

09/060  
2



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
MAESTRIA EN FISICA DE LA ATMOSFERA

OBTENCIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN DE ÓXIDO  
NITROSO EN SISTEMAS AGRÍCOLAS EN LATITUDES  
TROPICALES.

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
P R <sup>de la</sup> E S <sup>tierra</sup> E N T A  
**QUIM. GERARDO CARBAJAL BENITEZ**  
A S E S O R E S  
Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez  
Dr. Rigoberto Longoria Ramírez

México, D.F.,

282522

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN

El óxido nitroso es un gas que tiene dos funciones en la atmósfera: Es un destructor indirecto de la capa de ozono en la estratósfera y funciona como gas de efecto invernadero.

Se ha encontrado que los suelos de cultivo son una significativa fuente de emisión para este gas y el flujo se incrementa, cuando se agregan fertilizantes de tipo nitrogenados.

El objetivo de este estudio fue determinar los factores de emisión por ciclo de cultivo en cuatro parcelas, dos de riego y dos de temporal. Estos factores de emisión pueden ser usados en la construcción de inventarios de emisiones de alturas bajo condiciones similares.

Las parcelas muestreadas y que se describen en esta tesis, se encuentran en los estados de Hidalgo y Tlaxcala. En Hidalgo se realizaron los muestreos en parcelas de trigo (Región del Teñhé) y maíz (Progreso) ambos de riego, las cuales se dividieron en 3 sitios (M-1, M-2 y M-3 para El Teñhé y MM-1, MM-2 y MM-3 para Progreso) cada una de ellas. En el estado de Tlaxcala los cultivos, fueron también de trigo (PTT-1) y maíz (PTM-1), pero de temporal (San Miguel Contla, en las cercanías de Apizáco).

Utilizando el método de la cámara cerrada (de acero inoxidable), se efectuó la toma de muestras, auxiliándose de una jeringa Hamilton de 10 ml con llave de paso, se extrajo la muestra de la cámara y ésta se colocó en un vial para su análisis posterior.

El instrumento usado para el análisis de las muestras fue, un Cromatógrafo de Gases marca Tracor 540, equipado con un inyector para columnas empacadas, un Detector de Captura de Electrones (DCE), con una columna empacada con material Porapak Q y una válvula de 6 pasos, además de un software para la obtención de datos (comercialmente llamado LabQuest).

El estado de Hidalgo, dentro de la parcela de trigo (El Teñhé), el sitio M-1 presentó un intervalo de emisiones de  $-550$  a  $437 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , el valor en el sitio M-2 de  $-631$  a  $40 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$  y por último, el sitio M-3 de  $-264$  a  $19 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , para un promedio general para la parcela de  $-99 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ . En la parcela de maíz (Progreso) el sitio MM-1 se observó un intervalo de emisiones de  $-275$  a  $35 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , el sitio MM-2 presentó un rango de  $-88$  a  $58.88 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , finalmente el sitio MM-3 de  $-95$  a  $80 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ . El promedio general para la parcela es de  $-32.5 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ .

## DEDICATORIAS

Muy en especial a mis Madres **ALICIA** y **AGUSTINA**, que sin su valioso apoyo no tendría lo que he alcanzado en la vida, **GRACIAS POR TODO Y LAS QUIERO MUCHO**.

A mis hermanos **ARTURO, ALEJANDRO Y MARTHA**, que siempre están presentes en mis fracasos y victorias (Incluyendo a Miguel C. B.).

A **BRUNO** mi sobrino que empieza un camino muy largo, pero seguro lleno de logros y triunfos.

A **Dr. Luis gerardo Ruiz Suárez**, que hizo posible la obtención del grado de Maestría y al **Dr. Rigoberto Longoria Ramírez** que con sus consejos ayudaron a mi superación día tras día.

A mis amigos de toda la vida, siempre que lo necesite estuvieron conmigo:

Alberto Meza Rodríguez  
MaryPaz Fernández Báez.  
Marú Calbario Tepal.  
Julio César de la Fuente Váldez.  
Mirna López Fuentes.  
Lorena Malagón Albarrán.  
Higinio Carrasco.

A mis compañeros del departamento, que en las buenas y en las malas conocimos el valor de la amistad. Gracias:

Osacar Baldovino Pantaleon.  
Javier García Pérez (Choton).  
Hugo Solis Justo.  
Julio César López López (Huevoleón).

A mis compañeros de estudio y de trabajo:

José Manuel Hernandez Solis.  
Eugenio González Martínez  
Bertha Mar.  
Guillermo Martínez Montero.  
Nohemí Hernández Carrillo.

## OBJETIVOS

El estudio de las emisiones de óxido nítrico a la atmósfera, permite la elaboración de inventarios nacionales y regionales que ayuden a entender y comprender el efecto de este gas en la tropósfera y estratósfera. La elaboración de inventarios nacionales permite la asignación de responsabilidades diferenciadas por la contribución al calentamiento global. Dentro de un país permite asignar contribuciones sectoriales.

El objetivo general es:

- Determinación de los flujos de óxido nítrico en tierras de cultivo de maíz y trigo en la región central de la República Mexicana (Hidalgo y Tlaxcala).

Los objetivos particulares son:

- Determinar cuales son las características del suelo de cultivo que afectan en mayor proporción a las emisiones de óxido nítrico a la atmósfera; como la temperatura de suelo, pH, humedad (WFPS), contenido de materia orgánica y contenido de nitratos, principalmente.
- Explicar el efecto que causan los fertilizantes a las emisiones de óxido nítrico, al ser adicionados a las tierras de cultivo.
- Observar qué efecto tienen las condiciones meteorológicas en las emisiones, que se presentaron durante éste proceso.
- Desarrollo de un sistema para la medición de óxido nítrico (muestreo, análisis e interpretación de datos) que sea confiable para posteriores trabajos.

La hipótesis es: Existen factores del suelo (húmedad, contenido de materia orgánica y pH) que contribuyen al aumento de los flujos de óxido nítrico, así como la adición de fertilizantes a las tierras de cultivo (que puede ser el factor primordial).

# INDICE GENERAL

Resumen	i
Dedicatorias	III
Indice General	IV
Objetivos	V
Introducción	1
Capitulo 1	
Muestreo e Instrumentación	10
1.1 Muestreo	10
1.1.1 Ubicación de la Zona	10
1.1.2 Cámara de Muestreo	11
1.1.3 Toma de Muestra.	15
1.2 Instrumentación	15
1.2.1 Cromatógrafo de Gases	15
1.2.2 Inyector Para Columnas Empacadas	15
1.2.3 Fase Estacionaria y Fase Móvil	18
1.2.4 El Detector de Captura de Electrones (ECD)	16
1.2.5 Válvula de 6 pasos	18
1.2.6 Software	19
1.3 Calibración	20
1.3.1 Preparación de Estándares Para el Lindano	20
1.3.2 Preparación de Estándares de Óxido Nitroso	22
1.3.3 Curva de Calibración del Óxido Nitroso	22
1.3.4 Análisis Cuantitativo	24
1.3.5 Cuantificación	26
1.3.6 Procedimiento para la Elaboración de una Curva de Calibración	27
1.3.7 Curva de Calibración del Óxido Nitroso	28
1.4 Análisis de la Muestra	28
Capitulo 2	
2.- Resultados y Conclusión	
2.1 Obtención de las Concentraciones de Óxido Nitroso	32
2.2 Obtención de flujos de emisiones del Óxido Nitroso	35
2.3 Discusión de Resultados	37
Conclusiones	54
Bibliografía	VII
Agradecimientos	X

# INTRODUCCION

El problema de la contaminación ambiental, es cada vez más preocupante, debido a que no se han podido encontrar mecanismos suficientes para contrarrestar muchos de sus efectos, que en algunas ocasiones llegan a ser letales. Las modificaciones constantes a diversos ecosistemas, como son la tala inmoderada de bosques, la destrucción de selvas, así como las emisiones a la atmósfera de contaminantes que tienen origen en la quema de productos de origen fósil, que a veces tienen un carácter de tipo irreversible, han tenido repercusiones en ámbitos políticos, sociales y culturales. Se han organizado paneles, congresos y foros, en donde participan científicos de todo el mundo para tratar de dar soluciones a estas cuestiones, pero el resultado todavía no es muy alentador, faltando por resolver los de mayor importancia.

Es de interés para este trabajo, la medición de factores de emisión de óxido nitroso, por presentar las características de: **a) Comportarse como gas de efecto invernadero, b) es un destructor Indirecto de la capa de ozono.**

## Su efecto invernadero.

Gases emitidos a la atmósfera como los clorofluorocarbones, metano y óxido nitroso, afectan la capa de ozono, debido a su poca reactividad y alta estabilidad en la tropósfera, además pueden tener propiedades de efecto invernadero, teniendo como principal contribuyente a este efecto, al bióxido de carbono, como se presenta en la tabla 1<sup>(1)</sup>.

**TABLA 1 .-** Gases con efecto invernadero y su contribución.

<b>GAS DE INVERNADERO</b>	<b>CONTRIBUCIÓN EN LA ATMÓSFERA</b>
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	50%
Metano (CH <sub>4</sub> )	19%
CloroFluoroCarbones (CFC's)	17%
Ozono (O <sub>3</sub> )	8%
Oxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	4%
Vapores de Agua (H <sub>2</sub> O)	2%.

El óxido nitroso es una molécula lineal, asimétrica (N≡N=O), con longitud de enlace N-N y N-O de 112.6 y 118.6 Pm, respectivamente. Este gas presenta tres bandas de absorción en el infrarrojo; la primera banda se presenta a 4.5 μm, la segunda es a 7.78 μm, mientras que la última es a 17 μm <sup>(2)</sup> En la tabla 2 se presentan su Potencial Global de Calentamiento (PGC) normalizado al PGC del dióxido de carbono .

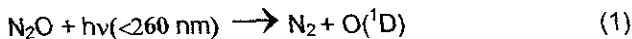
Las emisiones a la atmósfera de tipo natural del óxido nitroso, se relacionan con el nitrógeno contenido en los suelos, esto debido al uso de fertilizantes de tipo inorgánicos nitrogenados, el uso de excretas de origen animal, de los cuales se tiene estimado que el 1 % aproximadamente de su contenido de N<sub>2</sub> se emite como N<sub>2</sub>O, durante su degradación. Se tiene idea de que el incremento anual de este gas es aproximadamente 0.2 a 0.31%, esto se debe a que es inerte en la tropósfera y además tiene un tiempo de vida media en el rango de 150 a 166 años <sup>(3), (4)</sup>, teniendo una concentración promedio en la atmósfera de 310 ppbv <sup>(3), (4)</sup>.

**Tabla 2.** Potencial global de Calentamiento (PGC) después de una inyección instantánea de 1 Kg de cada gas traza, relativa a 1 Kg de CO<sub>2</sub><sup>(5)</sup>.

Gas Trasa	PGC Tiempo de Integración en el Horizonte (Años)		
	20	100	500
CO <sub>2</sub>	1	1	1
CH <sub>4</sub>	63	21	9
N <sub>2</sub> O	270	290	190
CFC-11	4500	3500	1500

### Sus reacciones.

El óxido nitroso es un gas muy estable y como consecuencia de su largo periodo de vida media, se encuentra bien mezclado en la tropósfera de donde se transporta a altitudes estratosféricas por arriba de 25 Km, esto es, por encima de la capa de ozono donde es descompuesto por la radiación ultravioleta (fotólisis).



También puede llegar a ser una de las principales fuentes de óxido nítrico (NO) en la estratósfera. El N<sub>2</sub>O reacciona con el O(<sup>1</sup>D) generado de la fotólisis de ozono:

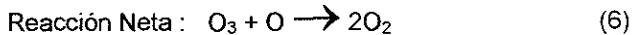


6





El óxido nítrico formado contribuirá a una disminución neta de ozono entre los 20 y 40 Kilómetros de altitud.



Este proceso requiere fotones de alta energía, longitudes de onda menores de 260 nm. El óxido nítrico no contribuye a la fotoquímica troposférica por fotólisis directa, pero se ha pensado que puede contribuir a través de procesos heterogéneos de fotosensibilización <sup>(6), (7)</sup>.

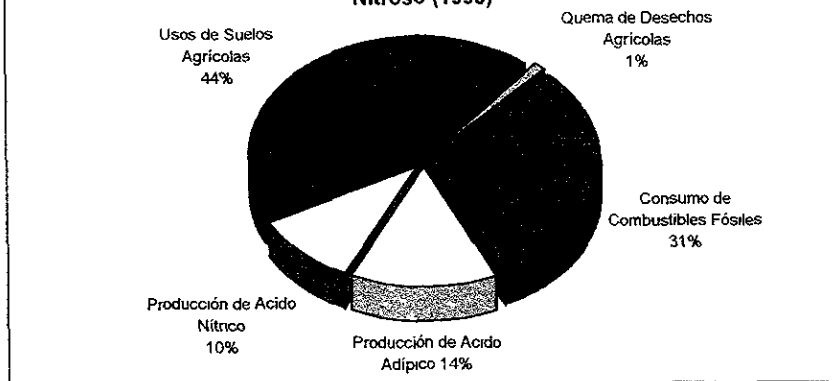
### Sus emisiones globales.

Matthews <sup>(8)</sup> relaciona el uso de fertilizantes con el porcentaje que se emite de N<sub>2</sub>O en distintas latitudes del planeta. Estima que en las regiones de clima templado (latitudes mayores a 35°), contribuye con 67% de las emisiones de esta fuente, debido a que en estas regiones se utiliza el 61% de fertilizantes totales usados a nivel mundial, en tanto latitudes entre 20° y 35°, contribuyen en un 24% de las emisiones, por último, en latitudes menores a 20° emiten apenas el 7% debido a que se usan menos fertilizantes.

Bouwman <sup>(9)</sup> relaciona las emisiones de óxido nítrico por zonas latitudinales y la densidad de población en estas zonas, mediante un modelo y estima que latitudes entre 30° a 90° N contribuyen con un 28% de la emisión global de este gas, encontrándose el 47% de la población total del planeta, latitudes de 0° a 30° N le corresponde un 35% de emisión con un 42% de población; entre 0° y 30° S se emite un 24% con un 10% de la población; por último entre 30° a 90° S se emiten un 13% con apenas el 1% del total de la población del planeta.

Distintas son las fuentes de origen antropogénico, que provocan las emisiones de óxido nítrico. Como se puede ver en la figura 1.1<sup>(10)</sup>, donde se muestra que el uso de fertilizantes en suelos agrícolas es la más importante fuente de emisión de este gas.

**Figura 1.1 .- Principales Fuentes de Emisión para el Oxido Nitroso (1990)**



### Su formación.

El ciclo de nitrógeno se puede explicar de la siguiente manera <sup>(11)</sup>. La fijación de nitrógeno requiere una inversión de energía. Antes de que pueda ser fijado debe de ser activado, lo que significa que el nitrógeno molecular debe ser disociado en dos átomos de nitrógeno libres. Este proceso requiere por lo menos 160 kilocalorías para cada mol de nitrógeno (Equivalente a 28 gramos):

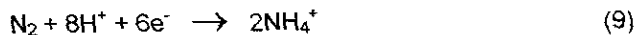


El paso real de la fijación, en la que dos átomos de nitrógeno se combinan con tres moléculas de hidrógeno para formar dos moléculas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), libera unas 13 kilocalorías <sup>(11), (13)</sup>.



Por lo tanto, los dos pasos juntos necesitan una entrada neta de 147 kilocalorías por lo menos.

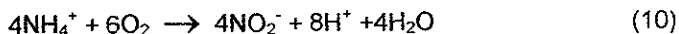
La formación del ion amonio, partienedo de la fijación del nitrógeno, es mediante la reacción <sup>(12)</sup>:



Una vez que el amoníaco y el ion amonio aparecen en el suelo, pueden ser absorbidos por las raíces de las plantas y el nitrógeno puede ser incorporado a los aminoácidos y después a las proteínas. Si la planta es subsecuentemente ingerida por un animal, el nitrógeno puede ser incorporado a una nueva proteína, la cual, en cualquier caso, vuelve al suelo, donde se descompone, generalmente con la ayuda de las bacterias,

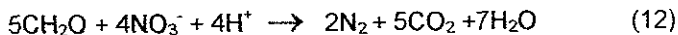
en los aminoácidos que lo componen. Suponiendo que las condiciones sean aerobias, lo cual significa que hay oxígeno en cantidad suficiente en el suelo, habrá muchos microorganismos capaces de oxidar los aminoácidos en anhídrido carbónico, agua y amoniaco.

Una bacteria muy importante es la *Azotobacteriaceae*, que es fijadora de nitrógeno. Se podría pensar que la fijación se denominaría simplemente nitrificación, para indicar la adición de nitrógeno a otra sustancia, pero la nitrificación se reserva para una serie especializada de reacciones en la que algunas especies de microorganismos (*Nitrosomonas*) oxidan al ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) o nitritos a nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )<sup>(11),(12)</sup>,<sup>(13)</sup>.



El óxido nitroso puede formarse mediante dos mecanismos, primero; puede ser un intermediario entre el ion amonio y nitrito, o cuando el nitrito propio se descompone químicamente, especialmente en condiciones de acidez. Organismos nitrificantes pueden producir óxido nitroso durante la reducción del nitrito en condiciones anaerobias. La nitrificación es considerada como una fuente dominante de óxido nitroso en suelos con condiciones aerobias. La desnitrificación se refiere a la respiración anaeróbica, cuando los nitritos y nitratos se reducen a nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) con microorganismos (*Pseudomonas desnitrificans*) que normalmente usan oxígeno para respirar<sup>(11)</sup>.

La regeneración de nitrógeno molecular ocurre en ambas condiciones (aerobias y anaerobias) en suelos y océanos. En condiciones anaerobias los organismos pueden usar al nitrato y rempazan a la molécula de oxígeno por la aceptación de electrones para poder respirar<sup>(11), (13)</sup>



La reducción de los nitratos no es siempre a nitrógeno molecular, pueden formar también óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ).

Debemos decir algo acerca de los términos de oxidación y reducción, que han terminado por significar más que la adición o extracción de oxígeno. Oxidación es cualquier proceso que quita electrones de una sustancia. Reducción es el proceso opuesto: la adición de electrones. Puesto que los electrones no pueden crearse ni destruirse en una reacción química, la reducción de una sustancia implica la oxidación de otra<sup>(11)</sup>

El ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) proviene de la descomposición de la materia orgánica o por medio de la fertilización de tierras de cultivo. Los nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) o nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) también son depositados en la superficie del suelo, mediante la adición de fertilizantes a tierras de cultivo o mediante el proceso de lluvia, que arrastra o los transporta hasta el suelo, ya que a estos compuestos se les puede encontrar en la atmósfera <sup>(12)</sup>.

