

00376  
12



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIAS  
BIOLÓGICAS**

FACULTAD DE CIENCIAS

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE  
EMISIONES DE TERPENOS EN  
*Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae***

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(Ecología y Ciencias Ambientales)

PRESENTA

FAUSTINO MARTÍN REYES VILLEGAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. LUIS GERARDO RUÍZ SUÁREZ  
CODIRECTOR DE TESIS: DRA. IRMA AURORA ROSAS PÉREZ

MÉXICO, D.F.

2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

*Con todo mi amor y cariño para*

*Vero y Gabby*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## *Agradezco*

*A mis padres Zenón Reyes Reyes e Irma Villegas Hernández.*

*A mis hermanos Luis, Jesús, Lina, Rossi y Ernesto.*

*A mi esposa Verónica y a mi hija Gabriela.*

*por su apoyo y compañía.*

*Al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM*

*Dra. Irma Aurora Rosas Pérez.*

*Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez.*

*Dr. Walter Ritter Ortiz.*

*@M. C. José Manuel Hernández Solís.*

*por permitirme ser parte de su grupo de investigación.*

*Al Instituto Mexicano del Petróleo*

*Dr. Isaac Schifter Secora.*

*M. C. María del Carmen González Macías*

*@M. C. Víctor Manuel García Vázquez.*

*su apoyo para realizar mis estudios de maestría.*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Lo que he visto a lo largo de mi carrera a menudo, me ha hecho pensar, en las altas montañas de mi aldea... En mi sencilla y feliz niñez y en los altos ideales que mis padres me inculcaron.*

*Quién vive en las montañas siempre será un chico montañés de corazón, y no cambiará.*

*Las montañas de mi aldea influyeron en toda mi visión de la vida. Me hicieron sentir asombro y humildad... Quién vive en las montañas no puede dejar de compararlo todo con ellas... Y ellas hacen que todo - El dinero, la política y la fama - parezca insignificante.*

*Esas montañas me dieron riqueza, una fuerza interior y una independencia que nadie puede arrebatarme.*

*Faustino Martín Reyes Villegas*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## ÍNDICE

	Página
Resumen.	1
1. Introducción.	3
2. Objetivos.	8
2.1.    Objetivos generales.	8
2.2.    Objetivos particulares.	8
3. Antecedentes.	9
3.1.    Hidrocarburos biogénicos.	10
3.1.1.    Producción de terpenos por las plantas.	11
3.1.2.    Monoterpenos.	15
3.1.3.    Control sobre las emisiones de monoterpenos en coníferas.	19
3.1.4.    Emisión de hidrocarburos biogénicos.	20
3.2.    Métodos de muestreo.	21
3.2.1.    Método de encierro estático.	22
3.2.2.    Método de encierro a régimen dinámico.	23
3.2.3.    Método al aire abierto.	24
3.3.    Técnica de análisis.	24
3.3.1.    Cromatografía de gases (GC).	24
3.4.    Técnicas de detección.	25
3.4.1.    Detector de ionización de flama (FID).	25
3.4.2.    Detector másico, espectrometría de masas (MS).	25
3.5.    Métodos para la estimación de emisiones biogénicas.	26
3.6.    Especies vegetales utilizadas en el presente estudio.	29
3.6.1. <i>Pinus montezumae</i> .	30



	Página
3.6.1.1. Nombres comunes.	30
3.6.1.2. Descripción botánica.	30
3.6.1.3. Distribución y hábitat.	31
3.6.2. <i>Pinus ayacahuite</i> .	32
3.6.2.1. Nombres comunes.	32
3.6.2.2. Descripción botánica.	32
3.6.2.3. Distribución y hábitat.	33
4. Materiales y procedimiento.	34
4.1. Preparativos y acondicionamiento para el muestreo.	34
4.1.1. Cartucho colector de muestra.	34
4.1.1.1. Construcción, pretratamiento y acondicionamiento.	34
4.1.2. Aire ambiente inyectado a la cámara de muestreo.	37
4.1.3. Cámara y líneas de muestreo.	38
4.1.4. Ejemplares de <i>Pinus ayacahuite</i> y <i>Pinus montezumae</i> .	38
4.2. Toma de muestra.	38
4.2.1. Cálculo del flujo y volumen total de muestreo.	38
4.2.2. Instalación del sistema de muestreo.	42
4.2.3. Condiciones de muestreo.	44
4.3. Análisis.	46
4.3.1. Inyección por termodesorción (TD/GC).	46
4.3.1.1. Condiciones para la termodesorción (TD).	52
4.3.2. Análisis cromatográfico.	53
4.3.2.1. Condiciones para el análisis por GC.	54
4.3.2.2. Análisis cualitativo.	55
4.3.2.2.1. Calibración por tiempos de retención relativos.	55



---

	Página
4.3.2.3. Análisis cuantitativo.	56
4.4. Cálculo para obtener los factores de emisión	57
5. Resultados y discusión.	58
5.1. Blanco testigo.	58
5.2. Linealidad del sistema TD (curva de calibración).	59
5.3. Análisis cualitativo.	60
5.3.1. Tiempos de retención relativos.	60
5.3.2. Perfiles de emisión en <i>Pinus montezumae</i> y <i>Pinus ayacahuite</i> .	61
5.4. Relación de los factores de emisión con la temperatura.	63
5.4.1. Análisis de los factores de emisión en función de la TEdTM.	65
6. Conclusiones.	72
7. Bibliografía	74
Acrónimos	81
Índice de ecuaciones	82
Índice de figuras	83
Índice de tablas	84



## Resumen

Se evaluaron a nivel experimental las Emisiones Biogénicas de Hidrocarburos No Metano (EBHNM) del tipo monoterpenos, en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*. Asimismo, se consideraron individuos de la misma edad, altura - aproximadamente dos años de edad y una altura promedio de 1m. - y su estado general. Con el fin de mantener condiciones controladas de temperatura, las especies fueron aclimatadas en un recinto especialmente acondicionado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), de la Universidad Nacional Autónoma de México, (UNAM), la humedad relativa y la radiación se mantuvieron constantes.

Para realizar el muestreo de las EBHNM se diseñó un sistema de captura mediante la técnica de encierro a régimen dinámico, aislando la parte apical de ejemplares jóvenes de *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae* en una campana de vidrio a un flujo controlado de aire previamente acondicionado (libre de impurezas e hidrocarburos), de donde se extrajeron muestras en cartuchos colectores, empacados con Tenax TA, diseñados y construidos con base en los métodos TO-1 y TO-17 de la USEPA. El análisis de las EBHNM se realizó utilizando un sistema de análisis por Cromatografía de Gases acoplado a un Detector de Ionización de Flama (GC/FID) vía la inyección de la muestra mediante un sistema de Termodesorción (TD) desarrollado en el CCA de la UNAM.

Mediante la utilización de una mezcla de estándares de monoterpenos se identificó en el análisis cromatográfico que *Pinus ayacahuite* emite los monoterpenos  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno, 3-careno y terpineno con valores para el factor de emisión que varían dos órdenes de magnitud en función del cambio en la temperatura ambiente mientras que en *Pinus montezumae* se identifican emisiones de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno y 3-careno donde se observa una variación hasta



de tres ordenes de magnitud para la emisión del  $\alpha$ -pineno y dos ordenes de magnitud en la emisión de los otros monoterpenos en función del cambio de temperatura ambiente en valores de 15, 18, 21, 24, 27 °C. De estos resultados obtenidos, la función matemática que mejor describe el comportamiento con el cambio en la temperatura, de las EBHNM para monoterpenos en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae* es una función del tipo exponencial que concuerda con los resultados reportados en la literatura para la relación entre la tasa de emisión (M) y la temperatura de la hoja (T),  $M = M_s \exp(\beta(T - T_s))$  con una  $\beta = 0.09 \text{ K}^{-1}$  como la mejor estimación obtenida de la revisión documental para las emisiones de monoterpenos reportadas.



## I. INTRODUCCIÓN

Las plantas juegan un papel importante en regular el intercambio de gases entre la biosfera y la atmósfera. El bióxido de carbono, vapor de agua y oxígeno están directamente involucrados en el proceso de la fotosíntesis y se han estudiado a detalle. Mucho se conoce acerca del control ambiental y fisiológico entre las plantas y la atmósfera en el intercambio de estos abundantes gases. Sin embargo un número de otros gases presentes en la atmósfera a niveles de alrededor de una parte por millón o menos también son intercambiados entre la biosfera y la atmósfera. La liberación de estos gases a nivel traza por la biosfera tiene un fuerte efecto en la química atmosférica. Muy poco se conoce sobre el control ambiental y fisiológico de la emisión de gases traza de las plantas comparado con lo que se conoce del bióxido de carbono y los otros gases más abundantes (Sharkey, Holland y Mooney (Eds.), 1991).

Las plantas contienen un número de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC's), incluyendo isopreno, mono y sesquiterpenos, alcoholes, aldehídos, cetonas y esterres (Meigh, 1955), que se encuentran ampliamente distribuidos a través de los órganos de las plantas. La formación de cantidades significativas de monoterpenos esta confinada a aproximadamente 50 familias de plantas superiores (Croteau, 1987). Las especies individuales de plantas tienen combinaciones únicas de estos compuestos, consecuentemente los patrones de emisión de cada especie son también específicos. La importancia biológica de estos compuestos es fuertemente debatida, sin embargo parece que son importantes en su defensa contra herbívoros y competencia entre plantas (Harborne, 1988). En la atmósfera los VOC's son importantes en la formación y consumo de ozono y radicales hidróxilo (Crutzen y Andrea, 1988).



Las tasas de emisiones biogénicas se han determinado para un limitado número de especies de plantas usando métodos de encierros en laboratorio y en campo (Zimmerman, 1979; Cronn y Nutmagul, 1982; Evans *et al.*, 1982, Winer *et al.*, 1983). Técnicas considerablemente diferentes son encontradas entre los investigadores, pero la comparación entre especies es posible por la estandarización de las emisiones a una temperatura común usando algoritmos experimentalmente determinados. (Tingey, 1980). Hay una tendencia tanto del isopreno como de los monoterpenos a dominar las emisiones provenientes de una especie dada. Para especies que emiten principalmente monoterpenos, las tasas de emisión caen entre 0.1 y 10  $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  por peso seco de tejido de hoja. Las revisiones realizadas hasta ahora están limitadas a especies de plantas dentro de los Estados Unidos de Norteamérica. Para el caso de México, las emisiones biogénicas en la Ciudad de México y en general para todo el país, hasta la fecha no se han estudiado suficientemente, la información prácticamente es nula a excepción de algunos estudios realizados recientemente. Los esfuerzos reconocidos son una estimación con propósitos de modelación en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en 1992, el trabajo realizado en el CCA de la UNAM, 1994; los trabajos desarrollados utilizando el Sistema para el Inventario de Emisiones Biogénicas (BEIS), por Cruz, 1995, y el Sistema para el Inventario de Emisiones Biogénicas versión 2 (BEIS-2), por Alegre, 1998, que es un algoritmo desarrollado para la USEPA mediante el cual se estiman las emisiones biogénicas y fue adaptado a las condiciones de altura promedio sobre el nivel del mar en 2240m y presión atmosférica promedio de 580 mmHg para obtener condiciones más cercanas a las de que se presentan en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

Es en la década de los años noventa cuando en México se ha considerado la importancia de realizar trabajos de investigación que resulten en el desarrollo de bases de datos de emisiones biogénicas que puedan ser utilizadas e integradas en



forma confiable a estudios de calidad del aire e inventarios de emisiones. En otros países se ha reconocido que las emisiones biogénicas pueden contribuir hasta un 20% de las emisiones antropogénicas de VOC's (Lamb, et al., 1987) y contribuyen por su alta reactividad, a la formación de ozono en las zonas urbanas en presencia de óxidos de nitrógeno.

La caracterización de las emisiones biogénicas es compleja por la gran variedad de especies vegetales. La composición y las cantidades de los más de 40000 VOC's encontrados dentro de las células de las plantas varían de cientos a miles en cada especie.

Investigaciones han llevado a encontrar que las emisiones de la masa foliar están centradas en compuestos hidrocarbonados como el hemiterpeno ( $C_5$ ) isopreno y varios monoterpenos ( $C_{10}$ ) y sobre árboles dominantes como el pino y el encino en bosque templado. Estos compuestos (isopreno y monoterpenos) son especialmente interesantes dada su alta reactividad fotoquímica. El modelo global realizado por Guenther et al., 1995, muestra las especies químicas agrupadas en cuatro categorías: isopreno, monoterpenos, otros VOC's reactivos y otros VOC's no reactivos (Tabla I). Las emisiones de la masa foliar son estimadas a partir de la biomasa específica de cada ecosistema, factores de emisión y de los algoritmos que describen la dependencia de las emisiones con la temperatura y la luz solar.

La emisión anual global de los VOC's es estimada en 1150 Tg C (1 Tg =  $10^{12}$  g), compuesta por: 44% de isopreno, 11% de monoterpenos, 22.5% de otros VOC's reactivos y 22.5% de otros VOC's no reactivos. Los bosques contribuyen con el 71% de los VOC's, los cultivos con el 10%, y los matorrales con el 17%; el resto se atribuye a mares, océanos y otras fuentes. Guenther et al., 1995.



Tabla I. Categorías de compuestos orgánicos volátiles no metano.

Nombre	Tiempo de vida	Fórmula	Ejemplo
Isopreno	1-2 horas	$C_5H_8$	Isopreno
Monoterpenos	0.5 – 3 horas	$C_{10}H_x$	$\alpha$ -pineno
Otros VOC's reactivos	< 1 día	$C_xH_yO_z$	2-metil-3-buten-2-ol
Otros VOC's no reactivos	> 1 día	$C_xH_yO_z$	Metanol

Las emisiones que son evaluadas a corto plazo (p.e., ciclo diario) están influenciadas por factores ambientales como la temperatura, la radiación solar -Radiación Fotosintéticamente Activa, (PAR)- y la humedad relativa principalmente, y en menor medida, por la precipitación y la intensidad del viento. La emisión de los monoterpenos está influenciada esencialmente por la temperatura y la del isopreno, por la temperatura y la radiación solar.

Las variaciones a largo plazo de las emisiones (p.e., ciclo anual) aún no están bien definidas debido a tres aspectos: variación de la emisión entre hojas de un mismo individuo, variación entre hojas de diferentes individuos de la misma especie y variación entre especies.

Una de las tareas principales para el estudio y control de la calidad del aire en una región, consiste en la elaboración de un inventario de emisiones completo y confiable para los precursores del ozono como son los Óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y los VOC's.

Las emisiones biogénicas que se obtienen mediante el uso de la metodología BEIS-2 con modificaciones para considerar la altitud y la presión del Valle de México contribuyen con un 3.6% del total de las emisiones de la ZMVM, Alegre y Cruz, 1998.



La selección de las especies utilizadas para realizar el trabajo de investigación en la presente tesis, fue considerando que las emisiones de la masa foliar están centradas en compuestos hidrocarbonados como son los monoterpenos y sobre árboles dominantes como el pino y el encino en bosque templado (Guenther *et al.*, 1995). Con base en lo anterior, fué seleccionado el género *Pinus* con sus especies *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*, y considerando también que además de ser especies que crecen naturalmente en los bosques de la Cuenca del Valle de México (Rzedowski, 1988), son especies de importancia para ser utilizadas en los programas y actividades que las autoridades ambientales del Gobierno del Distrito Federal realizan para la reforestación y que los resultados aquí obtenidos puedan ser útiles en estudios a futuro que permitan conocer el impacto de las EBHNM, potencialmente generadas cuando se realice la reforestación utilizando estas especies.

La producción de plantas forestales para la reforestación del sur de la Ciudad de México y en general del Valle de México incluye un proceso que se inicia con la colecta de semilla de especies nativas y se concreta con la siembra de árboles forestales será asumida por el nuevo complejo viveros, espacio creado por el Departamento del Distrito Federal bajo un ambicioso plan en el cual participa un complejo organizacional que responde a un financiamiento internacional encabezado por Japón (González, 2000).

Se tiene conocimiento que en este lugar así como en el Vivero Netzahualcóyotl, se han realizado estudios para medir las diferencias en el crecimiento de las plantas producidas bajo diferentes condiciones de manejo. En estos estudios se utilizan plantas forestales del género *Pinus*, específicamente. *Pinus ayacahuite*, *Pinus pseudostrobus*, *Pinus montezumae* y *Pinus hartwegii*, (González, 2000) por ser especies de importancia en los programas de reforestación del Distrito Federal.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos generales.

- Evaluar a nivel experimental las emisiones de hidrocarburos biogénicos en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*.
- Obtener los factores de emisión de monoterpenos presentes en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*.
- Determinar la influencia de la temperatura en la tasa de emisión de monoterpenos en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*.

