

01177
25

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**División de Estudios de Postgrado
de la Facultad de Ingeniería**

División de Ingeniería Ambiental

**INVENTARIO DE EMISIONES BIOGÉNICAS
A LA ATMÓSFERA EN LA ZONA
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO**

TESIS
que para obtener el título de
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
presenta:

Héctor Erik Velasco Saldaña

20030

Director de tesis: Dr. Juan Rubén Varela Ham

México D.F. Abril del 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Inventario de Emisiones Biogénicas a la Atmósfera en la Zona Metropolitana del Valle de México

Universidad Nacional Autónoma de México
División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería
División de Ingeniería Ambiental

Héctor Erik Velasco Saldaña
Maestría en Ingeniería Ambiental
Abril del 2001

A Vane

Contenido

	Resumen	iii
	Antecedentes	iv
	Alcances y justificación	v
1.	Emisiones de hidrocarburos no metano biogénicos	1
1.1.	Concentraciones en ambientes naturales	2
1.2.	Medición de emisiones	4
1.3.	Química atmosférica	9
1.4.	Impacto en la formación de ozono	10
1.5.	Importancia biológica	12
2.	Emisiones de NO_x del suelo	15
2.1.	Procesos bioquímicos en la producción y consumo de NO _x (nitrificación y desnitrificación)	17
2.2.	Proceso de intercambio de NO _x entre el suelo y la atmósfera	19
3.	Generalidades de los inventarios de emisiones a la atmósfera	27
3.1.	Definición	28
3.2.	Aplicaciones	28
3.3.	Clasificación	30
3.4.	Contaminantes a considerar	31
3.5.	Clasificación de las fuentes de emisión	31
3.6.	Planeación de un inventario de emisiones	33
4.	Algoritmo para cuantificar las emisiones biogénicas en la ZMVM	37
4.1.	Características del inventario de emisiones biogénicas para la ZMVM	38
4.2.	Sistema para estimar las emisiones de HCNM	40
4.2.1.	Base de datos de uso de suelo	42
4.2.2.	Características de los bosques y áreas verdes de la ZMVM	46
4.2.3.	Radiación fotosintéticamente activa (PAR)	48
4.2.4.	Temperatura ambiental	53
4.2.5.	Factores de emisión	55
4.2.6.	Densidad de biomasa	57
4.3.	Emisiones de NO _x	59
4.4.	Compilación y cálculo de las emisiones	62
5.	Resultados	63
5.1.	Emisiones en función de los parámetros climatológicos	64
5.2.	Estimación de las emisiones mensuales y anuales	66
5.3.	Mapas de emisiones biogénicas en la ZMVM	73
6.	Conclusiones	79
6.1.	Posibles fuentes de incertidumbre	81
6.2.	Trabajos futuros	82
6.2.1.	Implementación de un inventario de emisiones biogénicas en tiempo real	84
	Anexos	85
Anexo A	Variaciones diurnas en las concentraciones de HCNM en ambientes naturales	86
Anexo B	Efectos ambientales en las emisiones de HCNM	89
Anexo C	Procesos responsables de la biosíntesis de los HCNM	95
Anexo D	Oxidación de los hidrocarburos biogénicos en la troposfera	98
Anexo E	Modelo para cuantificar los efectos en el ozono por hidrocarburos biogénicos	108
Anexo F	Química de los NO _x en la atmósfera	111
Anexo G	Bosques y áreas verdes de la ZMVM	115
	Referencias y bibliografía	119

Resumen

El objetivo de este trabajo es cuantificar las emisiones biogénicas de la Zona Metropolitana del Valle de México en función de su ubicación espacial y temporal, generando un inventario de emisiones biogénicas que sirva como dato de entrada a modelos matemáticos de calidad del aire.

El inventario consiste en un sistema que conjuga modelos de emisiones biogénicas con la información disponible sobre las características de la vegetación, bosques y climatología de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). Los compuestos que se cuantifican son: monoterpenos, isopreno, otros hidrocarburos volátiles no metano (alcanos, acetatos, cetonas, éteres, en general hidrocarburos oxigenados con tiempo de vida menor a un día) y NO_x , ya que son las especies precursoras de contaminantes secundarios como el ozono y los aerosoles fotoquímicos.

Para estimar las emisiones biogénicas se requiere del cálculo de la biomasa del lugar y conocer las tasas de emisión de las especies más representativas; la biomasa depende de las especies de la región, de su distribución, densidad y características físicas (altura, densidad de follaje, radio de carona, etc.); mientras que la tasa de emisión depende de la especie y las condiciones ambientales, principalmente temperatura y radiación. La distribución de las diferentes especies, su densidad y características son obtenidas del Registro Federal Forestal, (CORENA, 1995), de mapas de uso de suelo (INEGI, 1998), (Guía Roji, 1997), de fotos LANDSAT y fotografías aéreas; la temperatura en función del tiempo se estima a partir de un trabajo estadístico de las temperaturas reportadas por la Red Automática de Monitoreo del D.D.F. en los últimos 13 años; y la radiación fotosintéticamente activa (PAR), por medio de una campaña realizada en este trabajo en un bosque típico de encinos de la ZMVM.

En este trabajo se encontró que las emisiones biogénicas aportan el 7% de los hidrocarburos totales y el 1% de los NO_x en la ZMVM; mientras en otras áreas metropolitanas, como Atlanta, las fuentes biogénicas aportan hasta el 70% de las emisiones totales de hidrocarburos (Chameides *et al.*, 1988), teniendo que considerarse para el desarrollo de planes para reducir el nivel de ozono y $\text{PM}_{2.5}$ en áreas urbanas, despreciarlas conlleva a sobreestimar la efectividad de las estrategias propuestas. Los resultados de este trabajo, al ser aplicados en trabajos futuros con modelos de calidad del aire, como el Urban Air Model (EPA, 1997), permitirán estimar el impacto de las fuentes biogénicas en la formación de ozono y partículas de origen fotoquímico.

Antecedentes

Los contaminantes atmosféricos no solo provienen de fuentes antropogénicas, sino también de fuentes naturales. Aunque a nivel global las fuentes naturales sobrepasan a las provenientes de las actividades humanas, se les ha dado menor importancia, ya que las antropogénicas están concentradas en áreas reducidas. Las emisiones de fuentes naturales, geológicas y biogénicas incluyen compuestos sulfurosos y nitrosos, monóxido de carbono, metano e hidrocarburos no metano. En tiempos preindustriales las emisiones naturales de hidrocarburos volátiles y NO_x eran las encargadas de controlar la capacidad de oxidación y auto limpieza de la atmósfera, pero hoy en día este fenómeno se ha desequilibrado.

Son los combustibles fósiles la fuente principal de NO_x en la atmósfera, sin embargo las fuentes naturales tienen una aportación muy importante. Estas fuentes incluyen relámpagos, incendios forestales y actividad microbiana del suelo; las dos primeras son muy complicadas de evaluar debido a su naturaleza, mientras que la tercera puede ser solamente cuantificada con poca precisión. Las emisiones provenientes de la actividad microbiana del suelo representa aproximadamente el 4% del total, el cual es muy inferior al 88% de las emisiones provenientes de la combustión (Pierce T. E. y Novak J. H., 1991).

Los compuestos orgánicos volátiles biogénicos son un grupo de hidrocarburos emitidos a la atmósfera por vegetación, suelos y océanos. La fuente más importante es la vegetación, principalmente los bosques, siendo el isopreno y los monoterpenos las principales emisiones. Estos compuestos contribuyen a la producción de ozono en la troposfera, influyen en la capacidad de oxidación de la atmósfera, producen ácidos orgánicos y nitritos y contribuyen con una fracción de los aerosoles orgánicos. Los hidrocarburos volátiles no metano (HCNM) tienen un papel muy importante en la formación de ozono troposférico y en el cambio climático global, lo que ha incrementado el interés en su cuantificación y relación con la química atmosférica urbana.

En la década de los sesentas, se identificó por primera vez a la vegetación como fuente emisora de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera. Rasmussen y Went (1965) identificaron que dichos compuestos eran principalmente isopreno y monoterpenos, estimando su emisión a nivel global entre 230-460 Tg/año. Rasmussen y Khalil (1988) calcularon que las emisiones de isopreno son 452 Tg/año, mientras que las emisiones totales de HCNM alcanzan 827 Tg/año (Allwine *et al.*, 1992).

A partir de los años ochenta se empezaron a desarrollar modelos para cuantificar las emisiones biogénicas, generando inventarios de emisiones a nivel regional y global, con el objetivo de aplicarlos a modelos de calidad del aire, entre los que destacan: Biogenic Emissions Inventory System, BEIS (Geron y Terri, 1995) y Biogenic Model for Emisión Estimation, BIOME (Mayenkar K. *et al.*, 1990).

Los HCNM biogénicos tienen gran importancia a nivel local y regional en la formación de oxidantes fotoquímicos (Fehsenfeld *et al.*, 1992). En muchas ciudades se ha atacado el problema del ozono con políticas enfatizadas en el control de algunas emisiones antropogénicas (vehículos e industria), despreciando la contribución de las fuentes biogénicas. Las emisiones biogénicas por lo general a nivel local son inferiores que las antropogénicas, pero deben de considerarse para decidir que emisiones antropogénicas deben controlarse, las emisiones de NO_x o de hidrocarburos volátiles, con el objeto de reducir los niveles de ozono. El primero en considerar las emisiones biogénicas fue Chameides *et al.* (1988), demostrando su importancia en el área metropolitana de Atlanta, al concluir que si se consideraban, las medidas de control deberían de enfocarse a la reducción de NO_x en lugar a las de hidrocarburos volátiles de origen antropogénico, contrariamente a lo que previamente se pensaba. Si se subestiman las emisiones biogénicas, se sobreestima la efectividad de las estrategias para reducir las concentraciones de ozono mediante la reducción de emisiones antropogénicas.

Alcances y justificación

Para el desarrollo de esta tesis, a manera de introducción en el primer y segundo capítulo se tratan a detalle los procesos por los cuales la vegetación emite HCNM, y la actividad microbiana del suelo NO_x , respectivamente, así como los diferentes factores ambientales que influyen en ellos. También se explica la química de estos compuestos en la atmósfera, su relación con el ambiente y las técnicas para identificarlos y cuantificarlos. El objetivo de estos capítulos es presentar la importancia de las emisiones biogénicas dentro de la troposfera, su influencia en las concentraciones de ozono y demás efectos al ambiente, demostrando la necesidad de generar un inventario de emisiones en función del espacio y el tiempo, como una herramienta en el diseño de estrategias para abatir las concentraciones de ozono en áreas urbanas rodeadas de áreas boscosas.

En el tercer capítulo se establecen los conceptos generales de un inventario de emisiones, con el fin de ubicar al lector en un contexto general. Se parte de una definición y clasificación en función de los objetivos finales, explicando la amplia variedad de aplicaciones que puede tener. Posteriormente se propone una planeación de desarrollo del inventario, identificando las características y parámetros que se deben considerar, dando la importancia de cada uno. Desde la definición se enfoca cada punto discutido al inventario de emisiones biogénicas propuesto, sin detallar mucho en las emisiones provenientes de otros tipos de fuentes.

En el cuarto capítulo se describe el algoritmo desarrollado en este trabajo para la cuantificación de las emisiones de HCNM y NO_x , explicando tanto los modelos, como los datos que se requieren, entre los que destacan el uso del suelo, la radiación fotosintéticamente activa y la temperatura ambiental en función de la hora del día y época del año, las características de los árboles de la ZMVM, etc.

En el quinto capítulo se presentan los resultados de las emisiones biogénicas cuantificadas en diversos escenarios, es decir con diferentes condiciones de radiación, temperatura y nubosidad. Se analizan las emisiones calculadas en toda la región de modelación, así como las emisiones en las celdas más impactadas en forma mensual y horaria.

Finalmente, en el sexto capítulo se discuten los resultados obtenidos, la incertidumbre en el algoritmo propuesto y datos de entrada. También se proponen trabajos futuros para mejorar la precisión del inventario y conocer el impacto que tienen éstas emisiones en las concentraciones de contaminantes secundarios en la ZMVM.



1. Emisiones de hidrocarburos no metano biogénicos

Las emisiones biogénicas se definen como todo compuesto emitido por reacciones biológicas, sin intervención alguna del ser humano. Las principales fuentes de este tipo son la vegetación, la actividad microbiana en suelos y océanos, entre otros. Estas emisiones incluyen compuestos sulfurosos y nitrosos, monóxido de carbono, metano, hidrocarburos no metano y óxidos de nitrógeno, siendo estas dos últimas las más importantes en la química de la troposfera.

En cuanto a las emisiones de hidrocarburos no metano (HCNM), la vegetación es la principal fuente a nivel global, siendo el isopreno y los monoterpenos las emisiones más importantes. Estas emisiones han tenido especial interés desde hace década y media aproximadamente, ya que juegan un rol esencial en:

- 1) la química troposférica global
- 2) la formación de oxidantes fotoquímicos a nivel regional
- 3) el balance global del ciclo del carbono
- 4) la producción de ácidos orgánicos, contribuyendo a la deposición ácida en áreas rurales

El objetivo de este capítulo es hacer una revisión de los procesos por los cuales las plantas emiten HCNM, los factores ambientales que influyen en estas emisiones, su química en la atmósfera y las técnicas para identificarlos y medirlos, enfocado a mostrar la importancia de las emisiones biogénicas dentro de la troposfera, su influencia en las concentraciones de ozono y demás efectos al ambiente, así como la necesidad de generar un inventario de emisiones en función de la ubicación espacial y el tiempo, como herramienta en el diseño de estrategias para abatir las concentraciones de ozono en zonas urbanas rodeadas de áreas boscosas como la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

1.1. Concentraciones en ambientes naturales

Las concentraciones de HCNM en ambientes naturales han sido medidas en diversos lugares, representando diferentes tipos de vegetación. En la tabla 1.1 se presenta un resumen de las concentraciones típicas en estas mediciones, las cuales son un indicativo de las variaciones que se presentan en función de localización y época del año.

Además de los HCNM mencionados, también se han observado otra gran variedad de hidrocarburos en atmósferas naturales. En la tabla 1.2 se muestran los promedios de las concentraciones de hidrocarburos medidos en un área boscosa al sureste de Estados Unidos durante el verano de 1990. Además se indica el porcentaje de carbono que representa cada clase de compuestos. Los HCNM biogénicos representados por el isopreno y los monoterpenos aportan la mayor fracción del porcentaje de carbono atmosférico. En contraste, los alcanos y los aromáticos, que parecen ser de origen antropogénico en su mayor parte, aportan un 13% del total del carbono observado (Montzka *et al.*, 1992). Aparte, los hidrocarburos oxigenados, alcoholes y carbonilos constituyen un 40% de los hidrocarburos volátiles observados en dicho sitio. La fuente de estos compuestos no está muy bien establecida, sin embargo su presencia en atmósferas rurales es omnipresente.

En la figura 1.1 se muestran las diferencias en la composición de HCNM en dos lugares rurales diferentes durante una campaña en verano, el primero en el sureste (Kinterbish, Alabama) y el segundo en zonas montañosas al oeste (Niwot Ridge, Colorado). Existen diferencias importantes entre los HCNM observados en estos sitios. Primero, en términos del carbono total presente en la atmósfera, la concentración en ppbvC en el lugar al oeste es casi tres veces menor que la del lugar al sureste. La composición de los compuestos es también sustancialmente diferente. En el lugar al oeste, los HCNM naturales, los isopreno y terpenos constituyen únicamente el 6% de los compuestos identificados, mientras que los carbonilos y alcoholes son las especies dominantes, con una aportación del 68%. Análisis preliminares de estos resultados indican que en el lugar al sureste, los carbonilos como el metil vinil cetona y metacroleína son principalmente productos de

HCNM biogénicos (Montzka *et al.*, 1992), mientras que los alcoholes pueden ser principalmente emisiones particulares de dicho bosque (MacDonald y Fall, 1992; P.D. Goldan *et al.*, 1992).

Tabla 1.1. Concentraciones promedio típicas de isopreno y terpenos de diversos lugares

Especies	Niwot Ridge ^{a,b} Elevación 3 km (Montañas Rocallosas)			Georgia FSU ^c (Bosque)	Roma Italia ^d (Bosque)	Brasil Amazonas ^e (Bosque)	Kenia ^e (Tierra de agricultura)		Nigeria ^f (Trópico)	Montes Apalaches ^g (Montaña boscosa)				Suroeste de Francia ^g (Rural)	
	V	V	O	V	V	O	V	ES	ELL	V	I	P	V	O	V
Isopreno		0.63	0.11	1.4	--	5.45	2.04	0.04	<0.01	1.21	0.02	0.10	1.10	<0.01	0.19
α -pinina	0.05	0.14	0.07	0.80	1.5	0.2	0.10	<0.01	<0.01	0.06	0.03	0.04	0.04	0.05	--
β -pinina	0.97	0.08	0.07	0.43	0.18	0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	--	--	--	--	--
Δ -3- careno	0.05	--	--	0.90	0.06	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	--	--	--	--	--
Camfeno	0.04	0.04	0.05	0.09	--	0.04	0.03	<0.01	<0.01	0.01	--	--	--	--	--
Limonina	0.03	0.05	0.03	0.08	0.04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Mirceno	--	--	--	0.68	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

^aRobert *et al.*, (1983).

^bGreenberg y Zimmerman (1984).

^cShaw *et al.* (1983).

^dCiccioli *et al.* (1984).

^eZimmerman *et al.* (1988).

^fSeila (1984).

^gKanakidou *et al.* (1989).

Concentraciones promedio en ppb. V: verano; O: otoño; P: primavera; I: invierno; ES: Estación seca; ELL: estación de lluvias

Tabla 1.2. Concentraciones típicas de compuestos orgánicos volátiles en un bosque del sureste de Estados Unidos. Verano de 1990

Compuesto	Ppb	Porcentaje del carbono total detectado
Alcanos		30
Propano	2.75	
i-butano	0.40	
n-butano	0.62	
i-pentano	0.45	
n-pentano	0.24	
2,3 dimetilbutano	0.030	
2-metilpentano	0.11	
3-metilpentano	0.060	
n-hexano	0.090	
Aromáticos		5
Benceno	0.13	
Tolueno	0.15	
Metilciclohexano	0.017	
m&p xileno	0.050	
o-xileno	0.022	
Etilbenceno	0.017	
HCNM biogénicos		29
Isopreno	0.90	
α -pinina	0.75	
β -pinina	0.40	
Camfeno	0.062	
p-cimina	0.015	
Otros VOCs		36
Acetaldehido	0.85	
Metanol	6.0	
Etanol	0.95	
Acetona	3.3	
Metilacetona	0.31	

Los promedios listados son el promedio de los compuestos medidos durante un periodo de 6 semanas. (Fehsenfeld *et al.*, 1992)

Composición de VOCs concentraciones a las 16:00 hrs.

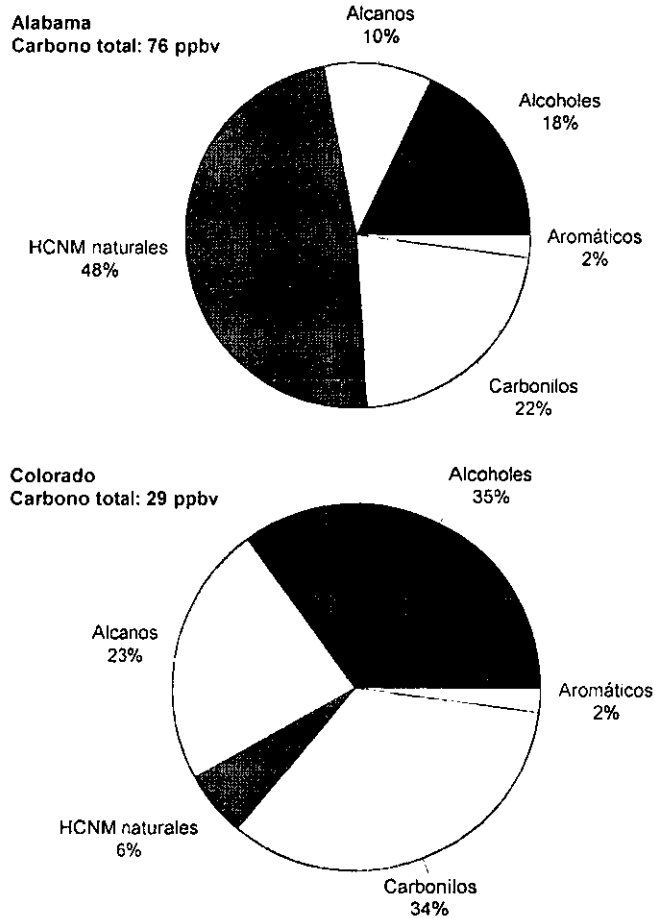


Fig. 1.1. Composición representativa de compuestos orgánicos volátiles en 2 localidades rurales, durante mediciones en la tarde. Las gráficas muestran la composición promedio de hidrocarburos volátiles a las 4:00 p.m. Las mediciones se realizaron durante el verano de 1990 en Kinterbish, Alabama y durante el verano de 1991 en Niwot Ridge, Colorado. (Montzka *et al.*, 1992; MacDonald y Fall, 1992; P.D. Goldan *et al.*, 1992).

1.2. Medición de emisiones

Para medir emisiones de hidrocarburos provenientes de la vegetación existen diferentes técnicas, las más comunes son: encierro en cámaras y micrometeorológicas. La técnica de encierro mide los flujos en muestras de vegetación relativamente pequeñas, mientras que las otras técnicas lo hacen en áreas grandes (10^5 m^2 ó superiores).

La técnica más empleada es la del encierro (figura 1.2), una técnica relativamente sencilla de llevar a cabo, que tiene la capacidad de medir individualmente diferentes especies de plantas, sin requerir una gran sensibilidad y rapidez en los detectores químicos, ni equipo micrometeorológico auxiliar como el requerido por técnicas que involucran meteorología. Esta técnica puede ser empleada tanto en el campo como en el laboratorio, donde las condiciones ambientales son controladas. Se debe de considerar que el encierro físico de la planta bajo investigación puede perturbar sus funciones biológicas, generando flujos de emisión no representativos. Para emplear estas mediciones en el cálculo de inventarios de emisiones, se requiere un estudio detallado de la biomasa, para poder extrapolar las emisiones de una rama o un árbol a un bosque o región

completa. También es importante señalar que la muestra puede perderse en las paredes de la cámara, por lo que es necesario siempre calibrar el sistema. Uno de los procedimientos más representativos de esta técnica es el desarrollado por Zimmerman (1979).

La acumulación de hidrocarburos volátiles no metano (HCNM) colectados se obtiene de la diferencia entre las concentraciones medidas al inicio y fin del encierro. La razón de emisión (E) está expresada en términos de la masa de HCNM sobre la masa de hoja seca por unidad de tiempo, y el flujo de emisión (F) por la masa de HCNM sobre metro cuadrado por hora:

$$E = \frac{(C_2(V_1 + V_2) - C_1V_1)}{tM} \quad (1.1)$$

$$F = EB \quad (1.2)$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de fondo y de las emisiones de la muestra respectivamente, t el tiempo de colección, V_1 el volumen inicial de la cámara, V_2 el volumen de aire añadido, M la masa en base seca de las hojas sobre la rama y B el factor de biomasa más apropiado al bosque en cuestión.

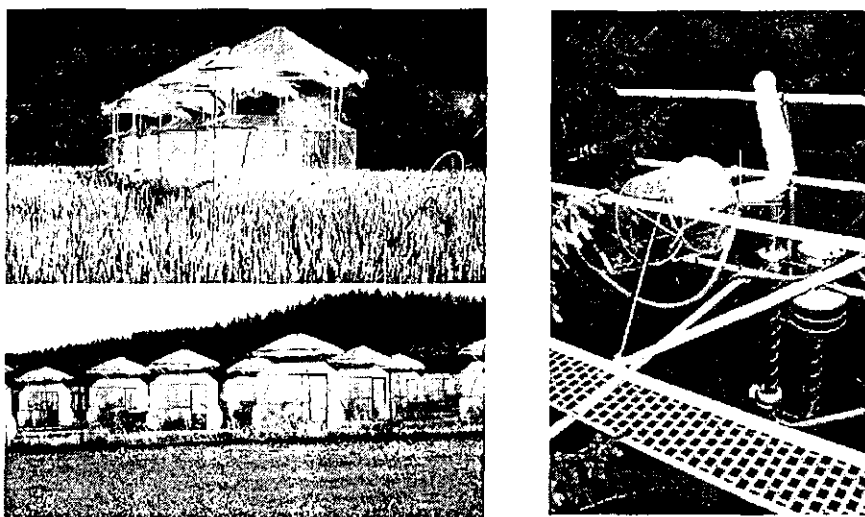


Fig. 1.2. Cámaras para medir emisiones de hidrocarburos provenientes de plantas por la técnica de encierro.

Para la medición de flujos provenientes de plantas distribuidas en áreas extensas se emplean las técnicas micrometeorológicas, las más comunes son la técnica de gradiente y la de trazadores. La técnica de gradiente se basa en la teoría de capa superficial micrometeorológica, involucrando mediciones de gradientes de concentración de los compuestos (dC/dz) sobre una fuente uniforme e infinita con gradientes de temperatura, velocidad de viento y concentraciones de vapor de agua. La información meteorológica se usa para determinar la difusividad turbulenta (K_z). El flujo de emisión de un hidrocarburo se calcula a partir de los perfiles verticales de la K_z y el dC/dz medidos a través de y sobre el dosel del bosque:

$$F = K_z dC / dz \quad (1.3)$$

La difusividad vertical K_z se obtiene de la velocidad vertical del viento y el perfil de temperatura, siguiendo los procedimientos descritos por Nieuwstadt (1978). La técnica del gradiente se emplea comúnmente como una revisión independiente a las mediciones de emisión por la técnica de encierro (Knoerr y Mowry, 1981; Lamb *et al.*, 1985). Esta es una técnica difícil de preparar, emplea un sensor complejo y necesita parámetros estrictos del lugar.

La técnica por trazadores (Lamb *et al.*, 1986) consiste en la simulación de las emisiones de un bosque por medio de un trazador SF₆ y la medición de los perfiles de concentración viento abajo y los HCNM naturales de interés. Se comparan las concentraciones del gas trazador con la de los HCNM, y con la cantidad emitida de trazador se interpolan las emisiones biogénicas.

Para examinar el error sistemático en la determinación de los flujos de emisión es necesario utilizar diferentes técnicas de forma simultánea. Algunas de estas pruebas se han llevado a cabo, por ejemplo, Lamb *et al.* (1985) reportó los resultados de un extenso programa de muestreo intentando determinar las características y magnitudes de las emisiones de HCNM en diversos bosques. Las mediciones en bosques de árboles de hoja ancha fueron hechas en Pensilvania, mientras que en Washington fueron efectuadas en bosques de coníferas. En este estudio se compararon los flujos obtenidos por procedimientos con gradientes micrometeorológicos con los obtenidos por la técnica de encierro, ambos métodos dieron flujos similares de emisiones. Otro ejemplo es Martín *et al.* (1992), quienes emplearon un trazador de fuente lineal para estimar las emisiones de un bosque de árboles de hoja ancha en Pensilvania, encontrando que los flujos medidos estaban en el límite superior de los medidos por la técnica de encierro. Los resultados de estas comparaciones dan credibilidad a los valores de las emisiones absolutas usando esas técnicas.

En la mayoría de estos estudios se ha encontrado que los hidrocarburos dominantes son el isopreno, α -pinina, β -pinina, limonina y careno.

Uno de los estudios más completos de este tipo es el de Zimmerman (1979b) donde se analizaron más de 600 especies vegetales de la región de Tampa Bay, Florida, siendo muestras representativas de 10 ecosistemas diferentes. Winer *et al.* (1983) desarrollaron un inventario de emisiones de hidrocarburos para la ciudad de Los Ángeles, reuniendo aproximadamente 190 muestras de 60 especies, midiendo sus razones de emisión mediante la técnica de encierro. Aproximadamente el 30% de estas muestras eran de árboles de hoja ancha y 10% de coníferas. Las demás muestras eran de pastizales, flores y arbustos ornamentales.

Lamb *et al.* (1985) aportaron más información sobre emisiones de hidrocarburos provenientes de árboles y cultivos en Pensilvania, Georgia y Washington. En los estudios en Pensilvania y Georgia, emplearon la técnica de encierro (Zimmerman, 1979b) colectando 54 muestras de forma equitativa, de árboles de hoja ancha emisores de isopreno y no emisores de isopreno, y coníferas. También se colectaron muestras de 6 cultivos como parte del estudio. Los datos obtenidos del trabajo en Pensilvania mediante la técnica del encierro, se compararon con datos obtenidos con un método micrometeorológico. Dado el rango de incertidumbre en un experimento de este tipo, los resultados fueron razonablemente equiparables.

Knoerr y Mowry (1981) y Arnts *et al.* (1982) realizaron estudios en bosques de pinos empleando una técnica micrometeorológica y un método trazador a la vez. Lamb *et al.* (1986) reportó emisiones de *Quercus garryana* (roble blanco), usando la técnica de encierro y aproximaciones mediante trazadores atmosféricos, obteniendo resultados semejantes.

Las emisiones de isopreno y α -pinina, obtenidas en estos estudios se muestran en las figuras 1.3 y 1.4. Para reducir confusión, en estas dos figuras, las mediciones individuales en cada estudio referenciado ha sido representado por un paralelogramo abarcando las mediciones individuales de cada estudio. El rango de emisiones medidas va de 0.8 a 80 y de 0.02 a 10 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para isopreno y α -pinina respectivamente. Estas variaciones reflejan numerosos factores, como por ejemplo, la dependencia de las emisiones con la temperatura, la variación en la producción de HCNM de especie a especie, la época del año, los efectos diurnos y otros.

En la figura 1.3, el promedio geométrico de la emisión de isopreno es graficado versus el promedio de temperatura en el muestreo para cada estudio. La variación de los datos es marcada con la desviación estándar del promedio. Los datos obtenidos por Zimmerman (1979b) y Winwer *et*

al. (1985) por medio de la técnica del encierro no son confiables a altas temperaturas, mientras que los datos de Lamb *et al.* (1985) de Pensilvania y Washington comparándolos con los de Flyckt (1979) son equiparables a temperaturas bajas. La mejor línea de ajuste a través de estos datos tiene un coeficiente de correlación de 0.66, y el gradiente es aproximadamente paralelo al observado en estudios de laboratorio. Esta correlación permite extrapolar los índices de emisión a temperaturas más altas o más bajas con cierto grado de confianza, permitiendo la formulación de un algoritmo de emisión. En general, los índices de emisión varían aproximadamente de $1 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ con bajas temperaturas a cerca de $50 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ @ 30°C .

En la figura 1.4 se presentan los resultados de las emisiones de α -pinina provenientes de coníferas. El grado de variación es mayor que el exhibido para el isopreno. Los datos provenientes del estudio en abetos del estado de Washington son representados por los paralelogramos a bajas temperaturas. A temperaturas mayores, los valores de Knoerr y Mowry (1981) alcanzan los mayores promedios de emisión. Los datos de Zimmerman (1979b) y Winer *et al.* (1983) representan el puente entre estos datos. Los resultados de Arnts. *et al.* (1982) están entre 1 y $2 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ @ 37°C . La mejor línea de ajuste a través de todos los datos tiene una $r = 0.58$, con un 34% de variabilidad. La pendiente de esta línea concuerda con los estudios en laboratorio, basándose en ellos los algoritmos de emisión para monoterpenos.

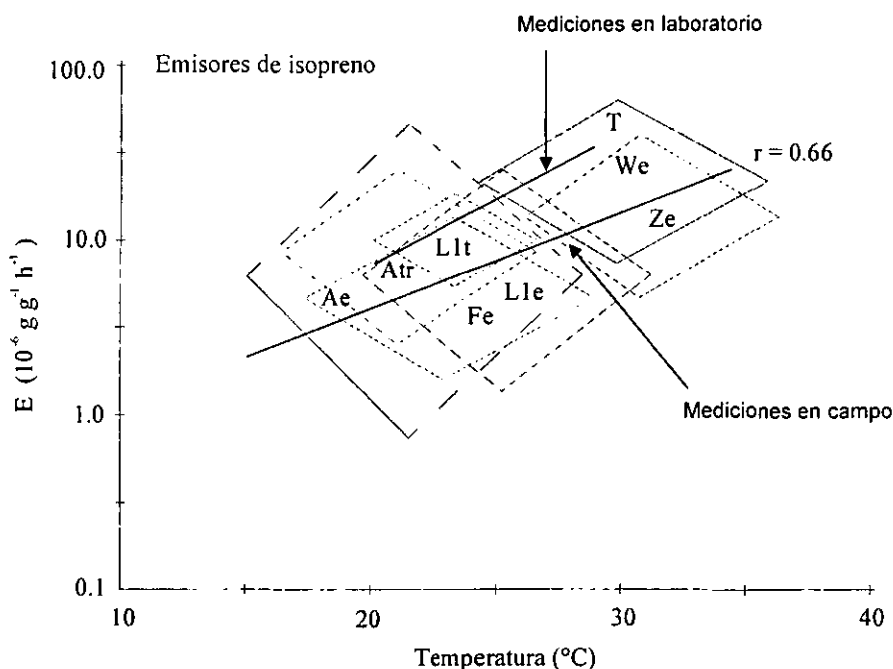


Fig. 1.3. Promedio geométrico de las emisiones de isopreno versus temperaturas promedio del aire provenientes de diversos estudios: Lamb *et al.* (1986), Ae, Atr; Flick (1979), Fe; Lamb *et al.* (1985), L1e, L1t; Tingey (1981), T; Winer *et al.* (1983), We; y Zimmerman (1979b), Ze.

e: encierro; t: torre micrometeorológica; tr: trazador; l: laboratorio.

Curva de regresión: $\log_{10}E = -0.109 + 0.0416T$. El coeficiente de correlación para la emisión de isopreno con la temperatura es denotado por r .

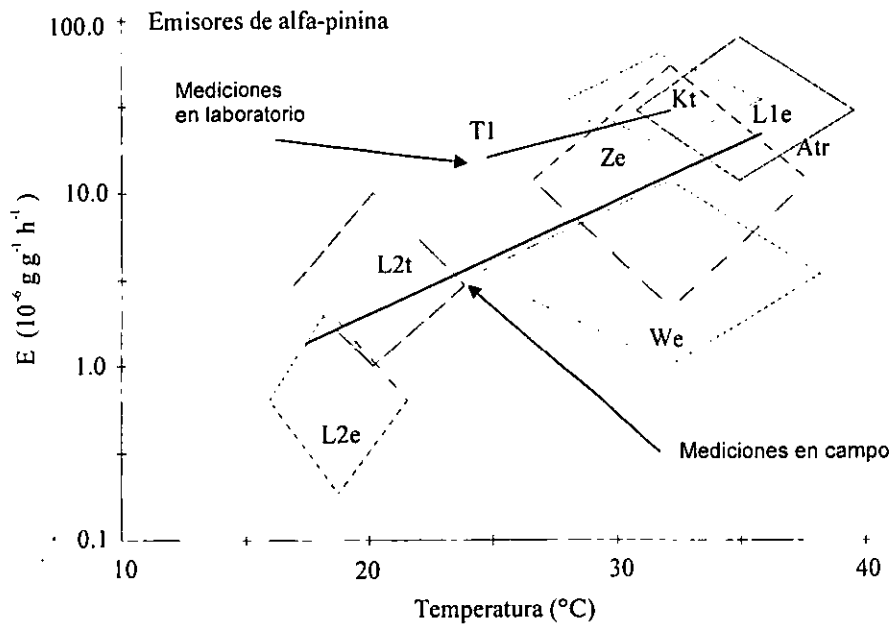


Fig. 1.4. Promedio geométrico de las emisiones de α -pinina versus temperaturas promedio del aire provenientes de diversos estudios: Arnts *et al.* (1982), Atr; Knoerr y Mowry (1981), Kt; Lamb *et al.* (1985), L1e, L2e, L2t; Tingey (1981), Tl; Winer *et al.* (1983), We; y Zimmerman (1979b), Ze.

e: encierro; t: torre micrometeorológica; tr: trazador; l: laboratorio.

Curva de regresión: $\log_{10}E = -1.577 + 0.0568T$. El coeficiente de correlación para la emisión de α -pinina con la temperatura es denotado por r .

La temperatura ambiental y radiación solar son los factores principales en las tasas de emisión de HCNM de la vegetación, siendo afectadas también en menor grado por:

- Concentraciones de CO_2 en el ambiente
- Humedad relativa
- Conductancia estomática
- Desarrollo y edad de la planta
- Época del año
- Estrés ambientales
- etc.

En los anexos A y B se explica detalladamente como influyen todos estos factores en las concentraciones en bosques y emisiones de las plantas, los cuales tienen que considerarse en el desarrollo de modelos de emisión.

También, entender las reacciones bioquímicas que permiten la síntesis de los HCNM y su regulación, ayuda en el desarrollo de estos modelos. La ruta de la biosíntesis para la formación de monoterpenos se conoce a detalle, pero la del isopreno aún es desconocida. En el anexo C se describen brevemente los procesos responsables de la biosíntesis.

Todos los estudios y mediciones que se han realizado sobre las emisiones biogénicas presentan variaciones e incertidumbres, limitando las conclusiones que puedan obtenerse, por lo cual es importante comparar las mediciones encontradas en diferentes estudios. Cada estudio representa una gran variedad de especies de plantas; se realizan en diferentes lugares, empleando diversos métodos para cuantificarlas y en diferentes épocas del año. A pesar de esta heterogeneidad, en general el análisis de los resultados ha indicado un modesto nivel de consistencia entre ellos.

Los compuestos que no son isopreno ni monoterpenos, también tienen un rol importante en las incertidumbres de las emisiones biogénicas. Se estima que el 50% o más de la masa de HCNM emitidos por la vegetación son otros HCNM (Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement, 1991). En la tabla 1.3 se presenta una lista de los compuestos registrados por Winer *et al.* (1989) provenientes de la vegetación de Central Valley en California, las emisiones de varios de estos compuestos no han sido cuantificadas debido a las dificultades asociadas con sus mediciones traza.

Tabla 1.3. Compuestos observados por Winer *et al.* (1989) provenientes de la vegetación de Central Valley, California

Clase	Compuesto
Hemiterpeno	Isopreno
Monoterpenos	Camfeno
	Δ^3 -Careno
	d-Limonina
	Mirceno
	cis-Ocimeno
	Trans-Ocimeno
	α -Felandreno
	β -Felandreno
	α -pinina
	β -pinina
	Sabineno
	α -Terpineno
	γ -Terpineno
	Terpinoleno
	Tricicleno ó α -Tujeno
Sesquiterpenos	β -cariofileno
	Cipireno
	α -Humuleno
Alcoholes	p-Cimen-8-ol
	Cis-3-Hexeno-1-ol
	Linalol
Acetatos	Bornilacetato
	Butilacetato
	cis-3-Hexenilacetato
	n-Hexenol
Cetonas	2-Heptanona
	2-Metil-6metileno-1,7-octadien-3-ona
	Pinocarvono
	Verbenona
Eteres	1,8-Cineola
	p-Dimetoxibenzano
	Estragol
	p-Methylanisole
Esteres	Metilsalicilato
n-Alcanos	n-Hexano
	$C_{10} \rightarrow C_{17}$
Alcanos	1-Deceno
	1-Dodeceno
	1-Hexadeceno
	p-Menta-1,3,8-trieno
	1-Pentadeceno
	1-Tetradeceno
Aromáticos	p-Cimeno

1.3. Química atmosférica

Los hidrocarburos biogénicos tienen un papel importante dentro de la química de la atmósfera. En estudios previos se ha señalado que estas reacciones en la atmósfera tienen gran influencia en diferentes aspectos de la química atmosférica (Grimsrud *et al.*, 1975; Winer *et al.*, 1976, 1984; Zimmerman *et al.*, 1978; Kleindienst *et al.*, 1982; Atkinson *et al.*, 1982b; Trainer *et al.*, 1987;

Chameides *et al.*, 1988; Cardelino y Chameides, 1990). Las consecuencias y efectos se observan en diferentes facetas de la química de la atmósfera:

- La presencia de hidrocarburos biogénicos en una atmósfera conteniendo NO_x , eleva la generación de ozono.
- Las reacciones con el radical HO suprime las concentraciones de éste radical, elevando la producción de los radicales HO_2 y RO_2 .
- La fotoxidación puede ser la mayor fuente de CO troposférico, teniendo influencia en las concentraciones del radical HO.
- Están íntimamente involucrados en la generación de nitratos orgánicos, atrapando NO_x y permitiendo su transporte a través de largas distancias.
- La oxidación de ciertos hidrocarburos biogénicos genera la creación de aerosoles orgánicos, contribuyendo con la neblina atmosférica.

En el anexo D se hace una revisión del rol que tiene la oxidación atmosférica de dos de los hidrocarburos biogénicos más representativos, el isopreno y la α -pinina dentro de la química troposférica, así como de los demás efectos mencionados.

Aún no está bien definida la contribución de las reacciones atmosféricas de los hidrocarburos biogénicos en los aerosoles orgánicos. Desde 1960 se tiene identificado que estos aerosoles se forman a partir de monoterpenos (Went, 1960). Estudios posteriores de Kamens *et al.* (1981, 1982), Hooker *et al.* (1985), Yokouchi y Ambe (1985), Hatakeyama *et al.* (1989) y Pandis *et al.* (1991), muestran que una fracción significativa de α y β -pinina reaccionan con el O_3 y/o con radicales HO en la atmósfera generando aerosoles orgánicos, mientras que el isopreno forma muy pocos aerosoles bajo condiciones similares (Pandis *et al.*, 1991). Estudios sobre aerosoles en el Sureste de California han mostrado que una fracción importante de aerosoles finos de carbono, 45% en verano y 38% en otoño, provienen probablemente de las reacciones de oxidación de hidrocarburos biogénicos (Global Geochemistry Corporation, 1989).

En base a estudios sobre el número y distribución de tamaño en función del tiempo de aerosoles orgánicos formados en ambientes con niveles bajos de foto-oxidación de isopreno y α -pinina, Pandis *et al.* (1991) estimó que el potencial de formación de aerosoles orgánicos a partir de monoterpenos puede ser significativo en tres tipos de ambientes: (1) en áreas urbanas como Los Ángeles, California (aproximadamente 38% vegetación de los bosques y 58% vegetación urbana), donde los aerosoles a partir de hidrocarburos biogénicos pueden llegar a ser responsables de más del 50% de los aerosoles orgánicos secundarios; (2) áreas urbanas como Atlanta, Georgia, con 57% de área boscosa, pudiendo generar aproximadamente 30 ton día^{-1} de aerosoles orgánicos, probablemente un orden de magnitud superior a los aerosoles orgánicos secundarios antropogénicos; (3) áreas altamente boscosas, típicas de muchos bosques del mundo, pudiendo emitir $2000 \text{ mgC m}^{-2} \text{ hr}^{-2}$ durante el día (Hov *et al.*, 1983). Además, los monoterpenos tienen el potencial necesario para contribuir con la disminución de la visibilidad provocada por los aerosoles, aunque en su mayoría, pueden ser atribuidos a sulfatos, nitratos, carbono elemental, materiales cristalizados, etc., y aerosoles orgánicos de origen antropogénico.

1.4. Impacto en la formación de ozono

Las emisiones de hidrocarburos biogénicos dentro de la atmósfera, por un lado, pueden disminuir las concentraciones de ozono cuando las concentraciones de NO_x son bajas, o bien, si las emisiones se dan en un área contaminada, generan un incremento en las concentraciones de ozono. Para poder controlar las concentraciones de ozono en función del control de fuentes primarias, es necesario entender el rol de los precursores de origen natural. Sin esta información es poco probable que el ozono pueda ser controlado de una manera costo-efectiva.

Durante varios años, la determinación del rol de los hidrocarburos naturales en la formación de ozono ha sido impreciso, debido a incertidumbres en su química, aparentes inconsistencias entre las mediciones de concentraciones ambientales, las estimaciones de emisiones y la falta de información sobre la concentración de otras especies claves en la fotoquímica. A partir de los años ochenta se empezaron a desarrollar mecanismos describiendo la fotoquímica del isopreno (Lloyd *et al.*, 1983; Killus y Whitten 1984), siendo comprobados en cámaras de smog. Estos mecanismos han sido modificados y mejorados, sirviendo como base en los estudios recientes de modelaje del impacto de los hidrocarburos biogénicos en la fotoquímica de la troposfera.

Para evaluar los efectos de los hidrocarburos biogénicos en la formación de ozono en un área rural boscosa, Trainer *et al.* (1987a) emplearon un modelo unidimensional de capa límite planetaria incluyendo la fotoquímica del isopreno. Las concentraciones de ambos precursores y de contaminantes secundarios fueron medidas durante un episodio de ozono en Escocia, Pensilvania. Las emisiones de isopreno dependientes de la temperatura fueron simuladas empleando el algoritmo de Lamb *et al.* (1985), alcanzando una concentración máxima de isopreno de 5 ppbv, concordando con las concentraciones medidas. Este estudio sugiere que el isopreno tiene un impacto importante en la formación de ozono en áreas rurales de este tipo.

Jacob y Wofsy (1988) examinaron la fotoquímica en condiciones de bajas concentraciones de NO_x e hicieron un estudio detallado del rol de los hidrocarburos naturales en la capa límite en un ambiente remoto en la Amazonía. En este ambiente, la producción de ozono resultó ser muy sensitiva a la disponibilidad de NO_x y nada sensible a la intensidad de las fuentes de isopreno. Los niveles de isopreno en la capa de mezcla son lo suficientemente altos, que puede el isopreno controlar la concentración de HO.

Para simular la formación de ozono en una columna de aire en Atlanta, Georgia, durante un episodio de ozono en verano, Chameides *et al.* (1988) emplearon un mecanismo cinético empírico mejorado a partir del mecanismo químico propuesto por Killus y Whitten, formado por 34 especies. Se asumió que todos los hidrocarburos emitidos eran isopreno, los cuales se estimaron mediante los diferentes factores de emisión propuestos por Zimmerman (1979b). Una vez más se encontró que los hidrocarburos biogénicos tienen un impacto significativo en la formación de ozono, y que se requiere cuantificarlos para poder proponer estrategias de control sobre fuentes antropogénicas.

Estos estudios demuestran la importancia de los hidrocarburos biogénicos en la química de la atmósfera bajo un amplio rango de concentraciones de NO_x, ilustrando el rol que tienen en la producción de ozono y otros oxidantes. Chameides *et al.* (1992) estudiaron los roles que tienen los hidrocarburos biogénicos y los hidrocarburos antropogénicos en diversas áreas urbanas, rurales y remotas de Estados Unidos, encontrando que los hidrocarburos biogénicos tienen un rol significativo en la formación de ozono en varias zonas urbanas y suburbanas, y un rol dominante en áreas rurales del este de Estados Unidos. En estas áreas rurales se encontró que los hidrocarburos biogénicos contribuyen con más del 90% de todos los hidrocarburos reactivos en el ambiente.

Cardelino y Chameides (1990) examinaron el impacto combinado de la reducción de hidrocarburos antropogénicos y el crecimiento urbano sobre la formación de ozono en una metrópoli boscosa como Atlanta. Tiene dos aspectos el efecto del crecimiento urbano sobre los hidrocarburos naturales. Por un lado, al incrementar la urbanización se produce una reducción de área cubierta por árboles dentro de la ciudad. Por otro lado, el incremento del área urbana produce un aumento en el efecto de la isla de calor, incrementando la temperatura ambiente dentro de la ciudad. En este estudio encontraron que el aumento en las emisiones de isopreno debido al incremento de temperatura son mayores que la reducción de emisiones provocada por el decremento del área cubierta por árboles. Como consecuencia, las emisiones de hidrocarburos naturales pueden aumentar por un crecimiento del área urbana, teniendo que balancearse con regulaciones más estrictas en las emisiones antropogénicas. Este estudio da una alerta sobre un

posible aumento en la emisión de hidrocarburos biogénicos al incrementarse la temperatura ambiente a nivel global.

En el anexo E se presenta el caso particular de un modelo para cuantificar los efectos sobre el ozono por hidrocarburos biogénicos, cuyos resultados describen el rol de los hidrocarburos biogénicos en las concentraciones de ozono y radicales hidroxil.

1.5. Importancia biológica

Es sorprendente que algunos grupos de plantas emitan una fracción importante de su carbono fijado como productos volátiles, en algunos casos casi el 3% del CO₂ fijado, como en el caso de las emisiones de isopreno. Además de ser un derroche en términos de las pérdidas equivalentes de CO₂, existe un costo energético importante en la biosíntesis de estos hidrocarburos. Desde una perspectiva evolutiva existen evidencias considerables que las emisiones de algunos hidrocarburos de las plantas representan un mecanismo de sobrevivencia. Harborne (1988), a partir de literatura presentó varios ejemplos del rol de las emisiones orgánicas volátiles de las plantas en: (1) defensa química contra insectos, herbívoros y microorganismos patógenos; (2) atracción de insectos polinizadores; (3) inhibición del crecimiento de plantas competidoras.

Desde hace 3 décadas se ha reconocido que algunos de los hidrocarburos emitidos por la vegetación, en particular los HCNM, como el isopreno y los monoterpenos, contribuyen en la producción de oxidantes fotoquímicos. En atmósferas con bajas concentraciones de NO_x, las emisiones de hidrocarburos de las plantas reducen las concentraciones de ozono y HO, contrariamente a lo que sucede en atmósferas contaminadas, donde incrementan la producción de ozono, siendo una consecuencia imprevista y no deseada que daña a las propias plantas, generando un deterioro en los bosques (Darral, 1989; Hewitt *et al.*, 1990c), perjudicando también a los demás seres vivientes. Los efectos dañinos del ozono en la salud humana son muy bien conocidos (Mustafa, 1990), y la participación de hidrocarburos naturales en la producción de smog fotoquímico en áreas metropolitanas es un tópico de actual interés (Chameides *et al.*, 1988, 1992).

Es muy probable que las reacciones de los HCNM que suceden en la atmósfera también sucedan dentro de la planta, pudiendo dañar a ella los productos de dichas reacciones. Se ha sugerido que estos productos son el agente causante de daños observados en plantas leguminosas expuestas a ozono, las cuales emiten etileno como radical libre producido por la reacción etileno-ozono (Mehlhorn *et al.*, 1990). Los hidroperóxidos orgánicos formados a partir de la reacción entre alquenos biogénicos y ozono dentro de la planta, también pueden ser agentes importantes en el daño de la planta (Hewitt *et al.*, 1990c). Se sabe que estos compuestos producen muchos efectos biológicos, inclusive en bajas concentraciones, como por ejemplo la inhibición de enzimas y peroxidasa, mutaciones. (Hewitt *et al.*, 1991a,c), y en altas concentraciones muy posiblemente son cancerígenos. Su estabilidad en soluciones ácidas (Marklund, 1971) puede promover sus efectos dañinos al estar las plantas expuestas a lluvia ácida.

Bajo ciertas condiciones, las plantas pueden aumentar sus emisiones de HCNM. Por ejemplo, se sabe que muchas especies de plantas producen mayores cantidades de etileno cuando son expuestas a diversos estreses, como bajas temperaturas, sequías y contaminantes atmosféricos, que cuando están expuestas bajo condiciones normales (Bucher, 1984). Respuestas similares se han observado en la producción de etano, acetaldehído y etanol (Kimmerer y Kozlowski, 1982). En la actualidad no se tiene muy claro como diversos estreses y todos los contaminantes del aire afectan a las emisiones de monoterpenos e isopreno. En la actualidad sólo existen evidencias preliminares de pocos mecanismos de respuesta para estos compuestos, Ennis *et al.* (1990) no observó ningún cambio en las emisiones de isopreno en abetos rojos como respuesta a fumigación con ozono, dióxido de sulfuro y peróxido de hidrógeno; Juuti *et al.* (1990) tampoco observó ningún cambio en las emisiones de monoterpenos en pinos de Monterrey al exponerlos durante 4 horas con concentraciones de ozono entre 300 y 500 ppbv. Sin embargo, si algún efecto fuera detectado,

seguramente tendría grandes consecuencias en los cálculos de inventarios de emisiones tanto a nivel global como regional; ya que los algoritmos en que se basan dependen de información obtenida en laboratorios con plantas desarrolladas bajo condiciones óptimas, o bien dependen de estudios de campo llevados a cabo en períodos cortos con especímenes cuyas condiciones fisiológicas son desconocidas. Así pues, se concluye que la información disponible provoca un gran rango de variabilidad en las estimaciones de las emisiones de las plantas en ambientes naturales.



2. Emisiones de NO_x del suelo

En la actualidad se ha incrementado el interés sobre el cambio climático global y los efectos en la salud y en el ambiente provocado por el cambio en las concentraciones de los gases trazas. Los gases trazas de mayor importancia son el óxido nitroso (N_2O) y el óxido nítrico junto con el dióxido de nitrógeno ($NO + NO_2 = NO_x$), estando directa o indirectamente involucrados con el calentamiento atmosférico, así como en la producción y consumo de los oxidantes atmosféricos como el ozono (O_3) y los radicales hidroxil (OH), y la formación fotoquímica del ácido nítrico (HNO_3), el cual es el componente que más rápido se forma en la deposición ácida. Las fuentes naturales de NO_x y N_2O establecen las concentraciones bases, las emisiones antropogénicas se encargan de perturbar el estado en equilibrio de la naturaleza.

El NO_x de origen natural se genera principalmente a partir de 5 fuentes:

- Rayos
- Procesos microbianos del suelo
- Oxidación atmosférica de amoníaco (NH_3)
- Inyección estratosférica
- Procesos fotolíticos en los océanos.

Las caracterización de las emisiones de cada una de estas fuentes ha sido analizada por diversos autores: Crutzen, 1983; Ehhal y Drummond, 1982; Homoloya y Robinson, 1984; Logan, 1983; Placet y Strets, 1987; Stedman y Shetter, 1983. En todos estos trabajos se concluye que la producción biogénica de NO del suelo representa una fuente muy importante del NO_x atmosférico total a nivel global. Por ejemplo, Logan (1983) calculó que la actividad microbiana en el suelo contribuye entre 4 y 16 $Tg\ N\ año^{-1}$ (tera gramos de nitrógeno por año) del total del NO_x producido a nivel global, igual o tal vez superior a la producción proveniente de rayos, y mucho mayor que las demás fuentes naturales mencionadas. Davidson (1991) empleando información reciente estimó las emisiones de NO del suelo en 20 $Tg\ N\ año^{-1}$ aproximadamente. Encontró que en esta estimación las emisiones más importantes provenían de las sabanas, lo que implica la necesidad de una revisión cuidadosa, sobre todo en regiones áridas y desérticas, donde no han hecho los muestreos suficientes. Aún así, esta producción es similar con las emisiones a partir de la combustión, 21 $Tg\ N\ año^{-1}$ (Logan, 1983), y superior a las 12 $Tg\ N\ año^{-1}$ estimadas de la quema de biomasa. Así, la producción de NO_x del suelo representa un 40% de la producción global (25-99 $Tg\ N\ año^{-1}$).

Claramente, las emisiones de NO_x del suelo contribuyen substancialmente con el NO_x atmosférico; aún cuando su caracterización es muy compleja, debido a la variabilidad de las emisiones en el espacio y tiempo. Dentro de la química troposférica son importantes en:

- La regulación de los principales agentes oxidantes en la atmósfera, los radicales hidroxil (OH)
- Es el precursor del HNO_3 , siendo uno de los principales componentes de la deposición ácida
- Es un compuesto central en la producción fotoquímica del O_3

En el anexo F se presenta un resumen de la química de los NO_x en la atmósfera, explicando los 3 puntos mencionados.

En este capítulo se hace una revisión de los procesos de nitrificación y desnitrificación, ya que son los generadores de las emisiones de NO_x del suelo, quienes dependen de diversos factores del suelo y del clima.

