión de COVB. Estas influencias alteran levemente la cantidad y composición de la emisión en días, meses y hasta años, por lo cual son más

significativas que las producidas en corto tiempo, y son por lo tanto más difíciles de detectar y de estudiar (Kesselmeier y Staudt, 1999).

Se han observado cambios estacionales significativos en la capacidad de emisión de la hoja en plantas de hoja caduca y en las perennes (Ohta, 1986; Monson *et al.*, 1994; Pier y McDuffie, 1997; Staudt *et al.*, 1997, 1998; Yatagai *et al.*, 1995; Yokouchi *et al.*, 1984; Lerdau *et al.*, 1995; Street *et al.*, 1996). Un ejemplo interesante es el *Pinus pinea* (Staudt *et al.*, 1997, 1998), pues durante el curso de un año sus emisiones drásticamente cambiaron en un factor de 20. Este cambio en la cantidad de emisión viene acompañado por cambios característicos en la composición de la emisión, así como en la respuesta a corto plazo de la emisión a la luz.

Para resumir, aunque hasta ahora la variedad estacional ha sido poco estudiada, se ha observado en muchos casos y, por lo tanto, debe ser considerada para una estimación exacta de la emisión global de COVB procedentes de la vegetación.

Algunas aproximaciones empíricas para pronosticar la variación estacional han sido recientemente reportadas por Schnitzler *et al.* (1997), Pier y McDuffie (1997), Guenther (1997) y recientemente Staudt *et al.* (2000), pero no ha sido propuesto un modelo "mecanicista" global.

En el presente capítulo, se analiza la relación para períodos cortos ("short term") de la emisión con las principales variables ambientales (temperatura y PAR) y para períodos largos ("long term") considerando la estacionalidad.

6.2. AJUSTE A LOS MODELOS EXISTENTES "SHORT TERM"

Con el objetivo de poder determinar la relación entre los niveles de emisión obtenidos con respecto a las variables ambientales medidas (temperatura ambiente y en el interior de la cámara, PAR, humedad relativa ambiental y en el interior de la cámara, y velocidad del viento), se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos mediante el método de regresión lineal tanto simple (una única variable independiente) como múltiple (más de una variable independiente).

Como un primer paso se estudió el nivel de correlación (correlación de Pearson), para determinar si el grado de asociación lineal entre los valores es significativo entre la variable dependiente (logaritmo neperiano [Ln] de la emisión¹) con respecto a las variables independientes (variables ambientales). De todas éstas, solamente las correlaciones con respecto a la temperatura interior de la cámara y la PAR fueron significativas.

La discusión que sigue a continuación sobre el modelo de comportamiento de las emisiones con respecto a las variables ambientales (temperatura y PAR) está basada en el artículo de Sabillón y Cremades (2001), el cual se anexa en la presente memoria.

Para evaluar la influencia de la temperatura y la PAR en la variación de la emisión, en esta Tesis se aplicaron los dos modelos para período corto descritos en el capítulo anterior: el modelo basado en la temperatura de Tingey *et al.* (1980), de aquí en adelante referido como **T80**, y el de Guenther *et al.* (1993) que considera ambas variables, referido como **G93**.

¹ En lo que sigue, por comodidad, denominaremos emisión al factor de emisión, que viene expresado en microgramos del compuesto respectivo por gramo de biomasa foliar seca y por hora ($\mu\text{g [g p.s.]}^{-1} \text{h}^{-1}$).

6.2.1. *Pinus pinea*

Para las coníferas se considera que las emisiones de monoterpenos están principalmente relacionadas con la temperatura, ya que al sintetizar y almacenar estos compuestos en los tejidos parenquimáticos, se sospecha que la emisión es producto de la volatilización de estos desde las acículas provocada por la temperatura del aire (Schürmann *et al.*, 1993; Monson *et al.*, 1995; Lerdau *et al.*, 1997).

Para el *Pinus pinea* se analizó la relación con la temperatura (temperatura de la cámara de encerramiento). En primer lugar, se consideró la relación entre la emisión total (suma de monoterpenos) para cada día de muestreo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.1, donde los valores β corresponden a la pendiente de la relación lineal ajustada entre el logaritmo natural (Ln) de la emisión total y la temperatura (K).

Solamente se presentan los valores β para las emisiones del día (día Juliano) con relaciones razonablemente satisfactorias ($r^2 \geq 0.5$). De los 19 días considerados en el ciclo anual, solamente para 10 de ellos (52%) se pudo establecer una relación con la temperatura. Los valores están en el rango de 0.09 - 0.42 K⁻¹, y el mejor ajuste obtenido fue de 0.25 ± 0.08 K⁻¹ ($\beta \pm 95\%$ -intervalo de confianza; $r^2 = 0.94$; $n = 7$) en el mes de marzo de 1998 (día Juliano = 72), pero esto se debió principalmente a la emisión de linalol (que mostró una fuerte influencia de la temperatura, $r^2 = 0.98$), ya que sólo este compuesto junto con el limoneno fueron detectados en este día.

Para la emisión total, considerando todo el período de medición se obtuvo un valor de 0.18 ± 0.02 K⁻¹ ($r^2 = 0.65$; $n = 135$), el cual es dos órdenes de magnitud superior al valor establecido por Guenther *et al.* (1993) quienes reportaron un valor para β en el rango de 0.057 - 0.144 K⁻¹, con un valor medio de 0.09 ± 0.08 K⁻¹ obtenido de estudios realizados utilizando especies no mediterráneas.

Tabla 6.1. Relación con la temperatura para la emisión total de monoterpenos (15 monoterpenos) provenientes del *Pinus pinea*.

Fecha (dd/mm/aa)	Día Juliano	n ^a	$\beta \pm \text{SD}^c$	r^{2d}
02/06/97	153	11	0.20 ± 0.07	0.83
06/06/97	157	8	0.14 ± 0.08	0.73
16/07/97	197	11	0.09 ± 0.03	0.80
21/07/97	202	12	0.13 ± 0.06	0.65
04/09/97	247	8	0.31 ± 0.25	0.54
10/11/97	314	7	0.20 ± 0.09	0.88
01/12/97	335	7	0.21 ± 0.10	0.81
13/03/98	72	7	0.25 ± 0.08	0.94
24/04/98	114	7	0.42 ± 0.30	0.74
01/06/98	152	9	0.12 ± 0.08	0.58
Ciclo anual de medición		135	0.18 ± 0.02	0.65

^a n = número de datos.

^b β (K^{-1}) pendiente de la relación Ln (emisión) versus temperatura (K)

^c SD = desviación estándar (95% intervalo de confianza),

^d r^2 = coeficiente de correlación

Tabla 6.2. Valores de la pendiente (β ; K^{-1}) y coeficientes de correlación (r^2) de la relación con la temperatura $\ln E = a + \beta T$ para las emisiones del *Pinus pinea*

Día Juliano	153		197		202		314	
	β	r^2	β	r^2	β	r^2	β	r^2
Compuesto								
Limoneno	0.191	0.816	0.124	0.914	0.167	0.635	0.143	0.79
Linalol	0.207	0.845	0.055	0.64	0.098	0.5	0.193	0.78
<i>l</i> -Ocimeno	0.216	0.69	0.141	0.832	0.181	0.88	n.d	
α -Pineno	-	<0.5	0.089	0.684	-	<0.5	-	<0.5
1,8-Cineol	n.d	n.d	0.127	0.58	0.119	0.5	n.d	
<i>cis</i> - oxido linalol	0.089	0.70		<0.5	0.094	0.66	n.d	
Mirceno	-	<0.5	-	<0.5	-	<0.5	n.d	
α -Terpineol		<0.5		<0.5		<0.5	n.d	

En vista de lo anterior y considerando que no todos los compuestos en esta especie (como ya se discutió en el capítulo anterior) se ven influenciados por la temperatura, se analizó la relación con esta variable para cada uno de ellos en cuatro diferentes días. Los resultados se presentan en la Tabla 6.2

Como se puede observar para el limoneno, linalol y *trans*-ocimeno existe una relación significativa con la temperatura que no se ve reflejada si consideramos el total de datos (Tabla 6.1). Además el nivel de correlación es diferente para cada día, por ejemplo el día 16/07/97 (día Juliano 197) para el limoneno y *trans*-ocimeno se obtuvo una $r^2 \geq 0.8$, para el linalol y α -pineno; $r^2 \geq 0.6$, en cambio para el día 10/11/97 (día Juliano 314) solamente se obtuvo una relación para los compuestos mayormente emitidos este día el limoneno y el linalol ($r^2 \geq 0.7$). Con respecto al resto de compuestos, o no fueron detectados o el nivel de correlación no es satisfactorio.

Los valores obtenidos para el coeficiente β coinciden con los reportados por otros autores (ver Tabla 6.3). Para el linalol, los valores β están comprendidos entre 0.05 - 0.207 K⁻¹ ($r^2 = 0.65$ y $r^2 = 0.845$; correspondientemente); para limoneno, 0.12 - 0.191 K⁻¹ ($r^2 = 0.91$ y $r^2 = 0.80$); para el *trans*-ocimeno 0.141 - 0.216 K⁻¹ ($r^2 = 0.83$ y $r^2 = 0.69$). Staudt *et al.* (1997) reportaron valores de β entre 0.06 - 0.20 K⁻¹ para limoneno y 0.17 - 0.43 K⁻¹ para *trans*-ocimeno. Para este último compuesto, según estos autores, la temperatura no puede explicar del todo la variación de la emisión en períodos cortos.