### 2.2. Objetivos particulares.

- Diseñar, construir y calificar un equipo para el muestreo y análisis de los hidrocarburos biogénicos.
- Implementar los métodos y las técnicas para el muestreo y análisis de las emisiones biogénicas.



### 3. ANTECEDENTES

Las fuentes de emisión naturales pueden tener una contribución significativa en las emisiones de VOC's y NOx.

La estimación de las emisiones de VOC's y NOx provenientes de fuentes naturales es una parte esencial en los preparativos de un inventario de compuestos precursores del ozono.

Las fuentes de emisiones naturales incluyen VOC's y NOx y gases invernadero tal como el metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), los relámpagos y las filtraciones de aceite y gas que son menos significativas pero para algunas áreas particulares será necesario que se consideren (EIP Biogenic Sources, 1996).

Las fuentes de emisiones biogénicas son una subdivisión de las fuentes de emisiones naturales e incluyen sólo aquellas que resultan de la actividad biológica. Las emisiones biogénicas representan una porción significativa de las emisiones de fuentes naturales y VOC's, NOx, y los gases invernadero.

Las EBHNM alteran la calidad del aire de las zonas urbanas y semiurbanas, ya que pueden actuar como precursores o limpiadores de ozono dependiendo de la proporción VOC's/NOx y de la escala de tiempo considerada.

En el pasado, las estrategias de control para fijar los límites en las concentraciones de ozono no consideraban el impactos de las EBHNM, sin embargo han cobrado importancia en los inventarios de ozono en algunas regiones donde las estimaciones



de las emisiones de VOC's biogénicos son comparadas con las estimaciones de las emisiones de VOC's antropogénicas (Chameides et al., 1988).

Estimaciones de emisiones biogénicas para los Estados Unidos de Norteamérica han reportado 30,860,000 toneladas de VOC's por año y 346,000 toneladas de NOx por año (Novak et al., 1993) en comparación con las estimaciones en 1990 de las emisiones antropogénicas de 21,090,000 toneladas de VOC's y 23,550,000 toneladas de NOx (EPA, 1994).

El isopreno es uno de los mayores constituyentes de las emisiones biogénicas, es altamente fotoreactivo e importante fuente de VOC's que debe considerarse en cualquier inventario que se utilice para predecir o monitorear los niveles de ozono y se consideren esenciales para la modelación fotoquímica de la calidad del aire.

La vegetación es predominantemente la fuente de VOC's biogénicos y típicamente la única fuente que es utilizada para estimar este tipo de emisiones.

Las fuentes naturales que no son fuentes biogénicas incluyen los relámpagos, como fuentes de óxido nítrico (NO) y filtraciones de aceite y gas (EIIIP Biogenic Sources, 1996).

### **3.1. Hidrocarburos biogénicos.**

#### **Emisiones de compuestos orgánicos de origen biológico**

Los VOC's de origen biológico se pueden clasificar en gases estables, y gases reactivos, de los que destacan los Hidrocarburos No Metano (NMHC's) y el CO.



Las EBHNM corresponden al isopreno ( $C_5H_8$ ) emitido típicamente por los árboles latifoliados de zonas templadas y diversos monoterpenos ( $C_{10}H_{16}$ ) emitidos principalmente por coníferas y arboles tropicales. Las emisiones vegetales no se limitan a estos compuestos, al menos el 50 % de los gases emitidos pertenecen a otras especies de hidrocarburos, muchos de los cuales son aún desconocidos en cuanto a composición y estructura química (EIP Biogenic Sources, 1996). En 1985 Isidorov y colaboradores investigaron más de 20 especies de plantas e identificaron alrededor de 60 compuestos de varias clases, como parafinas, hidrocarburos insaturados, alcoholes, ésteres, éteres, compuestos carbonilo, furanos y compuestos halogenados. Los principales compuestos VOC's de árboles deciduos fueron hidrocarburos ligeros y compuestos oxigenados, mientras que los principales compuestos emitidos por coníferas fueron terpenos. Los sesquiterpenos pueden exceder la emisión de monoterpenos en algunas especies de plantas (Winner, 1992).

Las emisiones biogénicas de NMHC's son fuertemente dependientes de la luz y la temperatura (Monson, 1992), así como de la especie o ecotipo vegetal (Monson, 1989), de ahí la importancia de determinar las tasas de emisión asociadas a condiciones geográficas (Hewitt, 1990), vegetativas y meteorológicas locales (Sharkey, 1991).

### 3.1.1. Producción de terpenos por las plantas.

La vegetación en el desarrollo de sus funciones biológicas y metabólicas emite VOC's a la atmósfera. Una estimación de VOC's biogénicos a nivel global realizada por Guenther et al., 1995, cuantificó un nivel anual global de 1150 Tg año<sup>-1</sup> (ver Tabla 2), el cual es un valor importante si lo comparamos con la estimación antropogénica de NMHC's que fue cuantificada en 140 Tg año<sup>-1</sup> (Middleton, 1995). Entre las fuentes de VOC's biogénicos, los bosques contribuyen con más del 70 % de la emisión.



**Tabla 2.** Estimación de la emisión global anual de VOC's biogénicos por fuente y clase de compuesto (Tg/año) (Guenther *et al.*, 1995).

Fuente	Isopreno	Monoterpenos	(1)Otros VOC's	(2) Total VOC's
Bosques	372	95	177	821 (71%)
Cultivos	24	6	45	120 (10%)
Matorrales	103	25	33	194 (17%)
Mares y océanos	0	0	2.5	5 (1%)
Otras	4	1	2.0	9 (1%)
Total	503 (44%)	127 (11%)	260 (22.5%)	1150 (100%)

(1). Otros VOC's biogénicos reactivos.

(2). En el total se incluyen otros VOC's biogénicos no reactivos que no están incluidos en la tabla 2

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

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

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

- Hemiterpenos: ( $C_5$ ), p.e isopreno.
- Monoterpenos: ( $C_{10}$ ), p.e  $\alpha$ -pineno, limoneno, geraniol, mentol.
- Sesquiterpenos ( $C_{15}$ ), p.e  $\beta$ -cariofileno,  $\beta$ -bisaboleno.



- Diterpenos ( $C_{20}$ ), p.e. fitol, tocoferol, retinol.
- Triterpenos ( $C_{30}$ ), p.e. esteroides y saponinas.
- Tetraterpenos ( $C_{40}$ ), p.e. carotenoides.
- Politerpenos ( $>C_{45}$ ), p.e. plastoquinonas, ubiquinonas, goma india.

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

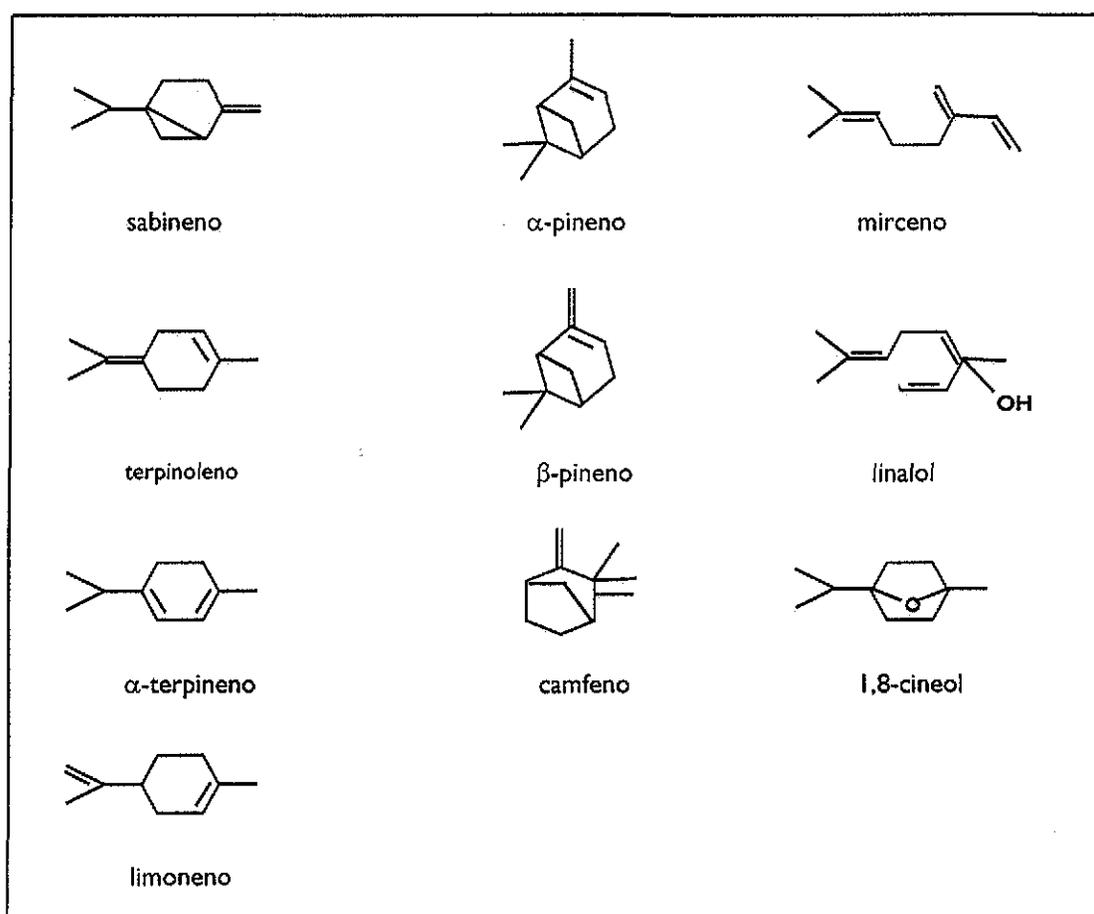


Figura 1. Estructuras moleculares de algunos monoterpenos.



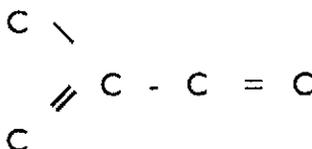
El grupo de monoterpenos comprende los acíclicos, y los mono, bi- y tricíclicos, y pueden ser solamente hidrocarburos o hidrocarburos oxigenados, como el linalol, mentol, alcanfor, y geraniol. En la Figura 1 se muestran ejemplos de la estructura química de algunos isoprenoides (Sabillón, 2001).

Los terpenos presentan tamaños en un rango de 3 a  $5 \times 10^5$  átomos de carbono por molécula (Goodwin y Mercer, 1983). Todos los terpenos presentan un número integral de 5 unidades de carbonos.

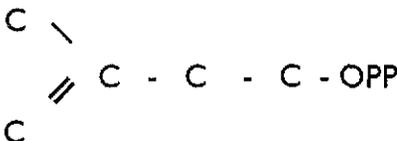


La unidad básica con dos dobles enlaces se conoce como un hemiterpeno o isopreno.

Isopreno



El precursor del isopreno es el isopentenil pirofosfato (IPP).





Los monoterpenos se forman por la unión de dos moléculas de IPP, cabeza-tallo y al adherirse los pirofosfatos forman un monoterpeno precursor, y por ciclización y catálisis por enzimas específicas, da origen a diversos monoterpenos (Croteau, 1987).

### 3.1.2. Monoterpenos.

Los monoterpenos son hidrocarburos volátiles de 10 carbonos, representan el mayor constituyente de los aceites esenciales y oleoresinas. Son sintetizados por una clase específica de enzimas llamadas Monoterpeno sintetasa (o ciclasa), cada una de ellas produce uno o diferentes isómeros de terpenos (Kreuzwieser *et al.*, 1999). Son producidos por varias plantas y casi todas las coníferas (Banthorpe y Charlwood, 1980), son almacenados en su interior o en la superficie de la corteza (Croteau, 1987). Los monoterpenos sirven a una variedad de funciones involucradas con la defensa química de las plantas, actuando como disuasivos en la alimentación de algunos herbívoros, como toxinas para algunos patógenos, barreras físicas para escarabajos de la corteza. Por su alta presión de vapor los monoterpenos fácilmente se volatilizan desde los tejidos de las plantas (Lerdau, 1991). En la atmósfera juegan un papel crítico como precursor del ozono troposférico y monóxido de carbono, en la producción de nitratos orgánicos y ácidos orgánicos débiles, y en el control del tiempo de vida atmosférico del metano (Jacob y Wofsy, 1988). En adición al conocimiento del papel de los monoterpenos en la atmósfera, un fuerte cuerpo de teorías ecológicas se ha desarrollado concerniente al impacto de la disponibilidad de recursos sobre la producción de monoterpenos, pero solo recientemente se tiene la unión de la ciencia atmosférica y la ecología de las plantas para probar el efecto de parámetros ambientales sobre la emisión de monoterpenos por las plantas (Lerdau, 1997).



Cientos de compuestos de monoterpenos se han identificado en plantas, hasta 15 o más monoterpenos foliares encontrados en una especie individual de árbol (Hall y Langenheim, 1986). Sin embargo cuando las emisiones son medidas, frecuentemente, solo unos cuantos monoterpenos, particularmente el  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno dominan las emisiones de monoterpenos (Zimmerman, 1979; Tingey *et al.*, 1980; Evans *et al.*, 1985; Juuti *et al.*, 1990). Algunas de las formas comúnmente reportadas incluyen el  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, canfeno mirceno, limoneno,  $\beta$ -felandreno, c-terpinino, y sabineno. Varios de estos compuestos son encontrados en una amplia divergencia de grupos taxonómicos.

La relativa abundancia de ciertos monoterpenos tales como el  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno en la fase gas se atribuye a su bajo punto de ebullición (Hanover, 1972). Sin embargo, algunas especies pueden mostrar una amplia divergencia entre concentración de monoterpenos en tejidos y su respectiva concentración en fase gas sugiriendo que hay especies con diferencias significantes en la habilidad para liberar monoterpenos.

En el estudio de diferentes tipos de plantas es común encontrar especies que virtualmente no generan emisiones de monoterpenos. Este fue el caso de 10 de 16 especies estudiadas por Evans *et al.*, 1982. No obstante, se han medido emisiones de monoterpenos de un amplio rango de especies de plantas. Los suelos cubiertos de hierba o pastizales, por ejemplo tienen emisiones significativas de monoterpenos (Zimmerman, 1979). El follaje de especies de árboles varía ampliamente en las tasas de emisión de monoterpenos, algunas tienen altas tasas de emisión pero en varias especies estas emisiones son dominadas por el isopreno. Especies de árboles perennes particularmente las Pinaceae tienen tasas de emisión de monoterpenos relativamente altas (Zimmerman, 1979).



La variabilidad de emisiones dentro de un mismo género sugiere precaución en la extrapolación entre géneros y entre especies. Las emisiones de monoterpenos de cinco especies del género de *Pinus* se encuentran en un rango de 2.6 a 11.0  $\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$  sobre una base de peso seco. (Tingey y Burns, 1980). Un rango similar fue encontrado para emisiones de dos especies del género *Picea* (Evans et al., 1985).

Las variaciones a corto plazo de las emisiones de monoterpenos han sido atribuidas a cambios en la temperatura de la hoja (Dement et al., 1975; Tingey, 1981; Juuti et al., 1990; Guenther et al., 1991), humedad relativa (Dement et al., 1975), humedad foliar (Lamb et al., 1985), e intensidad de luz (Steinbrecher et al., 1988). El papel de la humedad relativa, humedad foliar, y la intensidad de la luz en el control de la variación a corto plazo, no es claro y comúnmente solo hay descripciones no cuantitativas de la relación entre las tasas de emisión de monoterpenos y estas variables ambientales. Los cambios en la humedad relativa y en la intensidad de la luz aparentemente tienen un impacto insignificante sobre la variación a corto plazo en las emisiones de monoterpenos al menos en algunas plantas. (Tingey, 1981; Juuti et al., 1990; Guenther et al., 1991). Típicamente los modelos para emisiones de biogénicos utilizan la Ecuación 1, para simular la dependencia de las tasas emisión de monoterpenos con respecto a la temperatura (Pierce y Waldruff, 1991; Roselle et al., 1991; Lamb et al., 1987).

$$M = Ms \times \text{Exp}(\beta(T - Ts)) \quad (1)$$

Donde  $M$  es la tasa de emisión de monoterpenos a la temperatura  $T(K)$ ,  $Ms$  es la tasa de emisión de monoterpenos a la temperatura estándar  $Ts(K)$  y  $\beta(K^{-1})$  es un coeficiente empírico. La Ecuación 1, puede responder para variaciones diurnas en las emisiones de monoterpenos pero puede no responder completamente para variaciones estacionales (Yocouchi y Ambe, 1984)



**Tabla 3.** Estimaciones del coeficiente  $\beta$  ( $K^{-1}$ ), que define la dependencia de las tasas de emisión de monoterpenos con la temperatura en la Ecuación 1.