2.1. Procesos bioquímicos en la producción y consumo de NO_x (nitrificación y desnitrificación)

Los procesos bióticos y abióticos del suelo están involucrados en la producción de NO. Dentro de los procesos bióticos, numerosos grupos de microorganismos contribuyen con su producción a través de varias reacciones bioquímicas. Los procesos bacterianos de nitrificación y desnitrificación son las principales fuentes de NO y NO₂ en el suelo.

La producción abiótica de NO, principalmente ocurre a través de un conjunto de reacciones denominadas quimiodesnitrificadoras. La más importante de estas reacciones es la desproporcionalidad del ácido nítrico (HNO₂), la cual se sabe que ocurre en suelos ácidos (Nelson, 1982), especialmente en aquellos con altos contenidos de materia orgánica (Blackmer y Cerrato, 1986). Aunque esta reacción no ha sido demostrada en suelos alcalinos o neutrales en el laboratorio, no se puede descartar la posibilidad de su ocurrencia en ambientes naturales con suelos no perturbados, donde la acumulación de nitritos (NO₂⁻) y bajo pH pueden conjuntarse como resultado de la concentración de solutos en películas delgadas de agua durante heladas o sequías, o bien por la proximidad de una colonia de oxidantes de NH₄⁺ (Davidson, 1992a). Otros procesos no biológicos en la producción de NO del suelo son: la descomposición de la hidroxilamina (NH₂OH), y reacciones de NO₂⁻ con constituyentes fenólicos de materia orgánica del suelo, entre otros (Nelson, 1982). La contribución de las reacciones posteriores a las emisiones de NO del suelo, en principio es sobrepasada por la desproporcionalización del HNO₂, la cual por si misma disminuye un orden de magnitud la contribución de los procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación (Johansson y Galbally, 1984; Rmede *et al.*, 1989).

Nitrificación

La nitrificación se define como la oxidación biológica del NH₄⁺ a NO₂⁻ y NO₃⁻, o como el incremento biológico inducido en el estado de oxidación del N (Soil Science Society of America, 1987). Diversos estudios han indicado que este proceso es un componente cuantitativamente importante en el ciclo del N en la mayoría de los suelos de cultivo y en ecosistemas naturales, con excepción en pantanos y algunos bosques de coníferas (Robertson, 1982).

Los procesos de nitrificación están asociados con el metabolismo de la bacteria quimiototrófica de la familia *Nitrobacteraceae*, y de diversas especies de microorganismos heterotróficos, como el *Aspergillus flavus* y *Alcaligenes sp.*, entre otros.

La nitrificación en suelos se lleva a cabo por pocos géneros de las bacterias quimiototróficas: *Nitrosomonas* y *Nitrosospira*, las cuales oxidan el NH₄⁺ a NO₂⁻; y la *Nitrobacter*, la cual convierte el NO₂⁻ a NO₃⁻. El oxígeno es necesario en la oxidación quimiototrófica, tanto del NH₄⁺ y del NO₂⁻, ambas reacciones están asociadas al electrón de transporte de fosforilización, proporcionando la energía necesaria para el crecimiento y regeneración de los organismos responsables. Todos los miembros de la familia *Nitrobacteraceae* son aerobios, sintetizando sus células constituyentes a partir del CO₂ por el ciclo reductivo de Calvin del fosfato pentoso. La estrecha diversidad de organismos quimioautótrofos responsables de la nitrificación en suelo, hace que el proceso pueda ser susceptible a influencias externas (Haynes, 1986).

El camino bioquímico de la nitrificación aún es materia de arduo debate. Existe evidencia que el NH₂OH (N en estado de oxidación -1) es el primer producto intermedio de la oxidación del NH₄ (Dua *et al.*, 1979), pero aún los estados subsecuentes de oxidación del N, +1, +2, no se conocen con certeza (Hooper, 1984). Se piensa que todos los productos intermedios formados durante la conversión de NH₂OH a NO₂⁻ van unidos a la compleja oxidoreductancia de la enzima hidroxilamina. La oxidación de NO₂⁻ a NO₃⁻ por la *Nitrobacter* es un simple cambio de dos electrones en el estado de oxidación del N, de +3 a +5, sin involucrar productos intermedios (Shmidt, 1982).

Existe evidencia abundante que tanto el NO y el N₂O generalmente forman parte de la nitrificación quimioautotrófica. Hace más de medio siglo, Cobert (1935) observó la formación de N₂O en cultivos de especies nitrificantes, alimentadas con NH₄⁺ o NH₂OH, mientras que Ritchie y Nicholas (1972) fueron los primeros en reportar la reducción de NO₂⁻ a N₂O por reductancia desimilatoria de nitratos sintetizada por la *Nitrosomonas europaea* en cultivos puros. Varios años después, Bremner y Blackmer (1978) encontraron que los microorganismos nitrificadores eran responsables de la producción de una fracción del N₂O atribuido completamente a la desnitrificación. De igual manera, se ha reconocido que los nitrificadores quimioautotróficos en cultivos producen NO, pero recientemente se ha encontrado que son una fuente muy significativa del NO en el suelo. En estudios empleando acetileno o nitrapirina (2-cloro-6-(triclorometil)-piridina) para inhibir la oxidación del NH₄⁺, y cloratos para inhibir la oxidación del NO₂⁻, se ha demostrado que tanto el N₂O (Aulakh *et al.*, 1984a; Blackmer *et al.*, 1980; Inés y Knowles, 1984) y el NO (Davidson, 1992a; Tortoso y Hutchinson, 1990) son producidos durante la nitrificación quimioautotrófica como un resultado directo de la actividad de los organismos responsables de la oxidación del NH₄⁺ a NO₂⁻.

La nitrificación del NO y N₂O inducida del suelo está regulada por dos conjuntos de controladores separados pero interdependientes: aquellos que establecen la velocidad total del proceso y aquellos que determinan las relaciones de NO:NO₃⁻ y N₂O:NO₃⁻ como productos (Firestone y Davidson, 1989). La bacteria quimioautotrófica oxidante del NH₄⁺ se encuentra ampliamente distribuida en los suelos, requiriendo para su proliferación únicamente CO₂, O₂ y NH₄⁺. Tanto el CO₂ y el O₂ siempre se encuentran en las cantidades adecuadas, siendo el NH₄⁺ el factor limitante más frecuente en la nitrificación. Otros factores limitantes menos importantes en ciertos ambientes son la toxicidad del NO₂⁻, la disponibilidad de fosfato, temperaturas extremas, bajo potencial de agua, compuestos alelopáticos y bajo pH.

La producción de NO a partir de la nitrificación en suelos bien ventilados es relativamente constante, estando comúnmente en el rango entre 1 y 4% del NH₄⁺ oxidado (Hutchinson y Brams, 1992; Hutchinson *et al.*, 1992, 1993), alcanzo valores máximos del 10% (Hutchinson y Follet, 1986; Sheperd *et al.*, 1991) y mínimos de 0.1% (Davidson *et al.*, 1993).

Desnitrificación

La desnitrificación se define como la reducción respiratoria de NO₃⁻ o NO₂⁻ a NO, N₂O o N₂, acompañada de la fosforilización del electrón de transporte. La desnitrificación tiene una importancia vital en el ciclo del N en la biosfera. En su ausencia todo el N biológico disponible que ha sido despedido del interior de la Tierra, se hubiera convertido desde hace mucho tiempo a su estado termodinámico más estable, el NO₃⁻ en los océanos (Lindsay *et al.*, 1981). Aunque este proceso, muchos biólogos lo ven como un mecanismo de pérdida de N en las plantas, también representa el primer paso en la recuperación del exceso de N oxidado por la reposición del N₂ atmosférico a microorganismos simbióticos y no simbióticos fijadores de N.

A diferencia de la estrecha diversidad de organismos nitrificadores, existe una gran variedad taxonómica y fisiológica de grupos de bacterias desnitrificadoras (Focht y Verstraete, 1977; Payne, 1985). Los desnitrificadores son básicamente bacterias aeróbicas con la capacidad alternativa de reducir óxidos de N cuando el O₂ es el factor limitante, encontrándose ampliamente distribuidas en la naturaleza. Cuando se presenta la falta de actividad desnitrificante, esta se debe casi siempre al substrato limitante o a las condiciones ambientales que regulan el proceso, y no a la falta de enzimas (Firestone y Davidson, 1989). Aún en suelos muy secos, la actividad enzimática persiste por meses (Smith y Parson, 1985), y su activación es casi inmediata después de que el suelo se humedece, ya sea por precipitación o irrigación. (Rudaz *et al.*, 1991).

La mayoría de los desnitrificadores son organismos fototróficos, litotróficos y organotróficos que obtienen su energía necesaria para crecer y regenerarse de la luz, substratos inorgánicos y

orgánicos respectivamente. El último grupo es el que domina la población de desnitrificadores en suelos naturales y ambientes húmedos. Dentro de este grupo predominan las *Pseudomonas*. Probablemente por su gran versatilidad y no competencia por los sustratos de C, por lo general en ambientes usuales, la mayoría de los demás organismos desnitrificadores son especies cercanas a los *Alcaligenes* (Tiedje, 1988).

Aunque los compuestos de N involucrados en este proceso se encuentran actualmente identificados, el mecanismo de formación de los enlaces N-N en la reducción de NO_2^- a N_2O y la naturaleza de la participación del NO, aún son temas de investigación (Goretski *et al.*, 1990). La bioquímica de la desnitrificación es bastante compleja, quedando fuera de los alcances de este resumen, siendo suficiente saber que el proceso involucra al NO y N_2O como productos intermedios y que ambos pueden ser producidos o consumidos por bacterias desnitrificadoras.

Para que se realice este proceso se requiere de la presencia de enzimas desnitrificadoras, de la disponibilidad de agentes reductores (generalmente C orgánico), de la disponibilidad de O_2 como agente restringente y de la presencia suficiente de óxidos de N (NO_3^- , NO_2^- , NO o N_2O). La importancia de estos controladores varía en función del hábitat, pero en general la disponibilidad de O_2 es siempre el más crucial. Aunque los controles de la desnitrificación a nivel celular son fáciles de detallar y visualizar, los factores ambientales que regulan estos controles celulares son numerosos y difíciles de conceptualizar y modelar (Haynes, 1986). Firestone y Davidson (1989) para ilustrar este punto, emplean el ejemplo de que en un ecosistema terrestre no inundado, las raíces de las plantas pueden (1) reducir el O_2 disponible a través de la respiración microbiana y su estimulación, (2) incrementar el O_2 disponible por medio de la difusión de gas al eliminar el agua del suelo, (3) aumentar el C disponible por la exudación de la raíz y (4) disminuir los óxidos de N a través de la toma de NO_3^- .

Al igual que en la nitrificación, la cantidad total de NO y NO_2 producido por la desnitrificación en el suelo depende no solo de los factores que determinan la velocidad total del proceso, sino también de los parámetros que determinan la relación de los productos potenciales (Firestone y Davidson, 1989). Se considera que los dos productos más comunes de la desnitrificación son el N_2 y N_2O . Esta relación depende de factores como la concentración de N, del O_2 disponible, del C orgánico disponible, de los índices de difusión de gas en el suelo, del pH, la temperatura, la concentración de sulfuros, la relación de actividad enzimática y el tiempo transcurrido desde que inició la desnitrificación (Tiedje, 1988). Las regulaciones impuestas por estos parámetros se explica a través de la disponibilidad relativa de oxidantes contra reductores. Cuando la disponibilidad de oxidantes supera a la de los reductores, los óxidos de N como sustrato pueden ser no reducidos completamente dando relaciones grandes de $\text{N}_2\text{O}:\text{N}_2$ como productos finales.

En suelos naturales, la desnitrificación generalmente ocurre cuando el contenido de agua en el suelo es lo suficientemente alto para restringir el O_2 disponible, lo cual también restringe la velocidad de difusión de otros gases. El incremento en el tiempo requerido para la difusión del NO hacia la superficie del suelo, combinado con su inestabilidad hacia la reducción, permite que muy poco de este gas se escape.

2.2. Proceso de intercambio de NO_x entre el suelo y la atmósfera

Existen diversas técnicas para determinar el intercambio de NO entre el suelo y la atmósfera. Las técnicas de encierro son las más comunes, aunque implícitamente interfieren con la producción, consumo y demás procesos, al crear condiciones ambientales artificiales sobre el área de estudio encerrada. La popularidad de estos métodos se basa en su simplicidad, bajo costo, y adaptabilidad a espacios pequeños, permitiendo tomar muestras en lugares diferentes y al mismo tiempo (Hutchinson y Livingston, 1992). Además, esta técnica tiene una gran sensibilidad, debido a las altas concentraciones de NO que se miden; puede ser usado tanto en la noche como en el día; no se ve afectado por los cambios en las concentraciones de los constituyentes atmosféricos fuera

de la cámara y permite la variación sistemática e independiente de estos constituyentes dentro, con objeto de identificar y medir su influencia.

Existen dos técnicas para determinar el flujo con una cámara: cámara abierta y cámara cerrada. La técnica de cámara abierta emplea un flujo constante de gas para tener nivelado el volumen de la cámara, donde, después de pocos minutos se alcanza una mezcla en estado permanente, pudiendo calcular entonces el flujo de emisiones (Slemr y Seiler, 1984; Williams *et al.*, 1988). La técnica de cámara cerrada no tiene intercambio de aire o recirculación, sin tener flujo de gas, el cual se calcula a partir del índice de incremento en la relación de la mezcla de gas durante los primeros minutos después de que la cámara ha sido colocada sobre la superficie del suelo (Galbally *et al.*, 1985; Johansson *et al.*, 1988).

El NO total capturado con ambos tipos de cámaras, depende fuertemente de algunos factores, como son la humedad del suelo, las características de la vegetación encerrada, los índices de emisión de NO y NO₂, la concentración de O₃, etc. Existen varios métodos para corregir las estimaciones de las emisiones de NO_x por procesos de deposición, por medio de ajustes de la reabsorción de NO y NO₂ durante su residencia en la cámara (Galbally *et al.*, 1985; Williams *et al.*, 1988). El aire ambiente que pasa a través de una cámara abierta, puede aportar cantidades significativas de NO₂. Más aún, el NO emitido puede convertirse a NO₂ dentro de la cámara al reaccionar con el O₃ ambiental introducido por dicho aire. Debido a que el NO₂ se deposita con mayor rapidez que el NO, las correcciones por deposición son difíciles e imprecisas (Galbally *et al.*, 1985). Por esta razón, por medio de cámaras cerradas se obtienen mediciones más realistas y consistentes del flujo de NO del suelo (Johanson *et al.*, 1988), o bien empleando un cero relativo para la mezcla de aire que pasa a través de una cámara abierta (Kaplan *et al.*, 1988; Williams *et al.*, 1988).

Las mediciones del flujo de NO requieren mediciones simultáneas de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, tales como:

- Las actividades de los grupos microbianos involucrados en la producción de dichos gases
- La cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen N que aparecen como sustratos, productos intermedios o productos finales de estos procesos
- Los parámetros físicos y ambientales que determinan la existencia de determinados grupos microbianos y la difusividad de transporte de dichos compuestos y productos en el medio

A continuación se analizan los principales parámetros ambientales en el intercambio de NO_x entre el suelo y la atmósfera.

Temperatura del suelo

En muchos estudios se ha demostrado que las emisiones de NO_x del suelo dependen fuertemente de la temperatura (Anderson y Levine, 1987; Johansson, 1984; Johansson y Granat, 1984; Shepherd *et al.*, 1991; Slemr y Seiler, 1984; Williams *et al.*, 1987, 1988; Williams y Fehsenfeld, 1991). La temperatura controla tanto la producción y el transporte de los gases a través del suelo. La magnitud y variación de la temperatura varía substancialmente con la profundidad. Arya (1988) encontró que la temperatura decrece de manera exponencial con la profundidad. Generalmente, la temperatura se determina a una profundidad entre 1 y 10 cm empleando termopares.

En la figura 2.1 se muestra esta dependencia, donde se observa que aunque las emisiones varían de un lugar a otro, la dependencia de la temperatura en el rango entre 15° y 35°C es similar en todos los lugares, aumentando aproximadamente el doble cada 10°C dentro de este rango (Blackmer *et al.*, 1982).

La producción biogénica de NO_x generalmente alcanza su pico a temperaturas aproximadamente de 35°C , como se observa en la figura 2.1; esto se debe a que los procesos microbianos decrecen a temperaturas elevadas, es difícil el crecimiento de nitrificadores autotróficos a temperaturas arriba de 40°C (Focht y Verstraete, 1977). Los microorganismos heterotróficos soportan mayores temperaturas, siendo los responsables de la desnitrificación en ambientes desérticos. La ecuación de Arrhenius para la nitrificación describe su dependencia exponencial con la temperatura, aplicado en un rango entre 15° y 35°C , mientras que para la desnitrificación va de 15° a 75°C (Focht y Verstraete, 1977).

En el otro extremo, a temperaturas bajas, se han reportado emisiones bajas de NO , como en el estudio en Boulder, Colorado, mostrado en la figura 2.1. La disminución de las emisiones de NO a temperaturas bajas no dependen completamente de los microorganismos, tanto en la nitrificación como en la desnitrificación, ya que se sabe que ellos tienen una gran capacidad de adaptación en climas extremos (Focht y Verstraete, 1977; Haynes y Sherlock, 1986). La temperatura afecta fuertemente a los parámetros físicos y químicos que regulan el transporte gaseoso a través del suelo y subsecuentemente el intercambio con la atmósfera.

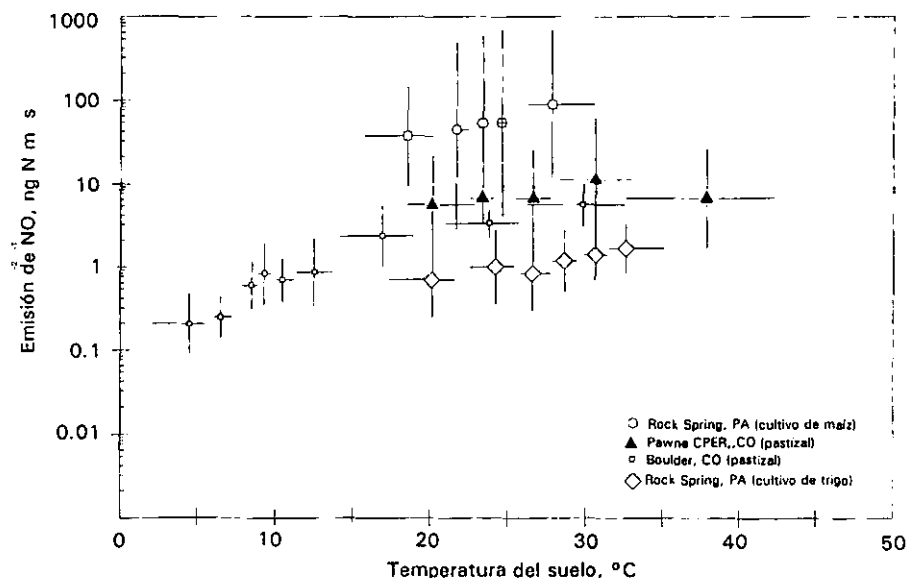


Fig. 2.1. Flujo de NO en función de la temperatura. Las líneas verticales representan la desviación estándar del promedio del flujo de NO medido sobre los rangos de temperatura representados por las líneas horizontales.

Disponibilidad de nitrógeno en el suelo

Existe evidencia suficiente de que la disponibilidad de N orgánico e inorgánico afectan fuertemente los índices de emisión de NO del suelo. Por ejemplo, Williams y Fehsenfeld (1991) encontraron que las concentraciones de NO_3^- eran indicadores importantes de las diferencias en los índices de emisión en diversos ecosistemas de Estados Unidos.

Debido a que la producción biogénica de NO y N_2O se genera principalmente a partir de los procesos microbianos de nitrificación y desnitrificación, las mediciones entre la relación de estos dos procesos es el mejor indicador de la disponibilidad de N en el suelo.

Debido a que la nitrificación y desnitrificación son procesos también limitados por el sustrato, el NH_4^+ y el NO_3^- son buenos indicadores de los índices de transformación de N , prediciendo los índices de intercambio de NO_x . Ejemplos soportando esta teoría son las correlaciones entre el flujo

de NO y los niveles de NH_4^+ en el suelo reportadas por Anderson *et al.*, (1988), Slemr y S  ller (1984) y Levine *et al.* (1988).

Aún así, es muy difícil determinar la dependencia entre el N disponible en el suelo y el NO en la atmósfera. En la figura 2.2 se muestran las correlaciones encontradas por Williams y Fehsenfeld (1991) entre los niveles de NO_3^- y las emisiones de NO medidas en diferentes ecosistemas y áreas cultivadas en un rango de temperaturas en el suelo entre 20   y 30  C.

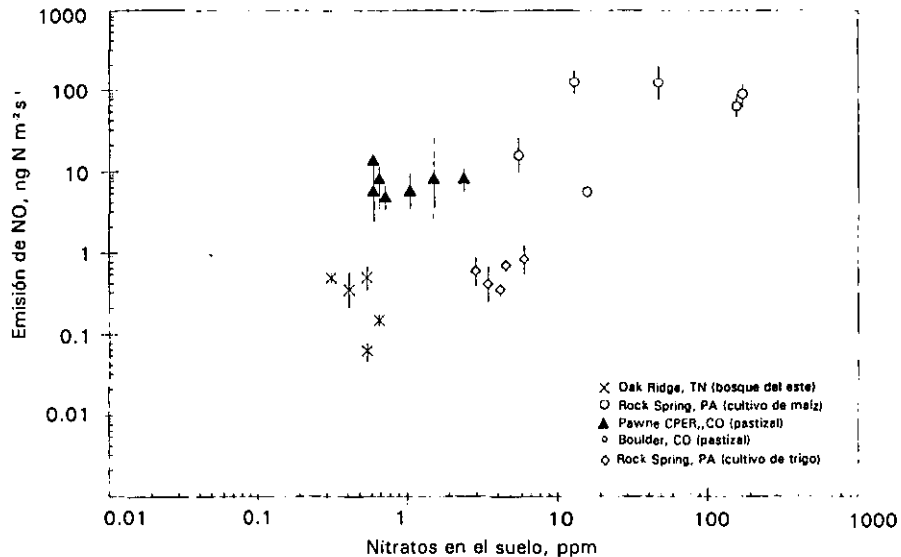


Fig. 2.2. Flujo de NO en función de del contenido de nitratos en el suelo (Williams y Fehsenfeld, 1991). Los flujos de NO presentados son un promedio en un rango de temperatura entre 20   y 30  C.

Varios investigadores han demostrado que tanto el NO del suelo y las emisiones de NO se incrementan por la adición de fertilizantes de NO_3^- , dando esto, más soporte al uso de la disponibilidad de NO_3^- para determinar las emisiones de NO en base a la disponibilidad de N en el suelo. Este efecto ha sido estudiado en suelos cultivados por Sheperd *et al.* (1991) y Johansson y Granat (1984), en bosques por Johansson (1984) y Kaplan *et al.* (1988). Pero no existe una gran concordancia en la fracción de los fertilizantes que se pierde como NO y N_2O , por ejemplo Johansson y Granat (1984) reportaron que cerca del 0.2% del NO_3^- aplicado en un campo de cultivo se perdió como NO, muy similar al 0.35% observado en un bosque fertilizado por Johansson (1984), pero Slemr y S  ller (1984) encontraron que la cantidad de N aplicado que se pierde como NO_x depende del tipo de fertilizante y su proveniencia, estimaron una perdida entre el 0.1% y el 5.4% para un fertilizante de urea. En contraste, las mediciones de Galbally *et al.* (1987) indican que únicamente el 0.002% de la fertilizantes de urea aplicados en un campo de arroz se perdió como NO_x , y Colbourn *et al.* (1987) encontraron que el 0.03% de N en orina de ganado aplicada a un cultivo fue emitido como NO_x en un período de dos semanas. Anderson y Levine (1987) encontraron que en un año, del nitrógeno introducido como fertilizante en un cultivo se perdió el 0.79% como NO. En un pasto subtropical bien drenado y fertilizado con NH_4SO_4 Hutchinson *et al.* (1993) midieron perdidas del 3.2% en forma de NO. Finalmente, Shepherd *et al.* (1991) observó pérdidas mayores en un estudio de 5 meses en Canadá, donde el 11% del fertilizante NH_4SO_4 se volatilizó como NO. Es importante señalar, que aunque son pérdidas pequeñas del fertilizante aplicado en aspectos agronómicos y económicos, no lo son para los efectos de la química atmosférica, especialmente a nivel regional o local.

Contenido de agua en el suelo

La dependencia de las emisiones de NO_x con la temperatura y disponibilidad de N se complica con los efectos de la humedad contenida en el suelo en los procesos bióticos y abióticos involucrados en su producción, consumo y transporte. Davidson (1992b) establece que debido a la multiplicidad y complejidad de estos efectos, el contenido de agua es uno de los controladores más importantes en la emisión de NO, pero el menos entendido. Parte de esta confusión se debe a las diferencias entre varios investigadores al expresar el contenido de agua. El contenido gravimétrico de agua en el suelo ($\text{g H}_2\text{O} / \text{g}$ de suelo seco) o el contenido volumétrico de agua en el suelo ($\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ de suelo) son las unidades más comúnmente empleadas, pero ambas generan variaciones textuales en el contenido real de agua. Por ejemplo, un valor de 0.15 para ambas unidades representa un valor muy seco para un suelo de textura muy fina (arcilla), pero muy húmedo para un suelo áspero (arena). Aún así, alguno de estos dos parámetros se emplean en la definición de capacidad de producción, que es el contenido de agua remanente después de un drenado libre de un suelo saturado. En contraste, el potencial de humedad en el suelo, que es una medida de la energía de un suelo húmedo comparándola con la energía disponible en agua libre (comúnmente expresada en unidades de presión), contabiliza las diferencias en la textura del suelo. El potencial de humedad es un mejor indicador del agua disponible para los organismos vivientes, que como una medida de los efectos de difusión, tanto para las fases gaseosas y líquidas en el suelo (Skopp *et al.*, 1990). Probablemente el mejor parámetro para predecir los efectos del contenido de agua en el suelo sobre las emisiones de NO vía nitrificación y desnitrificación sea el porcentaje de Espacio de Poro Lleno con Agua (WFPS, Water-Filled Pore Space), el cual se define como la relación volumétrica del contenido de agua con la porosidad total del suelo (Linn y Doran, 1984).

El efecto más importante del contenido de agua en la producción de NO del suelo, después de su necesidad en todos los procesos de los seres vivos, es su influencia en el suministro de O_2 . Por ejemplo la desnitrificación se da únicamente cuando el O_2 suministrado es limitado con altos contenidos de humedad, mientras que la nitrificación es completamente dependiente del suministro suficiente de O_2 , llevándose a cabo por lo general con bajos y moderados contenidos de humedad en el suelo. Además el contenido de agua también tiene influencia en los índices y velocidad de ambos procesos a través de sus efectos en el transporte difusivo tanto de los gases como de los reactantes y sus productos. Con altos contenidos de agua aumenta la relación de espacio de poro llenado con agua generando películas de agua rodeando los poros llenos con aire, generando el transporte de las especies en la fase solución, pero retardando a las especies en la fase gaseosa.

Estos dos efectos contrarios y su relación con el WFPS se ilustran en un diagrama conceptual en la figura 2.3, tomada de Skopp *et al.* (1990). El diagrama sugiere, que la actividad microbiana heterotrófica en suelos secos es probablemente limitada por la difusión de la solución fase del sustrato C, mientras que la difusión de la fase gaseosa del O_2 es limitada por la respiración microbiana en suelos húmedos.

La nitrificación quimioautotrófica también puede ser limitada por la baja difusión del sustrato NH_4^+ a través de películas delgadas en suelos secos y restringida por el transporte de O_2 en suelos húmedos (Davidson, 1992b). El contenido óptimo de humedad en el suelo para estos dos procesos aeróbicos es aproximadamente del 60% de WFPS, pero para procesos anaeróbicos como la desnitrificación, es mayor.

En la figura 2.4 se confirma que el 60% del WFPS representa el límite para varios procesos microbianos en diversos suelos (Linn y Doran, 1984). Sin embargo es importante señalar que la figura 2.4 remarca la dependencia del WFPS en diversos procesos, más que en la producción de varios productos finales. Por ejemplo, el WFPS óptimo para la producción de N_2O por nitrificadores es mayor que para la oxidación del NH_4^+ , debido a que el N_2O se produce por una bacteria que emplea el NO_2^- como un electrón aparentemente receptor en respuesta a la incipiente deficiencia de O_2 . Contrariamente, la máxima producción de N_2O por bacterias desnitrificadoras ocurre con

valores un poco inferiores al valor óptimo para la desnitrificación en la mayoría de los procesos, ya que la relación $N_2O:N_2$ como productos de la desnitrificación es determinada por la disponibilidad del oxidante contra la del reductor (Davidson, 1992b).

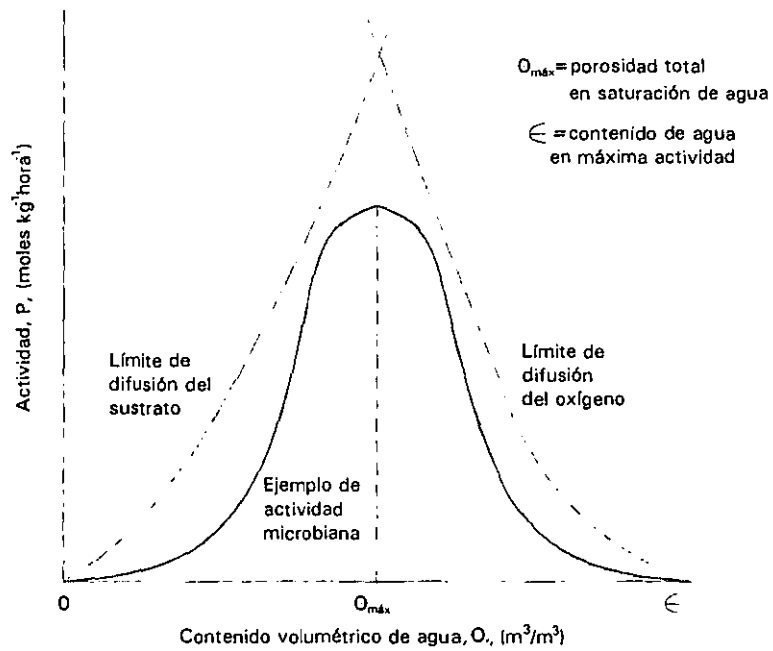


Fig. 2.3. Representación conceptual de la relación entre la actividad microbiana y el contenido de agua del suelo (Skopp et al., 1990).

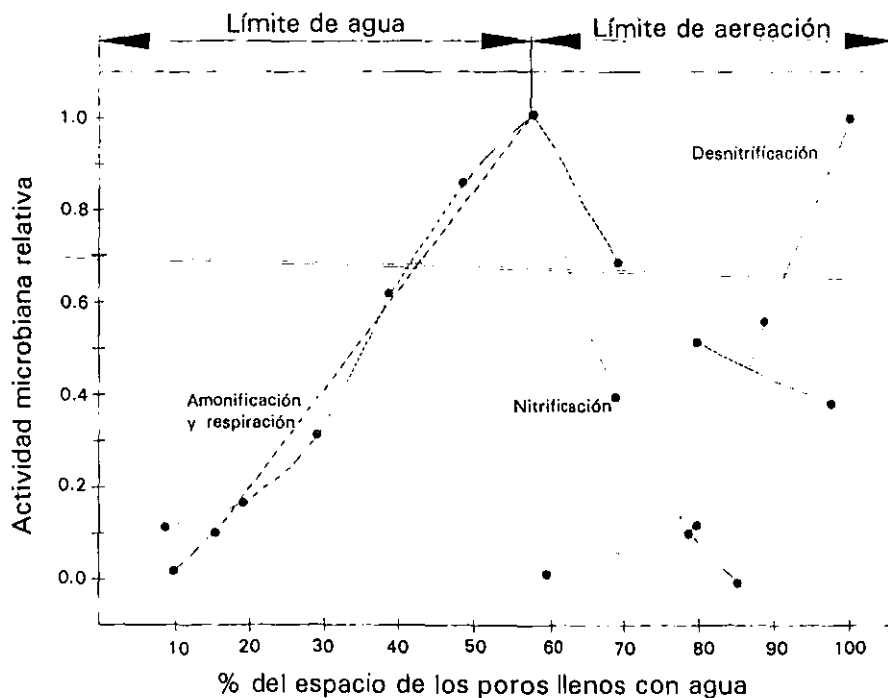


Fig. 2.4. Índices relativos de nitrificación, desnitrificación, producción de CO_2 por respiración microbiana, y consumo de O_2 por respiración microbiana como función del porcentaje de WFPS (Water-Filled Pore Space, Espacio de Poro Lleno con Agua), (Linn y Doran, 1984).

Además de los efectos por transporte en las emisiones de NO_x y N_2O provocados por el contenido de humedad en el suelo, varios autores han reportado una explosión en las emisiones paralelo con el nivel de CO_2 que típicamente sigue al humedecimiento de suelos exageradamente secos (Anderson y Levine, 1987; Davidson, 1992a; Hao *et al.*, 1988; Slemr y Seiler, 1984; Williams *et al.*, 1987). Estas explosiones en las emisiones de NO y N_2O pueden llegar a ser uno, dos, o más de 3 ordenes de magnitud superiores a las magnitudes prevalecientes antes de la explosión. Esto da como resultado, que la cantidad de N perdido por el suelo durante la duración de una de estas explosiones, que puede ser de unas pocas horas o a lo máximo de días, puede llegar a ser superior en periodos relativamente largos entre dos explosiones de este tipo, en que el suelo se seca lo suficiente para soportar otra explosión al recibir agua. La adición de agua por irrigación o lluvias en suelos no tan secos produce un incremento en las emisiones, no tan significativo cuando el suelo esta completamente seco (Johansson *et al.*, 1988; Williams *et al.*, 1987). Davidson (1992a) sugiere que esta respuesta a la humedad se debe a la quimiodesnitrificación del NO_2^- producida por los oxidantes quimioautotróficos del NH_4^+ .

Existe varia literatura en la que se presentan relaciones empíricas que integran los múltiples y complejos efectos del contenido de agua sobre el intercambio de NO_x y N_2O en el suelo. Un ejemplo se muestra en la figura 2.5, tomado de Williams y Fehsenfeld (1991). En esta figura se grafican como una función gravimétrica del contenido de agua del suelo, los flujos promedio de NO (normalizados a 30°C) medidos en una arena marga, en una zona semiárida del noreste de Colorado, Pawnee National Grassland. Aunque la información presentada tiene una gran dispersión, se observa una correlación positiva en el rango entre 1.4 y 13%. Desafortunadamente, la dificultad inherente para extrapolar esta relación a otros suelos con diferentes distribuciones de tamaño de partícula, hace que sea imposible parametrizar en general la dependencia del contenido de agua en el suelo con las emisiones de NO_x y N_2O , en modelos de fotoquímica atmosférica, inventarios de emisión y otras aplicaciones similares.

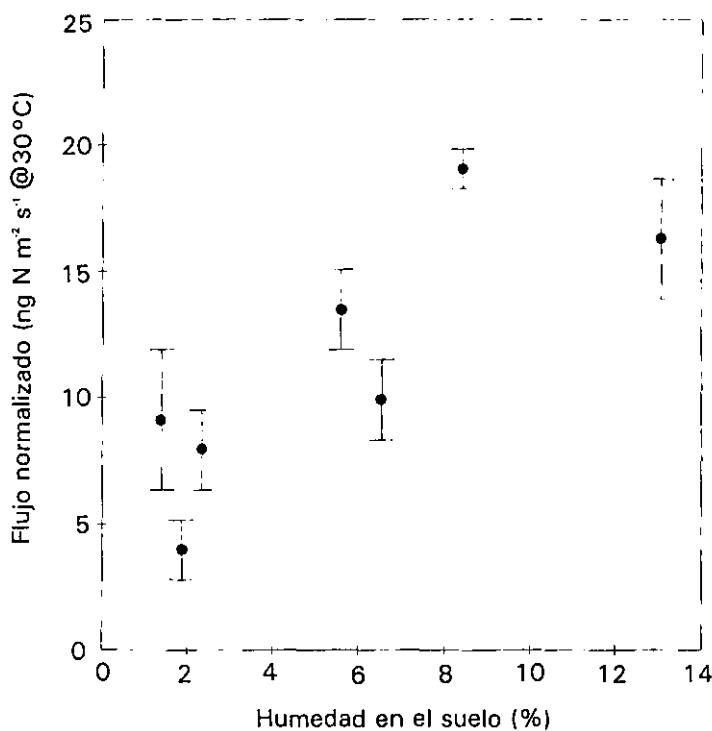


Fig. 2.5. Promedio de emisiones de NO en función del porcentaje de humedad en el suelo (peso seco) en el oeste de Estados Unidos (Williams y Fehsenfeld, 1991). Las emisiones están normalizadas a 30°C , considerando que el flujo de NO del suelo varía de la forma: $\exp(0.071 \times T_{\text{suelo}})$



3. Generalidades de los inventarios de emisiones a la atmósfera

Una vez analizados los parámetros y procesos por los cuales la vegetación y los suelos emiten hidrocarburos no metano (HCNM) y NO_x respectivamente, así como su impacto en la troposfera generando ozono y aerosoles orgánicos, queda clara la necesidad de cuantificar las emisiones biogénicas en un área con altos índices de contaminación rodeada de amplias zonas boscosas como lo es la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), para que junto con modelos de calidad del aire y sistemas de monitoreo ambiental, se puedan establecer estrategias de control y abatimiento de contaminantes que realmente sean eficientes.

Antes de estimar las emisiones biogénicas es importante introducir los conceptos básicos sobre un inventario de emisiones a la atmósfera. Este capítulo está dedicado a dichos conceptos, se parte de su definición y clasificación, explicando la amplia variedad de aplicaciones que puede tener. Posteriormente se propone una planeación para su desarrollo, identificando las características y parámetros que se deben considerar, explicando la importancia de cada uno. Todos los puntos tratados en este capítulo están enfocados principalmente a un inventario de emisiones biogénicas, sin detallar mucho en las emisiones provenientes de otros tipos de fuentes.

3.1. Definición

Un inventario de emisiones es un conjunto de datos sobre fuentes emisoras de contaminantes en un área, región o comunidad, incluyendo sus características y descripción del proceso que las genera en un tiempo determinado, con el propósito de cuantificarlas bajo condiciones normales de emisión, al igual que identificar los contaminantes que las conforman.

En este trabajo se entiende como inventario de emisiones biogénicas a la base de datos que se genera a partir de la información referente a la vegetación, uso del suelo y condiciones climatológicas específicas de una región, aplicados a modelos para cuantificar diversos procesos biológicos que generan las emisiones de hidrocarburos y NO_x . El inventario que se presenta está en función de la hora del día, mes del año y del área.

3.2. Aplicaciones

En la actualidad los inventarios de emisiones atmosféricas son indispensables en la toma de decisiones de carácter ambiental, tanto a nivel regional como a nivel global. Son una herramienta básica como indicadores ambientales para evaluar medidas y estrategias de control a largo, mediano y corto plazo, e indispensables para aportar datos de entrada para los modelos de calidad del aire, los cuales tienen como fin último predecir las concentraciones de contaminantes secundarios simulando diversas condiciones meteorológicas y sociales, evaluando diferentes medidas y estrategias para abatirlas. A continuación se enlistan las principales aplicaciones que tienen:

- **Estrategias de control:** para un problema de contaminación en específico las estrategias de control dependen de la adecuada evaluación de la naturaleza y extensión del contaminante. El inventario de emisiones identifica las principales fuentes (vehículos, industrias, servicios, etc.), con lo cual se pueden proponer estrategias de control pertinentes. Después que las estrategias han sido desarrolladas, pueden ser probadas con la implementación de diversos modelos, con el objetivo de elegir la mejor estrategia capaz de resolver el problema. Si el inventario se actualiza cada año, en un período de algunos años debe reflejarse una disminución en las emisiones, esta disminución debe ser una medida de la eficiencia de las estrategias, indicando las áreas donde ciertas modificaciones a las estrategias serían útiles.

- **Urbanización:** los inventarios de emisión en función del área son una herramienta muy importante en la planeación de un área metropolitana. Los inventarios muestran las regiones de alta densidad de emisiones, indicando en que lugares se deben tomar precauciones en la

construcción de nuevas fuentes de emisión. Junto con programas de planeación del uso del suelo, los inventarios pueden ser empleados para diseñar el crecimiento futuro de áreas industriales altamente contaminantes, teniendo la posibilidad de planear una mejor ubicación para ellas, al igual que la planeación de nuevas áreas residenciales y reducir las áreas altamente pobladas afectadas por las industrias ya instaladas.

- **Aplicación y verificación de reglamentos y medidas de control:** los inventarios de emisión junto con un monitoreo ambiental permiten evaluar el cumplimiento de los reglamentos y medidas de control establecidos. También permiten evaluar su eficiencia, comparando los datos del monitoreo ambiental con el inventario previo a las medidas de control. Y de forma más específica, el inventario de emisiones serviría como una herramienta para identificar fuentes que no cumplan con tales reglamentos.

- **Redes de monitoreo ambiental:** un inventario de emisiones aporta la información adecuada de localización de las principales fuentes y la magnitud de las emisiones en una región específica. Esta información es vital en el diseño de una red de monitoreo ambiental. Las estaciones deben situarse en áreas donde las emisiones sean grandes y en sitios donde las condiciones meteorológicas junto con la química atmosférica acumulen las concentraciones de los contaminantes. En caso que se sospeche que una fuente en particular es responsable de altas concentraciones, la red de monitoreo debe orientarse para evidenciar el impacto de las emisiones de dicha fuente.

- **Modelos de calidad del aire:** los inventarios de emisiones, junto con la información meteorológica proporcionan los datos de alimentación necesarios para emplear modelos que pronostiquen la calidad del aire en una cierta área, al igual que en modelos de dispersión y en modelos fuente-receptor. Por ejemplo, en los modelos de calidad del aire, que contemplen la formación de ozono, requieren como dato de entrada un inventario de emisiones de hidrocarburos volátiles y NO_x, ya que son sus precursores, en función del tiempo y el espacio. La veracidad de los resultados de estos modelos depende directamente de la calidad y precisión de los inventarios de emisión, "*basura entra, basura sale*". Los modelos de emisión deben ser independientes del modelo de calidad de aire, para facilitar así su constante actualización.

- **Evaluaciones de impacto ambiental:** para poder identificar los impactos de algún proyecto se requiere conocer el estado previo del ambiente, incluyendo la calidad del aire y las emisiones ya existentes. Éstas son aportadas por los inventarios de emisión. Si a las emisiones existentes se le suman las nuevas emisiones, se pueden estimar las futuras concentraciones de dichos contaminantes y de contaminantes secundarios, pudiendo implementar medidas de control pertinentes antes de su construcción.

- **Efectos en la salud:** el principal motivo de todo estudio de contaminación atmosférica es la salud de la población, por lo tanto también de un inventario de emisiones. El interés de cada contaminante en la salud varía en función de su toxicidad y morbilidad a largo y corto plazo, para lo cual se requiere cuantificar la exposición de la población a tales contaminantes, siendo necesario para ello los inventarios de emisiones.

- **Efectos en el medio ambiente:** la degradación del medio ambiente es el principal indicador del nivel de contaminación de un lugar, produciendo daños y efectos en plantas y animales, los cuales están relacionados con las concentraciones y emisiones de contaminantes. Para predecir y prevenir dichos daños se requieren los inventarios de emisión entre otras herramientas. Los niveles de suciedad y visibilidad también son indicadores del nivel de contaminación, para poder prevenirlos los inventarios de emisiones atmosféricas son herramientas muy útiles.

- **Evaluaciones económicas en la implementación de programas para abatir las emisiones:** los inventarios de emisión junto con los modelos de calidad del aire son las únicas herramientas

para analizar el costo-beneficio de los programas para abatir la contaminación atmosférica, ya que relacionan de manera directa el costo con la reducción de los contaminantes.

- **Evaluación del calentamiento global:** varios de los gases contaminantes emitidos tanto por fuentes antropogénicas como por fuentes naturales contribuyen al calentamiento global del planeta, para poder frenar este calentamiento es necesario cuantificar las emisiones de estos gases.

En el caso de un inventario de emisiones biogénicas, las aplicaciones anteriores le corresponden, al igual que cualquier otro inventario, más algunas otras aplicaciones especificando:

- **Niveles mínimos de hidrocarburos y NO_x en una región:** la vegetación y suelo de una región siempre emiten hidrocarburos no metanos y NO_x respectivamente, a consecuencia de diversas variables meteorológicas y naturales que se explicaron a detalle en el capítulo anterior. Esto significa, que aunque no haya presencia humana en una determinada región, ésta siempre presentará concentraciones de estos compuestos, representando la concentración base, la cual no podrá ser reducida nunca por alguna medida de control. Todas las emisiones antropogénicas se sumarán a las emisiones biogénicas, dando el total de emisiones en un área. Estas emisiones tienen un papel muy importante en la química troposférica, teniendo una contribución importante en la formación de ozono y aerosoles en algunas zonas rurales y urbanas. Al despreciar su contribución se sobrestima la eficiencia de las estrategias para abatir el ozono y partículas, al basarse éstas solamente en las emisiones antropogénicas.

- **Ciclo del carbono:** los hidrocarburos no metano de origen biogénico tienen gran importancia en el ciclo global del carbono, al tener un papel determinante en las concentraciones troposféricas de OH. Siendo pieza clave en el calentamiento global.

- **Planes de reforestación:** dentro de los planes de reforestación de un lugar se deben de tomar en cuenta las emisiones de cada especie de árbol como una herramienta más para determinar la especie más adecuada. En bosques desforestados por lo general lo más conveniente es reforestar con las especies nativas, mientras que en áreas urbanas es importante considerar las emisiones que generaría cada especie y como impactarían a la calidad del aire.

- **Selección de fertilizantes y especies de cultivo:** el empleo de fertilizantes aumenta la emisión de NO_x en el suelo, siendo estos precursores del ozono y ácidos orgánicos en la atmósfera. Un inventario de emisiones es una herramienta para evaluar el empleo de diferentes tipos de fertilizantes y cultivos con la calidad del aire de la región.

- Es importante señalar que la calidad y precisión de un inventario de emisiones depende de la aplicación que se le vaya a dar. Por ejemplo, un inventario de emisiones es la base de muchas decisiones respecto a la calidad del aire, por lo cual la calidad del inventario es crítica para definir estrategias y regulaciones realistas y eficientes, las deficiencias e inconsistencias traen como consecuencia que se elijan medidas incorrectas.

3.3. Clasificación

Existen diversas clasificaciones de inventarios en función de sus características, objetivos finales y grado de precisión (EPA, 1997; Hammerle, 1977). Watson (2000) presentó en el curso "Gestión Ambiental de la Calidad del Aire en la Ciudad de México" una clasificación en función de su tipo y uso, la cual se expone a continuación:

- **Inventarios de promedios anuales:** establecen la cantidad de un contaminante en específico emitido en un año en un área determinada. Sirven para conocer la tendencias mediante estimaciones burdas de las emisiones.

- **Inventarios para modelación:** para modelación de la calidad del aire se requieren inventarios dentro de una malla y en función del tiempo. Estos inventarios también identifican el impacto de las emisiones de cada tipo de fuente en una zona.
- **Microinventarios:** tienen una región de estudio pequeña en la cual son reducidas las fuentes de emisión, pudiendo determinar su influencia y aporte en forma detallada.
- **Inventarios especializados:** están enfocados en determinar las emisiones de un contaminante en especial, siendo de interés en modelos químicos o en la gestión de contaminantes tóxicos.

De acuerdo a esta clasificación, el inventario desarrollado en este trabajo corresponde a la categoría de inventarios para modelación, cumpliendo con todas sus características.

3.4. Contaminantes a considerar en un inventario de emisiones

La mayoría de los inventarios se han enfocado por una parte a las emisiones de partículas y dióxido de azufre, los cuales son asociados en su mayoría a fuentes fijas, y por otra, al monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, los cuales son producidos en su mayor parte por fuentes móviles.

Actualmente los inventarios de emisiones deben considerar compuestos más específicos, que por un lado tengan importancia dentro de la química atmosférica como precursores de contaminantes secundarios, o bien que tengan importancia toxicológica, como son los compuestos aromáticos. En aspectos de química atmosférica los inventarios de emisiones deben de tratar de contemplar todas las especies que aparezcan como especies fuentes en los modelos de cinética química. En cuanto a estrategias de control es importante que se consideren contaminantes no reactivos como el metano, algunos metales pesados, contaminantes microbiológicos, entre otros.

En los dos capítulos anteriores se trató a detalle las especies emitidas por la vegetación y los suelos, junto con su importancia dentro de la química troposférica. Por lo cual las especies que se cuantifican en este inventario son: monoterpenos, isopreno, otros hidrocarburos volátiles no metano y NO_x .

3.5. Clasificación de las fuentes de emisión

Existen diversas clasificaciones de fuentes de emisión en función de sus características. En primera instancia se pueden clasificar de acuerdo a su origen:

- **Fuentes antropogénicas:** fuentes provenientes de actividades del ser humano. Por ejemplo, quema de combustibles, actividades industriales, actividades comerciales, actividades domésticas, transporte, etc.
- **Fuentes naturales:** emisiones a partir de procesos dados en la naturaleza sin intervención del ser humano. Por ejemplo, erupciones volcánicas, relámpagos, procesos biológicos en suelos y mares, emisiones de la vegetación, etc.

Una segunda clasificación las divide en:

- **Fuentes controlables:** fuentes que pueden ser controladas y reguladas por el hombre. Todas las emisiones antropogénicas caen dentro de esta clasificación.
- **Fuentes no controlables:** fuentes que escapan del alcance del ser humano para su control.

Una tercera clasificación es:

- **Fuentes fijas:** fuentes que permanecen en un solo lugar, pudiendo impactar sus emisiones lugares distantes mediante su dispersión por el efecto de los vientos. Por ejemplo, fábricas, comercios, zonas habitacionales, tiraderos de basura, bosques, etc.
- **Fuentes móviles:** fuentes que se encuentran en constante movimiento, todo tipo de transporte mediante el uso de combustibles fósiles conforman esta clase. Por lo general la emisión de una de esta fuentes es mucho menor que una fuente fija, pero considerando su conjunto pueden llegar a ser superiores que las emisiones de las fuentes fijas,.

Una clasificación más completa y clara es la siguiente:

- **Fuentes puntuales:** instalaciones dentro del sector industrial establecidas en un lugar específico, las cuales por sus actividades generan emisiones contaminantes a la atmósfera. Por ejemplo, fábricas, termoeléctricas, minas, etc.
- **Fuentes móviles:** todo medio de transporte que utilice algún tipo de combustible. Por ejemplo, vehículos automotores, trenes, aviones, camiones, barcos, etc.
- **Fuentes de área:** son todos aquellos lugares y establecimientos en los cuales se desarrollan actividades que de manera individual emiten cantidades relativamente pequeñas de contaminantes, pero que en su conjunto sus emisiones representan un aporte importante dentro de las emisiones totales. En esta categoría se incluyen a la mayoría de establecimientos de servicio, comercio y áreas residenciales.
- **Fuentes naturales:** involucran a todos los fenómenos de la naturaleza sin intervención del ser humano. Por ejemplo, erupciones volcánicas, relámpagos, procesos biológicos en suelos y mares, emisiones de la vegetación, incendios forestales, etc.

FUENTES

FUENTES FIJAS

Industria química
 Industria de transformación
 Industria de alimentos
 Industria metalúrgica
 Plantas de energía
 Incineradores
 Rellenos sanitarios
 Puertos
 etc.

FUENTES DE ÁREA

Zonas residenciales:
 Calentadores de agua
 Calefacción
 Estufas
 Tanques de gas
 Comercios
 Tiendas de auto-servicio
 Restaurantes
 Panaderías
 Tintorerías
 Talleres mecánicas
 Gasolineras
 Imprentas
 etc.

FUENTES MÓVILES

Vehículos automotores
 Camiones
 Autobuses
 Barcos
 Aviones
 Trenes
 etc.

FUENTES NATURALES

Erupciones volcánicas
 Actividad microbiana en suelos
 Actividad microbiana en mares
 Erosión de suelos
 Rayos
 Incendios forestales
 Emisiones biogénicas
 etc.

Fig. 3.2. Clasificación de fuentes de emisión a la atmósfera.

De acuerdo a las clasificaciones presentadas, las fuentes de emisiones biogénicas caen dentro de las siguientes categorías:

- a) Fuentes naturales.
- b) Fuentes no controlables.
- c) Fuentes fijas.

3.6. Planeación de un inventario de emisiones

En el siguiente diagrama de flujo se muestran los pasos que se deben seguir en el desarrollo de un inventario de emisiones, los cuales se detallan a continuación.

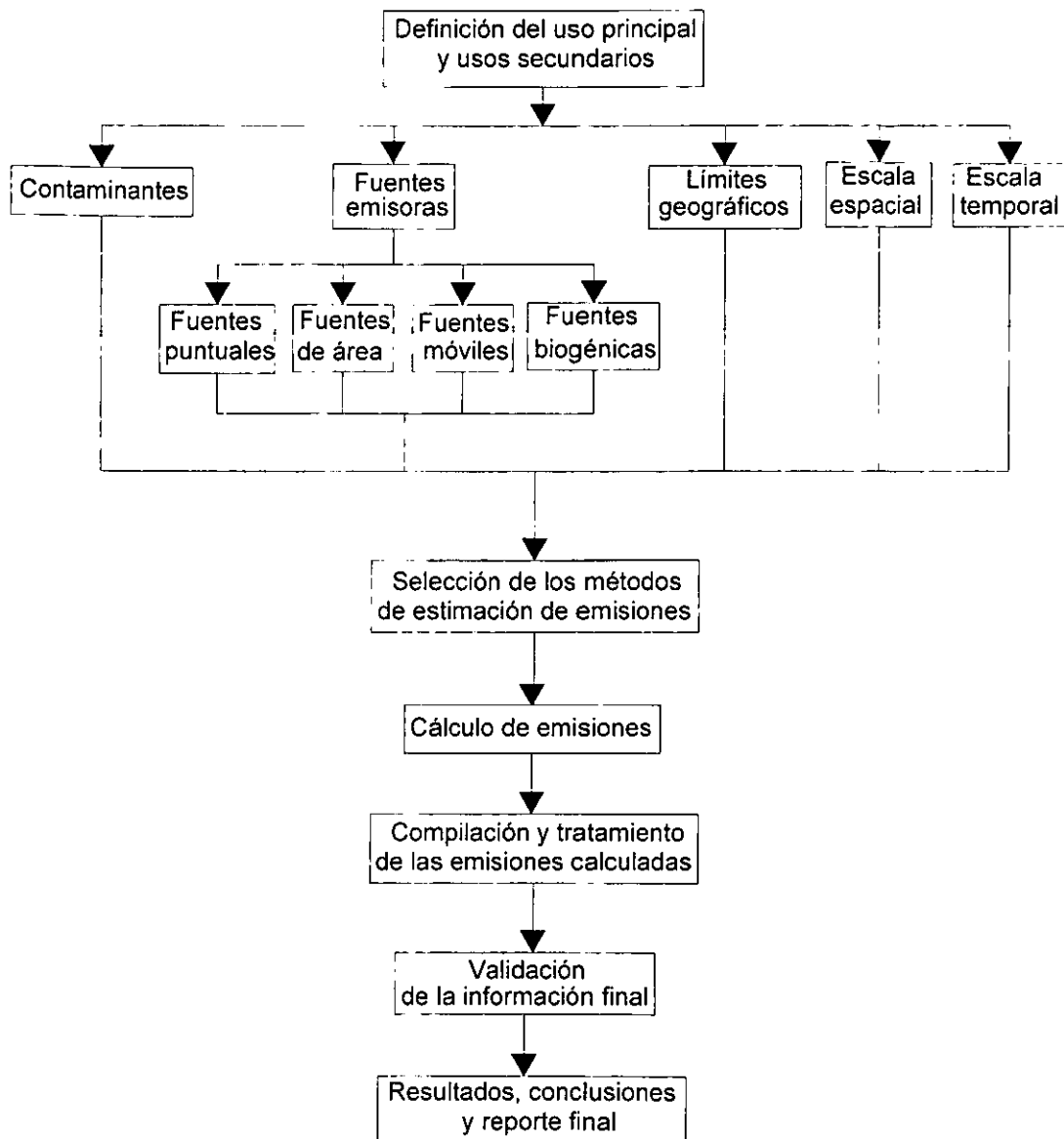


Fig. 3.3. Desarrollo de un inventario de emisiones.