Un esquema más general es presentado en la figura 2, donde se representa el ciclo del  $\text{N}_2\text{O}$ , mediante los mecanismos de formación y de descomposición.

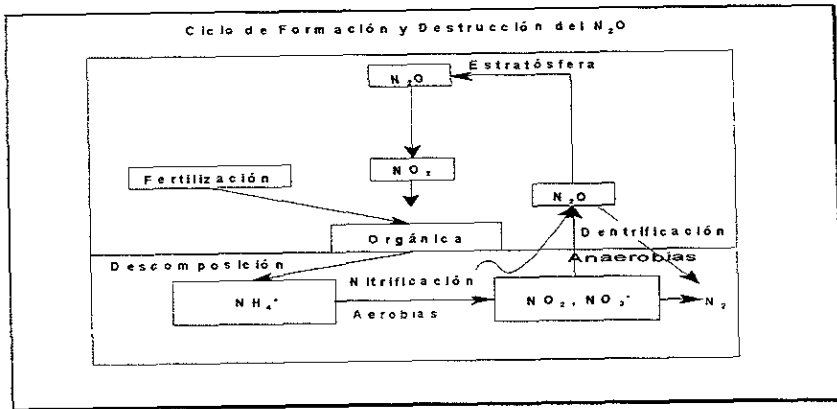
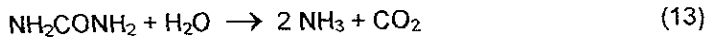


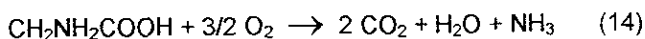
Figura 2. Formación del  $\text{N}_2\text{O}$  a partir de 2 procesos : Nitrificación o Desnitrificación<sup>(14)</sup>

En suelos el  $\text{N}_2\text{O}$  se genera por acción microbiana, como se mencionó anteriormente, algunas de las reacciones que tienen lugar dentro de la degradación de compuestos de nitrógeno son:

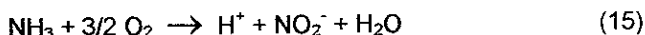
En los fertilizantes cuya base es la urea o sulfato de amonio, primeramente se presenta una hidrólisis de acuerdo con <sup>(11)</sup>:



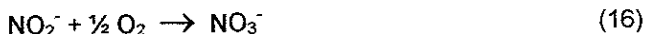
En suelos alcalinos se originará desprendimiento de amoniaco, en tanto que en los suelos ácidos se tendrá la formación del ion amonio. Suponiendo que las condiciones sean aerobias, lo cual significa que hay oxígeno en cantidad suficiente, en el suelo habrá muchos microorganismos capaces de oxidar los aminoácidos en anhídrido carbónico, agua y amoniaco. Si el aminoácido resulta ser la glicerina, la reacción producirá 176 kilocalorías por mol <sup>(11), (13)</sup>.



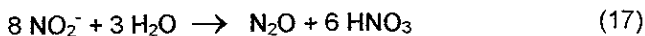
Unos cuantos microorganismos representados por el género *Nitrosomonas* emplean la nitrificación del ion amonio como su única fuente de energía en presencia de oxígeno, el amoníaco se transforma en ion nitrito más agua con una liberación de energía de más de 65 kilocalorías por mol, suficiente para una cómoda existencia <sup>(11), (13)</sup>.



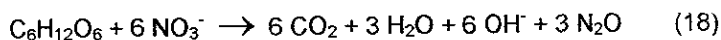
Hay otro grupo especializado de microorganismos representados por *Nitrobacter* que son capaces de obtener energía adicional del nitrito formado por *Nitrosomas*. El resultado es la oxidación del ion nitrito a ion nitrato, con una liberación de energía de unas 17 kilocalorías por mol, que es suficiente para la subsistencia de *Nitrobacter* <sup>(11) (13)</sup>.



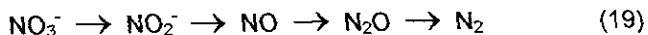
Puede también generarse óxido nitroso:



El cual además se produce por el proceso inverso de desnitrificación mediante la reducción bacteriana del nitrato del suelo <sup>(11), (13)</sup>.



Estas reacciones pueden generar NO como N<sub>2</sub> de acuerdo a la secuencia de desnitrificación <sup>(11) (13)</sup>.



Debido a que el ion amonio tiene una carga positiva, tiende a ser atrapado en partículas de arcilla cerca del sitio donde se forma (o de donde se introduce artificialmente) hasta que se ha oxidado. El ion nitrato, al estar cargado negativamente, se mueve libremente por el suelo y, por lo tanto, se transporta más rápidamente hacia la zona de las raíces <sup>(11)</sup>.

En un intervalo de pH entre 6 y 6.5 (ligeramente ácido) predomina la formación de  $N_2O$  en el proceso de desnitrificación, a un pH cercano a 5 da origen a la producción de  $NO$ , siendo este proceso más de origen químico que biológico <sup>(17)</sup>. Por otra parte, los procesos de nitrificación y desnitrificación solo dependen del suministro de oxígeno, éste es regulado por el WFPS (Water Fill Porous Space) y es importante su presencia debido a: 1) La nitrificación requiere de oxígeno, mientras que la desnitrificación es inhibida por la presencia de oxígeno, y (2) La presión parcial del oxígeno afecta las proporciones relativas de la producción de gases a través de la nitrificación ( $NO$  y  $N_2O$ ) y desnitrificación ( $NO$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$ ); esto es, la producción de  $NO$  es máxima entre 30% y 60% de WFPS, cuando la nitrificación domina este proceso. Cerca del 60% de WFPS, la desnitrificación se incrementa en forma importante, y más  $N_2O$  es producido que  $NO$ . Cuando el WFPS excede el 80%, ocurre el consumo de  $N_2O$  y se produce mayoritariamente el  $N_2$  <sup>(3)</sup>. El contenido de materia orgánica es otro factor muy importante, algunos autores consideran que a pocas cantidades de materia orgánica van a favorecer las emisiones de  $N_2O$  y a mayor contenido de materia orgánica, puede provocar una disminución en dichas emisiones <sup>(26)</sup>. Otros consideran que el carbón orgánico es regulador de la actividad desnitrificante debido a que éste consume oxígeno ya que el carbón orgánico posee electrones donadores, mientras que el oxígeno y los óxidos de nitrógeno aceptan electrones y esto afecta las funciones fisiológicas de la bacteria desnitrificante <sup>(17)</sup>. La temperatura del suelo se relaciona con la humedad del mismo, y de esta forma se concluye que a bajas temperaturas y altos - porcentaje de humedad se favorece la reducción microbiana <sup>(20)</sup>.

En la tabla 3, como resumen, se presenta una comparación de los factores que afectan a la nitrificación y desnitrificación en las emisiones de  $N_2O$ .

Tabla 3.- Factores que afectan a la nitrificación y desnitrificación.

FACTOR	NITRIFICACIÓN	DESNITRIFICACIÓN	CONSUMO DE $N_2O$
WFPS		60 a 80 %	80 % a 100%
Temp. del Suelo		Bajas Temperaturas	
PH	Condiciones ligeras de acidez	6 a 6.5	Altas condiciones de acidez en el suelo.
Oxígeno	Sí (Aerobio)	No (Anaerobio)	
$NO_2$ , $NO_3$	No	Sí	
$NH_4$	Sí	No	
Fertilización	Sí (si base es amonio)	Sí (si la base es nitratos)	
Contenido de Materia Orgánica		Si (Alto contenido)	
Tipo de suelo	Suelo de Arcilla	Suelo de Arcilla	

En la tabla 4 se presentan algunas de las bibliografías revisadas como antecedentes a este trabajo, Dichos trabajos no se limitan a analizar suelos de cultivo, también se estudian distintos tipos de bosques, selvas, pastizales, etc.

**Tabla 4.** Reportes de emisiones de óxido nítrico en distintas partes del mundo, considerando el tipo de suelo.

LUGAR	F.É. $\mu\text{gN}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$	TIPO DE SUELOS	REFERENCIA
Mainz Alemania	0.5 - 16	Suelos agrícolas y no agrícolas sin fertilización.	15
	< 43	Suelos fertilizados con nitratos y amonio	
Venezuela (Savanna)	4.2	Pastizales (secas)	3
	16.8	Pastizales con riego	
Jalisco México	9.1	Bosque (lluvias)	16
	0.0	Bosque (secas)	
	26.4	Agrícola (maíz)	
Venezuela	9.5 - 41.7	Bosque	17
	-6 - 23.4	Savanna (secas y lluvia)	
Michigan USA	2.3	Pastizales humedecidos naturalmente	18
	En ocasiones se encontraron valores negativos	Pastizales (lluvias)	
	16.7		
Suecia	0 - 54	Suelos agrícolas	19
Reino Unido	0.83 - 10.8	Tierras agrícolas sin fertilizar	20
	1.44 - 864	Tierra fertilizada con Nitrato de amonio	
Alemania	0-1718	Tierras de cultivo (girasol, avena, etc fertilizado)	21
	107-192	Campos de cultivo (después, primavera)	
Canadá	-4.9	Bosques de tierras drenadas	22
	1.97	Tierra que no tiene vegetación drenado	
Sudáfrica	0	Epoca de mucha sequía	23
Costa Rica	27.3	Plantío de plátano (no fertilizado)	24
Costa Rica	240 - 560	Plantío de plátano (fertilizado)	25
	480 - 1400	Muestreo abajo del follaje	
Bélgica	96	Tierra de Cultivo	26
	347	Laboratono	
Escocia	328	Tierra de cultivo (Fertilizado)	27
	376-9.72	Tierra no Agrícola	
España	1620	Suelo de Cultivo (Fertilizado)	28
	Emisiones Negativas 0.04	Tierra con WFPS < 40%	

# CAPÍTULO 1

## MUESTREO Y ANÁLISIS

### 1.1 MUESTREO.

#### 1.1.1 Ubicación de la zona de muestreo.

Los muestreos se llevaron a cabo en la zona centro de la República Mexicana, específicamente en los Estados de Hidalgo (En el poblado El Teñhe: 19°52' N, 98°49'W y Progreso: 19°58'N, 98°37'W) y Tlaxcala, en San Miguel Contla (19°19'N, 98°14'W).

El Estado de Hidalgo presenta tres grandes zonas climáticas: la de clima seco, que se localiza en las porciones centro y sur de la entidad y que presenta una temperatura media anual mayor a 22°C y un régimen de lluvias en verano. La segunda zona tiene un clima templado con lluvias en verano y se localiza al noreste y occidente del estado y su temperatura media anual es de 19°C. La tercera corresponde a un clima de transición entre el tropical y el templado, el cual presenta lluvias todo el año, se ubica al noreste del territorio y su temperatura media anual es de 22°C. El Estado de Hidalgo presenta un promedio anual pluvial de 835.0 mm/m<sup>2</sup> (29).

Dentro del Estado de Hidalgo, se encuentra el Valle del Mezquital, esta ubicado en la región suroeste del estado y comprende 20 municipios, cuentan con un abasto asegurado de agua por el aprovechamiento de las aguas residuales de la Cd. de México, los cuales aportan diversos nutrientes a los suelos, como nitrógeno y fósforo. Se realizaron ocho campañas de muestreo en dos parcelas, con duración de tres días en promedio de cada campaña distribuidas a lo largo de un año. Se seleccionaron parcelas de trigo y maíz por ser estos cultivos los que en mayor porcentaje se cultivan en el estado, y por que con ambos se cubría un periodo más amplio: iniciándose con el ciclo otoño-invierno del trigo, seguido por el ciclo primavera verano del maíz. Una de las parcelas se encuentra en el poblado de El Teñhé, en esta parcela se cultiva trigo (riego por inundación), la parcela se dividió en 3 partes, los cuales se denominaron M-1, M-2 y M-3. En el municipio de Progreso, se muestreó otra parcela, ahora de maíz (riego por inundación) donde se seleccionaron 3 sitios de muestreos, las cuales se les identificaron como MM-1, MM-2 y MM-3.



El Estado de Tlaxcala se conforma por sierras, mesetas y lomeríos que se alternan con pequeños valles. Se cataloga como una zona templada subhúmeda con una temperatura media anual que fluctúa entre los 9.2 y

22.2°C, con una temperatura media de 16°C. Al estado llegan dos tipos de vientos; por el norte, los del Golfo de México, que en su camino pierden velocidad y humedad, estos son los vientos fríos y secos que soplan en los llanos de Apan y Pie Grande que llegan a Huamantla. Por el sur llegan los vientos del Océano Pacífico, que son los más cálidos y están cargados de humedad, soplan en el valle de Tlaxcala-Puebla y en la ladera de la Malinche y determinan la intensidad de las lluvias, su velocidad promedio es de 4.37 m/seg. Presenta además un promedio pluvial de 693.1 mm/m<sup>2</sup> (30).

En el Estado de Tlaxcala, dos parcelas fueron elegidas para los muestreos. La primera donde se siembra maíz y la segunda donde se siembra trigo, ambos de temporal.

Debido al retraso de las temporadas de lluvias (hasta mediados del mes de julio), y después por su intensidad y continuidad (entre los meses de agosto, septiembre y octubre), sólo se efectuaron cuatro campañas de muestreo de estas parcelas. En la tabla 1.1.1 se presentan las distintas campañas realizadas durante este ciclo de muestreo.

Tabla 1.1.1.- Campañas de muestreo

CAMPAÑA	FECHA	CULTIVO	LUGAR
Primera	25 al 27 de febrero/98	Trigo (riego)	Teñihé, Hgo.
Segunda	5 al 7 de marzo/98	Trigo (riego)	Teñihé, Hgo.
Tercera	17 al 20 de marzo/98	Trigo y maíz (riego)	Teñihé y progreso Hgo.
Cuarta	28 abril al 1 de mayo/98	Trigo y maíz (riego)	Teñihé y progreso Hgo.
Quinta	14 al 20 de mayo/98	Maíz (riego)	Progreso Hgo.
Sexta	17 al 19 de junio/98	Maíz (riego)	Progreso Hgo.
Séptima	24 al 25 de junio/98	Maíz y trigo (temporal)	S. Miguel Contla, Tlax.
Octava	7 al 9 de julio/98	Maíz (riego)	Progreso Hgo.
Novena	14 al 15 de julio/98	Maíz y trigo (temporal)	S. Miguel Contla, Tlax.
Décima	25 al 27 de agosto/98	Maíz y trigo (temporal)	S. Miguel Contla, Tlax.
Onceava	10 al 12 de nov./98	Maíz (riego)	Progreso Hgo.
Doceava	2 y 3 de dic./98	Maíz y trigo (temporal)	S. Miguel Contla, Tlax.

### 1.1.2. Cámara de muestreo.

La técnica que se usa en este trabajo para realizar los muestreos de emisiones de  $N_2O$  en suelos agrícolas, es esencialmente el mismo que autores en la bibliografía reportan: la cámara cerrada, que nos permite determinar los flujos de  $N_2O$ .

Las características de las cámaras muestreadoras se presentan en la figura 1.1.2.1. La cámara encierra una área superficial de  $490.9 \text{ cm}^2$  y un volumen total de  $9817.5 \text{ cm}^3$ . Es de acero inoxidable para evitar interacción con el óxido nítrico.

El sistema de muestreo consiste de dos partes : un cilindro de acero inoxidable, abierto por la parte inferior, de 25 cm de diámetro interno y 12 cm de altura, en cuya parte superior se colocó un conector de  $\frac{1}{4}$  pulgada, sellado con una septa por donde se extrae la muestra mediante el uso de una jeringa. La base es un anillo, que tiene 25 cm de diámetro interno y 10 cm de altura, abierto por la parte inferior y superior, de los cuales 2 cm están enterrados en el suelo.

Con el propósito de corroborar la eficiencia de la cámara se realizaron algunos muestreos con otra cámara de material de plástico de una sola pieza cuyas dimensiones son :  $A_t = 530.9 \text{ cm}^2$  y  $V_c = 5400 \text{ cm}^3$ .

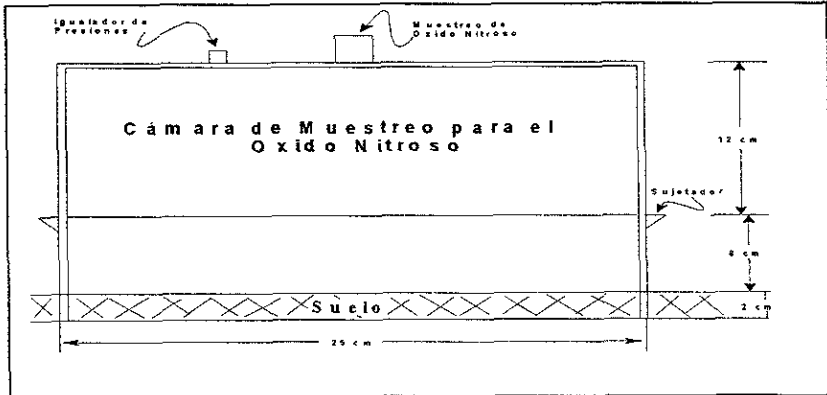
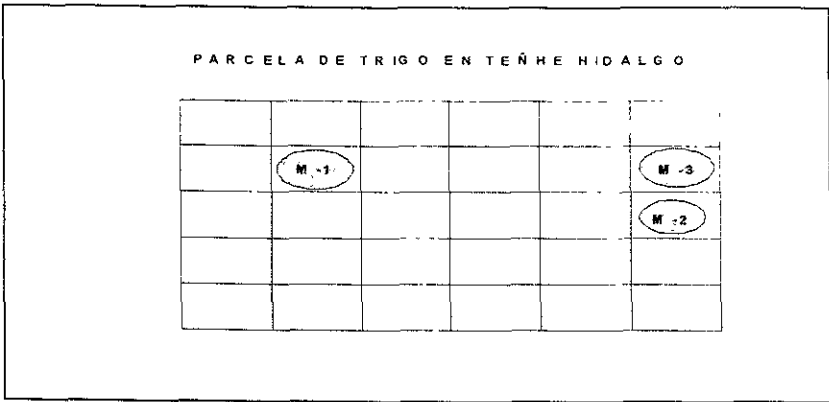


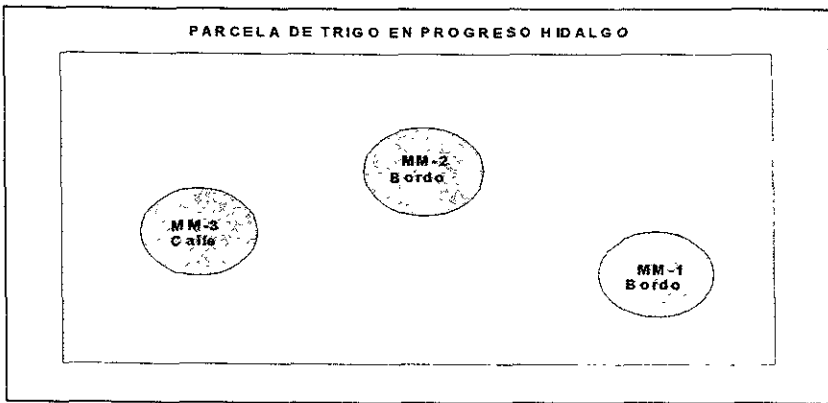
Figura 1.1.2.1.- Cámara de muestreo.