Especie Vegetal	Monoterpeno	$\beta$	Referencia
<i>Abies concolor</i>	$\alpha$ -pineno	0.144	Rasmussen [1972]
<i>Pinus strobus</i>	$\alpha$ -pineno	0.110	Rasmussen [1972]
<i>Pinus taeda</i>	$\alpha$ -pineno	0.139	Rasmussen [1972]
<i>Pinus ponderosa</i>	$\alpha$ -pineno	0.099	Rasmussen [1972]
<i>Salvia mellifera</i>	Camphor	0.068*	Dement et al. [1975]
<i>Salvia mellifera</i>	Camphor	0.120+	Dement et al. [1975]
<i>Pinus elliottii</i>	$\alpha$ -pineno	0.091	Arnts et al. [1978]
<i>Pinus elliottii</i>	$\alpha$ -pineno	0.067	Tingey [1981]
<i>Pinus elliottii</i>	$\beta$ -pineno	0.077	Tingey [1981]
<i>Pinus elliottii</i>	Mirceno	0.076	Tingey [1981]
<i>Pinus elliottii</i>	Limone <sup>o</sup>	0.074	Tingey [1981]
<i>Pinus elliottii</i>	$\beta$ -phelandreno	0.065	Tingey [1981]
<i>Pinus densiflora</i>	$\alpha$ -pineno	0.108	Yokouchi and Amber [1984]
<i>Picea sitchensis</i>	$\beta$ -pineno	0.085	Evans et al. [1985]
<i>Picea sitchensis</i>	$\alpha$ -pineno	0.100	Evans et al. [1985]
<i>Picea sitchensis</i>	Mirceno	0.062	Evans et al. [1985]
<i>Picea sitchensis</i>	Campheno	0.067	Evans et al. [1985]
<i>Picea engelmannii</i>	$\alpha$ -pineno	0.114	Evans et al. [1985]
<i>Picea engelmannii</i>	$\beta$ -pineno	0.112	Evans et al. [1985]
<i>Picea engelmannii</i>	$\beta$ -phelandreno	0.079	Evans et al. [1985]
<i>Picea engelmannii</i>	Campheno	0.077	Evans et al. [1985]
<i>Picea engelmannii</i>	Mirceno	0.057	Evans et al. [1985]
Varios	$\alpha$ -pineno	0.131	Lamb et al. [1987]
<i>Pinus radiata</i>	$\alpha$ -pineno	0.085	Juuti et al. [1990]
<i>Eucalyptus globulus</i>	$\alpha$ -pineno	0.094	Guenther et al. [1991]
<i>Eucalyptus globulus</i>	1,8 cineol	0.100	Guenther et al. [1991]
<i>Pinus taeda</i>	$\alpha$ -pineno	0.089	A Guenther et al. (submitted manuscript 1993)
<i>Pinus taeda</i>	$\beta$ -pineno	0.092	A Guenther et al. (submitted manuscript 1993)
* Rama conservada a una temperatura de 10C° antes de la medición			
+ Rama conservada a una temperatura de 40 C° antes de la medición			

El coeficiente  $M_s$ , entendido como la tasa de emisión a temperatura estándar, puede presentar cambios en la escala de las variaciones en la tasa de emisión, que no específicamente resultan de la temperatura. Esta puede incluir diferencias debido al genotipo, disponibilidad de nutrientes, fenología, humedad relativa, humedad foliar, o



estrés. El valor de  $M_s$  puede variar en más de tres ordenes de magnitud entre diferentes especies de plantas y monoterpenos (Guenther *et al.*, 1993).

El coeficiente  $\beta$  establece la dependencia de la tasa de emisión con la temperatura en la Ecuación 1. Los estimados de  $\beta$  en la Tabla 3, varían de 0.057 a 0.144  $K^{-1}$ . Pero cerca de la mitad de los estimados caen en el rango de  $0.09 \pm 0.015 K^{-1}$  y el 75 % de los 28 estimados caen en un rango de  $0.09 \pm 0.025 K^{-1}$ . La diferencia en los estimados reportados de  $\beta$  pueden atribuirse a: 1) una variación estacional de la tasa de emisión y de hoja a hoja, 2) diferentes presiones de vapor y solubilidad para diferentes monoterpenos, 3) diferentes rutas de almacenamiento y emisión en diferentes plantas, particularmente entre coníferas y no coníferas y 4) errores experimentales (Guenther, *et al.*, 1993).

### 3.1.3. Control sobre las emisiones de monoterpenos en coníferas.

Lerdau y colaboradores en su artículo "Control over monoterpene emissions from boreal conifers", 1997 investigan el control sobre la emisión de monoterpenos en dos especies de coníferas de bosques boreales de Canada, abeto negro (*Picea mariana* Miller (BSP)) y Jack pino (*Pinus banksiana* Lamb). Las concentraciones y emisiones se graficaron y correlacionaron entre ambas especies, la relación entre la emisión y la concentración fue positiva y lineal pero con diferente pendiente para cada especie, este comportamiento también se observa para las especies pino ponderosa (*Pinus ponderosa* Dougl. ex P. Laws and C. Laws) y abeto Douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) (Flyckt 1979, Lerdau *et al.*, 1994a, 1995). De este modo concluyen que para cualquier taxa a una temperatura en particular, existe una relación lineal entre la concentración y la emisión, y es consistente con las emisiones que son gobernadas por la volatilización de acuerdo con los efectos de la



Ley de Henry sobre la presión de vapor. Trabajos recientes también han demostrado que existe una dependencia de la emisión en coníferas con respecto a la luz (Lerdau *et al.*, 1997) sin embargo esta dependencia es extremadamente pequeña y puede ser vista en los datos obtenidos, como un ruido en la regresión lineal. La emisión de monoterpenos se incrementa exponencialmente con la temperatura para ambas especies (*Picea mariana* Miller (BSP) y *Pinus banksiana* Lamb), generando curvas similares, este comportamiento se ha encontrado en diferentes estudios (Tyson *et al.*, 1974, Zimmerman 1979, Guenther *et al.*, 1993, Lerdau *et al.*, 1994a). La concentración de monoterpenos en los tejidos de las hojas y su temperatura se combinan para controlar la tasa de emisión. A una temperatura dada, la Ley de Henry explica la existencia de un equilibrio entre la concentración de monoterpenos y la presión de vapor. A un incremento en la temperatura, este equilibrio se desplaza a favor de una alta presión de vapor a cualquier concentración dada. De esta forma el gradiente entre la presión de vapor del tejido interno de la hoja y el ambiente en la atmósfera determinan las fuerzas directoras para la tasa de emisión.

#### **3.1.4. Emisiones de hidrocarburos biogénicos**

Las tasas de emisiones biogénicas se han determinado para un limitado número de especies de plantas usando encierros en laboratorio y en campo (Zimmerman, 1979; Cronn y Nutmagul, 1982; Evans *et al.*, 1982, Winer *et al.*, 1983). Los trabajos de investigación son realizados mediante técnicas diferentes, dependiendo del investigador, pero la comparación entre especies es posible por la estandarización de las emisiones a una temperatura común usando algoritmos experimentalmente determinados. (Tingey *et al.*, 1980). Existe una tendencia del isopreno y los monoterpenos a dominar las emisiones provenientes de una especie dada. Para especies que emiten principalmente monoterpenos, las tasas de emisión caen entre 0.1 y 10  $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  por peso seco de tejido de hoja. Las revisiones realizadas hasta



ahora desafortunadamente están limitadas en principio a especies de plantas en los Estados Unidos de Norteamérica (Tingey *et al.*, 1991).

### 3.2. Métodos de muestreo.

Varios de los estudios descritos en la literatura han utilizado la maceración de tejidos, extracción con solventes orgánicos o destilación con vapor para estudiar y cuantificar los volátiles en las plantas (Hernández *et al.*, 1989). Si bien estos métodos pueden ser adecuados para determinar el tipo de compuestos volátiles presentes, ellos no son adecuados para determinar que compuestos son realmente emitidos, porque los procedimientos pueden introducir errores.

La destilación por vapor puede causar errores a través del calentamiento, la extracción con solventes puede introducir contaminantes provenientes de los solventes, y la maceración o trituración de tejidos puede inducir la formación de enzimas catalizadoras de productos de oxidación (Hernández *et al.*, 1989). Esta afirmación es sustentada por un estudio comparativo que encontró diferencias considerables en el tipo de compuestos volátiles emitidos de la planta completa y de los tejidos macerados (Tollsten y Bergström, 1988).

Muchos métodos están disponibles actualmente, cada método tiene su propio rango de aplicación para un muestreo preciso y confiable. Los métodos más empleados para el muestreo en aire de NMHC's son los métodos de encierro con bolsas de teflón o con cánister de acero inoxidable, o bien mediante métodos de muestreo por adsorción.

Las metodologías que sustentan trabajos previos realizados en el campo suelen variar de un grupo de investigadores a otro, desde las técnicas de obtención de las muestras, almacenamiento de muestras y el manejo de las muestras en el



laboratorio. Básicamente las metodologías se agrupan entre técnicas de encierro y técnicas al aire libre. Las primeras como su nombre lo indica, aíslan el objetivo de muestreo, ya sea una hoja, una rama, o un individuo entero, del medio que le rodea (Rasmussen, 1972; Tyson, 1974; Zimmerman, 1979; Lamb *et al.*, 1985; Tingey, 1991; Arey y Atkinson, 1990).

### 3.2.1. Método de encierro estático.

Los primeros trabajos que empleaban la técnica de encierro, generaban un encierro estático, en el cual la temperatura, la humedad y la propia concentración de gases en el interior del sistema se alteraban fuertemente, provocando en muchas ocasiones mediciones erráticas. Algunos autores consideran que estos sistemas arrojan buenos resultados en la identificación de especies de hidrocarburos que son emitidas en bajas proporciones (Evans *et al.*, 1982). La evolución de esta metodología se ha inclinado hacia la generación de cámaras o encierros donde se presenta un efecto de encerramiento cada vez menor. Así se ha desarrollado la técnica de encierros semi estáticos (Zimmerman, 1979) y sistemas de intercambio y flujo en cuvettes, cámaras o bolsas de teflón (Loreto, *et al.*, 1990; Sharkey, 1991; Monson, 1989, 1992; Hewitt, 1990; Juuti, *et al.*, 1990; Lerdau, 1991).

Los métodos de encierro son aquellos que implican la recolección y separación del aire a analizar en contenedores inertes e impermeables. Esta técnica no mide emisiones pero es ideal para muestreo de hidrocarburos ligeros, ha sido ampliamente usada para la medición de hidrocarburos  $C_2-C_6$  en atmósferas rurales y marítimas (Peter y Duyzer, 1994; Bonsang y Lambert, 1985). Sin embargo en general no se ocupan en los compuestos menos volátiles o compuestos oxigenados debido a la posible pérdida por adsorción en las paredes del contenedor, (Sharkey, *et al.*, 1991). Este método ha sido usado ocasionalmente para la medición de hidrocarburos biogénicos en el aire (Zimmerman, *et al.*, 1988). Dado que las



concentraciones NMHC's en el aire son muy bajas y la sensibilidad de los métodos de detección presentes no son adecuados para estas concentraciones, se requieren grandes volúmenes de muestra, para el análisis (los cuales deben ser preconcentrados previo al análisis), las muestras pueden ser preconcentradas criogénicamente en adsorbentes, seguidas por desorción térmica, o por enriquecimiento criogénico en la columna (Ehhalt y Rudolph, 1981). Debido a que el volumen del contenedor está, por razones prácticas, limitado a unos cuantos litros, el volumen total de aire disponible para el análisis es muy bajo. Grandes cantidades de aire pueden ser recolectadas presurizando la muestra criogénicamente, es decir sumergiendo el contenedor en nitrógeno líquido.

### 3.2.2. Método de encierro a régimen dinámico.

El empleo de sistemas de encierro bajo régimen dinámico son técnicas que permiten el libre flujo e intercambio de gases dentro de la cámara de muestreo, evitando con ello cambios importantes en la humedad, temperatura, y concentración de gases en el interior de la cámara, estos cambios pueden alterar la apertura natural del estoma y por consiguiente el grado de emisión normal de hidrocarburos de la planta.

El muestreo mediante el bombeo de aire a través de un tubo empacado con uno o varios lechos adsorbentes, seguido por desorción térmica, es la técnica más empleada para el muestreo de hidrocarburos biogénicos menos volátiles (mayores de C<sub>4</sub>) en aire (Juuti, *et al.*, 1990; Tingey, Evans y Gumpertz, 1981 y Tingey *et al.*, 1980). Diferentes adsorbentes pueden ser empleados para este propósito, Tenax - TA, Tenax - GR, Carbotrap, Chromsorb, Carbón Activado, etc. Evans, *et al.*, 1982. El adsorbente comúnmente empleado para el muestreo de monoterpenos es el Tenax (TA o GC), a pesar de su excelente característica hidrofóbica, presenta bajos volúmenes de retención para los hidrocarburos más volátiles, por lo que no es recomendable para el muestreo de éstos (menores a C<sub>5</sub>).



### 3.2.3. Métodos al aire abierto.

Las técnicas abiertas (open air) permiten coleccionar muestras de la presencia de NMHC's en el aire, sin conocer al emisor. Al igual que en los métodos de encierro a régimen dinámico, existen diferentes formas de realizar el muestreo: Con bombes, con trazadores (Hexafluoruro), absorción con carbón activado, simple difusión. Este es un sistema que proporciona un rápido acercamiento a las concentraciones ambientales de NMHC's en una región determinada, sin embargo requiere espacios rurales donde la interferencia con contaminantes antropogénicos pueda ser despreciable (Tingey, 1991; Oystein, 1993; Greenberg y Zimmerman, 1984 y 1985; Lamb et al., 1986; Yokouchi, 1988).

### 3.3. Técnicas de análisis.

Dada la complejidad de la mezcla de hidrocarburos biogénicos emitidos por las plantas, se requiere de un método analítico que pueda diferenciar un compuesto de otro, en especial si se trata de los monoterpenos isómeros  $C_{10}H_{16}$  (Holdren, et al., 1979). La cromatografía capilar de gases ofrece excelentes posibilidades de especiación, y junto con el FID es posible alcanzar una buena sensibilidad.

#### 3.3.1. Cromatografía de gases (GC).

En la GC capilar se emplean columnas capilares de sílica fundida para separar mezclas gaseosas. En una de las operaciones para mejorar la separación de los compuestos, se inyecta una muestra preconcentrada (criogénicamente y/o por adsorción) a la cabeza de una columna enfriada a temperatura por abajo de la temperatura ambiente ( $\leq -50^{\circ}C$ ) este paso provee de un mecanismo para enfocar los hidrocarburos en una delgada banda en la cabeza de la columna. El horno del cromatógrafo es entonces programado para incrementar la temperatura a una velocidad de 5 a 20  $^{\circ}C/min$ ; a estas condiciones es posible separar mezclas



complejas en tiempos cortos (~40 min.) (Oystein, et al., 1993; Greenberg y Zimmerman, 1984).

Los hidrocarburos biogénicos muy volátiles ( $C_2$  a  $C_3$ ) son generalmente separados en columnas empacadas. Se han empleado materiales químicamente unidos como el n-octano o el fenilisocianato en Porasil para separar estos sistemas, sin embargo requieren de un análisis de hidrocarburos  $C_4$  a  $C_{12}$ . (Greenberg y Zimmerman, 1984).

### **3.4. Técnicas de detección.**

#### **3.4.1. Detector de ionización de flama (FID).**

El FID es por mucho en forma común el más empleado, responde prácticamente a todos los VOC's, se ha utilizado ampliamente en la determinación de VOC's en el aire (Sharkey, Holland, Mooney. (Eds.), 1991). El límite de detección para el sistema GC-FID, dependiendo del modo de inyección split o splitless, junto con un sistema TD en línea (TD/GC/FID) puede alcanzar de 5 a 50 pg.

#### **3.4.2. Detector másico, espectrometría de masas (MS).**

La MS es usada extensamente como un detector GC para la identificación de compuestos orgánicos, ha contribuido significativamente al entendimiento de las emisiones biogénicas. A pesar de que el detector MS se emplea principalmente para la identificación de compuestos orgánicos, también es usado ocasionalmente para el análisis cuantitativo. El límite de detección para el sistema TD/GC/MS depende de la relación del split y del modo de operación del detector, esto es, barrido completo (SCAN) o monitoreo selectivo de iones (SIM). El monitoreo de unos cuantos iones específicos, característico de un analito, disminuye el límite de detección hasta 100



veces en lugar de un SCAN, como resultado de un mayor tiempo del detector puesto en los iones elegidos. Generalmente, el límite de detección de un sistema GC/MS/SIM es ligeramente menor que el de un sistema GC/FID.

