

CONCLUSIONES

7.1. CONCLUSIONES GENERALES

Hasta hace poco, una de las principales limitaciones en el momento de realizar un inventario de emisiones para Europa y específicamente para España, era no contar con factores de emisión propios de la vegetación de la zona, por lo que se debían utilizar valores procedentes de otras regiones, generalmente de Estados Unidos. La finalidad del presente trabajo de Tesis ha sido la de contribuir al conocimiento de los valores de esos factores que sean válidos en zonas más próximas a nosotros. Concretamente, el objetivo principal ha consistido en determinar de forma experimental los factores de emisión de monoterpenos en tres especies típicas de la vegetación mediterránea, que son potencialmente fuertes emisores de estos compuestos, para lo cual se han llevado a cabo las siguientes tareas:

- I. Medición experimental en campo de las emisiones de las tres especies en su ambiente natural: *Pinus pinea*, *Pinus halepensis*, y *Quercus ilex*, mediante el método de encerramiento dinámico ("cuvette").
- II. Identificación y cuantificación analítica de los compuestos monoterpénicos presentes en el flujo de emisión de cada especie.
- III. Se ha cubierto un ciclo anual de medición para el *Pinus pinea* y el *Quercus ilex* y un período de 6 meses para el *Pinus halepensis*. También se ha podido estudiar la emisión de otros ejemplares de estas especies y comparar la variación intraespecie de la emisión.
- IV. Se han determinado los factores de emisión experimentales para los compuestos identificados en cada especie y se han llevado a condiciones estándar para compararlos con los reportados por otros autores.

- V. Se ha relacionado la emisión diaria de las especies con las variables ambientales temperatura y PAR, mediante los modelos de período corto T80 y G93. También se ha evaluado la capacidad de estos modelos para pronosticar la variación a lo largo del ciclo de medición ("long term") para los datos del *Pinus pinea* y el *Quercus ilex*. En el caso del *Pinus halepensis* no se ha logrado establecer una relación con las variables ambientales estudiadas debido fundamentalmente a que no se ha contado con el número suficiente de datos para establecer un modelo de comportamiento.

7.2. CONCLUSIONES DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL UTILIZADA

- El método de encerramiento dinámico utilizado presentó un grado de incertidumbre experimental del 25 %.
- Se realizaron ensayos para determinar el volumen seguro de muestreo (VSM), obteniendo un valor de 3.0 l para las emisiones de *Pinus pinea*. En cambio, para *Quercus ilex*, los ensayos reflejaron que para los compuestos: α -pineno, β -pineno y canfeno, el VSM más probable es de 2.0 l. Sin embargo, con este volumen solamente se detectaban un 80% de los compuestos que podrían ser retenidos a 3.0 l. Además estos ensayos fueron realizados en los meses de máxima emisión (verano). Con respecto al *Pinus halepensis*, las concentraciones medidas a 3.0 l resultaron ser relativamente bajas como para considerar que no ocurre saturación a este volumen. Por lo cual consideramos apropiado utilizar como volumen de muestreo 3.0 l para las tres especies.
- Se evaluó también la eficacia de adsorción del Tenax TA, variando el volumen de muestreo ya sea incrementando el flujo o el tiempo de muestreo. Los resultados, usando una mezcla estándar certificada (EPA 8260 IS mix; Supelco), muestran que variar el volumen no afecta la capacidad de adsorción del Tenax TA.

- Mediante ensayos con muestras replicadas se comprobó que no existían pérdidas significativas de monoterpenos en los tubos de muestreo desde la toma de muestra hasta el análisis, dejando transcurrir 5 días. Sin embargo en el curso del estudio siempre se procuró analizar las muestras el mismo día que eran tomadas.

- Se estudió la optimización de la separación cromatográfica para las dos columnas utilizadas en el estudio (HP-1 y DB-5) mediante ensayos de repetitividad y reproducibilidad en base a las retenciones relativas (TRR) de los compuestos respecto al patrón interno.
Las desviaciones relativas (% RSD) para la repetitividad en la columna HP-1 fueron en el rango de 0.0067 y 0.42 %. Para la columna DB-5 fueron aún menores entre 0.0032 y 0.0935%.
La reproducibilidad estuvo en el rango de 0.05-0.25% para la columna HP-1 y 0.014-0.062 % para la DB-5.