Los sitios de muestreo dentro de las parcelas se observan en las figuras 1.1.2.2 a 1.1.2.5 como sigue:



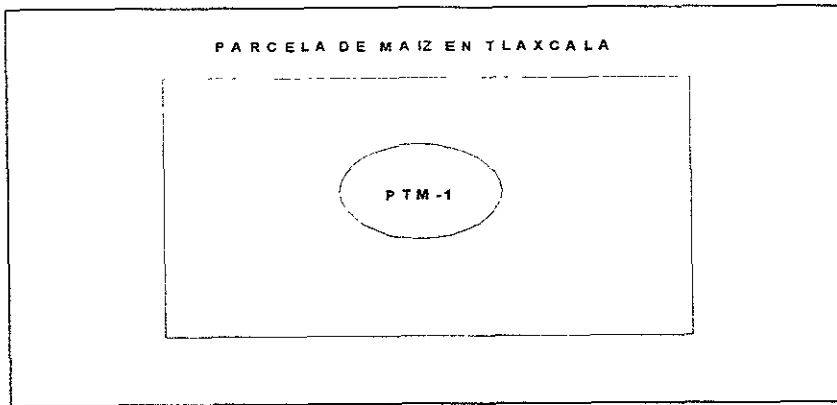
**Figura 1.1.2.2.- Parcela muestreada en el Estado de Hidalgo.**

En la figura 1.1.2.2. se muestran los sitios M-1, M-2 y M-3, son lugares donde se llevaron a cabo los muestreos en el poblado de Teñhe dentro del estado de Hidalgo. Las divisiones son conductos de agua para el riego, que son de aproximadamente 20 metros cuadrados.



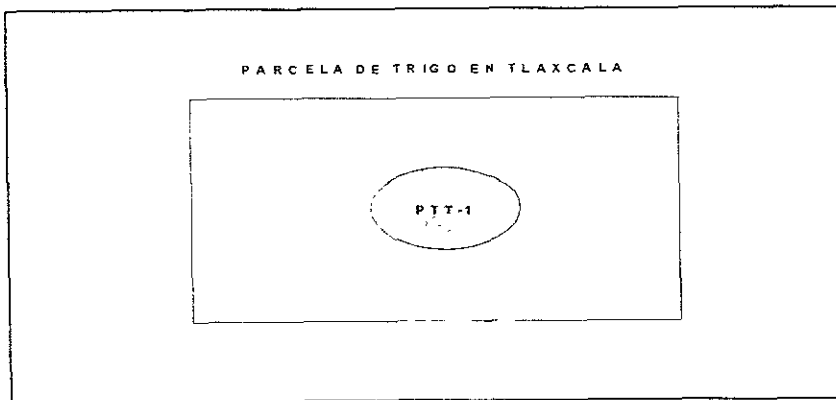
**Figura 1.1.2.3.- Parcela muestreada en el Estado de Hidalgo.**

En la figura 1.1.2.3 se presenta los sitios MM-1, MM2 y MM-3 en Progreso Hidalgo, donde se colocaron las cámaras y se tomaron muestras. Las cámaras se colocaron, tanto en el bordo que es la parte superior del surco y en la calle, que es la parte lateral del surco.



*Figura 1.1.2.4. Parcela muestreada en el Estado de Tlaxcala.*

La figura 1 1.2.4 presenta que las cámaras se colocaron casi en la parte del centro de la parcela para la toma de muestras, debido a que se consideró muy homogénea la composición del suelo



*Figura 1.1.2.5.- Parcela muestreada en el Estado de Tlaxcala.*

En la figura 1 1.2.5 al igual que la parcela de maíz, las muestras se tomaron casi en la parte central de esta parcela, por la misma razón.

### 1.1.3. Toma de muestra.

La muestra se toma con una jeringa Hamilton de 10 ml, con llave de paso, de tal manera que, después de extraer la muestra de la cámara, la llave se cierra, posteriormente es introducido a un vial, es guardada y almacenada para después ser transportada para su análisis en el laboratorio.

Los viales están sellados con septas removibles y a los que se les ha hecho vacío para evitar contaminación con aire del ambiente, así como para que se presuricen al introducir la muestra. Estos envases son de 20 ml de capacidad.

Con el propósito de obtener los flujos de  $N_2O$ , se tomaron por lo menos tres muestras a intervalos de tiempos regulares en un tiempo total de acumulación de las emisiones. Los tiempos de muestreo fueron variados, desde intervalos de 15 minutos hasta cada hora, por cada muestra tomada.

## 1.2 INSTRUMENTACIÓN.

### 1.2.1 Cromatógrafo de gases.

El Cromatógrafo de Gases modelo Tracor 540, en su configuración más básica, consiste en una columna dentro de un horno, una unidad de control general, un inyector para columna empacada, un detector, un controlador de flujo para el gas acarreador y un controlador para el flujo de la purga para el detector. Además de un software que sirve de integrador de las señales del cromatógrafo. En la siguiente figura 1.2.1.1 podemos observar las partes más importantes de las que consta el cromatógrafo.

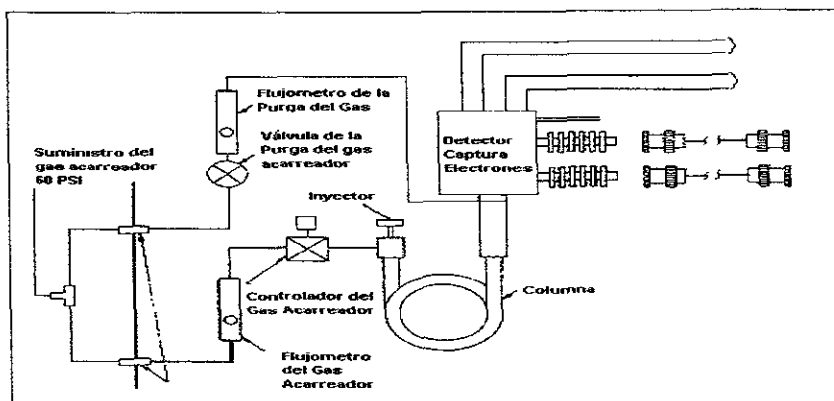


Figura 1.2.1.1.- Esquema del Cromatógrafo de Gases (Tracor 540).

## 1.2.2 Inyector para columnas empacadas.

Este tipo de inyector cuenta con una cámara de vaporización que se encuentra conectada directamente a la columna, esto con el objetivo de acompañar la transferencia de la muestra, como se observa en la figura 1.2.2.1 La temperatura del inyector se recomienda estar por arriba del punto de vaporización de la muestra. En este caso se usa 200°C, recordando que lo que se inyecta es un gas.

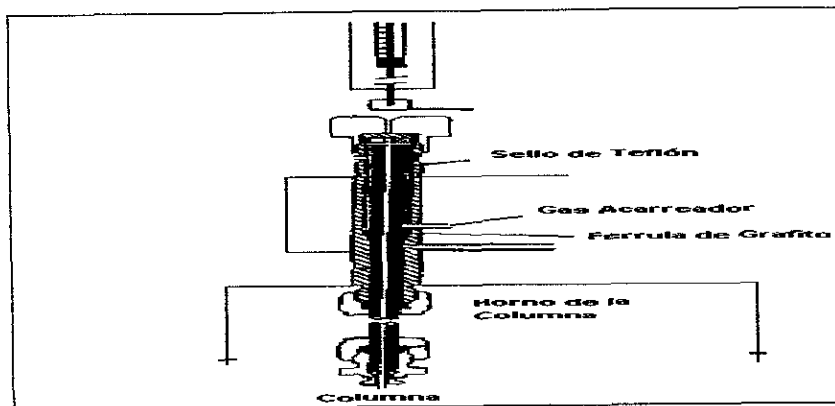


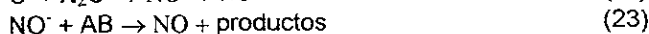
Figura 1.2.2.1.- Inyector de Columnas Empacadas <sup>(31), (32)</sup>

## 1.2.3 El detector de captura de electrones (DCE).

Es uno de los más usados en cromatografía de gases y se basa en las reacciones de captura de electrones en fase gaseosa. Lovelock propone que, las especies electronegativas funcionalmente presentes en una molécula orgánica pueden capturar un electrón y formar una especie de carga negativa :

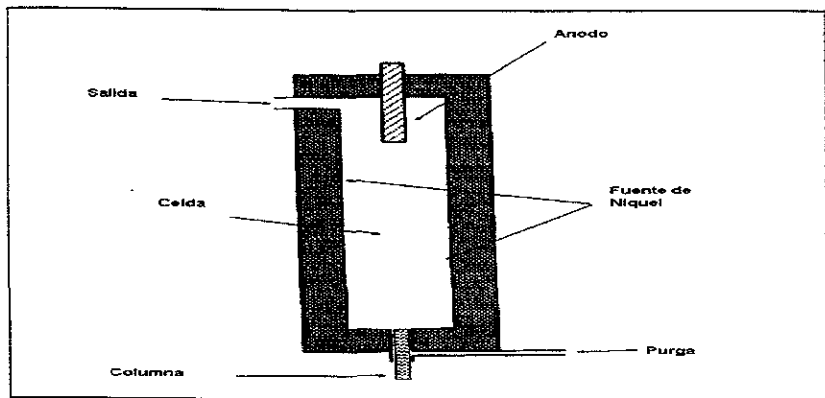


Para el óxido nitroso :



Un electrón que se acerca a un átomo neutro es atraído por el núcleo del átomo pero repelido por los electrones del átomo. Si la atracción es mayor que la repulsión, cuando se forma el ion negativo, se libera energía. Si la repulsión es mayor que la atracción, se requiere energía para formar el ion negativo <sup>(32)</sup>

Fuente de Radiación.- La fuente más popular para el DEC es el  $^{63}\text{Ni}$ , el segundo más usado es el tritio que emite débil radiación  $\beta$ . Para este caso se utiliza el Níquel. Ver la figura 1.2.3.1.



**Figura 1.2.3.1.-** Esquema simplificado del Detector de Captura de Electrones (ECD) <sup>(32)</sup>.

La respuesta del DCE es lineal con respecto a la masa

Sugerencias Prácticas de Operación :

- El oxígeno, el cual absorbe un electrón, puede ser atrapado con un tamiz molecular o usando una válvula de paso, que drene al oxígeno antes de pasar al detector
- Evitar fases estacionarias que tengan afinidad por los electrones tal como los silicones trifluoropropilmetil (OV-202, OV-201, OV-215, etc.)
- Evitar que el sistema tenga fugas.

Con el objetivo de trabajar a una sensibilidad razonable, se usa en el detector una temperatura de  $320^{\circ}\text{C}$ .

### 1.2.4 Fase estacionaria y fase móvil.

La columna es de acero inoxidable, empacada con material polimérico Porapak Q. El material de Porapak Q es uno de los más usados en análisis de hidrocarburos, compuestos orgánicos en agua y óxidos de nitrógeno, su temperatura máxima de operación es de  $250^{\circ}\text{C}$ . Y se prepara polimerizando etilvinilbenceno y divinilbenceno.

Otra cuestión de importancia en los rellenos sólidos es, que al trabajar a temperaturas relativamente elevadas, no se produzcan

aglomeraciones intergranulares que disminuyan la superficie de interacción. Es por esto que la temperatura que se usa en la columna es de 90°C.

El gas acarreador usado para este análisis es una mezcla de Argón al 95% y metano al 5%. Esto se debe al tipo de detector que se usa. La máxima eficiencia y resolución ocurre cuando el flujo del gas acarreador oscila entre 60 a 100 ml/min.

Usualmente se tiene un flujo para la columna de 60 ml/min, con un flujo de la purga de 20 ml/min, sin embargo, si se tiene un flujo de columna de 40 ml/min. y un flujo de la purga de 35 ml/min, no existe un registro de alguna variación o algún tipo de problema en la respuesta.

**ACONDICIONAMIENTO DE LA COLUMNA** - Antes de ser utilizada para los análisis, la columna Porapak Q, se acondiciona de la siguiente forma :

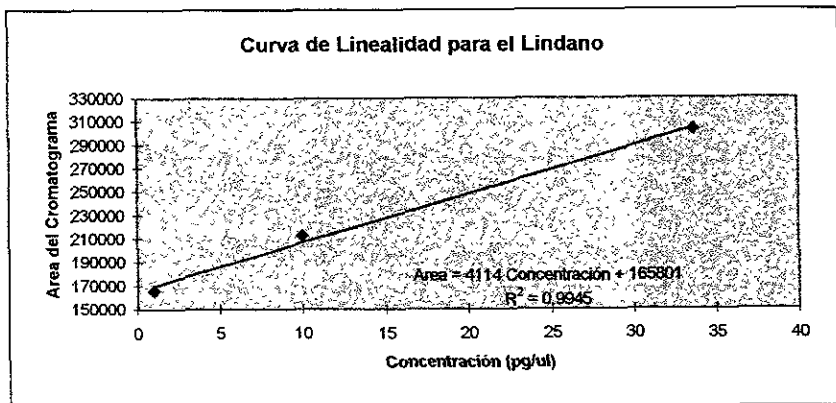
- 1.- Se purga la columna con gas acarreador por media hora, con un flujo normal, aproximadamente 40 ml/min. (Sin ser conectado al detector).
- 2.- El programa para la temperatura del horno es de 200°C, durante toda la noche, sin dejar de pasar gas acarreador.
- 3.- Se enfría la columna y se instala, conectándose al detector, se inspecciona por fugas y después estará lista para su uso.

### **1.2.5 Válvula de 6 pasos.**

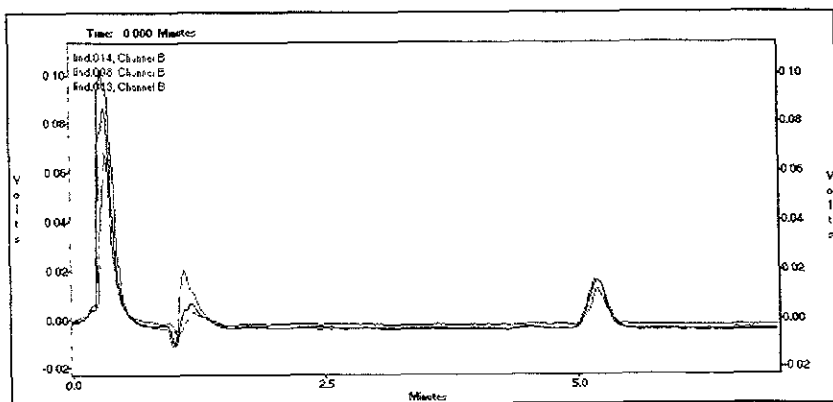
Esta válvula va a ayudar a purgar gases que no son deseables para el análisis como lo es el oxígeno, que puede perturbar la respuesta del detector y ayuda a aumentar el tiempo de vida media de dicho detector. Su funcionamiento consiste de 2 eventos: como primer paso, abre (a los 9 segundos de iniciada la corrida) para empezar a purgar el oxígeno y en general el aire, que puede alterar el DCE, como segundo evento cierra (a los 5.21 minutos, de iniciada la corrida) para permitir el paso al detector del gas de interés, ver fig. 1.2.5.2. La identificación del óxido nitroso se hace en base a una inyección de dicho gas en estado puro, el cual se encuentra a un tiempo de retención promedio de 6.25 minutos. El cromatograma de la muestra inyectada sin el sistema de separación, muestra primero un pico a 2 minutos de iniciada la corrida (NO<sub>2</sub>), para después continuar con el pico de óxido nitroso, que comparada con la inyección del gas puro, caen en el mismo tiempo de retención. Es por ese motivo que se decidió los eventos de apertura y cierre de la válvula.



- a) Temperatura de la Columna : 170°C
- b) Temperatura del Detector : 320°C
- c) Temperatura del Inyector : 250°C.
- d) Gas Acarreador : Argón 95%, Metano 5%.
- e) Flujo de la Columna : 33 ml/min.
- f) Flujo de la Purga : 37 ml/min.
- g) Tiempo Promedio de Retención Para el Lindano : 5.25 min.
- h) Tiempo Total de Análisis : 6.2 min.



**Figura 1.3.1.1.-** Curva de linealidad.



**Figura 1.3.1.2.-** Curva de sensibilidad.

### 1.3.3 Preparación de concentraciones estándar de óxido nitroso.

La preparación de los estándares de óxido nitroso se realiza en base a la teoría de volúmenes aditivos:

Se conoce que los gases consisten en moléculas muy separadas y en rápido movimiento. Dos ó más gases diferentes pueden mezclarse en cualquier proporción para preparar una mezcla perfectamente uniforme. No puede formularse una generalización de este tipo para líquidos, puesto que las moléculas del gas están separadas con distancias comparativamente grandes, las moléculas de un gas pueden fácilmente ubicarse entre las moléculas de otro gas. Este modelo molecular también puede utilizarse para explicar el hecho de que los gases son fácilmente compresibles. La compresión consiste en forzar a las moléculas del gas a estar lo más juntas posible.

Un gas se expande hasta llenar cualquier recipiente en el cual se haya contenido. Los gases se difunden debido a que las moléculas del gas están en constante y rápido movimiento. Por consiguiente, en el curso de su movimiento desordenado, las moléculas del gas golpean las paredes del recipiente. Estos impactos explican el hecho de que los gases ejerzan presión<sup>(33)</sup>.