Definición del uso principal y usos secundarios del inventario de emisiones

Los requerimientos, estructura, calidad y alcances de un inventario de emisiones dependen de los usos a que se destinen. El primer paso en la planeación de un inventario es definir claramente su uso principal, identificando a los usuarios potenciales. En base, a los requerimientos que exija el uso principal, se pueden derivar usos secundarios, sin modificar la estructura del mismo.

Contaminantes

El siguiente paso es determinar los contaminantes a cuantificar en el inventario. Esto debe hacerse antes de identificar y clasificar las fuentes emisoras. Los contaminantes de interés en los inventarios de precursores de ozono y aerosoles de origen fotoquímico son los hidrocarburos volátiles, NO_x y CO. Contaminantes como el SO_x, contaminantes peligrosos y partículas suspendidas pueden ser inventariados independientemente. Un inventario de compuestos que produzcan efecto invernadero, debe incluir emisiones de CO₂, CH₄, N₂O, clorofluorocarbonos (CFCs), hidrofurocarbonos, compuestos perfluorizados (PFCs) y precursores de ozono, si pueden ser significantes en el área de estudio.

Fuentes emisoras

Después de determinar las especies a cuantificar, deben identificarse las categorías de fuentes que deben incluirse. Un inventario a elaborarse para alimentar un modelo de calidad del aire requiere de fuentes puntuales, de área, biogénicas y móviles.

Límites geográficos

En la mayoría de los inventarios, el área geográfica a cubrir esta definida por límites políticos (países, municipios, estados, etc.). El área geográfica también puede estar formada por dos o más identidades políticas que tengan en común el mismo problema de contaminación atmosférica.

Los propósitos finales del inventario de emisiones definen el área geográfica que debe cubrirse, por ejemplo, un inventario que tenga como uso final la alimentación de información de emisiones a un modelo de calidad del aire para cierta zona urbana, el área geográfica a cubrir no será únicamente la definida por la zona urbana, sino que deberá incluir sus alrededores y los lugares donde existan fuentes de precursores de ozono, que puedan ser fuentes potenciales para la producción de ozono en dicha zona.

Escala espacial

Los inventarios de emisiones desarrollados para modelos de calidad del aire se basan en una "región de modelación". La región de modelación se define en términos de los límites de la malla que delimitan el área de estudio y establecen el tamaño de cada celda en que será subdividida.

Cada celda es el área mínima en que se subdivide la región de modelación, su tamaño debe ser lo suficientemente pequeño, de tal manera que sea suficiente para proporcionar la precisión requerida para resolver el modelo matemático. Los modelos matemáticos resuelven las ecuaciones de continuidad por métodos de diferencias finitas, los cuales requieren de una discretización de las variables independientes de las ecuaciones, dimensiones espaciales y tiempo. Para un modelo de calidad del aire enfocado en la fotoquímica del ozono, se requieren por lo más celdas de 2 km².

Escala temporal

Un inventario puede diseñarse para estimar emisiones en cualquier escala temporal, ya sea anual, mensual, diaria u horaria, de acuerdo a los alcances y uso final que tenga.

Hasta la década de los setenta los promedios anuales de emisiones eran suficientes para los diferentes usos que se le daban a los inventarios. Al desarrollarse los modelos de dispersión y calidad del aire, se empezaron a requerir inventarios en base horaria, ya que las emisiones producidas en una comunidad varían en función de esta escala de tiempo.

También, en la década de los setenta, se empezó a emplear el concepto de "*períodos de tiempo típico*", permitiendo reducir la información necesaria para estimar las emisiones, al reducir el número de períodos de tiempo considerados. Por ejemplo, para la ZMVM se puede dividir en dos épocas típicas un año, de mayo a noviembre y de diciembre a abril, épocas de lluvia y de secas. Los días típicos se dividen en días entre semana y días de fin de semana. Para cada período típico se tienen diferente producción de emisiones. Por ejemplo, las emisiones evaporativas de vehículos y gasolineras serán mayores en verano que en invierno, igualmente a medio día que a primeras horas de la mañana.

Selección de métodos de cálculo, compilación y tratamiento de las emisiones

Continuando con el diagrama de flujo de la figura 3.3, el siguiente paso en el desarrollo de un inventario de emisiones es la selección de los métodos de estimación. La elección de un método depende de varios factores: de la disposición de recursos, de la prioridad de cada categoría de fuentes, del tipo de inventario y su uso final, de la posibilidad de obtener la información necesaria y del tiempo disponible.

El cálculo de las emisiones depende de las técnicas de estimación seleccionadas. La mayoría de los cálculos de emisiones se basan en uno de los siguientes cuatro tipos de procedimientos:

- i) Medición y análisis directo desde la fuente.
- ii) Balance de masa.
- iii) Factores de emisión.
- iv) Extrapolación de procesos similares.

El siguiente paso corresponde al de la compilación y tratamiento de las emisiones calculadas. En todo plan de trabajo de un inventario se tienen que definir los métodos a emplear y el software para compilar y reportar la información final; los métodos seleccionados deben cumplir con las siguientes características:

- Asegurar que el manejo y soporte para la información sea apropiadamente desarrollado
- Permitir que la información extraña sea identificada y descartada
- Ayudar a determinar los requerimientos de almacenamiento
- Garantizar el uso de mayor tiempo en actividades de análisis y verificación, en contraposición, al mayor uso de tiempo en la depuración, ordenamiento y organización de la información
- Deben ser métodos organizados, consistentes y precisos
- Deben facilitar la elaboración de los reportes finales

Los métodos que se han de emplear para el manejo de la información deben de contemplar los usos finales del inventario, al igual que los formatos requeridos para transferir y compartir la información. Por ejemplo, para un modelo de calidad del aire, la información requiere cierto formato para poder ser introducida como dato de entrada.

Estos tres pasos se han resumido en este punto de forma introductoria, ya que más adelante se trabajaran a detalle explicando la metodología completa para la obtención del inventario de emisiones biogénicas con las características mencionadas.

Control de calidad y validación de la información final

En el plan de trabajo de un inventario de emisiones, es muy importante desarrollar un plan de validación y de calidad para cada uno de los pasos que lo conforman; asegurando que se obtenga un inventario razonablemente completo, consistente y preciso y que se cumplan los alcances y objetivos propuestos de acuerdo al uso final que se le vaya a dar.

El plan de trabajo debe diseñar una serie de actividades que aseguren la calidad del inventario en términos de la información recolectada, de los cálculos de las emisiones y de la transferencia y almacenamiento de la información. Estas actividades deben diseñarse para realizarse en paralelo con el desarrollo del inventario, con el fin de poder detectar errores y fallas durante su proceso y no al final del proyecto, eliminando los altos costos y pérdida de tiempo que sería necesario invertir para corregir el inventario una vez terminado.

Reporte final

El reporte final debe reflejar perfectamente los esfuerzos realizados en el desarrollo del inventario. Debe contener los objetivos y alcances, la información utilizada en la estimación de las emisiones y las referencias empleadas, de manera que se puedan reproducir las emisiones estimadas.

La información final requerida para un inventario dependerá del uso final que tenga. En algunos casos, los requerimientos de la documentación y reportes son especificados por los usuarios finales, o por estatutos.



4. Algoritmo para cuantificar las emisiones biogénicas en la ZMVM

En este capítulo se explica el sistema desarrollado en este trabajo para cuantificar las emisiones biogénicas en función del espacio y tiempo para la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). Este sistema acopla la mayor información disponible sobre el uso de suelo, bosques, áreas de cultivo, características de los árboles y climatología de la región con modelos para estimar las emisiones provenientes de la vegetación y el suelo.

El resultado de este sistema es el inventario de emisiones biogénicas en función de la ubicación, hora del día, mes y porcentaje de nubosidad. Para su implementación se siguieron los pasos discutidos en el punto 3.6 "Planeación de un inventario de emisiones".

Para la estimación de las emisiones de HCNM, los cálculos se basan en la metodología propuesta por Pierce *et al.* (1990) en el modelo BEIS2 (Biogenic Emission Inventory System), mientras que para las emisiones de NO_x los cálculos se basan en el modelo desarrollado por Williams *et al.* (1992). Estos modelos requieren información específica de la vegetación del lugar, así como de las condiciones climatológicas, la cual se obtuvo de diferentes fuentes, campañas de medición y con diferentes modelos propuestos.

4.1. Características del inventario de emisiones biogénicas para la ZMVM

Uso principal y secundarios

El uso principal de este inventario de emisiones biogénicas es determinar las emisiones en función del espacio y el tiempo para alimentar modelos matemáticos que evalúen su impacto en la calidad del aire de la ZMVM.

Otros usos que puede tener es en el desarrollo de estrategias de control, ya que con él se puede cuantificar la aportación de gases provenientes de la vegetación y los suelos. En planes de urbanización este inventario ayudará a determinar las concentraciones posteriores de algunos contaminantes si se urbanizan áreas alrededor de la ciudad, determinando que zonas son las más recomendables para ello, teniendo el menor impacto a la calidad del aire.

Contaminantes

Las principales especies emitidas por los árboles son hidrocarburos no metano, en especial isopreno y monoterpenos. Mientras que los suelos, debido a la actividad microbiana en ellos, emiten principalmente NO_x. Por lo cual las especies que se cuantifican en este inventario son:

- Isopreno
- Monoterpenos
- Otros hidrocarburos volátiles no metano (alcanos, acetatos, cetonas, eteres, aromáticos, etc., con tiempo de vida menor a un día)
- NO_x

Fuentes emisoras

Por ser éste un inventario de emisiones biogénicas, solamente se cuantifican dichas fuentes, las cuales a su vez se han subdividido en 17 subcategorías:

- 1) Áreas urbana.
- 2) Áreas industriales.
- 3) Vegetación y parques urbanos.
- 4) Zonas áridas.

- 5) Lagos y vasos de agua.
- 6) Campos de cultivo.
- 7) Bosques de cedros.
- 8) Bosques de oyameles.
- 9) Bosques de pinos.
- 10) Bosques de encinos.
- 11) Bosques de ailes.
- 12) Bosques mixtos de encinos y pinos.
- 13) Bosques mixtos de pinos y ailes.
- 14) Bosques mixtos de pinos y oyameles.
- 15) Bosques mixtos de encinos y ailes.
- 16) Pastizales.
- 17) Tierras húmedas por temporal.

Límites geográficos

En la figura 4.1 se muestran los límites geográficos del inventario de emisiones de este trabajo, quedando ubicado entre las latitudes norte $19^{\circ}00'$ y $19^{\circ}40'$, y las longitudes $98^{\circ}45'$ y $99^{\circ}28'$. Abarcando completamente el Distrito Federal, gran parte del Estado de México y una pequeña porción del norte del estado de Morelos. Al norte colinda con Teoloyucan, al sur con Tepoztlan, al este con Ocoyoacac y al oeste con el parque nacional Zoquiapan.

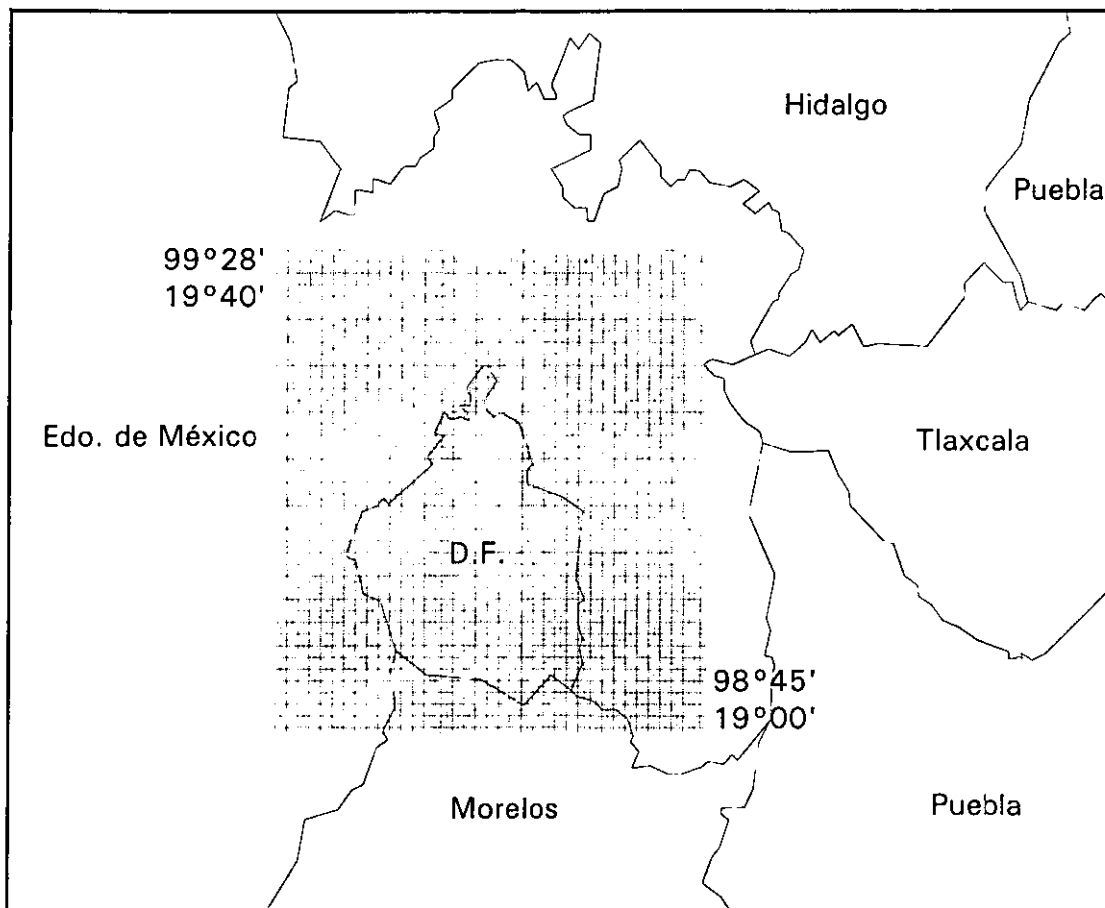


Fig. 4.1. Región de modelación para el inventario de emisiones biogénicas.

El área del inventario queda comprendida dentro del Valle de México, el cual forma parte de una cuenca cerrada; es decir, una planicie rodeada por montañas, localizada a una altura promedio de 2240 msnm y una superficie de 9560 km², que abarca casi la totalidad del Distrito Federal, así como parte de los estados de México, Hidalgo, Tlaxcala y Puebla. El área del inventario es de 6225 km², lo que significa un 65% del área total de la cuenca.

Es importante señalar que desde el punto de vista ecológico-regional, se habla también del Valle de México, que abarca un área no del todo definida y que involucra casi la totalidad del Distrito Federal y parte de los estados de México, Tlaxcala, Hidalgo y Puebla. Y hay quienes, desde una perspectiva mega-regional, definen una ZMVM que incluye al Distrito Federal, 53 municipios del Estado de México (incluida Toluca y su zona metropolitana) y un municipio del Estado de Hidalgo, aunque esta delimitación es la menos utilizada.

Escala espacial

Este inventario tiene una región de modelación formada por un área rectangular de 75×83 celdas de 1 km², siendo en total 6225 celdas cuadradas de 1 km por lado. Se eligió este tamaño de celda, ya que entre más fino sea la malla, las estimaciones de las emisiones serán más precisas.

Escala temporal

La escala que se emplea en este inventario es horaria, y por depender las emisiones biogénicas en su totalidad de las condiciones climáticas y meteorológicas, no se pueden establecer períodos de tiempo típico muy claros, sólo se considera que durante todos los días de un mes las condiciones climatológicas son similares y por lo consiguiente las emisiones biogénicas también.

4.2. Sistema para estimar de las emisiones de HCNM

Para la estimación de las emisiones de hidrocarburos biogénicos no metano se emplea el modelo BEIS (Biogenic Emission Inventory System) desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) en colaboración con la Universidad de Washington (Pierce *et al.*, 1990), con el objeto de estimar las emisiones de compuestos orgánicos volátiles a nivel regional como datos de entrada a modelos de química atmosférica. Éste modelo ha sido mejorado paulatinamente, la última versión corresponde al modelo PC-BEIS 2 (Terri y Geron, 1995), la cual es la versión en la que está basado este trabajo para estimar las emisiones de los bosques de la ZMVM. El modelo BEIS incorpora el tipo de uso de suelo, la cobertura vegetal de éste y factores de biomasa para el caso de Estados Unidos desarrollados por el Geoecology Database (1980), factores de emisión de Lamb *et al.* (1987), análisis de emisiones de Zimmerman (1979), factores de ajuste ambiental de Tingey *et al.* (1978a, 1978b) y el modelo de dosel de Gay (1987).

El modelo BEIS2 presenta mejoras en cuanto a la estimación de los índices de emisión y en el cálculo de los flujos de emisión. La versión original del modelo BEIS emplea solamente 3 categorías de bosques para los índices de emisión y la densidad foliar, mientras que el BEIS2 incluye una base de datos de 125 especies desarrollada por Guenther *et al.* (1994) y Hansen *et al.* (1992). En cuanto al cálculo de los flujos de emisión el BEIS2 incluye mejoras en el modelo de dosel para determinar las condiciones meteorológicas desarrolladas por Geron *et al.* (1994).

En este modelo los factores de emisión dependen de la temperatura ambiental, de la radiación fotosintéticamente activa y de las especies de árboles y plantas que conforman cada bosque. El flujo de emisiones depende de estos factores, del porcentaje cubierto por árboles en cada región, de las características de dichos árboles (altura, diámetro a la altura del pecho, densidad de árboles

por unidad de área) y de la densidad de biomasa para cada especie. Las emisiones dentro del follaje de un árbol varían en función de su altura, ya que su biomasa es diferente en cada estrato del árbol, influyendo en la temperatura de las hojas y en la radiación que éstas reciben, para considerar este efecto se emplea un modelo de dosel que divide en 8 capas en la vertical a los árboles, determinando para cada capa la radiación atenuada promedio que recibe, y la temperatura ambiente promedio.

En el siguiente diagrama de flujo se presenta el algoritmo para el cálculo de éstas emisiones, en función del modelo seleccionado y la mayor información existente sobre la vegetación y bosques en la ZMVM. Como se menciona, se emplea un modelo de dosel dividiendo la biomasa de los árboles en 8 capas en la vertical, para el caso de regiones que no estén formadas por árboles, como pastizales, campos de cultivo o zonas áridas no se emplea el modelo de dosel y se considera solamente una capa, mientras que en regiones urbanas se consideran ambas.

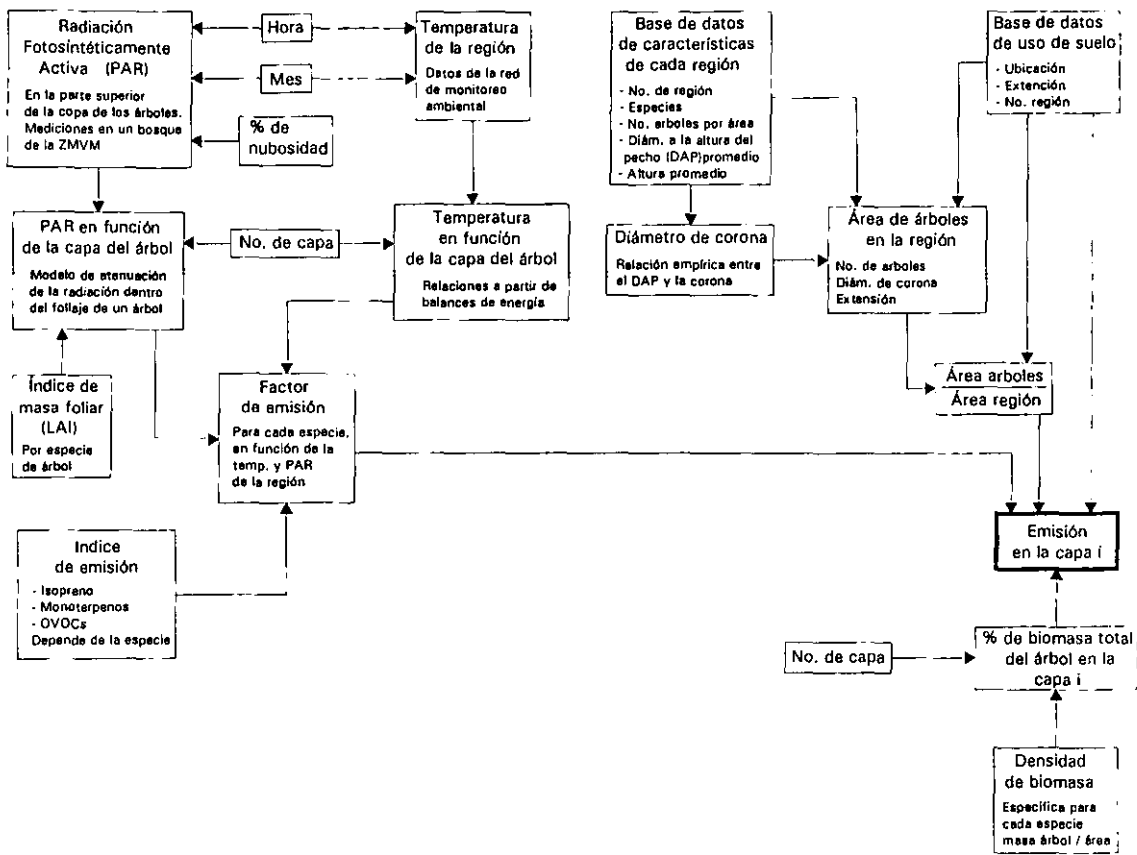


Fig. 4.2. Diagrama de flujo del sistema propuesto para la estimación de emisiones de hidrocarburos biogénicos en la ZMVM.

En forma general las emisiones biogénicas de HCNM se estiman mediante la siguiente fórmula:

$$Emisión = \left(\frac{\text{área árboles}}{\text{área región}} \right) (\rho_{biomasa}) (\text{Área región}) (\text{Índice de emisión}) \quad (4.1)$$

$$\left[\frac{\mu\text{g}_{HCNM}}{h} \right] = \left[\frac{m^2}{m^2} \right] \left[\frac{g_{biomasa}}{m^2} \right] \left[m^2 \right] \left[\frac{\mu\text{g}_{HCNM}}{g_{biomasa} h} \right]$$

En los siguientes puntos se explican a detalle cada término de la ecuación anterior, siguiendo el diagrama de flujo presentado en la figura 4.2.

4.2.1. Base de datos de uso de suelo

Como ya se mencionó, la región de modelación esta formada por 6225 celdas de un kilómetro cuadrado de área, distribuidas en un área rectangular de 75 × 83 celdas (figura 4.1).

La base de datos de datos contiene para cada celda las unidades de uso de suelo (bosques, parques, colonias, etc.) que la conforman, incluyendo la identificación o nombre de cada región (nombre de colonia, nombre de población, número de bosque dentro del Registro Forestal, etc.); el tipo de región de acuerdo a la clasificación de las fuentes emisoras (bosques de encinos, bosques de ailes, pastizal, zona urbana, etc.); y el porcentaje que ocupa dicha región en la celda. En la tabla 4.1 se muestran 3 celdas como ejemplo:

Tabla 4.1. Ejemplo de la base de datos de uso del suelo

Celda: 45, 38		
Áreas verdes Ciudad Universitaria UNAM	Vegetación y parques urbanos	80%
Cópilco	Área urbana	20%
Celda: 41, 40		
Taxqueña	Área urbana	50%
Áreas verdes Centro Nacional de las Artes	Vegetación y parques urbanos	50%
Celda: 74, 82		
Bosque con Registro Forestal: PIII 7-4-1	Bosque de encinos	30%
Campo de cultivo de maíz	Área de cultivo	50%
Pastizal	Pastizal	20%

En este inventario se identifican 1496 unidades de uso de suelo de las cuales 218 corresponden a bosques identificados en el Registro Forestal (D.D.F., 1995). Estas regiones están clasificadas en 17 categorías, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.2. Tipos de regiones consideradas

Tipo de región	Área total [km ²]	% del área total
Área urbana	1295.95	20.8
Área industrial	75.84	1.218
Vegetación y parques urbanos	126.15	2.03
Zonas áridas	194.3	3.12
Lagos y vasos de agua	35.81	0.575
Campos de cultivo	1535.56	24.67
Bosques de cedros blancos	8.3	0.1333
Bosques de oyameles	67.7	1.087
Bosques de pinos	653.01	10.49
Bosques de encinos	471.17	7.57
Bosques de ailes	58.8	0.944
Bosques mixtos de encinos y pinos	319.85	5.14
Bosques mixtos de pinos y ailes	140.85	2.26
Bosques mixtos de pinos y oyameles	69.3	1.113
Bosques mixtos de encinos y ailes	49.65	0.797
Pastizales	1028.66	16.53
Tierras húmedas por temporal	87.3	1.402
TOTAL	6225	100

En el anexo G se describen las principales características de los tipos de regiones enlistados.

Para generar la base de datos de uso de suelo se emplearon cartas topográficas, mapas de uso de suelo, fotos LANDSAT, fotografías aéreas y mapas de reforestación (tabla 4.3). En cada uno

de ellos se trazó la malla de celdas de 1 km², y cada celda fue analizada y comparada en cada uno de los mapas, identificando las diferentes regiones que las conforman. En los mapas de reforestación se identifican los diferentes bosques de la región por medio de claves; en las cartas topográficas se identifican las áreas urbanas, de cultivo, pastizales y áreas boscosas; en las fotos LANDSAT se identifican áreas urbanas, cultivos, diferentes tipos de bosques, pastizales y zonas áridas; mientras que en las fotografías aéreas se identifican a detalle los campos de cultivo, los pastizales, zonas áridas, bosques en general y zonas urbanas.

Tabla 4.3. Mapas y cartas empleadas en la generación de la base de datos de uso de suelo

Mapa	Escala y clave	Origen y año
Mapa base de reforestación Proyecto del área de reforestación del Área Metropolitana de la Ciudad de México	1:25,000 formado por 6 mapas	Registro Forestal, 1995. D.D.F. Comisión para la prevención y control de la contaminación ambiental en la ZMVM Chuo Kaihatsu corporation, Japan. Japan Forest Technical Association, Japan
Valle de México	1:250,000	Sistemas de información geográfica S.A., 1988
Guía Roji Ciudad de México	1:16,000	Guía Roji, México, 1998
Carta de ordenamiento del territorio del Edo. de México. Plan Estatal de Desarrollo Urbano Imagen LANDSAT	1:250,000	Plan Estatal de Desarrollo Urbano, 1981 Secretaría de asentamientos humanos y obras públicas, SAPO.
Carta topográfica	1:50,000	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 1998.
Texcoco	E14B21	
Chalco	E14B31	
Cuautitlan	E14A29	
Ciudad de México	E14A39	
Villa del Carbón	E14A28	
Toluca de Lerdo	E14A38	
Tenango de Arista	E14A48	
Milpa Alta	E14A49	
Amecameca	E14B41	
Fotomapa	1:10,000	Comisión de Conurbación Centro del País, 1992.
Amecameca de Juárez	1/1	
Chalco de Covarrubias	1/1	
Zupango de Ocampo	1/1	
Huehuetoca	1/1	
Texcoco	1/4, 2/4, 3/4, 4/4	
San Juan de Teotihuacan	1/1	Comisión de Conurbación Centro del País, 1993.
Fotomapa	1:20,000	
Santiago Tapatlaxco	E14A38-C	
Huixquilucan de Degollado	E14A38-F	
Aeropuerto Internacional	E14A39-C	
San Pablo Atlazalpa	E14B41-A	
Xalatlalco	E14A48-C	
El Capulín	E14A49-A	
San Luis Taxhimay	E14A18-F	
Santo Tomás	E14B21-F	
Tecamac	E14B21-A	
Tepexpan	E14B21-D	
San José el Vidrio	E14A28-C	
Tlazala de Fabela	E14A28-F	
Buenavista	E14A29-A	
Cuautitlan	E14A29-B	
Villa de las Flores	E14A29-C	
Ixtapaluca	E14B31-E	
Chalco	E14B31-D	
San Juan Cuauhtemoc	E14B32-A	

En la figura 4.3 se muestra la distribución de los diferentes bosques y tipos de áreas dentro de la región de modelación en que se clasifica el uso de suelo en este trabajo.

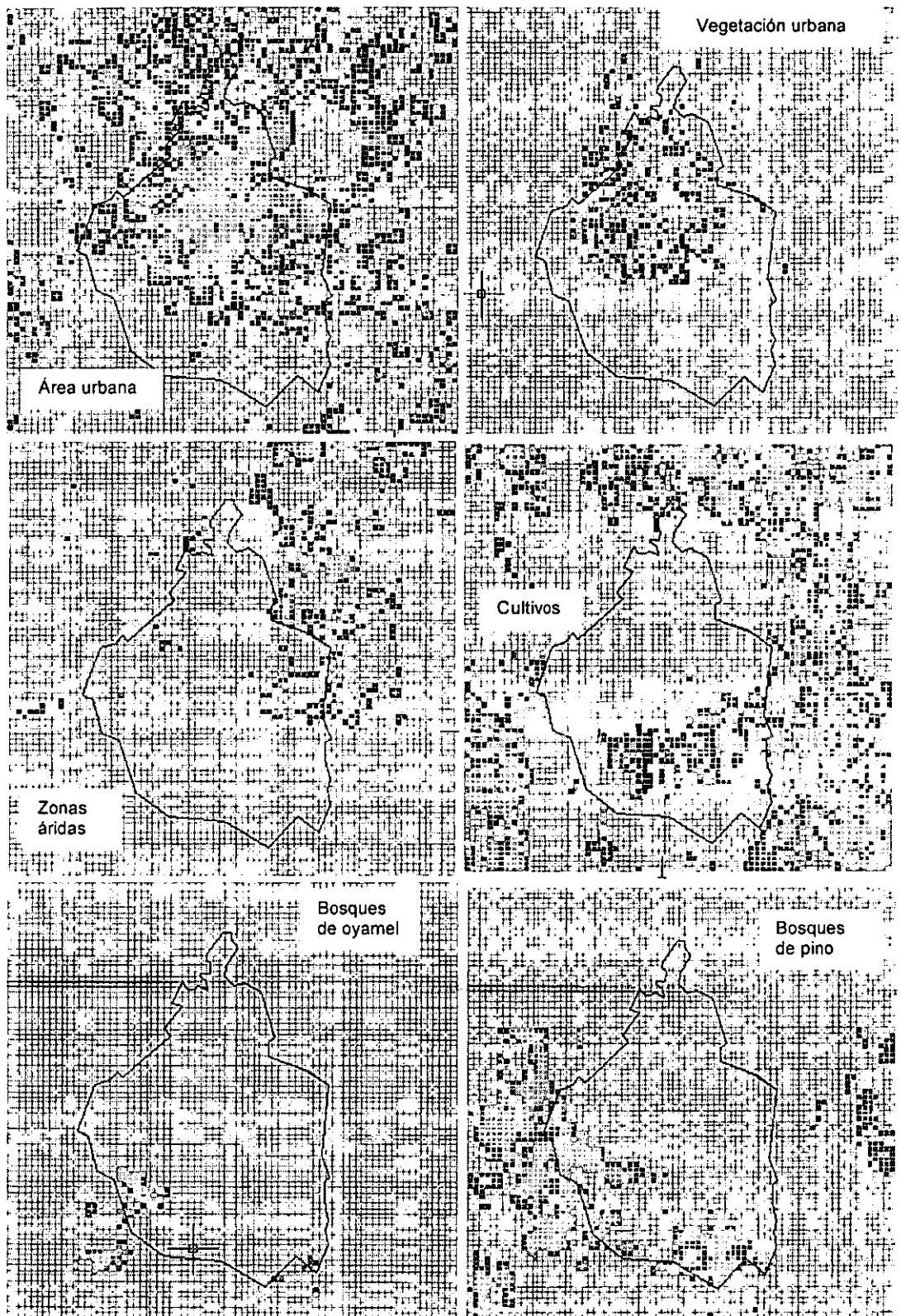
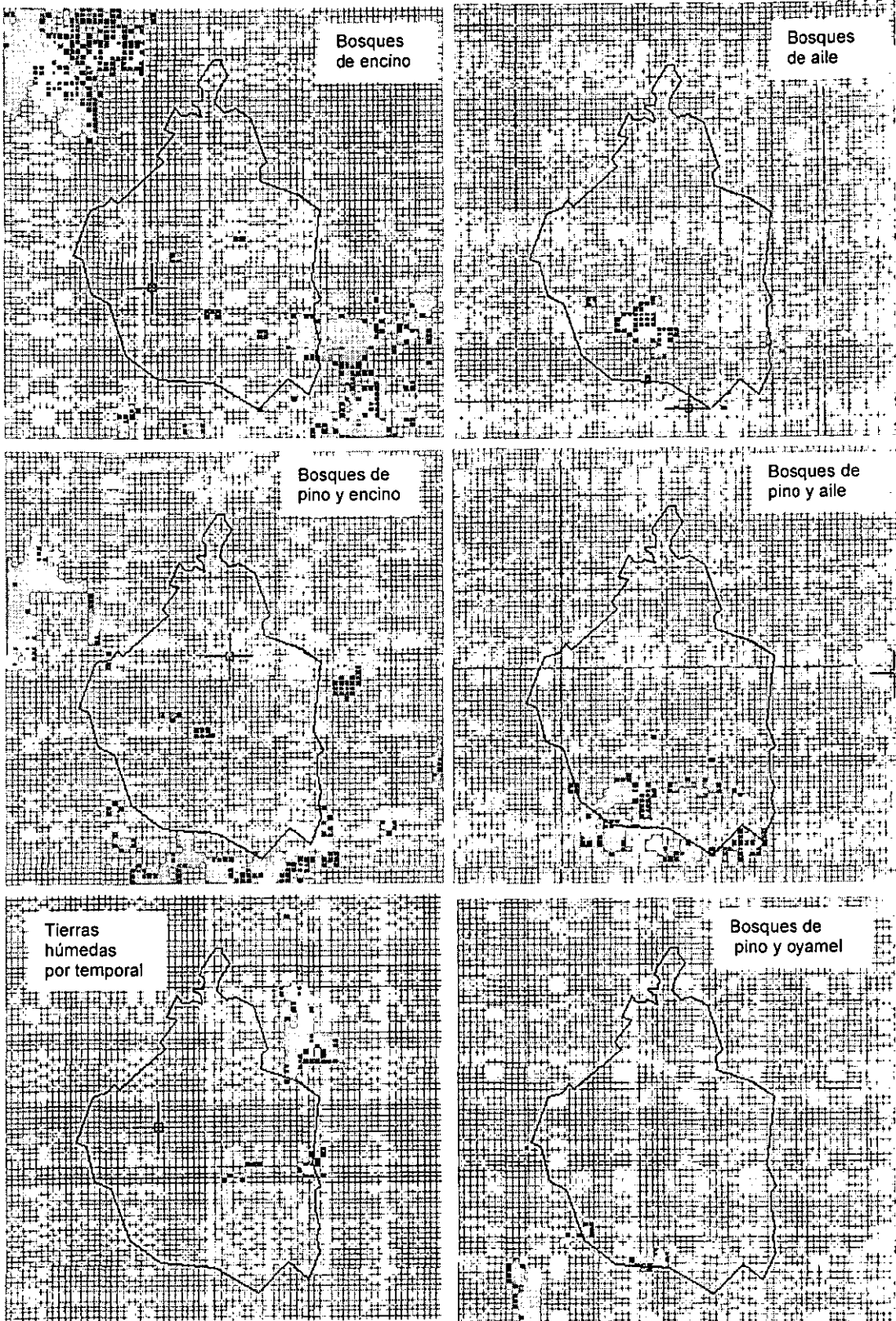
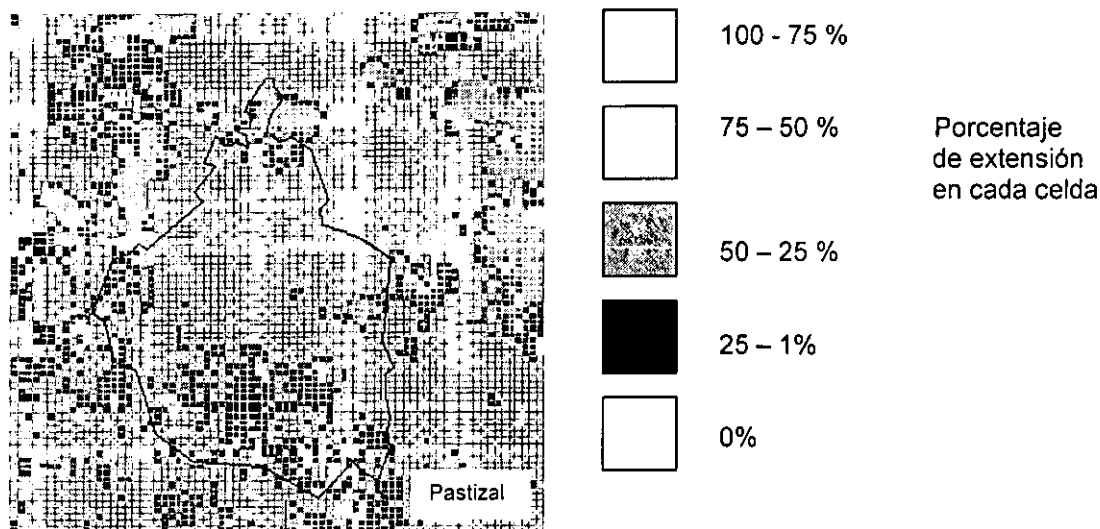


Fig. 4.3. Tipos de bosques y usos de suelo en la ZMVM.



Continuación figura 4.3. Tipos de bosque y usos de suelos en la ZMVM.



Continuación figura 4.3. Tipos de bosque y usos de suelos en la ZMVM.

4.2.2. Características de los bosques y áreas verdes de la ZMVM

En el Registro Forestal para el "Proyecto de reforestación del Área Metropolitana de la Ciudad de México" (1995), se presentan los datos que reflejan la condición de las áreas forestales, tales como ubicación, superficie, condición topográfica, tipo forestal, volumen, etc., con el fin de formular los planes de manejo, de reforestación y administración forestal. Estos datos comprenden información básica que se requieren para la estimación de las emisiones biogénicas:

- Tipo de bosque
- Ubicación
- Extensión
- Número de árboles (árb. / ha)
- Promedio de diámetro a la altura del pecho (cm)
- Promedio de altura (m)

En el caso de tipos de área conformados por más de una especie de árbol o planta, como el caso de los bosques mixtos, áreas urbanas y parques urbanos, se considera en este trabajo que la distribución de las especies que los forman es la que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.4. Distribución de especies en cada tipo de área para la ZMVM

Tipo de área	Especie 1	Especie 2	Especie 3
Bosque de pino	100% pino	---	---
Bosque de aile	100% aile	---	---
Bosque de oyamel	100% oyamel	---	---
Bosque encino	100% encino	---	---
Bosque de cedros	100% cedro	---	---
Bosque de pino y oyamel	50% pino	50% oyamel	---
Bosque de pino y encino	50% pino	50% encino	---
Bosque de pino y aile	50% pino	50% aile	---
Bosque encino y aile	50% encino	50% aile	---
Vegetación y parques urbanos	33% pino	33% eucalipto	34% pasto
Áreas urbanas	3% pino	3% eucalipto	6% pasto
Área industrial	---	---	---
Zonas áridas	100% arbustos desérticos		
Campos de cultivo	100% cultivo maíz	---	---
Pastizal	100% pasto, pastizal	---	---
Tierras húmedas por temporal	100% pastizal	---	---

Dentro de la base de datos del Registro Forestal (1995) no se determina el porcentaje de cada especie en los bosques mixtos, se considera que está formado aproximadamente por la mitad de cada especie. En cuanto a la vegetación urbana y en parques se considera que esta conformada en un 33% por coníferas, 33% por árboles de hoja ancha y el resto por pasto, se considera el pino como la especie representativa de las coníferas y el eucalipto de los árboles de hoja ancha.

En áreas urbanas se considera que las áreas verdes están formadas en un 25% por pinos, 25% eucalipto y 50% por pasto. Pero del total del área urbana solamente el 12% corresponde a áreas verdes (D.D.F., 1982), por lo que solamente del área urbana total el 3% esta formada por pinos, el 3% por eucaliptos y un 6% por pasto.

En las áreas industriales las áreas verdes son despreciables, por lo que se considera que no existen éstas.

Diámetro de corona

Para estimar el área ocupada por los árboles dentro de un bosque se requiere conocer el diámetro promedio de corona de éstos (*crwd*, por sus siglas en inglés), es decir el diámetro del follaje, figura 4.4.

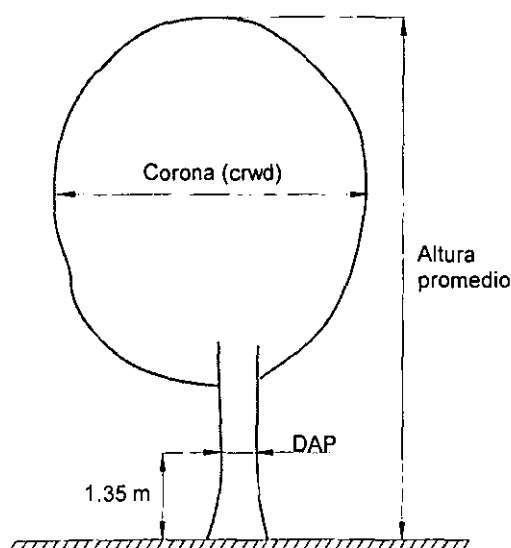


Fig. 4.4 Diámetro de corona en un árbol.

El diámetro de la corona se calcula mediante una relación en función del DAP (diámetro del tronco a la altura del pecho), la cual proviene de miles de mediciones realizadas en diferentes bosques de Estados Unidos por Minckler y Gingrich (1970).

Esta relación depende del tipo de árbol, para coníferas es:

$$crwd = 0.47 + 0.166DAP \quad (4.2)$$

para árboles de hoja ancha:

$$crwd = 1.13 + 0.205DAP \quad (4.3)$$

Área ocupada por árboles en una región

Para calcular el área ocupada por árboles en una región se emplea la siguiente ecuación:

$$\text{Área árboles} = (\text{No. de árboles}) \times (\text{crwd}) \times (\text{área de la región}) \quad (4.4)$$

El número de árboles (árboles/área) proviene de la base de datos de características de los bosques; el área de la región, de la base de datos de uso de suelo; y *crwd* corresponde al diámetro de corona promedio para los árboles de dicha región.

Relación entre el área ocupada por árboles y el área de la región

$$\frac{\text{área árboles}}{\text{área región}} = \text{relación entre área árboles y área de la región} \quad (4.5)$$

Esta relación adimensional puede tener valores mayores o menores a uno. Cuando es mayor a uno significa que las copas de los árboles están traslapadas, y cuando es menor a uno, indica que los árboles no están uno tras otro. El valor de esta relación se emplea finalmente en la ecuación 4.1 para la estimación de las emisiones.

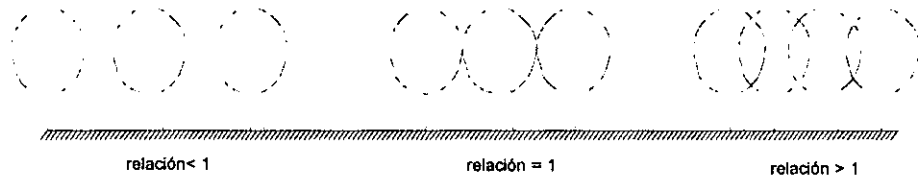


Fig. 4.5. Relación (área árboles) / (área región).

4.2.3. Radiación fotosintéticamente activa (PAR)

La radiación fotosintéticamente activa, PAR (photosynthetically active radiation) representa el espectro que usan las plantas para la fotosíntesis, estando definido en el rango de longitud de onda entre 400 y 700 nm, coincidiendo con el rango visible para el ser humano.

La intensidad de la radiación varía en función de la hora del día y la época del año, ya que depende del ángulo de incidencia de los rayos, y éste depende a su vez de la altitud del sol (altura del sol sobre el horizonte). También depende de la latitud del lugar y de la nubosidad presente. En la siguiente figura se observan estas variaciones en las mediciones en "The Louis Calder Center" en Estados Unidos.

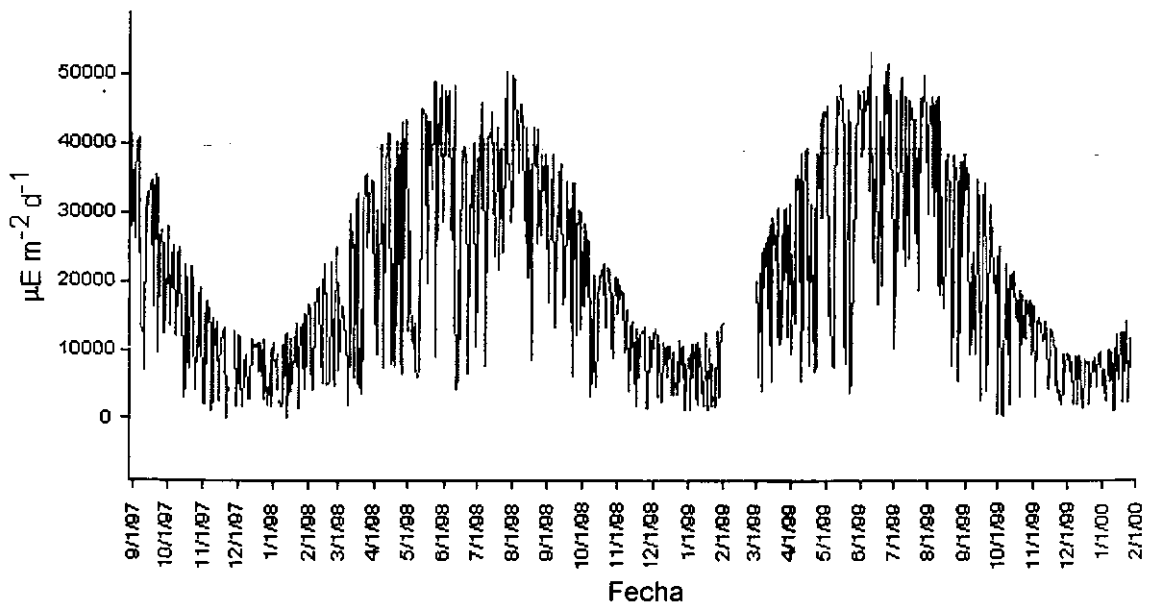


Fig. 4.7. Radiación fotosintéticamente activa diaria durante 3 años en "The Louis Calder Center", Estados Unidos.

Para la ZMVM no existen campañas de medición de por lo menos un año de duración de la radiación total, menos de la radiación fotosintéticamente activa, sólo existen mediciones aisladas como las realizadas por Ramos-Vázquez *et al.* (1998) en Ciudad Universitaria en la ciudad de México, quienes encontraron en promedio como intensidad más alta durante el día, entre las 11:00 y 14:00 hrs., $836 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ con un máximo de $2030 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ para época de secas, y para la época húmeda de $652 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ con un máximo de $1961 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Con el objeto de revisar los datos de PAR reportados en literatura se realizó una campaña de 3 días durante el mes de abril del año presente en un bosque de encinos típico de la ZMVM ubicado en el municipio de Chapa de Mota, Estado de México, con latitud norte $19^{\circ}48'$ y longitud $99^{\circ}30'$ a una altura de 2282 msnm. Las mediciones se hicieron con un espectroradiómetro modelo IL 1700 de la marca International Light. Las mediciones se hicieron en un campo abierto, simulando la radiación que llega al tope de los árboles y debajo de estos. En la tabla 4.5 y figura 4.8 se muestran las mediciones obtenidas:

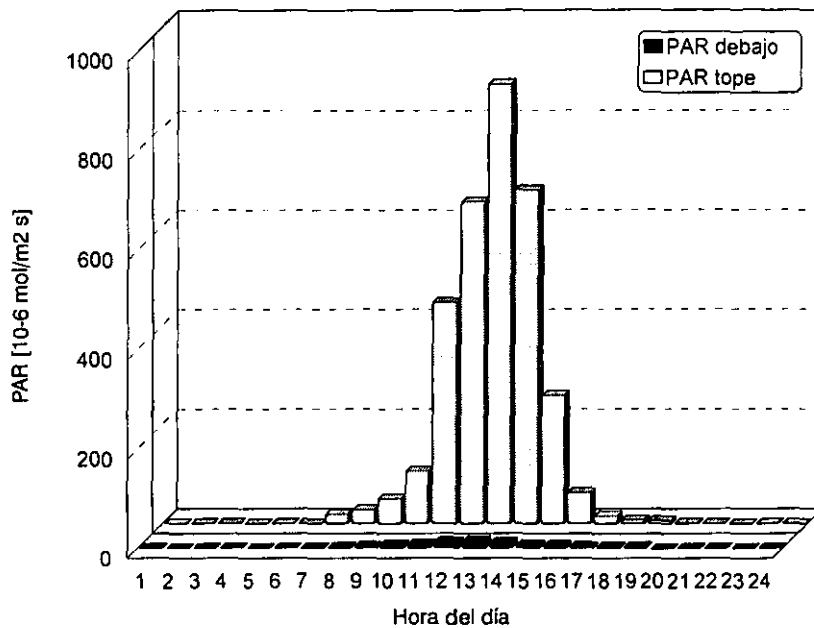


Fig. 4.8. Radiación fotosintéticamente activa (PAR) en la parte superior e inferior de un bosque de encinos en la ZMVM. Campaña realizada en abril del 2000.

Tabla 4.5. Radiación fotosintéticamente activa en un bosque de encinos en la ZMVM

Hora del día	PAR debajo [$\mu\text{mol/m}^2 \text{ s}$]	PAR tope [$\mu\text{mol/m}^2 \text{ s}$]	$\frac{PAR_{\text{debajo}}}{PAR_{\text{tope}}}$ [%]
1:00	0.00	0.00	-
2:00	0.00	0.00	-
3:00	0.00	0.00	-
4:00	0.00	0.00	-
5:00	0.00	0.00	-
6:00	0.012	0.1950	6.15
7:00	1.15	19.03	6.04
8:00	1.898	27.8	6.82
9:00	4.58	49.9	9.18
10:00	6.96	105.3	6.61
11:00	7.47	444	1.682
12:00	13.10	647	2.02
13:00	15.72	883	1.780
14:00	11.22	670	1.675
15:00	6.35	259	2.45
16:00	5.80	62.5	9.28

Continuación tabla 4.5.			
17:00	4.11	15.50	26.5
18:00	3.27	7.56	43.25
19:00	3.11	6.39	48.7
20:00	0.310	1.265	24.5
21:00	0.0304	0.1227	24.9
22:00	0.00	0.00	-
23:00	0.00	0.00	-
24:00	0.00	0.00	-
TOTAL DIARIO	100.8	3199	3.15'

Relación diaria entre el PAR en la parte inferior y superior de un bosque.

Se escogió el mes de abril para hacer estas mediciones por que es cuando la intensidad de radiación es mayor en la ZMVM. Como se observa en la tabla 4.5 la máxima PAR resultó ser de $883 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a las 13:00 hrs, siendo similar a lo reportado por Ramos-Vázquez *et al.* (1998).

En diversas campañas de medición de PAR en diferentes tipos de bosque se ha determinado que entre el 2 y 4% del PAR alcanza la superficie del suelo. En esta campaña se determinó que el 3.15% es la fracción que lo alcanza.

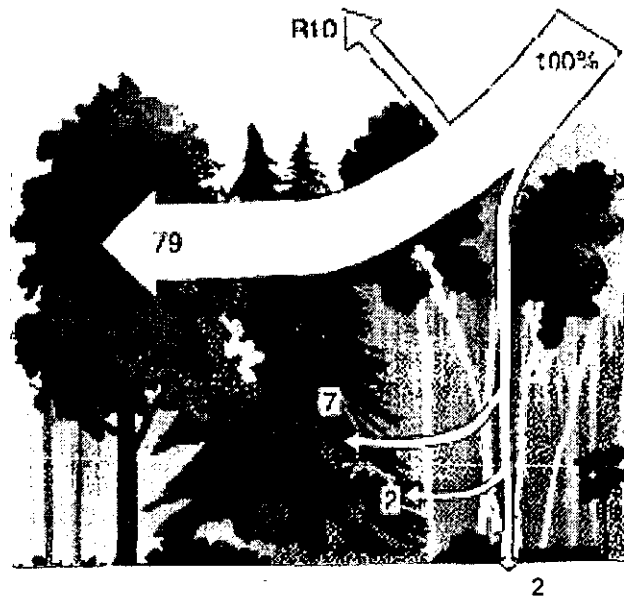


Fig. 4.9. Porcentaje de la radiación fotosintéticamente activa total captada por los árboles.

Se estima que un 10% del PAR que llega a los árboles es reflejada, 9% es absorbida por la planta sin tener actividad alguna, 2% alcanza a atravesar todo el árbol y llegar al suelo y 79% de la PAR total es captada por los árboles.

La intensidad de la radiación depende de la hora del día, de la época del año, y de la nubosidad presente.

Para considerar la variación por la época del año se emplearon mapas de radiación mensual para la República Mexicana (Almaya, 1975). Estos mapas son de radiación total, pero se considera que la PAR sigue el mismo perfil, ya que forma parte en más de un 50% de la radiación total. En base a estos datos mensuales, se toma como base el mes de abril, y se determinan factores de corrección para cada mes.

$$PAR = (PAR_{@abril}) \times (Factor(mes)) \quad (4.6)$$

Tabla 4.6. Radiación total y factores de corrección para la PAR en la ZMVM

Mes	Radiación total [lg día ⁻¹]	Factor	PAR ₀ ^{13:00 hrs} [μmol m ⁻² s ⁻¹]
Enero	381	0.766	676
Febrero	438	0.883	780
Marzo	481	0.969	855
Abril	496	1.00	883
Mayo	505	1.018	899
Junio	451	0.909	803
Julio	418	0.843	744
Agosto	440	0.887	783
Septiembre	421	0.849	750
Octubre	395	0.796	703
Noviembre	379	0.764	675
Diciembre	347	0.699	617

En cuanto al efecto de la nubosidad en la intensidad de la radiación, se emplea un algoritmo para atenuar la radiación desarrollado por Kasten y Czeplak (1980).

$$PAR_{atenuado} = PAR(1 + c(\text{skyt}^D)) \quad (4.7)$$

donde:

$$c = -0.75$$

$$D = 3.4$$

skyt = fracción del cielo cubierto por nubes (e.g. 0.4)

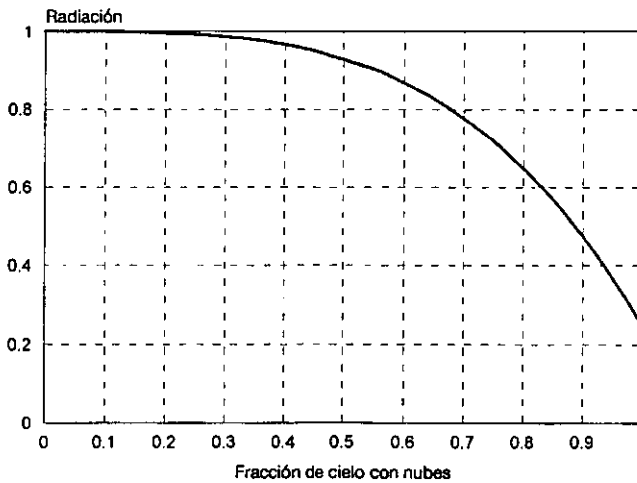


Fig. 4.10. Atenuación de la radiación por la existencia de nubes.