- Se estudio la optimización del detector selectivo de masas, mediante ensayos de repetitividad y reproducibilidad de las áreas relativas de cada compuesto con respecto al patrón interno.
Los valores de repetitividad (% RSD) estuvieron en el rango de 1.53-11.90 % (α -terpineol y canfeno, respectivamente) para la columna HP-1 y 0.04-21.11% (linalol y canfeno, respectivamente) para la columna DB-5.
Los valores de reproducibilidad (% RSD) mostraron una mayor dispersión, con valores en el rango de 5.6-18.34 % (α -pineno y terpinoleno, respectivamente) para la columna HP-1 y 5.8-27.4 % (γ -terpineno y 1,8-cineol, respectivamente) para la columna DB-5.

- No se realizó ningún tratamiento al aire de entrada a la cámara, para evitar la presencia de ozono, pero no se detectaron tampoco en las muestras productos de la reacción de este en el material adsorbente (p.e. benzaldehídos, acetofenona y una serie de aldehídos alifáticos), por lo que no parece ser un factor de interferencia significativo en nuestras experiencias.

- Las recuperaciones analíticas para los patrones de los compuestos para la columna DB-5 fueron en el rango de 82.5% (mirceno) - 107.3% (α -terpineol).

7.3. CONCLUSIONES SOBRE LOS FACTORES DE EMISIÓN OBTENIDOS

- Los principales compuestos emitidos por el *Pinus pinea* fueron en orden de importancia: linalol, limoneno, *trans*-ocimeno y 1,8-cineol, constituyendo estos cuatro compuestos el 80% de la emisión. El 20% restante lo componen el mirceno, β -felandreno, α -pineno, α -terpineol y el *cis*-óxido de linalol.
- Para el *Pinus halepensis*, las emisiones más frecuentes y abundantes han sido las de mirceno y α -pineno, constituyendo estos compuestos más del 70% de la emisión. El 30% restante ha estado compuesto por linalol, sabineno, β -pineno, Δ^3 -careno y limoneno.
- En el *Quercus ilex* los compuestos β -pineno, α -pineno, mirceno y sabineno, en este orden de importancia, constituyen el 80% de sus emisiones, seguidos por limoneno, β -felandreno, γ -terpinene y *trans*-ocimeno (20%).
- Las proporciones relativas de los principales compuestos emitidos por *Pinus pinea* varían notoriamente a través de todo el período de medición, en parte debido a la aparición estacional de *trans*-ocimeno y 1,8-cineol. Este último compuesto solamente fue detectado en el período de verano-97 (julio, agosto y septiembre). Por el contrario, las proporciones relativas de los principales compuestos emitidos por *Quercus ilex* (α -pineno, β -pineno, sabineno y mirceno) fueron casi estables durante todo el período de medición.
- Se estudió la variación en la emisión en dos ejemplares de la misma especie durante un día de muestreo. Para el *Pinus pinea* solamente se detectó limoneno en

la emisión de ambos ejemplares no existiendo una diferencia significativa en el nivel de emisión ($p > 0.05$).

Con respecto al *Pinus halepensis* se cuantificaron 6 compuestos en la emisión de ambos ejemplares, dentro de estos solamente para el α -pineno los niveles de emisión media mostraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

En la emisión de dos ejemplares de *Quercus ilex* se cuantificaron cinco compuestos. De estos compuestos solamente la emisión media del limoneno fue significativamente diferente ($p < 0.05$) entre los dos ejemplares.

- Los valores de la emisión estándar (E_s) referida a la emisión total, están dentro del rango de los reportados en la literatura. Para el *Pinus pinea* se obtuvo un nivel de $6.5 \pm 5.4 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$. Para el *Pinus halepensis* fue de $4.9 \pm 7.1 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$ y el *Quercus ilex* $21.1 \pm 19.8 \mu\text{g} [\text{g p.s.}]^{-1} \text{h}^{-1}$.