La presión que ejercería un componente de esa mezcla, si éste fuere el único gas presente en el volumen considerado, es *La Presión Parcial* del componente. *La Ley de Dalton* establece que la presión total de una mezcla de gases que no reaccionan es igual a la suma de las presiones parciales de todos los gases presentes<sup>(33)</sup>.

$$P_{\text{TOTAL}} = P_{\text{N}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} \quad (25)$$

En cualquier mezcla gaseosa, *La Fracción Mol*  $y_i$  del componente  $i$  se define como<sup>(32) (33)</sup>:

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (26)$$

Donde  $n_i$  es el número de moles del componente  $i$  y  $n$  el número total de moles en la mezcla. De modo similar, en cualquier mezcla gaseosa la fracción masa  $m_f i$  se define como:

$$mf_i = \frac{m_i}{m} \quad (27)$$

Donde  $m_i$  es la masa del componente  $i$  y  $m$  es la masa total de la mezcla.

Consideremos ahora una mezcla de gases ideales, tenemos que nuestra muestra consiste en  $N_2O$  y  $N_2$ , y que inicialmente los componentes estaban separados y a la temperatura y presión de la mezcla.

Podemos pues escribir la ecuación de estado para cada uno de los componentes individuales y también para la mezcla. Es conveniente escribir estas ecuaciones en una base molar como sigue:

$$PV_{N_2O} = n_{N_2O}RT \quad (28)$$

$$PV_{N_2} = n_{N_2}RT \quad (29)$$

$$PV = nRT \quad (30)$$

Las propiedades de la mezcla están escritas sin subíndice. Se sigue que:

$$\frac{V_{N_2O}}{V} = \frac{n_{N_2O}}{n} = y_{N_2O} = v_{N_2O} \quad (31)$$

En palabras, esta ecuación nos dice que la fracción volumen  $V_{N_2O}/V$  es igual a la fracción mol. En general la fracción volumen  $v_{fi}$  del componente  $i$  en una mezcla, está dada por:

$$v_{fi} = \frac{V_i}{V} \quad (32)$$

Donde  $V_i$  es el volumen ocupado por  $n_i$  moles de  $i$  puro a la temperatura y presión de la mezcla.

Esto nos lleva a una breve consideración de la regla de Amagat de los volúmenes aditivos, que establece que el volumen de una mezcla es

igual a la suma de los volúmenes de los componentes individuales a la temperatura y presión de la mezcla. Para una mezcla de gases ideales la regla de Amagat es absolutamente cierta <sup>(33) (34) (35)</sup>.

$$n = n_{N_2O} + n_{N_2} \quad (33)$$

Substituyendo en las ecuaciones, obtenemos:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{PV_{N_2O}}{RT} + \frac{PV_{N_2}}{RT} \quad (34)$$

Por consiguiente:

$$V = V_{N_2O} + V_{N_2} \quad (35)$$

### 1.3.4 Análisis cuantitativo.

Un análisis cuantitativo de mezclas de gases no es difícil de efectuar, mediante cualquier técnica cromatográfica es posible obtener resultados muy válidos. En general todo análisis cuantitativo puede dividirse en varias etapas:

- Muestreo
- Separación y detección
- Integración de señales
- Cálculo de la composición
- Interpretación estadística

Las señales obtenidas en la mayoría de los detectores, aparecen en los registros como picos de forma casi gausseana, cuya altura o área se utiliza como medida para la cuantificación <sup>(38), (39)</sup>.

Medida de la altura o área del pico.

- Altura del pico
- Área del pico

Existen varias técnicas para la determinación del área de un pico cromatográfico:

a) Integración manual

1. Métodos geométricos

- Triangulación: La altura se mide con la intercepción de las dos tangentes que parten de la línea base, la base se toma con la intercepción de las tangentes con la línea base. El área se calcula con la ecuación  $\frac{1}{2} B \times H$ . Este método requiere de mucho tiempo.
- Altura por ancho a la mitad de la altura: Normalmente los picos se aproximan a un triángulo, se puede aproximar el área, multiplicando altura por el ancho a la mitad de la altura del pico. La técnica es rápida y simple, los resultados son buenos con picos simétricos de razonable anchura.

2. Métodos mecánicos

- Planimétricos: El planimetro es un aparato mecánico, con éste se traza el perímetro del pico, para obtener así, el área del cromatograma. Esta técnica es tediosa y consume mucho tiempo, además de ser menos precisa que otros métodos.
- Corte y pesada: El área del pico se recorta y se pesa en una balanza analítica. El método quita tiempo, pero puede ser muy preciso, particularmente para picos asimétricos, la desventaja es que los datos cromatográficos son destruidos.

b) Integración automática

1. Electrónica: La señal cromatográfica de entrada, es alimentada con voltaje, el cual es convertido a frecuencia, por lo que genera un pulso de salida que es proporcional al área del pico. La mayor de las ventajas de este integrador es la rapidez y exactitud con las que se obtiene el área del pico.

### 1.3.5 Cuantificación

Una vez elegida la técnica de integración (Técnica del área del cromatograma) se procede a buscar un método de cuantificación para la composición de la muestra, de los cuales tenemos los siguientes<sup>(38), (39)</sup> :

- 1) Normalización: Con la normalización, se puede calcular el porcentaje de la composición, con la medida de áreas individuales y dividiéndolas entre el total de todas las áreas, finalmente multiplicando por 100. Este método es muy rápido y simple.

- 2) Calibración externa: Consiste en preparar estándares de varias concentraciones, que se analizan en las mismas condiciones cromatográficas que la muestra. Los cromatogramas de la muestra a analizar puede ser comparados con los picos del estándar, ya sea mediante una gráfica (Curva de calibración) o matemáticamente.
- 3) Estándar interno: En trabajos cualitativos, se consigue mayor precisión por el uso de patrones internos debido a que se evitan las incertidumbres que se introducen en la inyección de la muestra. En este procedimiento, se introduce en cada muestra una cantidad exactamente de una sustancia estándar, y se hace uso de las áreas o alturas del analito y el estándar interno sirve como parámetro analítico. Par poder aplicar este método, es necesario que la señal del estándar interno esté bien separada de las señales de las demás componentes de la muestra ( $R > 1.25$ ) y que el pico del estándar interno esté cerca del pico del analito.

Para el presente trabajo, se utilizó el método de calibración externa, para poder cuantificar la concentración de óxido nitroso de las muestras tomadas de las tierras de cultivo.

Las muestras son transportadas de las zonas de muestreo (Tlaxcala e Hidalgo) a el laboratorio, en donde son almacenadas, mientras se van analizando, conociendo de que no se tendrá ningún problema posterior con el análisis :

1. Debido a que se realizaron pruebas de hermeticidad de los viales, por lo que se pude decir que no existe problemas de fugas.
2. Debido a que el óxido nitroso es un gas inerte y su momento dipolar es casi cero o muy pequeño, no presenta problemas de adsorción en los viales.

Usando una jeringa Hamilton de 5 ml de capacidad, con una llave de paso. Se toma un volumen de 2 ml del vial, y éste es inyectado al cromatógrafo de gases.

### **1.3.6 Procedimiento para la elaboración de la curva de calibración para el óxido nitroso.**

En la figura 1.3.6.1 se presenta un esquema del bulbo, donde se realizan las mezclas de los gases, nitrógeno y óxido nitroso, y consta de 2 llaves de paso colocadas en los extremos y una boca donde se encuentra la septa, ahí se inserta la jeringa (el bulbo esta hecho de vidrio soplado).

Durante la preparación de estándares se requiere una mezcla de 2 gases para poder llevar acabo las respectivas dilusiones. La principal característica de estos gases es: Deben estar en su estado puro (de grado cromatográfico), estos gases son; óxido nitroso y nitrógeno.

- a) Cálculos.- Tomando la ecuación 31, de volúmenes aditivos
- b) Las mezclas se realizan en 2 bulbos: bulbo A y bulbo B de 2005 ml 2199 ml de capacidad, respectivamente, ver figura 1.3.6.1.
- c) El bulbo A es llenado con Nitrógeno a una cierta presión (27580 pascales), más adelante es adicionado un volumen de óxido nítrico (5 ml, 0.998 de pureza y a 27580 pascales de presión) y se obtiene una concentración de  $2.4937 \times 10^{-3}$  (2.4937 partes por mil).

d) Para obtener una concentración en partes por millón se hace una segunda dilución. En el bulbo B se llena de nitrógeno (27580 pascales de presión), se extrae un volumen de la mezcla gaseosa del bulbo A (5 ml) y se inyecta al bulbo B, teniendo de esta forma  $5.67 \times 10^{-6}$ , que es equivalente a tener aproximadamente 5.67 ppm.

e) El bulbo A se vacía y se purga, nuevamente se llena con Nitrógeno (27580 pascales), sacando un volumen de 10 ml del bulbo B y adicionado al bulbo A para alcanzar una concentración de  $1.134 \times 10^{-8}$  que es aproximadamente 11.3 partes por billón (ppb).

De esta forma se prepararon 8 estándares de concentración conocida.

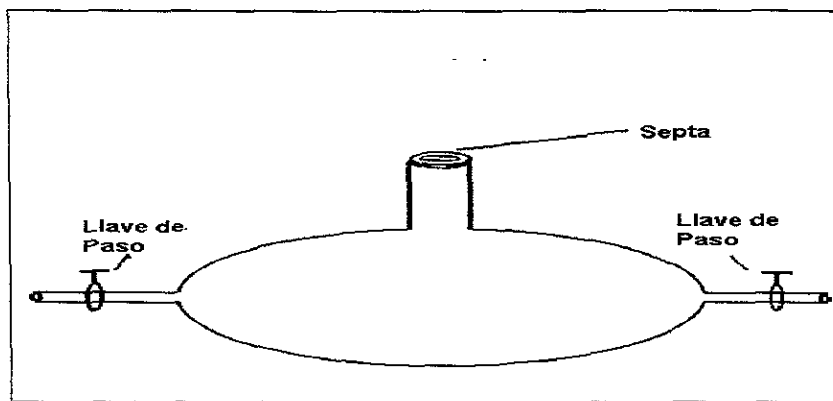


Figura 1.3.6.1.- Bulbo.

### 1.3.7 Curva de calibración del óxido nítrico.

Como fue necesario construir la curva de calibración por diluciones sucesivas de  $N_2O$  puro, se observó una pérdida de linealidad en el extremo inferior de la curva 1.3.5.1. debido a que se encuentra cerca el límite de detección del instrumento.

Además para evitar el problema del pivoteo de la curva de calibración provocada por la no uniformidad de las varianzas en los

diferentes intervalos de la misma se optó por construir dos curvas de calibración una para el rango de 0 - 1 ppm y otra para el rango 1 - 35 ppm.

Las curvas de calibración se elaboraron con los siguientes datos obtenidos en el cromatógrafo de gases :

Tabla 1.3.7.1. Datos para la curva de calibración, con rango de 0 - 1 ppm.

Concentración de N <sub>2</sub> O (ppb)	Áreas de los Cromatogramas
11,3	2583,6
26	3400,6
56	4291
114	6500
226	8500
452	11162
678	13536
904	20380

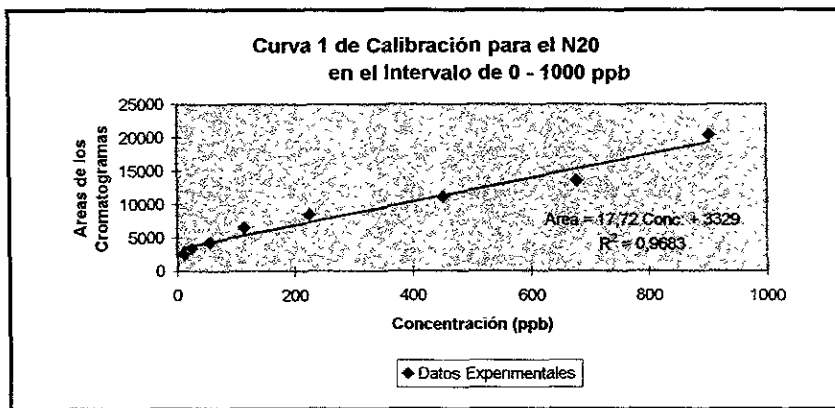


Figura 1.3.7.1.- Curva de calibración con un rango de 0 a 1000 ppb, con una pendiente de  $17.72 \pm 1.3081$  y un intercepto de  $3329.03 \pm 575.6642$ .

	Coefficientes	Error	t-estadístico	Valor-P	Bajo (95%)	Alto (95%)
Intercepto	3329.0351	575.664	5.7829	0.0012	1920.4343	4737.636
Pendiente	17.7201	1.3081	13.5459	1.304E-05	14.5192	20.9211

Para la segunda curva :



Tabla 1.3.7.2. Datos para la curva de calibración en el rango de 1 - 35 ppm.

Concentración de N <sub>2</sub> O (ppb)	Áreas de los Cromatogramas
0	0
1400	30900
5600	105000
12000	232000
22100	407000
35400	615787

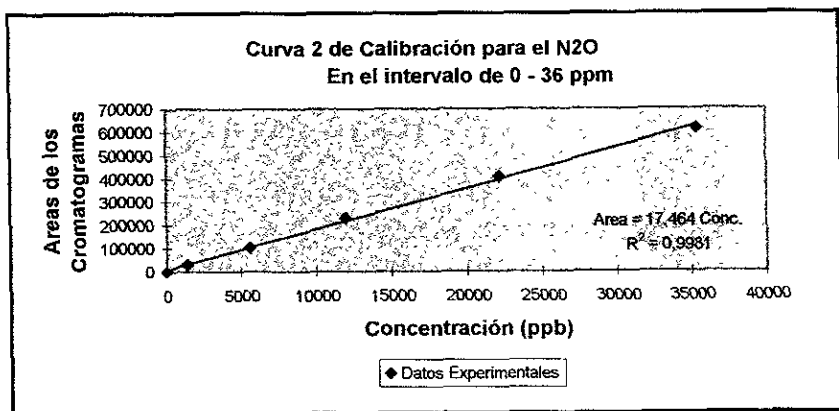


Figura 1.3.7.2.- Curva de calibración con un rango de 0 a 1000 ppb, con una pendiente de  $17.464 \pm 0.3807$  y un intercepto de 0.

	Coefficientes	Error	t-estadístico	Valor-P	Bajo (95%)	Alto (95%)
Pendiente	17.464	0.380	45.8722	1.35E-06	16.4069	18.521

El error en la pendiente y la ordenada se obtiene de las siguientes ecuaciones:

$Y = a_0 + a_1X$ : Es la ecuación general de la recta.

La ordenada  $a_0^{(40), (41), (42)}$ :

$$a = a_0 \pm t Se \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{X^2}{\sum X^2 - ((\sum X)^2/n)}} \quad (36)$$

Y para la pendiente  $a_1$  <sup>(40), (41), (42)</sup>:

$$b = a_1 \pm t \frac{Se}{\sqrt{\sum X^2 - ((\sum X)^2/n)}} \quad (37)$$

Mediante un análisis estadístico es posible conocer las incertidumbres en las mediciones realizadas, esto es, obtener un intervalo en la que las emisiones fluctúen. Primero, encontrar el intervalo de error en las que se encuentran los valores del eje ordenado, para esto se auxilia de la siguiente ecuación <sup>(40), (41), (42)</sup>.

$$Y = a_0 + a_1 X \pm t Se \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(X_i - \bar{X})^2}{\sum X^2 - ((\sum X)^2/n)} + 1} \quad (38)$$

Donde :

$$Se = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{n - 1}$$

La extrapolación se realiza mediante la fórmula <sup>(40), (41), (42)</sup>:

$$x = \frac{Y - a_0}{a_1} \pm \frac{t Se}{a_1} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\left[ \frac{Y - a_0}{a_1} - \bar{Y} \right]^2}{\sum Y^2 - ((\sum Y)^2/n)}} \quad (39)$$

$t$ , es en realidad la *t-student*, que es reportada en tablas. Los cromatogramas son curvas simétricas (tipo gaussianas) con respecto a la ordenada de abscisa  $t=0$ . *t-student* sólo depende de un parámetro, es decir

del número de grados de libertad ( $f$ ). Para valores de  $f > 20$  la función de distribución de Student se aproxima convenientemente por una función normal y para  $f = \infty$  coincide exactamente con ella. La necesidad de utilizar la distribución de Student, que contiene la desviación cuadrática media muestral  $s(x)$  en lugar de la general  $\sigma(x)$ , se debe a la limitación de número de observaciones, que impide la determinación de la magnitud  $\sigma(x)$  en la práctica.

Un ejemplo de la aplicación de éste análisis estadístico al trabajo, es como sigue:

1.- Para un día en específico, el 25 de agosto de 1998, a las 10:54 am. Se obtiene un área promedio de los cromatogramas de 214587 unidades.

2.- Tomemos la ecuación (39).

$Y$  = El área promedio del cromatograma obtenido de las muestras.

$a_0$  = Es el valor de la ordenada (3329.03).

$a_1$  = Es el valor de la pendiente (17.720).

$n$  = El número de muestras en la calibración (8).

$t$  = Es un valor obtenido en tablas (2.45)

$Y$  = Promedio (308.41)

$Se$  = Desviación estándar de  $X \cdot Y$  (26.2)

Substituyendo los valores, tenemos que:

$$X = \frac{214587 - 3329.03}{17.720} \pm \frac{(2.45)(26.2)}{17.720} \sqrt{1 + \frac{1}{8} + \frac{\left[ \frac{214587 - 3329.03}{17.720} - 308.41 \right]^2}{1549215.69 - ((6087569.3 / 8)}}$$

$$X = 1023.08 \pm (3.6224)(1.33)$$

$$X = 555.24 \pm 4.82$$

Donde  $X$  es una concentración en ppb ( $X=C$ )

## CAPITULO 2

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 2.1 OBTENCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE ÓXIDO NITROSO

De las pendientes de las curvas de calibración podemos obtener las concentraciones de óxido nitroso en unidades ppbv.

Ayudándonos mediante una regresión lineal, esto es, de la ecuación de la recta <sup>(43)</sup>:

$$Y = A_0 + A_1X \quad (40)$$

Y = Es la variable dependiente.

A<sub>0</sub> = Es la ordenada al origen.

A<sub>1</sub> = Es la pendiente de la recta.

X = Es la variable independiente.

Para este caso :

Y = Area del cromatograma.

X = Concentración de N<sub>2</sub>O (ppbv).