Ya que nuestros datos muestran evidencia de que para algunos compuestos, la emisión está parcialmente influenciada por la luz, por ejemplo, en el día 21-julio-97, la temperatura solamente puede explicar el 63% de las emisiones del limoneno, el 50% de las del linalol y 1,8-cineol y en contraste más del 80% de las del *t*-ocimeno. Se consideró evaluar cuál de los dos modelos (T80 y G93) se ajustaba más al comportamiento de la emisión en este día.

Tabla 6.3. Resumen de los valores de la pendiente (β) y coeficientes de correlación (r^2) de la relación reportada por diversos autores según la ecuación $\ln E = a + \beta T$

Referencia	Tipo vegetación	Compuesto	Pendiente (β ; °C)	r^2
Tingey <i>et al.</i> (1980)	<i>Pinus elliotii</i>	α -pineno	0.0670	0.95
		β -pineno	0.0769	0.95
		mirreno	0.0764	0.91
		limoneno	0.0742	0.84
		β -felandreno	0.0652	0.91
		Σ monoterpenos	0.0729	0.96
Lamb <i>et al.</i> (1987)	Mezcla	α -pineno	0.131	0.58
Juuti <i>et al.</i> (1990)	<i>Pinus radiata</i>	α -pineno + β -pineno	0.085	
Guenther <i>et al.</i> (1991, 1993)	<i>Eucaliptus globulus</i>	α -pineno	0.100	0.93
		1,8-cineol	0.094	0.95
Janson (1992)	<i>Pinus sylvestris</i> <i>Picea abies</i>	Σ monoterpenos	0.0704	0.672
		Σ monoterpenos	0.0539	0.629
Lerdau <i>et al.</i> (1994)	<i>Pinus ponderosa</i>	α -pineno	0.095	0.60
		β -pineno	0.096	0.71
		Δ^3 -careno	0.078	0.65
		Σ monoterpenos	0.085	0.70
Simon <i>et al.</i> (1994)	<i>Pinus pinaster</i>	α -pineno	0.0408	0.75
		β -pineno	0.0483	0.69
		mirreno	0.0310	0.59
		limoneno + 1,8-cineol	0.0539	0.73
		Δ^3 -careno	0.0511	0.74
		Σ monoterpenos	0.0440	0.77
Street <i>et al.</i> (1995)	<i>Picea sitchensis</i>	mirreno	0.33	0.75
Staudt <i>et al.</i> (1997)	<i>Pinus pinea</i>	limoneno	0.15 ± 0.013	0.74
		<i>trans</i> -ocimeno	0.23 ± 0.031	0.50
Presente estudio	<i>Pinus pinea</i>	Σ monoterpenos	0.18 ± 0.020	0.65

Tabla 6.4. Eficacia de los modelos T80 (Tingey *et al.*, 1980; Ec. [5.1]) y G93 (Guenther *et al.*, 1993; Ec. [5.2]) para pronosticar las emisiones a corto plazo de los monoterpenos provenientes del *Pinus pinea* durante un día de medición.

<i>Pinus pinea</i> (21 Julio, 1997)				
Modelo	limoneno	1,8-cineol	<i>trans</i> -ocimeno	linalol
	r^2 (n =12)	r^2 (n =12)	r^2 (n =12)	r^2 (n =12)
T80	0.50	< 0.5	0.85	< 0.5
G93	0.64	0.51	0.88	0.5

Para evaluar la bondad del modelo T80 (Ec. [5.1]) basado en la temperatura y la del modelo G93 (Ec. [5.2]) basado en la temperatura y la PAR, para pronosticar la variación de la emisión en período corto, se analizó el comportamiento de los cuatro compuestos principales en este día (21-julio-97; día Juliano=202)

La bondad del modelo se evaluó comparando la emisión observada (E_0) con la emisión pronosticada por el modelo. Para ello fue necesario contar con un valor de la emisión estándar (E_s), el cual fue extrapolado para cada compuesto de las emisiones medidas en campo en condiciones cercanas a las estándar ($T = 30$ °C y $PAR = 1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Los resultados obtenidos de la comparación entre los datos medidos y los simulados se muestran en la Tabla 6.4. Con excepción del *trans*-ocimeno, el resultado obtenido con ambos modelos no es satisfactorio, especialmente para linalol y 1,8-cineol.

Estos resultados sugieren que para este día, aparte de la incertidumbre que introduce en este análisis utilizar una emisión estándar aproximada, el comportamiento de estos dos compuestos podría haber sido independiente de la temperatura y la PAR, ya que sus emisiones máximas no ocurrieron simultáneamente en condiciones máximas de temperatura y PAR (ver Figura 5.2, en capítulo 5). Contrariamente, Staudt *et al.* (1997) encontraron que los datos para *trans*-ocimeno se ajustan mejor con el modelo G93, mientras que para el limoneno es más apropiado el modelo T80.

Tabla 6.5. Emisión observada (E_o) y emisión estandarizada (E_s) utilizando los modelos T80 y G93 para la emisión total diaria proveniente del *Pinus pinea*. Se presentan la media \pm desviación estándar (SD) y el % de variación por día (CV).

Fecha (dd/mm/aa)	Día Juliano	n	E_o		E_s (T80)		E_s (G93)	
			$\bar{X} \pm SD$	CV %	$\bar{X} \pm SD$	CV %	$\bar{X} \pm SD$	CV %
02/06/97	153	11	7.83 \pm 5.97	76	9.95 \pm 5.63	56.5	25.07 \pm 22.12	88.2
06/06/97	157	8	19.82 \pm 10.34	52.1	15.87 \pm 7.0	44.1	33.87 \pm 17.33	51.1
30/06/97	181	5	7.64 \pm 2.58	33.8	6.43 \pm 2.29	35.6	6.23 \pm 2.32	37.2
16/07/97	197	11	15.49 \pm 6.14	39.6	8.87 \pm 1.89	21.3	13.41 \pm 7.43	55.4
21/07/97	202	12	15.47 \pm 7.19	46.5	10.91 \pm 3.81	34.9	12.08 \pm 2.63	21.8
07/08/97	219	9	12.85 \pm 6.62	51.5	8.63 \pm 4.71	54.6	16.39 \pm 10.37	63.3
08/08/97	220	9	9.40 \pm 5.69	60.5	6.33 \pm 4.06	64.1	12.69 \pm 9.88	77.8
04/09/97	247	8	6.75 \pm 6.22	92.1	5.02 \pm 4.13	82.2	8.21 \pm 5.74	69.9
10/11/97	314	7	2.68 \pm 1.48	55.2	4.25 \pm 1.77	41.6	7.54 \pm 4.51	59.8
01/12/97	335	7	2.03 \pm 1.44	70.9	4.36 \pm 2.82	64.7	13.94 \pm 13.98	100
22/12/97	356	6	0.92 \pm 0.59	64.1	3.02 \pm 1.39	46.0	9.40 \pm 3.37	35.9
19/01/98	19	7	0.74 \pm 0.32	43.2	1.67 \pm 0.77	46.1	2.69 \pm 1.46	54.2
13/02/98	44	6	1.71 \pm 0.84	49.1	4.02 \pm 2.05	51.0	8.71 \pm 5.81	66.7
18/02/98	49	6	0.89 \pm 0.39	43.8	1.49 \pm 0.62	41.6	1.93 \pm 0.55	28.5
13/03/98	72	7	0.26 \pm 0.12	46.2	0.69 \pm 0.24	34.8	1.09 \pm 0.21	19.3
24/04/98	114	7	0.33 \pm 0.29	88.0	0.48 \pm 0.36	75.0	0.56 \pm 0.39	69.6
01/06/98	152	9	4.73 \pm 2.73	57.7	4.42 \pm 1.59	36.0	6.19 \pm 5.25	84.8
Ciclo anual de medición		135	7.40 \pm 8.39	113	6.48 \pm 5.4	83.3	12.09 \pm 12.97	107

Las relaciones para períodos más largos (total de datos para un año de medición) entre las emisiones y la temperatura no fueron satisfactorias ($r^2 < 0.5$) para la mayoría de los compuestos, con la excepción del linalol ($\beta = 0.16 \pm 0.02 \text{ K}^{-1}$; $r^2 = 0.65$; $n = 135$).

En vista de lo anterior, se calcularon las emisiones estándar para cada día utilizando ambos modelos, y se evaluó con cual de ellos se obtenía una mejor reducción de la variabilidad diaria ("short term") en la emisión.