### 3.5. Métodos para la estimación de emisiones biogénicas.

Los estudios de modelos para la calidad del aire han destacado la necesidad de incluir las emisiones biogénicas de hidrocarburos en la predicción de los niveles de ozono. El método más apropiado de cualquier estimación de emisiones biogénicas dependerá de la utilidad que se dará a los resultados de las emisiones estimadas. Los modelos para la estimación de emisiones biogénicas arrojan típicamente información en un formato específico para un modelo de calidad del aire. Las necesidades y características para la alimentación de los modelos de calidad del aire pueden determinar la selección del modelo para la estimación de las emisiones biogénicas. Otros criterios para la selección de un método dependerán en todo caso del modelo o sistema que se tiene para el uso del suelo y la disponibilidad de la información de emisiones que es requerida para el inventario de área. Estos factores determinarán el método más apropiado para el uso de un área particular (EIIP Biogenic Sources, 1996).

En los Estados Unidos de Norteamérica se utilizan tres modelos de computadora que pueden ser utilizados para estimar emisiones biogénicas.

- Biogenic Emission Inventory System-2 (BEIS-2). Puede estimar emisiones por especies de VOC's y NOx provenientes de la vegetación y suelos respectivamente. BEIS-2 es adaptado para ser utilizado con los siguientes modelos de calidad del aire: Regional Oxidant Model (ROM), the



Regional Acid Deposition Model (RADM) and the Urban Airshed Model (UAM).

- The Personal Computer version of the Biogenic Emission Inventory System-2.2 (PCBEIS2.2). Estima emisiones por especie de VOC's en la vegetación y NOx en suelos. Los resultados de este modelo pueden ser utilizados en un reporte de inventario, como un texto, o en el Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA) model.
- Biogenic Model for Emission (BIOME). Estima emisiones por especie de VOC's en la vegetación. Los resultados predeterminados en este modelo pueden utilizarse con Geocoded Emissions Modeling and Projections (GEMAP) o en un documento de inventario.

Los modelos mencionados pueden ser alimentados en algunos casos con la información más reciente de que se dispone, la información propia del lugar de estudio, datos meteorológicos más detallados y actualizados, factores de emisión y biomasa foliar. (EIIP Biogenic Sources, 1996).

La ecuación básica de la Tasa de Emisión para áreas con bosques que utilizan estos modelos es la siguiente.

$$ER_i = \sum_{j=1}^n [A_j * FF_j * EF_{ij} * F(S, T)] \quad (2)$$

Donde:

$ER_i$  Tasa de Emisión por especie química (i), ( $\mu\text{g}$ ) ( $\text{hora}^{-1}$ )



- $A_j$  Área de vegetación por tipo de vegetación (j), metros<sup>2</sup>
- $FF_j$  Factor de densidad foliar por tipo de vegetación (j),  
(g de biomasa de hoja seca) (metros<sup>-2</sup>).
- $E_{fij}$  Factor de emisión por cada especie química (i) y tipo de  
vegetación (j), ( $\mu\text{g}$ ) (g biomasa de hoja seca<sup>-1</sup>) (hora<sup>-1</sup>).
- $F(S,T)$  Factor de contabilidad ambiental para la radiación solar ( $S$ ) y  
temperatura de hoja ( $T$ ), sin unidades.

La ecuación básica de la Tasa de Emisión para áreas sin bosques.

$$ER_i = \sum_{j=1}^n [A_j * E_{Fij} * F_{ij}(S,T)] \quad (3)$$

Donde:

- $ER_i$  Tasa de Emisión por especie química (i), ( $\mu\text{g}$ ) (hora<sup>-1</sup>)
- $A_j$  Área por tipo de uso del suelo (j), metros<sup>2</sup>
- $E_{fij}$  Factor de flujo de emisión por cada especie química (i) y cada tipo  
de uso del suelo (j), ( $\mu\text{g}$ ) (metros<sup>-2</sup>) (hora<sup>-1</sup>)
- $F(S,T)$  Factor de contabilidad ambiental para la radiación solar ( $S$ ) y  
temperatura de hoja ( $T$ ), sin unidades.

(EIIIP Biogenic Sources, 1996).



### 3.6. Especies vegetales utilizadas en el presente estudio.

Las especies estudiadas para la realización de esta tesis son *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae* que pertenecen a la familia Pinaceae, familia de coníferas constituida por árboles normalmente monoicos y perennifolios, con frecuencia de gran talla, aunque en raras ocasiones son arbustos erguidos o rastreros. Las hojas tienen forma de aguja (acículas) y se insertan helicoidalmente sobre las ramillas. Las flores masculinas están formadas por numerosos estambres, y las femeninas por unos conos leñosos en la madurez, con brácteas y escamas independientes. Estos conos tardan 2-3 años en madurar. Cada escama tiene dos óvulos. Las semillas (piñones) se encuentran dentro del cono leñoso, a razón de 2 semillas por cada escama, pudiendo ser aladas o no. Es la familia más extendida de las coníferas, formando amplios bosques en el Hemisferio Boreal. Posee gran importancia económica por la producción de madera, sin olvidar el papel ornamental que representan tanto sus masas boscosas, como sus ejemplares aislados. Incluye 10 géneros y alrededor de 200 especies, cuya distribución es casi exclusiva de zonas de latitud Norte. Únicamente una especie de pino sobrepasa el ecuador en el Sureste Asiático. Entre los géneros que forman esta familia se encuentran los siguientes *Abies*, *Cedrus*, *Larix*, *Picea*, *Pinus*, *Pseudolarix*, *Pseudotsuga* y *Tsuga*. El género de interés para nuestro estudio es el *Pinus* por lo que a continuación se hace una breve descripción.

**Género *Pinus* L.** Coníferas arbóreas o arbustivas, siempreverdes, dioicas, con yemas resinosas. Hojas aciculares, largas, solitarias o en haces de 2-6 hojas, con el margen finamente aserrado o entero. Flores masculinas axilares en espigas cilíndricas. Flores femeninas axilares o subterminales, solitarias o en grupos, compuestas de numerosas escamas dispuestas en espiral. Conos globosos, ovados o cilíndricos, leñosos, simétricos u oblicuos, generalmente colgantes. Maduración al segundo o tercer año. Semillas aladas. Comprende alrededor de 100 especies distribuidas por el Hemisferio Norte, Norte de África y Sureste de Asia.



**Tabla 4.** Relación de las diferentes especies del género *Pinus* L. que constituye parte de la familia Pinaceae. Puede observarse a *Pinus ayacahuite* Ehrenb. y *Pinus montezumae* Lamb.

<b>El género <i>Pinus</i> L.</b>		
<i>Pinus halepensis</i> Mill.	<b><i>Pinus montezumae</i> Lamb.</b>	<i>Pinus lambertiana</i> Dougl.
<i>Pinus virginiana</i> Mill.	<i>Pinus strobus</i> L.	<i>Pinus heldreichii</i> Christ var.
<i>Pinus sylvestris</i> L.	<i>Pinus wallichiana</i> A.B.Jacks.	Leucodermis (Ant.) Markgr.
<i>Pinus mugo</i> Turra	<b><i>Pinus ayacahuite</i> Ehrenb.</b>	<i>Pinus merkusii</i> Jungh.& de Vriese
<i>Pinus uncinata</i> Ramond ex DC.	<i>Pinus aristata</i> Engelm.	<i>Pinus monticola</i> Dougl. ex D. Don
<i>Pinus nigra</i> Arnold	<i>Pinus armandii</i> Franch.	<i>Pinus muricata</i> D. Don
<i>Pinus pinaster</i> Ait.	<i>Pinus banksiana</i> Lamb	<i>Pinus oocarpa</i> Schiede
<i>Pinus pinea</i> L.	<i>Pinus caribaea</i> Morelet	<i>Pinus parviflora</i> Siebold & Zucc.
<i>Pinus brutia</i> Ten.	<i>Pinus cembra</i> L.	<i>Pinus peuce</i> Griseb
<i>Pinus radiata</i> D. Don.	<i>Pinus contorta</i> Dougl. ex Loud	<i>Pinus rigida</i> Mill.
<i>Pinus ponderosa</i> Dougl. ex. Lawson	<i>Pinus densiflora</i> Siebold & Zucc.	<i>Pinus roxburghii</i> Sarg.
<i>Pinus palustris</i> Mill.	<i>Pinus echinata</i> Mill.	<i>Pinus tabuliformis</i> Carrière
<i>Pinus canariensis</i> Chr. Sm. ex DC.	<i>Pinus edulis</i> Engelm.	<i>Pinus taeda</i> L.
<i>Pinus sabiniana</i> Dougl. Ex. D. Don	<i>Pinus elliotii</i> Engelm	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.
<i>Pinus patula</i> Schldt. & Cham.	<i>Pinus gerardiana</i> Wall ex G. Don	<i>Pinus torreyana</i> Parry ex Carrière
<i>Pinus coulteri</i> D. Don	<i>Pinus kesiya</i> Royle ex Gordon	
<i>Pinus jeffreyi</i> Grev. & Balf	<i>Pinus koraiensis</i> Siebold & Zucc.	

### 3.6.1. *Pinus montezumae*.

#### 3.6.1.1. Nombres comunes.

Pino, Ocote, Pino Montezuma.

#### 3.6.1.2. Descripción botánica.

Arbol de 25 a 30 m de altura y de 50 a 90 cm de diámetro a la altura del pecho; de crecimiento rápido a moderado; follaje perenne; copa irregularmente redondeada. Raíz profunda y extendida. Tronco recto; corteza gruesa, áspera, de color café rojizo y agrietada desde que el árbol es joven. Ramas gruesas, extendidas y frecuentemente cercanas a la base. Las ramillas son de color café



oscuro y muy ásperas, con las bases de las brácteas persistentes, abultadas, cortas y muy próximas. Hojas en fascículos de 5, ocasionalmente 4 o 6, de color verde oscuro y miden por lo general de 15 a 25 cm de largo, ocasionalmente 30 cm; son medianamente gruesas y fuertes, extendidas, ligeramente colgantes y flexibles, con los bordes aserrados. Vainas de 10 a 20 mm, anilladas, de color castaño al principio y muy oscuras después.

Los frutos son conos de forma ovoide-cónico alargados o de forma cónica, ligeramente curvados, de color café claro. La semilla es pequeña, de color café oscuro.

A esta especie se le han asignado tres taxones; actualmente *Pinus montezumae* Lamb., es el taxón típico, con una variedad y una forma. *Pinus montezumae* var., *lindleyi* Loudon y *Pinus montezumae* forma *macrocarpa* Mrtz. (Jasso, 1990, citado por Jiménez, 1998); las cuales indistintamente y en la práctica forestal son manejadas como *Pinus montezumae*, aunque tienen una distribución geográfica específica.

### **3.6.1.3. Distribución y hábitat.**

Tiene una amplia distribución en México, extendiéndose sobre: la Sierra Madre Oriental, Sierra Madre Occidental, Eje Neovolcánico, Sierra Madre del Sur y Sierra Madre de Chiapas. Se le ha reportado en los estados de Coahuila, Nuevo León, Tamaulipas, Hidalgo, Tlaxcala, Puebla, Veracruz, México, Michoacán, Jalisco, Guerrero, Oaxaca y Chiapas.

De manera natural se desarrolla asociado con otras especies (*P. pseudostrobus*, *P. teocote*, *P. leiophylla*, *P. rudis*, *Abies*, *Quercus*, *Alnus*, entre otras), o bien formando masas puras. Crece en una gran variedad de condiciones ambientales, tanto en temperaturas cálidas como en temperaturas frías y altitudes desde los 2,000 hasta



los 3,200 msnm. Los intervalos de precipitación varían desde los 800 hasta los 1,000 mm o más, anualmente.

Los suelos donde se desarrolla *Pinus montezumae* son de origen volcánico, profundos, no pedregosos, con buen drenaje, ubicados en las mesetas altas y pendientes bajas de las montañas, que es donde se encuentran los mejores ejemplares. También se puede desarrollar en sitios secos o áridos, aunque bajo estas condiciones el crecimiento es lento y los árboles son de baja altura y muy ramificados.

### 3.6.2. *Pinus ayacahuite* .

#### 3.6.2.1. Nombres comunes.

Pino real.

#### Sinonimias:

*Pinus macrophylla* Engelmann non Lindley, *Pinus ponderosa* D. Douglas var. *macrophylla* (Engelmann) G. R. Shaw, *Pinus strobiformis* Engelman.

#### 3.6.2.2. Descripción botánica.

Arbol de 12 a 35 metros de altura y de 25 a 100 cm de diámetro de copa cónica y aguda; corteza moreno grisácea. Hojas en grupos de 5, por lo general delgadas, en fascículos espaciados; de color verde intenso, azulado, triangulares, glaucas en sus caras internas; de bordes aserrados, con los dientecillos separados y pequeños. Tienen un haz vascular y sus canales resiníferos son externos, generalmente en número de 3 a 5. El hipodermo es delgado y uniforme o con ligeros engrosamientos; las paredes de las células del endodermo son delgadas. Los conillos son subcilíndricos, con pedúnculos de 25 mm y colocados en pares o en grupos de tres. Conos duros, subcilíndricos, atenuados con abundante resina



amarilla, con frecuencia algo encorvados; de color amarillento con tinte naranja ligeramente rojizo o levemente ocre, lustroso, conservando su brillo en la vejez. Escamas fuertes y gruesas, cóncavas y ralas, con apófisis larga y reflejada, que termina en una prolongación ancha, frecuentemente enroscada. Semillas de 12 a 15 mm, con ala corta, a lo más de 10 mm, pero más comúnmente nula. La madera es suave, blanca, de textura fina y uniforme. Es muy estimada para construcciones rurales.

#### **3.6.2.3. Distribución y hábitat.**

Especie arbórea que frecuenta suelos húmedos y profundos, generalmente a lo largo de arroyos o en zonas planas. En bosques de pino es frecuente en altitudes entre 1250 – 3200 msnm; mientras que en asociaciones de pino-encino, habita alturas entre 1400 – 2600 msnm. Se distribuye en Chihuahua, Durango, México.



## 4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

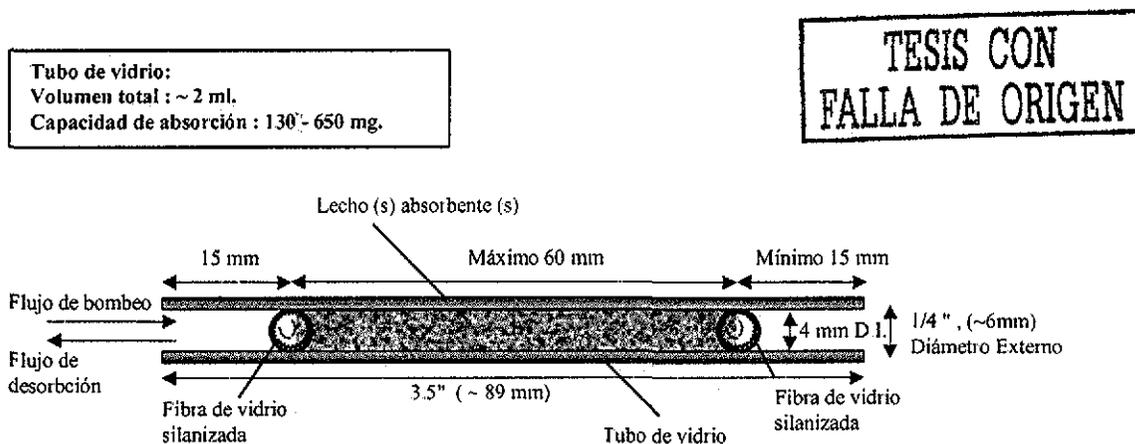
En la realización del presente estudio, para capturar y determinar las EBHNM en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae* se utilizó una técnica modificada descrita por Juuti, 1990; Heath y Manukian, 1992 e Imaz, 1995, la cual consiste en un sistema de muestreo basado en una técnica de encierro bajo régimen dinámico junto con cartuchos adsorbentes para la colecta de muestra.

### 4.1. Preparativos y acondicionamiento para el muestreo.

#### 4.1.1. Cartucho colector de muestra.

##### 4.1.1.1. Construcción, pretratamiento y acondicionamiento.

- Para el presente estudio se utilizaron cartuchos diseñados con base en el método TO-1 de la USEPA, Figura 2, fabricados en tubos de vidrio con diámetro externo de 6 mm y diámetro interno de 4 mm, de rugosidad mínima. El absorbente es empacado en la porción central de 6 cm del tubo. Estas dimensiones facilitan las condiciones rigurosas de empaque tanto de enfriamiento como de calentamiento uniforme durante la desorción térmica. Se debe trabajar con guantes de poliéster limpios, durante todo el tiempo en que se manejen este tipo de cartuchos y su exposición abierta al aire ambiente debe ser mínima.
- Todos los materiales del cartucho son previamente limpiados minuciosamente con un enjuague en agua seguido por un enjuague en acetona y secados en una estufa a 250 °C. Como se utilizan cartuchos de vidrio con el diseño indicado en la Figura 2, todo el trabajo manual debe realizarse utilizando guantes de poliéster.