Substituyendo tenemos :

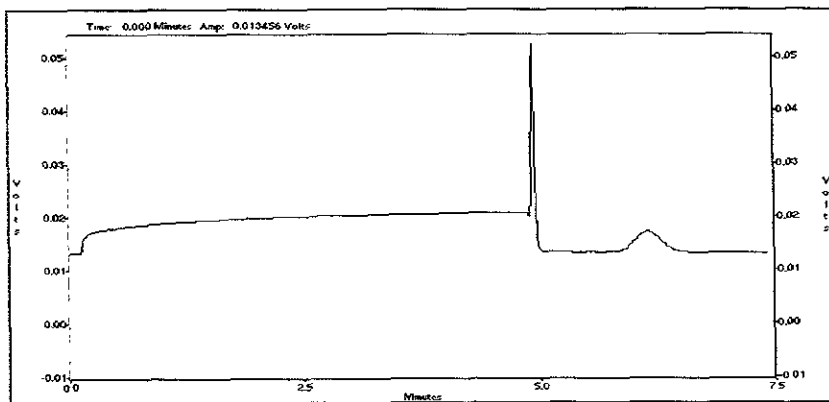
$$\text{Area del Cromatograma} = A_0 + (A_1 \text{ Concentración de N}_2\text{O (ppbv)}) \quad (41)$$

A<sub>0</sub> y A<sub>1</sub>, son obtenidas de la regresión lineal. Las áreas del cromatograma los obtenemos directamente de la integración que realiza el software (Labquest), por lo que en la ecuación (41), despejando la concentración de N<sub>2</sub>O (ppbv), se tiene:

$$\text{Concentración de N}_2\text{O (ppbv)} = \frac{\text{Area del cromatograma} - A_0}{A_1} \quad (42)$$

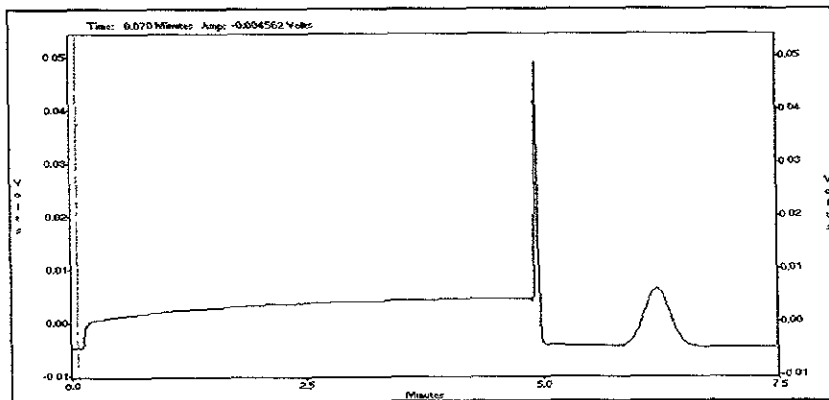
De esta forma muy simple, son obtenidas las distintas concentraciones de las muestras en unidades de partes por billón.

Algunos de los cromatogramas obtenidos de las muestras, son presentados en las figuras 2.1.1 a 2.1.4. Donde se puede observar distintos tamaños de los picos, que indican que existen distintas concentraciones del oxido nitroso que se emiten a la atmósfera :



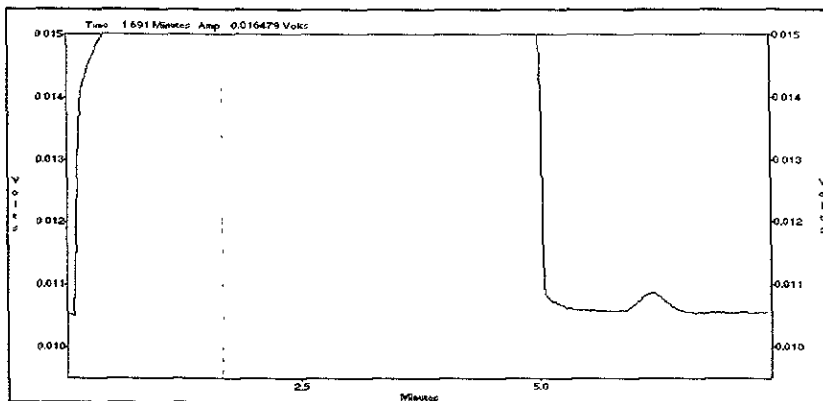
**Figura 2.1.1.- Cromatograma.**

En la figura 2.1.1 se presenta el cromatograma obtenido después de inyectar una muestra de la parcela de trigo en Tlaxcala el día 26 de Agosto de 1998 a las 10 :42 AM. Presenta una área de 76471 unidades.



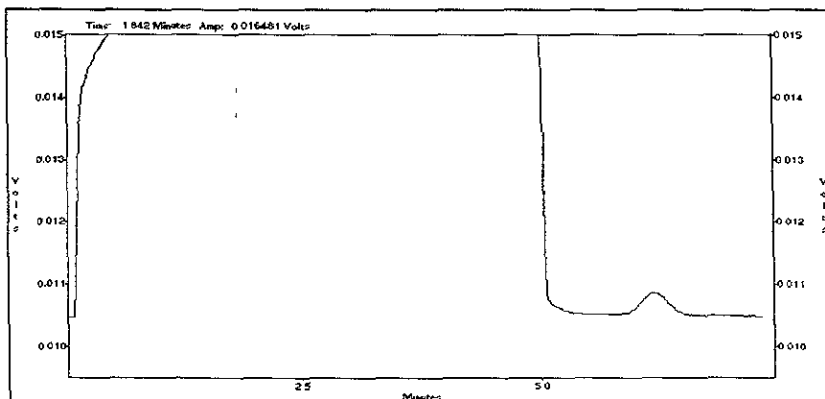
**Figura 2.1.2.- Cromatograma.**

En la figura 2.1.2. se observa un cromatograma obtenido después de inyectar una muestra de la parcela de maíz en Tlaxcala el día 25 de Agosto de 1998 a las 10 :54 AM. Presenta una área de 214587 unidades.



**Figura 2.1.3.- Cromatograma.**

En la figura 2.1.3. se tiene el cromatograma obtenido después de inyectar una muestra de la parcela M-1 de la región de Teñhe en el Estado de Hidalgo, el día 11 de Noviembre de 1998 a las 12 :47 PM. Presenta una área de 5455 unidades. Considerando que se fertilizó la parcela el 28 de Diciembre de 1997. (Baja emisión).



**Figura 2.1.4.- Cromatograma.**

En la figura 2 1.4 se observa el cromatograma obtenido después de inyectar una muestra (extraída de arriba del surco) de la parcela MM-3 de Progreso en el Estado de Hidalgo el día 12 de Noviembre de 1998 a las 11 :50 AM. Presenta una área de 5752 unidades (Emisión baja).

## 2.2 OBTENCIÓN DE FLUJOS DE EMISIÓN DE ÓXIDO NITROSO

Mediante la siguiente ecuación, es posible calcular los flujos de N<sub>2</sub>O (F) en unidades moléculas/cm<sup>2</sup> s.

$$F = \frac{\Delta C \times 10^{-9} V_c \rho}{\Delta t A_c} \quad (43)$$

$\Delta C$  = Cambio en la concentración (ppb) en la cámara durante un periodo  $\Delta t$ .

$A_c$  = Área superficial cubierta con la cámara (cm<sup>2</sup>).

$V_c$  = Volumen de la cámara (cm<sup>3</sup>).

$\rho$  = Densidad del aire (moléculas/cm<sup>3</sup>).

$$\rho = \frac{P}{RT} \quad (44)$$

P = Presión atmosférica (atm)

T = Temperatura del aire en la cámara (K).

R = Constante universal de los gases (1.23 x 10<sup>-22</sup> atm cm<sup>3</sup> /moléculas K).

Al substituir  $\rho$  en la ecuación de Flujo (43):

$$F = \frac{\Delta C \times 10^{-9} V_c P}{\Delta t A_c R T} \quad (45)$$

Para poder calcular la presión atmosférica tanto de la zona muestreada en Tlaxcala, así como la de Hidalgo, debemos primero conocer, la altitud en la que se encuentran ambas zonas. Teniendo entonces que para la zona ubicada en Tlaxcala, ésta se encuentra a una altura aproximada de 2408 metros (Apizaco) <sup>(45)</sup>, mientras que para la zona situada en Hidalgo tenemos una altura de 2069 metros <sup>(45)</sup>.

Estos datos pueden usarse para obtener las presiones atmosféricas, auxiliándose de un gráfico que muestre cómo varía la presión con la altura, en este caso se usa un termodiagrama. De esta forma se tiene que para Tlaxcala le corresponde una presión atmosférica de 790 mb que corresponde a 0.779 atm y para Hidalgo la presión atmosférica es de 760 mb que corresponden a 0.774 atm

El volumen de la cámara podemos calcularlo de la ecuación de un cilindro:

$$V_c = \pi r^2 h = 9817.5 \text{ cm}^3 \quad (46)$$

$$\begin{aligned} h &= 20 \text{ cm} \\ \pi &= 3.1416 \\ r &= 12.5 \text{ cm} \end{aligned}$$

El área de la cámara es:

$$A_c = \pi r^2 = 490.875 \text{ cm}^2 \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \pi &= 3.1416 \\ r &= 12.5 \text{ cm} \end{aligned}$$

Entonces, la constante para la zona de Tlaxcala es :

$$\text{CONS.} = \frac{V_c P}{A_c R} = 1.2666 \times 10^{23} \quad (48)$$

P representa la presión atmosférica media durante el período total de muestreo. La constante es una aproximación, debido a que la presión mínimamente puede variar, si consideramos valores estrictamente exactos.

Para el Estado de Hidalgo =  $1.2585 \times 10^{23}$

Ambos con unidades : moléculas °K / cm<sup>2</sup>.

Teniendo finalmente :

$$F = \text{CONS.} \frac{\Delta C \times 10^{-9}}{\Delta t T} \quad (49)$$



De esta forma tenemos una relación que depende del cambio en la concentración con respecto al tiempo y que además depende de la variación de la temperatura ambiental, con unidades **moléculas/cm<sup>2</sup> s**.

Ahora:

No. de Avogadro → 6.023x10<sup>23</sup> moléculas/mol

1 g → 10<sup>6</sup> μg

1 m<sup>2</sup> → 10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>

1 h → 3600 s.

PM N<sub>2</sub>O → 44 g/mol

PM N<sub>2</sub> → 28 g/mol

Para llegar a las unidades requeridas:

$$\frac{(\text{moléculas/cm}^2 \text{ s})}{(6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol})} \frac{(44 \text{ g}_{\text{N}_2\text{O}})}{(1 \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}})} \frac{(10^6 \text{ } \mu\text{g})}{(\text{g})} \frac{(10^4 \text{ cm}^2)}{(\text{m}^2)} \frac{(3600 \text{ s})}{(\text{h})} \frac{(28 \text{ N})}{(44 \text{ N}_2\text{O})} \quad (50)$$

Obteniendo el factor 1.674 x 10<sup>-9</sup> con unidades μg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h.

Las humedades y el WFPS (Water Fill Porous Space), son dos expresiones del contenido de agua en el suelo. El WFPS nos da una mayor información del porcentaje del espacio poroso del suelo ocupado por agua, el cual a su vez está directamente relacionado con el contenido de oxígeno, que en un momento dado podrá definir si el proceso es anaerobio o aerobio según el valor de WFPS que sea mayor o menor.

El WFPS se obtiene a partir de el contenido de la humedad del suelo, la densidad aparente del terreno y la porosidad total del suelo según la expresión siguiente <sup>(28)</sup>:

$$\text{WFPS} = (\text{Contenido de humedad del suelo (\%)} \times \text{Densidad aparente}) / \text{Porosidad} \quad (51)$$

$$\text{Porosidad} = 1 - (\text{Densidad aparente} / 2.65) \quad (52)$$

### 2.3. RESULTADOS Y DISCUSION.

Previo al muestreo de óxido nitroso, se recolectaron muestras del suelo para su análisis y poder determinar las diferentes variables, como son: tipo de suelo, porcentaje de humedad (WFPS), contenido de materia orgánica, contenido de nitrógeno mineralizable, determinación de fosfatos y potasio, contenido de nitratos, determinación de amonio, así como el pH del suelo. También se registraron las temperaturas, tanto del suelo como la del ambiente. En la tabla 2.3.1 se presentan las correlaciones entre estos factores y las emisiones de N<sub>2</sub>O. Donde se puede observar que las mejores correlaciones entre las emisiones de N<sub>2</sub>O y el WFPS, son en las parcelas del estado de Tlaxcala, mientras que en el estado de Hidalgo son muy malas. La temperatura del suelo y ambiente, tienen una mejor correlación con las emisiones de N<sub>2</sub>O, en la parcela de trigo en el estado de Hidalgo, pero en las demás es muy baja.

**Tabla 2.3.1** Correlaciones entre emisiones de N<sub>2</sub>O y factores que afectan dichas emisiones, en los sitios muestreados.

	Emisiones de N <sub>2</sub> O en distintos sitios							
	PTM-1	PTT-1	M-1	M-2	M-3	MM-1	MM-2	MM-3
WFPS	0.95	0.79	-0.59	-0.09	0.32	-0.28	0.14	-0.33
Temp. Suelo	0.07	0.22	0.62	0.56	0.61	0.09	0.09	-0.06
Temp. Amb.	0.21	0.27	0.69	0.42	0.56	0.38	0.01	-0.17
pH	0.59	0.77	0.68					
NO <sub>3</sub>	0.71	0.75						

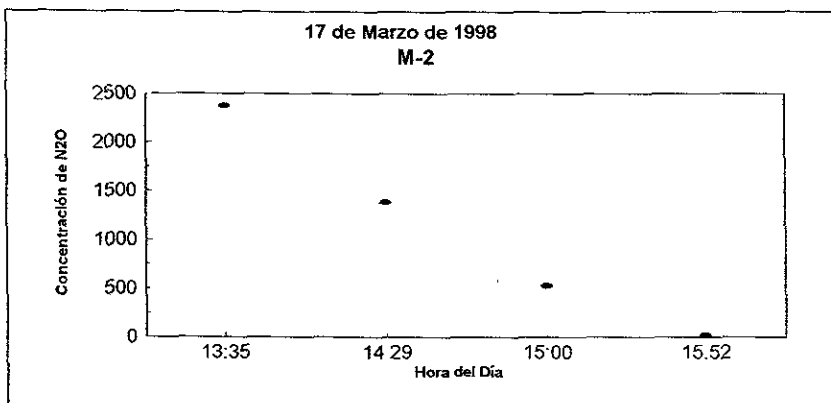
Estos análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de la Comisión Nacional del Agua que se encuentra en la cabecera municipal de Mixquiahuala, Hgo. y en los Laboratorios de Sanidad Vegetal de Huamantla Tlax.

A continuación se presenta en la tabla 2.3.2, los resultados de los análisis realizados a los distintos suelos donde se realizó el muestreo, así como los resultados promedio obtenidos.

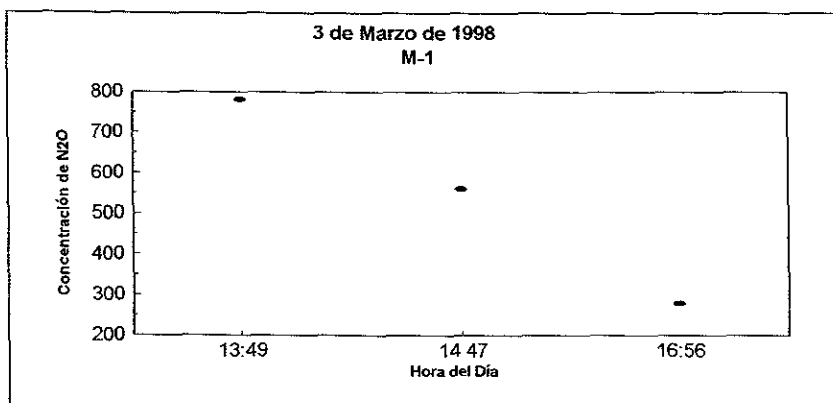
Tabla 2.3.2- Características principales de los suelos muestreados.

VARIABLE	TEÑHE HGO. (TRIGO)	PROGRESO HGO. (MAIZ)	S. MIGUEL TLAX. (MAIZ)	S. MIGUEL TLAX. (TRIGO)
Densidad (g/cm)	1.3	0.88	1.3	1.4
pH	6.8 a 7.2	6.9 a 7.2	5.4 a 6.4	5.8 a 7.1
C E , (mmhos/cm)	3.6	1.6	1.3	1.1
Textura	franco	franco	franco - limoso	franco - arenoso
Materia Orgánica (%)	3.6	3.5	1.4	1.2
N Mineralizable (Kg N ha-1 a-1)	296	—	60	50
N de Nitratos (ppm)	210	—	30	25
N de Amonio (ppm)	10	—	300	300
P Aprovechable (ppm)	77	—	55	50
K Intercambiable (ppm)	775	—	200	170
Capacidad del campo	40	41	24	27

En las figuras 2.3.1 y 2.3.2, se presenta como ejemplo, dos días de muestreo en el estado de Hidalgo, dentro de la región de el Tehñé en los sitios M-1 y M-2. Se observa un comportamiento muy similar en ambos casos, el tiempo avanza y las concentraciones de N<sub>2</sub>O se reducen.



**Figura 2.3.1.-** Gráfica que presenta hora del día vs concentración de N<sub>2</sub>O.



**Figura 2.3.2.-** Gráfica que presenta hora del día vs concentración de N<sub>2</sub>O.

Para el estado de Tlaxcala:

Hay que hacer mención de que los días de fertilización en ambas parcelas son el 17 de julio y 27 de agosto, aplicando urea sólida, aproximadamente 40 Kg N por hectárea en cada una de las aplicaciones.

Debido a las frecuentes lluvias e intensidad de las mismas, durante los meses de septiembre, octubre y parte de noviembre, no fue posible efectuar el muestreo regular, reanudando los muestreos hasta principios del mes de diciembre, al tiempo que estaba por cosecharse tanto el trigo como el maíz.