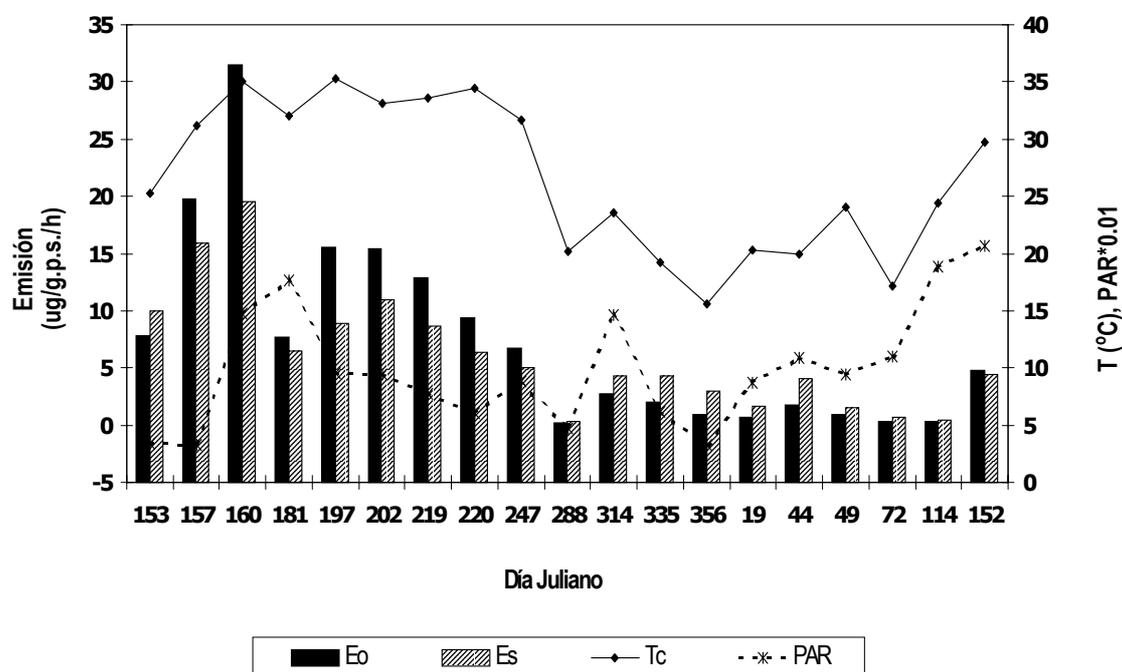


Figura 6.1. Variación estacional de la emisión observada (E_0) y la emisión estándar (E_S) utilizando T80, para la emisión total de monoterpenos procedentes del *Pinus pinea*.

Los resultados se muestran en la Tabla 6.5. Como se puede ver, el modelo T80 reduce la variación en forma más satisfactoria que el modelo G93. Aunque como puede observarse en la Figura 6.1, el comportamiento de la emisión estándar (E_S) es análogo al de la emisión observada (E_0).

La estandarización con el modelo T80, aunque reduce la variación diaria, no disminuye la variabilidad que presenta la emisión observada durante todo el período de medición. Aunque, lógicamente sí redujo la variación producida por las condiciones ambientales, ya que la emisión total observada para todo el ciclo de medición fue de: $E_0 = 7.40 \pm 8.39 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ (CV= 113%) y $E_S = 6.48 \pm 5.4 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ (CV= 83.3%).

Por lo cual, se puede concluir que para la emisión total de esta especie en el ciclo diario ("short term") el modelo T80 es el apropiado, pero éste no puede normalizar el comportamiento de la emisión a lo largo del período anual ("long term").

6.2.2. *Pinus halepensis*

Esta especie por ser una conífera, que cuenta con depósitos para almacenar monoterpenos, se suponía que sus emisiones estuvieran principalmente relacionadas con la temperatura. Sin embargo al analizar la relación de la emisión total diaria con las variables ambientales temperatura y la PAR, no se pudo encontrar una relación matemáticamente satisfactoria.

Tabla 6.6. Emisión observada (E_o) y emisión estandarizada (E_s) utilizando el modelo G93 (Guenther *et al.*, 1993; Ec. [5.1]) para la emisión total diaria proveniente del *Pinus halepensis*. Se presentan la media \pm desviación estándar (SD) y el % de variación por día (CV).

Fecha (dd/mm/aa)	Día Juliano	n	E_o		E_s (T80)		E_s (G93)	
			$\bar{X} \pm SD$	CV %	$\bar{X} \pm SD$	CV %	$\bar{X} \pm SD$	CV %
<i>Ejemplar 1</i>								
06/03/98	65	5	3.1 \pm 1.99	64	8.90 \pm 6.90	78	6.30 \pm 4.90	78
03/04/98	93	5	3.59 \pm 6.01	167	7.90 \pm 13.80	175	5.10 \pm 8.40	165
08/05/98	128	6	2.13 \pm 1.59	75	6.40 \pm 6.40	100	3.60 \pm 2.60	72
26/06/98	177	6	0.43 \pm 0.10	23	1.30 \pm 0.81	62	0.50 \pm 0.09	18
23/07/98	204	6	1.61 \pm 0.93	58	2.63 \pm 2.80	106	1.08 \pm 0.67	62
28/09/98	271	6	0.52 \pm 0.55	105	2.01 \pm 1.21	60	0.96 \pm 1.09	113
23/07/99	204	6	1.77 \pm 0.77	44	1.10 \pm 0.50	45	1.16 \pm 0.53	45
07/10/99	280	6	6.04 \pm 1.65	27	11.5 \pm 3.7	32	12.7 \pm 3.13	25
14/10/99	287	7	16.64 \pm 7.38	44	41.0 \pm 15.29	37	24.7 \pm 10.9	44
03/07/00	185	3	1.0 \pm 0.23	23	2.37 \pm 1.1	46	0.54 \pm 0.12	22
24/07/00 ^a	206	6	10.24 \pm 3.82	37	22.87 \pm 17.6	77	7.88 \pm 3.71	47
24/07/00 ^b	206	6	12.39 \pm 7.35	59	31.95 \pm 11.7	37	9.22 \pm 3.85	42
26/07/00	208	5	27.08 \pm 8.97	33	42.80 \pm 17.2	40	21.24 \pm 1.81	8
<i>Ejemplar 2</i>								
16/09/99	259	5	2.28 \pm 1.80	79	3.21 \pm 1.73	54	2.33 \pm 1.68	72
17/09/99	260	6	25.57 \pm 15.51	61	36.68 \pm 21.28	58	33.76 \pm 19.3	57
26/07/00	208	7	22.49 \pm 9.80	43	35.4 \pm 17.6	50	10.92 \pm 3.83	35
04/10/00	278	6	7.70 \pm 5.11	66	12.89 \pm 6.19	48	9.42 \pm 4.41	47

6.2.3. *Quercus ilex*

Es conocido que las emisiones de *Quercus ilex* son dependientes de la luz y la temperatura, y la influencia de estas variables en el control de las emisiones en periodos cortos ha sido comprobada por experimentos de campo y laboratorio (Staudt y Seufert, 1995; Loreto *et al.*, 1996; Kesselmeier *et al.*, 1996; Bertin *et al.*, 1997).

Como un primer paso para evaluar la relación de las emisiones con la temperatura y la PAR, se consideró útil determinar el nivel de relación con la temperatura de la emisión total por día de muestreo. Los resultados de la relación del Ln de la emisión frente a la temperatura (coeficiente β) se presentan en la Tabla 6.7.

Se han obtenido coeficientes de correlación satisfactorios ($r^2 \geq 0.7$) para la relación con la temperatura en ocho (50%) de los dieciséis días considerados. Los valores del coeficiente β están en el rango de 0.18-1.18 K⁻¹ ($r^2 = 0.8$ y $r^2 = 0.76$, respectivamente). Street *et al.* (1997) obtuvieron en un ejemplar de *Quercus ilex* en bosque valores de β de 0.19 - 0.239 K⁻¹ ($r^2 = 0.78$ y $r^2 = 0.47$), y en un ejemplar en las dunas, de 0.178 - 0.342 K⁻¹ ($r^2 = 0.81$ y $r^2 = 0.84$).

Con respecto a los días en los que no se obtuvo relación entre la emisión y la temperatura, ocurrieron situaciones diferentes. Por ejemplo, el día 234 el nivel de emisión se mantuvo constante durante el día ($41.25 \pm 25.15 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$), al igual que la temperatura ($31.4 \pm 2.8 \text{ }^\circ\text{C}$) e independiente de la variación en PAR ($752.1 \pm 551.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), por lo cual no se pudo establecer una relación con ninguna de estas dos variables. Los días 346 y 349 se produjo una disminución significativa en la cantidad y composición de la emisión (solamente se detectaron 2-3 compuestos por día: α -pineno, limoneno y β -pineno) debido a las bajas condiciones de temperatura y PAR registradas (ver Tabla 5.1); igual situación se presentó en los días restantes (días Julianos = 42 y 75). En cambio para los días 17-04-98 y 16-07-98 la emisión esta relacionada con la PAR, ya que durante el muestreo se produjo un descenso

significativo de la PAR (ver Tabla 5.1, en capítulo 5), que fue acompañada por un descenso en la cantidad y composición de la emisión (solo se detectaron los cuatro compuestos principales).

Para el total de datos durante todo el período de medición el valor de β fue de $0.23 \pm 0.04 \text{ K}^{-1}$ ($r^2=0.62$). Este valor es superior al calculado por Guenther *et al.* (1993) quienes calcularon un coeficiente $\beta = 0.09 \text{ K}^{-1}$ para las emisiones de los monoterpenos. Pero también otros autores, tales como Street *et al.* (1997) y Staudt *et al.* (1997), han encontrado un valor superior, por lo cual han considerado que este valor no es adecuado para la emisión de todas las especies.

Al igual que para el *Pinus pinea* se evaluó la bondad de los modelos T80 (Ec. [5.1]) y G93 (Ec. [5.2]), para pronosticar la variación de la emisión en período corto ("short term"), seleccionando un día de medición (22-julio-1997; día Juliano=203).

Los resultados obtenidos de la comparación entre los datos medidos y los simulados para los cuatro compuestos principales se muestran en la Tabla 6.8. Como se puede observar, el nivel de acierto usando el modelo G93 es superior al obtenido con el T80, especialmente en el caso del sabineno. Por lo tanto, se puede decir que, para este día, la emisión de estos compuestos está claramente influenciada por la temperatura y la PAR y que el modelo G93 pronostica en una forma satisfactoria el comportamiento de la emisión para estos cuatro compuestos.

Tabla 6.7. Relación con la temperatura para la emisión total de monoterpenos (15 monoterpenos) provenientes del *Quercus ilex*.