7.4. CONCLUSIONES SOBRE LA RELACIÓN CON LAS VARIABLES AMBIENTALES

- De las variables ambientales estudiadas, temperatura interior y exterior de la cámara, humedad relativa, velocidad y dirección del viento, presión atmosférica, y radiación solar (PAR), solamente se obtuvo relación (correlación de Pearson para evaluar la relación lineal) entre el nivel de emisión con la temperatura (interior de la cámara) y la PAR.
- Con respecto a la relación en período corto (diario) de la emisión total (suma de monoterpenos) con la temperatura. En el caso del *Pinus pinea* solamente para el 52% (10/19 días) de los días muestreados se pudo obtener una relación satisfactoria con la temperatura ($r^2 \geq 0.5$). Dentro de estos días, se analizó la relación de la emisión de los compuestos individuales con la temperatura, encontrando que para el limoneno, linalol y *trans*-ocimeno existe una relación

significativa con la temperatura. Con respecto al resto de compuestos, o no fueron detectados o el nivel de correlación no fue satisfactorio. La relación de la emisión con la temperatura (coeficiente β ; K^{-1}) para algunos compuestos está en el rango de la reportada por otros autores; para el linalol los valores del coeficiente β están en el rango de 0.05-0.207 K^{-1} ; para limoneno, 0.12-0.19 K^{-1} ; *trans*-ocimeno, 0.14-0.22 K^{-1} . Para la emisión total considerando todo el período de medición se obtuvo un coeficiente $\beta = 0.18 \pm 0.62 K^{-1}$ ($r^2=0.65$).

Para *Quercus ilex*, la relación de la emisión total (período corto) con la temperatura fue satisfactoria en el 50% (8/16) de los días considerados; aquí la temperatura pudo explicar más del 70% de la variación diaria de la emisión. 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). Para la emisión total durante todo el período de medición se obtuvo una relación con la temperatura $\beta = 0.23 \pm 0.04 K^{-1}$ ($r^2=0.62$).

- Con respecto a la relación con la luz (PAR), en el caso del *Pinus pinea* no se pudo establecer una clara influencia de esta variable en las emisiones. Por ejemplo, para el día 21-07-97 se encontró que la temperatura solamente puede explicar el 63% de la variación de la emisión del limoneno en un modelo lineal, en cambio la PAR lo hace en un 75%, para el 1,8-cineol una relación con la temperatura solo puede explicar el 50% de la emisión en cambio con la PAR se puede estimar un 72%.

Para el *Quercus ilex*, se pudo establecer una clara influencia de ambas variables, ya que aunque la temperatura explica más del 70 % de la variación, en las emisiones diarias, el grado de relación entre la emisión con ambas variables es más significativo. Por ejemplo, para el día 22-07-97 la temperatura explica el 81% de la variación de la emisión total, pero ambas variables (T y PAR) pueden explicar el 96% del comportamiento de la emisión.

- Se evaluó el rendimiento de los modelos (T80 y G93) para las emisiones diarias (período corto) en un día individual. Para *Pinus pinea*, el día 21-07-97 excluyendo al *trans*-ocimeno que fue pronosticado satisfactoriamente ($r^2= 0.88$) por el modelo

G93, el rendimiento obtenido para ambos modelos no fue satisfactorio. Esta situación nos hace pensar que para los principales compuestos del *Pinus pinea* (limoneno, 1,8-cineol, linalol y *cis*-óxido de linalol) no parece haber una influencia conjunta de ambas variables.

En cambio, para *Quercus ilex*, el modelo G93 (T y PAR) es adecuado para pronosticar en más de un 80% las emisiones de los compuestos α -pineno, β -pineno, sabineno y mirceno. Con lo cual queda reafirmado que las emisiones de esta especie son influenciadas por la luz y la temperatura.

- El nivel de variación diaria en las emisiones observadas (E_0) para *Pinus pinea*, debido a la influencia de la temperatura y la PAR estuvo en el rango del 43-92% (CV), pero la estandarización redujo significativamente esta variación. Esta reducción ha sido más significativa empleando el modelo T80.

Para *Pinus halepensis* el nivel de variación diaria estuvo en el rango del 23-167%, aunque no se logró establecer una relación significativa entre las emisiones y la temperatura y la PAR. La estandarización con el modelo G93, permite reducir la variación en forma más significativa que empleando el modelo T80.