**Figura 2.** Ejemplo de la construcción de tubos adsorbentes comercialmente disponibles (Método TO-I, USEPA.).

- El cartucho es empacado colocando 0.5 a 1 cm de fibra de vidrio silanizada en la base del tubo y se rellena con el adsorbente hasta casi 1 cm antes de su parte superior en donde se coloca otra cantidad de 0.5 a 1 cm de fibra de vidrio silanizada.
- Los cartuchos son entonces térmicamente acondicionados por calentamiento durante 4 horas a 270°C bajo una purga inyectando un gas inerte (para el presente estudio se utilizó nitrógeno grado cromatográfico) a un flujo entre 100 - 200 ml/min.
- Después de las 4 horas del periodo de calentamiento, los cartuchos se enfrían, inmediatamente son colocados en tubos esterilizados (sin enfriar), que tengan tapas roscadas con asientos de teflón, colocando en la parte superior como en el fondo fibra de vidrio silanizada, cada tubo es agitado fuertemente para verificar que el cartucho esta sujeto firmemente en su lugar.



- Los cartuchos son etiquetados y colocados en un lugar cerrado hermético listos para ser utilizados.
- Los cartuchos deben ser utilizados para el muestreo durante las dos semanas después de su preparación y acondicionamiento y la muestra analizada dentro de las dos semanas después del muestreo. Si es posible el cartucho debe almacenarse a  $-20^{\circ}\text{C}$  en un congelador limpio (en ausencia de solventes u otras fuentes de orgánicos volátiles).

Los cartuchos colectores empacados utilizados en el presente estudio, fueron fabricados en el laboratorio con tubo de vidrio pyrex silanizado de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno, se empacaron con 10 g del polímero adsorbente Tenax TA mediante un vibrador de columnas marca Oster. El empaque fue colocado entre dos secciones de fibra de vidrio silanizada.

Los tubos de vidrio fueron silanizados con una mezcla formada por hexametil dicloro silano, tetrametil cloro silano y piridina en una relación 4:1:5, previamente tratados con ácido nítrico (para favorecer la silanización mediante la activación de sus paredes) y sometidos a una temperatura moderada durante varias horas. Al finalizar esta etapa fueron lavados para eliminar el ácido. Posteriormente se sumergieron en la mezcla silanizante durante veinticuatro horas. Al finalizar el tratamiento silanizante se sometieron a lavados con metanol y secados a la estufa.

Habiendo empacado perfectamente los cartuchos colectores, estos eran acondicionados durante seis horas a  $350^{\circ}\text{C}$  con un flujo de nitrógeno grado cromatográfico el cual se paso por una trampa de hidrocarburos y oxígeno. El sistema empleado para acondicionar los cartuchos colectores es similar al bloque de aluminio utilizado para realizar la TD de los cartuchos colectores al cromatógrafo de



gases, pero con la posibilidad de termodesorber o acondicionar en paralelo hasta cinco cartuchos simultáneamente.

Los cartuchos colectores eran sellados con tapones de plásticos para columnas empacadas para cromatografía de gases de 9mm y guardados en un desecador con sílica gel (indicador). El desecador era posteriormente aislado perfectamente de la luz.

#### **4.1.2. Aire ambiente inyectado a la cámara de muestreo.**

En este tipo de técnicas de encierro bajo régimen dinámico se requiere la inyección a flujo constante de aire purificado hacia la cámara de muestreo, para lo cual se diseñó un sistema de acondicionamiento de aire conformado por una bomba Gast tipo barrido en seco (no aceite), modelo DAA-VI74-EB, especial para la toma de muestra en estudios ambientales, conexiones de tygon con salidas de 0.48 cm de diámetro interno para minimizar posibles errores generados por el ingreso de VOC's vía difusión. Después de la bomba el aire se alimenta a una serie de tres columnas empacadas, la primera es empacada con una malla molecular 13 X 8/12 beads, marca Alltech, la segunda con sílica gel indicador (6-16 mallas) No. de parte 3401 marca J.T.Baker, y la tercer columna se empaca con carbón activado malla 60/80 marca Alltech,SK-4,. En estas columnas se realiza una primer limpieza de las impurezas presentes en el aire ambiente; después de este tratamiento, el aire se hace pasar a través de una celda de humidificación para reponer el agua perdida durante el acondicionamiento y a continuación mediante un medidor de flujo máximo de 17 l/min tipo rotámetro construido en teflón y una válvula estándar de aguja modelo E-03217-06 integrada al mismo rotámetro, se inyecta un flujo controlado de aire a la cámara de muestreo en condiciones optimas de humedad para evitar que la parte apical en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae* utilizada para



el muestreo, pierda agua y se interfiera en la generación de sus emisiones normales debido a condiciones de estrés hídrico, ver figura 3.

#### 4.1.3. Cámara y líneas de muestreo.

La cámara de muestreo esta construida en tubo de vidrio Duran marca Schott, grosor de 5 mm, en forma cilíndrica con 25 cm de diámetro y 50 cm de longitud, las líneas para la inyección de aire a la cámara y toma de muestra están fabricadas en teflón.

#### 4.1.4. Ejemplares de *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*.

Considerando los objetivos que se plantean y el soporte documentado en la introducción y antecedentes del presente trabajo de investigación, se realizó la selección de dos ejemplares jóvenes de *Pinus ayacahuite* y dos ejemplares jóvenes de *Pinus montezumae* con una edad aproximada de dos años y una altura promedio de 1m (un metro), cultivados en viveros de Xochimilco y trasladados al invernadero cubierto, del CCA en la UNAM, para ser aclimatados a una temperatura de  $21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , durante un tiempo de aproximadamente 5 semanas antes de realizar el muestreo. La altura de los ejemplares fue de acuerdo a las dimensiones de diseño del equipo de muestreo.

### 4.2. Toma de muestra.

#### 4.2.1. Cálculo del flujo y volumen total de muestreo.

Cada compuesto tiene un volumen de retención característico (litros de aire por gramo de adsorbente) el cual no debe ser excedido. Como el volumen de retención es una función de la temperatura y posiblemente de otras variables de muestreo, se debe incluir un adecuado margen de seguridad para asegurar una buena eficiencia de recolección.



El cálculo del volumen de muestreo máximo total, de aire se realiza mediante la Ecuación 4.

$$V_{\max} = \frac{V_b \times W}{1.5} \quad (4)$$

Donde:

- $V_{\max}$  Es el volumen máximo total calculado en litros.
- $V_b$  Es el volumen de fuga limitante, el compuesto de interés con menor capacidad de retención por el agente atrapante (l/g de Tenax).
- $W$  Es la masa del agente atrapante en el tubo colector (g). La capacidad de los tubos colectores empleados por nuestro sistema de termodesorción es de 0.3 g aproximadamente. Ya que no es sólo de nuestro interés hacer un muestreo de monoterpenos sino compuestos más ligeros y por consiguiente menos afines al agente adsorbente Tenax TA, nuestros cálculos tienen que considerar a estos compuestos.
- 1.5 Es un factor de seguridad, sin unidades, para permitir un margen debido a la variabilidad de la atmósfera. Este factor es apropiado para atmósferas entre 25 y 30 °C.

Con base en el procedimiento indicado en el punto 10.8 " Determining and Validating Safe Sampling Volumes (SSV) " del Método TO-17 de la USEPA, se determinó experimentalmente el Volumen Seguro de Muestra (SSV), para el compuesto de interés con menor capacidad de retención en litros por el agente atrapante en gramos de Tenax TA, encontrando que puede utilizarse el valor de 23.88 l/g ( $C_6H_6$ ) para la temperatura de 27°C.



Considerando que el  $SSV$  en la combinación analito/absorbente generalmente tiene un valor de dos terceras partes del  $Vb$  (~66%) esto es  $SSV = 2/3 Vb$  (Woolfenden, 1997).

Por lo tanto

$$Vb = \frac{(3 * SSV)}{2}$$
$$Vb = 1.5 * SSV \quad (5)$$

$$Vb = \frac{35.82 l}{\text{gr de Tenax TA}}$$

Con base en lo anterior, el valor calculado para  $V_{max}$  es de 7.164 litros.

El flujo máximo para el muestreo de aire se calcula mediante la Ecuación 6.

$$Q_{max} = \left( \frac{V_{max}}{T} \right) \times 1000 \quad (6)$$

Donde:

$Q_{max}$  Es el flujo máximo de muestreo para el aire (ml/min)

$T$  Es el tiempo de muestreo empleado por cada cartucho colector, siendo una de las variables a calcular. Más de 24 horas (1440 minutos) no es recomendable ya que se generan imprecisiones para mantener la velocidad de flujo baja.



La velocidad de flujo lineal, óptima ( $B$ ) debe ser de 50 a 500 cm/min, se calcula mediante la Ecuación 7. (Punto 10.1.4 del Método TO-1 de la USEPA).

$$B = \frac{Q_{max}}{r^2} \quad (7)$$

Donde:

$r$  es el radio interno del tubo colector de muestras. El radio de los tubos colectores empleados por nuestro sistema TD es de 0.2 cm.

La velocidad de flujo lineal ( $B$ ) será la que limite el flujo de muestreo empleado por el cartucho colector ( $Q$ ).

En la Tabla 5, se representan los valores del flujo lineal ( $B$ ) y del flujo ( $Q$ ) del cartucho colector a diferentes tiempos de muestreo,

**Tabla 5.** Valores del flujo máximo de muestra ( $Q_{max}$ ) y la velocidad del flujo lineal ( $B$ ) en función del tiempo para un volumen máximo total ( $V_{max}$ ) de 7.164 l.

$T$ (min)	$V_{max}$ (l)	$Q_{max}$ (ml/min)	$B$ (cm/min)
10	7.164	716.40	2280.37
20	7.164	358.20	1140.18
30	7.164	238.80	760.12
40	7.164	179.10	570.09
50	7.164	143.28	456.07
60	7.164	119.40	380.06
70	7.164	102.34	325.77
80	7.164	89.55	285.05
90	7.164	79.60	253.37
100	7.164	71.64	228.04

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



De acuerdo al cálculo anterior es posible concluir que los tiempos de muestreo óptimos van de los 50 a los 450 minutos, con flujos de muestreo máximos de 143.28 a 15.92 ml/min respectivamente. La parte sombreada corresponde al tiempo de muestreo seleccionado para el presente estudio.

#### 4.2.2. Instalación del sistema de muestreo.

El sistema de muestreo puede dividirse en tres subsistemas, subsistema de acondicionamiento de cartuchos colectores de muestra (punto 4.1.1.), subsistema de purificación del aire (punto 4.1.2.) y finalmente la cámara y líneas de muestreo (4.1.3.).

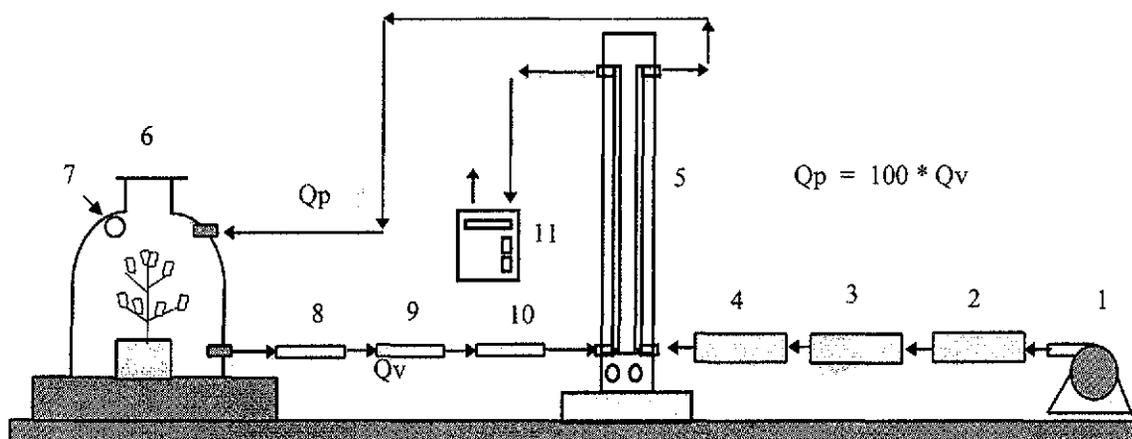
El caudal o flujo de aire que entra a la cámara de muestreo  $Q_p$  siempre será mayor al caudal de aire que es tomado a través del cartucho colector  $Q_v$ , logrando con ello una presión positiva al interior de la cámara (régimen dinámico), que evita la entrada de aire del exterior al sistema de muestreo y por consiguiente al cartucho colector. Dentro de la cámara de muestreo se dispuso un sensor de temperatura y de humedad que forman parte de una estación meteorológica marca Davis, Modelo Wehater Monitor II. El sistema de muestreo se presenta en la Figura 3.

Se utiliza una relación mínima de flujos de 1 a 100, es decir, un flujo de entrada a la cámara cien veces mayor al flujo de muestreo, lo cual garantiza condiciones dinámicas de muestreo y evita con ello la entrada de aire del exterior. El aire de muestreo en la cámara pasa por un lecho adsorbente (Sharkey, 1991) con Tenax TA, el cual atrapa a los monoterpenos  $C_{10}H_{16}$ .

Es importante que el cartucho colector no se sature durante el muestreo, pues podría perder su capacidad de absorción y permitir la fuga de terpenos, por lo que se deben tomar en cuenta los volúmenes y los flujos de colecta máximos permisibles



durante el muestreo, los cuales dependen de los volúmenes de fuga de los terpenos en Tenax TA, la masa del material adsorbente y del diámetro interno del cartucho colector, estas relaciones se utilizaron con base en el cálculo realizado en el punto 4.2.1.



- 1.- Bomba para inyección de aire.
- 2.- Canister de Sílica Gel Malla Molecular.
- 3.- Canister de carbón activado.
- 4.- Celda de Humidificación.
- 5.- Medidor de Flujo.
- 6.- Cámara de muestreo.
- 7.- Sensor de Temperatura, Humedad y Presión.
- 8.- Cartucho desecante ( $K_2CO_3$ ).
- 9.- Cartucho para toma de muestra (Tenax).
- 10.- Cartucho control.
- 11.- Bomba de vacío para succionar la muestra.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3. Sistema de Muestreo diseñado en el CCA para determinar EBHNM.

Después de la toma de muestra, los cartuchos fueron sellados e introducidos a un congelador a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  para su posterior análisis. Todos los análisis fueron hechos dentro de las 72 horas posteriores a la toma de muestra. Inmediatamente después



se realizó el corte y deshoje de la rama del pino que fue introducida a la cámara de muestreo para determinar el peso constante seco de biomasa foliar.

Con el propósito de asegurar la calidad y el control del sistema de muestreo, regularmente se tomaron tres tipos de blancos; a) del aire suministrado a la cámara de muestreo, b) de los cartuchos para coleccionar la muestra y c) del sistema general de muestreo. Así mismo, antes de cada muestreo la cámara de muestreo fue limpiada con etanol q.p. para evitar cualquier efecto memoria por la toma de muestra anterior.

Considerando que los blancos de un sistema de muestreo a nivel traza son altamente sensibles a la calidad de los sistemas de limpieza, en la Figura 7 de resultados, se muestra un blanco general del sistema de muestreo, es decir, que involucra la purificación del aire que entra a la cámara de muestreo, el acondicionamiento de los cartuchos colectores y la limpieza de la cámara y líneas de muestreo. Los blancos fueron corridos bajo las mismas condiciones preestablecidas para el análisis. Como se puede apreciar en la figura, el sistema es capaz de dar blancos bastante aceptables.

Con un cartucho de control se verificó que no existiera fuga de ningún terpeno del cartucho colector.

#### **4.2.3. Condiciones de muestreo.**

Para estudiar el efecto de la temperatura en los factores de emisión se realizó el muestreo a cinco diferentes temperaturas: 15, 18, 21, 24 y 27 °C. La toma de muestra inició con la temperatura mínima y finalizó con la temperatura mayor para evitar cualquier error por histéresis, el incremento en cada nueva temperatura tomo lapsos de aproximadamente 4 horas hasta obtener condiciones constantes para la



siguiente evaluación, lo que representó una duración total de 25 horas por cada experimento y se realizaron cuatro experimentos, este tiempo de duración para cada experimento, no considera los tiempos utilizados en la preparación de material y equipo previo al muestreo y posterior al experimento, así como el tiempo para realizar el análisis de la muestra incluyendo el secado de la parte apical utilizada para la toma de muestra y el manejo estadístico y numérico para llegar a obtener los factores de emisión correspondientes.