Fecha (dd/mm/aa)	Día Juliano	n ^a	$\beta^b \pm \text{SD}^c$	r^2^d
22/07/97	203	9	0.41 ± 0.16	0.81
23/07/97	204	8	0.39 ± 0.15	0.86
21/08/97	233	9	0.35 ± 0.24	0.62
22/08/97	234	6	-	<0.5
05/09/97	248	8	0.51 ± 0.26	0.75
17/10/97	290	7	1.18 ± 0.67	0.76
12/11/97	316	6	0.30 ± 0.19	0.78
12/12/97	346	6	-	<0.5
15/12/97	349	6	-	<0.5
09/01/98	9	7	0.18 ± 0.14	0.80
11/02/98	42	6	-	<0.5
16/03/98	75	7	0.63 ± 0.59	0.72
17/04/98	107	7	-	<0.5
27/04/98	117	8	0.31 ± 0.25	0.55
25/06/98	176	7	0.53 ± 0.21	0.97
16/07/98	197	8	-	<0.5
Ciclo anual de medición			0.23 ± 0.04	0.62

^a n = número de datos

^b β (K⁻¹) =pendiente de la relación Ln (emisión) versus temperatura (K)

^c SD = desviación estándar (95% intervalo de confianza)

^d r^2 = coeficiente de correlación

En vista de que las emisiones muestran una clara influencia de ambas variables, se calcularon las emisiones estándar para cada día utilizando el modelo G93 (T y PAR). Los resultados se presentan en la Tabla 6.9. Como puede observarse, el modelo G93 reduce la variación diaria de forma satisfactoria. Pero, tal como se refleja en la Figura 6.2, el comportamiento de la emisión estándar (E_s) es opuesto al de la emisión observada (E_o). Los valores con este modelo son estandarizados tratando de eliminar la variación diaria ("short term") en la emisión provocada por la temperatura y la PAR, por lo cual se reducen las E_o máximas y aumentan las E_o mínimas.

Tabla 6.8. Eficacia de los modelos T80 (Tingey *et al.*, 1980; Ec. [5.1]) y G93 (Guenther *et al.*, 1993; Ec. [5.2]) para pronosticar las emisiones a corto plazo de los monoterpenos procedentes del *Quercus ilex* durante un día de medición.

<i>Quercus ilex</i> (22 Julio, 1997)				
Modelo	α -pineno	β -pineno	sabineno	mirreno
	r^2 (n =9)	r^2 (n =9)	r^2 (n =9)	r^2 (n =9)
T80 ^a	0.66	0.70	0.73	0.54
G93 ^b	0.81	0.84	0.90	0.73

Tabla 6.9. Emisión observada (E_o) y emisión estandarizada (E_s) utilizando el modelo G93 para la emisión total diaria proveniente del *Quercus ilex*. Se presentan el valor medio \pm desviación estándar (SD) y el % de variación por día (CV).

Fecha (dd/mm/aa)	Día Juliano	n	E_o		E_s (G93)	
			$\bar{X} \pm SD$	CV %	$\bar{X} \pm SD$	CV %
22/07/97	203	9	40.25 \pm 29.88	74	34.31 \pm 18.45	76
23/07/97	204	8	40.46 \pm 33.87	84	31.29 \pm 15.12	48
21/08/97	233	9	64.67 \pm 53.1	82	51.71 \pm 23.35	45
22/08/97	234	6	41.25 \pm 25.15	61	38.74 \pm 13.89	36
05/09/97	248	8	27.66 \pm 25.40	92	22.95 \pm 15.20	66
17/10/97	290	7	2.06 \pm 2.47	120	7.23 \pm 6.17	85
12/11/97	316	6	11.39 \pm 7.78	68	40.86 \pm 11.33	28
12/12/97	346	6	0.19 \pm 0.11	58	11.03 \pm 5.82	53
15/12/97	349	6	0.29 \pm 0.21	72	4.14 \pm 1.43	34
09/01/98	9	7	3.29 \pm 1.34	41	14.0 \pm 2.69	19
11/02/98	42	6	2.37 \pm 1.42	60	7.61 \pm 3.9	51
16/03/98	75	7	2.31 \pm 1.55	67	4.09 \pm 1.95	48
17/04/98	107	7	1.44 \pm 0.30	21	5.01 \pm 1.07	21
27/04/98	117	8	0.95 \pm 1.04	109	3.64 \pm 1.85	51
25/06/98	176	7	12.74 \pm 16.10	126	11.97 \pm 11.44	95
16/07/98	197	8	4.24 \pm 5.56	130	5.91 \pm 2.84	48
Ciclo anual medido		135	20.05 \pm 30.28	151	21.1 \pm 19.81	94

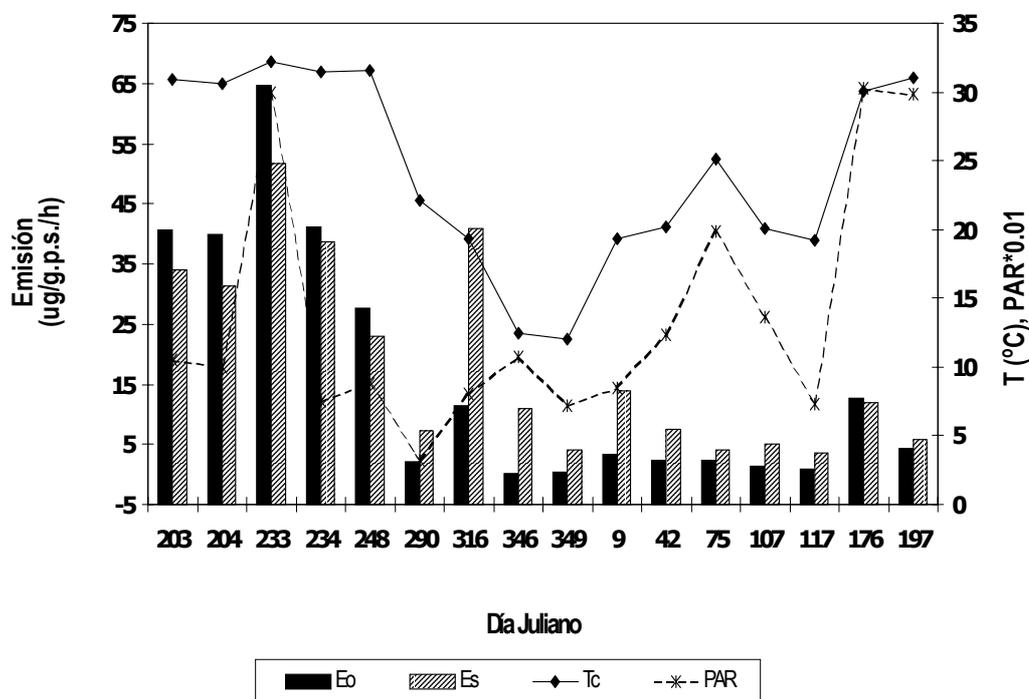


Figura 6.2. Variación estacional de la emisión observada (E_o) y la emisión estándar (E_s) expresada como $\mu\text{g (g.p.s.)}^{-1} \text{h}^{-1}$ para la emisión total (suma de las emisiones de monoterpenos) del *Quercus ilex*.

6.3. AJUSTE A MODELOS EMPIRICOS PROPIOS

Puesto que en la sección anterior se demostró que los modelos "short term" T80 y G93 no son apropiados para pronosticar la emisión de todo el ciclo anual medido, se buscó establecer modelos experimentales que relacionaran el nivel de emisión de cada compuesto con las variables ambientales relacionadas, la temperatura y la PAR, considerando los datos de todo el período de medición.

Como ya se discutió anteriormente, los niveles de emisión mostraron un comportamiento logarítmico-lineal con respecto a la temperatura (coeficiente β), y que en el caso del *Quercus ilex* se observa una clara influencia de ambas variables.

En vista de lo anterior se consideró como primer paso, la estimación de modelos de regresión lineal múltiple del tipo logarítmico-lineal que relacionaran las dos variables (T y PAR) con la emisión. Para esto se utilizó un procedimiento de regresión múltiple, llamado regresión por pasos sucesivos ("stepwise"), que es una técnica implementada en el programa estadístico SPSS (SPSS Inc., 1989-1999) utilizado en este estudio. Consiste en la eliminación de variables no significativas, o la adición de nuevas variables significativas a la ecuación de regresión. Los niveles de correlación obtenidos para los modelos del tipo logarítmico-lineal no fueron satisfactorios ($r^2 \leq 0.6$).

Como segundo paso, se utilizó un procedimiento de regresión no lineal basado en el algoritmo de Marquardt-Levenberg (Marquardt, 1963), mediante el cual se buscan los valores de los parámetros que minimicen la suma del cuadrado de las diferencias entre los valores observados y los pronosticados.

El criterio de selección del modelo ha sido buscar el más sencillo y estable con el menor número posible de términos, con el objetivo de obtener una ecuación con un alto coeficiente de correlación ($r^2 > 0.7$).

Los resultados obtenidos, o sea el modelo estimado, tanto para el *Quercus ilex* como el *Pinus pinea*, proporcionaron uno de los tres tipos de ecuaciones siguientes:

$$E_o = \exp (a + b T + c T^2) \quad [6.1]$$

$$E_o = \exp (a + b T + c L) \quad [6.2]$$

$$E_o = a + b T + c T^2 + d L + e L^2 \quad [6.3]$$

Donde E_o es la emisión observada o medida ($\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$), T es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), L es la radiación fotosintética activa (PAR; $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), y a , b , c , d y e son coeficientes empíricos.