Atenuación de la radiación en función de la capa del árbol

Dentro del follaje del árbol la radiación va siendo atenuada, por lo cual también depende del dosel vertical y de la distribución vertical de biomasa. Para determinar la PAR que recibe el árbol en sus diferentes capas se emplea un modelo simple de dosel que divide al árbol en un número finito de capas discretas (Tajchman, 1981; Jarvis *et al.*, 1976; Rauner, 1972; Gay, 1987). Existen modelos más complejos que involucran sistemas dinámicos para cuantificar el microambiente en el dosel, pero requieren más datos de alimentación específicos del lugar, humedad relativa,

dirección y velocidad de vientos entre otros, los cuales quedan fuera de los alcances de un inventario de emisiones biogénicas a nivel regional.

El modelo que se emplea en este trabajo es el desarrollado por Lamb (1993), con ciertas modificaciones por Geron (1995) hechas para el modelo BEIS2, donde se divide el árbol en 5 capas de igual tamaño. Comparando los resultados que entrega este modelo con los datos de PAR obtenidos en la campaña realizada en este trabajo en un bosque de encinos, se cambió de 5 a 8 capas, esto se debe a que las características de los bosques en Estados Unidos son diferentes a las de la ZMVM.

$$PAR(z) = PAR(h_c) \exp\left(-k LAI \left(\frac{2i}{12}\right)\right) \quad (4.8)$$

donde:

$PAR(h_c) \equiv$ PAR en la parte superior del árbol, [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

$k = 0.60$

$LAI \equiv$ índice de área foliar

$i \equiv$ número de capa

k es el coeficiente de extinción de PAR, el cual puede variar de 0.28 a 0.84, siendo los valores superiores los correspondientes a coníferas (Vose y Swank, 1990). Recientemente Vose *et al.* (1995) encontró coeficientes entre 0.53 y 0.67 para árboles de hoja ancha. En el modelo BEIS2 Geron (1995) recomienda un coeficiente de 0.60, el cual es un valor intermedio, tanto para coníferas como para árboles de hoja ancha. En este trabajo también se emplea el coeficiente de extinción de 0.60.

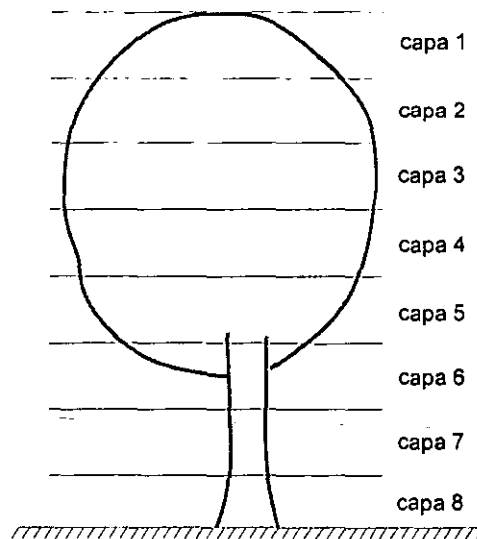


Fig. 4.11. División en 8 capas de igual tamaño del follaje del árbol para el cálculo de la PAR atenuada en función de la altura.

LAI es el índice de área foliar, el cual representa la relación de metros cuadrados de área proyectada por las hojas con el área del suelo. Este índice describe propiedades fundamentales de la interacción de la planta con la atmósfera, especialmente en cuanto a radiación, energía, momentum e intercambio de gas. Su valor depende de la especie y ambiente, pero en general, tanto para árboles de hoja ancha como coníferas va de 1 a 10.

$$LAI = \frac{\text{área hojas}}{\text{área suelo}} \quad (4.9)$$

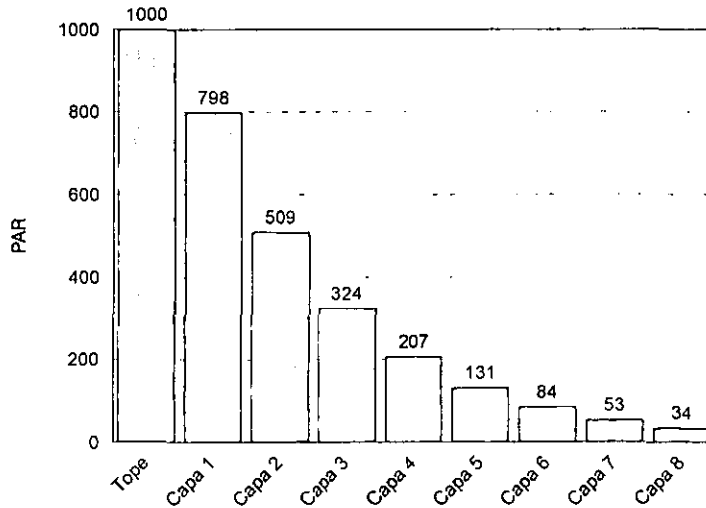


Fig. 4.12. Atenuación de la PAR [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] en la vertical del árbol de hoja ancha de 10.6 m de altura con un LAI de 4.5.

4.2.4. Temperatura ambiental

Para calcular los índices de emisión se requiere conocer la temperatura de la hoja, la cual se asume que es equivalente a la temperatura del aire sobre el follaje.

Se considera que las diferencias en la temperatura en las diferentes regiones del Valle de México son muy pequeñas, por lo que se emplea una sola temperatura para toda la región de modelación. Esta temperatura es función de la hora del día y del mes.

A partir de las bases de datos de 13 años (1986-1998) de la Red Automática de Monitoreo de la ZMVM, se determinaron los perfiles de temperatura a partir de promedios horarios y mensuales, eliminando para cada hora el valor máximo y los dos mínimos. En la figura 4.13 y en la tabla 4.8 se muestra el perfil de temperaturas en el transcurso de un día, al cual hay que sumarle las constantes de la tabla 4.7 para cada mes.

$$T(\text{hora}, \text{mes}) = T_{\text{hora}} + T_{\text{mes}} \quad (4.10)$$

Tabla 4.7. Constantes mensuales de temperatura para la ZMVM

Mes	Enero	Feb.	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agst.	Sept.	Oct.	Nov.	Dic.
$T_{\text{mes}} [^{\circ}\text{C}]$	7.27	8.75	10.06	12.05	13.40	14.18	13.52	13.58	13.57	11.56	9.91	8.21

Tabla 4.8. Perfil de temperaturas estandarizado en función de la hora del día

Hora	$T_{\text{hora}} [^{\circ}\text{C}]$
1	2.86
2	2.24
3	1.668
4	1.138
5	0.672
6	0.277
7	0.043
8	0.723
9	2.72
10	4.94

Continuación tabla 4.8	
11	7.15
12	9.14
13	10.71
14	11.66
15	12.05
16	11.90
17	11.19
18	9.94
19	8.35
20	6.91
21	5.85
22	4.99
23	4.25
24	3.56

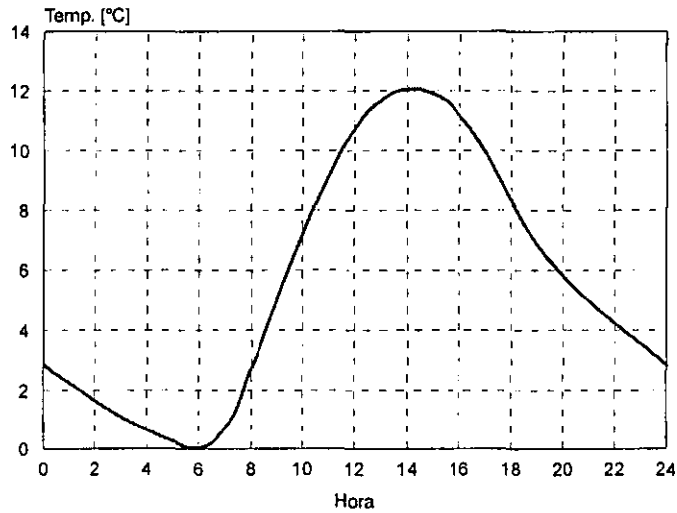


Fig. 4.13. Perfil normalizado de temperaturas en función de la hora para la ZMVM.

Temperatura en función de la capa del árbol

Al igual que la PAR, la temperatura varía en función de la capa del árbol debido a efectos de convección y radiación de calor de la atmósfera, el suelo y el propio árbol. Para considerar estas variaciones se emplea un modelo empírico para cuantificar el aumento o disminución de la temperatura en función de la altura del árbol. El modelo empleado en este trabajo fue desarrollado por Lamb (1993), y divide al árbol en 8 capas de igual tamaño.

$$T(z) = T_{h_c} + \Gamma(h_c - z) \quad (4.11)$$

donde:

$T_{h_c} \equiv$ Temperatura del aire en la parte superior del árbol

$h_c \equiv$ altura del árbol

$\Gamma = 0.06^\circ\text{C m}^{-1}$ (durante horas del día)

$\Gamma = -0.06^\circ\text{C m}^{-1}$ (durante horas de la noche)

$z \equiv$ altura de la capa

El coeficiente Γ es un factor de ganancia de temperatura en las capas inferiores durante la noche, y de disminución durante el día. Esto se debe a que durante la noche el suelo está más caliente que el aire, lo que implica que se enfríen más rápido las hojas superiores hasta

equilibrarse con la temperatura del aire, mientras que las hojas inferiores captan el calor despedido por el suelo. Durante el día, el aire está más caliente que el suelo, aunado a que la radiación es más intensa en las capas superiores, estas presentan temperaturas un poco mayores que las capas inferiores. En la siguiente tabla se observa como llega a variar hasta 1°C la temperatura, siendo importante en el flujo de emisiones.

Tabla 4.9. Ejemplo de perfil de temperaturas en un árbol de 18 m de altura durante horas de la noche y del día

Capa	Altura [m]	Temp. [°C]	
		Día	Noche
1	18.00	25.00	25.00
2	15.75	24.86	25.13
3	13.50	24.73	25.27
4	11.25	24.59	25.41
5	9.00	24.46	25.54
6	6.75	24.32	25.67
7	4.50	24.19	25.81
8	2.25	24.05	25.94

4.2.5. Factores de emisión

Los factores empleados para estimar las emisiones biogénicas de hidrocarburos no metano en el modelo BEIS2 fueron desarrollados por Guenther *et al.* (1993), empleando índices de emisión corregidos por efectos de la temperatura y radiación fotosintéticamente activa de la región de estudio. A continuación se explican brevemente estas correcciones, tanto para las emisiones de isopreno como de monoterpenos y otros hidrocarburos volátiles.

Factor de emisión para isopreno

Existen diversos modelos que calculan los efectos de la temperatura y PAR en los factores de emisión de isopreno (Guenther *et al.*, 1991; Tingey *et al.*, 1981; Pierce y Waldruff, 1991; Evans *et al.*, 1985; Lamb *et al.*, 1987; Chameides *et al.*, 1988). El modelo que se emplea en este trabajo fue desarrollado por Guenther (1993) estimando las emisiones de la siguiente forma:

$$I = I_S C_L C_T \quad (4.12)$$

donde:

$I \equiv$ factor de emisión de isopreno [$\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$], corregido a las condiciones del lugar, a una temperatura T [K] y un PAR L [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

$I_S \equiv$ índice de emisión [$\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$], a una temperatura estándar de 30°C y un PAR estándar de 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

El factor C_L está definido como:

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{(1 + \alpha^2 L^2)} \quad (4.13)$$

donde:

$$\alpha = 0.0027$$

$$C_{L1} = 1.066$$

$$L \equiv \text{PAR} [\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

Ambos coeficientes son valores empíricos obtenidos a partir de ajustes no lineales empleando mediciones de índices de emisión en eucaliptos, abetos, robles y plantas de algodón. La ecuación (4.13) simula un incremento lineal en las emisiones de isopreno arriba de un punto de saturación, similar a las ecuaciones que se emplean para modelar la dependencia de la luz en la fotosíntesis. El coeficiente α es la pendiente inicial de la curva que relaciona las emisiones normalizadas de

isopreno con la PAR. El coeficiente C_{L_T} esta manejado para ser igual a 1 en condiciones estándar de PAR a $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Este coeficiente puede variarse si se simulan otros factores que influyan en las emisiones, siempre y cuando se conozcan sus relaciones, como por ejemplo la influencia de la intensidad de la luz en el crecimiento de la planta. La ecuación (4.13) da una buena aproximación del PAR observado en las cuatro especies estudiadas. Se estiman valores de α en un rango de 0.002 ± 0.0007 para plantas de algodón a 0.0036 ± 0.0014 para eucaliptos. El valor de α varía de una hoja a otra, debido a su edad, condiciones de crecimiento, etc. Se necesitan mediciones adicionales para determinar la importancia de los efectos de este coeficiente de segundo orden.

Este modelo simula la dependencia de las emisiones de isopreno con la temperatura mediante la ecuación (4.14), la cual simula la respuesta de la actividad enzimática con la temperatura.

$$C_T = \frac{\exp \frac{C_{T1}(T - T_S)}{RT_S T}}{1 + \exp \frac{C_{T2}(T - T_M)}{RT_S T}} \quad (4.14)$$

donde:

- $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $T \equiv$ temperatura de la hoja \approx temperatura ambiental [K]
- $T_M = 314 \text{ K}$
- $T_S \equiv$ temperatura estándar (303.15 K)
- $C_{T1} = 95000 \text{ J mol}^{-1}$
- $C_{T2} = 230000 \text{ J mol}^{-1}$

R es la constante de los gases ideales, mientras que C_{T1} , C_{T2} y T_M son coeficientes empíricos estimados con ajustes no lineales a partir de mediciones de índices de emisión de eucaliptos, abetos, robles y plantas de algodón. Tanto C_{T1} y C_{T2} resultaron ser coeficientes casi constantes para las cuatro especies analizadas.

Los índices de emisión utilizados en este trabajo se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.10. Factores de emisión, densidades e índices de área foliar para las especies consideradas en el inventario de emisiones biogénicas en la ZMVM

Especie	Densidad [g _{biom.} m ⁻²]	F.E. isopreno [μg g _{biom.} ⁻¹ h ⁻¹]	F.E. monoterpenos [μg g _{biom.} ⁻¹ h ⁻¹]	F.E. OVOCs [μg g _{biom.} ⁻¹ h ⁻¹]	F.E. NO _x [ng m ⁻² s ⁻¹]	LAI [m ² m ⁻²]
Vegetación zonas áridas	150	0.433	0.630	0.378	0.90	0.00
Cultivos (maíz)	1500	0.00	0.472	1.889	9.00	577.6
Cipreses o cedros blancos (<i>cupressus</i>)	700	0.10	1.60	1.50	0.07	4.5
Oyameles (<i>abies</i>)	1500	0.1133	3.4	1.85	0.07	4.5
Pinos (<i>pinus</i>)	700	0.1132	3.4	1.85	0.07	4.5
Encinos (<i>quercus</i>)	375	79.3	0.227	1.848	0.07	4.5
Ailes (<i>alnus</i>)	375	0.1133	0.1133	1.85	0.07	4.5
Pastizales	150	0.1120	0.280	0.1680	0.90	0.00
Vegetación en tierras húmedas por temporal	500	0.1120	0.280	0.1680	0.90	0.00
Eucaliptos (<i>eucaliptus</i>)	375	79.3	3.40	1.85	0.05	4.5

Factores tomados de la base del modelo BEIS2 (Guenther *et al.*, 1994; Hansen *et al.*, 1992)

Factor de emisión para monoterpenos y otros compuestos orgánicos volátiles

Las emisiones de monoterpenos y otros compuestos orgánicos volátiles con un tiempo de vida menor a un día (OVOCs) dependen de la temperatura de la hoja, la humedad relativa, la humedad foliar, y en la intensidad de la luz. Todas estas variables, excepto la temperatura de la hoja, tienen una influencia mínima en las emisiones.

La ecuación que emplea el modelo BEIS2 para simular la dependencia de la temperatura en los factores de emisión de monoterpenos y de OVOCs es la desarrollada por Lamb *et al.*, (1987).

$$M = M_s \exp(\beta(T - T_s)) \quad (4.15)$$

donde:

M ≡ factor de emisión de monoterpenos u OVOCs [$\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$], corregido por la temperatura T [K] del lugar.

M_s ≡ índice de emisión en [$\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$], a una temperatura estándar de 30°C.

β ≡ coeficiente empírico [K^{-1}].

El índice de emisión M_s contempla las variaciones en las emisiones por el genotipo, la disponibilidad de nutrientes en el suelo, la fenología, la humedad relativa, la humedad foliar y los estreses de la planta. El valor de M_s puede llegar a variar hasta en 3 ordenes de magnitud para diferentes especies de plantas. Los índices de emisión que se emplean en este trabajo se muestran en la tabla 4.10.

El coeficiente β establece la relación entre la temperatura y el factor de emisión. El valor de β está entre el rango de 0.057 a 0.144 K^{-1} , pero el 50% de las especies tiene un coeficiente β de 0.09±0.015 K^{-1} , por lo que se considera que $\beta = 0.09 \text{ K}^{-1}$.

4.2.6. Densidad de biomasa

Para calcular el flujo de emisión en un área, como se indica en la ecuación (4.1) se requiere el dato de la densidad de biomasa [$\text{g}_{\text{biomasa}} \text{m}^{-2}$]. En la tabla 4.10 se muestran las densidades de cada especie de planta para este inventario.

La distribución de la biomasa en un árbol varía de acuerdo a su altura, es decir cada capa del árbol tiene diferente cantidad de hojas. En el modelo que se emplea para estimar las emisiones, se divide el árbol en 8 capas, por lo que cada capa tendrá un porcentaje de la biomasa total del árbol. En este trabajo se emplea la distribución presentada por Mayenkar *et al.* (1992), considerando dos distribuciones, una para árboles de hoja ancha y otra para coníferas (figura 4.14).

Las especies de árboles consideradas en este trabajo son caudoflílicas, es decir su variación de biomasa en el transcurso del año es mínima, por lo cual su biomasa se considera constante para la estimación de emisiones. Como se ha mencionado, la mayoría de los cultivos en la ZMVM son de maíz y de temporal, variando su biomasa de abril a septiembre, coincidiendo con la temporada de cosecha, mientras que de octubre a febrero su biomasa es igual a cero; los datos de esta variación se presentan en la figura 4.15, los cuales se obtuvieron del Centro de Estadísticas Agropecuarias (SAGAR, 2000) y se acoplaron a información sobre del desarrollo e incremento de biomasa en la planta de maíz (Iowa State University, 1993).

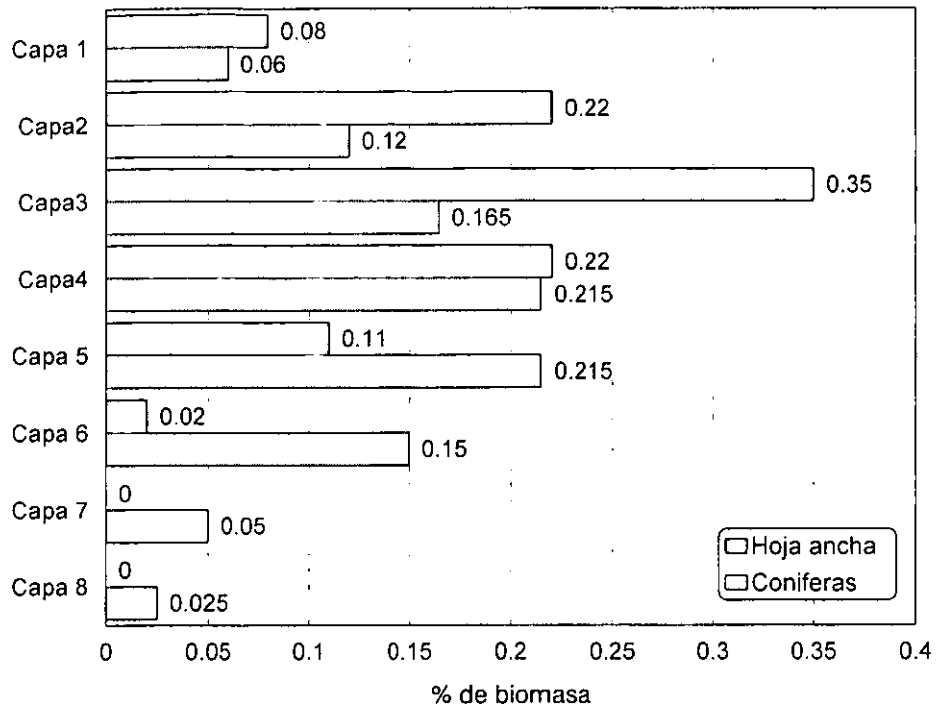


Fig. 4.14. Distribución vertical de la biomasa en árboles de coníferas y de hoja ancha (Mayenkar *et al.*, 1992).

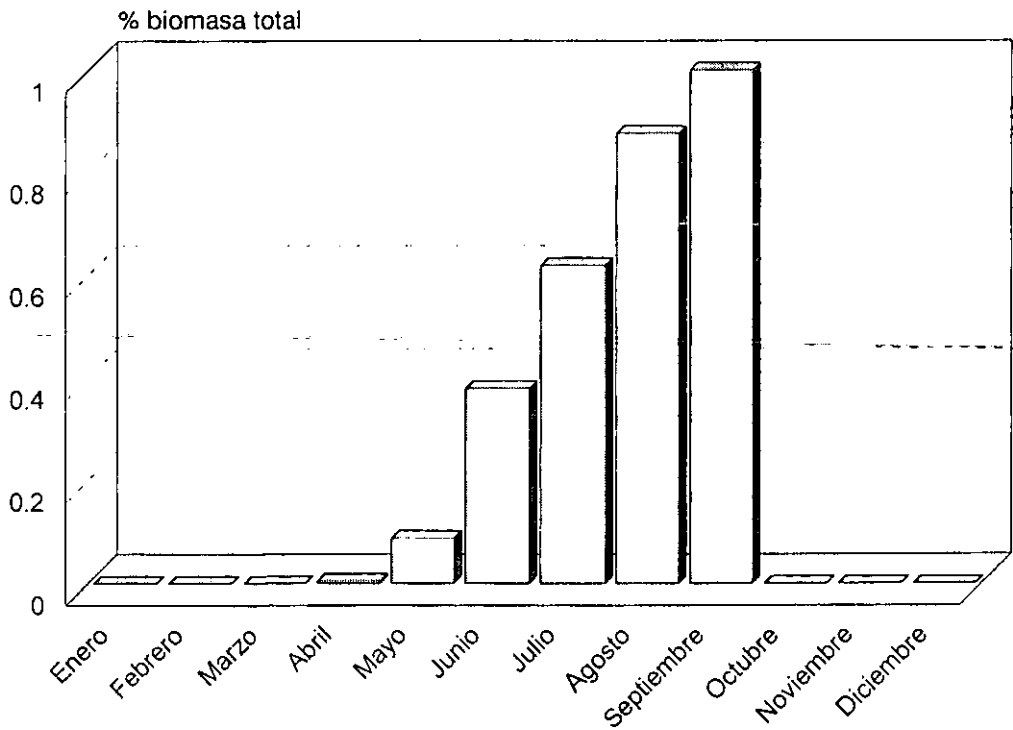


Fig. 4.15. Variación de la biomasa de los cultivos de maíz en el transcurso del año (Iowa State University, 1993; SAGAR, 2000).

4.3. Emisiones de NO_x

En cuanto a la estimación de las emisiones de NO_x en este inventario se emplea el modelo desarrollado por Williams *et al.* (1992), quienes a partir de mediciones de emisiones de óxidos de nitrógeno en diversos ecosistemas o tipos de uso de suelo, desarrollaron un modelo en función del espacio y el tiempo con el objeto de estimar las emisiones a nivel nacional en Estados Unidos. Este modelo está basado en relaciones empíricas relacionando las emisiones de NO_x con la temperatura del suelo y un factor representativo del ecosistema.

En la figura 4.16 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo de este modelo acoplado a la información existente para la ZMVM. Algunos de los bloques de este diagrama son iguales a los del algoritmo para el cálculo de las emisiones de HCNM (figura 4.2). La base de datos de uso del suelo, explicada en el punto 4.2.1. de este capítulo, es la misma tanto para las emisiones de HCNM como para las de NO_x, al igual que los datos de temperatura ambiental.

En forma general, las emisiones del suelo de NO_x se estiman mediante la siguiente fórmula:

$$Emisión = (Área región)(Índice de emisión) \quad (4.16)$$

$$\left[\frac{ng_{NO_x}}{h} \right] = \left[m^2 \right] \left[\frac{ng_{NO_x}}{m^2 h} \right]$$

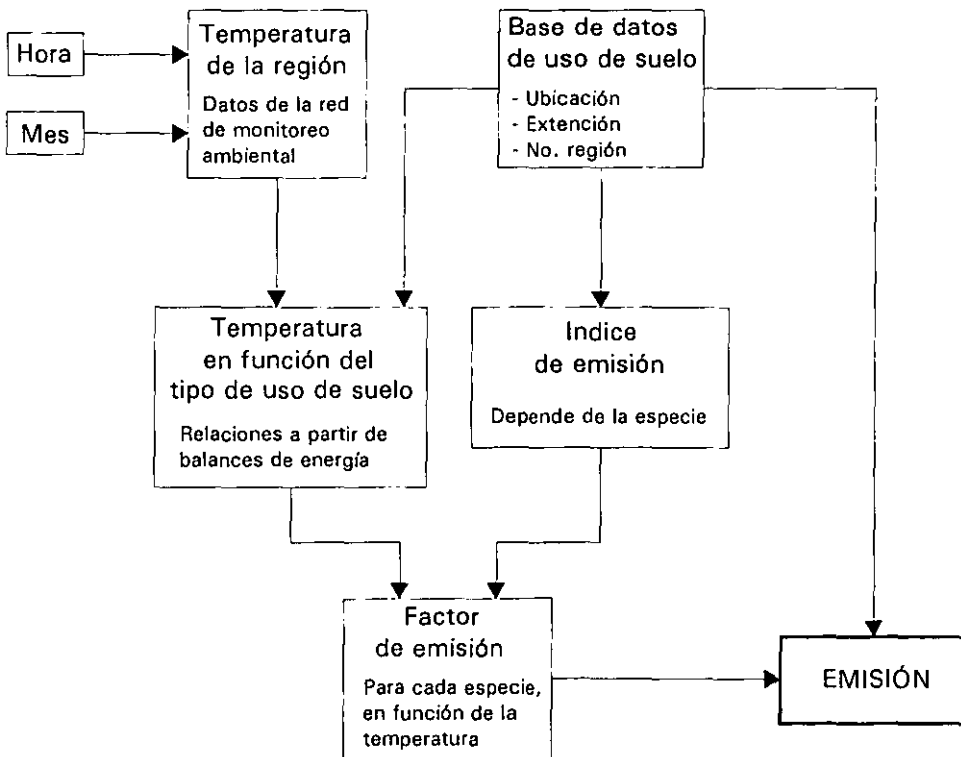


Fig. 4.16. Diagrama de flujo del sistema propuesto para la estimación de emisiones de NO_x en la ZMVM.

Como se explicó en el capítulo 2, las emisiones de NO_x provenientes del suelo son resultado de los procesos microbianos de nitrificación y desnitrificación, los cuales son muy complejos, y el conocimiento actual sobre ellos aun es bastante rudimentario. Por lo tanto, las relaciones empíricas que los describen son hasta ahora la mejor alternativa, y por lo tanto son las que se emplean en los inventarios de emisiones. Existe un gran número de variables del suelo que influyen en los procesos microbianos, y con ello en las emisiones de NO_x, como son la temperatura, humedad, disponibilidad de carbono y nitrógeno, pH, su composición, etc. Estos parámetros físicos y químicos, al modificar las propiedades físicas del suelo, también modifican las emisiones de NO_x, afectando la difusividad de los gases a través del suelo. La formulación de una relación empírica adecuada requiere información detallada de la composición física y química del suelo, la cual para el caso de un inventario de emisiones es muy complicada de obtenerla por sus dimensiones y porque es información muy variable en función del tiempo. Williams *et al.* (1992) proponen cuantificar las emisiones de NO_x del suelo solamente en términos de su temperatura y de su tipo de uso, los cuales son relativamente fáciles de identificar.

La temperatura del suelo es un controlador importante de las emisiones, ya que influye en la velocidad de las reacciones biológicas y en las velocidades de difusión del gas en el suelo. En base a mediciones en una gran variedad de sitios Williams *et al.* (1992) concluyeron que la relación entre la temperatura del suelo y las emisiones de NO_x es exponencial dentro de un rango de temperatura entre 15 y 35°C, aumentando la emisión el doble por cada 10°C de incremento en la temperatura. Esta relación con la temperatura es razonablemente consistente en una gran gama de sitios, pudiendo determinar la variación temporal en los flujos de emisión del suelo.

El valor del factor empleado para relacionar la temperatura con la emisión se calculó en base a promedios ponderados de pendientes de regresiones lineales de gráficas de logaritmos de las emisiones versus temperatura del suelo. Estos datos se muestran en la tabla 4.11. Este valor es de 0.071(±0.007, 1 sigma)°C⁻¹.

Tabla 4.11. Sumario de información empleada para el desarrollo del algoritmo

Lugar (categoría)	Número de datos	Pendiente de ln(flujos) versus Temp. del suelo
Boulder, Colorado (pastizal)	46	0.068 (0.020)
Nunn, Colorado (pastizal)	43	0.056 (0.027)
Escocia, Pasadena (bosque)	32	0.040 (0.051)
Oak Ridge, Tennessee (bosque)	52	0.13 (0.13)
North Inlet (costa)	30	0.052 (0.044)
Rock Spring, Pasadena (cultivo de maíz)	89	0.066 (0.051)
Rock Spring, Pasadena (cultivo de avena)	119	0.073 (0.011)
Estudio en laboratorio	5	0.073 (0.009)

Los números en paréntesis son desviaciones estándar.

La ecuación general del algoritmo de la emisión empleado para este inventario es:

$$Emisión\ NO = A \exp(0.071 T_{Soil}) \quad (4.17)$$

donde la emisión de NO está en [ng m⁻² s⁻¹]. A es un factor asociado con la categoría de uso de suelo, con unidades de [ng m⁻² s⁻¹], T_{Soil} la temperatura del suelo en [°C].

En principio, esta ecuación esta relacionada con varias propiedades físicas y químicas del suelo que determinan el flujo de NO, como son los nutrientes y los niveles de humedad. Para el

cálculo de los factores de A se toma el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación (4.17) y se aísla $\ln(A)$. Los datos de la temperatura del suelo y el flujo de NO de cada lugar fueron utilizados para calcular el promedio del $\ln(A)$. Al existir información de varios lugares con el mismo uso de suelo, se obtuvo el promedio aritmético del $\ln(A)$, mientras que su antilogaritmo es el valor reportado. El uso de logaritmos se debe a que la distribución del $[\ln(\text{flujo de NO})]$ es más cercana a una distribución normal que el $[\text{flujo de NO}]$.

Para la implementación de un inventario de emisiones es más fácil obtener la información de la temperatura ambiental que de la temperatura del suelo, por lo que se requiere una rutina de conversión. La relación entre la temperatura del aire y la temperatura del suelo depende de varios factores. La radiación solar, la nubosidad, el tipo de vegetación y parámetros físicos y químicos del suelo contribuyen en la forma en que varía la temperatura del suelo en función de los cambios de la temperatura del aire (Pikul, 1991). En algunos casos, como en pastizales y desiertos, puede presentarse una diferencia importante entre ambas temperaturas, mientras que en otros lugares la diferencia puede ser pequeña, como en bosques (Williams y Fehsenfeld, 1991). Más aún, el caso de áreas de cultivo, donde la biomasa incrementa substancialmente en la época de cosecha, las temperaturas del aire y el suelo presentan mayores diferencias en cuestión de semanas o meses. Todas estas consideraciones deben de tomarse en cuenta para obtener estimaciones razonables de ambas temperaturas. En el modelo propuesto por Williams *et al.* (1992), en los lugares que se analizaron, se calculó esta relación mediante ajustes de mínimos cuadrados entre ambas temperaturas. Los ajustes para lugares similares se promediaron dentro de 4 categorías mostradas en la tabla 4.12: pastizales, bosques, pantanos o tierras húmedas y áreas de cultivo.

Tabla 4.12. Valores de las variables del modelo de emisión de NO de Williams *et al.* (1992)

Uso de suelo	Factor A [ng N m ⁻² s ⁻¹]	Índice de fertilización [kg N ha ⁻¹]	Temperatura estimada en el suelo
Pastizal	0.9	----	$0.66T_A + 8.8$
Bosque	0.07	----	$0.84T_A + 3.6$
Pantano o tierras húmedas	0.003	----	$0.92T_A + 4.4$
Maíz	9	121 (13)	$0.72T_A + 5.8$
Algodón	4	58 (5)	$1.03T_A + 2.9$
Avena	3	40 (9)	$1.03T_A + 2.9$
Soya	0.2	3 (1)	$1.03T_A + 2.9$

T_A : temperatura ambiente [°C].

Los números en paréntesis son desviaciones estándar.

Tanto los factores A como las relaciones entre las temperaturas del aire y el suelo se obtuvieron a partir de las mediciones hechas en los lugares mencionados en la tabla 4.11. La categoría de pastizales incluye pastos cortos, pastos altos, praderas, estepas y campos de pastura, pero no incluye regiones más áridas con matorrales y desiertos. La categoría de bosques incluye tanto bosques de coníferas como de árboles de hoja ancha, sin importar su elevación y zona climática. La categoría de pantanos y tierras húmedas incluye áreas de agua dulce y agua salada. Las áreas de agricultura se dividieron de acuerdo al tipo de cultivo y al tipo de fertilizante empleado. Los factores A para los diferentes tipos de cultivos se obtuvieron a partir de interpolaciones lineales; dos puntos de referencia son inicialmente definidos: uno de alta emisión y altos niveles de fertilizante asociado a cultivos de maíz, y otro de baja emisión y altos niveles de fertilizantes asociados con cultivos de soya y alfalfa. El factor A propuesto por Williams *et al.* (1992) para cultivos de maíz corresponde al promedio de cultivos en Estados Unidos donde existe un alto índice en la aplicación de fertilizantes.

4.4. Compilación y cálculo de las emisiones

Los algoritmos presentados en las figuras 4.2 y 4.16, junto con las bases de información necesarias explicadas en este capítulo, generan el inventario de emisiones biogénicas para la

ZMVM en función del tiempo y el espacio. Estos algoritmos y bases de datos se conjugan en un programa de computo desarrollado en este trabajo, entregando como resultado las emisiones para cada especie propuesta en cada celda con condiciones climatológicas específicas. En el siguiente capítulo se presentan y analizan los resultados de este programa.

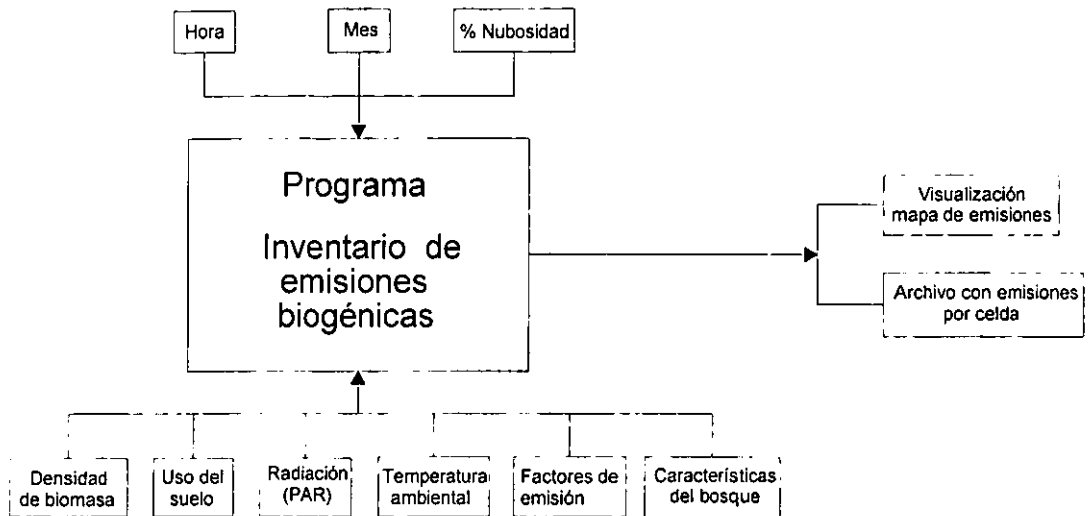


Fig. 4.17. Esquema general del programa para el cálculo de las emisiones biogénicas en función del tiempo y el espacio.



5. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las estimaciones de las emisiones biogénicas en la ZMVM mediante el sistema desarrollado en este trabajo. Se consideran diversos escenarios, es decir, se estiman las emisiones en diferentes condiciones de temperatura, radiación y nubosidad. Se presentan las emisiones para cada compuesto en función de la hora del día y mes del año, así como su distribución en la región de modelación y de forma integral durante cada mes y para un año.

5.1. Emisiones en función de los parámetros climatológicos

Las emisiones de monoterpenos y otros hidrocarburos biogénicos volátiles no metano (OVOCs) dependen de las características del bosque, las especies de árboles y plantas, y la temperatura ambiental; las emisiones de isopreno dependen de las mismas variables, más la radiación fotosintéticamente activa (PAR), mientras que las emisiones de NO_x dependen de las características del suelo y la temperatura ambiental solamente.

En las gráficas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 se presentan las emisiones de estos compuestos en toda la ZMVM en función de la temperatura, permaneciendo constante la radiación y nubosidad.

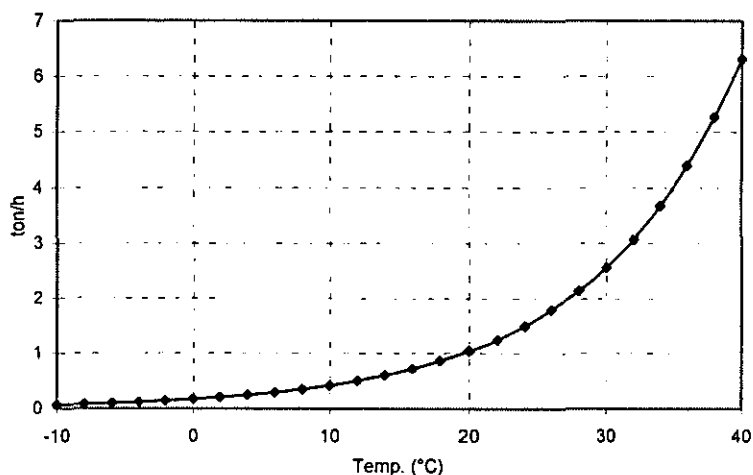


Fig. 5.1. Emisiones de monoterpenos en la ZMVM en función de la temperatura, @ PAR = $800 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 0% nubosidad.

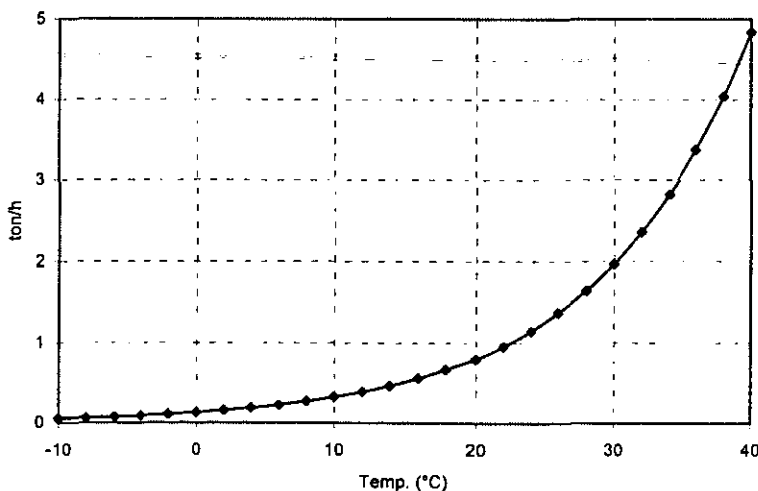


Fig. 5.2. Emisiones de otros hidrocarburos biogénicos volátiles no metano (OVOCs) en la ZMVM en función de la temperatura, @ PAR = $800 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 0% nubosidad.

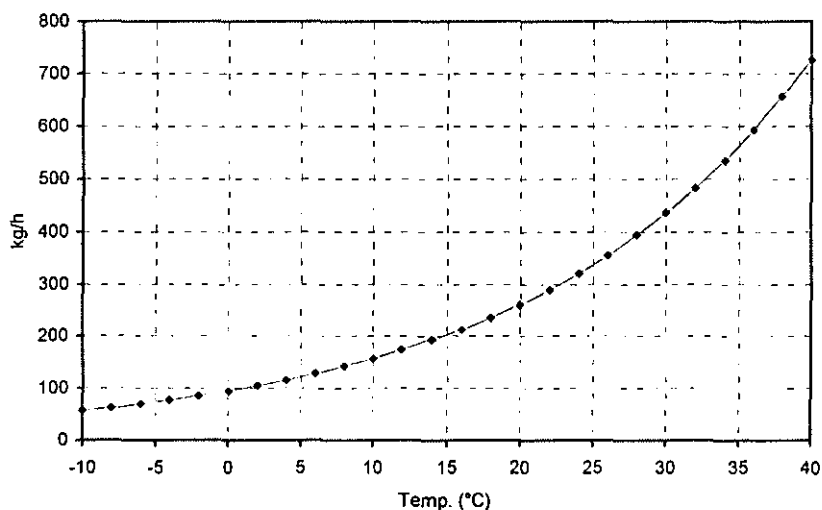


Fig. 5.3. Emisiones de NO_x en la ZMVM en función de la temperatura, @ PAR = 800 μmol m⁻² s⁻¹, 0% nubosidad.

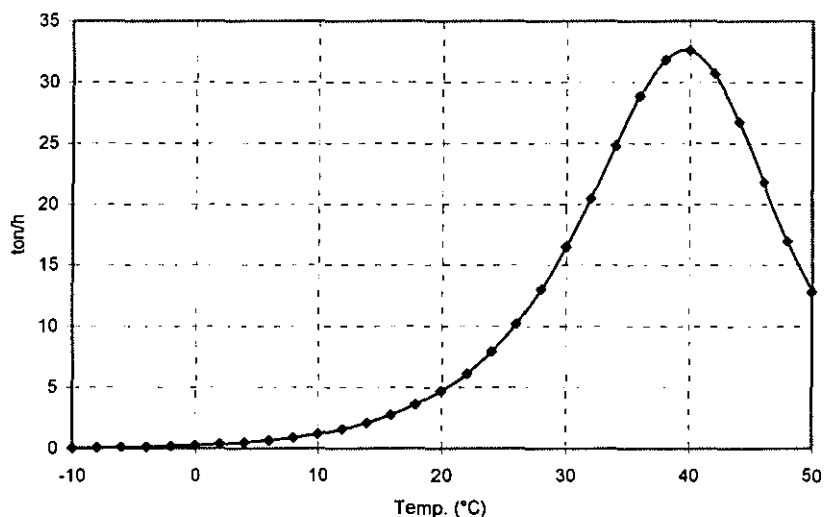


Fig. 5.4. Emisiones de isopreno en la ZMVM en función de la temperatura, @ PAR = 800 μmol m⁻² s⁻¹, 0% nubosidad.

Las temperaturas máximas que se registran en la ZMVM están entre 30 y 32°C, entre los meses de abril a septiembre, entre las 14:00 y 15:00 horas, siendo éstas las condiciones propicias para alcanzar las mayores emisiones, 3 ton h⁻¹ de monoterpenos, 20.5 ton h⁻¹ de isopreno, y 2.3 ton h⁻¹ de otros hidrocarburos biogénicos volátiles no metano, como se observa en las gráficas anteriores, dando un total 25.9 ton h⁻¹ de hidrocarburos totales.

También se observa que las emisiones de monoterpenos y OVOCs siempre aumentan en forma exponencial con la temperatura; no así las emisiones de isopreno, las cuales, cuando la temperatura ambiental alcanza 40°C empiezan a decrecer, probablemente como resultado del daño a la hoja y la inactividad enzimática causadas por el calor.

Las máximas emisiones de NO_x suceden en temperaturas elevadas y posteriormente a una lluvia prolongada, después de no haber llovido en mucho tiempo; por lo cual con las primeras lluvias de mayo se presentan las máximas emisiones, siendo aproximadamente de 500 kg h⁻¹.

Las emisiones de isopreno no solamente dependen de la temperatura, sino también de la radiación fotosintéticamente activa (PAR) y la nubosidad. Durante el mes de mayo es cuando la ZMVM recibe la mayor radiación solar PAR, siendo esta en promedio de $900 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a las 13:00 horas, de acuerdo a la campaña realizada en este trabajo y mapas de radiación total para la República Mexicana (Almaya, 1975); mientras que Ramos-Vázquez *et al.* (1998) reporta como promedio de radiación más alta durante la época de secas $836 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ con un máximo de $2030 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ entre las 11:00 y 14:00 horas. Por lo tanto, si se considera como radiación máxima $2000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, una temperatura ambiental de 32°C y 0% de nubosidad, la emisión de isopreno máxima en toda la ZMVM será de 30.3 ton h^{-1} . Pero si se considera una PAR de $900 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, una temperatura ambiental de 32°C y 0% de nubosidad, se tendrá como emisión más alta 21.9 ton h^{-1} .

En las figuras 5.5 y 5.6 se presentan las emisiones de isopreno en función del porcentaje de nubosidad y de PAR, donde se observa que con una nubosidad del 50%, las emisiones de isopreno decrecen 4.4%, mientras que con el cielo completamente nublado decrecen hasta 67%.

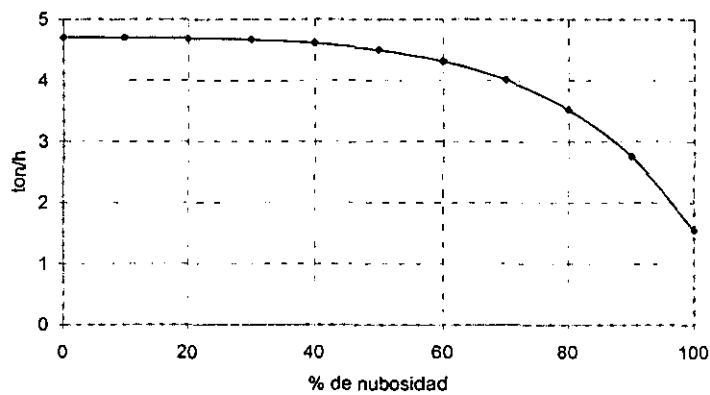


Fig. 5.5. Emisiones de isopreno en función del porcentaje de nubosidad, @ $800 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ y 20°C .

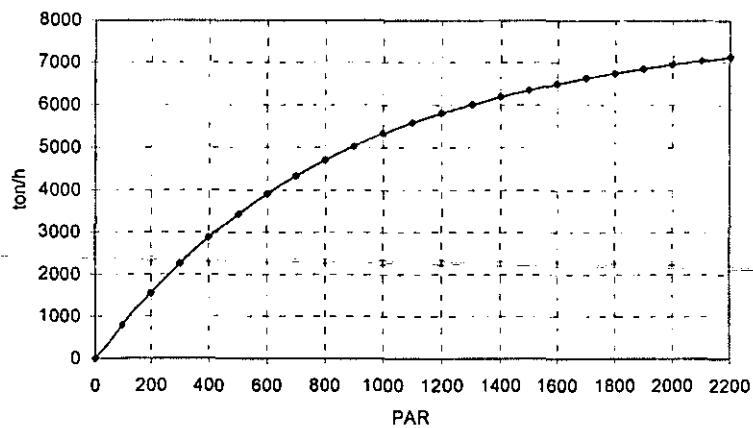


Fig. 5.6. Emisiones de isopreno en función de la radiación fotosintéticamente activa, PAR [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], @ 20°C y 0% nubosidad.

5.2. Estimación de las emisiones mensuales y anuales

Integrando las emisiones de cada celda de la región de modelación se obtienen las emisiones biogénicas para cada compuesto en función de la hora del día y mes, los resultados se presentan en las siguientes gráficas.

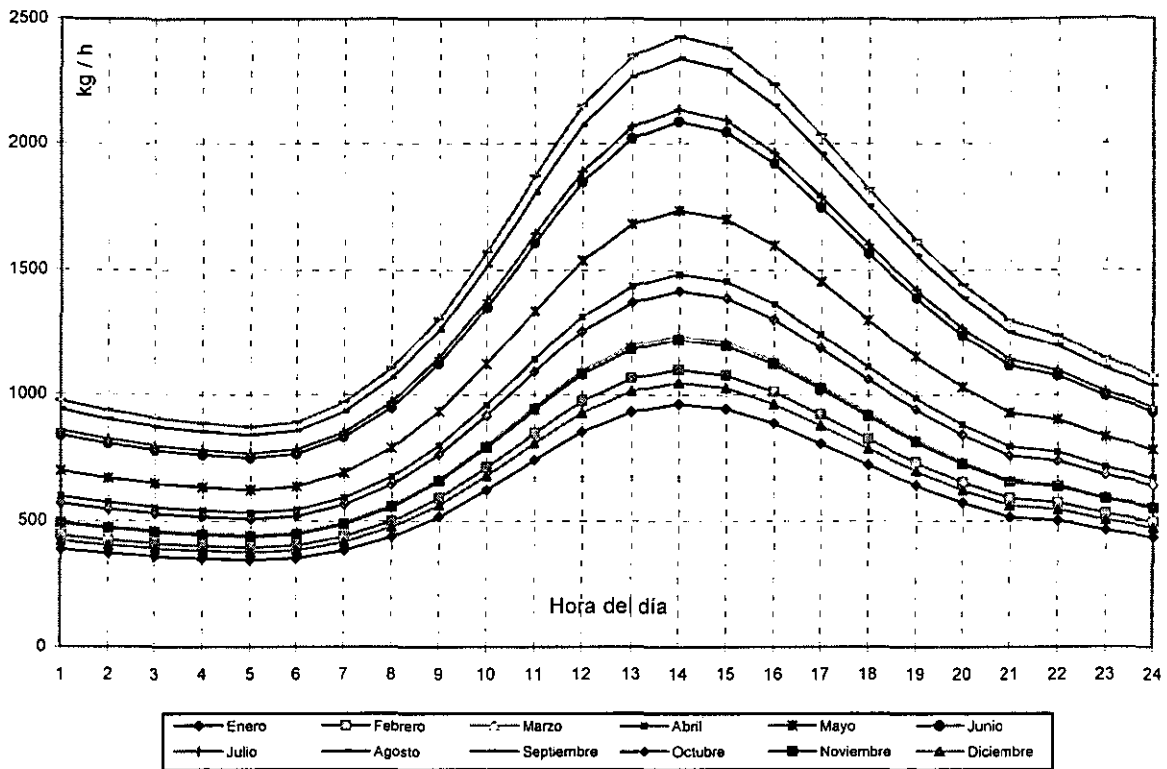


Fig. 5.7. Emisiones horarias de monoterpenos en la ZMVM. Considerando temperaturas mensuales promedio por hora.

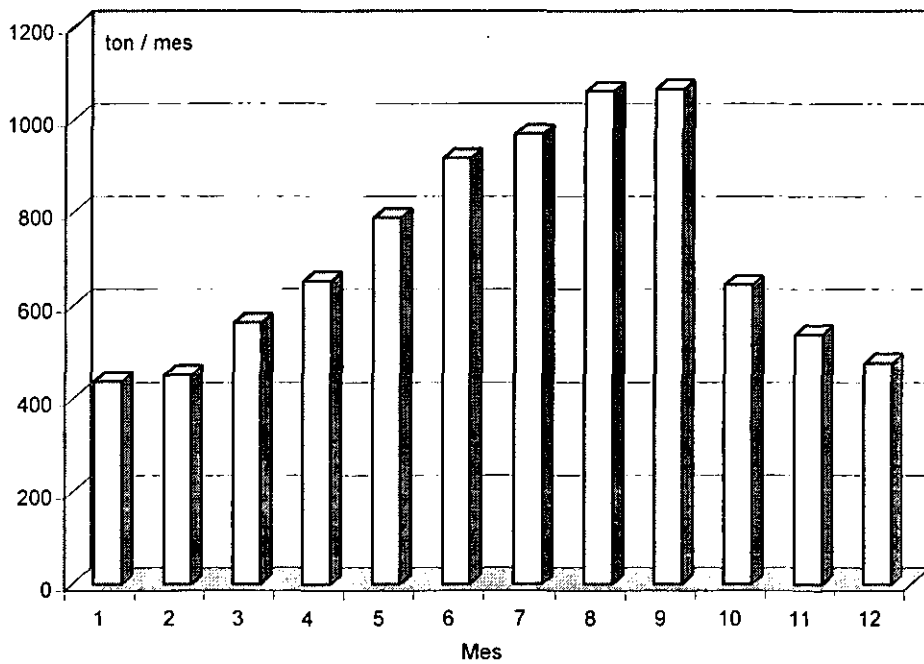


Fig. 5.8. Emisiones mensuales de monoterpenos en la ZMVM. Considerando temperaturas horarias promedio por mes.

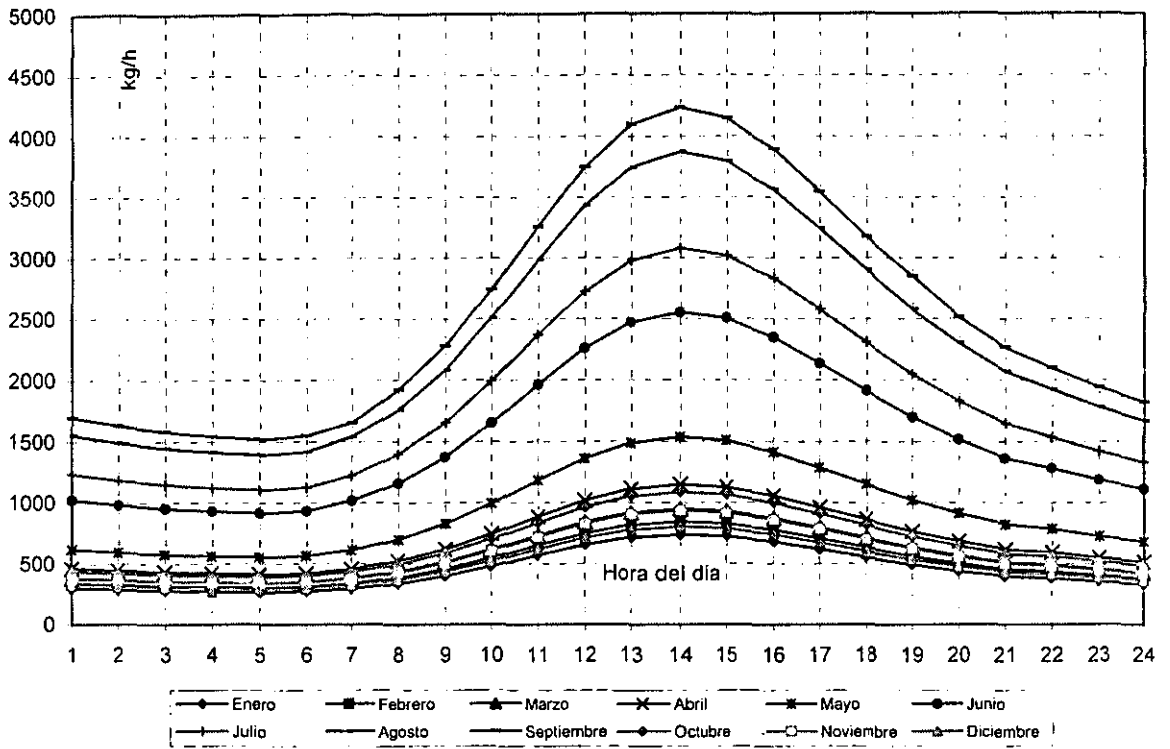


Fig. 5.9. Emisiones horarias de otros hidrocarburos biogénicos volátiles no metano (OVOCs) en la ZMVM. Considerando temperaturas mensuales promedio por hora del día.