**Tabla 2.3.3.- Emisiones de N<sub>2</sub>O, características que presenta el suelo y condiciones ambientales de la parcela PTM-1.**

	24 de Jun	25 de jun	14 de Jul	25 de Ago	2 de Dic	3 de Dic
Emisión, µg N <sub>2</sub> O-N/m <sup>2</sup> h	ND	ND	-1.52±0.1	427±4.6	-18±0.5	-5±0.2
T. Suelo °C	33	24.8	21	19	11	15
T. Amb. °C	21	20.5	25	22	14	22
PH	5.8	5.78	5.47		5.5	
Hume., %	0.79	0.79	13.26	58	4.33	2.7
WFPS, %	2	2	33.8	Saturado	11	6.89
MO, %	1.52	1.52	1.04	-	0.9	0.97
N.Mineral Kg N/Ha	74	74	50.7	-	47.25	
N-NO <sub>3</sub> (ppm)	25	31.21	30			
N-NH <sub>4</sub> (ppm)	24	241	303.7			
PO <sub>4</sub> (ppm)	55.4	226	55.4			
K (ppm)	135	128	218.5			

En la tabla 2.3.3. se presentan los muestreos realizados en la parcela de maíz (temporal) denominada PTM-1, como un promedio de las emisiones, la temperatura del suelo y la temperatura ambiente, durante el periodo de muestreos en 1998. Además de las características principales que componen al suelo.

Es posible notar que, los muestreos se iniciaron con humedades extremadamente bajas de apenas 0.8% y con el WFPS 2%, además de un contenido de materia orgánica bajo de 1.2% en promedio.

Es importante recordar que la humedad del suelo es un factor que afecta a las emisiones de óxido nitroso a la atmósfera, lo que concuerda con el valor de la correlación entre las emisiones del N<sub>2</sub>O y el WFPS que arrojan un factor de 0.95. Otros factores que pueden estar afectando, aunque, no significativamente a las emisiones es el pH de suelo, que presenta una correlación con las emisiones de 0.59 y el contenido de nitratos en suelo tiene una correlación de 0.71

Tomando promedios por día de muestreo y realizando un gráfico de las emisiones de óxido nitroso tenemos la figura 2.3.1.

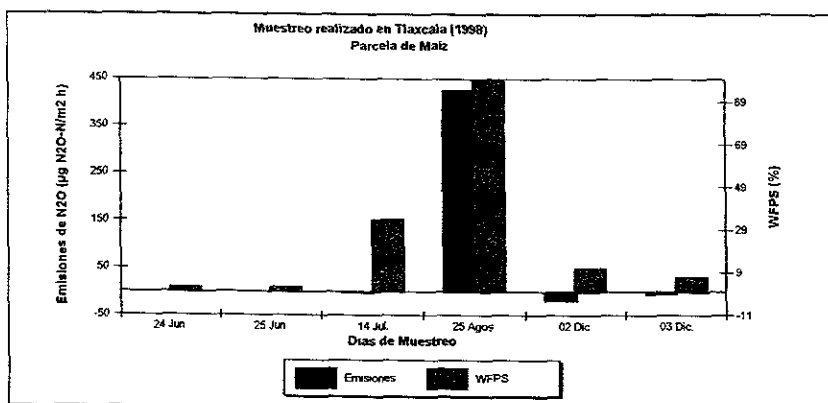


Figura 2.3.1.- Valores promedio de las emisiones de N<sub>2</sub>O y WFPS en la parcela.

Durante los muestreos realizados en los días 24 y 25 de junio, no se detectan emisiones de óxido nitroso, debido a que las áreas obtenidas se encuentran por debajo del límite de detección del instrumento que es de 5 ppbv, el día 14 de julio se presenta una pequeña emisión. Lo observado en los tres días se puede explicar de la siguiente manera; en esas fechas existió una gran sequía por lo que las condiciones no fueron favorables para las emisiones. En el 25 de agosto se puede observar una gran emisión de 427 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h después de que se fertilizó la parcela (con urea). En el mes de diciembre los días dos y tres, la parcela presenta consumo de -18 y -5 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h respectivamente; presentando en ambos días humedades bajas con 11 y 7 % de WFPS<sup>(6)</sup>. El intervalo en el que fluctúan las emisiones en esta parcela es de -1.52 a 427 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h, con un promedio general de 100.6 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h. Similares resultados obtiene García en 1992 en el Estado de Jalisco <sup>(16)</sup> México, al encontrar que en un pastizal fertilizado tiene una emisión promedio de 99.5 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h. De igual manera Felssa en 1995 <sup>(21)</sup> encuentra un intervalo de 107 a 192 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h en el sur de Alemania en campos de cultivo después del deshielo en primavera.

Para esta parcela (PTM-1), el 50% de los muestreos presentan un comportamiento de tipo emisor, mientras que en el 17 % existe un consumo en la concentración y finalmente, el 33% se presenta por debajo del límite de detección del instrumento.

La segunda parcela muestreada es de trigo (temporal) denominada PTT-1 y en la tabla 3.3.4 se presentan las características principales de dicho lugar.

**Tabla 2.3.4.-** Promedios de las emisiones de N<sub>2</sub>O, características que presenta el suelo y condiciones ambientales de la parcela PTT-1.

	24 de Jun	15 de Jul	26 de Ago	27 de Ago	2 de Dic	3 de Dic
Emisión, µg N <sub>2</sub> O-N/m <sup>2</sup> h	-38.12±1	6±0.13	15±0.95	212±2.3	-8±0.03	36±0.01
T. Suelo °C	37	26	19	21	13	11
T. Amb. °C	38	28	22	24	21	14
PH	5.8	5.81	6.39	7.12	5.65	5.29
Hume., %	10.5	10.5	12	16	2	3
WFPS, %	29	29	33	44	6	8
MO, %	1.04	0.76	1.38	1.24	0.62	0.97
N.Mineral Kg N/Ha	50.7	39.9	72.45	60.45	32.5	50.97
NO <sub>3</sub> (ppm)	25	23.75	23.75	26.3		
NH <sub>4</sub> (ppm)	226	276	370	327.5		
PO <sub>4</sub> (ppm)	63.6	34.2	90.47	17.28		
K (ppm)	97	214	178	126		

Se hace mención de que se comenzó a tomar muestras con humedades relativamente bajas 10.5%, con el WFPS de 29% y con un contenido de materia orgánica de apenas 1.04%.

Una correlación efectuada entre las emisiones y el WFPS, muestra un factor de 0.79, la humedad nuevamente afecta dichas emisiones. De igual forma las relación de las emisiones con el pH y contenido de nitratos en suelos presentan correlaciones de 0.77 y 0.75 respectivamente.

Los promedios por día de muestreo se presentan en la gráfica 2.3.2, durante todo el muestreo en la parcela de trigo.

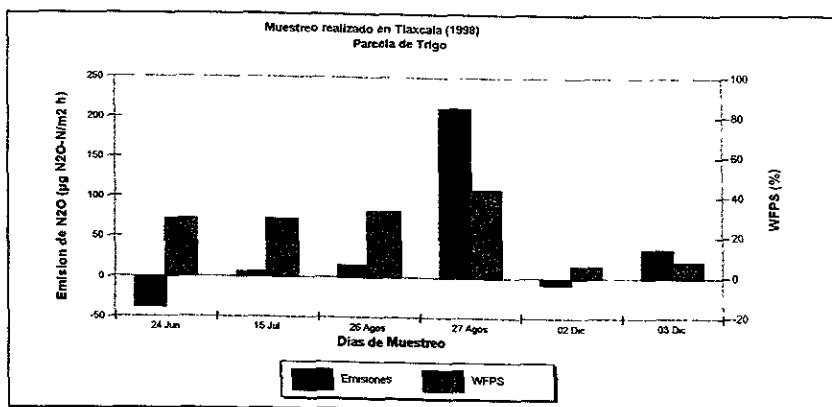


Figura 2.3.2.- Valores promedio de las emisiones de N<sub>2</sub>O y WFPS en la parcela.

Se observa un comportamiento muy similar al anterior, de marzo a julio continúa la sequía, por lo que las humedades son bajas. El primer día de muestreo es el 24 de junio que presenta un decremento ( $-38 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ ) con un WFPS de apenas de 29%. Los días 15 de julio y 26 de agosto, presentan emisiones muy pequeñas, teniendo WFPS relativamente bajas, de 33% y 29% respectivamente de WFPS. El 27 de Agosto se aplica el fertilizante y aparece una fuerte emisión de óxido nitroso ( $212 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ )<sup>(22)</sup>. El día 2 de diciembre presenta una baja WFPS de apenas 6%, mientras el 3 de mismo mes presenta una emisión positiva de  $36 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ <sup>(15)</sup>. El intervalo de emisiones para esta parcela va de  $-38.12$  a  $212 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , con un promedio general de  $37 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ . un resultado cercano es obtenido por Vitousek P. en 1989<sup>(13)</sup> en Jalisco México en un cultivo de maíz, reportando  $26.4 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ . También en Costa Rica en una zona tropical húmeda Veldkamp en 1998<sup>(24)</sup> reporta un intervalo de 27 a  $49 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ .

La parcela PTT-1 presenta un 33% de los casos hay un consumo en la concentración, mientras que el 67% de los casos el comportamiento es de tipo emisor.

En una forma general, se puede decir que en las parcelas de maíz y trigo en el estado de Tlaxcala, tienen un comportamiento similar a lo reportado, con respecto a la humedad del suelo y a la aplicación de fertilizantes, esto es; en temporada de lluvia se presentan emisiones positivas, mientras que en tiempos de sequía se tienen emisiones negativas o por debajo del límite de detección del instrumento, al igual que se presentan altas emisiones positivas después de la aplicación del fertilizante, además de cantidad de materia



orgánica muy pequeña (1.09% en promedio total de las dos parcelas), que algunos investigadores consideran que esto podría favorecer las emisiones de óxido nítrico<sup>(26)</sup>.

Para el estado de Hidalgo:

Parcela de trigo de riego (ciclo otoño-invierno)

En la población de El Teñhé, recordando que se divide en tres sitios la parcela (M-1, M-2 y M-3).

Se fertilizó al sembrar el 28 de diciembre de 1997, casi 2 meses después se comenzó con la toma de muestras. Esta Parcela se regó cuatro veces durante el ciclo del cultivo, después de la siembra a finales del mes de diciembre, en la última semana de febrero, a mediados del mes de marzo (después de la fertilización con urea sólida en una dosis equivalente a 80 Kg por hectárea) y en la última semana de abril.

Para el sitio M-1 las tomas de muestras se realizaron junto con los análisis respectivos de componentes del suelo, que a continuación se muestran en la tabla 2.3.5.

**Tabla 2.3.5.-** Emisiones de N<sub>2</sub>O, características que presenta el suelo y condiciones ambientales en el sitio M-1.

	25 de Feb	26 de Feb	27 de Feb	5 de Mar	6 de Mar	11 de Dic
<b>Emisión, µg N<sub>2</sub>O- N/m<sup>2</sup> h</b>	-288±1.9	-85±0.3	-520±3.3	-28±0.02	437±2.6	18±0.1
<b>T. Suelo °C</b>	22	18	13	17	19	19
<b>T. Amb. °C</b>	22	19.5	17	19.5	21	22
<b>pH</b>	7.3	7.1	7.0	7.1	7.1	7.2
<b>Hume., %</b>	45.9	41.72	42	28	28.37	39.56
<b>WFPS, %</b>	72.2	72.96	69.6	46.4	46.4	65.5
<b>MO, %</b>					3.63	

Una correlación efectuada entre emisiones y el pH presentan un factor de 0.68 y con las temperaturas del suelo y ambiente se tienen que son de 0.62 y 0.69 respectivamente mientras que con el WFPS es de -0.59, por lo que se puede concluir que en este sitio la temperatura del suelo, temperatura ambiente y pH pueden afectar dichas emisiones.

A continuación se presenta en la gráfica 2.3.3, los promedios obtenidos durante ésta campaña

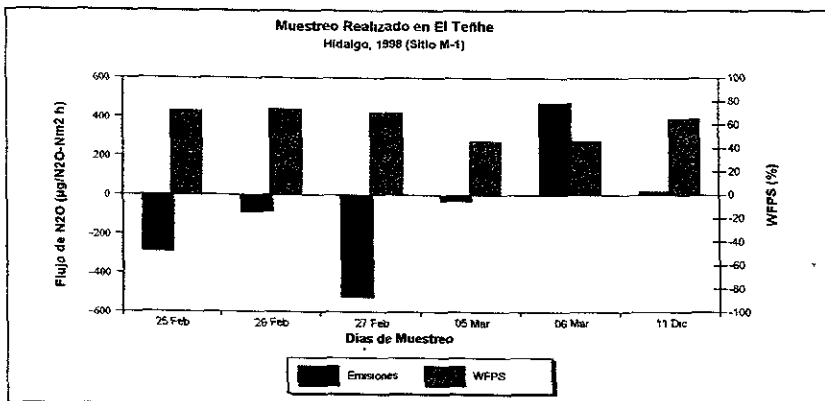


Figura 2.3.3.- Valores promedio de las emisiones de N<sub>2</sub>O y WFPS en este sitio.

Los primeros cuatro días de muestreo tienen un comportamiento de tipo negativo, el 25, 26 y 27 de febrero, así como el 5 de marzo presentan emisiones de -288, -85, -520 y -28 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h respectivamente, con valores de WFPS de 76, 73, 69.6 y 46.4% para cada uno, pero existe un elevado contenido de materia orgánica (3.63% en promedio), lo que podría afectar dichas emisiones<sup>(22)</sup>. El día 6 de marzo presenta una emisión de 437 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h que podría estar relacionado con algún otro factor como la temperatura ambiente que presenta la correlación mayor de 0.6934 y 11 de diciembre emiten 18 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h, con un WFPS (66%) favorable para la producción de óxido nitroso. El intervalo de emisión para la parcela (sitio M-1) es de -520 a 437 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h, con un promedio de -78 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h.

Este sitio M-1 presenta que el 67% de los casos los flujos son negativos, en tanto que solo el 33% el comportamiento es de tipo emisor.

Para el sitio M-2, dentro de la misma parcela, en la tabla 3.3.6 se presentan las características principales del suelo.

Tabla 2.3.6.- Emisiones de N<sub>2</sub>O, características que presenta el suelo y condiciones ambientales en el sitio M-2.

	5 Mar	6 Mar	7 Mar	17 Mar	18 Mar	28 Abr	1 Mayo
Emisión, $\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$	-5 $\pm$ 0.02	-27 $\pm$ 0.1	40 $\pm$ 0.3	-208 $\pm$ 0.4	-631 $\pm$ 5	-38 $\pm$ 0.4	39 $\pm$ 0.2
T. Suelo °C	17	19.6	12	15	13.5	26	19
T. Amb. °C	19	21	15	19	15	31	25
PH		7.1		7.2			
Hume., %	28.4	31.3	31	41.6	42	37	28
WFPS	46.4	51.4	51.4	69.64	69.64	61.3	46.4
MO, %		3.7		3.12			

La temperatura suelo y las emisiones muestran una correlación de 0.5639, mientras que con el WFPS es de -0.09. En promedio el contenido de materia orgánica es alto y puede alterar las emisiones.

Los promedios son presentados en la figura 2.3.4.

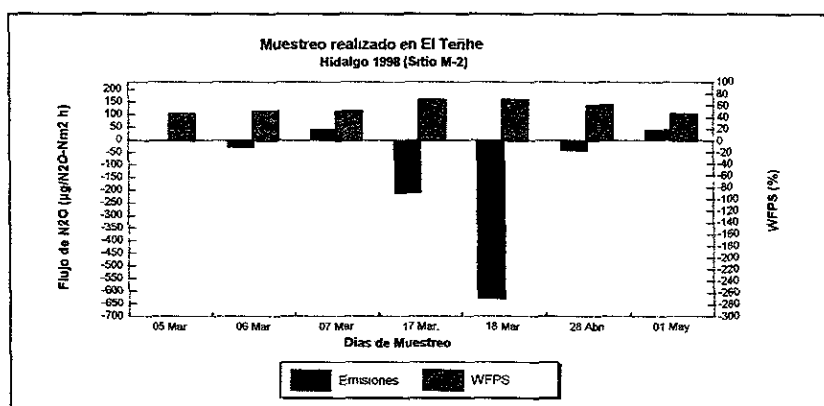


Figura 2.3.4.- Valores promedio de las emisiones de N<sub>2</sub>O y WFPS en este sitio..

Este sitio en general presenta humedades relativamente altas, por ejemplo; el día 26 de febrero se tiene un decremento de -631  $\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ .

La mayoría de los muestreos presentan consumos en la concentración (el 75%), mientras que el 25% su comportamiento es como fuente de óxido nítrico.

Es muy probable que el alto porcentaje de materia orgánica (3.4%) esté también afectando y disminuyendo las emisiones de óxido nítrico a la

atmósfera, debido a que la materia orgánica consume oxígeno y es un regulador para la desnitrificación <sup>(22)</sup>.

El intervalo total es de  $-631 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$  como mínimo y como máximo  $40 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , con un promedio general para el sitio M-2 de  $-119 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ .

Para el sitio M-2 presenta que el 71% de los casos son una fuente de emisión, mientras que el 29% se observan decrementos en la concentración.

En la misma parcela pero en el sitio M-3, encontramos en la tabla 2.3.7, algunas de las características del suelo.

**Tabla 2.3.7.-** Emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$ , características que presenta el suelo y condiciones ambientales en el sitio M-3.

	17 de Marzo	18 de Marzo	29 de Abril	1 de Mayo
<b>Emisión, <math>\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}</math></b>	-113±0.4	19±0.02	-264±1.1	-26±0.1
<b>T. Suelo °C</b>	15	19	16.5	22
<b>T. Amb. °C</b>	17	21	19	23
<b>PH</b>	7.2			
<b>Hume., %</b>	41.96	42	31	28
<b>WFPS, %</b>	69.6	69.6	51.4	46.4
<b>MO, %</b>	3.12			

La correlación entre el WFPS, temperatura del suelo y ambiente son de 0.3177, 0.6087 y 0.5632 respectivamente.

El promedio de los días muestreados en el sitio, son presentados en las siguiente gráfica:

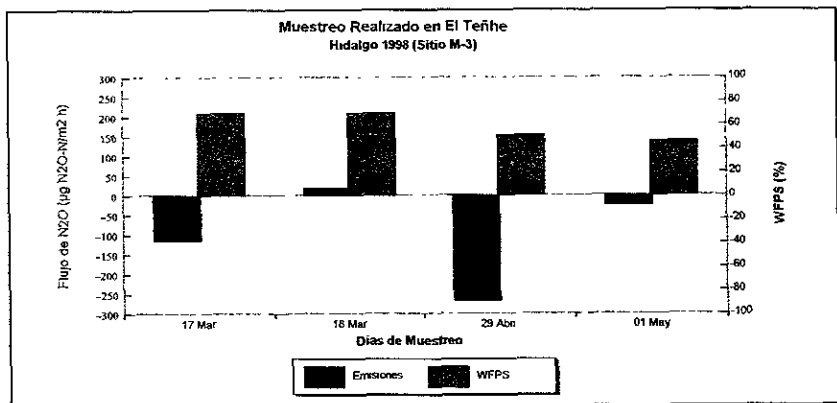


Figura 2.3.5.- Valores promedio de las emisiones de N<sub>2</sub>O y WFPS en este sitio.