Tabla 6.10. Parámetros del modelo experimental ajustado para las emisiones del *Pinus pinea* como función solamente de la temperatura (°C) (Ec. [6.1]) o de la temperatura y la luz (PAR; $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) (Ec. [6.2]).

Compuesto	n ^a	Ecuación	a	b	c	r ² ^b
limoneno	131	[6.1]	-9.36	0.586	-8.1 10 ⁻³	0.15
mirceneno	72	[6.1]	-15.98	0.826	-1.1 10 ⁻²	0.33
α -terpineol	79	[6.1]	-20.14	1.062	-1.5 10 ⁻²	0.54
β -felandreno	37	[6.1]	-1.93	-0.064	3.7 10 ⁻³	0.61
linalol	128	[6.2]	-17.06	1.022	-1.4 10 ⁻²	0.66
c-óxido linalol	70	[6.2]	-4.60	0.110	-9.0 10 ⁻⁴	0.29
t-óxido linalol	26	[6.2]	-5.70	0.116	-6.58 10 ⁻⁴	0.43
t-ocimeno	69	[6.1]	-23.4	1.240	-1.53 10 ⁻²	0.60
α -pineno	91	[6.2]	-2.45	0.047	-3.14 10 ⁻⁴	0.11
1,8-cineol	41	[6.2]	0.54	-0.0019	4.92 10 ⁻⁴	0.35
Suma de los monoterpenos	135	[6.1]	-15.98	0.99	-0.013	0.68

^a número de datos

^b coeficiente de correlación

Con respecto al *Pinus pinea*, en la Tabla 6.10 se presentan los coeficientes de los modelos ajustados para las emisiones individuales de los compuestos identificados. En general las correlaciones no son satisfactorias.

Por ejemplo, en el caso del limoneno, uno de los compuestos mayormente emitidos, no se pudo establecer una relación significativa con ninguna de las variables. Solamente para el linalol (Ec. [6.2]), *trans*-ocimeno y β -felandreno (Ec. [6.1]) se obtuvieron relaciones moderadamente aceptables ($r^2 \geq 0.60$). Staudt *et al.* (1997) reportó para esta especie que las emisiones de linalol, *trans*-ocimeno y 1,8-cineol eran dependientes de la luz y la temperatura.

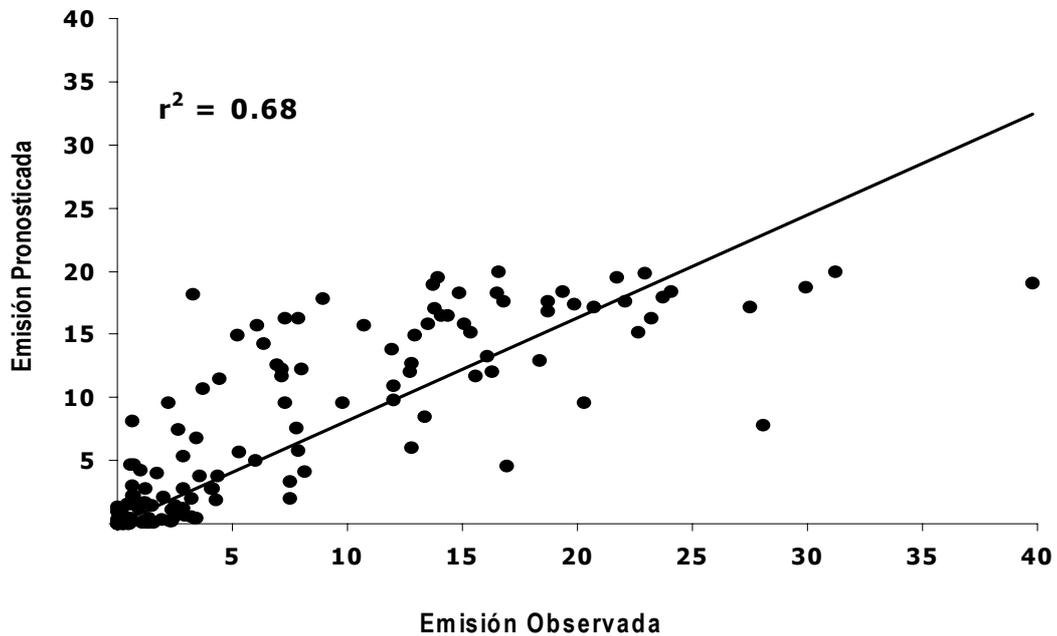


Figura 6.3. Emisión pronosticada versus emisión observada, ambas en $\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$, para la suma de monoterpenos en *Pinus pinea*

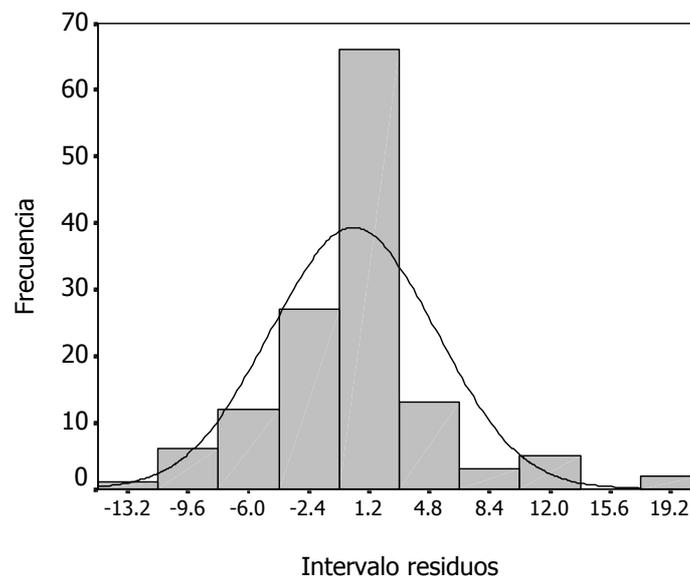


Figura 6.4. Histograma con curva de distribución normal para los residuos del modelo (Ec. [6.1]) de la emisión total de monoterpenos en el *Pinus pinea*.

Tabla 6.11. Parámetros del modelo experimental ajustado para las emisiones del *Quercus ilex* como de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y la luz (PAR; $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) (Ecs. [6.2] y [6.3]).

Compuesto	n ^a	Ec.	a	b	c	d	e	r ² b
Limoneno	69	[6.2]	-6.26	0.20	1.2			0.72
Mirceno	71	[6.2]	-27.5	1.60	$-2.1 \cdot 10^{-2}$			0.68
Sabineno	74	[6.2]	-25.7	1.39	$-1.7 \cdot 10^{-2}$			0.68
β -Pineno	84	[6.2]	-4.78	0.22	$-8.6 \cdot 10^{-3}$			0.70
α -Pineno	93	[6.2]	-4.03	0.19	$3.1 \cdot 10^{-4}$			0.70
α -Terpineno	29	[6.2]	-21.60	1.15	$-1.5 \cdot 10^{-2}$			0.42
γ -Terpineno	30	[6.3]	-1.05	-0.014	$1.53 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$-4.73 \cdot 10^{-7}$	0.55
Camfeno	27	[6.2]	-18.32	0.951	$-1.32 \cdot 10^{-2}$			0.32
Linalol	19	[6.2]	-25.60	1.49	$-2.3 \cdot 10^{-2}$			0.40
Terpinoleno	26	[6.3]	0.241	-0.03	$6.82 \cdot 10^{-4}$	$3.24 \cdot 10^{-4}$	$-1.23 \cdot 10^{-7}$	0.35
Suma de los Monoterpenos	94	[6.2]	-3.78	0.22	$2.62 \cdot 10^{-4}$			0.72

^a número de datos

^b coeficiente de correlación

Para la suma de las emisiones de todos los compuestos en el *Pinus pinea*, se obtuvo un modelo relacionado con la temperatura (Ec. [6.1]; $r^2 = 0.68$). La correlación obtenida es satisfactoria tomando en cuenta que los datos en campo fueron medidos de una forma no sistemática. En la Figura 6.3, se presenta la emisión observada frente a la pronosticada por el modelo ajustado. La correspondencia entre ambos valores es relativamente buena cuando los niveles de emisión son bajos. Aunque como puede observarse en la Figura 6.4, se obtuvieron valores de residuos anormalmente altos presentan una tendencia normal.

Para el *Quercus ilex*, en la Tabla 6.11, se presentan los coeficientes del modelo ajustado para las emisiones de los compuestos identificados. Se obtuvieron coeficientes de correlación satisfactorios ($r^2 \geq 0.7$) para los principales compuestos (α -pineno, β -pineno, limoneno, mirceno y sabineno) con el modelo exponencial que considera las dos variables (Ec. [6.2]). Solamente para el γ -terpineno y terpinoleno el

mejor ajuste fue con el modelo de la Ec. [6.3], pero se obtuvo una baja correlación ($r^2 \leq 0.5$).

Para la suma de los monoterpenos en esta especie, también se obtuvo una relación exponencial bastante satisfactoria con ambas variables (Ecuación [6.2]); $r^2 = 0.72$). En la Figura 6.5. se presenta la emisión observada frente a la pronosticada por el modelo ajustado. La correspondencia entre ambos valores es bastante buena, los residuos del modelos ajustado aunque presentan valores anormalmente altos presentan una distribución normal como puede observarse en la Figura 6.6.