Los factores de emisión están referidos a biomasa foliar seca por lo tanto fue posible calcular un factor de emisión promedio para cada especie ( $n = 2 \times 2$ ) a una temperatura dada.

Las condiciones generales de muestreo fueron las siguientes.

**Tabla 6.** Condiciones generales de muestreo.

Especie	<i>Pinus ayacahuite</i> y <i>Pinus montezumae</i>
Individuos	4
Lugar de muestreo	Invernadero
Temperatura de muestreo	15, 18, 21, 24 y 27 °C.
Humedad relativa	~ 45 %
Radiación	A la sombra
Tiempo de muestreo	1.0 hr
Flujo de aire que entra a la cámara de muestreo	6 l/min
Flujo de aire para el muestreo	60 ml/min
Relación de flujos	1:100
Máxima biomasa foliar seca al interior de la cámara de muestreo	~10 g

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### 4.3. Análisis.

#### 4.3.1. Inyección por termodesorción (TD/GC).

Como se mencionó en los puntos 4.1 y 4.2 de esta tesis, los hidrocarburos biogénicos emitidos por *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*, fueron colectados mediante absorción en tubos de vidrio empacados con absorbente Tenax TA.

Para realizar el análisis cualitativo y cuantitativo de estos hidrocarburos absorbidos, es necesario desorberlos del Tenax TA e inyectarlos a un sistema de análisis GC/FID. La desorción se realiza mediante la aplicación de calor al cartucho empacado y haciendo pasar un flujo de gas inerte (nitrógeno) para extraer los compuestos de interés vía un proceso de extracción mediante la dinámica del gas, esta técnica es conocida como termodesorción (TD) y es ampliamente utilizada en análisis a nivel traza de compuestos orgánicos; combina la alta eficiencia de extracción de la muestra con la selectividad de los analitos en concentración y la rápida transferencia de los compuestos de interés hacia el analizador/detector. Se selecciono esta técnica para realizar el análisis en el presente estudio porque entre las ventajas que ofrece con respecto a los métodos convencionales basados en la extracción de muestras mediante solventes en este tipo de estudios se encuentran las siguientes (Woolfenden, 1995).

- Ahorro en costos.
- Alta sensibilidad.
- No requiere preparación manual.
- No existe interferencia en el análisis debido al uso de solventes.
- Eficiencia de desorción mayor al 99%.
- Enfoque selectivo / extracción de los compuestos de interés.
- No genera productos de desecho como solventes, por lo que se reduce la contaminación del aire en el laboratorio.
- Ahorro efectivo en el uso de cartuchos reutilizables.
- Tiene la posibilidad de automatizar la técnica.



Debido a que no se tiene un sistema de TD, fue necesario realizar el diseño y construcción del inyector TD con base en los siguientes criterios para su máximo desempeño:

- Mínimo volumen muerto de las conexiones y líneas de transferencia.
- Material químicamente inerte. Inactividad química de los materiales empleados.
- Ausencia de zonas frías que contribuyan a la condensación de los analitos termodesorbidos.
- Una TD rápida de los cartuchos.
- Preservar la funcionalidad del inyector split-splitless

El sistema TD diseñado, se basa en una válvula marca Valco de seis vías, con dos posiciones y un arreglo de pasos de la misma que permitieron el desarrollo de un sistema de inyección vía TD.

Para desarrollar el inyector vía TD en línea o acoplado a un cromatógrafo de gases, se modificó un cromatógrafo de gases, marca Tracor Instruments 540 GC, ubicado en el CCA, el cual trabaja a presión constante y cuenta con la posibilidad de utilizar una o varias válvulas Valco de dos posiciones para llevar a cabo diferentes modalidades de inyección, selección o adición de columna. El cromatógrafo permite accionar dichas válvulas de manera automática a través de un actuador neumático. Las válvulas pueden ubicarse en un horno de temperatura anexo al horno del cromatógrafo de gases.

La forma de operación de la válvula para llevar a cabo una inyección vía TD en línea a un cromatógrafo de gases se muestra con claridad en el esquema de la figura 4.

Como se puede observar de la Figura 4 el sistema permite dos eventos posibles: llevar directamente el gas acarreador a la columna cromatografía (posición A), o bien, llevar el gas acarreador a través del cartucho colector hacia la columna



cromatográfica (posición B), es en esta última posición donde se puede llevar a cabo una TD del cartucho colector a la columna cromatográfica.

La TD se realiza mediante la inserción de los cartuchos colectores en un bloque de aluminio que sirve como medio de calentamiento y es controlado por un sistema electrónico de temperatura, previamente calibrado mediante la utilización de un ventilador que estabiliza la temperatura e impide la inercia del sistema. El sistema de calentamiento fue construido en el departamento de electrónica del CCA de la UNAM.

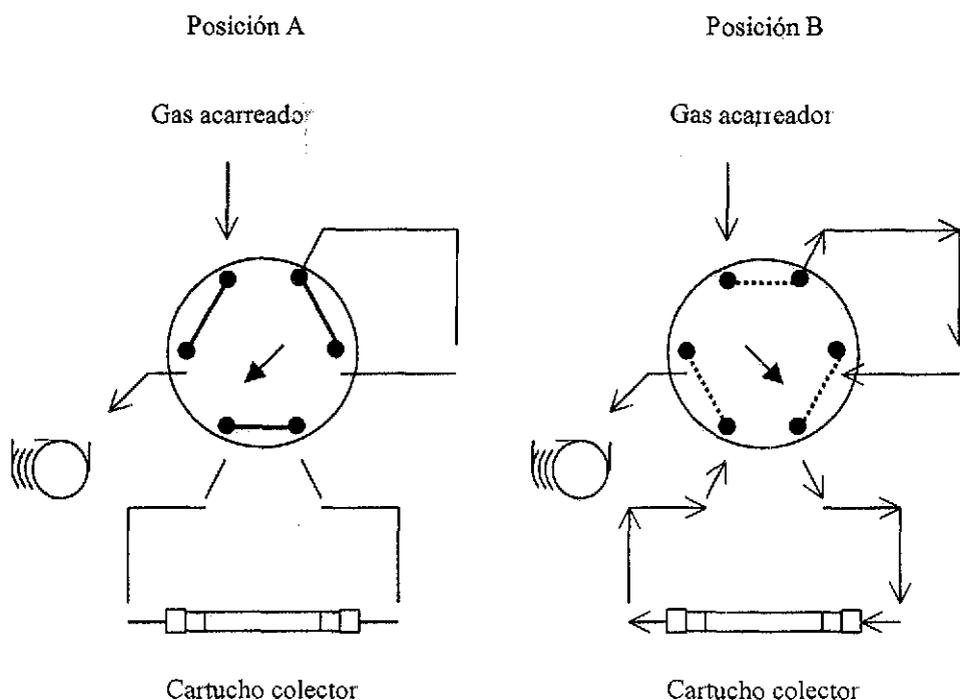


Figura 4. Forma de operación de la válvula de seis vías para llevar a cabo una inyección vía TD en línea a un cromatógrafo de gases.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



El sistema de inyección vía TD desarrollado carece de una purga entre el cartucho colector y la columna cromatográfica lo que obliga a que todo el material adsorbido en el cartucho colector sea inyectado a la columna cromatográfica. Esto impide el análisis de muestras concentradas con una cantidad mayor por compuesto a la capacidad de carga de la columna empleada (~ 100 a 150 ng).

El enfoque del pulso de la inyección vía termodesorción se llevo a cabo enfriando la columna cromatográfica con nitrógeno líquido (crioenfoque en columna).

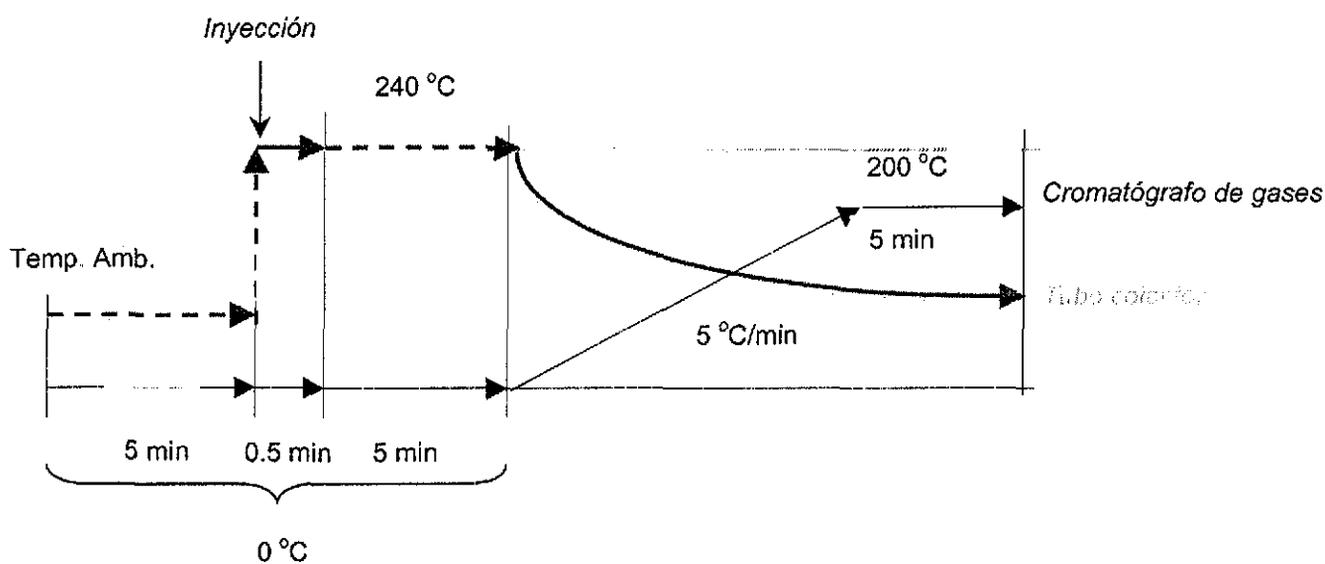
El arreglo de los pasos de la válvula Valco y la oportuna colocación manual del bloque de calentamiento hacen posible llevar a cabo todas las etapas necesarias para realizar una inyección vía TD a un cromatógrafo de gases, como son; purgar el aire del cartucho colector, precalentar el cartucho colector, posición de inyección y posición de no inyección.

La sincronización de los diferentes eventos para llevar a cabo una inyección vía TD se muestran con claridad en el esquema de la Figura 5, el cual muestra cambios de temperatura en el horno cromatográfico y en el cartucho colector, así como los cambios de la válvula Valco y los tiempos en los cuales se coloca manualmente el bloque de calentamiento en el cartucho colector. La línea punteada representa la posición de inyección de la válvula (posición B) y la línea continua representa posición de no inyección de la válvula (posición A)

El aire ocluido en el empaque del adsorbente del cartucho colector es purgado hacia la columna cromatográfica la cual está en esos momentos preparada -congelada- para llevar a cabo el enfoque de la inyección. Los equipos comerciales realizan esta etapa con un gas auxiliar y no en línea a la columna cromatográfica. En un futuro, para otros trabajos similares se sugiere un rediseño del sistema TD con el propósito



de llevar a cabo esta etapa de enfoque fuera de línea al cromatógrafo de gases mediante el uso de otra válvula GC y el uso de un gas auxiliar.



**Figura 5.** Descripción esquemática del funcionamiento de la válvula Valco en sus posiciones A y B.

En la Figura 6 se presenta un esquema del inyector de termodesorción TD /GC, acoplado a un cromatógrafo de gases y los componentes del sistema de calentamiento que desorbe a los cartuchos colectores.

La velocidad del gas de purga del cartucho colector determina la velocidad de la desorción térmica de este. A mayor velocidad de la desorción térmica menor es el ancho del pulso de la banda de inyección en la columna cromatográfica, es decir, menor y mayor será el ancho y la altura de las señales cromatográficas respectivamente, es por ello que se busca una desorción térmica rápida.

Para evaluar el sistema de inyección propuesto se decidió utilizar hidrógeno como gas acarreador con una velocidad de dos veces la Velocidad del Gas Práctica y



Óptima (OPGV). Fijar la velocidad optima a un valor mas alto no solo contribuye a disminuir el ensanchamiento de banda del pulso de la inyección (es decir, menor sería el ancho de las señales cromatográficas), sino además compensa el decremento de la velocidad lineal con el incremento de la temperatura de la columna cuando se usa un programa de temperatura, el gas acarreador de la columna cromatográfica desorbe también al cartucho colector.

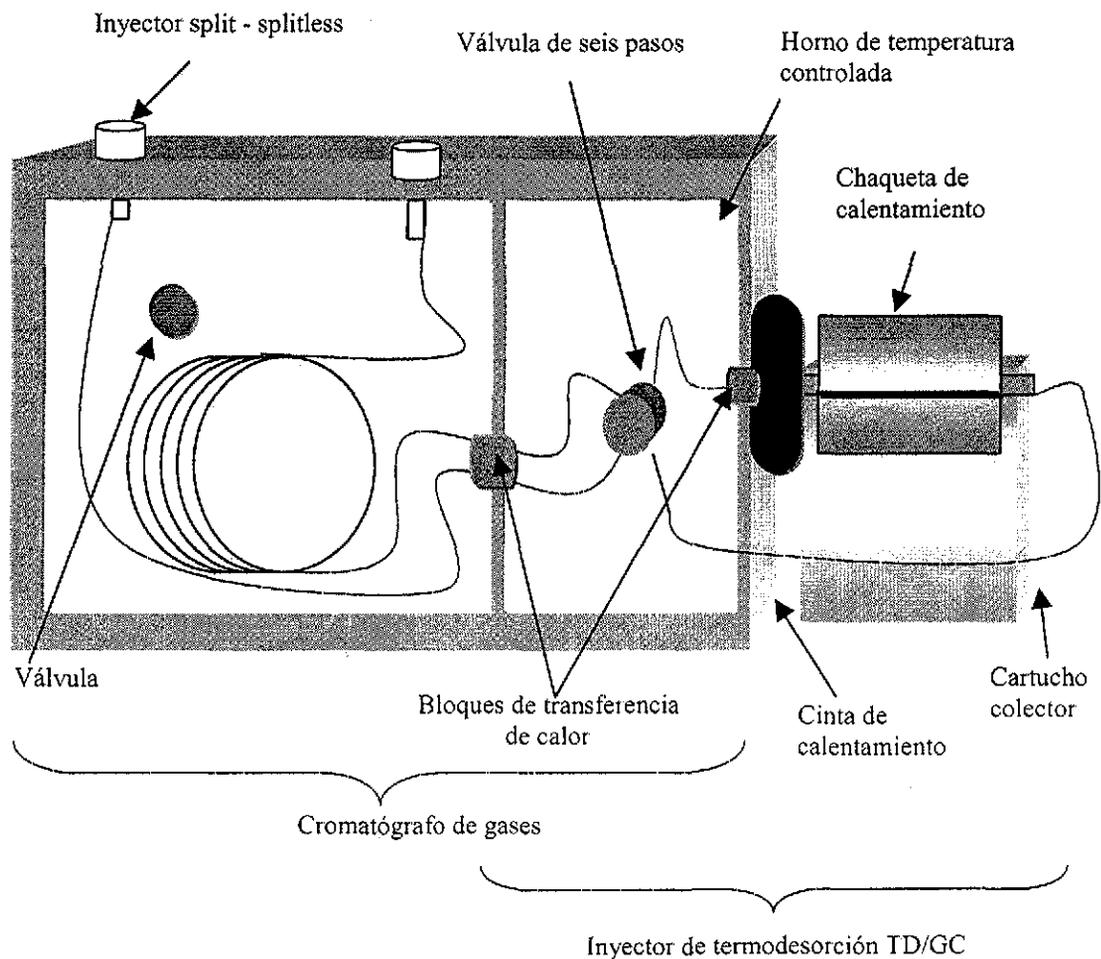


Figura 6. Inyector de TD acoplado a un cromatógrafo de gases (TD/GC).



#### 4.3.1.1. Condiciones para la termodesorción (TD).

De acuerdo a las condiciones óptimas encontradas para el análisis cromatográfico de terpenos, se definieron las condiciones experimentales de inyección vía TD, Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones experimentales para la inyección vía TD.

Gas de inyección	hidrogeno
Tiempo para purgar el aire	5 min
Tiempo de precalentamiento	0.5 min
Tiempo de inyección	5 min
Flujo de inyección	1.3 ml/min
Temperatura de inyección	240 °C
Temperatura de la válvula de seis pasos	170 °C
Temperatura de las líneas de transferencia	≈170 °C

El tiempo de inyección (5 min) corresponde a casi cinco veces el tiempo para desalojar el volumen del cartucho si estuviera vacío a un flujo de inyección de 1.3 ml/min (velocidad del gas acarreador), se corroboró que bajo estas condiciones experimentales la desorción térmica de los cartuchos colectores era completa para los estándares de terpenos.