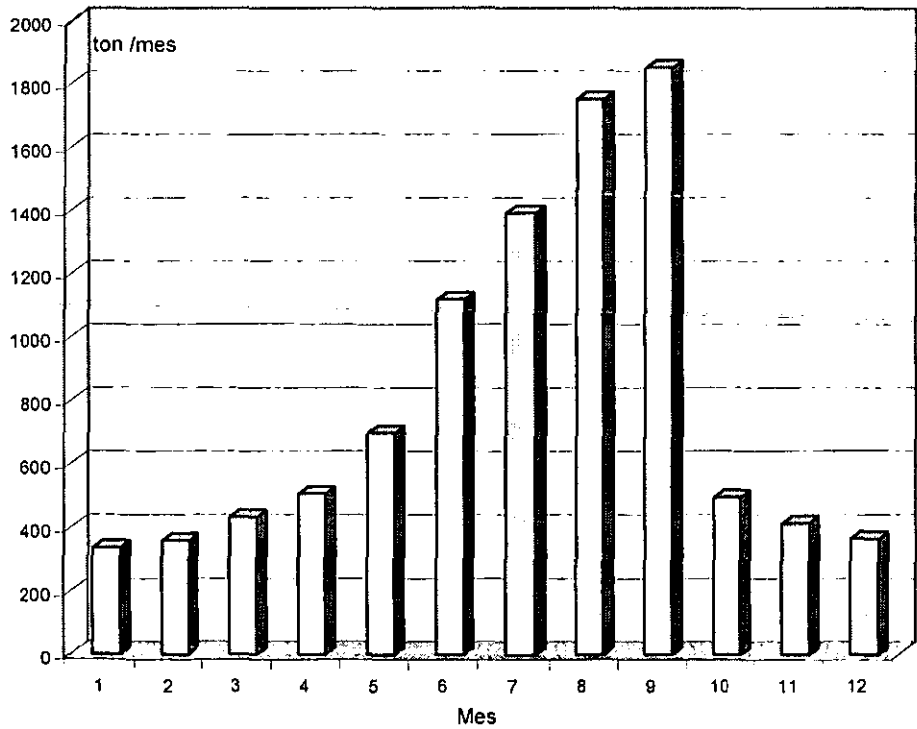


Fig. 5.10. Emisiones mensuales de otros hidrocarburos biogénicos volátiles no metano (OVOCs) en la ZMVM. Considerando temperaturas horarias promedio por mes.

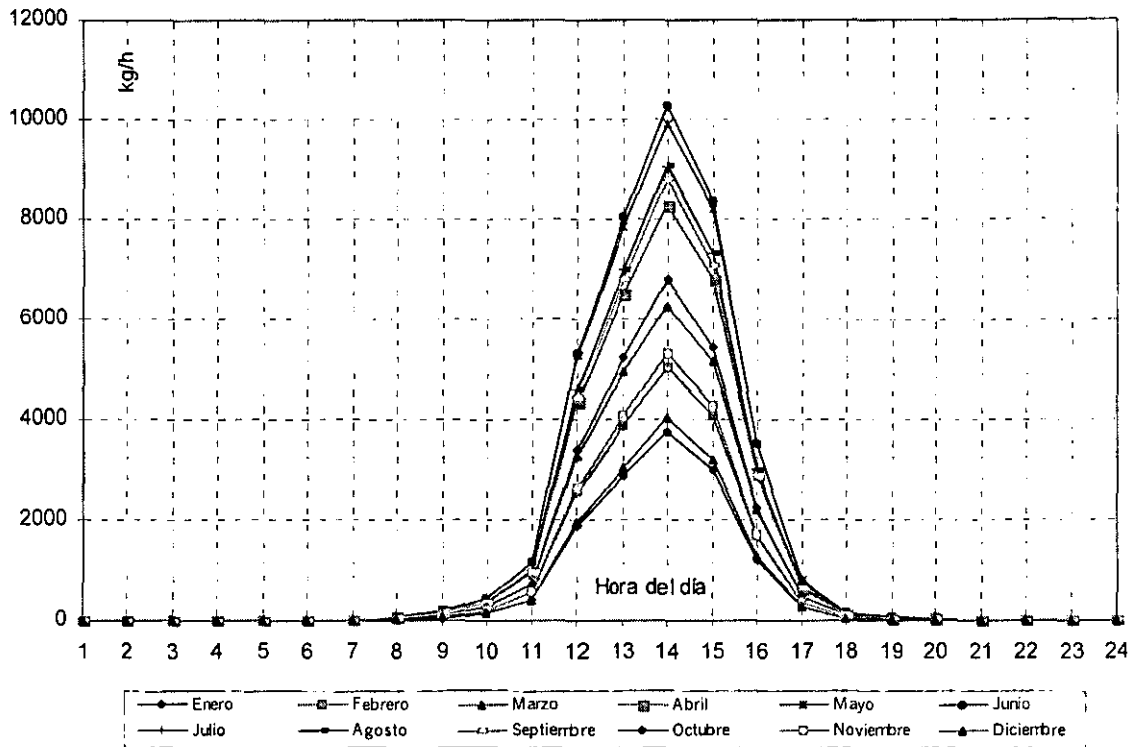


Fig. 5.11. Emisiones horarias de isopreno en la ZMVM. Considerando temperaturas y radiación fotosintéticamente activa (PAR) mensuales promedio por hora del día y cielo completamente despejado.

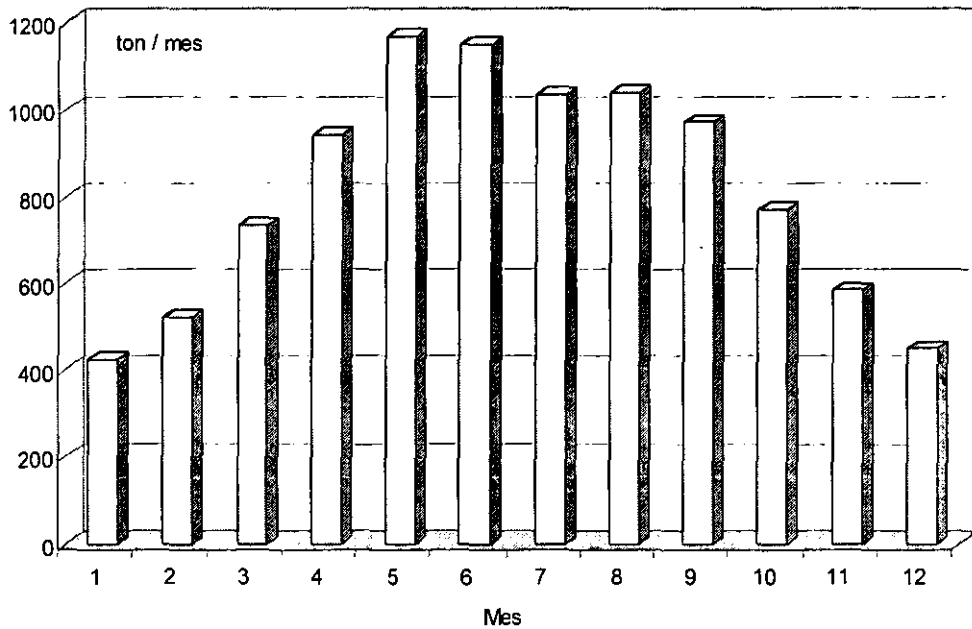


Fig. 5.12. Emisiones mensuales de isopreno en la ZMVM. Considerando temperaturas y radiación fotosintéticamente activa (PAR) horarias promedio por mes y cielo completamente despejado.

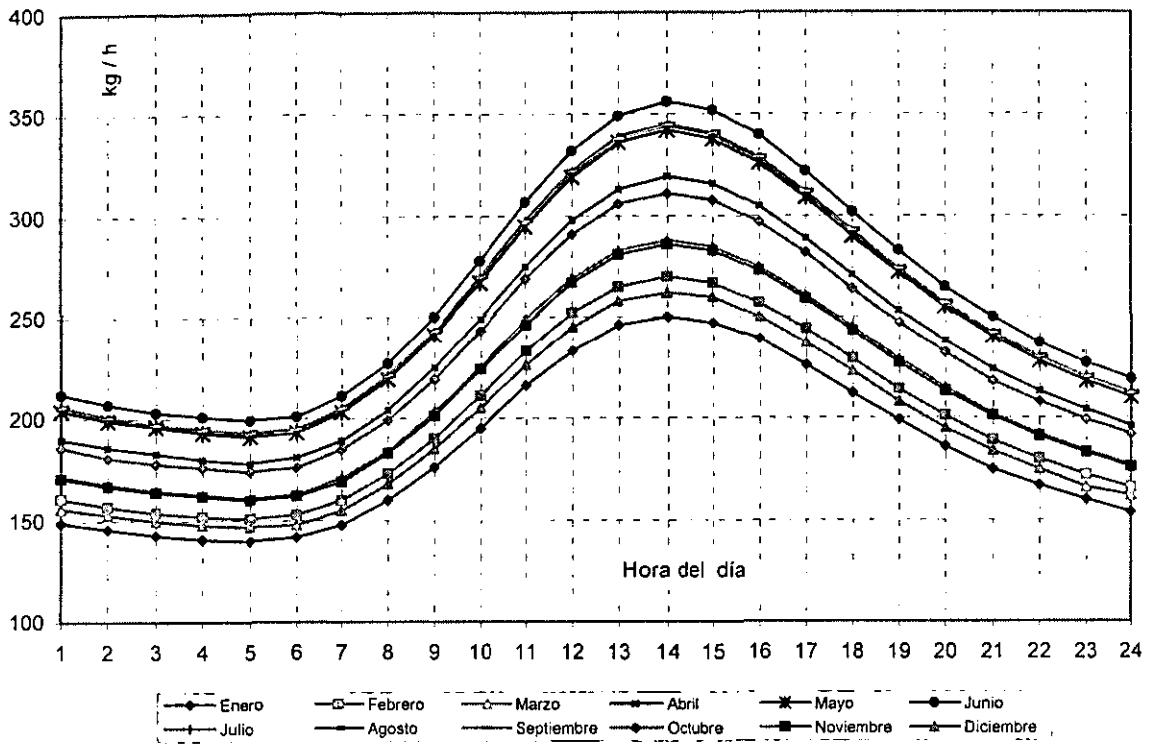


Fig. 5.13. Emisiones horarias de NO_x en la ZMVM. Considerando temperaturas mensuales promedio por hora del día.

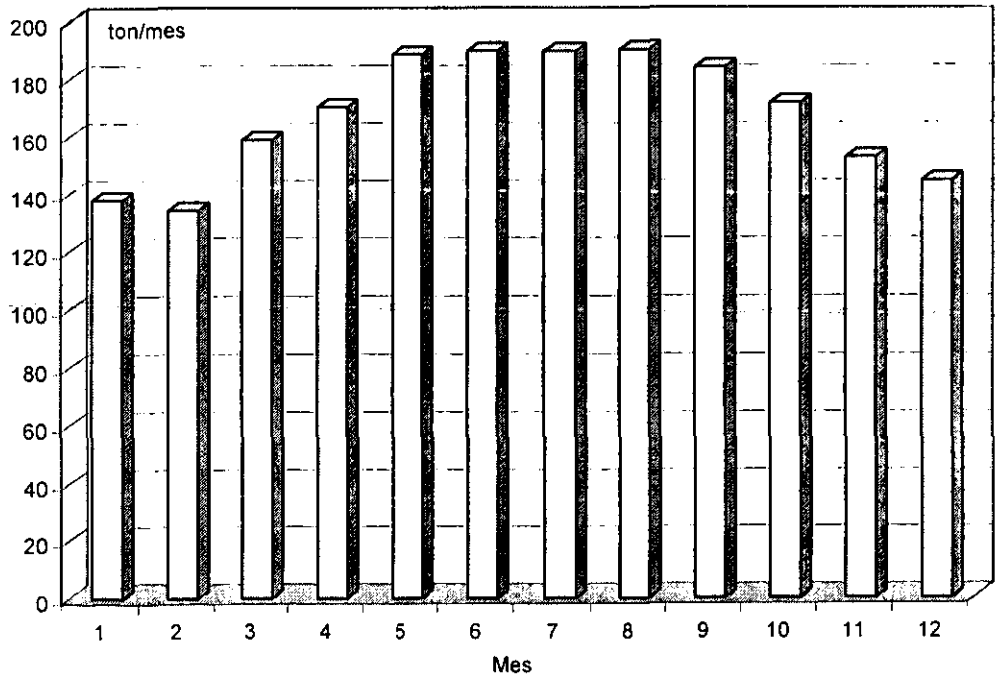


Fig. 5.14. Emisiones mensuales de NO_x en la ZMVM. Considerando temperaturas horarias promedio por mes.

En las gráficas anteriores se observa que las mayores emisiones de todos los compuestos se presentan entre las 13:00 y 15:00 horas, correspondiendo a las horas del día con temperaturas elevadas.

Por otro lado, las emisiones de monoterpenos, OVOCs y NO_x se presentan durante todo el transcurso del día, ya que dependen principalmente de la temperatura, teniendo su mínimo en la madrugada, a las 5:00 horas, mientras que las emisiones de isopreno, al depender de la temperatura y la radiación, solamente se presentan entre las 9:00 y 18:00 horas, teniendo su máximo a las 14:00 horas.

Durante el transcurso del año las emisiones de isopreno, monoterpenos y OVOCs presentan variaciones importantes, mientras que las emisiones de NO_x permanecen relativamente constantes.

En general se detectan dos estaciones en el transcurso del año para las emisiones en las ZMVM, la estación fría y la estación cálida:

- Estación fría: enero, febrero, marzo, octubre, noviembre y diciembre.
- Estación cálida: mayo, junio, julio, agosto y septiembre.

El mes de abril, tanto para las emisiones de monoterpeno y OVOCs concuerda más con la estación fría, mientras que para las emisiones de isopreno y NO_x con la estación cálida, por lo que se considera a parte, como estación de transición.

Las emisiones de OVOCs presentan la diferencia más importante entre estas dos estaciones, teniendo su máximo en septiembre con 1860 ton mes⁻¹ y su mínimo en enero con 336 ton mes⁻¹. Su promedio en la estación cálida es de 1364 ton mes⁻¹, y en la estación fría de 399 ton mes⁻¹. Esto representa una diferencia del 70% entre ellas.

Las emisiones de monoterpenos presentan un patrón similar al de los OVOCs, pero no tan marcado. Su máximo y mínimo también se presentan en septiembre y enero, con 1066 y 438 ton mes⁻¹ respectivamente. El promedio en la estación cálida es de 960 ton mes⁻¹, y en la fría 518 ton mes⁻¹, siendo una diferencia del 46% entre ambas.

Sería de esperarse que las máximas emisiones de estos dos compuestos se presentarían en el mes de junio que es cuando se alcanzan las mayores temperaturas en el valle y no en septiembre, cuando las temperaturas son 4% inferiores en promedio con el mes de junio. Esta situación se debe a la aportación de las áreas de cultivo, las cuales presentan una biomasa variable entre abril y septiembre, coincidiendo con la temporada de cosecha. En la siguiente tabla y gráficas se presentan las emisiones mensuales de monoterpenos y OVOCs entre abril y septiembre, con y sin considerar las áreas de cultivo.

Tabla 5.1. Emisiones mensuales de monoterpenos y OVOCs en la ZMVM, con y sin considerar las áreas de cultivo

Mes	Monoterpenos [ton mes ⁻¹]			OVOCs [ton mes ⁻¹]		
	Sin cultivos	Con cultivos	Diferencia %	Sin cultivos	Con cultivos	Diferencia %
Abril	651	652	0.15	499	505	1.188
Mayo	760	788	3.55	583	698	16.47
Junio	789	917	13.96	625	1156	45.9
Julio	768	968	20.7	589	1392	57.7
Agosto	772	1061	27.2	592	1751	66.2
Septiembre	746	1066	30.0	572	1852	69.1
Total	4486	5452	17.72	3460	7354	53.0

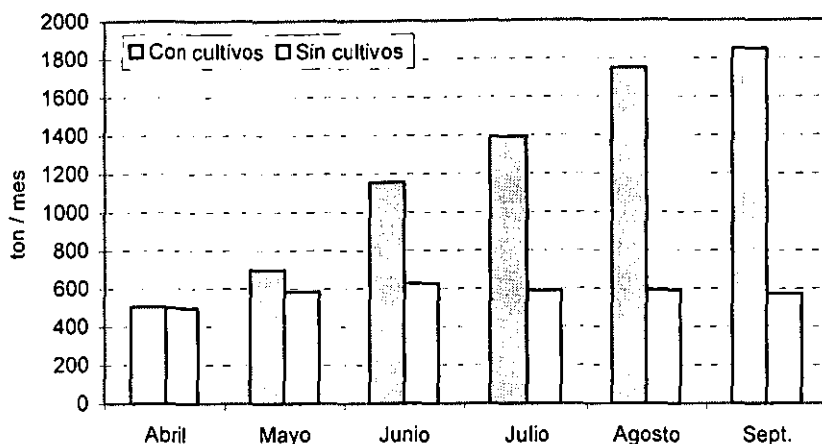


Fig. 5.15. Emisiones de otros hidrocarburos biogénicos volátiles no metano (OVOCs) en la ZMVM, con y sin considerar las áreas de cultivo.

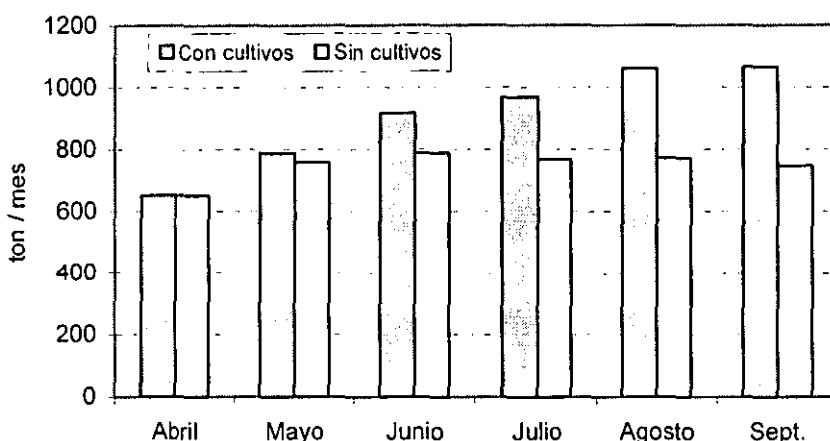


Fig. 5.16. Emisiones de monoterpenos en la ZMVM, con y sin considerar las áreas de cultivo.

La aportación anual de las emisiones de OVOCs y monoterpenos por los cultivos en la ZMVM es el 60% y 11% respectivamente. En el mes de septiembre, cuando los cultivos alcanzan su máximo desarrollo es cuando se presentan sus mayores emisiones, siendo 3.2 y 1.4 veces superiores a las emisiones de los árboles, para OVOCs y monoterpenos respectivamente.

Las emisiones de isopreno por los cultivos son despreciables, ya que sus factores de emisión son cero. Las emisiones de NO_x no dependen de la biomasa de la planta, si no de las características del suelo, es decir de sus propiedades físicas y químicas, las cuales son afectadas por las especies cultivadas, el tipo de abono empleado y las aguas empleadas para riego.

En cuanto a las emisiones de isopreno, su máxima emisión mensual se presenta en mayo, ya que es cuando la ZMVM recibe la mayor cantidad de radiación durante el año y su mínimo en enero, con 1170 y 426 ton mes^{-1} respectivamente. El promedio en la estación caliente es de 1074 ton mes^{-1} , y en la estación fría de 697, representando una diferencia entre ambas del 35%.

Las emisiones de NO_x son las que presentan menor diferencia a través de todo el año. Las máximas emisiones se presentan durante junio, julio y agosto con un promedio de 190 ton mes^{-1} , y el mínimo en febrero con 134 ton mes^{-1} . Aunque en realidad enero es el mes que presenta las

menores emisiones diarias, pero tiene 3 días más que febrero, haciendo que sus emisiones sean inferiores. El promedio de las emisiones durante la estación cálida es de 189 ton mes^{-1} , y en la fría de 150 ton mes^{-1} esto significa una diferencia del 20%.

5.3. Mapas de emisiones biogénicas en la ZMVM

En la figura 5.17 se muestra la salida gráfica del software desarrollado, donde se presenta la distribución de las emisiones biogénicas en la región de modelación de la ZMVM. En el programa el usuario selecciona el compuesto a estimar, el mes, y hora del día, en caso de que el compuesto seleccionado sea el isopreno, también se deberá seleccionar el porcentaje de nubosidad. En la pantalla de resultados se presenta la región de modelación con cada celda de un color, cuantificando la emisión, de acuerdo al gradiente de colores que muestra la escala de emisiones. Junto a esta columna se presentan las 10 celdas con mayor emisión, y en la esquina derecha inferior, la emisión total de toda la malla. Al mover el ratón dentro de la malla se visualiza las coordenadas de cada celda y su emisión.

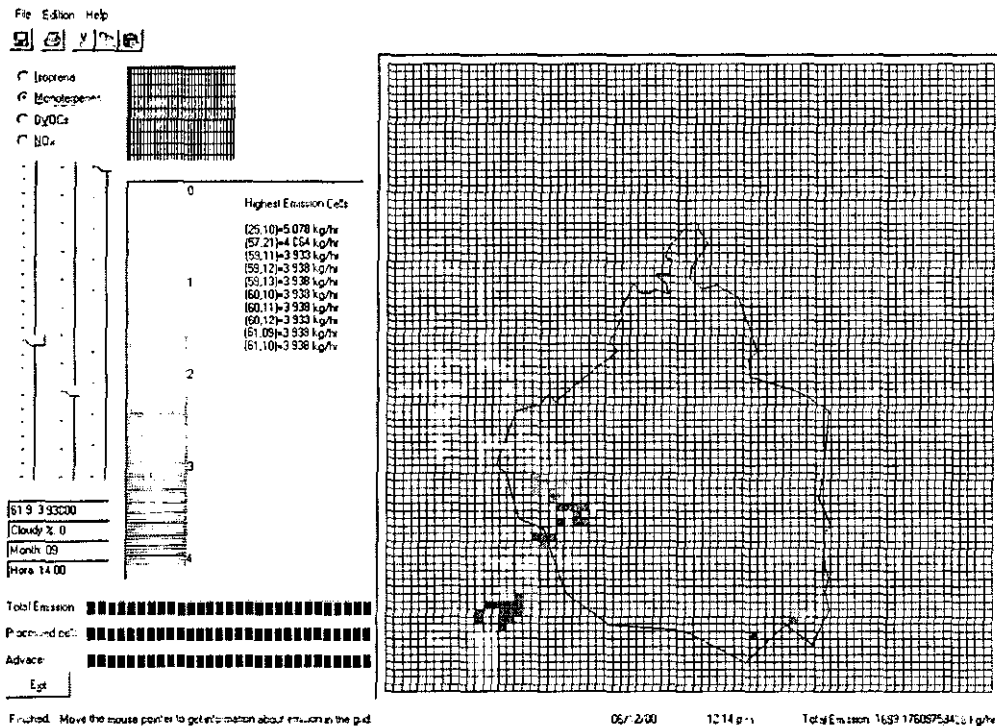


Fig. 5.17 Emisiones típicas monoterpenos en la ZMVM en un día de septiembre a las 14: hrs.

También el software genera un archivo de salida en código ASCII, donde se presenta la malla con las emisiones en cada celda, representadas de cero a nueve, siendo este último el valor de la emisión máxima, y cero representa que no existe emisión alguna.

En las siguientes tablas se muestran las celdas con mayores emisiones de isopreno, monoterpenos y OVOCs. Las mayores emisiones de isopreno se presentan en bosques de encinos con una gran densidad de árboles, o bien con árboles de gran altura. Las mayores emisiones de monoterpenos y OVOCs se presentan en las mismas celdas, ya que estos compuestos son emitidos de manera similar, estando compuestas por bosques de oyamel.

Tabla 5.2. Celdas con mayor emisión de monoterpenos @ septiembre, 14:00 hrs

Celda	Bosque	Densidad [árb. ha ⁻¹]	DAP' [cm]	Altura [m]	Emisión [kg h ⁻¹]
25, 10	COCO3 12-5-1 Oyameles	340	43.3	25.6	5.078
57, 21	COCO2 8-4 Oyameles	360	40.9	22.4	4.864
59, 11	PI 6-12-1 Oyameles	440	32.8	23.5	3.938

Diámetro a la altura del pecho.

Tabla 5.3. Celdas con mayor emisión de OVOCs @ septiembre, 14:00 hrs

Celda	Bosque	Densidad [árb. ha ⁻¹]	DAP' [cm]	Altura [m]	Emisión [kg h ⁻¹]
25, 10	COCO3 12-5-1 Oyameles	340	43.3	25.6	2.763
57, 21	COCO2 8-4 Oyameles	360	40.9	22.4	2.646
59, 11	PI 6-12-1 Oyameles	440	32.8	23.5	2.142

Diámetro del tronco a la altura del pecho.

Tabla 5.4. Celdas con mayor emisión de isopreno @ junio, 14:00 hrs., 0% nubosidad

Celda	Bosque	Densidad [árb. ha ⁻¹]	DAP' [cm]	Altura [m]	Emisión [kg h ⁻¹]
31, 06	MORELOS 12-7-1 Encinos	370	39.4	10.6	26.17
18, 16	PIII 7-3 Encinos	1080	15.9	6.8	17.47
07, 11	PIII 11-23 Encinos	1020	19.8	9.2	16.07
25, 18	COCO3 3-6-9	820	17.6	9.1	15.39
14, 01	MORELOS 16-17-1 Encinos	390	27.9	14.8	15.16

Diámetro del tronco a la altura del pecho.

En la figura 5.18 se presenta la distribución de emisiones de isopreno durante un día del mes de mayo. Las emisiones de isopreno dependen de la radiación, comenzando pocas horas después de haber amanecido y terminando antes del ocaño. Las emisiones de monoterpenos, OVOCs y NO_x sólo dependen de la temperatura ambiental, en las figuras 5.19 y 5.20 se muestran las emisiones a lo largo de las 24 horas del día de los monoterpenos y NO_x, las emisiones de OVOCs presentan la misma distribución de los monoterpenos.

En estos mapas se observa como las emisiones biogénicas dependen del uso del suelo, las emisiones de isopreno se dan principalmente en bosques de encino, los cuales se localizan al noroeste y sur de la ciudad de México. Las emisiones de monoterpenos corresponden a los bosques de coníferas, los cuales se localizan desde el suroeste hasta el oeste de la ciudad. Las emisiones de OVOCs se presentan tanto en bosques de coníferas como de árboles de hoja ancha, por lo que en todas las áreas boscosas del valle son emitidos, y finalmente las emisiones de NO_x se presentan en su mayoría en las áreas de cultivo, las cuales abarcan la región noreste, norte y sureste de la región y parte del área suroeste cercana al valle de Toluca.

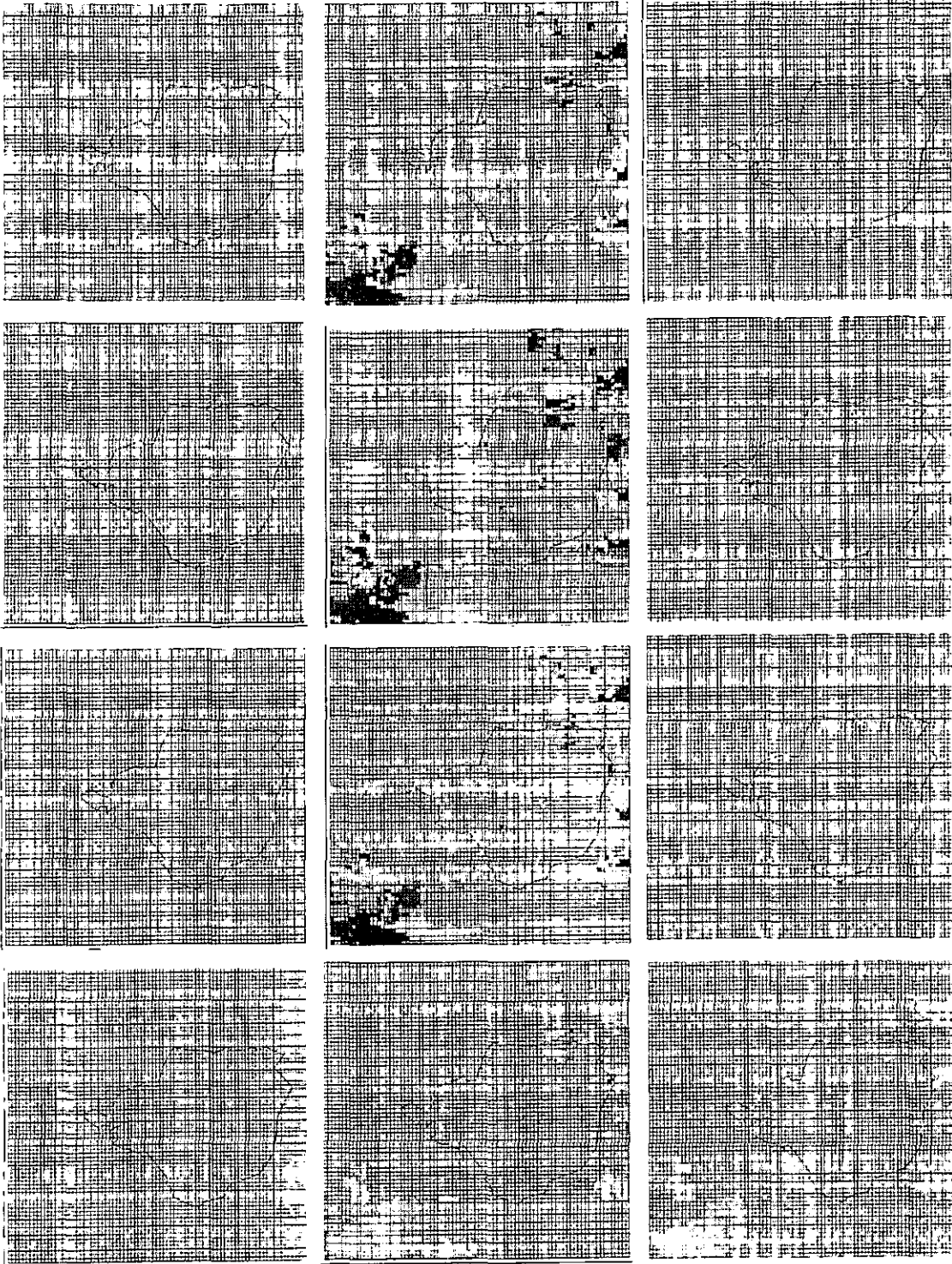


Fig. 5. 18. Emisiones de isopreno en la ZMVM durante el mes de mayo de las 9:00 a las 20 hrs.

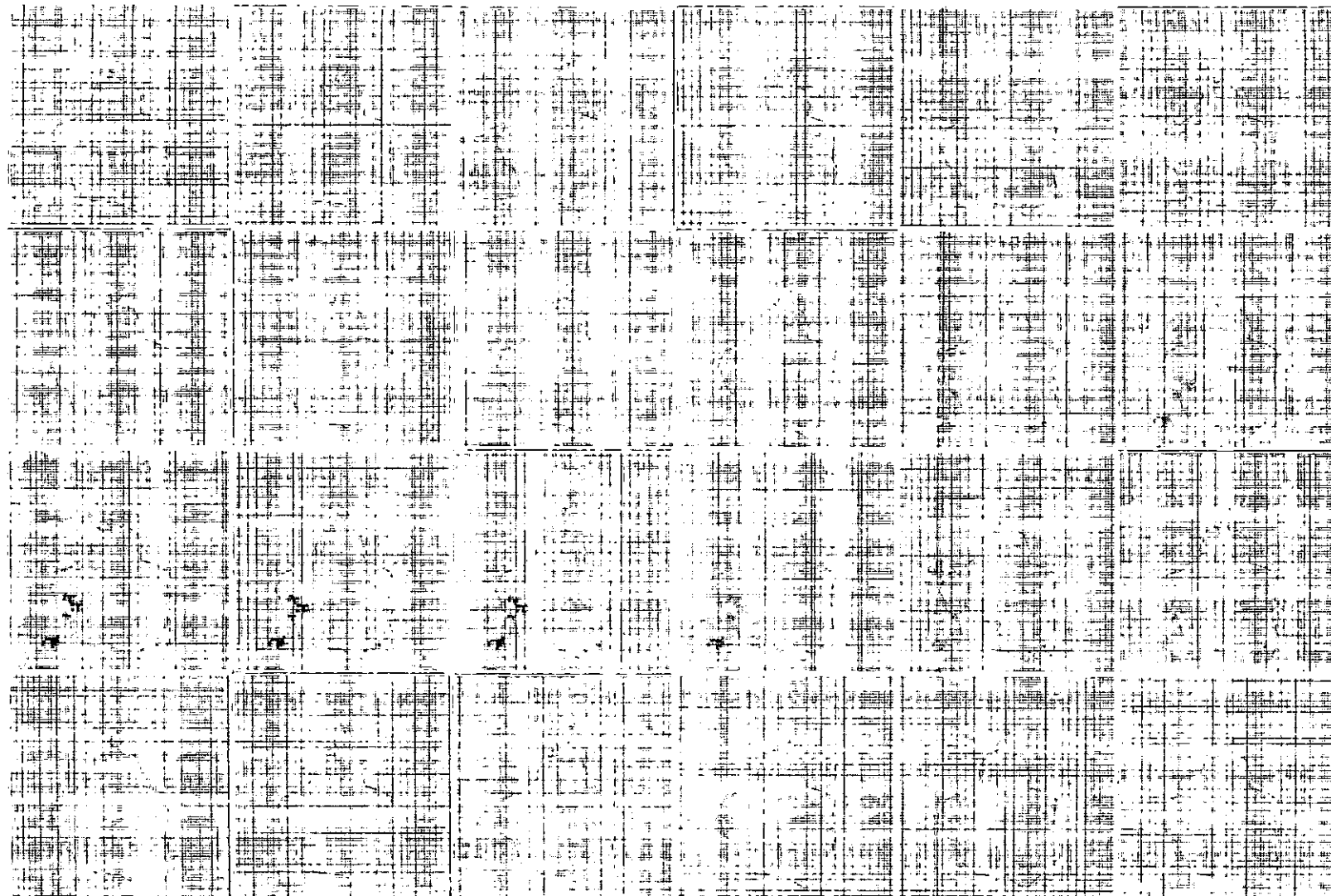


Fig. 5.19. Emisiones horarias de monoterpenos en la ZMMV en el mes de septiembre de la 1:00 a las 24 hrs.

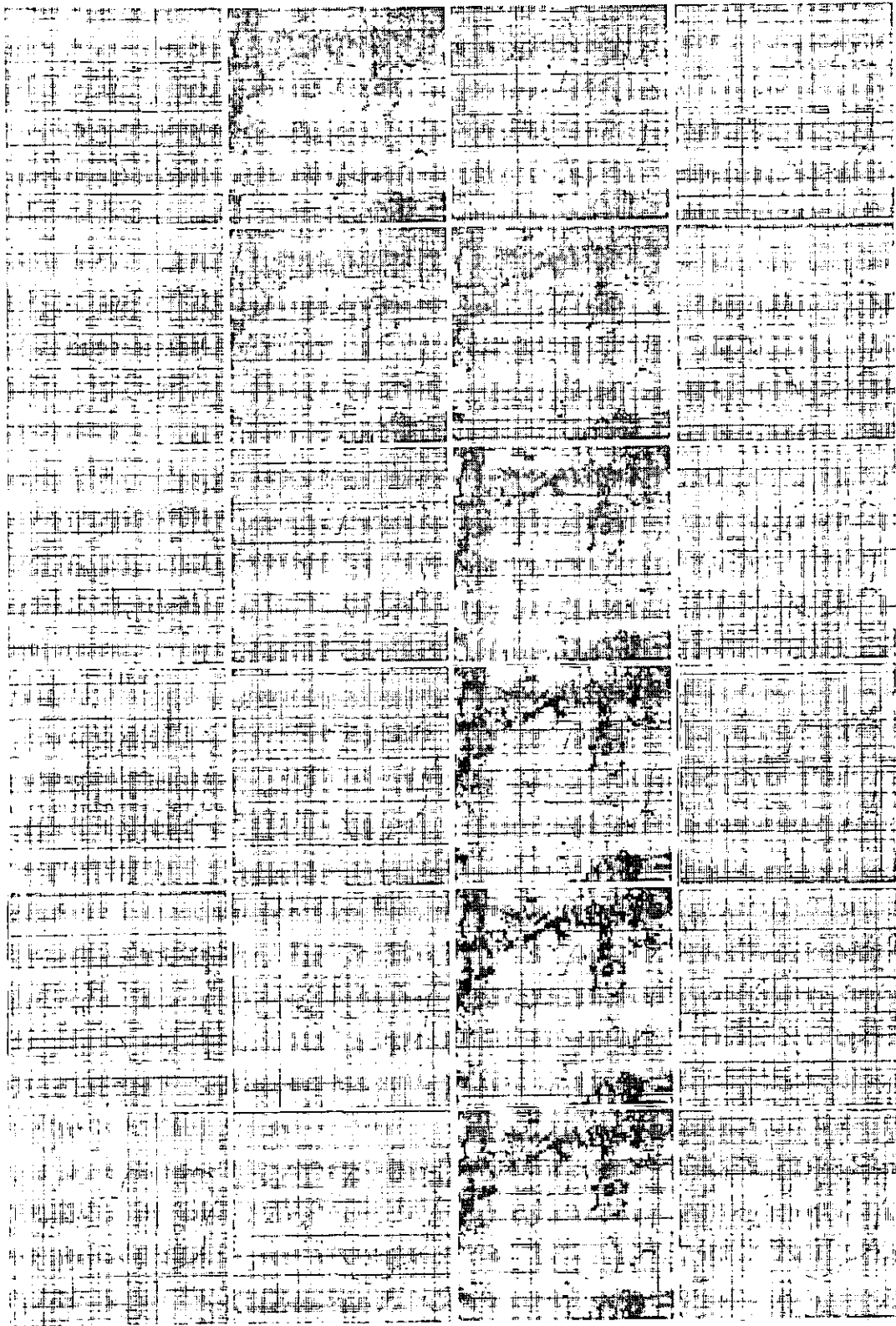


Fig. 5.20. Emisiones horarias de NO_x en la ZMVM en el mes de junio durante las 24 horas del día.



6. Conclusiones

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

En estudios anteriores se ha propuesto que la contaminación del Valle de México se debe al crecimiento urbano y demográfico, al incremento de industrias, comercios, servicios y viviendas, y el número de vehículos, restándole importancia a las condiciones naturales propias del valle y sus parámetros meteorológicos:

- Temperatura
- Campo de vientos
- Nubosidad y precipitación
- Humedad relativa
- Radiación
- Topografía
- Bosques y tipo de vegetación

Todas estas condiciones aunadas a las características sociales de la zona metropolitana deben ser consideradas para diseñar estrategias y políticas eficientes para abatir las concentraciones de algunos compuestos en la atmósfera perjudiciales al ambiente.

Como se ha tratado en este trabajo, la vegetación, como parte de su metabolismo emiten hidrocarburos que son altamente reactivos en la atmósfera; y la actividad microbiana del suelo, como parte del ciclo global del nitrógeno, emite NO_x , siendo ambos precursores de ozono y aerosoles orgánicos. Independientemente de la presencia de emisiones antropogénicas, estas emisiones naturales son las encargadas de controlar la capacidad de oxidación y auto limpieza de la atmósfera, es decir, en lugares remotos mantienen las concentraciones de estos contaminantes en niveles que no son dañinos al entorno.

Ya que siempre ha habido concentraciones de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, ozono y aerosoles en todos los ambientes, y como el Valle de México se encuentra en una región subtropical, donde su topografía, clima, altitud respecto al nivel del mar y vegetación son propicios para que se generen emisiones biogénicas, éstas no deben ser despreciadas.

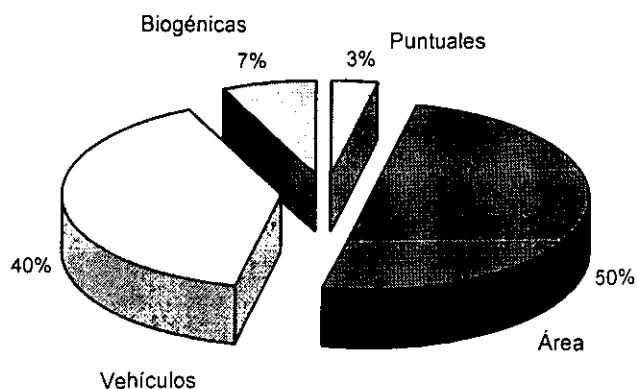
De 1989 a la fecha se han publicado tres inventarios de emisiones a la atmósfera para la ZMVM, en el primero, publicado ese mismo año no se consideraron las emisiones biogénicas. En el segundo, dentro del Programa para la Calidad del Aire de la ZMVM 1995-2000, tomando como base el año 1994, se cuantificaron únicamente las emisiones biogénicas de hidrocarburos, considerando una sola estación climática, valuándolas en $38,909 \text{ ton año}^{-1}$. En el tercer inventario de emisiones para 1996, se estiman las emisiones de isopreno, monoterpenos, otros hidrocarburos volátiles y NO_x aplicando el modelo BEIS2, considerando 3 estaciones climáticas dentro de una región de $22,000 \text{ km}^2$ para los hidrocarburos y de $5,600 \text{ km}^2$ para los NO_x distribuidos en celdas de $10 \times 10 \text{ km}$, las emisiones de hidrocarburos totales alcanzaron $131,077 \text{ ton año}^{-1}$, y las de NO_x $1,279 \text{ ton año}^{-1}$.

Los resultados de estos inventarios no son comparables con los de este trabajo, ya que su objetivo no es el mismo, tienen grados de precisión diferentes, como son el área de modelación, el tamaño de las celdas, el número de escenarios y variables considerados. Es importante remarcar que el objetivo de este trabajo es desarrollar un inventario de emisiones biogénicas que sirva para alimentar datos de entrada a modelos de calidad del aire, y como aplicación secundaria determinar la contribución promedio anual de los árboles y suelos a las emisiones a la atmósfera.

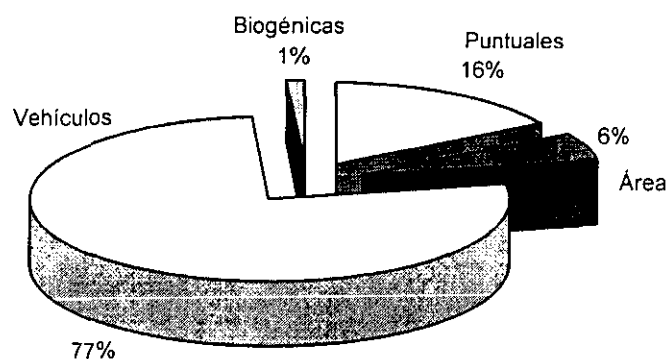
Si se utilizan las emisiones de hidrocarburos totales y NO_x provenientes de fuentes puntuales, área y vehículos del inventario de emisiones de 1996 para la ZMVM, y se suman las emisiones biogénicas calculadas en este trabajo, se encuentra que éstas participan con 7% de las emisiones de hidrocarburos totales y con el 1.1% de los NO_x .

Tabla 6.1. Inventario de emisiones de hidrocarburos y NO_x de fuentes puntuales, área y vehículos de 1996, más las emisiones biogénicas calculadas en este trabajo

	Puntuales	Área	Vehículos	Biogénicas	Total
Hidrocarburos [ton año ⁻¹]	16,280	234,967	186,774	28,080	466,101
NO _x [ton año ⁻¹]	28,667	9,581	134,493	2,013	174,754



(A)



(B)

Fig. 6.1. Porcentajes de participación de cada tipo de fuente en el inventario de emisiones de la ZMVM. Para fuentes puntuales, de área y vehiculares se toman los datos del inventario de 1996, las emisiones biogénicas corresponden a las calculadas en este trabajo. (A) Emisiones de hidrocarburos, (B) Emisiones de NO_x.

6.1. Posibles fuentes de incertidumbre

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un sistema para cuantificar las emisiones biogénicas de la ZMVM empleando la mayor información necesaria disponible, esto implicó algunas fuentes de incertidumbre, las cuales se enlistan a continuación:

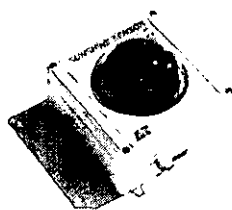
- 1) Los datos de los bosques se tomaron del Registro Forestal (1995), en él cual solamente aparecen bosques del sur del valle, faltando información sobre los bosques del noroeste. Para suplir esta información se consideró el tipo de árboles que los comprendían y se les puso características promedio de bosques con las mismas especies del sur.

- 2) No existe información reciente sobre el porcentaje de áreas verdes dentro del área urbana, al igual que no existe información sobre la distribución de las principales especies de árboles dentro de la ciudad.
- 3) Para las emisiones provenientes de cultivos se consideró como especie única el maíz, es la más importante, pero existe una variedad significativa de otros cultivos.
- 4) No existen campañas de medición de radiación solar total en el Valle de México de por lo menos un año, tampoco de la radiación fotosintéticamente activa, por lo cual se tuvieron que emplear como datos de entrada mediciones aisladas realizadas por Ramos-Vázquez *et al.* (1998), mapas de radiación mensual (Almaya, 1975), y la información recabada en la campaña de 3 días realizada en este trabajo. Se requieren datos de radiación de por lo menos 5 años, para que sean confiables y de 10 para que sean completamente confiables.
- 5) Para determinar la atenuación de la radiación en función del dosel del árbol, se emplearon valores del índice de masa foliar (LAI) provenientes de bosques estadounidenses, los bosques del Valle de México aunque contengan las mismas especies son diferentes.
- 6) Se considera que en toda la región de modelación la temperatura y radiación son iguales. Si no existen nubes, la radiación puede considerarse la misma en todo el valle, pero la temperatura depende de otros factores, teniendo variaciones conforme aumenta la altitud sobre el nivel del mar del lugar y el uso del suelo.
- 7) Los factores de emisión empleados provienen de árboles de Estados Unidos, las condiciones de los árboles en el Valle de México son diferentes, como las características del suelo, condiciones climatológicas y efectos de la contaminación, etc.
- 8) Las emisiones de NO_x del suelo dependen de las características de éste, en este trabajo se consideraron de acuerdo al uso de suelo y características promedio de Estados Unidos.
- 9) Para los factores de emisión de NO_x en campos de cultivo no se consideraron las diferencias entre cultivos de riego y temporal. Es importante señalar que los sistemas de riego en el Valle de México son con aguas tratadas provenientes de la ciudad, conteniendo una gran cantidad de materia orgánica y por lo tanto cantidades importantes de nitrógeno.

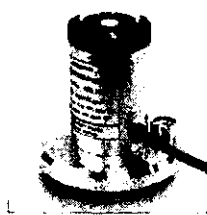
6.2. Trabajos futuros

Con el objeto de reducir o eliminar las fuentes de incertidumbre, al igual que mejorar la precisión del inventario de emisiones biogénicas, se proponen las siguientes actividades por orden de importancia, como recomendaciones en trabajos futuros:

- 1) Generación de una base de datos con las siguientes características de los bosques del noroeste del valle:
 - Tipo de bosque (especies que lo conforman)
 - Ubicación
 - Extensión
 - Número de árboles (árb. / ha)
 - Promedio de diámetro a la altura del pecho
 - Promedio de altura
- 2) Mediciones de por lo menos un año de la radiación fotosintéticamente activa (400 – 700 nm) en el Valle de México. Existen diversos sensores en el mercado, a continuación se presentan tres de ellos:



Sensor BF2
ΔT Devices
Estados Unidos



Sensor SK01-DP
Carter-Scott Design
Alemania



Sensor LI 191SA
LI-COR
Australia

Desafortunadamente en México no existe ningún fabricante, por lo cual estos equipos tienen que ser importados, implicando un costo adicional del 30% por impuestos, más cargos de envío y seguros.

- 3) Identificar el porcentaje de áreas verdes y las principales especies de árboles en la zona metropolitana de acuerdo al extracto socioeconómico del área y su uso de suelo.
- 4) Identificar en la base de datos del uso de suelo que áreas corresponden a cultivos por temporal y cuales por riego.
- 5) Diseño de un algoritmo para interpolar las temperaturas reportadas por la Red de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en el Valle de México y acopiarlo a la región de modelación del inventario como dato de entrada.
- 6) Mediciones del índice de área foliar (LAI) en los bosques del Valle de México. Esto se puede hacer midiendo la relación entre radiación difusa y directa que alcanza la superficie de un bosque. El sensor BF2 de la marca ΔT Devices contiene un arreglo de fotodiodos que permite realizar estas mediciones.
- 7) Identificar las concentraciones de isopreno, α-pinina y β-pinina en los bosques con mayor emisión, mediante una campaña de muestreo en canisters, midiendo a la vez radiación y temperatura ambiente. Esto servirá para relacionar las concentraciones medidas con los factores de emisión empleados en el modelo.

El análisis de las muestras debe hacerse en cromatografía de gases, para lo cual se requiere del equipo necesario y de los gases estándares de dichos compuestos.

- 8) Medir concentraciones de ozono en bosques y áreas rurales, comparándolas con las concentraciones resultantes de modelos numéricos de fotoquímica que empleen el inventario de emisiones biogénicas desarrollado en este trabajo, con el fin de encontrar el aporte de ellas en las concentraciones de ozono de la ZMVM.
- 9) Generar factores de emisión de las principales especies de árboles del Valle de México.

6.2.1. Implementación de un inventario de emisiones biogénicas en tiempo real

Dentro de las herramientas de la gestión de la calidad del aire es necesario acoplar un sistema a tiempo real que incluya monitoreo ambiental, inventario de emisiones y un modelo de calidad del aire, con el objeto de poder hacer predicciones correctas y tomar medidas apropiadas antes de que se presenten las contingencias ambientales.

Implementar un inventario de emisiones biogénicas a tiempo real es factible al acoplar el software desarrollado en este trabajo con mediciones de radiación PAR y temperatura ambiente. En la siguiente figura se presenta un diagrama con el equipo que se requiere: un termómetro para temperatura ambiente, un sensor de radiación solar en el rango de 400 a 700 nm, una central receptora de datos (Datalogger) y una computadora, el costo aproximado de este equipo es inferior a \$10,000.00 dólares estadounidenses.

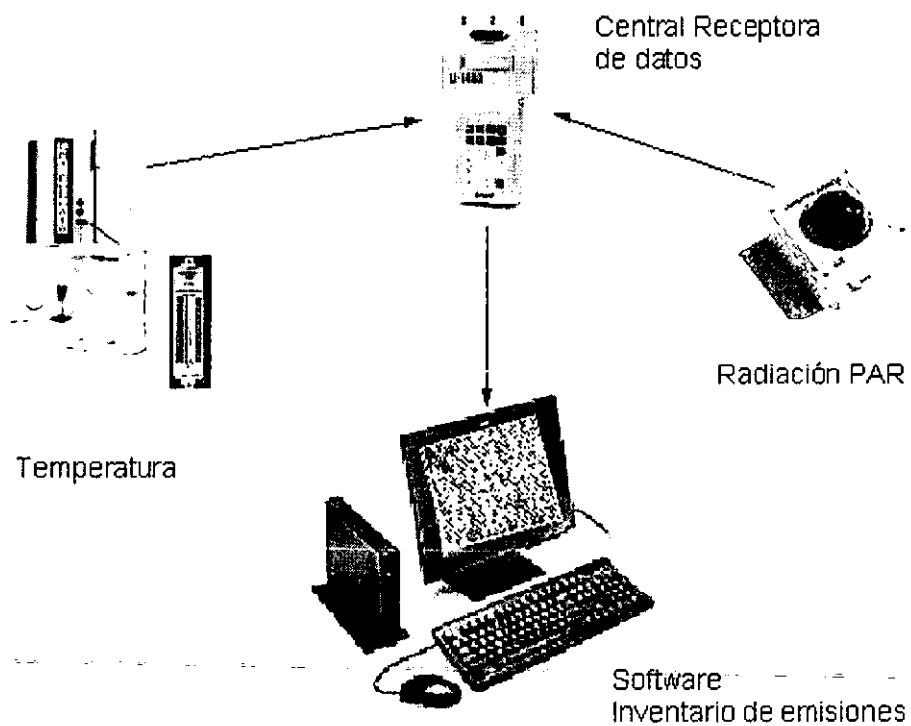


Fig. 6.2. Sistema a tiempo real de un inventario de emisiones biogénicas.

Las estimaciones con que se realizan los inventarios de emisiones en México, son con condiciones promedio, si durante todo un año recaban e introducen las condiciones climatológicas reales, los resultados serán más precisos, teniendo información más representativa de cada tipo de fuente, en este caso de la vegetación y suelos.



Anexos

Anexo A

Variaciones diurnas en las concentraciones de hidrocarburos biogénicos en ambientes naturales

Las concentraciones en ambientes naturales de hidrocarburos provenientes de la vegetación presentan variaciones durante el transcurso del día debido a diversas razones, las cuales se explican a continuación.

Los estudios en laboratorio han mostrado que las emisiones de isopreno son dependientes de la temperatura de la hoja y la intensidad de la luz incidente. La influencia de la luz y la temperatura también se refleja en las concentraciones ambientales medidas de isopreno en la atmósfera. Estas mediciones indican que en regiones boscosas se presentan cambios significativos en las concentraciones diurnas. Esto se ilustra con mediciones hechas a 10 m de altura en un bosque de Pensilvania durante el verano de 1988 (P.D. Goldan *et al.*, 1988), estos datos se muestran en la figura A.1. Se observa que las concentraciones de isopreno aumentan en las primeras horas de la mañana después del amanecer, con un máximo en la tarde. Este incremento puede deberse al aumento en el metabolismo de la planta en función de las condiciones de temperatura e intensidad de la luz.

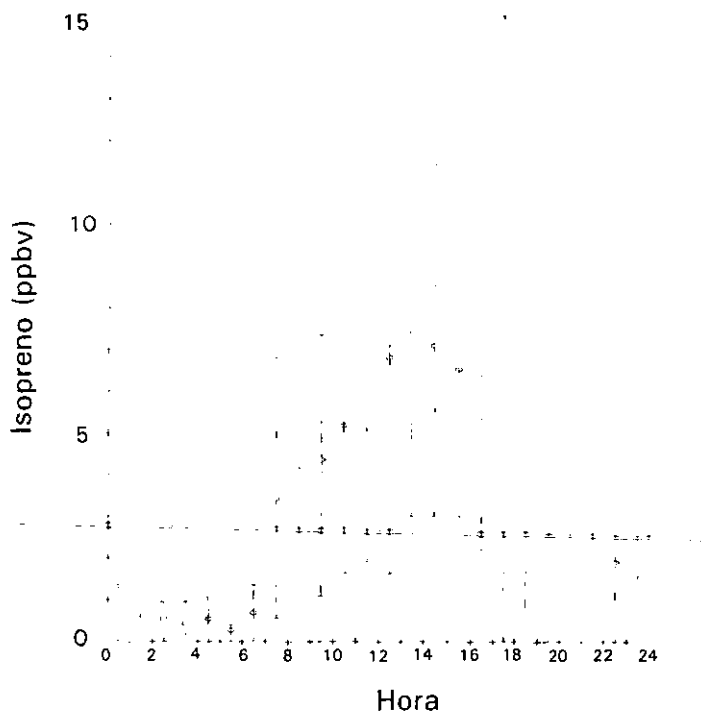


Fig. A.1. Concentraciones de isopreno durante las horas del día. Las mediciones se realizaron en un área rural, predominando el bosque de robles. Las mediciones se llevaron a cabo en el verano de 1988 en Pensilvania. Las barras verticales representan las desviaciones estándar sobre el promedio.