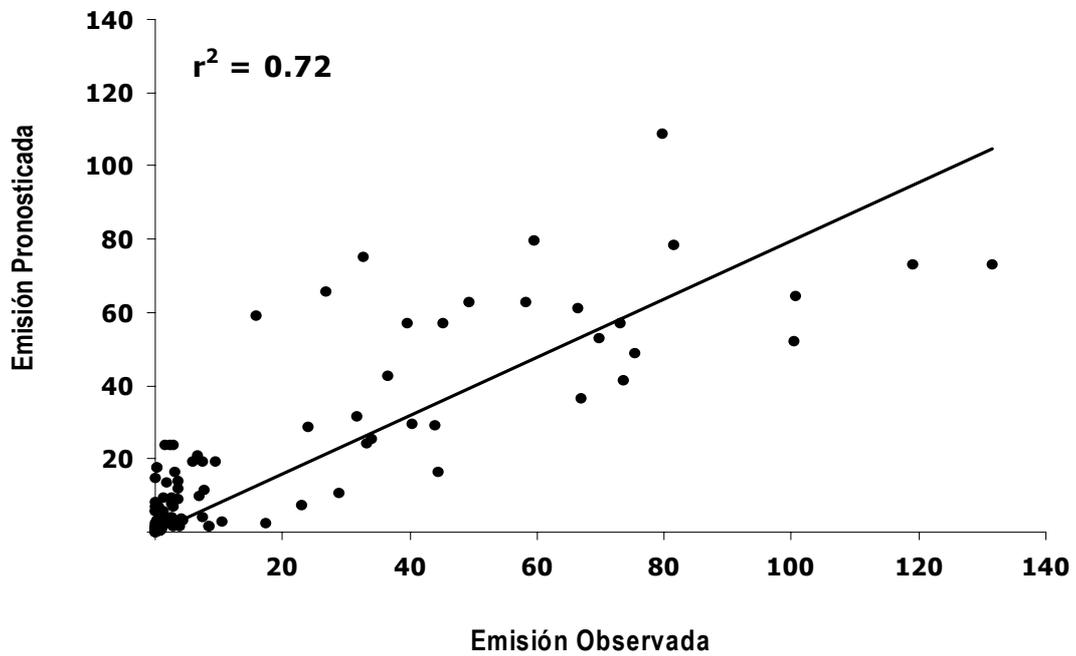


Figura 6.5. Emisión pronosticada versus emisión observada, ambas en $\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$, para la suma de monoterpenos en *Quercus ilex*.

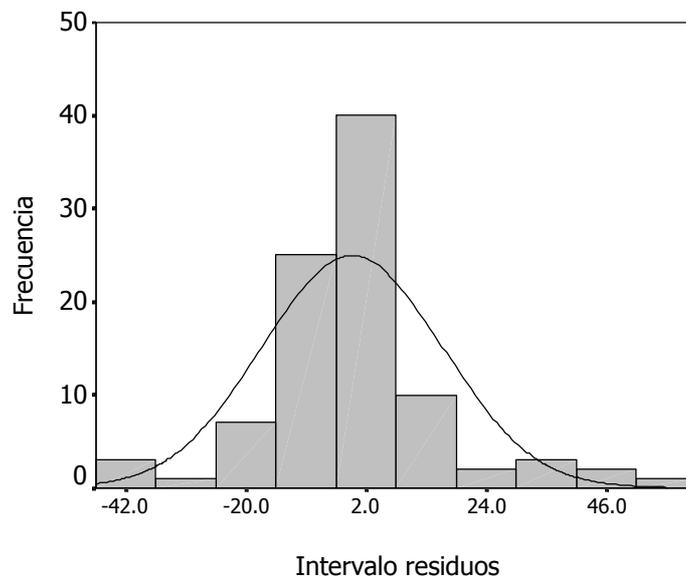


Figura 6.6. Histograma con curva de distribución normal para los residuos del modelo (Ec. [6.2]) de la emisión total de monoterpenos en el *Quercus ilex*.

6.4. INCORPORACION DE LA VARIACION ESTACIONAL A LOS MODELOS EXISTENTES (T80 Y G93)

La variación estacional en los niveles de emisión de los hidrocarburos biogénicos debe ser estudiada considerando los cambios estacionales en las condiciones meteorológicas, la edad y la actividad de la hoja (Guenther *et al.*, 1993).

Recientemente se han desarrollado modelos para simular la variación estacional de las emisiones de isopreno procedentes de especies de *Quercus* (encinas). Por ejemplo, Pier y McDuffie (1997) estudiaron las emisiones en invernadero de un individuo maduro de *Quercus alba* L. a través de toda la etapa de desarrollo; y Schnitzler *et al.* (1997) propusieron un modelo de variación estacional considerando la actividad enzimática en las hojas del *Quercus robur* L. Para las coníferas, Staudt *et al.* (2000) proponen un modelo de emisión estacional obtenido de individuos jóvenes de *Pinus pinea* plantados en invernadero.

Estos estudios de emisión mencionados, fueron realizados en el laboratorio bajo condiciones ambientales controladas.

En esta sección nos referiremos a la emisión E_s ($\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$) en condiciones estándar ($T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{PAR} = 1000 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$).

6.4.1. *Pinus Pinea*

En nuestras experiencias en campo, las emisiones máximas para *Pinus pinea* fueron observadas en la primavera de 1997 (días Julianos: 153, 157 y 160) obteniendo $11.5 \pm 5.7 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ como promedio ($n = 21$; min. – max.: $3.1 - 24.8 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$). Como puede verse en la Figura 6.7 las emisiones durante este período muestran una notoria tendencia creciente, pero disminuyen en el período de verano del mismo año

(días Julianos: 181, 197, 202, 219, 220 y 247) con una media de $7.3 \pm 3.7 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($n = 54$; min - max: $0.5 - 16.5 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$). Las emisiones disminuyen aún más en el otoño del 97 (días Julianos: 288, 314, 335 y 356) descendiendo hasta $2.9 \pm 1.8 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($n = 20$; min. - max.: $0.39 - 6.4 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$) y se alcanzó el mínimo en el período de invierno (días Julianos: 19, 44, 49 y 72) con una concentración de $1.6 \pm 1.5 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($n = 24$; min. - max.: $0.3 - 5.2 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$).

Dado que la serie cubre un ciclo anual, se evaluó la variabilidad interanual comparando los días extremos de la serie que corresponden al 2 -junio-1997 y 1-junio-1998. La Figura 6.7 muestra que los niveles de emisión difieren en un 50 % en promedio (ver también Tabla 6.4): $9.95 \pm 5.63 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$, $n = 11$, y $4.42 \pm 1.59 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$, $n = 9$, respectivamente. En cambio, la variación en la composición no fue significativa, ya que el día 2-junio-97 se cuantificaron 7 compuestos (linalol, limoneno, *l*-ocimeno, α -pineno, mirceno, α -terpineol y el diastereoisómero cis-óxido de linalol), mientras que al año siguiente solamente el α -terpineol no fue detectado. Ya que solamente se cuenta con estos dos días, no se pudo apreciar si esta diferencia se mantuvo durante el período de primavera de 1998.

También se observó que las emisiones medidas (E_0) en la primavera del 97 (días Julianos: 153, 157 y 160) comparadas con los del otoño del 97 (días Julianos: 288, 314, 335 y 356) difieren un 88% en los valores promedio, mientras que la diferencia entre los valores normalizados (E_S) entre los mismos períodos es muy similar (73% en promedio). En ambos casos, las diferencias son estadísticamente significativas ($p = 0.05$; t-test).

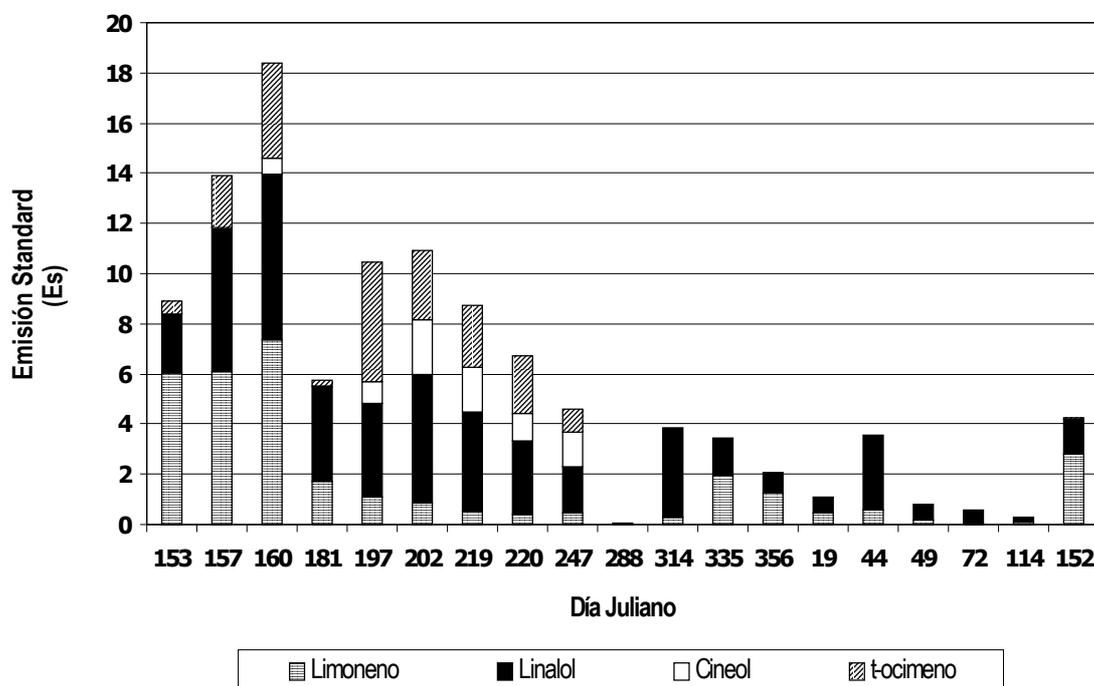


Figura 6.7. Variación estacional de la emisión estándar (E_s) expresada como $\mu\text{g (g.p.s)}^{-1} \text{h}^{-1}$ de los principales cuatro monoterpenos provenientes del *Pinus pinea*.