Posteriormente se procedió a la calificación del mismo, es decir, probar su buen desempeño a nivel laboratorio antes de llevar a cabo análisis de campo (Hernández, 2002).

Con el estudio para evaluar la eficiencia del inyector de TD, tomando como referencia al inyector *split - splitless* (en modo *splitless*) contra el que se compararon los parámetros de ancho de pico, factor de asimetría, resolución y recobro, se detectaron tres zonas frías en el sistema, exactamente en la conexión del cartucho



colector con la válvula de seis pasos, en la línea de transferencia ubicada entre el horno cromatográfico y el horno de la válvula de seis pasos y entre la válvula y el cartucho colector.

Después de buscar los medios para calentar estas zonas, que eran de difícil acceso, se optó por utilizar bloques de transferencia de calor hechos de aluminio acoplados al horno de la válvula, según Hernández, 2002 la temperatura de este horno ayudaría a calentar a los bloques por simple conducción térmica, lo cual funcionó perfectamente.

#### 4.3.2. Análisis cromatográfico.

Las muestras ambientales son muestras muy complejas que requieren técnicas analíticas con una gran capacidad de especiación, es por ello que se utiliza generalmente la cromatografía de gases de alta resolución para poder separar todos los componentes de estas.

Una vez que los VOC's de origen biológico adsorbidos en los cartuchos colectores fueron transferidos a un cromatógrafo de gases a través del inyector por TD, se obtienen dos grupos de datos del cromatograma de gases que resulta. La salida del detector es procesada, ya sea por un registrador de datos computarizado o bien por un simple registrador de tira de papel. El primer grupo de datos obtenidos es simplemente el tiempo que le toma a un compuesto dado viajar a través de la columna, esto es el tiempo desde el punto de inyección, hasta el máximo del pico que pasa a través del detector. Este tiempo es referido a un tiempo de retención ( $t_R$ ) y esta información del valor de  $t_R$  es utilizada en un análisis cualitativo. El segundo grupo importante de información que es obtenido, es simplemente el tamaño del pico, y esta información es utilizada para realizar un análisis cuantitativo (Frederick, 1985).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Los terpenos que se buscan específicamente son los monoterpenos  $C_{10}H_{16}$  como el  $\alpha$  - pineno,  $\beta$  - pineno, canfeno,  $\alpha$  - terpineno etc, los estándares empleados fueron de un kit de estándares de terpenos no certificados de ThetaKits al 10% p/v en etanol (Cat. No. TK-105) de Chromatography Research Supplies y un estándar de 3 - careno al 95 % de Aldrich (11, 557-6)

El tubo de colecta se analiza mediante cromatografía de gases empleando un sistema TD/GC (descrito en el punto 4.3.1.) El análisis cualitativo se lleva a cabo mediante tiempos de retención relativos a un marcador.

#### 4.3.2.1. Condiciones para el análisis por GC.

Las condiciones experimentales para el análisis cromatográfico de terpenos en aire se optimizaron, siendo las siguientes. Tabla 8.

**Tabla 8.** Condiciones generales para el análisis GC de terpenos mediante la inyección por TD.

Condiciones Cromatográficas	
Columna cromatográfica	DB - 1
Largo	60 m
Diámetro interno	0.25 mm
Espesor de película	0.25 $\mu$ m
Gas acarreador	Hidrógeno
Velocidad del gas acarreador	1.3 ml/min
Temperatura inicial (Cryofocus)	0 °C
Tiempo de temperatura inicial	6 min
Velocidad de calentamiento	4 °C/min
Temperatura final	250 °C
Tiempo de la temperatura final	5 min
Temperatura del detector FID	250 °C



La curva de calibración se realizó de 150 ng por microlitro al límite de detección del método (Aproximadamente un ng por microlitro) y se presenta en la sección 5.2 de resultados.

Considerando la técnica de la toma de muestra y la complejidad de la matriz involucrada, se decidió calibrar en función del rango operativo del detector FID, es decir, como límite inferior y superior de la curva de calibración se consideró al límite de detección del FID ( $\approx 1$  ng) y la capacidad de carga de la columna ( $\approx 150$  ng) respectivamente, dicho intervalo asegura trabajar en el rango lineal del FID.

#### 4.3.2.2. Análisis cualitativo.

##### 4.3.2.2.1. Calibración por tiempos de retención relativos.

Para la calibración de los tiempos de retención se decidió, utilizar un marcador para el tiempo de retención, cuya finalidad es referenciar a éste todos los tiempos de retención absolutos, lo cual cancela fluctuaciones en el tiempo de retención esperado debido a variaciones inherentes a la inyección. Este compuesto debe cumplir con cinco condiciones básicas: alta volatilidad, alta pureza, no debe coeluir con ningún compuesto (buscado y no buscado), no debe estar presente en la matriz original y debe salir de preferencia en medio del perfil característico. Por ensayos de prueba y error se determinó que el undecano es un buen marcador para estos fines.

Para calcular el tiempo de retención esperado ( $Tr_{est}$ ) se emplea la Ecuación 8:

$$Trr = \frac{Tr_{est} - T_0}{Tr_{marc} - T_0} \quad (8)$$

Donde:

$Trr$  Tiempo de retención relativo.



$T_0$	Tiempo muerto de la columna.
$T_{r\ est}$	Tiempo de retención del estándar.
$T_{r\ marc}$	Tiempo de retención del marcador.

El método del tiempo de retención relativo obliga entonces a agregar el marcador a la muestra antes de su análisis TD/GC

A pesar de que el método cancela en teoría variaciones en el tiempo de retención esperado, en realidad esta medida está sujeta a variaciones también, por lo que es necesario determinar intervalos o ventanas de los tiempos de retención esperados de la siguiente forma con la Ecuación 9:

$$T_{rr\ real} = T_{rr} \pm s(T_{rr}) \quad (9)$$

Donde:

$s(T_{rr})$  Desviación estándar del tiempo de retención relativo.

De acuerdo al método propuesto, se procedió a determinar los intervalos de los tiempos de retención relativos para cada monoterpeneo, inyectando para ello seis réplicas de una solución estándar que contenía a todos éstos incluyendo al undecano.

Con el tiempo de retención relativo máximo y mínimo se calcularon los intervalos de los tiempos de retención esperados para cada compuesto (Ecuación 8).

#### 4.3.2.3. Análisis cuantitativo.

Habiendo realizado el análisis cualitativo, se procedió a con el análisis cuantitativo realizando los muestreos a las diferentes temperaturas de 15, 18, 21, 24 y 27 °C para cada uno de los *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*, de acuerdo a las



condiciones experimentales de la Tabla 6. La cuantificación se llevó a cabo con las curvas de calibración obtenidas del estudio de linealidad del sistema TD presentadas en la Figura 8 de la sección 5.2 de la presente Tesis. Considerando que los analitos en el muestreo, son semivolátiles, se emplea la fortificación directa del cartucho colector a través de un inyector CG para columna empacada.

#### 4.4. Cálculo para obtener los factores de emisión.

Con el método experimental optimizado, se pueden realizar los cálculos para la determinación de factores de emisión de hidrocarburos biogénicos en muestras reales.

Después de la toma de muestra se procedió a cortar y secar la parte apical de los *Pinus ayacahuite* y *montezumae* que estuvo dentro de la cámara de muestreo, las ramas, son deshojadas y las hojas se mantienen en una estufa a 70 °C durante 72 horas, según procedimiento indicado por Imaz, (1995), para determinar el peso seco constante de biomasa foliar, siendo de 17.57 gr.

Considerando la masa calculada de la curva de calibración para cada terpeno, el tiempo de muestreo, los flujos de entrada y de salida de la cámara de muestreo y el peso seco de biomasa foliar, se calculó el factor de emisión de la Ecuación 10.

$$\text{Factor de emisión} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{gr b.s.} \times \text{h}} \right) = \frac{(\text{Masa de compuesto} (\eta\text{g}))(\text{Relación de Flujos})}{(\text{Masa Foliar Seca} (\text{g}))(\text{Hora de Muestreo} (\text{h}))(1000)} \quad (10)$$

Donde:

Relación de flujos = 100



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Blancos testigo.

En la Figura 7, se muestra un blanco general del sistema de muestreo, de acuerdo con lo indicado en 4.2.2., los blancos, involucran la purificación del aire que entra a la cámara de muestreo, el acondicionamiento de los cartuchos colectores y la limpieza de la cámara y líneas de muestreo. Los blancos fueron corridos bajo las mismas condiciones preestablecidas para el análisis, puede apreciarse que el sistema es capaz de dar blancos bastante aceptables así también se verifico con un cartucho de control que no existiera fuga de ningún terpeno del cartucho colector y considerando que los blancos de un sistema de muestreo a nivel traza son altamente sensibles a la calidad de los sistemas de limpieza.

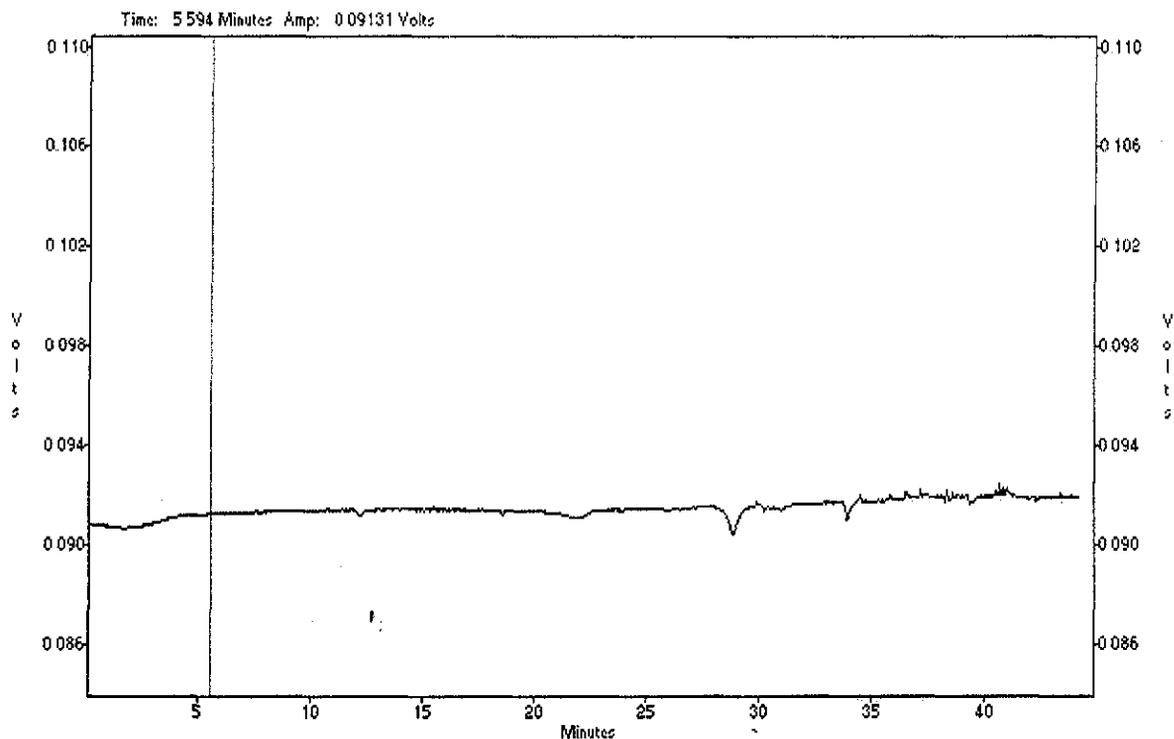


Figura 7. Blanco general del sistema para el muestreo de aire.



### 5.2. Linealidad del sistema TD (curva de calibración).

Para demostrar la linealidad del método, se prepararon cinco diferentes concentraciones para cada uno de los terpenos a evaluar, inyectándose por triplicado. En la Figura 8 se muestran las curvas de calibración de los monoterpenos utilizados en la calibración.

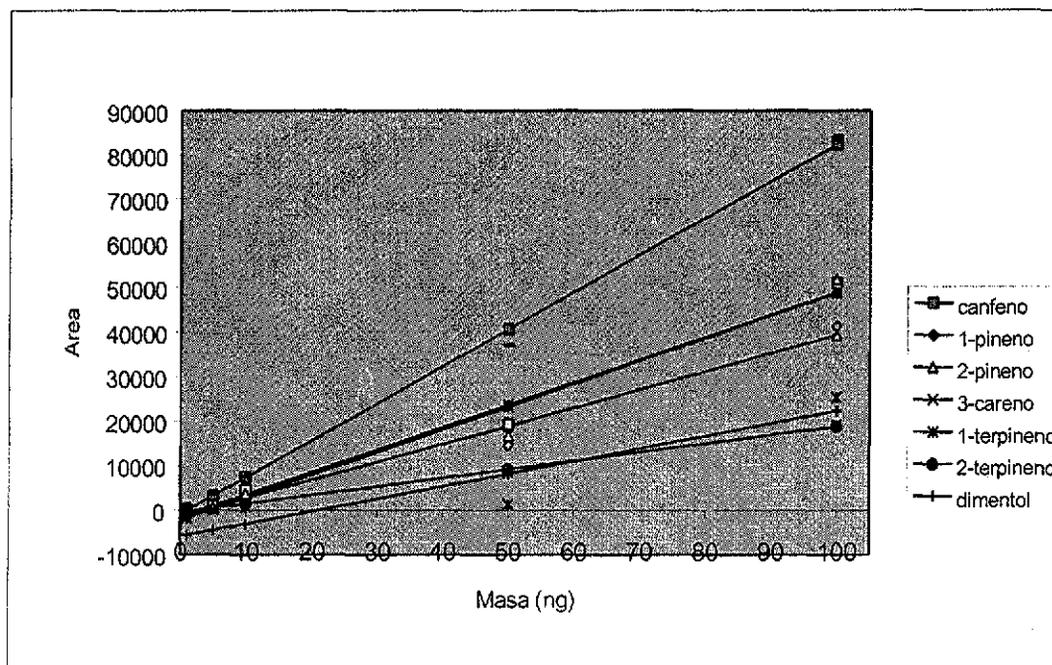


Figura 8. Curvas de calibración para algunos monoterpenos

De los análisis de regresión lineal se muestran la pendiente (factor de respuesta, Fr), los factores de correlación (r), y la ordenada al origen para cada una de las curvas de calibración de los monoterpenos evaluados, ver Tabla 9.

Tabla 9. Resultados del análisis de la regresión lineal

Compuesto	Fr	Ordenada	r
1-pineno	507.97	-1886.11	0.9954
Canfeno	833.69	-962.37	0.9982
2-pineno	406.34	-1354.55	0.9893
3-careno	504.16	-1456.62	0.9929
1-terpineno	511.10	-2309.20	0.9852
2-terpineno	193.05	-409.95	0.9981

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Como se puede observar, el inyector TD tiene una excelente linealidad ( $r \approx 0.99$ ). Los datos de estas curvas de calibración servirán para el análisis cuantitativo.

### 5.3. Análisis cualitativo.

#### 5.3.1. Tiempos de retención relativos.

De acuerdo al algoritmo para el cálculo del análisis cualitativo (4.3.2.2.1.), se determino el tiempo de retención relativo de cada uno de los estándares terpénicos en función del undecano, los cuales se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Tiempos de retención relativos de algunos monoterpenos en función del undecano.

Compuesto	Trr promedio	Desviación estándar (n=6)	Trr mínimo	Trr máximo
$\alpha$ -pineno	0.7383	0.0055	0.7329	0.7438
Canfeno	0.7527	0.0095	0.7432	0.7621
$\beta$ -pineno	0.7914	0.0186	0.7728	0.8101
3-careno	0.8552	0.0025	0.8527	0.8576
$\beta,\gamma$ -terpineno	0.8661	0.0022	0.8639	0.8682
d-limoneno	0.8807	0.0023	0.8784	0.8831
Linalool	0.9321	0.0306	0.9015	0.9627
Fenchone	0.9759	0.0001	0.9758	0.9759
2-pinanol	1.0329	0.0148	1.0181	1.0477
Isopulegol	1.0427	0.0165	1.0262	1.0592
1-borneol	1.0603	0.0025	1.0578	1.0628
Dimentol	1.0752	0.0026	1.0726	1.0778
$\alpha$ -terpineol	1.0907	0.0019	1.0889	1.0926
Dihidrocarveol	1.0974	0.0013	1.0962	1.0987
Citronelloi	1.1455	0.0026	1.1429	1.1482
Pulegone	1.1476	0.0028	1.1448	1.1504
Piperitone	1.1611	0.0027	1.1584	1.1639

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### 5.3.2. Perfiles de emisión en *Pinus montezumae* y *Pinus ayacahuite*.