Los efectos de la temperatura en las concentraciones de isopreno se observan claramente en la figura A.2. Esta es una gráfica de las concentraciones medidas en el bosque en Pensilvania en 1986 y 1988 (Martín *et al.*, 1991; Goldan, 1992). Estos datos muestran la fuerte dependencia de la temperatura del aire con las concentraciones de isopreno. Correlacionando los datos de Goldan *et al.* (1992), la línea sólida mostrada en la figura A.2, indica que las concentraciones de isopreno varían de forma exponencial, $\exp(0.1744 T)$, o bien incrementándose un 100% por cada 4°C de variación.

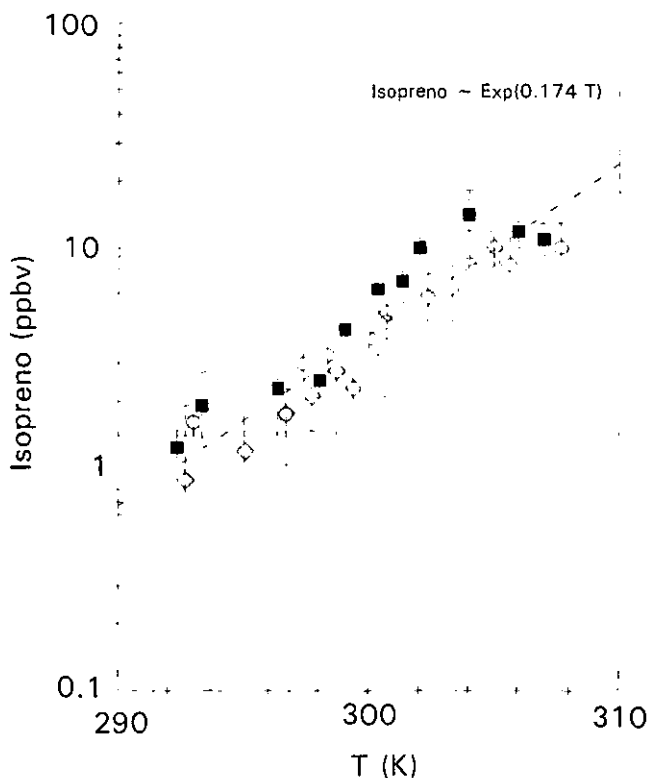


Fig. A.2. Concentraciones de isopreno en función de la temperatura ambiente, mediciones hechas a medio día en Pensilvania. Los símbolos representan los promedios de cinco determinaciones. Las líneas verticales representan la desviación estándar. Los rombos y círculos son datos proporcionados por la universidad estatal de Washington (Martin *et al.*, 1991), mientras que los cuadros son mediciones de 1988 de Goldan y Kuster. La línea de regresión es proporcional a $\exp(0.1744 T)$.

Al normalizar estas mediciones de concentraciones, eliminando la dependencia de la temperatura, la mayoría de las variaciones observadas en las concentraciones de isopreno durante las horas del día desaparecen. Las concentraciones normalizadas son menores en la tarde, presumiblemente debido a que el isopreno emitido por los bosques tiende a diluirse por los efectos de reacción química en la atmósfera.

En la figura A.3 se muestra el promedio en la variación diurna de las mediciones de isopreno realizadas mediante dos técnicas en un bosque de robles en Pensilvania. La primera técnica (marcas oscuras) se realizó mediante colección criogénica directa de una muestra de aire, la segunda (marcas claras), mediante colección criogénica tomada en cánisters de acero inoxidable. Cada marca representa el promedio de cada hora durante un día (7:00 – 17:00 hrs.). Los datos obtenidos por ambas técnicas están normalizados a 25°C, eliminando los efectos de la variación de la temperatura. Las barras representan la desviación estándar promediada durante un mes. La relación observada entre ambas técnicas es semejante.

En las mediciones de monoterpénos en el mismo lugar se observó una situación diferente. En la figura A.4 se grafican las concentraciones de α -pinina para cada hora. El promedio de concentraciones de α -pinina es mucho más bajo que el de isopreno, probablemente debido a que las especies predominantes en el lugar no eran emisoras de monoterpénos. Las concentraciones en el aire de α -pinina durante los ciclos diurnos son inversos a los observados para el isopreno. El α -pinina aumenta durante la noche. Se sabe de estudios en laboratorio que las emisiones de monoterpénos son dependientes de la temperatura pero no de la intensidad de la luz. De igual manera, cámaras abiertas por la parte superior en un bosque registraron concentraciones que seguían el perfil diurno de la temperatura (Bufler y Wegmann, 1991). Por lo cual no es de sorprenderse que las emisiones de esos monoterpénos continúen durante la noche. El efecto de encapsulamiento de las inversiones nocturnas tiende a entrapar a la α -pinina, aumentando su

concentración hasta el rompimiento de esta inversión en la mañana, permitiendo su mezclado y rápida dilución. El mezclado atmosférico y la destrucción química de este compuesto durante el día es muy superior a las emisiones de las plantas a altas temperaturas, dando como resultado que las concentraciones de α -pinina en el aire ambiente alcancen su mínimo durante el día.

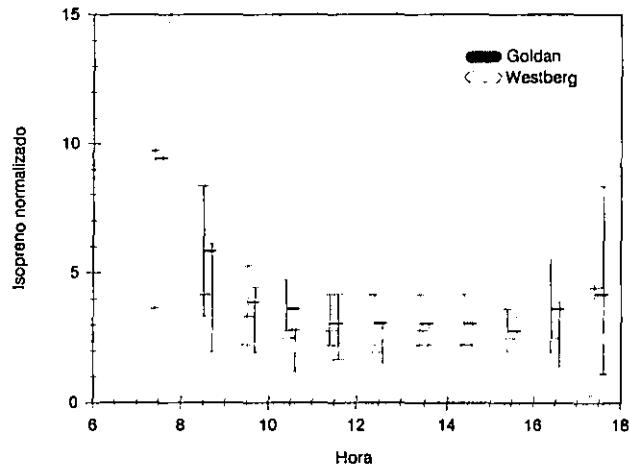


Fig. A.3. Promedio en la variación diurna de las mediciones de isopreno realizadas mediante dos técnicas en un bosque de robles en Pensilvania

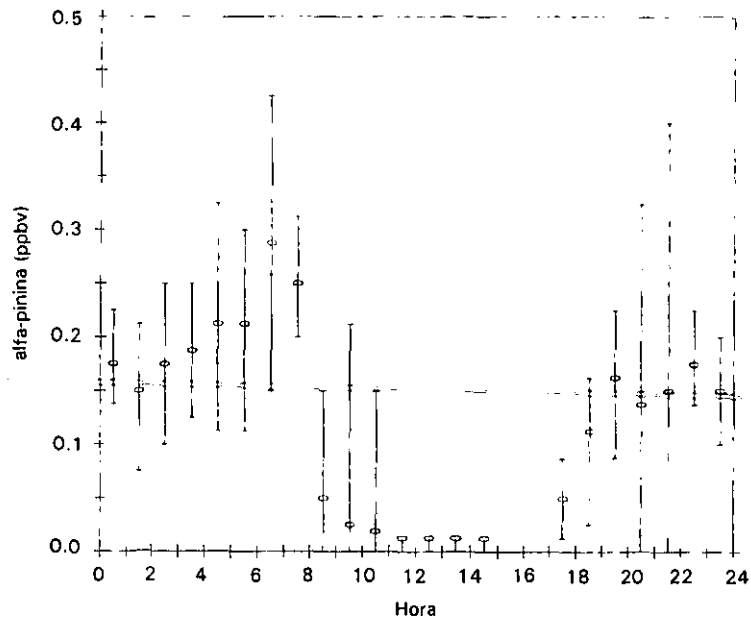


Fig. A.4. Concentración de α -pinina durante las horas del día en un área rural (Escocia, Pensilvania) durante el verano de 1988. Las barras verticales representan la desviación estándar sobre el promedio.

Anexo B

Efectos ambientales en las emisiones de HCNM

Las emisiones biogénicas de HCNM dependen de la especie de la planta, sus características y las del bosque y de diversos parámetros meteorológicos. En este anexo se explica a detalle como afectan los parámetros meteorológicos y las características de la planta, como temperatura, radiación, contaminantes, edad de la hoja, época del año, etc. a las tasas de emisión.

Efectos de la temperatura e intensidad de la luz en las emisiones

Después de que se descubrió que el isopreno es uno de los principales productos volátiles de las plantas (Sanadze, 1957; Sanadze y Dolidze, 1961), varios estudios han demostrado que tanto la temperatura de la hoja y la intensidad de la luz afectan las emisiones de este compuesto (Sanadze, 1969; Jones y Rasmussen, 1975; Tingey *et al.*, 1979; Monson y Fall, 1989). En contraste las emisiones de monoterpenos son afectados principalmente por la temperatura de la hoja, teniendo una influencia mínima la intensidad de la luz (Tingey *et al.*, 1980; Guenther *et al.*, 1991).

Guenther *et al.* (1991) realizaron un estudio en eucaliptos empleando un sistema intercambiador de gas y un control ambiental. A partir de sus resultados se desarrolló una relación empírica que expresa la dependencia de las emisiones de isopreno con la intensidad de luz y temperatura de la hoja, la cual se muestra mediante una gráfica tridimensional en la figura B.1. Al incrementar la temperatura de la hoja con una intensidad de luz dada, las emisiones de isopreno aumentan de forma exponencial hasta alcanzar un máximo, empezando a declinar como resultado del daño a la hoja y la inactividad enzimática. A una temperatura dada, las emisiones de isopreno incrementan al aumentar la intensidad de la luz, hasta un máximo con niveles de luz de 1000 a 1500 [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

En los primeros experimentos se encontró que la intensidad de la luz afectaba tanto a las emisiones de isopreno como a la actividad fotosintética, sugiriendo que ambas podían estar relacionadas (Sanadze y Kalandaze, 1966). Para probar esta relación, a finales de los años ochentas se hicieron mediciones simultáneas de emisión de isopreno y asimilación fotosintética de CO_2 usando el sistema hoja cubeta (Monson y Fall, 1989; Guenther *et al.*, 1991). Como se muestra en la figura B.2, la dependencia de la luz sobre las emisiones de isopreno y asimilación de CO_2 en hojas de eucaliptos, se asemejan paralelamente en un amplio rango de luz, saturándose aproximadamente a los 1000 [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] (Guenther *et al.*, 1991). En cambio, cuando la temperatura de la hoja varía a un nivel fijo de luz (1000 [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]), la temperatura óptima para la asimilación fotosintética de CO_2 y la emisión de isopreno es diferente, 20° y 37°C respectivamente. Este estudio ha sido repetido con otras especies, por ejemplo, en abetos (Monson *et al.*, 1992), encontrando que la relación entre la emisión de isopreno y la asimilación fotosintética de CO_2 es indirecta.

Tingey *et al.* (1979) realizaron varios experimentos en robles sobre sus emisiones de isopreno en cámaras ambientalmente controladas. Las plantas eran encerradas de forma intacta con el dosel de la hoja aislado del suelo. El aire en la cámara se mezclaba con el objeto de minimizar los efectos de la capa límite. Encontraron que las emisiones de isopreno eran fuertemente dependientes de la temperatura y la luz, con emisiones máximas a 800 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ y entre 40° y 44°C. El carbono emitido de las plantas como isopreno representa del 0.1 al 2% del CO_2 fijado a través de la fotosíntesis. El carbono perdido como isopreno resultó ser mayor con intensidades grandes de luz y temperatura de la hoja. El valor Q_{10} para la dependencia de las emisiones de isopreno con la temperatura van de 1.9 a 3.9; Q_{10} es la relación (influencia) de la velocidad de una reacción a $(T+10)\text{K}$ comparada a $(T)\text{K}$. Tingey *et al.* (1979) sugiere que a valores mayores de Q_{10} debajo del punto de vaporación del isopreno (34°C) son indicativos de síntesis de isopreno

controlando la emisión, mientras que valores inferiores de Q_{10} indica que las emisiones son controladas por difusión principalmente.

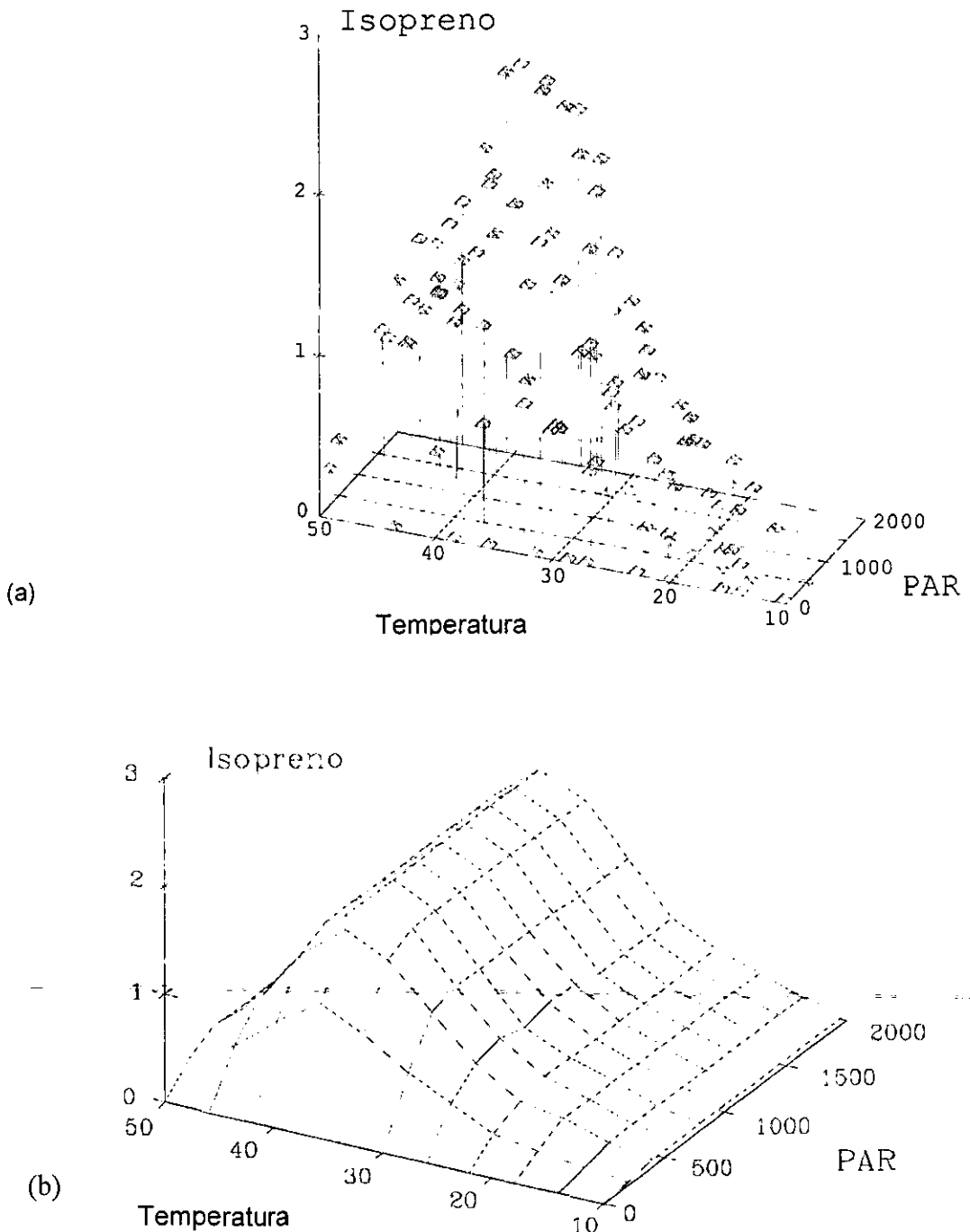
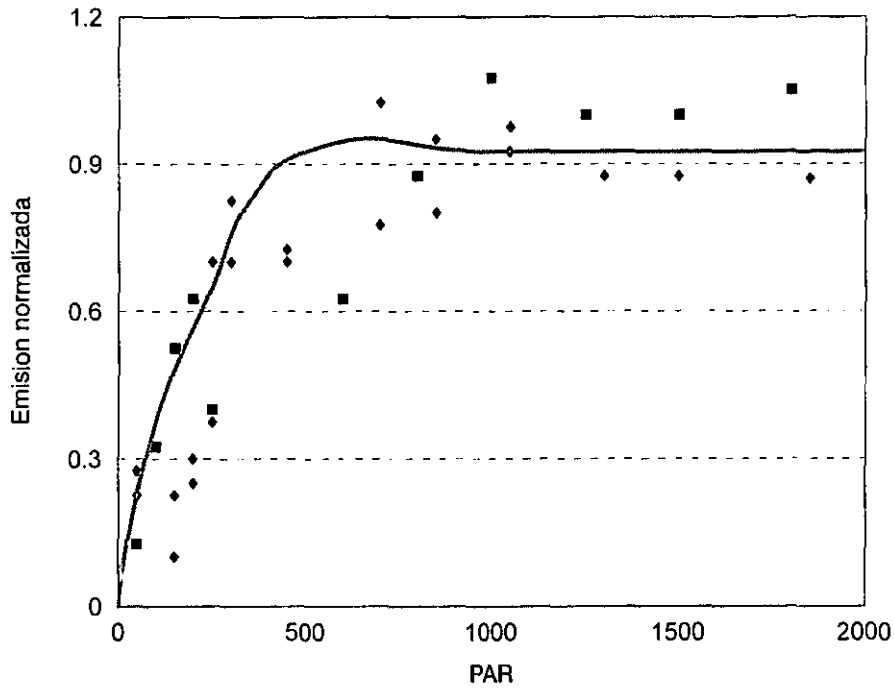
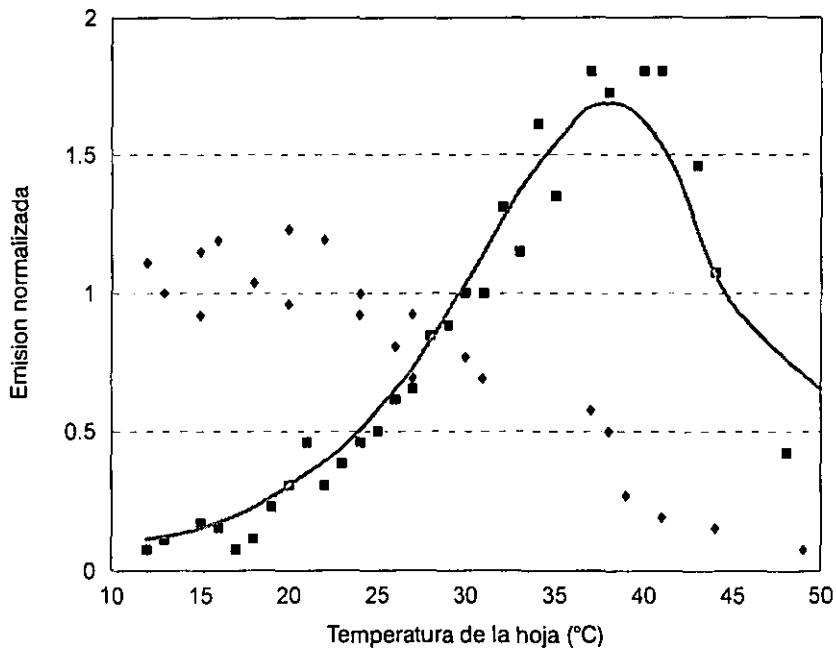


Fig. B.1. Simulación de un algoritmo para calcular las emisiones de isopreno en hojas de eucalipto en función de la radiación fotosintéticamente activa (PAR; $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) y la temperatura de la hoja ($^{\circ}\text{C}$). (a) Emisiones observadas, (b) emisiones calculadas. Las emisiones están normalizadas en base a la emisión observada a 28°C y $1000 [\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}]$. Las emisiones calculadas se estimaron mediante el algoritmo propuesto por Guenther *et al.* (1991): $E_i = S_i H C L T$, donde E_i es la emisión de isopreno, S_i es la emisión promedio de isopreno a 301 K, $1000 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, 40% de humedad relativa, y $[\text{CO}_2] = 330 \text{ ppm}$; H es el factor de corrección por humedad relativa; C es el factor de corrección por concentración de CO_2 ; L es el factor de corrección por irradiancia; y T es el factor de corrección por temperatura de la hoja. Estos factores son descritos en detalle por Guenther *et al.* (1991).



(a)



(b)

Fig. B.2. Dependencia de la intensidad de la luz y la temperatura en las emisiones de isopreno en las hojas de eucalipto y la fotosíntesis. (a) Dependencia de la luz en las emisiones de isopreno normalizadas (cuadros) y asimilación de CO_2 (diamantes). La intensidad de la luz está expresada como PAR, radiación fotosintéticamente activa ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). (b) Dependencia de la temperatura de la hoja con las emisiones normalizadas de isopreno (cuadros) y los índices de asimilación de CO_2 normalizados (diamantes). Los índices de emisión están normalizados a 28°C y $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Las curvas de ajuste para las emisiones de isopreno son las expresadas por las ecuaciones presentadas en el pie de grabado de la figura B.1. En diversos estudios se ha demostrado que la temperatura de la hoja y la intensidad de la luz afectan la razón de emisión de isopreno (Sanadze, 1969; Jones y Rasmussen, 1975; Tingey *et al.*, 1979; Monson y Fall, 1989). En comparación, la razón de emisión de los monoterpenos es afectada principalmente por la temperatura de las hojas, mostrando una mínima dependencia de la luz (Tingey *et al.*, 1980; Guenther *et al.*, 1991).

Went y Rasmussen (1965) empezaron a detectar monoterpenos en el aire alrededor de una planta o rama encerrándolas en una bolsa de plástico. Tiempo después, empezaron a medirse las emisiones de salvia mediante un intercambiador de gas tipo hoja cubeta (Tyson *et al.*, 1974; Dement *et al.*, 1975). Los monoterpenos que se detectaron incluyen camfor y 1,8-cienol con pequeñas cantidades de α y β pinina y otras especies. Las emisiones de camfor aumentan directamente proporcional con la temperatura de la hoja, resultando ser lo mismo con luz o sin luz, excepto para periodos de transición, de oscuridad a luz. Este incremento súbito paralelo a la iluminación puede ser explicado por el aumento de temperatura en la hoja al ir apareciendo la luz. Esto sugiere que la volatilización de los monoterpenos de la salvia es dependiente de la temperatura de la hoja, de su presión de vapor, del área de la superficie de interface entre la hoja y el aire, los aceites monoterpénicos y la humedad del aire rodeando a la hoja (Dement *et al.*, 1975).

Tingey *et al.* (1980) estudiaron las emisiones en pinos, observando mayoritariamente 5 compuestos: α -pinina, β -pinina, mirceno, limoneno y β -felandreno. Las emisiones no fueron afectadas por la intensidad de la luz, siendo la temperatura de la hoja la variable controladora, alcanzando las emisiones totales valores entre 3 y 21 $\mu\text{g C (gramos de masa seca)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ con temperaturas entre 20° y 46°C. También, se encontró que aunque los índices de emisión varían de compuesto a compuesto, la pendiente de las emisiones como función de la temperatura son similares. Las emisiones totales de monoterpenos provenientes de estos pinos en un día resultaron ser cercanas al 0.4% del carbono fijado durante la fotosíntesis.

Efectos del CO₂, humedad y conductancia estomática en la emisiones

En investigaciones recientes se ha intentado relacionar las emisiones de HCNM con aspectos fisiológicos de las plantas usando técnicas con intercambiadores de gas, revelando los efectos de otras variables ambientales. Monson y Fall (1989) examinaron las emisiones de isopreno en hojas de un abeto, empleando un sistema hoja cubeta permitiendo mediciones simultáneas de razones de emisión de isopreno, de fotosíntesis, conductancia estomática y presión parcial de CO₂ intercelular. Este experimento también fue diseñado para controlar la composición de los gases de entrada a la cámara, permitiendo mediciones con concentraciones variables de N₂, CO₂ y O₂. Las emisiones de isopreno tuvieron una respuesta paralela al variar la intensidad de la luz y la asimilación fotosintética de CO₂ (similares a las respuestas observadas en la figura B.3, demostrando que las emisiones de isopreno de las hojas de abeto no disminuyen al eliminar el CO₂ de la corriente de gas. Se obtuvieron resultados similares de emisiones de isopreno en pasto (Hewitt *et al.*, 1990b). Esto puede explicarse, asumiendo que las emisiones no están relacionadas a la fijación instantánea de CO₂, pero si a otros aspectos de la fotosíntesis.

El efecto de altas concentraciones de CO₂ en las emisiones de isopreno son notables. Al exponer hojas de álamo a luz bajo altas concentraciones de CO₂, las emisiones de isopreno disminuyeron hasta que el nivel de CO₂ en la cámara decayó a niveles de saturación en la fotosíntesis (Sanadze, 1969). La inhibición de las emisiones de isopreno entre 340 y 640 ppmv de CO₂ no se debieron al cierre estomático en álamos a altos niveles de concentración de CO₂ (Monson y Fall, 1989). A muy altas concentraciones de CO₂ en periodos de tiempo corto (1000 ppmv), la síntesis de isopreno en hojas de álamo fue reducida casi a cero (Tarkhnishvili *et al.*, 1985). El mecanismo de esta inhibición aún no es muy bien entendido.

La humedad es otro factor ambiental que puede afectar las emisiones de HCNM. Se encontraron aumentos significativos (80%) en las emisiones de camfor cuando el aire cambio de seco (0°C punto de rocío) a húmedo (22°C punto de rocío), incluso con ramas cortadas y muertas (Dement *et al.*, 1975). Guenther *et al.* (1991) estudió los efectos de la humedad relativa en emisiones de monoterpenos e isopreno en hojas de eucalipto. No se observaron efectos consistentes en la variación de las emisiones con la variación de la humedad en corrientes alrededor de las hojas de eucalipto, mientras que en las emisiones de isopreno se observaron efectos pequeños. En el último caso, un incremento del 10% en la humedad relativa sólo afecto en

un cambio del 2.4% en la razón de emisión de isopreno. Una dependencia similar se encontró en las hojas de abeto (Monson y Fall, 1989). Con hojas de eucalipto, la introducción de aire seco dentro del sistema hoja cubeta resultó en una humedad relativa cercana al 20% debido a la transpiración de las hojas, mientras que las emisiones de isopreno decrecieron hasta un 25% con 100% de humedad relativa. Esto sugiere que las razones de emisión pueden ser subestimadas por mediciones con la técnica del encierro cuando no se introduce vapor de agua en la corriente de aire entrante.

Se han efectuado varios experimentos con el objeto de determinar si el isopreno es emitido a través de los estomas de las hojas o la cutícula. Con robles estresados por agua, Tingey (1981) demostró que las razones de emisión de isopreno no disminuían a la vez que la conductancia estomática disminuía substancialmente. Monson y Fall (1989) observaron que las emisiones en hojas de abeto no se alteraban significativamente al suministrarles ácido abscísico a través de la corriente de transpiración, aunque resulto significativo (70 – 86%) el efecto en el cierre de los poros estomáticos. Estos resultados pueden ser explicados de dos formas: (1) cuando los estomas se cierran, la emisión de isopreno puede ocurrir a través de la cutícula, o (2) la razón de síntesis de isopreno puede no disminuir por el cierre estomático, resultando en un aumento de la concentración intercelular de isopreno hasta que la razón de emisión regresa en equilibrio con la razón de síntesis.

En estudios con hojas de eucalipto, midiendo emisiones de isopreno y monoterpenos simultáneamente de ambos lados de la hoja, se encontró que el 98% del isopreno despedido por las hojas fue vía abaxial (superficie inferior de la hoja) donde los estomas están localizados, mientras que la mayoría de los monoterpenos fueron emitidos vía adaxial (superficie superior de la hoja) (Guenther *et al.*, 1991).

Debido a que la razón de emisión de monoterpenos en hojas muertas intactas es similar a la de las hojas vivas (Dement *et al.*, 1975; Tingey *et al.*, 1981), el mecanismo de emisión de monoterpenos en plantas no dañadas probablemente involucra una simple volatilización de compuestos provenientes de algunas estructuras secretoras de las plantas como en ductos de resina y glándulas de aceites (Schnepf, 1974). Hanover (1972) propuso que para las agujas de las coníferas la cera depositada, asociada con las estructuras superficiales de las hojas pueden intervenir en la emisión de monoterpenos a la atmósfera.

La falta de un control significativo en las emisiones de isopreno por la conductancia estomática simplifica el desarrollo de modelos de predicción para emisiones de isopreno. El rol de los estomas en la emisión de monoterpenos es controversial con relaciones observadas entre emisiones y conductancia estomática (Guenther *et al.*, 1991).

Efectos del desarrollo de la planta sobre las emisiones

El desarrollo de la planta afecta las tasas de emisión de HCNM, por ejemplo, las emisiones de isopreno en la hojas de plantas leguminosas está fuertemente relacionado a la edad de la hoja, aumentando hasta 125 veces al irse desarrollando la planta, declinando al envejecer (Grinspoon *et al.*, 1991). La menor intensidad en las emisiones de isopreno durante el desarrollo de la hoja se da en contraste con la fotosíntesis de la hoja, la cual se desarrolla tan pronto como la hoja se expande. Estos cambios en las emisiones de isopreno no solo han sido observados en hojas de leguminosas, también se han observado en varias especies de árboles, como el eucalipto (Guenther *et al.*, 1991), y abetos (Jaeger *et al.*, 1992). En la figura B.3 se muestran datos típicos obtenidos en abetos, donde se observa un pico en la razón de fotosíntesis en hojas jóvenes, mientras que el pico de emisiones de isopreno se presenta en hojas más grandes. En el experimento se muestra que el porcentaje de carbono asimilado del CO₂ que fue convertido a isopreno es del 0.18% en las hojas más jóvenes y 2.8% en hojas mayores, y promediadas de 1.15±0.19%.

Genther *et al.* (1991) estudió la variación hoja a hoja en las emisiones de monoterpeno de eucaliptos, concluyendo que la edad de la hoja es uno de los factores que contribuyen a esta variación. Las hojas jóvenes (menores a 15 días de edad) emitieron significativamente más cineole y α -pinina que hojas mayores (mayores a 40 días). Es por consiguiente posible que los cambios en las emisiones de HCNM en función del desarrollo de las hojas necesite ser considerado en los modelos de formación de hidrocarburos en los bosques.

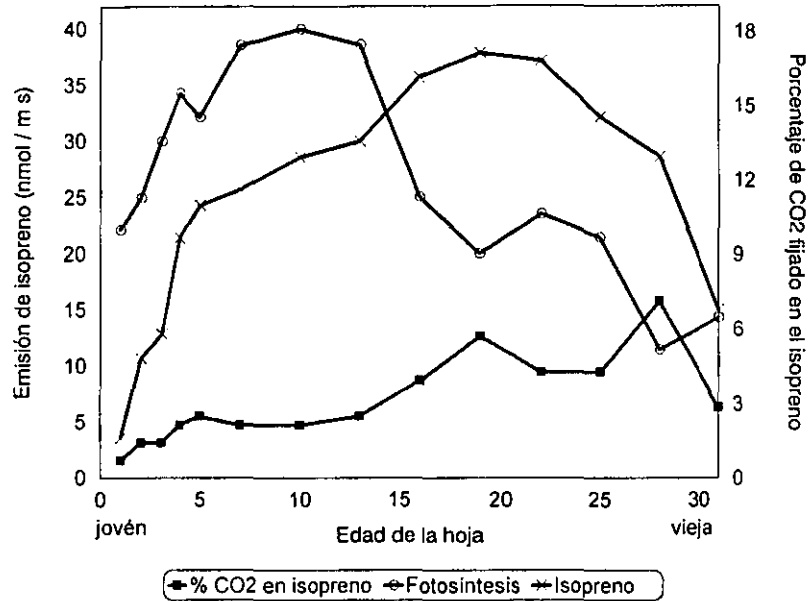


Fig. B.3. Emisiones de isopreno (cruces), proporción de asimilación de CO_2 (cuadros) y fotosíntesis (círculos) en hojas de álamo en función de la edad. La edad de la hoja se expresa como su posición al ápice del árbol; en este caso un álamo de dos años casi no tiene ramas y las hojas muestreadas son las de todo el árbol. Las hojas más jóvenes, ubicadas en la parte superior del árbol, son designadas en la posición uno. Esta información muestra que el mayor índice fotosintético se desarrolla antes que la máxima emisión de isopreno y que estas son bajas en hojas jóvenes, teniéndose el máximo en hojas mayores, disminuyendo a la vez que la hoja envejece (Jaeger *et al.*, 1992). Resultados similares se han obtenido de otras especies emisoras de isopreno, como en eucaliptos (Guenther *et al.*, 1991). También se observa en esta figura que el porcentaje de carbono del CO_2 fijado y emitido como isopreno varía con la edad de la hoja (cuadros).

Anexo C

Procesos responsables de la biosíntesis de los HCNM

Entender las reacciones bioquímicas que permiten la síntesis de los HCNM y su regulación, ayuda en el desarrollo de modelos predictivos de emisiones de isopreno y monoterpenos. La ruta de la biosíntesis para la formación de monoterpenos es conocida en detalle, pero la del isopreno aún es desconocida. En general se sabe muy poco sobre la regulación de la biosíntesis de los HCNM.

La biosíntesis del isopreno, monoterpenos y otros compuestos terpénicos proceden de rutas tipo mevalonato como se muestra en la figura C.1 (Croteau, 1987). Los compuestos isoprenoides están formados por precursores de 5 carbonos, isopentenil-difosfato (IPP) y dimetilalil-difosfato (DMAPP), los cuales a su vez provienen del ácido mevalónico. La condensación de unidades de 5 carbonos da lugar a una unidad de 10 carbonos, geranyl-difosfato, el cual es el precursor de todos los monoterpenos (C_{10}) e isoprenos superiores (C_{15} , C_{20} , C_{30} , etc.) como se muestra en la figura C.1.

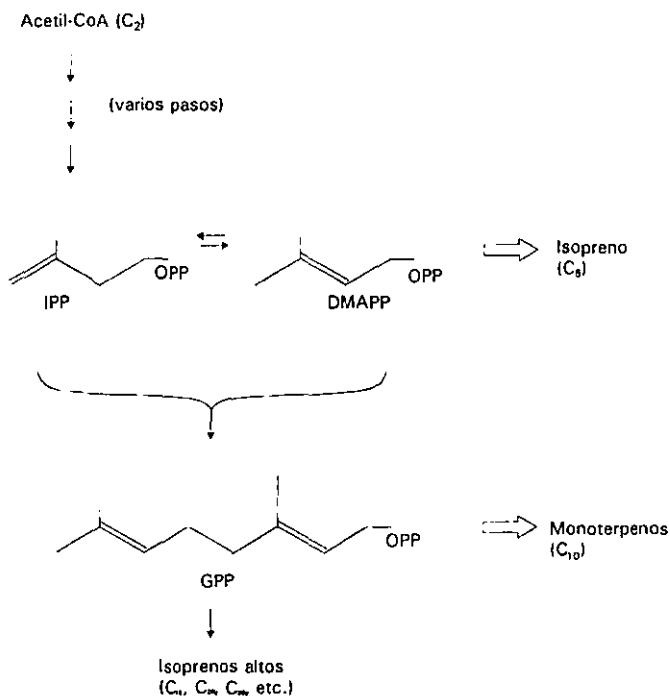


Fig. C.1. Ruta de la biosíntesis isoprénica, a partir de la cual se derivan el isopreno y los monoterpenos.

El camino de la biogénesis del isopreno es muy poco entendido aún (Sanadze, 1989; Sharkey *et al.*, 1991b), desde el punto de vista químico, el isopreno parece derivar del IPP o del DMAPP (figura C.1). Los experimentos de carbono 14 no han sido concluyentes (Sanadze, 1969; Jones y Rasmussen, 1975; Sharkey *et al.*, 1991b). Algunos de estos experimentos sugieren que la producción de isopreno está relacionada con la fotorespiración (producción de CO_2 dependiente de la luz), pero ha sido muy cuestionado por diversos autores (Monson y Fall, 1989; Hewitt *et al.*, 1990b). En experimentos en abetos y pastizales se ha encontrado que las emisiones de isopreno no aumentan bajo relaciones altas de O_2/CO_2 , en las cuales la fotorrespiración aumenta, o bien, tampoco con relaciones bajas de O_2/CO_2 , en las cuales la fotorrespiración es inhibida. Experimentos con inhibidores para la fotorespiración han demostrado disminuciones en las emisiones de isopreno, pero sin especificar el efecto en la fotosíntesis. Hasta este momento aún no

es claro como el isopreno se deriva de procesos intermedios de la fotosíntesis, requiriéndose más trabajos para determinar la ruta de la biosíntesis.

Silver y Fall (1991) aislaron una enzima nombrada cintaza isoprena, que cataliza la síntesis del isopreno de extractos de hojas de abetos. Esta enzima cataliza la eliminación del ión-dependiente del magnesio del difosfato del DMAPP con un reacomodo de las formas del isopreno como se muestra en la figura C.2. Esta actividad sintética del isopreno ha sido parcialmente purificada y detectada en extractos de hojas de otros emisores de isopreno. La actividad óptima de la enzima *in vitro* con un pH 8 con los requerimientos de un agente reductor y el ión Mg^{2+} , sugieren que se localiza en los cloroplastos, donde una reducción ambiental eleva el Mg^{2+} y el pH alcalino, ocurriendo en presencia de la luz. Mgaloblishvili *et al.* (1978) han obtenido evidencias que las emisiones de isopreno de los álamos se localizan en los cloroplastos. La relación exacta entre la dependencia de la luz en las emisiones de isopreno en las hojas y la actividad de esta enzima es desconocida, pero es notable que la influencia de la temperatura en la enzima de abetos *in vitro* y las emisiones de isopreno de las hojas de abeto son virtualmente idénticas (Monson *et al.*, 1992). Esto sugiere que la actividad de la enzima *in vitro* podría ser la proporción que limita la síntesis y emisión de isopreno.

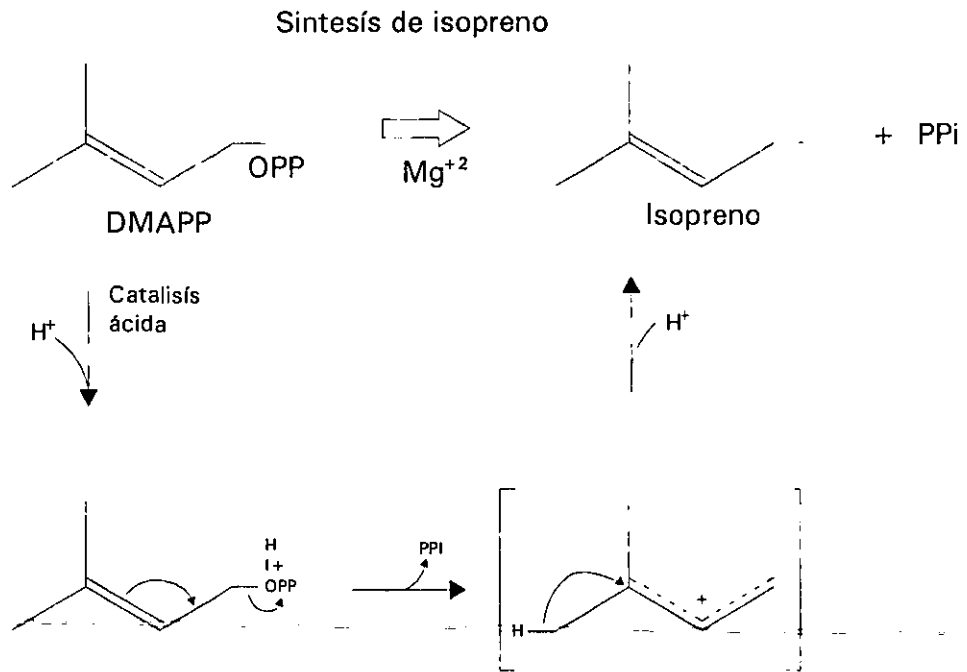


Fig. C.2. Esquema de la reacción de síntesis del isopreno y el mecanismo probable de conversión del dimetilalil-difosfato (DMAPP) a isopreno. La reacción de síntesis del isopreno depende de la presencia del ión magnesio involucrando la eliminación del difosfato del DMAPP, dando como resultado isopreno (Silver y Fall, 1991).

La formación enzimática de algunos de los principales monoterpenos, incluyendo las pininas, se resumen en el esquema propuesto por Croteau (1987), mostrado en la figura C.3. Este esquema racionaliza la formación de varios de los tipos de esqueletos de los principales monoterpenos a partir del geranyl-difosfato. En general, las reestructuraciones de los esqueletos son ideadas como resultado de una combinación de isomerización de geranyl-difosfato a (+) o (-) linalil-difosfato, seguido de la liberación del difosfato para producir una serie de carbociones transitorios que pueden ser reacomodados como se muestran para producir un arreglo de esqueletos de carbono. Un monoterpeno no cíclico simple, como el mirceno, podría surgir por absorción protónica de una carbocación terciaria no cíclica. Reestructuraciones más complejas pueden permitir la

formación de monoterpenos monocíclicos, como la limonina, y los monoterpenos bicíclicos, como los dos diferentes tipos de isómeros de pinina mostrados.

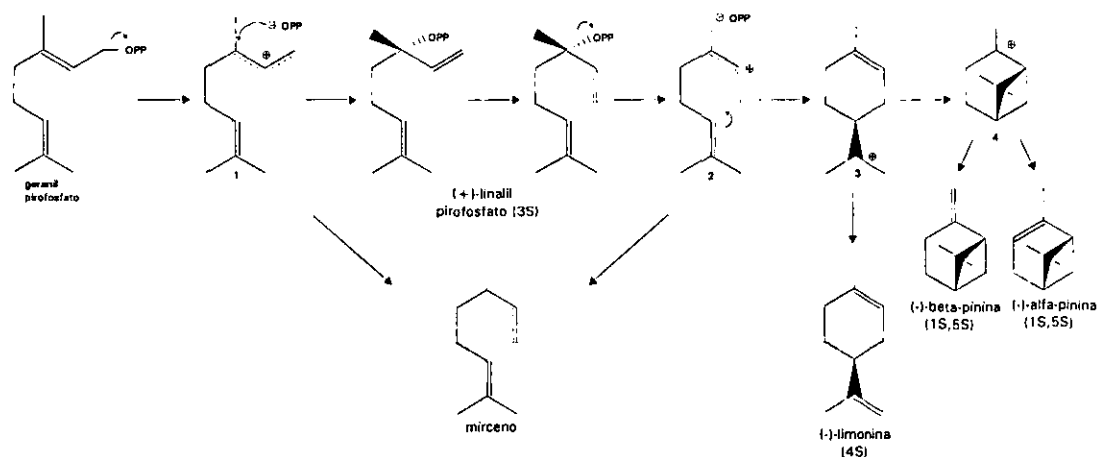


Fig. C.3. Mecanismo propuesto para el ciclo enzimático del geranil-pirofosfato por la síntesis de la limonina en una planta de menta (Rajaonarivony *et al.*, 1992).

En la figura anterior, la enzima ciclasa monoterpene cataliza y convierte el geranil-pirofosfato a un producto mayor, (4S)-limonina, y también a una serie de productos menores, que incluyen al mirceno, α -pinina, y β -pinina. La catálisis por medio de esta enzima también involucra la isomerización, la formación de ciclos y deprotonación de carbocaciones intermedias. El geranil-pirofosfato es idéntico a el geranil-difosfato descrito en la figura C.1.

Anexo D

Oxidación de los hidrocarburos biogénicos en la troposfera

En este anexo se hace una revisión del rol que tiene la oxidación atmosférica de dos de los hidrocarburos biogénicos más representativos, el isopreno y la α -pinina dentro de la química troposférica.

La química de los hidrocarburos biogénicos se inicia por la alta reactividad del O_3 y la presencia de los radicales OH y NO_3 . En la tabla D.1 se muestran los tiempos de vida representativos para las reacciones de isopreno, α -pinina y β -pinina con HO, O_3 , y NO_3 . Las concentraciones de $[O_3]$ y $[HO]$ seleccionadas para las estimaciones mostradas en la tabla son las medidas o esperadas teóricamente en la troposfera bajo condiciones relativamente limpias y sin nubosidad alguna. Se observa que las reacciones del radical HO con el isopreno y la α -pinina son un poco mayores que aquellas con O_3 , pero los efectos de ambos procesos dan un tiempo de vida de únicamente dos horas. Por otro lado, durante la noche, las reacciones con el NO_3 son lo suficientemente rápidas, dando un tiempo de vida de 1 a 2 horas a la α - y β -pinina, aún cuando las concentraciones de NO_3 sean tan modestas de 2 pptv. El isopreno y sus productos de oxidación, el metil venil cetona y la metilacroleína, tienen tiempos de vida mayores considerando el ataque del NO_3 .

Tabla D.1. Tiempos de vida de los hidrocarburos naturales más comunes y sus productos de oxidación en una atmósfera relativamente limpia

Compuesto	Tiempo de vida, horas.			
	Reacción con HO	Reacción con O_3	Reacción total NO_3 (durante horas con luz)	Reacción total NO_3 (horas durante la noche)
Isopreno	2.75	19.6	2.41	9.6
α -pinina	5.17	3.31	2.02	0.98
β -pinina	3.52	17.5	2.93	2.4
Metil-vinil-cetona	14.8	58.5	11.8	>5000
Metilacroleína	8.29	2.55	8.03	>5000

Estas concentraciones promedio se asumieron bajo las siguientes condiciones de los reactantes: $[HO] = 10^6$; $[O_3] = 3.0 \times 10^{12}$, (40 ppbv); $[NO_3] = 4.9 \times 10^7$ moléculas cm^{-3} (2 pptv); temperatura, 298 K; y constantes de velocidad de reacción de Kleindienst *et al.* (1982), Lloyd *et al.* (1983), y Atkinson (1990).

Aunque varios de los detalles de los mecanismos de reacción aún no se han determinado, estos se han desarrollado a partir de analogías con las mediciones experimentales de las reacciones (Lloyd *et al.* 1983; Brewer *et al.*, 1984; Killus y Whitten, 1984; Gu *et al.*, 1985; Atkinson *et al.*, 1989; Gery *et al.*, 1989; Pierotti *et al.*, 1990; Atherton y Penner, 1990). Como se ilustra en la tabla D.1, el ataque de los radicales HO sobre el isopreno es mayor durante las horas del día. En las figuras D.1 y D.2 se detallan las reacciones que son iniciadas por el ataque del HO en atmósferas con abundante y bajas concentraciones de NO_x respectivamente.

Oxidación del isopreno (en altas concentraciones de NO_x)

La secuencia de reacciones mostrada en la figura D.1 se lleva a cabo en áreas urbanas y rurales donde las emisiones de NO_x son significantes. La reacción inicial del radical HO con el isopreno resulta en su adición a una de las dobles cadenas C-C. El coeficiente de velocidad de los pasos de adición está bien definido, sin embargo la adición puede darse en cuatro sitios moleculares diferentes en el isopreno, por simplificación solo se muestra la adición al final de la cadena molecular del carbono. Cuando un radical HO se añade a un alqueno en el aire, el radical libre resultante se añade a un oxígeno molecular. Las dos reacciones a la izquierda del diagrama muestran la adición 1 y 2 del radical HO y O_2 (adición al primer y segundo átomo de carbono en la cadena molecular). El tercer paso de adición mostrado a la derecha de la figura D.1 involucra la adición 1, 4 del HO y O_2 (primer y cuarto átomo de carbono en la cadena). Esto fue propuesto por Gu *et al.* (1985) para relacionar los productos metilfurano, los cuales se forman subsecuentemente. Atkinson *et al.* (1989) propone un mecanismo alternativo involucrando la adición 1, 2 seguida por la

isomerización y ciclización. Cerca del 4% del HO que ataca al isopreno genera el 3-metilfurano, los 5 componentes de la estructura en forma de anillo se muestran cerca del área derecha superior en la figura D.1.

En la figura D.1 se observa que los radicales peroxi-hidroxi inicialmente formados reaccionan con el NO por dos caminos: uno formando un radical alkoxi y el otro formando un nitrato orgánico. Actualmente no existe información de la fracción de isopreno y terpenos que se toma cada camino, pero del cuerpo de la información existente sobre las reacciones del radical peroxi como función de la estructura del radical (Carter y Atkinson, 1989), se estima que cerca del 5% de los radicales peroxi terciarios y el 10% de los radicales peroxi secundarios pueden reaccionar con el NO para formar nitratos. Aún no se conoce la reactividad de los nitratos conteniendo dobles enlaces C-C, pero al igual que con los nitratos derivados de los alcanos, probablemente su reactividad es mucho menor que la de los hidrocarburos naturales. Por lo tanto, éstos compuestos pueden secuestrar NO_x y tener un rol importante en el transporte de nitrógeno impar.

En la mitad de la figura D.1 se observa el mecanismo probable para la oxidación de los dos principales productos de la oxidación del isopreno, metil venil cetona y metilacroleína. Aunque ambos compuestos contienen un grupo funcional carbonil absorbiendo radiación en el ultravioleta cercano, es probable que la fotodescomposición de estos compuestos no sea tan importante en comparación con el ataque del HO; la conjugación entre los enlaces dobles de C-C y los enlaces carbonilos permite la estabilización de la molécula contra la fotodisociación por radiación ultravioleta de longitud de onda grande. El compuesto análogo, la acroleína, muestra un campo de descomposición de únicamente $0.0065 @ 1 \text{ atm}$, 313 nm. Sin embargo, ambos compuestos son reactivos con el radical HO (tabla D.1), en la figura D.1 se muestran las posibles rutas, por simplificación solo se muestra el ataque en el doble enlace de carbono terminal. En el caso del metil venil cetona un radical peroxi secundario es formado generando un radical hidroxi-alkoxi secundario siguiendo la oxidación del NO. Esto en teoría, tiene varias rutas de reacción: descomposición para formar metilglioxal ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{H}$) y formaldehído, reacción con O_2 para formar hidroxibiacetil ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$) y otro camino no mostrado en la figura, involucrando la fragmentación del radical alcoxil para formar hidroxiacetaldehído y un radical acetil. Hoy en día, la fracción que reacciona por cada camino es desconocida, el camino del metilglioxal puede ser el más importante, pero los otros también pueden ocurrir con la misma magnitud.

Existen dos rutas para la reacción del metilacroleína con el radical HO, las cuales aparecen en la región de en medio a la derecha de la figura D.1. El ataque puede ocurrir abstrayendo el átomo hidrógeno acil como en la reacción con acetaldehído, o bien, con la adición del radical HO en el enlace doble C-C, al igual que en el caso del isopreno y los alquenos. Lloyd *et al.* (1983) propone que 1/3 del ataque ocurre por la abstracción del átomo de hidrógeno y 2/3 por adición. Las consecuencias de la reacción por cada ruta pueden observarse en la figura D.1. La abstracción permite la generación de un peroxiacilnitrato ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}_2\text{NO}_2$) con terminación de cadena y almacenamiento temporal de NO_x . Sin embargo ambas rutas de reacción producen metilglioxal como producto.

El mecanismo de oxidación en la atmósfera del metilglioxal ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{H}$) aún esta basado bajo muchas especulaciones. La información cinética y fotoquímica de este compuesto proviene de estudios en cámaras de smog con muestras de cuestionable pureza (Plum *et al.*, 1983), sugiriendo que la fotólisis del metilglioxal es aproximadamente 5 veces más rápida que la reacción con el radical HO. Las probables rutas de decaimiento se muestran en la parte central inferior de la figura D.1. Solamente se muestra un camino para la fotodescomposición, aunque por analogía con la fotólisis del glioxal ($\text{HC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{H}$) se esperaría una ruta molecular, al igual que una con radicales libres; por ejemplo, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{H} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{CO}$. La ruta fotoquímica con radicales libres al igual que la reacción con HO finalmente permite a los radicales acetilperoxi la formación y terminación de cadena del peroxiacetilnitrato ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$).

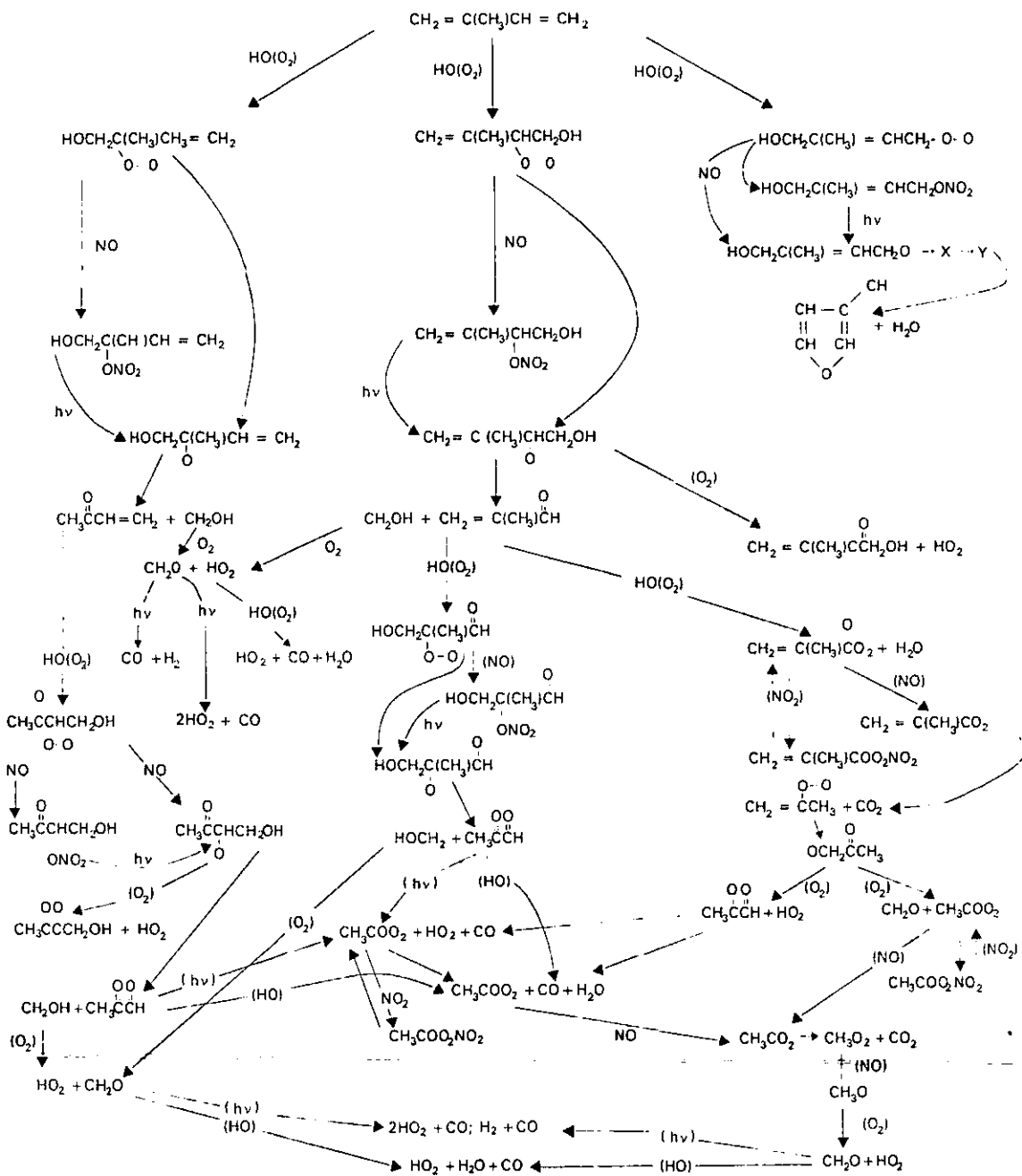


Fig. D.1. Reacciones principales en la oxidación del isopreno en una atmósfera rica en [NO_x].