En *Quercus ilex* la variación diaria estuvo en el rango de 21-130% (CV). La estandarización con el modelo G93 permite reducir significativamente esta variación.

- Para *Pinus pinea* y *Quercus ilex* se pudo estudiar la variación en el nivel de emisión a lo largo del período de medición ("long term"). En ambas especies se observó una variación estadísticamente significativa en el nivel de emisión. El comportamiento de la emisión estandarizada (E_s) en el transcurso del ciclo de medición mostró una pronunciada variación muy similar a las que presentaba la emisión observada (E_0), que no pudo ser eliminada normalizando las variación provocada por la temperatura y la PAR utilizando los modelos T80 y G93. Por el

contrario, la aplicación de estos modelos revela variaciones estacionales significativas en los factores de emisión estándar.

- Se ajustaron modelos experimentales para los datos de todo el ciclo de medición, relacionando los datos de emisión de cada compuesto para todo el período de medición, con la temperatura y la PAR.

Los modelos estimados son:

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

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

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

En el caso del *Pinus pinea* solamente para los compuestos linalol (Ec. [6.2]), *trans*-ocimeno y β -felandreno (Ec. [6.1]) se obtuvieron relaciones moderadamente aceptables ($r^2 \geq 0.60$). Para la emisión total (suma de monoterpenos) a lo largo del período el mejor ajuste fue con la temperatura (Ec. [6.1]; $r^2 = 0.68$), los residuos de este modelo mostraron una tendencia normal.

Para *Quercus ilex* se obtuvieron coeficientes de correlación satisfactorios ($r^2 \geq 0.60$) 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 emisión total (suma de los monoterpenos) en esta especie, también se obtuvo una relación satisfactoria de tipo exponencial con ambas variables (Ec. [6.2]); $r^2 = 0.72$) siendo los residuos de esta relación de distribución normal.

- Para tratar de pronosticar esta variación estacional con los modelos G93 y T80 se ajustaron "valores propios" para los parámetros experimentales de los modelos T80 y G93 (Ecs. [5.1], [5.3] y [5.4]).

Para *Pinus pinea*, sustituyendo estos valores "ajustados" en los modelos T80 y G93, 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).

Para *Quercus ilex* también se ajustaron parámetros propios para utilizar en ambos modelos. Posteriormente se relacionó la emisión pronosticada con la observada, pero el nivel de correlación fue similar ($r^2 = 0.74$) al obtenido con los parámetros propuestos por Guenther *et al.* (1993). En conclusión, para esta especie el modelo G93 puede pronosticar en forma satisfactoria (74%) la variación de la emisión a lo largo del ciclo anual medido.

- La variación estacional para *Pinus pinea* fue evaluada aplicando el modelo empírico basado en el tiempo de Staudt *et al.* (2000). Una ligera modificación en el modelo ha permitido mejorar ligeramente el coeficiente de correlación entre los valores pronosticados y los observados.
- Se puede concluir que el componente estacional es un factor muy importante que debe ser considerado en los modelos de emisión de período largo (long-term). Asimismo, los modelos para período corto (Short-term) no son adecuados para pronosticar el comportamiento de la emisión de estos compuestos en un ciclo anual de medición (long term).

7.4. PERSPECTIVAS FUTURAS

Los resultados obtenidos en la presente Tesis serán útiles para mejorar las bases de datos de las emisiones de hidrocarburos por la vegetación, que servirán en la elaboración de inventarios de emisión y uso de modelos fotoquímicos, así como para compararlos con otros estudios realizados con el método de encerramiento dinámico.

En el presente estudio, solamente se controlaron algunos factores abióticos (variables ambientales) que influyen en la emisión de estas especies. Pero no podemos olvidar que otros factores tales como la distribución de las especies, la disponibilidad de nutrientes, así como las diferencias genéticas entre especies y posiblemente otras variables desconocidas, pueden tener efecto sobre los niveles de emisión produciendo por esto una incertidumbre en los inventarios de emisión. Por lo tanto, sería interesante que se consideraran estos factores en posteriores estudios de estas especies.