Solo existe un día en el que el sitio presentó una emisión de tipo positiva y que fue el 18 de marzo, que presenta el WFPS de 69.6% propicio para las emisiones de N<sub>2</sub>O, junto con una temperatura del suelo de 19°C<sup>(12), (19)</sup>. En general se presenta una situación muy similar a los anteriores sitios de muestreo, elevados WFPS pero con un muy alto porcentaje de materia orgánica (3.12%)<sup>(28)</sup>.

El intervalo de este sitio se presenta de -264 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h a 19 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h y con un promedio de -96 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h.

En el sitio M-3, 75% de los casos se observó consumo en la concentración, mientras que el restante 25% su comportamiento fue de emisión de óxido nitroso.

De una forma general se puede decir que la parcela de trigo en el poblado de El Teñhé, no se puede apreciar el efecto de los fertilizantes debido a que nos se aplicaron durante los muestreos. El 75% de los casos, esta parcela presenta un decremento en la concentración, en tanto que en un 25%, actúa como emisor. Y el promedio total es -99 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h. Hao W. M. en 1988<sup>(3)</sup>, sugiere que los campos húmedos tienden a emitir más óxido nitroso que suelos no húmedos, También Veldkamp en 1998<sup>(24)</sup>, relaciona sus resultados con el contenido de agua en el suelo y concluye que, si existe muy poca agua en el suelo, el comportamiento será poca producción de N<sub>2</sub>O

En la región de Progreso dentro del mismo estado de Hidalgo, la parcela se divide en tres partes (sitio MM-1, MM-2 y MM-3). En la tabla 2.3.8 se

presenta algunas características del suelo así como las emisiones encontradas, correspondientes al sitio MM-1.

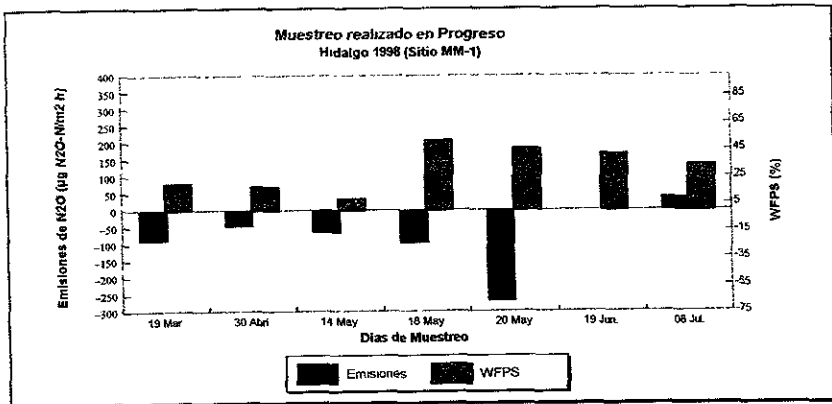
Es importante considerar que, el día 17 de marzo de 1998 (humedad residual) se fertilizó con sulfato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , al igual que se volvió a fertilizar el día 12 de mayo, ambas se realizaron en seco, con una dosis de 100 Kg N por hectárea. Esta parcela se regó a mediados de mayo (2 meses después de la siembra) y a mediados del mes de junio.

**Tabla 2.3.8.** Emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$ , características que presenta el suelo y condiciones ambientales en el sitio MM-1.

	19 Mar	30 Abr	14 May	18 May	20 May	19 Jun	8 Jul
<b>Emisión, <math>\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}</math></b>	-86±0.01	-45±0.8	-65±0.1	-96±0.2	-268±1.4	ND	37±0.2
<b>T. Sue °C</b>	17.5	24	27	24	25	28	20.5
<b>T. Amb. °C</b>	20	26	29	26	31	26	27
<b>PH</b>	7.2		7.2	7.1	7.1		6.8
<b>Hume., %</b>	15.4	13.6	7.35	40.16	34.78	31.7	26.13
<b>WFPS, %</b>	19.8	18.4	9.2	52.7	46.1	42.1	34.2
<b>MO, %</b>	2.93		3.78	2.85	3.71		

Las correlaciones de las emisiones muestran que, para el WFPS tiene un coeficiente de -0.2789, con la temperatura del suelo y el ambiente son de -0.0854 y -0.3802 respectivamente.

Los promedios por día de dicho sitio se presentan en la siguiente gráfica



**Figura 2.3.6.-** Valores promedio de las emisiones de N<sub>2</sub>O y WFPS en este sitio

Este sitio presenta en general humedades relativamente bajas, el 18 de mayo es el día que más alto WFPS presenta con 53%, esto debido a que la sequía se prolongó hasta junio, además de que se restringieron los riegos. Recordando que se fertilizó la parcela, pero esta actividad se realizó en seco, además de contener un alto porcentaje de materia orgánica (3.31%). Los promedios presentan un intervalo de emisiones de -275 a 35 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h, con un promedio general de -87 µg N<sub>2</sub>O-N/m<sup>2</sup> h<sup>(15)</sup>.

El sitio MM-1 presenta que el 72% de los casos se observa un consumo en la concentración de N<sub>2</sub>O, mientras que el 14% presenta un comportamiento de emisor y finalmente el 14% no se detectaron emisiones, debido a que están por debajo del límite de detección del instrumento.

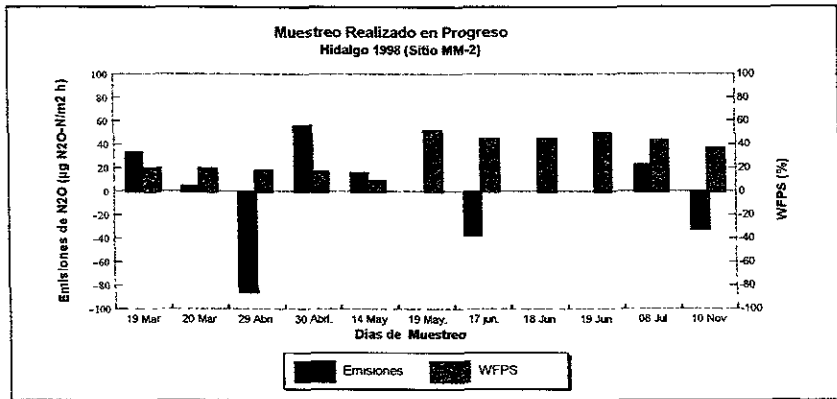
Para el sitio MM-2, las emisiones así como las características del suelo y condiciones ambientales como temperatura, son presentadas en la tabla 2.3.9.

**Tabla 2.3.9. Emisiones presentadas durante el muestreo y características del suelo**

	19 Mar	20 Mar	29 Abr	30 Abr	14 May	19 May	17 Jun	18 Jun	19 Jun	8 Jul	10 Nov
Emisión $\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2\text{h}$	33±0.4	5±0.03	-86±0.10	56±1.3	16±0.2	ND	-37±0.3	ND	ND	23±1	-33±0.2
T. Suelo °C	25	27	27.5	25.5	30.5	27	21	28	23	18	22.5
T. Amb. °C	27	28	30	29	34	25	28	29	27	24	23
pH						7.2				7	7
Hume., %	15	15	13.6	13	7.35	40	33.3	33	33.59	28	27.7
WFPS, %	19.8	19.8	18.4	17.1	9.2	52.7	44.8	44.8	43.5	44.1	36.9
MO, %						3.4					3.3

La correlación entre las emisiones y el WFPS es de 0.1463, también para las temperaturas, tanto del suelo como ambiental son muy pequeñas apenas de 0.0973 y 0.0099 respectivamente.

Los promedios por día se presentan en el siguiente figura.



**Figura 2.3.7.- Valores promedio de las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$  y WFPS en este sitio.**

Este sitio se presenta en condiciones muy similares al anterior humedades relativamente bajas, alto contenido de materia orgánica (3.34%) un extenso periodo de sequía y restricción en el riego, por lo que los resultados son muy parecidos. En el sitio MM-2, un 27% de los casos se tiene emisiones



negativas, el 46% el comportamiento es una fuente emisora, finalmente el 27% de los casos no se observan emisiones. El intervalo es de  $-88 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$  y

mayor de  $58.88 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , con un promedio general de  $-2.88 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ ,

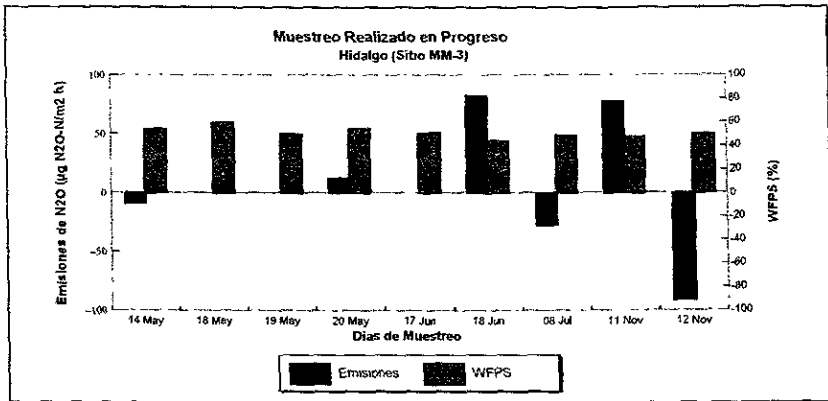
El sitio MM-3 en la tabla 2.3.10 presenta las emisiones obtenidas así como características del suelo y condiciones ambientales tales como la temperatura ambiente.

**Tabla 2.3.10** Emisiones presentadas durante el muestreo y características del suelo en el sitio MM-3.

	14 May	18 May	19 May	20 May	17 Jun	18 Jun	8 Jul	11 Nov	12 Nov
<b>Emisión, <math>\mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}</math></b>	$-9 \pm 0.3$	ND	ND	$12.5 \pm 0.6$	ND	$83 \pm 1$	$-27 \pm 0.2$	$78 \pm 1.9$	$-91 \pm 2$
<b>T. Suelo <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	32	27	27	25	26.5	24	20	19.5	21.5
<b>T. Amb. <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	28	29	29	31.4	30.5	26	26	20.5	24
<b>PH</b>		7.2	7.2	7			7	7.2	6.8
<b>Hume., %</b>	37.27	41	45.6	37.8	34	39.3	33.1	37.2	34.3
<b>WFPS, %</b>	54	60	50	55.3	51.4	43.5	48.7	47.8	49.5
<b>MO, %</b>		3.25	3.71	3.25	3.05			3.7	3.8

Las correlaciones de las emisiones con el WFPS, la temperatura del suelo y ambiental, son muy pequeñas,  $-0.33$ ,  $-0.06$  y  $-0.17$  respectivamente.

Los promedios se presentan en la siguiente figura.



**Figura 2.3.8.-** Valores promedio de las emisiones de N<sub>2</sub>O y WFPS en este sitio

El intervalo de las emisiones es  $-95 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$  a  $80 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ , con un promedio general de  $-7.75 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ . Se puede pensar que existe una fuerte dependencia de las emisiones con el WFPS ya que presentan una correlación de 0.7453, pero al igual que los dos sitios anteriores presenta un alto contenido de materia orgánica con 3.35%, por lo que el comportamiento es muy parecido a las anteriores. En un 33.33% de los casos el comportamiento es de tipo negativo, un porcentaje igual (33.33%) la actuación es de tipo emisor, finalmente el 33.33% no se presentan emisiones. Es claro observar en el gráfico 2.3.8, que los meses de mayo y junio se presentó una fuerte sequía, por lo que no existieron emisiones.

Es importante notar que pese a la fertilización se encontraron emisiones negativas, pero también no se obtuvo emisiones. Un resultado muy similar es el que reporta Levine et al., 1996. Durante una época de alta sequía en Sudáfrica, concluyendo que en temporadas de intensa sequía no son propicias las emisiones de N<sub>2</sub>O, debido al muy bajo contenido de humedad en suelo.

La parcela de Progreso en forma general actúa en un 41% con un consumo en la concentración, mientras que, el 33% lo hace como emisor, y 26% de las ocasiones, las muestras analizadas, están por debajo del límite de detección del instrumento. Con una emisión promedio para la parcela de maíz de  $-32.5 \mu\text{g N}_2\text{O-N/m}^2 \text{ h}$ .

La fertilización en parcelas de cultivo es un factor primordial para los factores de emisiones de óxido nitroso. En la figura 2.3.9, se presentan las cuatro parcelas muestreadas, donde se puede observar que, cuando se tomaron muestras después de la fertilización existen más emisiones positivas (el 73 %), mientras que las muestras sin fertilizar (el 27%) presentan decrementos en las emisiones de  $N_2O$ .

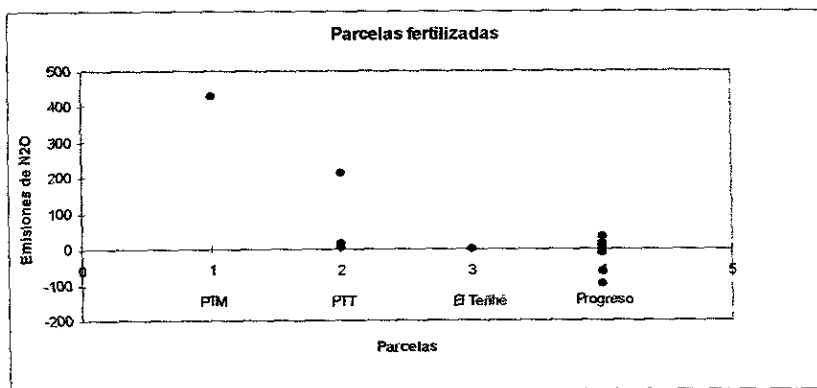


Figura 2.3.9.- Toma de muestra después de la fertilización.

En la figura 2.3.10 se tiene que el 34 % , las parcelas sin fertilizar son fuentes de emisión del  $N_2O$ , en tanto el 66% hay un decremento en las emisiones.

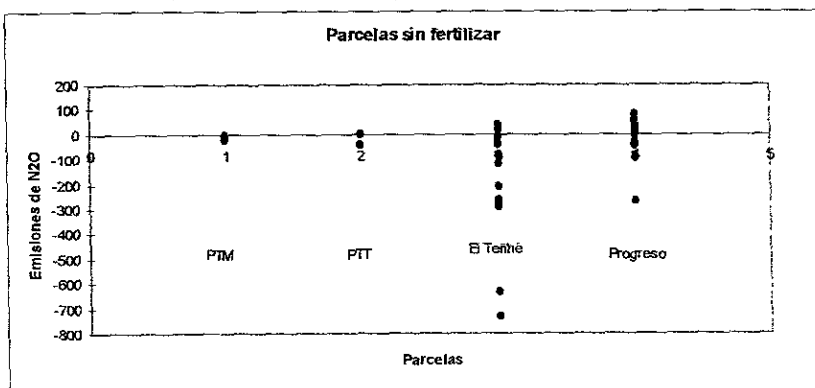
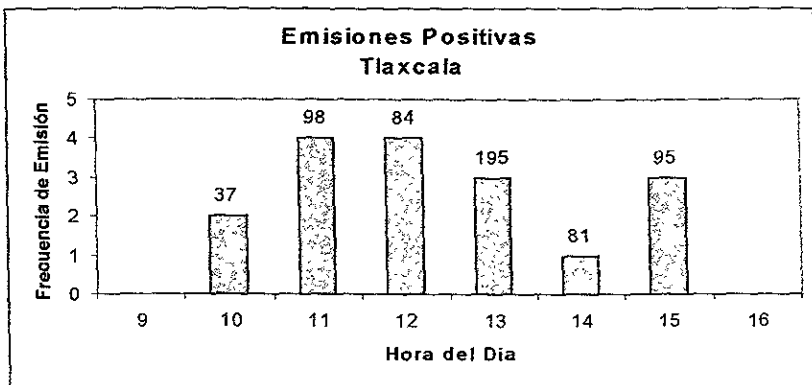


Figura 2.3.10.- Toma de muestra en parcelas sin fertilizar.

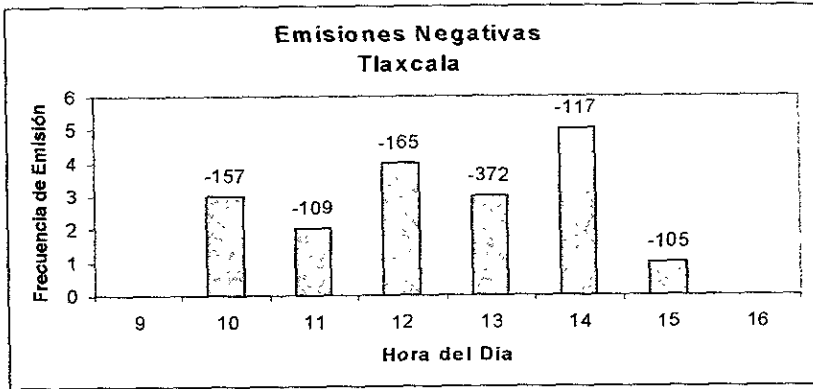
Las correlaciones presentadas tanto de temperatura del suelo, temperatura ambiente y pH, en la mayoría de los casos son muy bajas, por lo que se podría pensar que no están influyendo significativamente en dichas emisiones

Dentro de las parcelas del estado de Tlaxcala la humedad es un factor importante en las emisiones de  $N_2O$ , ya que presenta correlaciones con el WFPS muy buenas, y esto se observa en el comportamiento de los suelos (en forma general son emisores de  $N_2O$ ). En las parcelas del estado de Hidalgo, se observan decrementos en la concentración de  $N_2O$  (observando correlaciones muy malas con el WFPS), por lo que podría afectar otro factor que podría ser el alto contenido de materia orgánica en los suelos.

Tratando de buscar otra explicación para entender y comprender el comportamiento de las parcelas de cultivo, se analizó las emisiones durante la variación diurna. Esto es dividir las emisiones tanto positivas como negativas, a distintas horas del día y con que frecuencia se presentan, como se muestra en las figuras 2.3.11 a 2.3.12.