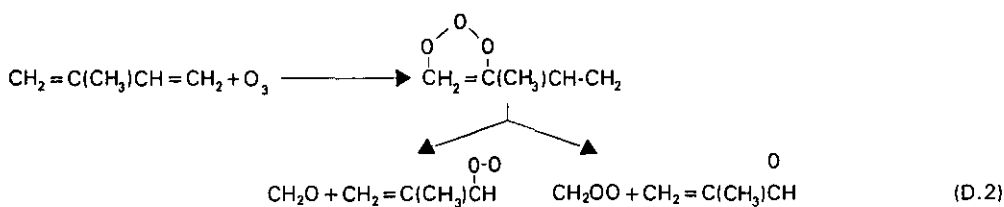
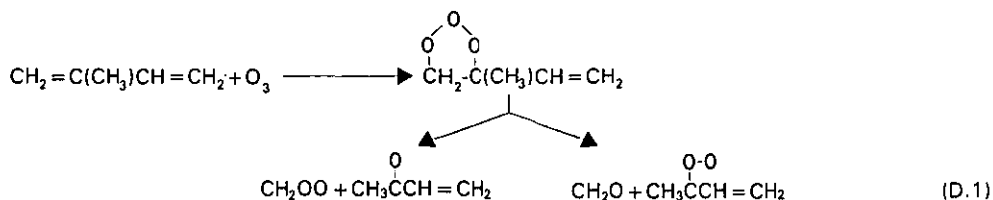
Los radicales hidroxi-alcoxi formados en la secuencia mostrada en la izquierda de la figura D.1 reaccionan exclusivamente para descomponerse en dos fragmentos: metil venil cetona ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) y el radical CH_2OH . Las especies posteriores reaccionan rápidamente formando formaldehído y un radical HO_2 . El segundo camino mostrado a la mitad de la figura D.1, por reacciones análogas generan el metilacroleína ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{H}$). Sin embargo, en este caso el radical precursor peroxi se espera a que reaccione en parte por un canal alternativo formando una hidroxicetona ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$). Dado que en el campo la cantidad de estos dos productos es muy similar (Gu *et al.*, 1985; Pierotti *et al.*, 1990; Martín *et al.*, 1991), el segundo canal formando la hidroxicetona es el menos importante.

Durante el mecanismo, en varios pasos se crean formaldehídos (CH₂O), siendo su fotodescomposición y reacción con HO demasiado rápidas dentro de la troposfera con la irradiancia del sol. La reacción con HO y CH₂O genera una molécula de CO y un radical HO₂. La fotólisis genera dos rutas, una molecular dando lugar a la formación de H₂ y CO, y otra ruta con un radical libre formando HCO y H, siendo las dos rutas igualmente importantes. El H y HCO reaccionan en el aire exclusivamente para formar 2HO₂ + CO por cada CH₂O descompuesto por esta ruta (Horowitz y Calvert, 1978; Moortgat y Warneck, 1979).

Oxidación del isopreno (en bajas concentraciones de NO_x)

En la figura D.2 se presenta el mecanismo de oxidación del isopreno en atmósferas con bajas concentraciones de [NO_x]. Aunque varios de los pasos de la reacción son similares a los presentados en la figura D.1 para atmósferas ricas en [NO_x], existen algunas diferencias significativas. En la ausencia de NO, se espera que los radicales orgánicos peroxi reaccionen con otros radicales peroxi con tiempos de vida relativamente grande. Cuando la reacción esta acompañada de radicales HO₂, se forman eficientemente hidropéroxidos orgánicos (Jenkins *et al.*, 1988; Wallington y Japar, 1990). También las reacciones con otros radicales peroxi orgánicos permiten la generación del radical *alkoxi*, al igual que muchos otros productos, incluyendo alcoholes, aldehídos y ácidos (Madronich y Calvert, 1990; Madronich *et al.*, 1990). Para evitar complicaciones en la figura D.2, se muestran únicamente las rutas de formación de los radicales *alkoxi*.

La reacción de isopreno con ozono es más lenta que con el HO, excepto en la noche, lo que hace que este mecanismo sea menos importante en la oxidación del isopreno, por lo que no se describe a detalle. Sin embargo, es interesante notar que estas reacciones conducen a diferentes tipos de moléculas transitorias, un ozonoide y Criegee intermedios, los cuales generan al final metil venil cetona y metilacroleína, formándose en la reacción del HO:



En las ecuaciones (D.1) y (D.2), las reacciones intermedias de Criegee (CH₂OO, CH₃C(O-O)CH=CH₂ Y CH₂=C(CH₃)C(O-O)H) no están bien definidas, pero por analogía con reacciones de otras moléculas similares, se espera que generen una gran variedad de moléculas más pequeñas, ácidos, formaldehídos, metil venil cetona y metilacroleína. Las reacciones O₃-isopreno obviamente destruyen al ozono; sin embargo, el conjunto de reacciones de fotooxidación de la α-pinina y de los otros monoterpenos pueden generar o destruir el ozono dependiendo de la concentración de NO_x.

Las reacciones entre el isopreno y el radical NO₃ ocurren durante la noche (tabla D.1), mientras que el NO₃ se produce por la reacción entre NO₂ y O₃. Sin embargo el NO₃ se fotoliza muy rápido durante las horas del día, generando sus concentraciones durante la noche. Aún no se tienen

delineados los productos de la reacción entre el NO_3 e isopreno durante las horas nocturnas, se espera en teoría que el NO_3 (y oxígeno molecular) se unan al doble enlace en la molécula, de forma análoga como sucede en las reacciones con el radical HO. Sin embargo la naturaleza de los nitratos producidos es incierta, es posible que el NO_3 unido no permanezca en los productos de las reacciones alquenos- NO_3 , mientras que el NO_2 pueda regenerarse durante las reacciones subsecuentes a partir de los productos transitorios (Stockwell y Calvert, 1983).

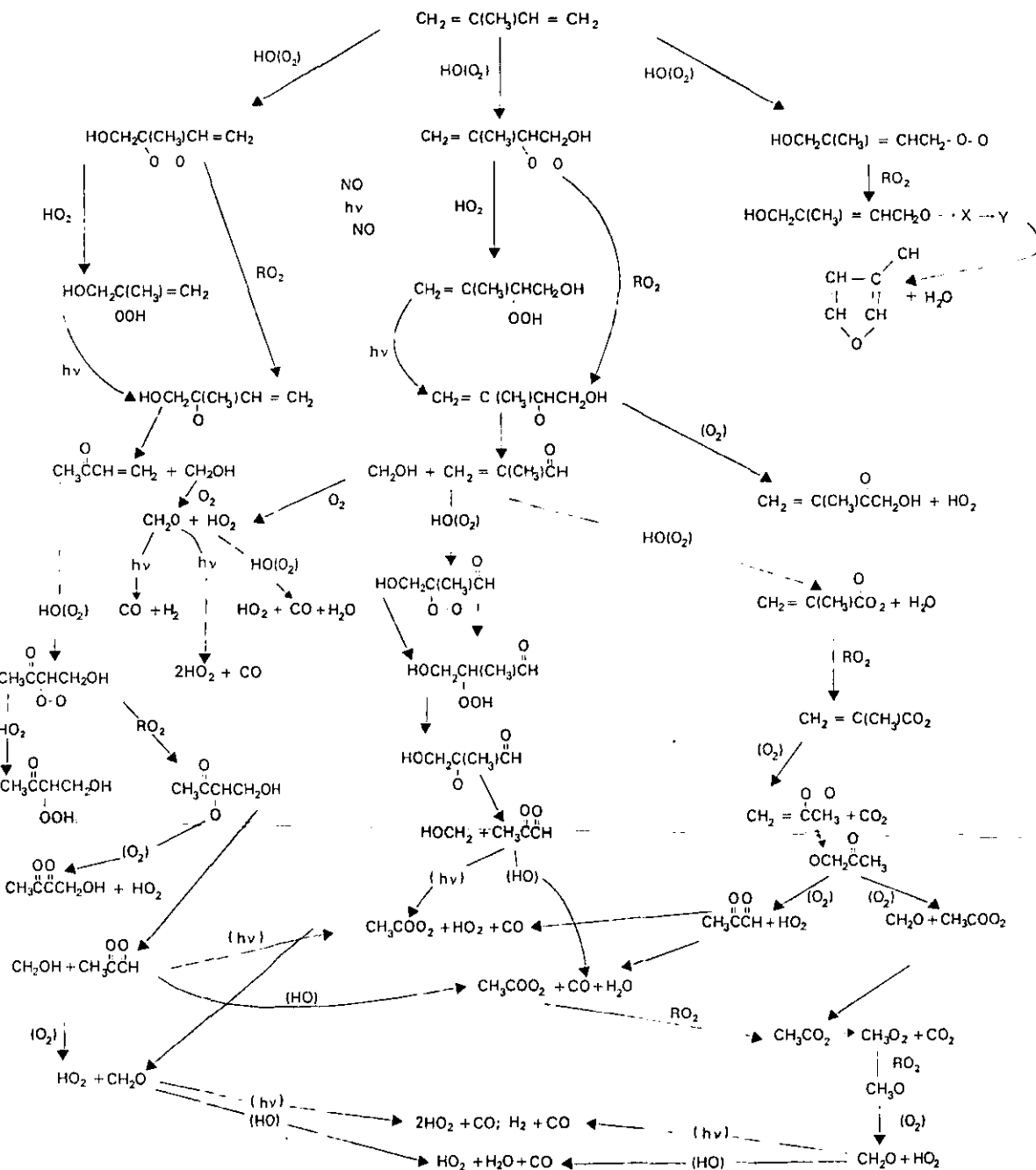
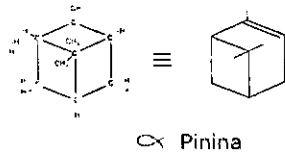
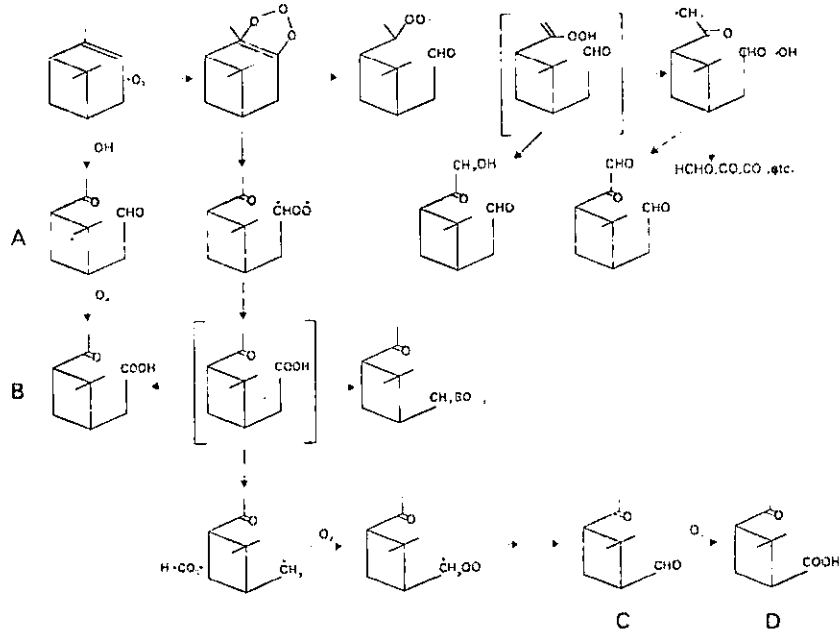


Fig. D.2. Reacciones principales en la oxidación del isopreno en una atmósfera pobre en $\{\text{NO}_x\}$.



a) Reacciones iniciales de α -pinina con ozono



b) Reacciones iniciales de α -pinina con radicales HO

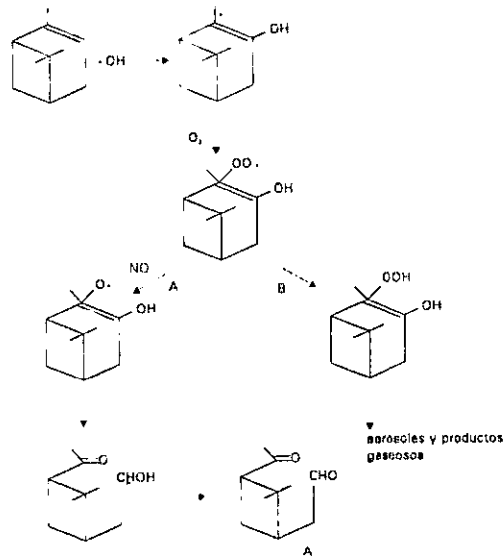


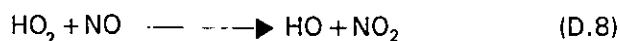
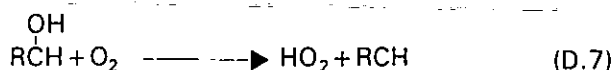
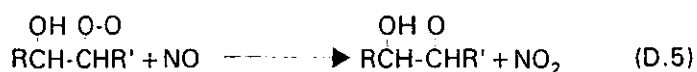
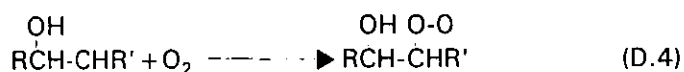
Fig. D.3. Principales rutas de reacción de la α -pinina en la atmósfera (Hatakeyama *et al.*, 1989,1991).

Oxidación de la α -pinina

Las reacciones de α -pinina con ozono son cinco veces más rápidas que las de α -pinina con radicales HO. Las características principales de la química de estos compuestos se presenta en la figura D.3 (Hatakeyama *et al.*, 1989,1991). En este caso la fotodescomposición genera algunos productos gaseosos (CH_2O , CO, CO_2 , etc.), y una gran variedad de productos con altos pesos moleculares, de los cuales algunos tienen muy bajas presiones de vapor, contribuyendo a la generación de aerosoles. Los principales productos que se identifican de ésta reacción son: pinonaldehído (marcado con la letra A en la figura D.3), ácido pinónico (B), nor-pinonaldehído (C) y ácido nor-pinónico (D). En la figura D.3 se observa que los productos de las reacciones con radicales HO y α -pinina generan productos similares.

Influencia de los hidrocarburos biogénicos en la generación de ozono troposférico

La influencia de los hidrocarburos biogénicos en la generación de ozono se puede entender cualitativamente a partir de la química descrita anteriormente. Cuando la luz del sol alcanza una mezcla de hidrocarburos, productos de oxidación y NO_x , gran parte de ellos se oxidan, generando ozono en la mezcla. Blacet (1952) fue el primero en sugerir que el ozono en la troposfera podía originarse de la fotodisociación de NO_2 por la luz del sol, seguida de una reacción rápida entre átomos $\text{O}(^3\text{P})$ con oxígeno para formar O_3 . Siendo está la principal fuente química del ozono troposférico, aunque el transporte físico de ozono estratosférico puede ocurrir en ciertas regiones del globo en eventos aislados. Como se observa en la tabla D.1, el HO es muy reactivo con los hidrocarburos biogénicos, iniciando su oxidación. El siguiente esquema ilustra como los hidrocarburos biogénicos tienen influencia en la formación de ozono en la troposfera, donde $\text{RCH}=\text{CHR}$ representa un isopreno o cualquier otra molécula de algún hidrocarburo biogénico conteniendo un doble enlace C-C reactivo.



El radical HO se une al doble enlace, (D.3), y el hidroaxialquil reacciona para formar un radical orgánico peroxi, (D.4). Este radical peroxi oxida al NO y enseguida al NO_2 , (D.5). Los productos fragmentados del radical alcoxil restantes, (D.6), reaccionan para formar un producto carbonilo y especies de radicales libres reactivos que reaccionan fuertemente con el oxígeno generando un radical HO_2 , (D.7). Subsecuentemente, el radical HO_2 oxida otra molécula de NO, (D.8). Así pues, el radical HO perdido en la reacción (D.3) puede regenerar otro radical HO. Cada vez que ocurre este ciclo de reacciones, una molécula de NO es oxidada a NO_2 , incrementando el ozono por la subsecuente fotólisis del NO_2 . La cadena de reacciones resultante puede convertir varias moléculas de NO a NO_2 por cada radical de HO formado, hasta que las especies llevadas a la cadena HO, HO_2 y RO_2 son eliminadas por reacciones entre dos especies reactivas; el HO eliminado de la secuencia de la cadena ocurre gracias a la reacción con el NO_2 (formando

HONO₂). La eficiencia de regeneración del HO es función de la concentración de NO_x. Cuando el NO_x es bajo, el HO₂ reacciona con el HO₂ y RO₂ formando H₂O₂ y RO₂H, los cuales se eliminan de la atmósfera mediante la deposición seca y húmeda. Por lo tanto, con niveles bajos de NO_x, los hidrocarburos biogénicos tienden a suprimir las concentraciones de HO y a elevar las concentraciones de HO₂ y RO₂. Sin embargo, como se ilustra en las figuras D.1 y D.2, debido a que existen varias rutas de reacciones compitiendo por los hidrocarburos biogénicos disponibles y sus productos de oxidación, la formación de ozono es un proceso no lineal dependiendo fuertemente de la relación [hidrocarburo] / [NO_x], de la intensidad de la luz, la temperatura, y de la naturaleza y concentración de los hidrocarburos presentes en la mezcla.

Hidrocarburos biogénicos como una fuente de CO

La concentración de monóxido de carbono es un factor importante en el control de los radicales HO en la atmósfera, siendo de considerable interés la estimación de esta fuente. Las emisiones antropogénicas son una fuente muy importante de CO, siendo estimadas por Logan *et al.* (1981), en 450 Tg año⁻¹ a nivel global, por uso de combustibles fósiles únicamente, y en 3420 Tg año⁻¹ de todas las fuentes. Mientras Logan *et al.* (1981) estiman que debido a la oxidación de hidrocarburos biogénicos se pueden llegar a generar hasta 560 Tg año⁻¹ de CO. Muchos otros autores han determinado que la oxidación del isopreno y monoterpenos es una fuente potencial muy fuerte de CO en la troposfera (Levy, 1974; Zimmerman *et al.*, 1978; Graedel, 1979; Hanst *et al.*, 1980; Brewer *et al.*, 1984; Hatakeyama *et al.*, 1991). Sin embargo, las incertidumbres en los mecanismos de reacción y en la naturaleza y propiedades de los productos formados durante la oxidación atmosférica de los hidrocarburos biogénicos hacen que la estimación teórica sea muy difícil. En teoría los productos de esta oxidación pueden tener grupos polares funcionales (hidroxialdehídos, hidroxicetona, etc.) con bajas presiones de vapor y alta solubilidad en agua (Calvert y Madronich, 1987; Madronich y Calvert, 1990). Así, una fracción no bien definida de estos productos puede ser eliminada de la superficie terrestre por deposición seca y/o húmeda, y algunos pueden formar aerosoles, los cuales se depositaran en la superficie de la Tierra inhibiendo la oxidación y liberando CO.

Brewer *et al.* (1984) estimó por medio de un modelo unidimensional la influencia del isopreno sobre los niveles de CO en la troposfera. Los mecanismos de reacción empleados resultaron ser complejos, y varias de las constantes de velocidad fueron estimadas por analogía con reacciones ya conocidas, sin ser experimentalmente comprobadas aún, sin embargo los resultados son útiles cualitativamente. Encontraron que la columna integrada de CO en latitudes 45°N y 15°N se incrementaba entre 10 y 31% respectivamente, incluyendo la química del isopreno, pero estos incrementos resultaron ser mucho menores que aquellos que se hubieran obtenido si todo el carbono en el isopreno hubiera sido transformado fotoquímicamente en CO. Concluyeron que una cantidad importante de isopreno terminaba en forma de cadenas largas de carbono (R>CH₃), y especies orgánicas oxigenadas. Las cadenas largas de carbono alquilhidroperóxidos y alquilperoxiacidos fueron propuestas como radicales libres importantes actuando como sumideros en los trópicos, debido a las bajas concentraciones de NO_x en estas regiones.

A partir de las figuras D.1 y D.2 se puede obtener una vista cualitativa de la eficiencia en la producción de CO proveniente de la oxidación del isopreno en la atmósfera. Siguiendo el diagrama de las reacciones, es claro que una gran fracción del carbono se convierte en CH₂O y finalmente en CO. Sin embargo, la fracción de carbono que aparece contenida en los productos carbonilos (cetonas y aldehídos) es descompuesta por el ataque del HO o por la fotólisis, formando radicales acilperoxi, RC(=O)O₂, los cuales eventualmente conducen al CO₂, evitando la formación de CO. En las reacciones con NO, los productos fragmentados RCO₂ reaccionan, perdiendo de una manera eficiente CO₂. La fracción de compuestos carbonilos que reaccionan de esta forma, depende de la concentración de NO_x, de la relación NO / NO₂ y de las concentraciones de otras especies radicales reactivas peroxi. Las reacciones de los radicales peroxi, las cuales permiten en parte la generación de nitratos orgánicos e hidroperóxidos, tienen una ruta de retorno por fotólisis, la cual

puede regresar el ciclo a los radicales alcoxil y a los pasos de degradación, generando el CO. Sin embargo es realista esperar que la fracción de carbono en el isopreno que genera CO en la atmósfera, proporcione estimaciones solamente cuantitativas, debido a las incertidumbres en los mecanismos de reacción, en los coeficientes de velocidad, en el desconocimiento de varias reacciones secundarias dentro del mecanismo de degradación de los radicales libres intermedios involucrados, y de la incertidumbre en la pérdida de varios de los productos hidroperóxidos y nitratos por la deposición.

Se han diseñado varios estudios en laboratorio para determinar los perfiles de CO a partir de la fotooxidación de los hidrocarburos biogénicos, sin obtener resultados satisfactorios al ser comparados con las condiciones reales de la atmósfera. En uno de estos estudios, Hanst *et al.* (1980) fotooxidaron varios hidrocarburos, incluyendo el isopreno y la α -pinina, llegando a estimaciones experimentales de la eficiencia de producción de CO. El método empleó mezclas de reactantes con un poco de ozono en aire, seguido por la adición de Cl_2 y la fotólisis, formando átomos de Cl como especies subrogadas para el radical HO como iniciador de la cadena de reacciones de los radicales libre. Sin embargo los átomos de Cl presentan una cierta discriminación diferente que los radicales HO en su ataque al doble enlace de carbono-carbono y en los enlaces carbono-hidrógeno en diferentes estructuras moleculares, por lo cual los productos obtenidos pueden ser diferentes de los que en realidad se forman en la atmósfera. Sin embargo, los resultados son cuantitativamente útiles para definir la producción de CO. Encontraron que el 70% del carbono inicial aparecía como CO y CO_2 con una relación CO / CO_2 de 1:6, es decir estimaron que solamente 10% del carbono en el isopreno aparecía como CO. En experimentos similares con α -pinina, 30% del carbono inicial aparecía como CO y CO_2 , con una relación CO / $\text{CO}_2 = 0.7$. En este caso, cerca del 12% del carbono apareció en la α -pinina como CO.

Hatakeyama *et al.* (1989) estimaron la producción de CO a partir de la oxidación de las pininas por ozono. Para la α -pinina encontraron que la producción molar de los productos gaseosos era: CO, 9%; CO_2 , 30%; CH_2O , 22%; aldehídos mayores, 51%. Los formaldehídos son casi completamente convertidos en CO por reacciones con HO y un poco de CO es formado a partir de la fotooxidación de los aldehídos mayores. Basándose en consideraciones del mecanismo comparadas con observaciones experimentales, les permitieron estimar que la fracción total de carbono en la α -pinina que termina convertida en CO es el 22%, un poco mayor que la estimada por Hanst *et al.* (1980). Hatakeyama *et al.* (1991) estudiaron la oxidación de las pininas por el radical HO, estimando que cerca del 4.5% de los átomos de carbono en la α -pinina forman CO. Una gran fracción de la α -pinina forma aerosoles, los cuales pueden ser perdidos en el suelo y presumiblemente no formarían CO.

Hatakeyama *et al.* (1991) concluyeron que cerca de 224 Tg año^{-1} de CO provienen de la oxidación de terpenos en la troposfera a través de los mecanismos de oxidación con HO y ozono. Estimaron que 336 Tg año^{-1} adicionales provienen de la oxidación de las emisiones de isopreno. Las estimaciones actuales de la producción de CO a partir de la oxidación de hidrocarburos biogénicos aún son solamente aproximaciones, pero es claro que los compuestos biogénicos tienen un fuerte impacto en el CO presente y en el control de la generación del radical HO en la atmósfera.

Secuestro de los óxidos de nitrógeno a través de la oxidación atmosférica de los hidrocarburos biogénicos

La oxidación de hidrocarburos biogénicos en la presencia de óxidos de nitrógeno puede formar una variedad de nitratos orgánicos con un tiempo de vida relativamente largo. Diferentes autores han demostrado que los radicales orgánicos peroxi no solamente reaccionan para oxidar el NO a NO_2 , sino que paralelamente también forman nitratos orgánicos. La extensión en la formación de nitratos aumenta al incrementarse la complejidad molecular dentro de una clase dada de radicales orgánicos peroxi, es decir, radicales primarios, secundarios o terciarios. Es por lo tanto, muy similar

la formación de nitratos orgánicos a partir de los terpenos, como se ilustra en la figura D.1 para el isopreno. Estos compuestos dentro de la troposfera tienen tiempos de vida relativamente grandes, en especial en regiones frías, pudiendo ser transportados a través de largas distancias antes de su descomposición.

En atmósferas rurales y remotas, Atlas (1988) y Atlas y Schaffer (1991) observaron alquil nitratos $\geq C_3$, que al parecer, en parte se originan de las reacciones entre alquil peroxi y NO. Los coeficientes de velocidad para el ataque del HO sobre los alquil nitratos $< C_4$ son considerablemente inferiores que en las reacciones entre HO y alquenos (Atkinson *et al.* 1982a; Becker y Wirtz, 1989; Lui *et al.*, 1990). Sus tiempos de vida se determinan, en el caso de nitratos $< C_4$, a partir de sus constantes de fotólisis en la atmósfera, y para nitratos $\geq C_5$, tanto por las constantes de velocidad del ataque del HO y de la fotólisis; estos tiempos de vida pueden durar de días a meses en la capa límite planetaria, dependiendo de la estructura del nitrato (Luke y Dickerson, 1988; Luke *et al.*, 1989; Roberts y Fajer, 1989; Turberg *et al.*, 1990; Roberts, 1990). En contraste, los nitratos orgánicos con múltiples grupos funcionales pueden ser fotolizados con mayor rapidez que los alquil nitratos (Trainer *et al.*, 1991). A partir de mediciones de la constante de la ley de Henry para diversos alquil nitratos, Luke *et al.* (1989) concluyó que la deposición húmeda no es un sumidero importante para los alquil nitratos en ausencia de reacciones en fase acuosa. Sin embargo, dado que los hidroxil alquil nitratos deberían tener una mayor solubilidad que los alquil nitratos, la deposición húmeda puede tener un papel más importante en su disminución de la atmósfera (Trainer *et al.*, 1991).

Sin embargo, el tipo de nitratos orgánicos propuestos como productos primarios de las reacciones entre isopreno y radicales peroxi (ver figura D.1) son muy diferentes a los alquil nitratos. Su no saturación les permite otros modos de degradación en la atmósfera involucrando el ataque del radical HO sobre los enlaces dobles. Es posible que estos nitratos tengan tiempos de vida cortos y no sean importantes en la química atmosférica a nivel global, aunque persiste la posibilidad de que sobrevivan el tiempo suficiente para ser transportados y contribuir con los óxidos de nitrógeno y posteriormente con la generación de O_3 en ambientes remotos.

Anexo E

Modelo para cuantificar los efectos en el ozono por hidrocarburos biogénicos

En este caso particular se emplea un modelo unidimensional desarrollado por Trainer *et al.*, (1987a) y modificado para extenderlo a la tropopausa por MacKeen *et al.* (1989), cuyos resultados se describen ilustrando mejor el rol de los hidrocarburos biogénicos en las concentraciones de ozono y radicales hidroxil. En este estudio se analizaron dos situaciones contrastantes: una con condiciones contaminadas en un área rural dentro de una región industrializada, y otra para condiciones no contaminadas representativa de tiempos preindustriales. (Liu *et al.*, 1989). Dado que la duración de la fotoquímica de los hidrocarburos biogénicos es corto, se requiere un modelo con alta resolución a nivel de superficie (Hov *et al.*, 1983). El modelo esta formado por 10 capas con espacios diferentes, es decir sus alturas van aumentando, la más baja tiene 100 m. Dentro de la capa límite planetaria el transporte vertical se simula empleando coeficientes de difusión derivados de parámetros meteorológicos a partir del modelo de capa límite planetaria de Blackadar (Blackadar, 1979). Arriba de la capa límite planetaria, los coeficientes de difusión se tomaron de valores derivados de las observaciones durante un verano de las concentraciones de ^{222}Rn (Liu *et al.*, 1984).

Las condiciones ambientales usadas son para una región con latitud 40°N en verano. El nivel del vapor de agua en la capa límite planetaria se ajustó a 1%. La humedad arriba de la capa límite planetaria a 6 km, se tomó de los sondeos realizados por Zhang y Antes (1982). Arriba de los 6 km, los valores de vapor de agua se tomaron del U.S. Standard Atmospheres (1976). La relación de la mezcla metano y CO se fijo en 1.7 ppmv y 250 ppbv, respectivamente, para áreas bajo influencia antropogénica, y para condiciones no contaminadas, 1 ppmv y 100 ppbv. Los flujos en la frontera a nivel superficie de NO_x e hidrocarburos biogénicos son especificados, mientras que en la frontera superior se asume que los flujos son igual a cero para todas las especies, excepto para el NO_x y O_3 que tienen flujos de $1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Para alcanzar un estado permanente en los 3 primeros kilómetros de altura, la cual es la región de interés, se requiere correr el modelo a través de 5 ciclos diurnos.

Por simplicidad, se asume que todos los HCNM biogénicos tienen la forma del isopreno. Se adoptó el esquema de reacciones de isopreno desarrollado por Lloyd *et al.* (1983) con pequeñas modificaciones descritas por Trainer *et al.* (1987a). Se considera que las reacciones del HO y otros radicales peroxi tienen una velocidad de $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Atkinson y Lloyd, 1984) y se asume al CH_3OOH como producto de la reacción. El flujo nominal del isopreno se toma como $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la noche con variaciones diurnas de acuerdo a la fórmula propuesta por Jacob y Wofsy (1988), estas emisiones caen en el rango determinado por Lamb *et al.* (1985). Para el caso de modelos con escenarios con emisiones antropogénicas de NO_x , las emisiones antropogénicas de HCNM se escalan a las de NO_x con una relación carbono nitrógeno de 2 a 1.

En la figura E.1 se presentan las dos distribuciones de ozono calculadas en un área rural dentro de una región industrializada, una con emisiones de hidrocarburos biogénicos y la otra sin. El flujo de NO_x en la superficie es de $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, representando el promedio de emisiones antropogénicas en el este de Estados Unidos. Es claro que las emisiones de hidrocarburos biogénicos incrementan significativamente el nivel de ozono.

En la figura E.2 se muestra la distribución de ozono excluyendo las emisiones antropogénicas de NO_x . El flujo natural de NO_x considerado es de $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, aproximadamente el doble del promedio observado en las emisiones biogénicas (Galbally y Roy, 1978; Johanson y Granat, 1984; Slemr y Seiler, 1984; Williams *et al.*, 1987). Este flujo es una aproximación razonable de las emisiones totales de NO_x sobre la tierra (Logan, 1983). Los niveles de ozono son aproximadamente 3 veces más pequeños que los de la figura E.1, debido a la reducción del NO_x , siendo el precursor limitante del ozono. La figura E.2 muestra que los niveles de ozono disminuyen aproximadamente 20% al incluir los hidrocarburos biogénicos. Trainer *et al.* (1987b) y McKeen *et*

al. (1989) encontraron una relación similar entre los hidrocarburos biogénicos y el ozono. Ellos atribuyen la disminución en las concentraciones de ozono al secuestro de NO_x por parte de los nitratos orgánicos, reduciendo así, la producción de ozono, aunque es importante notar que los sumideros fotoquímicos de muchos nitratos orgánicos aún no son bien comprendidos. Si los nitratos orgánicos se disocian rápidamente retornando a NO_x , la disminución de los niveles de ozono sería insignificante.

En las figuras E.1 y E.2 se observa el papel que tienen los hidrocarburos biogénicos en la formación de ozono bajo la influencia de emisiones de NO_x antropogénicas. Estas emisiones producen un cambio más drástico en el efecto de los hidrocarburos biogénicos sobre la abundancia de HO. En la troposfera, el HO es por mucho el oxidante más efectivo, debido a su alta reactividad hacia los gases reducidos, haciendo concebible que como mecanismo de defensa las plantas emitan grandes cantidades de gases reducidos, tan reactivos como lo HCNM, suprimiendo los niveles de HO en el ambiente. Como se ha discutido anteriormente, con bajos niveles de NO_x , la presencia de hidrocarburos biogénicos tiende a suprimir la abundancia de HO. Esto se puede observar en la figura E.3, donde solamente se consideran emisiones naturales de NO_x . La concentración de HO disminuye aproximadamente 5 veces cerca de la superficie. Uno esperaría que la reducción de HO en un bosque con mayores concentraciones de isoprenos fuera mayor. Si el propósito de las emisiones de los HCNM es reducir el HO atmosférico, las plantas han seleccionado la mejor opción de defensa emitiendo HCNM como el isopreno. Sin embargo es importante señalar que esto es sólo cierto en atmósferas no contaminadas. Cuando las emisiones antropogénicas de NO_x son incluidas (figura E.4), la reducción del HO es menor del 50%. En otras palabras, los hidrocarburos biogénicos son inefectivos suprimiendo el HO atmosférico por las emisiones antropogénicas de NO_x .

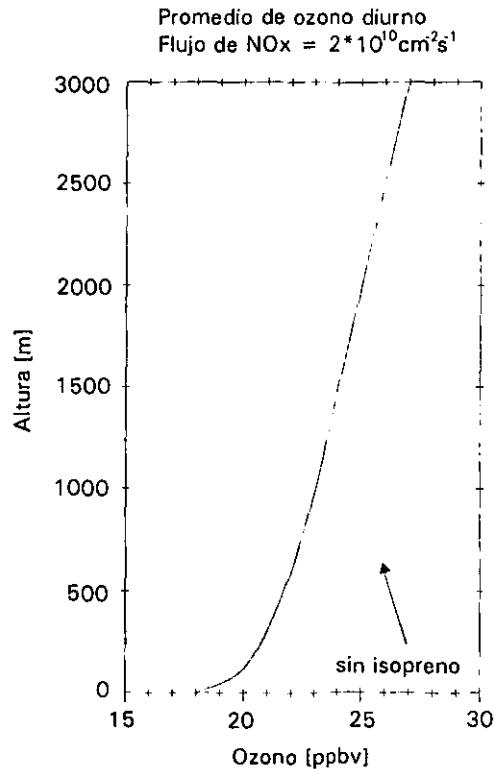
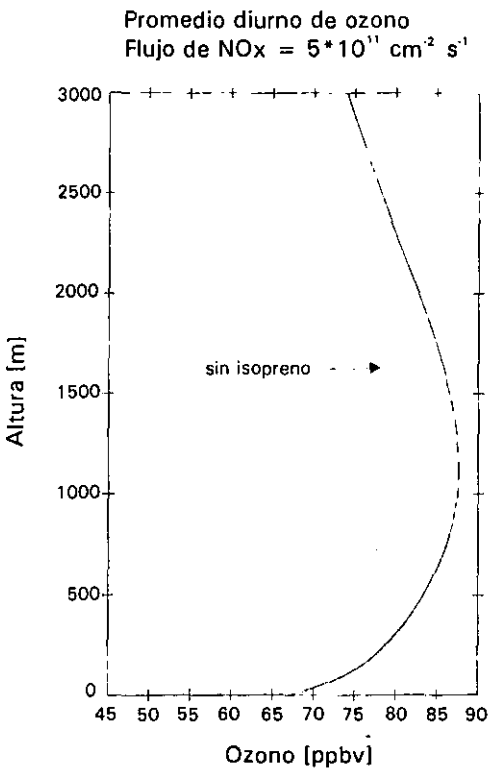


Fig. E.1. Distribución de ozono calculada en una atmósfera contaminada con y sin isopreno.

Fig. E.2. Distribución de ozono calculado en una atmósfera no contaminada con y sin isopreno.

Otra implicación importante de los efectos de los hidrocarburos biogénicos es el impacto potencial en la distribución global de HO. Los modelos actuales tienden a sobrestimar las concentraciones de HO comparándolas con valores derivados de observaciones indirectas (Singh, 1977; Logan *et al.*, 1981), pero con la inclusión de los hidrocarburos biogénicos en estos modelos este problema puede resolverse. En la figura E.4 se muestra que la concentración de HO en la troposfera baja se reduce al incluir la química del isopreno dentro del modelo, por ejemplo en la capa límite planetaria, hasta 1.5 km de altura, la reducción representa un factor de 3. Ya que la mayoría de las áreas boscosas tropicales presentan bajas concentraciones de NO_x, la inclusión de los hidrocarburos biogénicos en el modelo ayudaría a reducir las concentraciones calculadas de HO.

Este modelo no toma en cuenta los efectos del CO generado por los hidrocarburos biogénicos sobre el ozono y HO. La vida fotoquímica del CO es demasiado grande para el modelo unidimensional presentado para una simulación realista de sus concentraciones. Cuando los efectos del CO sean incluidos, el impacto sobre el ozono y HO deberá ser mayor.

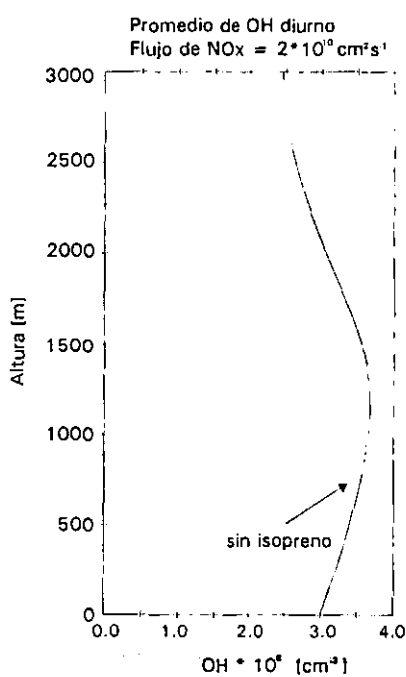


Fig. E.3. Distribución de OH calculada en una atmósfera no contaminada con y sin isopreno.

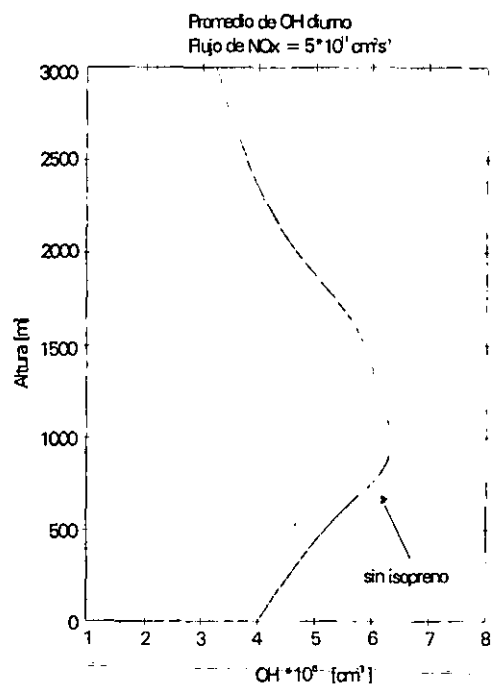


Fig. E.4. Distribuciones de OH calculadas en una atmósfera contaminada con y sin isopreno.

Anexo F

Química de los NO_x en la atmósfera

El óxido nítrico, HNO₃ participa activamente en la química atmosférica, siendo el producto final principal, incorporándose rápidamente en aerosoles, nubes y lluvia, disminuyendo su concentración en la atmósfera por deposición seca y húmeda. Por lo cual el tiempo de vida de los óxidos de nitrógeno es demasiado corto, lo que hace que el NO_x emitido en la superficie nunca alcance la estratosfera. Pero dentro de la troposfera el NO_x es importante en: (1) la regulación de los principales agentes oxidantes en la atmósfera, los radicales hidroxil (OH); (2) es un compuesto central en la producción fotoquímica del O₃, y (3) es el precursor del HNO₃, siendo uno de los principales componentes de la deposición ácida (Chameides y Wlaker, 1973; Cox, 1988; Crutzen, 1973, 1988; Fishman y Crutzen, 1978; Liu *et al.*, 1987).

Cuando el NO entra en la atmósfera reacciona rápidamente con el ozono formando dióxido de nitrógeno,



Aunque se pierde O₃ al reaccionar con NO, formando NO₂ el cual durante las horas del día genera O₃,



Típicamente estas reacciones suceden muy rápido durante las horas del día, las concentraciones de NO, NO₂ y O₃ alcanzan un estado foto estacionario poco minutos después de ser expuestos a la luz del sol. Por lo cual, en ausencia de cualquier otra reacción, las reacciones (F.1) a (F.3) permiten que la producción y pérdida de ozono estén equilibradas para una intensidad dada de luz. Siendo esta la razón por la que el NO y NO₂ se consideren una misma entidad, referida como NO_x.

Otros compuestos además del ozono son capaces de oxidar el NO a NO₂, el más importante es el radical hidropoxi, HO₂,



El HO₂ en la troposfera se forma principalmente por la oxidación del CO:



La combinación de las reacciones (F.2) a (F.6) permite la generación de O₃ en presencia de NO_x. (Chameides y Walker, 1973; Crutzen, 1973; Levy, 1971, 1972):



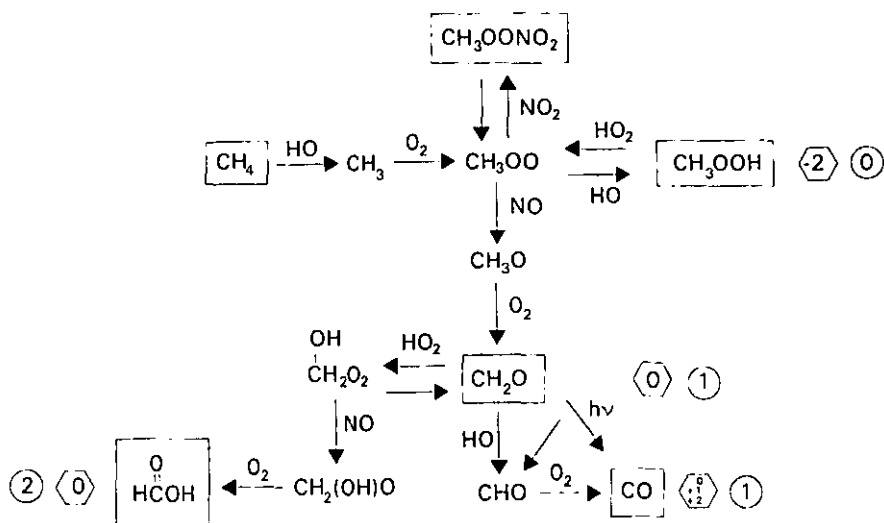
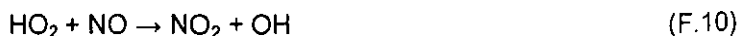


Fig. F.1. Diagrama de bloques de la oxidación del metano en la troposfera.

Así la oxidación de CO en la troposfera en presencia de NO_x produce O_3 . Es importante notar, que tanto el hidrógeno impar ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) y el NO_x no se producen o pierden en estas reacciones, sólo son simple catalizadores fotoquímicos en la producción de ozono, siendo su velocidad de reacción proporcional a su abundancia. En la figura F.1 se muestra una secuencia similar para la oxidación del metano (CH_4) (Logan *et al.*, 1981). El proceso se inicia con la reacción entre CH_4 y OH, generando una serie de reacciones complejas. Los compuestos en rectángulos en la figura F.1 indican los compuestos que son lo suficientemente estables para presentar concentraciones razonables en la atmósfera, pudiendo terminar la fotoquímica. El número dentro de un círculo de cada compuesto dentro de un rectángulo indica el número de moléculas de O_3 producidas o destruidas durante su formación. Los números dentro de los hexágonos indican el número de hidrógenos impares como radicales libres, que se generan o pierden en la formación de cada compuesto terminal. Si la reacción destruye los radicales hidrógeno impares, se da la fotólisis del O_3 , produciendo estos radicales y destruyendo el ozono. La destrucción de los radicales hidrógeno impares ocurre cuando los niveles de NO son bajos. Con un suministro adecuado de NO, la reacción entre el radical metil peroxido (CH_3OO) con NO será dominante durante el día, permitiendo la producción de O_3 y radicales libres. Por otro lado, en ausencia de NO, dominarán las reacciones radical-radical, permitiendo su producción pero no la de O_3 . En general, los radicales libres serán destruidos, mientras que la formación de O_3 será lenta, y si se considera la fotólisis, resulta que el O_3 total será destruido.

En la capa límite continental no se espera que el CH_4 o el CO sean el principal factor controlador de la producción o destrucción de ozono. Existe una gran variedad de hidrocarburos no metano que al juntarse con reactivos fotoquímicos dominan la producción de O_3 . No obstante, en el caso de los HCNM, se espera que el NO sea el que determine la oxidación que genera la producción o destrucción de O_3 . La siguiente secuencia de reacciones representa este proceso (Liu *et al.*, 1987):



donde R indica hidrocarburos radicales y CARB, compuestos carbonilos. La reacción (F.12) muestra que se generan 2 moléculas de O₃ por cada molécula HCNM oxidada. Además, los compuestos carbonilos pueden ir en contra de las reacciones fotoquímicas, dando como resultado una ganancia importante de radicales libres hidrógeno, produciendo a la vez más ozono.

Los procesos anteriores señalan como por medio de la oxidación troposférica del CO, CH₄ e HCNM en presencia de NO inician la producción de O₃. Sin embargo, los radicales libre de hidrógenos impar pueden consumir ozono. La reacción más importante dentro de la destrucción del O₃ es:



Consecuentemente, cuando las concentraciones de NO son pequeñas, la reacción (F.13) se ve favorecida en lugar de la reacción (F.4), permitiendo la destrucción del O₃ a través de la oxidación del CO, CH₄ e HCNM.

Oxidación de óxidos de nitrógeno

Además de catalizar la oxidación troposférica durante la formación de O₃, el NO y NO₂ llevan un proceso químico como el que se muestra en la figura F.2. Los óxidos de nitrógeno entran a la troposfera de diversas maneras, tanto naturales como antropogénicos, generalmente en forma de NO. Durante el día se lleva la conversión de NO a NO₂ produciendo O₃, oxidando otros compuestos orgánicos e inorgánicos, conocidos como NO_y (NO_y = NO_x + nitratos orgánicos + nitratos inorgánicos + nitritos). Esta conversión de los NO a NO_y requiere de pocas horas durante días fotoquímicamente activos en verano, pero en invierno llega a requerir de algunos días.

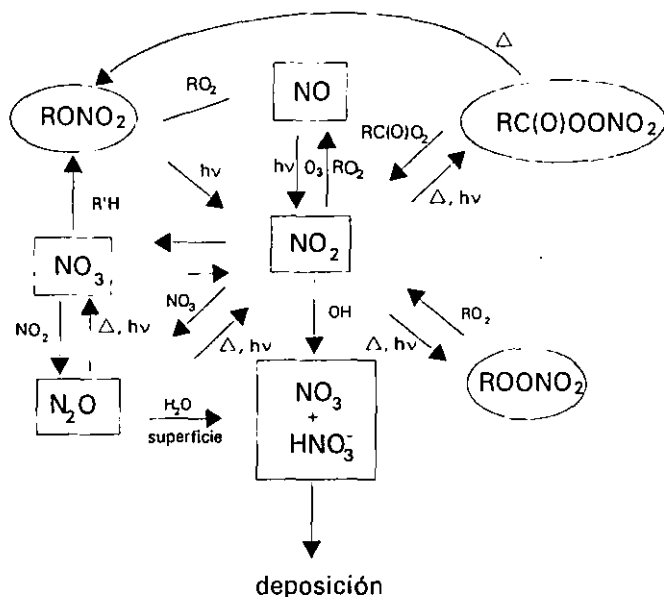


Fig. F.2. Diagrama de bloques del proceso de oxidación de los óxidos de nitrógeno en la troposfera.

La oxidación de compuestos orgánicos en presencia de NO_x generalmente conduce a la formación de nitratos orgánicos (Atherton y Penner, 1988; Atkinson y Lloyd, 1984; Calvert y Madronich, 1987; Crutzen, 1979; Shepson *et al.*, 1985; Stockwell, 1986; Trainer *et al.*, 1991), en la figura F.2 aparecen listados como RONO₂, RC(O)OONO₂, y ROONO₂. Aunque la oxidación de los

compuestos orgánicos volátiles generara una gran variedad de nitratos orgánicos, el más abundante y por tanto, el más estudiado es el anhídrido nítrico peroxiacético, también llamado peroxiacetil nitrato (PAN, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$). Este compuesto fue observado por primera vez en la atmósfera como un componente del smog fotoquímico urbano (Scott, *et al.*, 1957). Los compuestos orgánicos, como el PAN, conservan los óxidos de nitrógeno en la troposfera, especialmente a bajas temperaturas, liberándolos a altas temperaturas o por medio de reacciones fotoquímicas. Ya que el tiempo de vida de los nitratos orgánicos depende de la temperatura y de la intensidad de la luz del sol, su tiempo de vida es de menos de una hora a varias semanas (Roberts, 1990). Aquí reside la importancia de los nitratos orgánicos, en particular del PAN, ya que los NO_x se incrementan rápidamente a bajas temperaturas características del invierno, en altas latitudes y elevadas altitudes. Bajo estas condiciones, los niveles del PAN pueden exceder substancialmente los niveles de NO_x , teniendo un rol importante el PAN y otros nitratos orgánicos en el transporte del NO_x a través de la atmósfera.

El principal nitrato inorgánico es el HNO_3 , formado por la reacción:



Además, durante la noche la reacción del NO_2 con el O_3 forma el radical nitrato (NO_3) y el pentóxido de nitrógeno (N_2O_5), los cuales pueden reaccionar a través de una química homogénea o heterogénea formando HNO_3 y NO_3^- (Liu *et al.*, 1987).

El ácido nítrico y los iones nitrato son relativamente estables contra la destrucción fotoquímica, y en ausencia de precipitaciones, pueden permanecer por periodos largos (semanas) en la troposfera libre. Por lo cual la deposición seca y húmeda de estos compuestos representa el principal mecanismo para eliminar los NO_y de la troposfera.

Anexo G

Bosques y áreas verdes de la ZMVM

Bosques de oyameles (*Abies*): se distribuyen en su mayoría en zonas relativamente húmedas y altas (2500 a 3700 msnm). Generalmente son densos y se encuentran poco afectados por la influencia humana. En el Valle de México se encuentran en la parte media de los volcanes Ájusco, Cuatzin, Chichinautzin y otros volcanes de la Sierra de las Cruces. El oyamel es un árbol robusto de 20 a 30 m de altura, el tronco alcanza un diámetro de 1 m con corteza lisa en los árboles jóvenes y gruesa, escamosa y de color grisáceo en los adultos.

Bosques de pinos (*Pinus*): se distribuyen principalmente a una altitud entre 2200 a 3800 msnm. Presentan áreas de menor densidad a consecuencia del aprovechamiento pecuario y de la tala. Entre las principales especies en el Valle de México están el *Pinus ayacahuite*, el *Pinus tocote*, el *Pinus montezumae*, el *Pinus pseudostrobus*, el *Pinus leiophylla*, el *Pinus hartwegii* y el *Pinus rudis*. Uno de los más abundantes es el *Pinus montezumae*, el cual es un árbol de 20 a 30 m de altura, su corteza es gruesa, áspera, de color oscura rojiza, sus hojas son gruesas, largas, colgantes, de color verde oscuro y están en grupos de 4 a 6. Otro de los pinos más comunes es el *Pinus tocote* u ocote, un árbol de 10 a 20 m de altura, de corteza gruesa, áspera, café grisácea, dividida en placas largas e irregulares, sus hojas se presentan en conjuntos de tres, son rígidas y de color verde oscuro. Un tercer tipo de pino de los más comunes es el *Pinus hartwegii*, un árbol de 5 a 18 m de altura, de corteza gruesa y agrietada, de color grisáceo o rojizo oscuro, con placas irregulares, sus ramas son un poco colgante y sus hojas están en grupos de 3 a 5 de color verde oscuro, este pino llega a alcanzar las partes más altas del valle como el Pico del Águila, arriba de 2850 msnm.

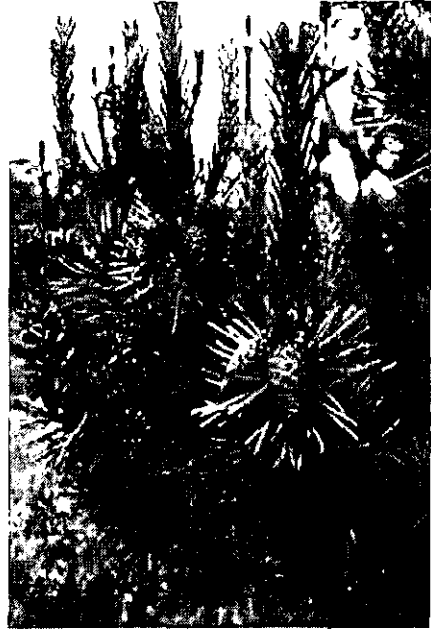


Fig. G.1. Bosque típico de pinos.



Fig. G.2. Bosque típico de encinos

Bosques de encinos (*Quercus*): se distribuyen en su mayor parte en zonas secas o de lava volcánica, con una altitud inferior a 3000 msnm. Estos bosques presentan diferentes grados de influencia humana; se presentan en las partes bajas de las Sierras de Guadalupe, Las Cruces y la formación Ajusco-Chichinautzin. En los bosques de la ZMVM existen varias especies de encinos, entre las que destacan el *Quercus crassipes*, el *Quercus laurina*, el *Quercus rugosa* Neé, el *Quercus candicans*, el *Quercus laeta* y el *Quercus spp.* En general alcanzan una altura de hasta 20 m con diámetros de tronco de hasta 1 m. Las hojas presentan formas lanceoladas y elípticas.

Bosques de ailes (*Alnus*): se distribuyen principalmente entre 2600 y 3300 msnm. Los ailes son árboles pioneros y generalmente forman bosques secundarios de densidad alta. El aile es un árbol que llega a medir hasta 12 m de altura; tiene el tronco con la corteza gruesa y lisa, de color café grisáceo. Las hojas son coriáceas elípticas con la cara inferior más pálida. Florece de octubre a enero.

Bosques de cedros blancos ó cipreses (*Cupressus*): son frecuentes en laderas húmedas cerca de los bosques de oyameles. El ciprés es un árbol de hasta 20 m de altura con la corteza grisácea. Las ramas tienen una superficie áspera formando copas cónicas. Las hojas tienen forma de escamas. A estos árboles se le atribuyen propiedades medicinales.