Esta diferencia también fue observada por Staudt *et al.* (2000) en otras campañas de medición. Estos autores encontraron una reducción en las emisiones de monoterpenos durante la época primavera-verano de 1994, comparada con la encontrada en el año anterior; esto se debió principalmente a las bajas concentraciones de *trans*-ocimeno.

Para estos autores, la aparición estacional de las emisiones de estos compuestos está relacionada, por un lado, con eventos de temperatura alta, y por otro, con el período de desarrollo de la biomasa foliar, ya que estos compuestos pueden ser subproductos de la síntesis del isoprenoide que se produce en el desarrollo del follaje. Considerando esta última causa, la disminución de las emisiones puede estar, en este caso, relacionada con la disminución de nuevos brotes, que de 1993 a 1994 fue de aproximadamente un 50%.

6.4.1.1. Ajuste de los coeficientes de los modelos T80 y G93

Como ya se demostró anteriormente, los modelos "short term" no pueden reducir la variación estacional mostrada por las emisiones del *Pinus pinea* cuantificadas en el presente estudio. A pesar de que estos modelos están basados en mecanismos fisiológicos de la planta, los factores utilizados en el modelo T80 (coeficiente β ; Ec. [5.1]) y en el modelo G93 (C_{T1} , C_{T2} , T_m , α y C_{L1} ; Ecs. [5.3] y [5.4]) son factores que Guenther *et al.* (1993) proponen como globales, es decir, válidos para todas las especies de plantas, aunque realmente fueron calculados a partir de sólo unas cuantas especies (*Eucalyptus globulus*, *Liquidambar styraciflua* y *Populus tremuloides*, entre otros).

En vista de lo anterior "ajustamos" estos factores a nuestros datos de emisión. Esto se hizo mediante un ajuste lineal para calcular "nuestro" coeficiente β ; en la Ec. [5.1]) y un ajuste no lineal (regresión no lineal usando el algoritmo de Marquardt-Levenberg), para estimar los coeficientes de los parámetros C_L y C_T , (Ecs. [5.3] y [5.4]). Para esto fue necesario normalizar la emisión observada dividiéndola por la emisión en condiciones estándar (E_o/E_s). E_s se obtuvo del valor experimental de la emisión medido en el campo bajo condiciones cercanas a las estándar obteniendo un valor medio de $8.84 \pm 6.71 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($T = 31.0 \pm 1.18 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{PAR} = 1054.2 \pm 70.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$; $n = 4$).

Tabla 6.12. Coeficientes ajustados con nuestros datos para los coeficientes de las Ecs. [5.1], [5.3] y [5.4]

β (K^{-1})	C_{T1} J mol^{-1}	C_{T2} J mol^{-1}	T_m (K)	C_{L1}	α
0.177	145500	542000	40.42	0.668	0.037

Los valores de los coeficientes ajustados a nuestros datos ($n=135$) se muestran en la Tabla 6.12. El resultado global obtenido de la comparación entre las emisiones

medidas y las pronosticadas no fue satisfactorio ($r^2 = 0.5$, $n = 135$, aplicando T80, y $r^2 = 0.56$, $n = 135$, aplicando G93).

El bajo rendimiento de los modelos puede ser debido a la inexactitud en la estimación de E_s , como lo expresa Guenther *et al.* (1993), la cual es medida en el campo en condiciones cercanas a las estándar, así como por la dispersión de los datos (p.e., errores experimentales, inexactitud en la medición de gases trazas). Otra razón puede ser, como lo expresan otros autores (Street *et al.*, 1997; Staudt *et al.*, 1997), la incapacidad de estos modelos de explicar las variaciones durante el día.

6.4.1.2. Aplicación del modelo estacional de Staudt et al. (2000)

La marcada variación observada en las emisiones durante períodos largos parece involucrar otros factores ambientales y/o fenológicos, resaltando principalmente la necesidad de considerar la variación en el tiempo de los niveles de emisión.

Los valores de E_s muestran un comportamiento similar al encontrado por Staudt *et al.* (2000) para individuos jóvenes de *Pinus pinea* durante un período de medición de 15 meses (ver Figura 6.8).

Tomando en cuenta esta variación en la emisión a lo largo del período de medición, Staudt *et al.* (2000) propusieron un modelo empírico basado en el tiempo ("long term") que tiene en cuenta las influencias estacionales en la emisión, así como los efectos en períodos cortos de la temperatura y la luz y se expresa de la siguiente manera:

$$E_{(T, L, D)} = E_{S_{\max}} * C_{T,L} * C_D \quad [6.4]$$

donde $E_{(T, L, D)}$ es el nivel de emisión a una temperatura determinada, L es la radiación PAR, D es el mes del año, $E_{S_{\max}}$ es la máxima emisión estándar, $C_{T,L}$ es el factor de corrección adimensional para las influencias instantáneas de luz y temperatura [Ec. 6.2] propuesto por Guenther *et al.* (1993), y C_D es un factor de corrección adimensional que tiene en cuenta la variación de E_s durante todo el año.

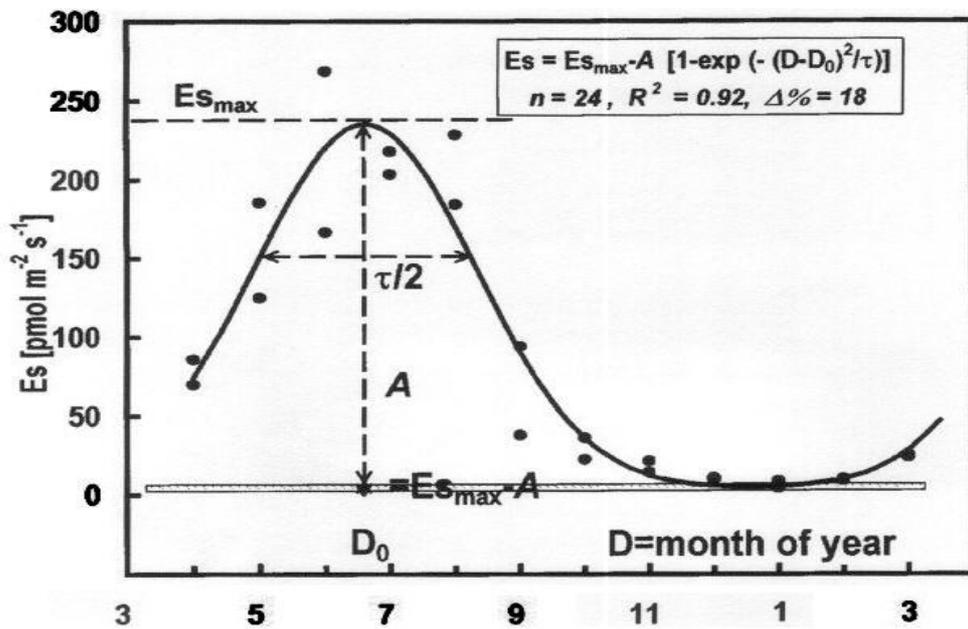


Figura 6.8. Simulación de E_s usando un modelo exponencial que toma en cuenta la variación estacional (C_D) propuesto por Staudt *et al.* (2000)

Se encontró un ajuste satisfactorio para la media de la suma de las emisiones expresando C_D en forma de la siguiente ecuación gaussiana:

$$C_D = \exp [-(D-D_0)^2 / \sigma^2] \quad [6.5]$$

donde D es el día de muestreo (día juliano) y $D_0 = 176.1$ y $\sigma = 31.8$ son parámetros empíricos. El coeficiente de correlación aplicando este modelo a la suma total de emisiones fue de $r^2 = 0.64$ ($n = 19$ días Julianos).

6.4.2. *Quercus ilex*

En el *Quercus ilex* las proporciones relativas de las emisiones de α -pineno y β -pineno fueron estables durante el ciclo anual (julio '97-julio '98). La emisión estándar máxima se obtuvo en el verano del 97 (días Julianos: 203, 204, 233 y 234) con una emisión media de $32.1 \pm 17.0 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($n = 39$; min. – max.: 7.2 - 73.5 $\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$), para los cuatro compuestos principales: α -pineno, β -pineno, sabineno y mirceno.

Las emisiones disminuyeron en otoño (días Julianos: 290, 316, 346 y 349) hasta $16.4 \pm 17.2 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($n = 20$; min. – max.: 2.2 - 60.1 $\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$). Y en el invierno del 98 disminuyeron hasta un 50 % más ($8.4 \pm 5.0 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$; $n = 14$; min. – max.: 1.3 - 17.3 $\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$).

Al igual que para el *Pinus pinea*, la variación en el nivel de emisión de un año a otro, fue evaluada comparando un día de medición de cada año por presentar condiciones ambientales similares y pertenecer la mismo período estacional (22 julio 97 y 16 julio 98). Como se muestra en la Figura 6.9 la diferencia en el promedio de las emisiones entre estos dos días es en aproximadamente un factor de 6: $34.3 \pm 18.4 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$, $n = 9$, y $5.9 \pm 2.8 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1}$, $n = 8$ (ver también Tabla 6.7). La variación en la composición también es notable, ya que en el día 22-07-97 se cuantificaron catorce compuestos, y en el 16-07-98 solamente cinco compuestos (los cuatro principales y el limoneno). Una de las posibles causas de esta variación podría ser el nivel de PAR sostenido en ambos días; $1014.5 \pm 713.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (CV = 70.3%) y $467.5 \pm 718.8 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (CV = 153 %); en cambio, la diferencia en temperatura entre ambos días no es significativa.