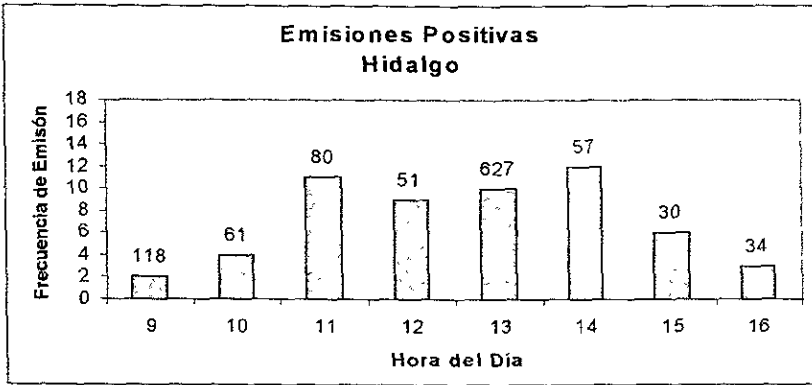
**Figura 2.3.11.-** Relación de la variación diurna y las emisiones de  $N_2O$ , además del promedio de emisión para esa hora.



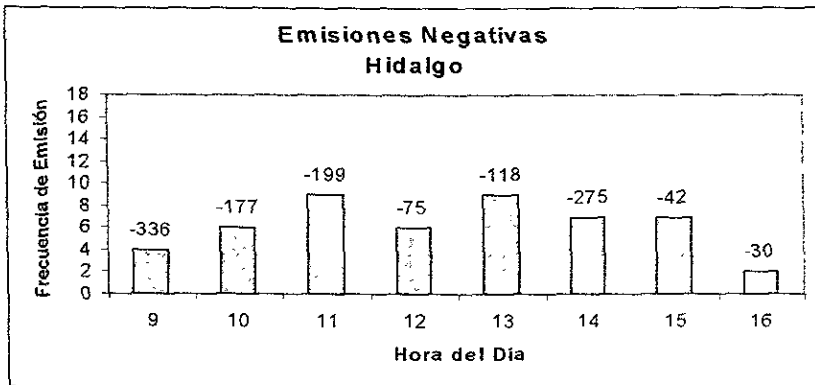
**Figura 2.3.12.-** Relación de la variación diurna y las emisiones de  $N_2O$ , además del promedio de emisión para esa hora.

La figura 2.3.11 nos muestra que a las 11, 12 y 13 horas del día, presentan un máximo de emisiones, en donde la mayor intensidad en emisión fue a las 13 horas, Haciendo notar que a las 15 horas también se presentó una frecuencia de emisión alta. Esto nos dice, que conforme avanza el tiempo, se alcanza un máximo en la temperatura al medio día, por lo puede ser favorable la emisión de  $N_2O$  y desfavorable el consumo de éste gas, en la figura 2.3.12 se aprecia una intensidad más alta que en la figura 2.3.12, conforme avanza el día las emisiones negativas tiendes a disminuir, pero al llegar a las 12 presenta una frecuencia alta (donde se da un alta frecuencia en emisiones tanto positivas como negativas, pero la intensidad de las emisiones negativas es mayor, por lo que se podría estar favoreciendo el consumo de  $N_2O$ ), con una intensidad relativamente alta, a las 13 y 14 horas regresan al comportamiento normal, a las 15 horas disminuyen las frecuencias de emisión, en comparación con las positivas que aumentan.

En las figura 2.3.13 y 2.3.14 se observan que, las frecuencias de emisiones positivas, al acercarse el medio día son mayores que las negativas, pero no en intensidad, a excepción de las 13 horas, donde la intensidad de la emisión es muy alta. Se puede decir entonces que, se presentan más frecuentemente las emisiones positivas, pero en las emisiones negativas, el consumo de  $N_2O$  es mucho mayor que la producción de  $N_2O$ .



*Figura 2.3.13.- Relación de la variación diurna y las emisiones de N<sub>2</sub>O, además del promedio de emisión para esa hora.*



*Figura 2.3.14.- Relación de la variación diurna y las emisiones de N<sub>2</sub>O, además del promedio de emisión para esa hora.*

## CONCLUSIONES

Las emisiones en las parcelas de trigo y maíz en el estado de Tlaxcala fueron mucho más intensas que las presentadas en las parcelas de El Teñé y Progreso en el estado de Hidalgo. Pero estas 2 parcelas del estado de Hidalgo actúan en la mayoría de los casos como aparente sumideros y en ocasiones bastante fuertes. Lo que nos da una idea de lo que ocurre con el óxido nitroso en sistemas naturales, como es, los suelos pueden emitir este gas a la atmósfera o lo pueden estar consumiendo, dependiendo de ciertos factores, biológicos, físicos y químicos del suelo, así como aspectos climáticos.

En las parcelas de Tlaxcala, después de la fertilización, las emisiones son altas con humedad también altas. En las parcelas de Hidalgo la fertilización se hizo con humedad residual (humedad que ya tenía la tierra) por lo que podría no favorecer las emisiones de  $N_2O$ . Entonces, los fertilizantes en suelos de cultivo son una gran fuente de emisión de  $N_2O$ , cuando las condiciones de humedad son favorables.

Las correlaciones entre las emisiones de  $N_2O$  y el WFPS, muestran que; en las parcelas de Tlaxcala el WFPS es factor primordial, mientras que en las parcelas del estado de Hidalgo ya no lo es. El contenido de materia orgánica podría ser el responsable de esta situación. Lo anterior puede observarse de la siguiente forma: A medida que aumenta la cantidad de materia orgánica en los suelos de muestreo (3.5%, dentro de las parcelas de Hidalgo) las emisiones disminuyen, mientras que suelos que presentan cantidad de materia orgánica menor (1.6%, en las parcelas de Tlaxcala), favorecen las emisiones de óxido nitroso a la atmósfera.

La variación diurna y su relación con las temperaturas del suelo y del ambiente, junto con el pH del suelo, podrían estar afectando muy significativamente a los factores de emisión de  $N_2O$ , puede ser que factores biológicos también participen en dicha emisión, ya que existen evidencias de que esto ocurre, según autores como Teira en España, 1998 que encuentra emisiones negativas y los relaciona con actividad microbiológica y menciona que el comportamiento de los suelos de cultivo no solo es un emisor, sino también sumidero.

No se cuenta con datos suficientes del contenido de nitratos o nitritos, así como el contenido de amonio en el suelo, pero es evidente notar que ambos procesos, de nitrificación y desnitrificación, se encuentran presentes en los suelos (actúan como fuentes de  $N_2O$ ). Durante las emisiones de tipo negativo, es importante decir que son varios los factores que pueden estar

afectando las concentraciones del  $N_2O$  (se conoce que a un muy alto nivel de Humedad o a un valor muy ácido de pH se consume  $N_2O$ ) y se desconocen los mecanismos por los cuales sucede este fenómeno.

Es importante considerar que dentro de la cámara de muestreo, la concentración se incrementa más que si estuviera abierta, donde la circulación normal de la atmósfera puede estar removiendo el  $N_2O$  después de que se ha formado. Bajo este principio se basa nuestro muestreo.

Los factores de emisión que se producen en suelos agrícolas, son muy dependientes de las características físicas del suelo, además de que también dependen estrechamente de las condiciones meteorológicas, por lo que no se pueden considerar constantes para periodos largos.

Los flujos de óxido nitroso obtenidos, se encuentran en el rango de resultados reportados en la literatura por otros autores en latitudes tropicales, bajo condiciones muy semejantes, tanto en muestreo como de análisis, por ejemplo Sanhuesa en la Savanna tropical en Venezuela durante temporadas de sequía y lluvias, encuentra flujos que van desde -6 hasta  $23 \mu g N_2O-N/m^2h$ ; en Sudáfrica en temporada de sequía extrema, Levine reporta emisiones por debajo del límite de detección de su instrumento; En Jalisco se encontró en bosques bajo temporada de secas, flujos por debajo del límite de detección del cromatógrafo; en Mainz Alemania Felssa encuentra emisiones de suelos agrícolas antes de fertilizarlos de 0.5 a  $16 \mu g N_2O-N/m^2h$ , cuando éstos se fertilizaron se observan incrementos de emisiones mayores a  $43 \mu g N_2O-N/m^2h$ . Por lo que es posible afirmar que los resultados se encuentran en los rangos esperados, por lo que, una vez ajustados ciertos parámetros experimentales y con un mayor número de resultados, es posible usarlos para validación de modelos.

Para la elaboración de Inventarios de emisiones de óxido nitroso confiables, en sistemas agrícolas, se requiere de muestreos frecuentes conociendo las características del terreno y las condiciones meteorológicas del sitio.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Garber W. D., Halhoff-Stemping I., Leumeier G. Stix E., Brackemann H., Fichtner W., Koch W., Plehn W., Salzburger M., Jakobi H. W., Pahlek G., Bunge T., Rid U., Scharer B., Nantek H. J., and Lohrer W. ***"Reponsibiliti Means doing without"***, The Federal Environment Agency (Federal Republic of germany), Agosto 1989.
- 2.- Goody R. M. and Yung Y. L. ***"Atmospheric Radiation second edition"***, Oxford University Press 1989, pp. 210-211.
- 3.- Sanhuesa E., Min Hoo.W., Scharffe D. y Crutzen J. ***"Production of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, y CO<sub>2</sub> from Soils in the Tropical Savanna During the Dry Season"***, J. Atmospheric Chemistry, 7, pp. 93-105, 1988.
- 4.- Conrad R., Seiler W., Bunse g. ***"Factor Influencing the Loss of Fertilizer Nitrogen into the Atmosphere as N<sub>2</sub>O"***, J. of Geophys. Res. 88 :C-11, pp. 6709-6718, 1983.
- 5.- Robertson K. ***"Nitrous Oxide Emission in Relation to Soil Factors at Low to Intermediate Moisture Levels"***, J. environ. Qual. 23, pp. 805-809, 1994.
- 6.- Wuebbles J. and Edmonds J. ***"Primer on Green house Gases"***, Lewis Publish Shers, 1991.
- 7.- Finlayson-Pitts B. and J. N. Pitts, Jr: Wiley J. and Sons ***"Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimentals Techniques"***, 1986.
- 8.- Matthews E. ***"Nitrogenous Fertilizers : Global Distribution of Consumption and Associated Emissions of Nitrous Oxide and Ammonia"***, Global Biogeochemical Cycles, 8 : 4, pp. 411-439, Dicember 1994.
- 9.- Bauwman A. F., Van Der Hoek K. W. And Olivier J. G. J. ***"Uncertainties in the Global Source Distribution of Nitrous Oxide"***, J. of Geophys. Res., 100 :D2, pp. 2785-2800, 1995.
- 10.- IPCC ***"Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories"***, Reference Manual, 3, 1995.
11. Delwiche C. C. ***"La Biósfera"***, American scientific, Ed. Madrid, 1982.
- 12.- Roger J. G. And Whitman W. B. ***"Microbial Production and Cosumption of Greenhouse Gases Methane, Nitrogen Oxides and Halomethanes"***, American Society for Microbiology, 1991.

- 13.- Vitousek P., Matson P., Volkman C., Maass J.M and García G. **"Nitrous Oxide Flux from Day Tropical Forest"**, Global Biogeochemical Cycles, 3:4, pp. 375-382, 1989.
- 14.- Kay B. E. and Barner R. A. **"Global Environment Water, Air and Geochemical Cycles"**, Editorial Prentice Hall, 1996.
- 15.- Seiler W. And Conrad R. **"Field Measurements of Natural and Fertilizer-Induced N<sub>2</sub>O Release Rates from Soils"**, J Air Pollution Control Association 31:7, pp. 767-772, 1981.
- 16.- García M. G., Maass J. M., Vitousek P. M. **"Transformaciones del Nitrógeno Y Flujos de Oxido Nitroso en un Bosque Tropical Deciduo"**, oecologia, 88, pp. 362 - 366, 1991.
- 17.- Sanhuesa E., Min Hoo.W., Scharffe D., Donoso L. y Crutzen J. **"N<sub>2</sub>O and NO Emissions From Soils of the Northern Part of the Guayana Shield, Venezuela"**, J. of Geophys. Res, 95 : D-13, pp. 22481-22488, 1990.
- 18.- Donoso L., Santana R., Sanhueza E. **"Seasonal Variation of N<sub>2</sub>O Fluxes at a Tropical Savanna Site: Soil Consumption of N<sub>2</sub>O During the Dry Season"**, J. Of Geophys. Res., 20:13, pp 1379-1382, 1993.
- 19.- Wiesen P., Kleffmann J., Kurtenbach R. and Becker K. H. **"Surface Catalysed Conversion of NO<sub>2</sub> a New Source of Atmospheric N<sub>2</sub>O"**, Proceedings of an International Symposium, Maastricht, The Netherlands, pp. 311-316, 1993.
- 20.- Harrison R. M., Yamuñki S., Goulding K. W. T. y Webster C. P. **"Effect of Fertilizer Application on NO and N<sub>2</sub>O Fluxes From Agricultural Fields"**, J. of Geophys. Res. 100 : D-12, pp. 25923-25931, 1995.
- 21.- Felssa H. and Dorsch P. **"Seasonal variation of N<sub>2</sub>O and Fluxes in Differently Managed Arable Soils in Souther Germany"**, J. Geophys. Res., 100 :D11, pp. 23115-23124, 1995.
- 22.- Schiller C. L. y Hastie D. R. **"Nitrous Oxide and Methane Fluxes From Perturbed and Un perturbed Boreal Forest Sites in Nothern Ontario"**, J. of Geophys. Res., 101 :D17, pp. 22767-22774, 1996.
- 23.- Levine J. S., Winstead E. L., Parson D. A., Scholes M. C., Scholes R. J., Cofer III W. R., Cahoon D. R. and Sebacher D. I. **"Biogenic Soil Emission of Nitric Oxide (NO) and Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) from Savannas in South Africa : The Impact of Wetting and Burning"**, J. Geophys. Res., 101 :D19, pp. 23689-23697, 1996.

- 24.- Veldkamp E. and Keller M. **"Nitrogen Oxide Emissions from Banana Plantation in the Humid tropica"**, J. Geophys. Res, **102 :D13**, pp 15889-15898, 1997.
- 25.- Veldkamp E., Keller M. and Nuñez M. **"Effects of Pasture Management on N<sub>2</sub>O and NO emissions from soils in the Humid Tropics of Costa Rica"**, Global Geochemical Cycles, **12 :1**, pp. 71-79, 1998.
- 26.- Cleemput V. O., Vermoesen A., Cornelis-Jan de Goot and Van Ryckeghem K. **"Nitrous oxide Emissions out of Grassland"**, Proceedings of an International Symposium, Maastricht, The Netherlands, pp. 145-152, 1993.
- 27.- Skiba Ute, Folwer D. and Smith K. **"Emissions of NO and N<sub>2</sub>O from Soils"**, Proceedings of an International Symposium, Maastricht, The Netherlands, pp. 153-158, December 1993.
- 28.- Teira-Estmagés M. R., Van Cleemput and Porta-Casanellas J. **"Fluxes of Nitrous Oxide and Molecular Nitrogen from Irrigated Soil of Cataluña (España)"**, J. of Environmental Quality, **27**, pp 687-697, 1998.
- 29.- Gobierno del Estado de Hidalgo, Dirección de Sistemas.
- 30.- Gobierno del Estado de Tlaxcala, Dirección de Sistemas.
- 31.- Operation Manual, **"Detectors (Flame ionization, Thermal Conductivity, Electron Capture)"**, Tracor Instruments Vol. 3, October 1987.
- 32.- Grob K. **"Classical Split and Splitless injection in Capillary G. C"**, 2<sup>nd</sup> Edition, Ser. Chromatographic Methods, Editorial Huething Heidelberg ; Basel, New York.
- 33.- Mortimer CH. E. **"Química"**, Grupo Editorial Iberoamericano, 1983.
- 34.- Duhne C., Ortégón D. A., Domínguez X. A. **"Química General y Orgánica"**, segunda edición, Editorial McGraw-Hill, México 1983.
- 35.- Guerasimov Ya., Dreving V., Eriomin E., Kisieliov A., Lebedev V., Panchenkov G. **"Curso de Química Física"**, cuarta edición, Editorial Mir, Moscú 1986.
- 36.- Rood D. **"A Practical Guide to the Care, Maintenance, and Troubleshooting of capillary Gas Chromatographic Systems"**, 2<sup>nd</sup> Edition, Editorial Hüthig, Alemania 1995.
- 37 - Jennings W. **"Gas Chromatography With Glass Capillary Columns"**, 2<sup>nd</sup> Edición, Academic Press, California 1986.

- 38.- McNair H.M. and Bonelli E. J. **"Basic Gas Chromatography"**, 5° Ed, 1969.
- 39.- Grob L. R. **"Modern Practice of Gas Chromatography"**, 3° Ed., 1995.
- 40.- Neter J., Kutner M. H., Nachtsheim C. J. and Wasserman W. **"Applied Linear Regression Models Thri Editions"**, IRWIN, 1996.
- 41.- McCormick D. and Roach A. **"Measurement, Statistics and Computation"**, Analytical Chemistry by Open Learning, pp 333-342, 1987.
- 42.- Hamilton L. C. **"Regression with Graphics"**, Brooks/Cole Publishing Company Pacific Grove, California, 1992.
- 43.- Spiridonov V. P. y Lopatkin A. A. **"Tratamientos matemáticos de Datos Físico-Químicos"** Ed. Mir, moscú 1973
- 44.- Anderson R. L. **"Practical Statistics for Analytical Chemists"**, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1987.
- 45.- Anuario del Observatorio Astronomico Nacional 1992, Instituto de Astronomia-UNAM, México DF. 1991.
- 46.- Nilsson A. **"Greenhouse Earth"**, British Library Cataloging in Publication Data, 1992.

## AGRADECIMIENTOS

- Al INE y PNUD por el apoyo para la realización de la maestría y la tesis.
- Al Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez, por su gran disposición de ayuda durante la maestría
- Al Dr. Rigoberto Longoria Ramírez por su asesoría y apoyo a la realización de ésta tesis
- A José Manuel Hernández Solís por el auxilio y asesoría en las técnicas cromatográficas.
- Al CCA y al departamento de Físico-Química Atmosférica, por el espacio físico de sus instalaciones y recursos técnicos e instrumentales.
- A los profesores que me llevaron durante el proceso enseñanza-aprendizaje a la adquisición de nuevos y muy variados conocimientos.
- Al Ing. Alfredo Rodríguez Manjárez por el apoyo a la construcción de las cámaras de muestreo.
- A mis sinodales, por sus atenciones, interesantes comentarios y sus valiosas aportaciones, para la realización de ésta tesis:
  - Mtro. Armando Báez Pedrajo
  - Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández
  - Dra. Irma Rosas Pérez