Bosques mixtos de oyameles y pinos (*Abies y Pinus*): se distribuyen principalmente entre 3000 y 3600 msnm. Al igual que los bosques de oyameles, la mayoría son bosques densos con poco grado de influencia humana.

Bosques mixtos de pinos y encinos (*Pinus y Quercus*): Se distribuyen principalmente por debajo de 3000 msnm. Su densidad es variable, y presentan diferentes grados de influencia humana.

Bosques mixtos de pinos y ailes (*Pinus y Alnus*): se distribuyen principalmente entre 2700 y 3400 msnm. La mayoría se encuentran en áreas afectadas severamente por el hombre, presentando diferentes grados de densidad. Se dividen claramente en estratos superior e inferior, constituidos por *Pinus spp.* y *Alnus spp.*, respectivamente.

Pastizales: dentro de la ZMVM se encuentran grandes extensiones de pastizales, formados por pastos duros como el *Muhlebergia macroura*, el *Muhlebergia quadridentata*, el *Festuca amplissima*, el *Festuca livida* y el *Calamagrostis spp.* que reciben el nombre de zacatones. En épocas de lluvias se encuentran también el *Lupinus spp.* y el *Potentilla candicans*.

Campos de cultivo: la variedad de los cultivos en la ZMVM está determinada por las condiciones climáticas de la región, el tipo de suelos y en mayor medida por los requerimientos de subsistencia. El desarrollo de la agricultura muestra una tendencia hacia una reducción de los cultivos de consumo directo en beneficio de aquellos que se utilizan para la alimentación del ganado, la producción industrial y la exportación. Sin embargo, la producción de maíz continúa siendo el principal tipo de cultivo en la ZMVM. Los principales cultivos corresponden al maíz en grano y en menor medida al maíz forrajero, avena forrajera y algunas especies de hortaliza.



Fig. G.3. Cultivo de maíz.

En la ZMVM existe agricultura de riego y temporal. La primera se ha desarrollado principalmente por la existencia histórica de los lagos de Chalco y Xochimilco, en los vestigios que quedan de ellos es clara la disminución de los contenidos de agua en el subsuelo; así como, la contaminación del agua disponible para la agricultura, sobre todo en los canales de Xochimilco.

Los cultivos anuales de la ZMVM son en su mayor parte de maíz, seguidos en importancia por frijol, calabaza, haba, chícharo, zanahoria, avena y papa entre otros. Con lo que respecta a los cultivos semipermanentes y permanentes se cuenta con: rosales, magueyes, nopaleras y árboles frutales en poca escala como tejocote, perales, manzanos, capulín, ciruelo, chabacano e higueras.

Mientras que los principales cultivos de riego son: el maíz, la calabaza, el amaranto, las lechugas, los romeros, los quintóniles, los rábanos, las verdolagas, las acelgas, las espinacas, el cilantro, la coliflor y las flores de temporada.

En la ZMVM ha devenido en centro preponderante de las actividades industrial, comercial y de servicios del país, generando reducción o extinción de diversos ecosistemas y uso intensivo de los recursos naturales. Es por ello que en la actividad agrícola las superficies de riego adquieren una escasa importancia. Aproximadamente el 79% del total del área de producción rural depende de la estación de lluvias y exclusivamente 11.3% cuenta con las instalaciones adecuadas y el servicio de agua. Entre las áreas con mayor superficie de riego están la delegación de Tláhuac, los municipios de Cuautitlán, Tecámac, Cuautitlán Izcalli, Chalco e Ixtapaluca, que en conjunto poseen 81% de las tierras de cultivo.

En general, los productores rurales en la ZMVM dedicados a la actividad agrícola, emplean, para mejorar las condiciones naturales de los suelos y la intensidad del uso, algún tipo de tecnología que aporta nutrientes adicionales a al tierra, entre los cuales destaca el uso de fertilizantes orgánicos. Los usos y efectos que de estos derivan (erosión, deforestación, desertificación, pérdida de fertilidad, degradación de las pasturas, salinización) conducen a la reconversión de los ecosistemas naturales hacia usos industriales y urbanos o a la pérdida de importantes superficies agrícolas difícilmente recuperables para el cultivo.

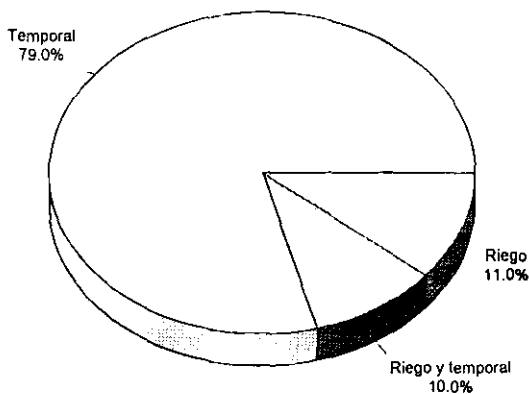


Fig. G.4. Superficies cultivadas según disponibilidad de agua.
Fuente: INEGI, VII Censo Agrícola-Ganadero, 1991, México 1992.

Vegetación y parques urbanos: dentro de las áreas verdes de la Ciudad de México y arbolado al interior de la ciudad se calculan que existen más de 80 especies de árboles sembrados en la calle y avenidas, de los cuales 37.2% son nativos de la región y 62.8% introducidos de otras regiones o países.

No obstante esta diversidad de especies, se cuenta con reducidos espacios verdes en parques, banquetas y camellones de la ciudad. Si bien en calles se encuentran arrietes o macetas con hierbas, arbustos y árboles y se han aprovechado avenidas, glorietas y camellones para sembrar diversas plantas, esta cantidad todavía resulta insuficiente. La norma internacional marca que por cada habitante debería de haber 9 m² de área verde aprovechable para actividades de esparcimiento; sin embargo, los espacios verdes no llegan a 3 m² por persona. En un estudio para el desarrollo del control de la contaminación atmosférica realizado por JICA (1988) se determinó que dentro del área urbana el 12.2% del área correspondía a áreas verdes.

Tabla G.1. Lista de las veinte especies más cultivadas en jardines de privados de la ciudad de México (Díaz Betancourt *et. al.*, 1997)

	Especie	Nombre común
1	<i>Rosa spp.</i>	Rosa
2	<i>Pelargonium peltatum</i>	Geranio
3	<i>Zantedeschia aethiopica</i>	Alcatraz
4	<i>Nephrolepis exaltata</i>	Helecho
5	<i>Hedera helix</i>	Hiedra
6	<i>Hyppastrum spp.</i>	Azucena
7	<i>Bougainvillea spectabilis</i>	Bugambilia
8	<i>Impatiens oliveri</i>	Belén
9	<i>Ruta graveolens</i>	Ruda
10	<i>Euphorbia pulcherrima</i>	Nochebuena
11	<i>Hibiscus rosa-sinensis</i>	Tulipán
12	<i>Pennisetum clandestinum</i>	Pasto
13	<i>Hydrangea macrophylla</i>	Hortensia
14	<i>Pelargonium zonale</i>	Malvón
15	<i>Mentha spicata</i>	Hierbabuena
16	<i>Chenopodium ambrosioides</i>	Epazote
17	<i>Tolmiea menziesii</i>	Millonaria
18	<i>Prunus persica</i>	Durazno
19	<i>Ficus carica</i>	Higuera
20	<i>Kalanchoe blossfeldiana</i>	Siempreviva



Fig. G.5. Vista panorámica del norte de la Ciudad de México, donde se pueden observar camellones, campos deportivos y parques.



Referencias y bibliografía

- Alegre M. V., H. Landa, J. Lara, R. Reyes, et al., Inventario de emisiones a la atmósfera de la Zona Metropolitana del Valle de México, Instituto Nacional de Ecología, Secretaría del Medio Ambiente del D.D.F. y Secretaría del Medio Ambiente del Edo. de México, 2000.
- Allwine, G., B. Lamb, y H. Westberg, Application of atmospheric tracer techniques for determining biogenic hydrocarbon fluxes from an oak forest, in *The Forest Atmosphere Interaction*, editado por B. A. Hutchinson y B. B. Hicks, pp. 361-382, D. Reidel, Hingham, Mass., 1985.
- Allwine E., B. Lamb y H. Westberg, An initial global inventory of biogenic VOC emissions from terrestrial sources, *Journal of Global Biogeochemical Cycles*, 1992.
- Almaya R., S. López, Radiación global en la República Mexicana mediante datos de isolación, UNAM, Inst. de Ing., 1975.
- Anastasi C., L. Hopkinson, V. J. Simpson, Natural hydrocarbon emissions in the United Kingdom, *Atmospheric Environment*, 25A, 7, 1403-1408, 1991.
- Andreani S., J. Keller, Estimates of monoterpene and isoprene emissions from the forest in Switzerland, *J. Atm. Chem.*, 20, 71-87, 1995.
- Arnsts, R. R., W. B. Peterson, R. L. Seila, y B. W. J. Gay, Estimates of α -pinene emissions from a loblolly pine forest using an atmospheric diffusion model, *Atmos. Environ.*, 16, 2127-2137, 1982.
- Arya, P.S., *Introduction to Micrometeorology*, Academic, San Diego, Calif., 1988.
- Atherton, C. S., y J. E. Penner, The transformation of nitrogen oxides in the polluted troposphere, *Tellus Ser. B*, 40, 380-392, 1988.
- Atherton, C. S. y J. E. Penner, The effects of biogenic hydrocarbons on the transformation of nitrogen oxides in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 14, 027-14, 038, 1990.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, y A. M. Winer, Kinetic of the gas phase reactions of OH radical with the alkyl nitrates at 299 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 919-926, 1982a.
- Atkinson, R., A. M. Winer, y J. N. Pitts, Jr., Rate constants for the gas phase reactions of O_3 with the natural hydrocarbons isoprene y α - y β -pinene, *Atmos. Environ.*, 16, 1017-1020, 1982b.
- Atkinson, R., y A. C. Lloyd, Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, *Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 315-444, 1984.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, E. C. Tuazon, J. Arey, y B. Zielinska, Formation of 3-methylfuran from the gas phase reaction of OH radicals with isoprene y the rate constant for its reaction with the OH radical, *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 593-604, 1989.
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric of organic compounds: A review, *Atmos. Environ.*, 24A, 1-41, 1990.
- Atlas, E., Evidence for $> C_3$ alkyl nitrates in rural y remote atmospheres, *Nature*, 331, 426-428, 1988.
- Atlas, E., y S. Schauffler, Analysis of alkyl nitrates and selected halocarbons in the ambient atmosphere using a charcoal preconcentration technique, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 61-67, 1991.
- Aulakh, M. S., D. A. Rennie, y E. A. Paul, Acetylene and N₂O emissions from NH_4^+ and NO_3^- treated soils under aerobic y anaerobic conditions, *Soil Biol. Biochem.*, 16, 351-356, 1984.
- Barradas V. L., A. Tejada, E. Jáuregui, Energy balance measurements in a suburban vegetated area in México City, *Atmos. Env.*, 33, 4109-4113, 1999.
- Barradas V. L., H. G. Jones, J. Clark, Leaf orientation and distribution in a *Phaseolus vulgaris* L. crop and their relation to light microclimate, *Int. J. Biometeorol.*, 43, 64-70, 1999.
- Becker, K. H., y K. Wirtz, Gas phase reactions of alkyl nitrates with hydroxyl radicals under tropospheric conditions in comparison with photolysis, *J. Atmos. Chem.*, 9, 419-433, 1989.
- Benitez G., Árboles y flores del Ajusco, Instituto de ecología y Museo de Historia Natural de la Ciudad de México, Edit. MAB, UNESCO, 1986.
- Benoit, R., On the integral of the surface layer profile-gradient functions, *J. Appl. Meteorol.*, 16, 859, 1977.
- Birth T., C. Geron, User's guide to the personal computer version of the Biogenic Emissions Inventory System (PC-BEIS), version 2.0, EPA, AIR-CHIF v.6.0, 1995.
- Blacet, F. E., Photochemistry in the lower atmosphere, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1339-1952, 1952.
- Blackadar, A. K., High resolution models of the planetary boundary layer, in *Advances in Environmental Science y Engineering*, edited by J. Pfafflin y E. Ziegler, pp. 50-85, Gordon y Breach, New York, 1979.
- Blackmer, A. M., J. M. Bremner, y E. L. Schmidt, Production of nitrous oxide by ammonia-oxidizing chemoautotrophic microorganisms in soil, *Appl. Environ. Microbiol.*, 40, 1060-1066, 1980.
- Blackmer, A. M., S. G. Robbins, y J. M. Bremner, Diurnal variability in rate of emission of nitrous oxide from soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 937-942, 1982.
- Blackmer, A. M., y M. E. Cerrato, Soil properties affecting formation of nitric oxide by chemical reactions of nitrite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1215-1218, 1986.

- Brewer, D. A., M. A. Ogliaruso, T. A. Augustsson, y J. S. Levine, The oxidation of isoprene in the troposphere: Mechanism and model calculations, *Atmos. Environ.*, 12, 2723-2744, 1984.
- Bufler, U. y K. Wegmann, Diurnal variation of monoterpene concentrations in open-top chambers y in the Welzheim forest air, *Atmos. Environ.*, 25A, 251-256, 1991.
- Calvert, J. G., y S. Madronich, Theoretical study of the initial products of the atmospheric oxidation of hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 92, 2211-2220, 1987.
- Cardelino, C. A., y W. L. Chameides, Natural hydrocarbons, urbanization, y urban zone, *J. Geophys. Res.*, 95, 13,971-13,979, 1990.
- Carter, W. P., y R. Atkinson, Alkyl nitrate formation from the atmospheric photooxidation of alkanes; a revised estimation method, *J. Atmos. Chem.*, 8, 165-173, 1989.
- Chameides, W. L., y J. C. G. Walker, A photochemical theory of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 78, 8751-8760, 1973.
- Chameides W. L., R. W. Lindsay, J. Richardson, C. S. Kiang, The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science* 241, 1473-1475, 1988.
- Chameides, W. L., F. Fehsenfeld, M. O. Rodgers, C. Cardelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonneman, D. R. Lawson, R. A. Ramussen, P. Zimmerman, J. Greenberg, P. Middleton y T. Wang, Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 97, 6037-6055, 1992.
- Ciccioli, P. E. Brancaleoni, M. Possanzini, A. Brachetti, y C. DiPalo, Sampling, identification y quantitative determination of biogenic y anthropogenic hydrocarbons in forested areas, in *Proceedings of the Physico Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, Varese, Italia, 1984.
- Colbournn, P., J. C. Ryden, y G. J. Dolard, Emission of NO_x, from urine-treated pasture, *Environ. Pollut.*, 46, 253-261, 1987.
- Committee on Tropospheric Ozone Formation y Measurement, J.H.S., Chairman, y National Research Council, *Rethinking the Ozone Problem in Urban y Regional Air Pollution*, National Academy Press, Washington, D.C., 1991.
- Corbet, A. S., The formation of hyponitrous acid as an intermediate compound in the biochemical oxidation of ammonia to nitrous acid, II, *Microbiological oxidation*, *Biochem. J.*, 29, 1086-1096, 1935.
- Cox, R. A., Tropospheric ozone: An overview, *NATO ASI Ser. C*, vol. 227, editado por I. S. A. Isaksen, pp. 263-292, D. Reidel, Hingham, Mass., 1988.
- Croteau, R., Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids, *Chem. Rev.*, 87, 929-954, 1987.
- Crutzen, P. J., A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere y troposphere, *Pure Appl. Geophys.*, 106-108, 1385-1399, 1973.
- Crutzen, P. J., The role of NO y NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 7, 443-472, 1979.
- Crutzen, P.J., Atmospheric interactions--Homogeneous gas reactions of C, N, y S containing compounds, in *The Major Biogeochemical Cycles y Their Interactions*, editado por B. Bolin y R. B. Cook, pp. 67-114, John Wiley, New York, 1983.
- Crutzen, P. J., Tropospheric ozone: An overview, *NATO ASI Ser. C*, vol. 227, editado por I. S. A. Isaksen, pp. 3-32, D. Reidel, Hingham, Mass., 1988.
- Darrall, N. M., The effect of air pollutants on physiological processes in plants, *Plant Cell Environ.*, 12, 1-30, 1989.
- Davidson, E. A., Fluxes of nitrous oxide y nitric oxide from terrestrial ecosystems, in *Microbial Production y Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, y Halonwthaness*, editado por J. E. Rogers y W. B. Whitman, pp. 219-235, American Society for Microbiology, Washington, D.C., 1991.
- Davidson, E. A., Sources of nitric oxide y nitrous oxide following wetting of dry soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 95-102, 1992a.
- Davidson, E. A., Soil water content and the ratio of nitrous oxide to nitric oxide emitted from soil, in *The Biogeochemistry of Global Change: Radiatively Active Trace Gases*, editado por R. S. Oremly, Chapman y Hall, New York, in press, 1992b.
- Davidson, E. A., P. A. Matson, P. M. Vitousek, R. Riley, K. Dunkin, G. Garcia-Méndez, y J. M. Maass, Processes regulating soil emissions of NO y N₂O in a seasonally dry tropical forest, *Ecology*, in press, 1993.
- Dement, W. A., B. J. Tyson, y H. A. Mooney, Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia mellifera*, *Phytochemistry*, 14, 2555-2557, 1975.
- Departamento del Distrito Federal, Chuo Kaihatsu Corporation Japan, Japan Forest Technical Association, Proyecto de reforestación de la zona metropolitana de la ciudad de México, Registro Forestal, 1995.

- Diaz-Betancourt M., López-Moreno I., y Rapoport E., Vegetación y ambiente urbano en la ciudad de México, las plantas de los jardines privados, Limusa, 1997.
- Dilts S., Allwine E., Westberg H., B. Lamb, Measurement and modeling of diurnal and seasonal emissions of biogenic hydrocarbons, *Air and Waste Management*, 712-723, 1992.
- Dua, R. D., B. Bhyari, y D. J. D. Nicholas, Stable isotope studies on the oxidation of ammonia to hydroxylamine by *Nitrosomonas europaea*, *FEBS Lett.*, 106, 401-404, 1979.
- Dyer, A. J., The effect of volcanic eruptions on global turbidity, y an attempt to detect long-term trends due to man, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 100, 563-571, 1974.
- Ehhalt, D. H., y J. W. Drummond, The tropospheric cycle of NO_x, in *Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere*, editado por H. W. Georgii y W. Jaeschke, pp. 219-251, D. Reidel, Hingham, Mass., 1982.
- Ennis, C. A., A. L. Lazrus, P. R. Zimmerman, y R. K. Monson, Flux determinations and physiological response in the exposure of red spruce to gaseous hydrogen peroxide, ozone, and sulfur dioxide, *Tellus Ser. B*, 42, 183-199, 1990.
- Environmental Protection Agency, Introduction to the Emission Inventory Improvement Program Volume I, Eastern Research Group Inc. EPA, 1997.
- Environmental Protection Agency, Procedures for the Prevention of Emission Inventories for Volatile Organic Compounds Volume I, EPA, 1977.
- Evans R., D. Tingey y M. Gumpertz, Interspecies variation in terpenoid emissions from Engelmann and Sitka spruce seedlings, *For. Sci.*, 31, 132-142, 1985.
- Fehsenfeld F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A. Guenther, C. N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg, y P. Zimmerman, Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles*, 6, 4, 389-430, 1992.
- Firestone, M. K., y E. A. Davidson, Microbiological basis of NO y N₂O production and consumption in soil, in *Exchange of Trace Gases Between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*, editado por M. O. Andreae y D. S. Schimel, pp. 7-21, John Wiley, New York, 1989.
- Fishman, J., y P. J. Crutzen, The origin of ozone in the troposphere, *Nature*, 274, 855, 1978.
- Flyckt, D. L., Seasonal variation in the volatile hydrocarbon emissions from ponderosa pine and red oak, thesis, Wahs. State Univ., Pullman, 1979.
- Focht, D. D., y W. Verstraete, Biochemical ecology of nitrification and denitrification, *Adv.*
- Galbally, I. E., y C. R. Roy, Loss of fixed nitrogen from soils by nitric oxide exhalation, *Nature*, 275, 734-735, 1978.
- Galbally, I. E., C. R. Roy, C. M. Ellsworth, y A. H. Rabich, The measurement of nitrogen oxide (NO, NO₂) exchange over plant soil surfaces, *Tech. Pap. 8, Div. of Atmos. Res., Commonwealth Sci. y Ind. Res. Org., Melbourne, Aust.*, 1985.
- Galbally, I. E., J. R. Freney, W. A. Muirhead, J. R. Simpson, A. C. Trevitt, y P. M. Chalk, Emission of nitrogen oxides (NO_x) from a flooded soil fertilized with urea: Relation to other nitrogen loss processes, *J. Atmos. Chem.*, 5, 343-365, 1987.
- Gay D., A natural inventory of biogenic hydrocarbons emissions based upon a simple forest canopy model, M.S. Thesis, Washington State University, 1987.
- Geron C. D., A. Guenther, T. E. Pierce, An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D6, 12,773-12,791, 1994.
- Geron C., D. Nie, R. Arnts, y T. Sharkey, Biogenic isoprene emissions: model evaluation in a Southeastern U.S. bottomland deciduous forest, *Journal of Geophysical Research*, 1994.
- Geron C., T. E. Pierce y A. Guenther, Reassessment of biogenic volatile organic compound emissions in the Atlanta area, *Atmos. Env.*, 29, 13, 1569-1578, 1995.
- Gery, M. W., G. Z. Whitten, J. P. Killus, y M. C. Dodge, A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 94, 12, 925-12, 956, 1989.
- Global Geochemical Corporation, Estimation of contemporary carbon in fine particle aerosols, final report to the Coordinating Research Council, Atlanta, Ga., 1989.
- Goldan, P. D., W. C. Kuster, D. L. Albritton, y F. C. Fehsenfeld, The measurement of natural sulfur emissions from soils and vegetation: Three sites in the eastern United States revisited, *J. Atmos. Chem.*, 5, 439-467, 1987.
- Goretski, J., O. C. Zafiriou, y T. C. Hollocher, Steady state nitric oxide concentrations during denitrification, *J. Biol. Chem.*, 265, 11535-11538, 1990.
- Graedel, T. E., Terpenoids in the atmosphere, *Rev. Geophys.*, 17, 937-947, 1979.
- Gray J. C., Control of isoprenoid biosynthesis in higher plants, *Adv. Bot. Res.*, 14, 25-87, 1987.

- Greenberg, J. P., y P. R. Zimmerman, Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental and marine atmospheres, *J. Geophys. Res.*, 89, 4767-4778, 1984.
- Grimsrud, E. P., H. H. Westberg, y R. A. Rasmussen, Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO_x photooxidation and ozonolysis, *Int. J. Kinet. Symp.*, 1, 165-181, 1975.
- Grinspoon, J., W. D. Bowman, y R. Fall, Delayed onset of isoprene emission in developing velvet bean (*Mucuna* sp.) leaves, *Plant Physiol.*, 97, 170-174, 1991.
- Gu, C., C. M. Rynard, D. G. Hendry, y T. Mill, Hydroxyl radical oxidation of isoprene, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 151-155, 1985.
- Guenther, A. B., R. K. Monson, y R. Fall, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.*, 96, 10,799-10,808, 1991.
- Guenther A., P. Zimmerman, M. Wildermuth, C. Ennis, Biogenic non-methane hydrocarbon emission rate modeling, *Air and Waste Management*, 699-711, 1992.
- Guenther A., P. Zimmerman y P. Harley, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model Evaluations and Sensitivity Analyses, *Journal of Geophysical Research* Vol. 98, No. D7, 12,609-12,617, 1993.
- Guenther A., P. Zimmerman, M. Wildermuth, Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes, *Atmospheric Environment* Vol. 28, No. 6, pp. 1197-1210, 1994.
- Hanover, J. W., Factors affecting the release of volatile chemicals by forest trees, *Mitt. Forstl. Bundesversuchsanst. Wein*, 97, 1972.
- Hansen M., T. Frieswyck, J. Glover, y J. Kelly, The eastwide forest inventory database: user's manual, Gen. Tech. Rep. NC-151. St. Paul, MN. U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, 1992.
- Hansen U., J. Van Eijk, N. Bertin, M. Staudt, D. Kotzias, G. Seufert, J. Fugit, L. Torres, A. Cecinato, E. Brancaleoni, P. Cicciooli y T. Bomboi, Biogenic emissions and CO_2 gas exchange investigated on four Mediterranean shrubs, *Atmos. Environ.*, 31, 157-166, 1997.
- Hanst, P. A., W. Spence, y E. O. Edney, Carbon monoxide production in photooxidation of organic molecules in the air, *Atmos. Environ.*, 14, 1077-1088, 1980.
- Hao, W. M., D. Scharffe, P. J. Crutzen, y E. Sanhueza, Production of N_2O , CH_4 , y CO_2 from soils in the tropical savanna during the dry season, *J. Atmos. Chem.*, 7, 93-105, 1988.
- Harborne, J. B., Introduction to Ecological Biochemistry, Academic, San Diego, Calif., 1988.
- Hatakayama, S., K. Izumi, T. Fukuyama, y H. Akimoto, Reactions of ozone with α -pinene in air: Yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.*, 94, 13,013-13,024, 1989.
- Hatakayama, S., K. Izumi, T. Fukuyama, H. Akimoto, y N. Wahida, Reactions of OH with α -pinene and β -pinene in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes, *J. Geophys. Res.*, 96, 947-958, 1991.
- Haynes, R. J., in *Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System*, editado por R. J. Haynes, pp. 134-149, Academic, San Diego, Calif., 1986.
- Haynes, R. J., y R. R. Sherlock, Gaseous losses of nitrogen, in *Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System*, editado por R. J. Haynes, pp. 242-302, Academic, San Diego, Calif., 1986.
- Hewitt, C. N., P. Lucas, A. R. Wellburn, y R. Fall, Chemistry of ozone damage to plants, *Chem. Ind.*, 478-481, 1990a.
- Hewitt, C. N., R. K. Monson, y R. Fall, Isoprene emissions from the grass *Arundo donax* L. are not linked to photorespiration, *Plant Sci.*, 66, 139-144, 1990b.
- Hewitt, C. N., G. L. Kok, Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations, *J. Atmos. Chem.*, 12, 181-194, 1991.
- Homolya, J. B., y E. Robinson, Natural and anthropogenic emission sources, in *The Acidic Deposition Phenomenon and Its Effects: Critical Assessment Review Papers*, Rep. EPA-600/8-83-016AF, editado por A. E. Altshuler y R. A. Linthurst, U.S. Environ. Prot. Agency, Washington, D. C., 1984.
- Hooker, C. L., H. H. Westberg, y J. C. Sheppard, Determination of carbon balances for smog chamber terpene oxidation experiments using a ^{14}C tracer technique, *J. Atmos. Chem.*, 2, 307-320, 1985.
- Hooper, A. B., Ammonia oxidation and energy transduction in the nitrifying bacteria, in *Microbial Chemotrophy*, editado por W. R. Strohl y O. H. Tuovinen, pp. 133-167, Ohio State University Press, Columbus, 1984.
- Horowitz, A., y J. G. Calvert, Wavelength dependence of the quantum efficiencies of the primary processes in formaldehyde photolysis at 25°C , *Int. J. Chem. Kinet.*, 10, 805-819, 1978.
- Hov, O., J. Schjoldager, y B. M. Guante, Measurement and modeling of the concentrations of terpenes in coniferous forest air, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,679-10,688, 1983.

- Hutchinson, G. L., W. D. Guenzi, y G. P. Livingston, Soil water controls on aerobic soil emission of gaseous N oxides, *Soil Biol. Biochem.*, in press, 1992.
- Hutchinson, G. L., y E. A. Brams, NO versus. N₂O emissions from an NH₄⁺ amended Bermuda grass pasture, *J. Geophys. Res.*, 97, 9889-9896, 1992.
- Hutchinson, G. L., y E. A. Davidson, Processes for production and consumption of gaseous nitrogen oxides in soil, in *Agricultural Ecosystem Effects on Trace Gases and Global Climate Change*, editado por L. A. Harper, A. R. Mosier, J. M. Duxbury, y D. E. Rolston, American Society of Agronomy, Madison, Wis., in press, 1993.
- Hutchinson, G. L., y G. P. Livingston, Use of chamber systems to measure trace gas fluxes, in *Agricultural Ecosystem Effects on Trace Gases and Global Climate Change*, editado por L. A. Harper, A. R. Mosier, J. M. Duxbury, y D. E. Rolston, American Society of Agronomy, Madison, Wis., in press, 1993.
- Hutchinson, G. L., G. P. Livingston, y E. A. Brams, Nitric and nitrous oxide evolution from managed subtropical grassland, in *The Biogeochemistry of Global Change: Radiatively Active Trace Gases*, editado por R. S. Oremy, Chapman y Hall, New York, in press, 1993.
- Iowa State University of Science and Technology Cooperative Extension Service, How a corn plant develops, Special Report 48, 1993.
- Instituto Nacional de Ecología, CENICA, JICA, Segundo informe sobre la calidad del aire en ciudades mexicanas 1997, México, 1998.
- Instituto Nacional de Ecología, CENICA, JICA, Tercer informe sobre la calidad del aire en ciudades mexicanas 1998, México, 1999.
- Isidorov V., I. Zenkevich, B. Ioffe, Volatile organic compounds in the atmosphere of forests, *Atmospheric Environment* Vol. 19, No. 1, 1-8, 1985.
- Jacob, D. J., y S. J. Wofsy, Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, 93, 1477-1486, 1988.
- Jarvis P., G. James, y J. Landsberg, in *Vegetation and the Atmosphere*, Vol. II, editado por Monteith, Academic Press, New York, 1976.
- Jenkins, M. E., R. A. Cox, G. D. Hayman, y L. J. Whyte, Kinetic study of the reactions CH₃O₂ + CH₃O₂ and CH₃O₂ + HO₂ using molecular modulation spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 82, 913-930, 1988.
- Johansson, C., Field measurements of emission of nitric oxide from fertilized and unfertilized forest soils in Sweden, *J. Atmos. Chem.*, 1, 429-442, 1984.
- Johansson, C., y I. E. Galbally, Production of nitric oxide in loam under aerobic and anaerobic conditions, *Appl. Environ. Microbiol.*, 47, 1284-1289, 1984.
- Johansson, C., y L. Granat, Emission of nitric oxide from arable land, *Tellus Ser. B*, 36, 25-37, 1984.
- Johansson C., y H. Rodhe, Emission of NO in a tropical savanna and a cloud forest during the dry season, *Journal of Geophysical Research*, 93, D6, 7180-7192, 1988.
- Johansson, C., y E. Sanhueza, Emission of NO from savanna soils during rainy season, *J. Geophys. Res.*, 93, 14, 193-14, 198, 1988.
- Jones, C. A., y R. A. Rasmussen, Production of isoprene by leaf tissue, *Plant Physiol.*, 55, 982-987, 1975.
- Juuti, S., J. Arey, y R. Atkinson, Monoterpene emission rate measurements from a Monterrey Pine, *J. Geophys. Res.*, 95, 7515-7519, 1990.
- Kamens, R. M., H. E. Jeffries, M. W. Gery, R. W. Wiener, K. G. Sexton, y G. B. Howe, The impact of α-pinene on urban smog formation: An outdoor smog chamber study, *Atmos. Environ.*, 15, 969-982, 1981.
- Kaplan, W. A., S. C. Wofsy, M. Keller, y J. M. DaCosta, Emission of NO and deposition of O₃ in a tropical forest system, *J. Geophys. Res.*, 93, 1389-1395, 1988.
- Kasten F., y G. Czeplak, Solar and terrestrial radiation dependent on the amount and type of cloud, *Solar Energy*, 24, 177-189, 1980.
- Killus, J. P., y G. Z. Whitten, Isoprene: A photochemical kinetic mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 142-148, 1984.
- Kimmerer, T. W., y T. T. Kozłowski, Ethylene, ethane, acetaldehyde, and ethanol production by plants under stress, *Plant Physiol.*, 69, 840-847, 1982.
- Kleindienst, T. E., G. W. Harris, y J. N. Pitts, Jr., Rates and temperature dependences of the reaction of OH with isoprene, its oxidation products and selected terpenes, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 844-846, 1982.

- Knoerr, K. R., y F. L. Mowry, Energy balance/Bowen ratio techniques for estimating hydrocarbon fluxes, in *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*, editado por J. J. Bufalini y R. R. Arnts, pp. 35-52, Butterworth, Stoneham, Mass., 1981.
- Lamb B., H. Westberg, G. Allwine, Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States, *Journal of Geophysical Research*, 90, D1, 2380-2390, 1985.
- Lamb, B., H. Westberg, y G. Allwine, Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States, *J. Geophys. Res.*, 90, 2380-2390, 1985.
- Lamb, B., H. Westberg, y G. Allwine, Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique, *Atmos. Environ.*, 20, 1-8, 1986.
- Lamb B., A. Guenther, D. Gay, H. Westberg, A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions, *Atmospheric Environment*, 21, 8, 1695-1705, 1987.
- Lamb B., D. Gay y H. Westberg, A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model, *Atmos. Env. Vol. 27A, No. 11*, 1673-1690, 1993.
- Levine, J. S., W. S. Cofer III, D. I. Sebacher, E. L. Winstead, S. Sebacher, y P. J. Boston, The effects of fire on biogenic soil emissions of nitric oxide and nitrous oxide, *Global Biogeochem. Cycles*, 2, 445-449, 1988.
- Levy, H., Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141-143, 1971.
- Levy, H., Photochemistry of the lower troposphere, *Planet. Space Sci.*, 20, 919-935, 1972.
- Levy, H., Photochemistry of the troposphere, *Adv. Photochem.*, 9, 369-524, 1974.
- Lindsay, W. L., M. Sadiq, y L. K. Porter, Thermodynamics of inorganic nitrogen transformations, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 61-66, 1981.
- Linn, D. M., y J. W. Doran, Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled y nontilled soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1267-1272, 1984.
- Liu, S. C., J. R. McAfee, y R. J. Cicerone, Radon 222 y tropospheric vertical transport, *J. Geophys. Res.*, 89, 7291-7297, 1984.
- Liu, S. C., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Hübler, y P. C. Murphy, Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *J. Geophys. Res.*, 92, 4191-4207, 1987.
- Liu, S. C., S. McKeen, y M. Trainer, Impacts of biogenic hydrocarbons on the tropospheric chemistry, in *Our Changing Atmosphere, Proceedings of the 28th Liege International Astrophysical Colloquium*, editado por P. J. Crutzen et al., pp. 419-431, Universite De Liege, Belgium, 1989.
- Liu, R., R. E. Huie, y M. J. Kurylo, The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of nitroalkanes over the temperature range 240-400K, *Chem. Phys. Lett.*, 167, 519-523, 1990.
- Lloyd, A. C., R. Atkinson, F. W. Lurmann, y B. Nitta, Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons. 1. Development and testing of a chemical mechanism for the NO-air photooxidations of isoprene and α -pinene under ambient conditions, *Atmos. Environ.*, 17, 1931-1950, 1983.
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, y M. B. McElroy, Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, 86, 7210-7254, 1981.
- Logan, J. A., Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,785-10,807, 1983.
- Luke, W. T., y R. R. Dickerson, Direct measurements of the photolysis rate coefficient of ethyl nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 1181-1184, 1988.
- Luke, W. T., R. R. Dickerson, y L. J. Nunnermacker, Direct measurements of the photolysis rate coefficients and Henry's law constants of several alkyl nitrates, *J. Geophys. Res.*, 94, 14,905-14,921, 1989.
- MacDonald, R. C., y R. Fall, Metanol emisión from plants, *Plant Physiol.*, 99, 72, 1992.
- Madronich S., Photodissociation in the atmosphere. 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds, *Journal of Geophysical Research*, 92, D8, 9740-9752, 1987.
- Madronich, S., R. B. Chatfield, J. G. Calvert, G. K. Moortgat, B. Veyret, y R. Lesclaux, A photochemical origin of acetic acid in the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 2361-2364, 1990.
- Madronich, S., y J. G. Calvert, Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 5697-5715, 1990.
- Marklund, S., The actions of hydroxymethylhydroperoxide and bis(hydroxymethyl)peroxide on fumarate, lactate dehydrogenase, aspartate aminotransferase, glucose oxidase, and acid phosphatase, *Biochem. Acta*, 258, 9-16, 1971.
- Martin, R., H. Westberg, E. Allwine, L. Ashman, C. Faner, y B. Lamb, Measurement of isoprene and its oxidation products in a central Pennsylvania deciduous forest, *J. Atmos. Chem.*, 13, 1-32, 1991.

- Mayenkar K., R. Tanner, M. Rose, Modeling biogenic hydrocarbon emissions current status and recent advances, *Air and Waste Management*, 736-753, 1992.
- McKeen, S., D. Kley, y A. Volz, The historical trend of tropospheric ozone over western Europe: A model perspective, in *Ozone in the Atmosphere*, editado por R. D. Bojkov y P. Fabian, pp. 552-556, A. Deepak, Hampton, Va., 1989.
- Mehlhorn, H., B. J. Tabner, y A. R. Wellbum, Electron spin resonance for the formation of free radicals in plants exposed to ozone, *Physiol. Plant.*, 79, 377-383, 1990.
- Mendoza-Dominguez A., J. G. Wilkinson, Y. J. Yang, y A. Rusell, Modeling and direct análisis of biogenic emissions impact on regional ozone formation in the Mexico-U.S. border area, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50, 21-31, 2000.
- Mgaloblishvili, M. P., N. D. Khetsuriani, A. N. Kalandadze, y G. A. Sanadze, Localization of isoprene biosynthesis in poplar leaf chloroplasts, *Fiz. Rast.*, 25, 1055-1061, 1978.
- Minckler L. S., y S. F. Gingrich, Relation of crown width to tree diameter in some upland hardwood stands of southern Illinois, *Res. Note NC-99, 4*, Forest Serv., Dep. Of Agric., North Central Forest Exp. Stn., St. Paul, Minn., 1970.
- Modica L., C. Geron, Seasonal and annual biogenic emission inventories for the U.S. and Canada, *Air and Waste Management*, 687-696, 1992.
- Monson, R. K., y R. Fall, Isoprene emission from aspen leaves: Influence of environment and relation to photosynthesis and photorespiration, *Plant Physiol.*, 90, 267-274, 1989.
- Monson, R. K., C. H. Jaeger, W. W. Adams, III, E. M. Tiggers, G. M. Silver, y R. Fall, Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperate, *Plant Physiol.*, 98, 1175-1180, 1992.
- Moortgat, G. K., y P. Warneck, CO y H₂ quantum yields in the photodecomposition of formaldehyde, *J. Chem. Phys.*, 70, 3639-3651, 1979.
- Müller J. F., Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, 97, 3787-3804, 1992.
- Mustafa, M. G., Biochemical basis of ozone toxicity, *Free Radical Biol. Med.*, 9, 245-265, 1990.
- Nelson, D. W., Gaseous losses of nitrogen other than through denitrification, in *Nitrogen in Agricultural Soils*, Agron. Monogr., vol. 22, editado por F. J. Stevenson, pp.327-363, American Society of Agronomy, Madison, Wis., 1982.
- Nieuwstadt, F., The computation of the friction velocity u^* and the temperature escale T^* from temperature and wind velocity profiles by least-squares methods, *Boundary Layer Meteorol.*, 14, 235-246, 1978.
- Olson R. J., *Geoecology: A County-level Environmental Data Base for the Coterminous United States*, Pub. No. 1537, Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, 1980.
- Payne, W. J., Diversity of denitrifiers and their enzymes, in *Denitrification and the Nitrogen Cycle*, editado por H. L. Golterman, I, Ecology, NATO Conf. Ser., vol. 9, pp. 4765, Plenum, New York, 1985.
- Pierce T., B. Lamb, y A. Van Meter, Development of a biogenic emissions inventory system for regional scale air pollution models, paper 90-94.3. Int. Meeting of the air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA, 1990.
- Pierce T., User's guide to the personal computer version of the biogenic emissions inventory system (PC-BEIS), EPA/600/8-90/084, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711, 1990.
- Pierce T., y P. Waldruff, PC-BEIS: A personal computer version of the biogenic emissions inventory system, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 937-941, 1991. Pikul J. L. Jr., Estimating soil surface temperature from meteorological data, *Soil Sci.*, 151, 187-195, 1991.
- Pierce T. D., J. Novak, et al., Estimating lightning generated NO_x emissions for regional air pollution models, en *Proceedings of the 7th AMS/AWMA Conference on Applications of Air Pollution Meteorology*, New Orleans, LA, 160-163, 1991.
- Pierce E., J. Novak, Estimating natural emissions for EPA's regional oxidant model, *Air and Waste Management*, 768-777, 1992.
- Pierotti, D., S. C. Wofsy, D. Jacob, y R. A. Rasmussen, Isoprene and its oxidation products: Methacrolein and methyl vinyl ketone, *J. Geophys. Res.*, 95, 1871-1881, 1990.
- Placet, M., y D. G. Streets, Emissions of acidic deposition precursors, in *NAPAP Interi Assessment, Volume II, Emissions and Controls*, pp. 1-53-1-57, The National Acid Precipitation Assessment Program, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1987.
- Pleijel H., Ground-level ozone: a threat to vegetation, Swedish Environmental Protection Agency, 1999.

- Plum, C. N., E. Sanhueza, R. Atkinson, W. P. L. Carter, y J. N. Pitts, Jr., OH radical rate constants and photolysis rates of α -dicarbonyls, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 479-484, 1983.
- Pyis, S. N., S. E. Paulson, J. H. Seinfeld, y R. C. Flagan, Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and α -pinene, *Atmos. Environ.*, 25A, 997-1008, 1991.
- Rajanarivony, J. I. M., J. Gershenzon, y R. Croteau, Characterization and mechanism of (4S)-limonene synthase, a monoterpene cyclase from the glandular trichomes of peppermint (*Mentha x piperita*), *Arch. Biochem. Biophys.*, 296, 49-57, 1992.
- Ramos-Vázquez A., V. L. Barradas, El efecto del microambiente en la conductividad estomática de *Buddleia Cordata* H.B.K., en la reserva del Pedregal de San Ángel, *Bol. Soc. Bot. México*, 62, 63-71, 1998.
- Rasmussen, R., y F. Went, Volatile organic material of plant origin in the atmosphere, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 53, 215-220, 1965.
- Rasmussen, R. A., Isoprene: Identified as a forest-type emission to the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 4, 667, 1970.
- Rasmussen R. A., y K. I. Khalil, Isoprene over the Amazon basin, *J. Geophys. Res.*, 93, 1417-1421, 1988.
- Rauner Y., Heat balance of the plant cover, Amerind Publishing Co., PVT Ltd., New Delhi, 1972.
- Reimann S., Calanca P. Y Hofer P., The antropogenic contribution to isoprene concentrations in a rural atmosphere, *Atmospheric Environment*, 34, 109-115, 2000.
- Remde, A., y R. Conrad, Production of nitric oxide in *Nitrosomas europaea* by reduction of nitrite, *Arch. Microbiol.*, 154, 187-191, 1990.
- Ritchie, G. A. F., y D. J. D. Nicholas, Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea*, *Biochem. J.*, 126, 1181-1191, 1972.
- Roberts, J. M., F. C. Fehsenfeld, D. L. Albritton, y R. E. Sievers, Measurement of monoterpene hydrocarbon at Niwot Ridge, Colorado, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,667-10,678, 1983.
- Roberts, J. M., y R. W. Fajer, UV absorption cross sections of organic nitrates of potential atmospheric importance and estimation of atmospheric lifetimes, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 945-951, 1989.
- Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates, *Atmos. Environ.*, 24, 243-287, 1990.
- Robertson, G. P., Factors regulating nitrification in primary and secondary succession, *Ecology*, 62, 1561-1573, 1982.
- Rudaz, A., E. A. Davidson, y M. K. Firestone, Production of nitrous oxide immediately after wetting dry soil, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 85, 117-124, 1991.
- Ruiz Suarez L. G., R. Longoria, F. Hernández, E. H. Segura, A. Trujillo y C. Conde, Emisiones biogénicas de hidrocarburos no-metano y de óxido nítrico en la Cuenca de México, *Atmósfera*, 12, 2, 89-100, 1999.
- SAGAR, Distribución porcentual de siembras y cosechas de maíz, SAGAR, 2000.
- Sanadze, G. A., The nature of gaseous substances emitted by leaves of *Robina pseudoacacia*, *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, 19, 83-86, 1957.
- Sanadze, G. A., y G. M. Dolidze, Mass-spectrographic identification of compounds of the C_5H_8 isoprene type in volatile emissions from the leaves of plants, *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, 27, 747-750, 1961.
- Sanadze, G. A., Light-dependent excretion of molecular isoprene by leaves, *Prog. Photosyn. Res.*, 11, 701-706, 1969.
- Schnepf, E., Gland cells, in *Dynamic Aspects of Plant Ultrastructure*, editado por A. W. Robards, pp. 331-357, McGraw-Hill, New York, 1974.
- Scott, W. E., E. R. Stephens, P. L. Hanst, y R. C. Doerr, Further developments in the chemistry of the atmosphere, *Proc. Am. Petrol. Inst.*, 37, 171, 1957.
- Seila, R. L., Atmospheric volatile hydrocarbon composition at five remote sites in Northwestern North Carolina, in *Impact of Natural Emissions*, editado por V. Aneja, pp. 125-140, Air Pollut. Control Assoc., Pittsburgh, Pa, 1984.
- Sharkey, T. D., F. Loreto, y C. F. Delwiche, The biochemistry of isoprene emission from leaves during photosynthesis, in *Trace Gas Emissions by Plants*, editado por T. D. Sharkey et al., pp. 153-184, Academic, San Diego, Calif., 1991b.
- Shaw, R. W. J., A. L. Crittenden, R. K. Stevens, D. R. Cronn, y V. S. Titov, Ambient concentrations of hydrocarbons from conifers in atmospheric gases and aerosol particles measured in Soviet Georgia, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 466-475, 1983.
- Shepherd, M. F., S. Barzetti, y D. R. Hastie, The production of atmospheric NO_x and N_2O from a fertilized agricultural soil, *Atmos. Environ.*, 25A, 1961-1969, 1991.

- Shepson, P. B., E. O. Edney, T. E. Kleindienst, J. H. Flittman, G. R. Namie, y L. T. Cupitt, The production of organic nitrates from hydroxyl and nitrate radical reaction with propylene, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 849854, 1985.
- Silver, G. M., y R. Fall, Enzymatic synthesis of isoprene from dimethylallyl diphosphate in aspen leaf extracts, *Plant Physiol.*, 97, 1588-1591, 1991.
- Singh, H. B., Atmospheric halocarbons: Evidence in favor of reduced average hydroxyl radical concentrations in the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 4, 101-104, 1977.
- Skopp, J., M. D. Jawson, y J. W. Doran, Steady state aerobic microbial activity as a function of soil water content, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1619-1625, 1990.
- Slemr, F., y W. Seiler, Field measurements of NO y NO₂ emissions from fertilized and unfertilized soils, *J. Atmos. Chem.*, 2, 1-24, 1984.
- Smith, M. S., y L. L. Parsons, Persistence of denitrifying enzyme activity in dried soils, *Appl. Environ. Microbiol.*, 49, 316-320, 1985.
- Soil Science Society of America, *Glossary of Soil Science Ternu*, 44 pp., Madison, Wis., 1987.
- Stedman, D. H., y R. E. Shetter, The global budget of atmospheric nitrogen species, in *Trace Atmospheric Constituents*, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, editado por S. E. Schwartz, pp. 411-454, John Wiley, New York, 1983.
- Stockwell, W. R., y J. G. Calvert, The mechanism of NO₃ y HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 6673-6682, 1983.
- Stockwell, W. R., A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atms. Environ.*, 20, 1615-1632, 1986.
- Tajchman S., Comments on measuring turbulent exchange within and above a forest canopy, *Bull. Am. Met. Soc.*, 62, 1550, 1981.
- Tarkhnishvili, G. M., A. N. Kalyadze, y G. A. Sanadze, Effect of carbon dioxide partial pressure on the rate of isoprene biosynthesis in *Populus deltoides* marsh. leaves under conditions of light-saturation of photosynthesis, *Bull. Acad. Sci. Georgian USSR*, 119, 173-176, 1985.
- Tiedje, J. M., Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to aimmonium, in *Biology of Anaerobic Microorganispa*, editado por A. J. B. Zehnder, pp. 179-244, John Wiley, New York, 1988.
- Tingey D. T., H. C. Ratsch, M. Manning, Isoprene emission rates from live oak, EPA-904/9-78-004, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, 1978a
- Tingey D. T., H. C. Ratsch, M. Manning, Monoterpene emission rates from slash pine, EPA-904/9-78-013, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, 1978b.
- Tingey, D. T., M. Manning, L. C. Grothaus, y W. F. Bums, The influence of light and temperature on isoprene emission rates from live oak, *Physiol. Plant.*, 47, 112118, 1979.
- Tingey D. T., M. Manning, L. C. Grothaus y W. F. Burns, Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine, *Plant Physiol.*, 65, 797-801, 1980.
- Tingey, D. T., E. Rosemary, y M. Gumpertz, Effects of environmental conditions on isoprene emission from live oak, *Planta*, 152, 565-570, 1981.
- Tingey, D., The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pine, in *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*, editado por J. Bufalini y R. Arnts, pp. 53-72, Ann Arbor Science Publishers, Mich., 1981.
- Tortoso, A. C., y G. L. Hutchinson, Contributions of autotrophic and beterotrophic nitrifiers to soil NO y N₂O emissions, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 1799-1805, 1990.
- Trainer, M., E. J. Williams, D. D. Parrish, M. P. Buhr, E. J. Allwine, H. H. Westberg, F. C. Fehsenfeld, y S. C. Liu, Models and observations of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone, *Nature*, 329, 705-707, 1987a.
- Trainer, M., E. Hsie, S. McKeen, R. Tallamraju, D. Parrish, F. Fehsenfeld, y S. Liu, Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site, *J. Geophys. Res.*, 92, 11,879-11,894, 1987b.
- Trainer, M., M. P. Buhr, C. M. Curran, F. C. Fehsenfeld, E. Y. Hsie, S. C. Liu, R. B. Norton, D. D. Parrish, E. J. Williams, B. W. Gyrud, B. A. Ridley, J. D. Shetter, E. J. Allwine, y H. H. Westberg, Observations and modeling of the reactive nitrogen photochemistry at a rural site, *J. Geophys. Res.*, 96, 30.45-3063, 1991.
- Turberg, M. P., D. M. Giolando, C. Tilt, T. Soper, S. Mason, M. Davies, P. Klingensmith, y G. A. Takacs, Atmospheric photochemistry of alkyl nitrates, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 51, 281-292, 1990.
- Tyson, B. J., W. A. Dement, y H. A. Mooney, Volatilization of terpenes from *Saliva mellifera*, *Nature*, 252, 119-120, 1974.

- Vose J., W. Swank, Assessing seasonal leaf area dynamics and vertical leaf area distributions in eastern white pine (*Pinus strobus* L.) with a portable light meter, *Tree Physiology*, 7, 125-134, 1990.
- Vose J., N. Sullivan, B. Clinton, y P. Bolstad, Vertical leaf area distribution, light transmittance, and application of the Beer-Lambert Law in four mature hardwood stands in the southern Appalachians, *Canadian Journal of Forest Research*, 1995.
- Wallington, T. J., y S. M. Japar, Reaction of $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$ in air at 295 K: A product study, *Chem. Phys. Lett.*, 167, 513-518, 1990.
- Watson J., Emission inventories, Curso sobre gestión de la calidad del aire, CAM y Massachusett Institute of Technology, CENICA, México, 2000.
- Went, F. W., Organic matter in the atmosphere, and its possible relation to petroleum formation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 46, 212-221, 1960.
- Williams, E. J., D. D. Parrish, y F. C. Fehsenfeld, Determination of nitrogen oxide emissions from soils: Results from a grassland site in Colorado, U.S.A., *J. Geophys. Res.*, 92, 2173-2179, 1987.
- Williams, E. J., D. D. Parrish, M. P. Buhr, y F. C. Fehsenfeld, Measurement of soil NO_x emissions in central Pennsylvania, *J. Geophys. Res.*, 93, 9539-9546, 1988.
- Williams, E. J., y F. C. Fehsenfeld, Measurement of soil nitrogen oxide emissions at three North American ecosystems, *J. Geophys. Res.*, 96, 1033-1042, 1991.
- Williams E. J., A. Guenther, F. Fehsenfeld, An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States, *Journal of Geophysical Research*, 97, D7, 7511-7519, 1992.
- Williams E. J., G. L. Hutchinson, F. Fehsenfeld, NO_x and N_2O emissions from soil, *Global Biogeochemical Cycles* 6, 4, 351-388, 1992.
- Winer, A. M., A. C. Lloyd, K. R. Darnall, y J. N. Pitts, Jr., Relative rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with selected ketones, chloroethenes, and monoterpene hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, 80, 1635, 1976.
- Winer, A., D. Fitz, P. Miller, R. Atkinson, D. Brown, W. Carter, M. Dodd, C. Johnson, M. Meyers, K. Neisess, M. Poe, y E. Stephens, Investigation of the role of natural hydrocarbons in photochemical smog formation in California, Final rep. AO-56-32, Calif Air Res. Board, Statewide Air Pollut. Res. Cent., Univ. of Calif., Riverside, 1983.
- Winer, A. M., R. Atkinson, y J. N. Pitts, Jr., Gaseous nitrate radical: Possible nighttime atmospheric sink for biogenic organic compounds, *Science*, 224, 156-159, 1984.
- Winer, A., J. Arey, S. Aschman, R. Atkinson, W. Long, *et al.*, Hydrocarbon emissions from vegetation found in California's Central Valley, final report, Calif. Air Resourc. Board contract A732-155, Statewide Air Pollut. Res. Cent., Univ. of Calif., Riverside, 1989.
- Yerson, I. C., y J. S. Levine, Simultaneous field measurements of biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, 92, 965-976, 1987.
- Yerson, I. C., J. S. Levine, M. A. Poth, y P. J. Riggan, Enhanced biogenic emissions of nitric oxide and nitrous oxide following surface biomass burning, *J. Geophys. Res.*, 93, 3893-3898, 1988.
- Yokouchi Y., M. Okaniwa, Y. Ambe, y K. Fuwa, Seasonal variation of monoterpenes in the atmosphere of a pine forest, *Atmospheric Environment*, 17, 4, 743-750, 1983.
- Yokouchi Y., Y. Ambe, Factors affecting the emission of monoterpenes from red pine (*Pinus densiflora*), *Plant Physiol.*, 75, 1009-1012, 1984.
- Yokouchi, Y., y Y. Ambe, Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atms. Environ.*, 19, 1271-1276, 1985.
- Zhang, D., y R. A. Anthes, A high-resolution model of the planetary boundary layer-sensitivity tests and comparisons with SESAME-79 data, *J. Appl. Meteorol.*, 21, 1594-1609, 1982.
- Zimmerman, P. R., R. B. Chatfield, J. Fishman, P. J. Crutzen, y P. L. Hanst, Estimates on the production of CO and H_2 from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation, *Geophys. Res. Lett.*, 5, 679-682, 1978.
- Zimmerman, P. R., Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a method for compiling biogenic emission inventories, Rep. EPA-450/4-70-004, U.S. Environ. Protect. Agency, Research Triangle Park, N. C., 1979a.
- Zimmerman, P. R., Determination of emission rates of hydrocarbons from indigenous species of vegetation in the Tampa/St. Petersburg Fla. area, Final Appendix C, Rep. EPA-904/19-77-028, U.S. Environ. Protec. Agency, Research Triangle Park, N. C., 1979b.
- Zimmerman, P. R., J. P. Greenberg, y C. E. Westberg, Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 93, 1407-1416, 1988.