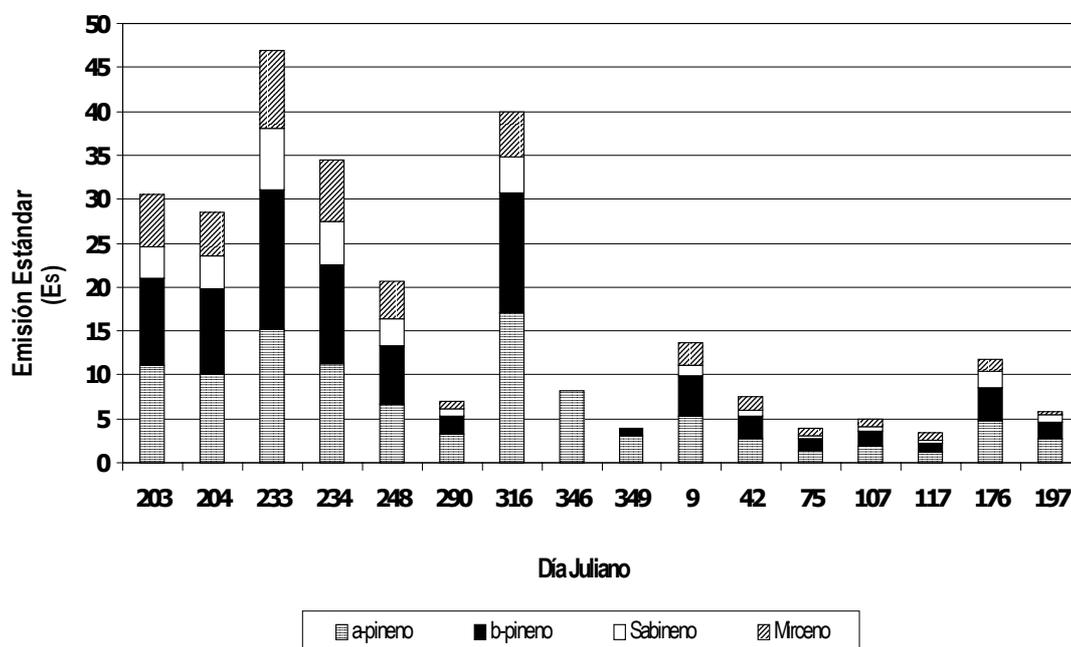


Figura 6.9. Variación estacional de la emisión estándar (E_s) expresada como $\mu\text{g (g.p.s.)}^{-1} \text{h}^{-1}$ de los cuarenta principales monoterpenos provenientes del *Quercus ilex*.

La estandarización produce una ligera disminución en la variación entre estaciones comparada con la emisión medida (E_0). Por ejemplo, la emisión medida (E_0) en el verano del '97 fue un 94% mayor en promedio que la del invierno del '98, mientras que la diferencia entre estaciones de las emisiones estándar (E_s) en el mismo período fue de un 76% en promedio. En ambos casos las emisiones fueron significativamente diferentes entre ellas ($p = 0.05$; t-test).

Otro factor causante de la disminución en la cantidad y composición de la emisión de monoterpenos podría ser el estrés hídrico, ya que hubo una ligera disminución en la precipitación pluvial de 1997 a 1998 (653 mm y 78 días de precipitación en 1997 frente a 453 mm y 67 días de precipitación en 1998). Sin embargo, no consideramos que este resultado puntual por si solo explique la variación observada.

Street *et al.* (1997) observaron que la media del total de emisiones medidas en bosque varía considerablemente de un año a otro (29.8 ± 20.0 y $9.1 \pm 8.2 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ en junio '93 y mayo '94, respectivamente). Pero, después de ser normalizados a $T = 30^\circ\text{C}$ y $\text{PAR} = 1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, los niveles de emisión fueron comparables (20.0 ± 12.7 y $27.1 \pm 17.2 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ en junio '93 y mayo '94, respectivamente). Esto fue relacionado por los autores con diferencias en el suelo y en el potencial de agua en el xilema, resultado de las condiciones climatológicas húmedas y muy frías que se dieron previas al período de medición en mayo '94, o pueden ser resultado de cambios fisiológicos en las primeras etapas de crecimiento.

Del mismo modo que para el *Pinus pinea* se ajustaron para esta especie coeficientes propios para las ecuaciones [5.1], [5.3] y [5.4]. El valor de E_s fue calculado de dos formas distintas:

- 1) Medido en el campo en condiciones cercanas a las estándar obteniendo un valor medio de $41.65 \pm 13.7 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($T = 31.3 \pm 4.0^\circ\text{C}$; $\text{PAR} = 1014.5 \pm 160.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$; $n = 5$).
- 2) Asumiendo que la PAR y la temperatura describen correctamente la variación en la emisión de esta especie. Se calculó E_s mediante la pendiente de la regresión lineal de la relación de la emisión observada E_o frente a $C_L^* C_T$ calculada con las Ecs. [5.3] y [5.4] y con los coeficientes originales propuestos por Guenther *et al.* (1993). Se obtuvo una pendiente de $47.06 \pm 5.83 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ ($n=94$) (ver Figura 6.10).

Posteriormente , se estimaron los parámetros del modelo de la Ec. [6.2], mediante un ajuste no lineal para el total de datos ($n=94$). Los valores de los coeficientes ajustados se muestran en la Tabla 6.13.

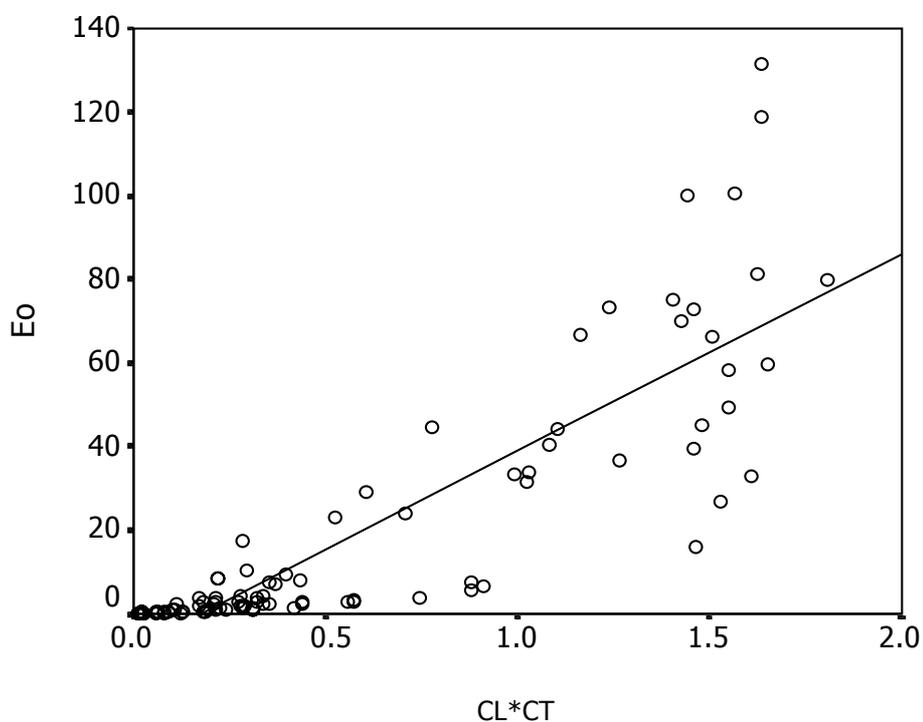


Figura 6.10. Emisión observada (E_0 ; $\mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$) frente a C_L y C_T . La pendiente de la relación representa la emisión estándar (E_S) del modelo G93 (Ec. [5.2]).

Tabla 6.13. Coeficientes ajustados con nuestros datos para los coeficientes de las Ecs. [5.1], [5.3] y [5.4] para el *Quercus ilex*.

β (K^{-1})	C_{T1} J mol^{-1}	C_{T2} J mol^{-1}	T_m (K)	C_{L1}	α
0.177	103154	1483000	36.9	1.305	0.0012

Ambas versiones del modelo ("ajustado" y "G93") fueron aplicados para obtener la emisión estándar (E_S) a través de todo el período de medición. Las diferencias entre los E_S obtenidos con los parámetros originales y "ajustados" no fueron significativas ($p = 0.05$; t-test). Por lo cual, consideramos que los parámetros del modelo G93 son adecuados para pronosticar las variaciones a largo plazo para el total de las emisiones de monoterpenos en esta especie.

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES AMBIENTALES.....	6-1
6.1. Introduccion	6-1
6.2. Ajuste a los modelos existentes "short term"	6-3
6.2.1. <i>Pinus pinea</i>	6-4
6.2.2. <i>Pinus halepensis</i>	6-11
6.2.3. <i>Quercus ilex</i>	6-12
6.3. Ajuste a modelos empiricos propios.....	6-16
6.4. Incorporacion de la Variacion Estacional a los modelos existentes (T80 y G93)	6-23
6.4.1. <i>Pinus Pinea</i>	6-23
6.4.1.1. Ajuste de los coeficientes de los modelos T80 y G93	6-26
6.4.1.2. Aplicación del modelo estacional de Staudt et al. (2000)	6-28
6.4.2. <i>Quercus ilex</i>	6-30