Los análisis cromatográficos GC/FID de los perfiles de las emisiones biogénicas en ambas especies de *Pinus* mostraron ser matrices complejas, a 15 °C los compuestos identificados representan el 20 % del total de picos, mientras que a 27 °C éstos corresponden al 10 %. Así mismo, los perfiles de emisión resultaron ser muy semejantes para ambas especies salvo algunos compuestos minoritarios. En la Figura 9, se muestran los perfiles de emisión generados por ambos *Pinus*.

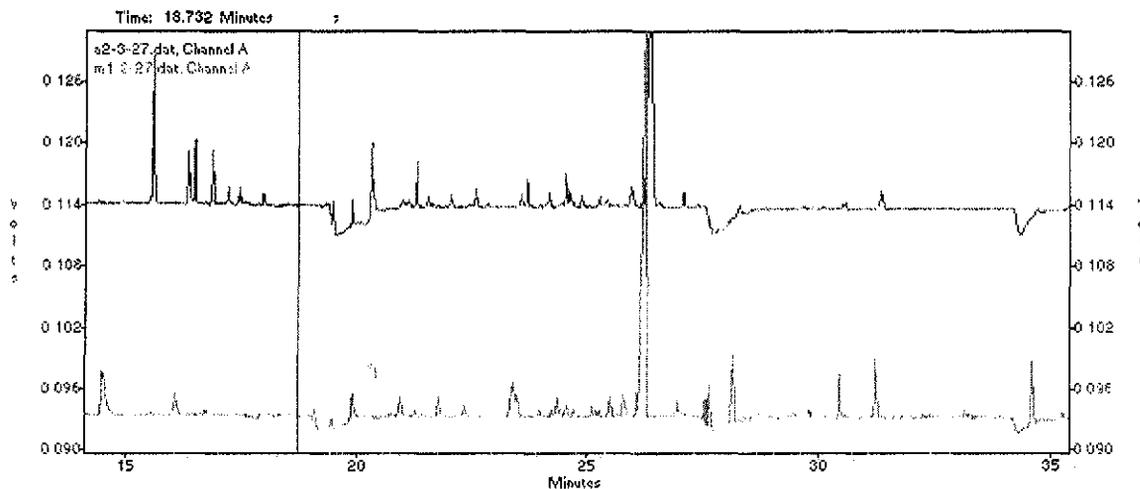


Figura 9. Perfiles de emisión para *Pinus ayacahuite* (a2) y *Pinus montezumae* (m1).

El análisis cualitativo determinó que *Pinus montezumae* emite  $\alpha$ -pineno, 3-careno,  $\beta$ -pineno, canfeno; mientras que *Pinus ayacahuite*, los anteriores además del  $\alpha$  ó  $\gamma$ -terpineno (ambos isómeros coeluyen bajo las condiciones propuestas para el análisis cromatográfico).

Los análisis de las emisiones a diferentes temperaturas mostraron que el número de compuestos emitidos es proporcional a la Temperatura de Exposición durante la Toma de Muestra (TEdTM), esto puede significar que no necesariamente ciertos

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



compuestos aparecen a determinada temperatura, sino que se alcanza el umbral de detección para estos compuestos, el cual es una función que depende del compuesto en cuestión, del detector del equipo (FID), del tiempo y flujo de muestreo.

En la Figura 10, se muestra el número de compuestos detectados en relación con la TEdTM de la planta.

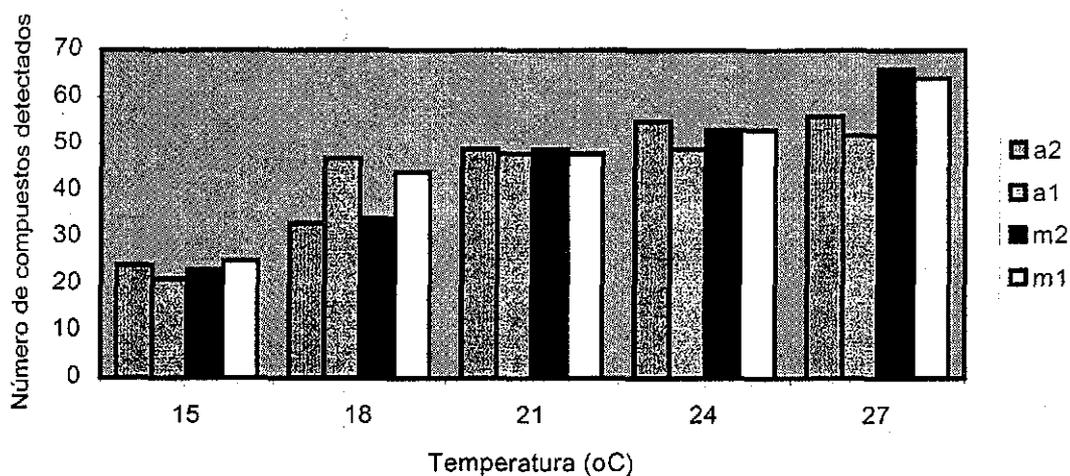


Figura 10. Número de compuestos registrados con relación a la TEdTM.

Donde a1 y a2 corresponden a los *Pinus ayacahuite* ejemplar No.1 y No. 2.

m1 y m2 corresponden a los *Pinus montezumae* ejemplar No.1 y No. 2.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



#### 5.4. Relación de los factores de emisión con la temperatura.

Los perfiles obtenidos de los factores de emisión, observan una relación exponencial con respecto a la TE<sub>d</sub>TM de la planta, como se puede observar para *Pinus ayacahuite* en la Figura 11 y *Pinus montezumae* en la Figura 12.

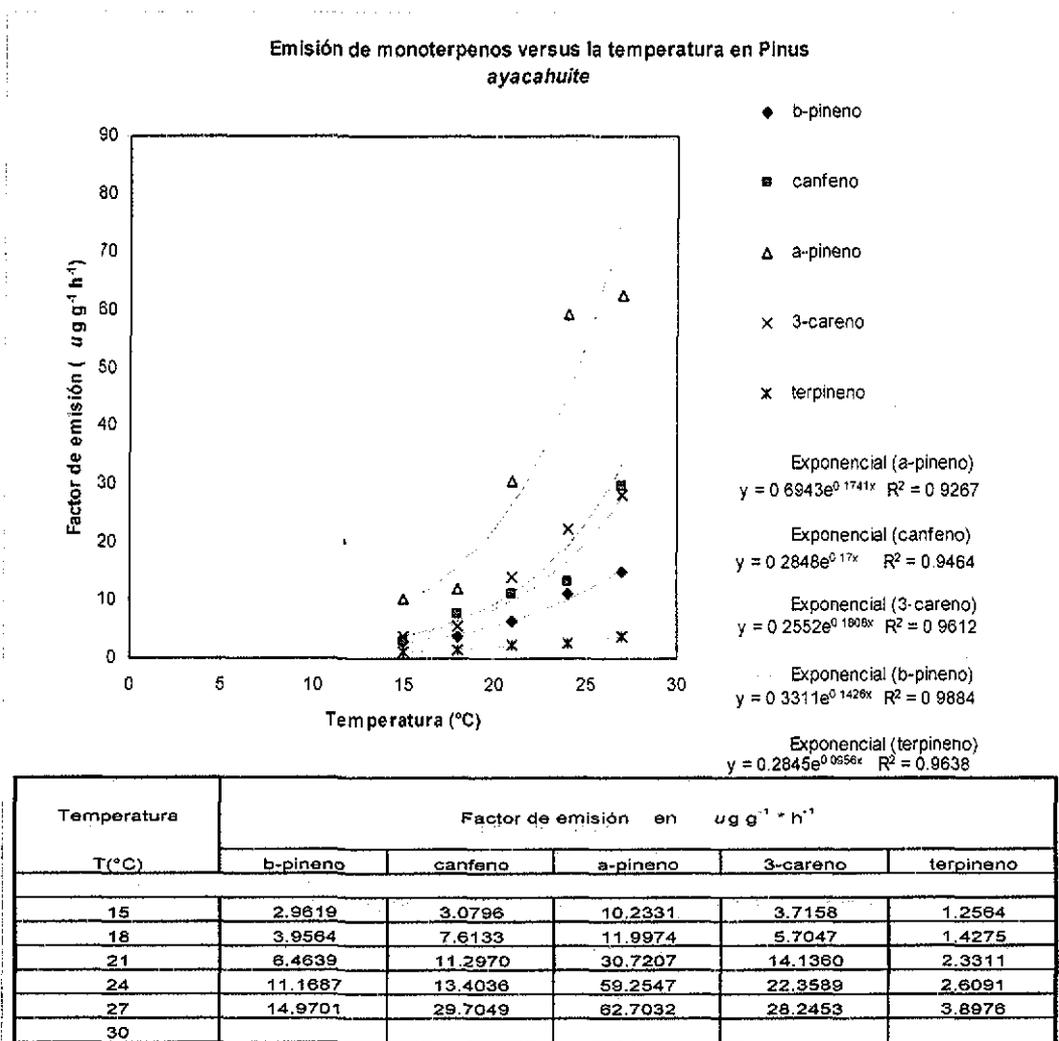
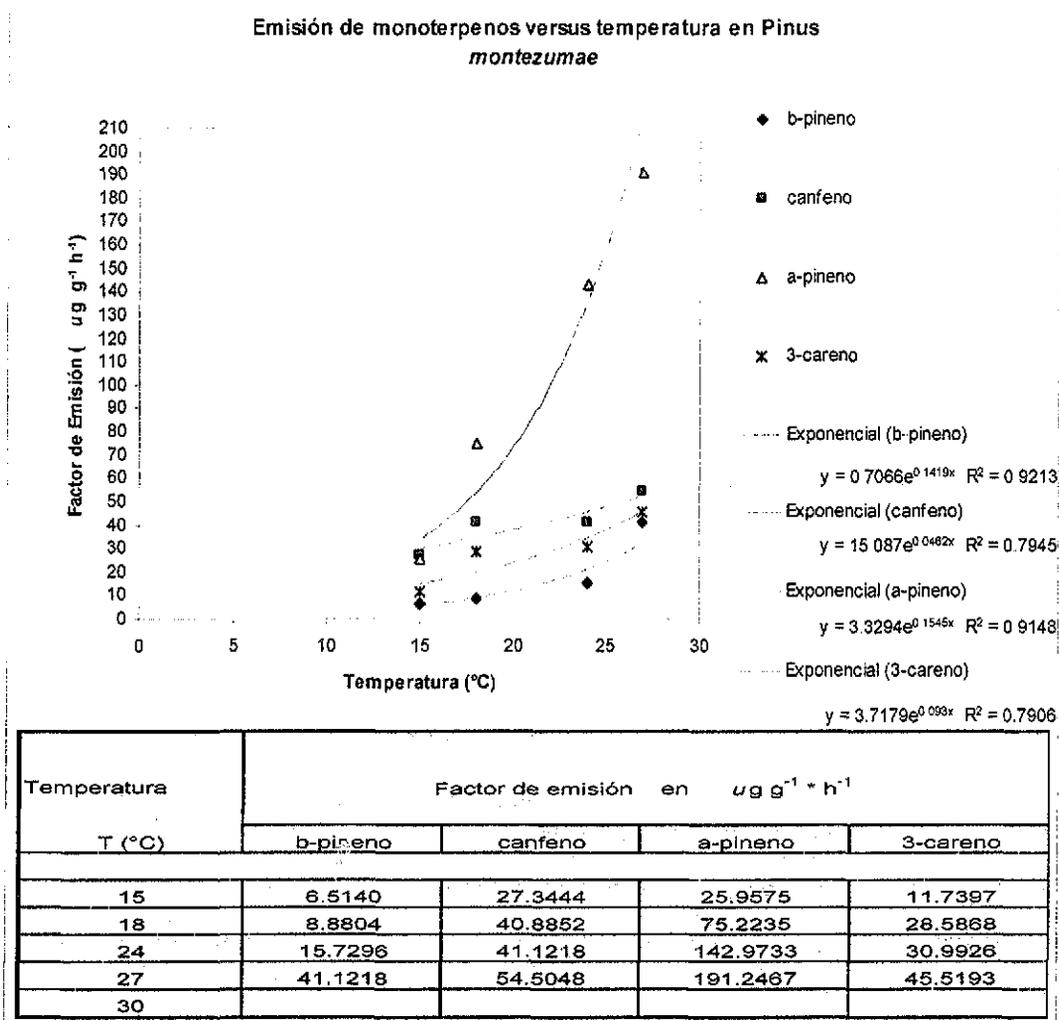


Figura 11. Emisión de monoterpenos a diferentes TE<sub>d</sub>TM en la especie *Pinus ayacahuite*.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura 12.** Emisión de monoterpenos a diferentes TE<sub>d</sub>TM en la especie *Pinus montezumae*.

Los factores de emisión obtenidos en las Figuras 11 y 12, para el  $\alpha$ -pineno a temperaturas más altas son un orden de magnitud mayor en relación a los factores de emisión de los otros monoterpenos, y son superiores también a los valores reportados en la literatura como se observa en los resultados del estudio realizado por Tingey y Burns, 1980 en cinco especies del género *Pinus*, con valores en un intervalo de 2.6 a 11.0  $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  sobre una base de peso seco. Un intervalo similar fue encontrado para emisiones de dos especies de *Picea* por Evans et al., 1985.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Estos valores altos en los factores de emisión para el  $\alpha$ -pineno pueden deberse a errores experimentales o bien estar relacionados con la manipulación de la planta, de acuerdo con Sabillon, 2001 quién menciona que en estudios en plantas emisoras de monoterpenos utilizando el método de encierro, se reporta una interrupción en la emisión después de un leve estrés mecánico como sería la colocación de la cámara de encerramiento sobre la rama (Juuti et al., 1991; Arey et al., 1995; Yatagai et al., 1995 y Staudt, 1997). En un estudio reciente realizado en laboratorio en un ejemplar joven de *Pinus pinea* (3 años), Loreto et al., 2000 estudiaron la diferencia en emisión entre acículas intactas y otras seccionadas y encontraron que las acículas seccionadas, ya sea en la luz o en la oscuridad, emiten masivamente los monoterpenos contenidos en los conductos de resina, principalmente limoneno y  $\alpha$ -pineno. A partir de lo anterior, estos autores sugieren que la emisión de monoterpenos es una función defensiva de las plantas, especialmente cuando son jóvenes. Además, este fenómeno sólo ha sido observado en plantas que almacenan monoterpenos en órganos secretores (p.e, familias Pinaceae y Labiaetae), y son una fuente potencial de error cuando se estudia la emisión con cámaras de encerramiento dinámico en periodos cortos ("short-term"). Es probable que durante los muestreos realizados a las plantas de *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae* con la manipulación, aun cuando fuera mínima, se haya generado algún tipo de estrés físico en ellas, y que su efecto se vea reflejado en los resultados del factor de emisión principalmente para el  $\alpha$ -pineno.

#### **5.4.1. Análisis de los factores de emisión en función de la TEdTM.**

Con el objetivo de minimizar los efectos de la temperatura y la variabilidad de las emisiones, así como también comparar estos valores con los reportados en la literatura. Los factores de emisión experimentales se ajustaron a condiciones



estándar (30 °C) utilizando la Ecuación 1, establecida por Tingey *et al.*, 1980 y Guenther *et al.*, 1993.

$$M = M_s \times \text{Exp}(\beta(T - T_s)) \quad (1)$$

Donde M es la emisión medida a temperatura T,  $\beta$  es la pendiente de la relación  $\ln M/dT$ , y  $M_s$  la emisión a temperatura estándar. Los valores de la pendiente reportados en la literatura están en el intervalo de 0.057 y 0.144 K<sup>-1</sup>, aunque se acepta generalmente el valor medio de 0.09 K<sup>-1</sup> (Guenther *et al.*, 1993).

A pesar de que para algunos compuestos se ha observado la influencia de la luz y la temperatura en el comportamiento de la emisión; en la literatura se reportan las emisiones de esta especie normalizadas sólo con respecto a la temperatura (Street *et al.*, 1997).

El modelo propuesto por Tingey *et al.*, 1980 para las emisiones de monoterpenos provenientes de *Pinus* no considera una influencia de la luz en periodos, asume que la emisión es una volatilización de los monoterpenos provenientes de los órganos de depósito de la hoja que se incrementa en forma exponencial con la temperatura descrita por la Ecuación 1.

En la Figura 13, se muestran las gráficas que resultan después de estandarizar los factores de emisión a 30 °C, así como las ecuaciones que describen la relación lineal entre el logaritmo natural del factor de emisión ( $\ln M$ ) versus la diferencia de (T -  $T_s$ ), obtenidas para cada monoterpeno identificado en *Pinus ayacahuite*.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

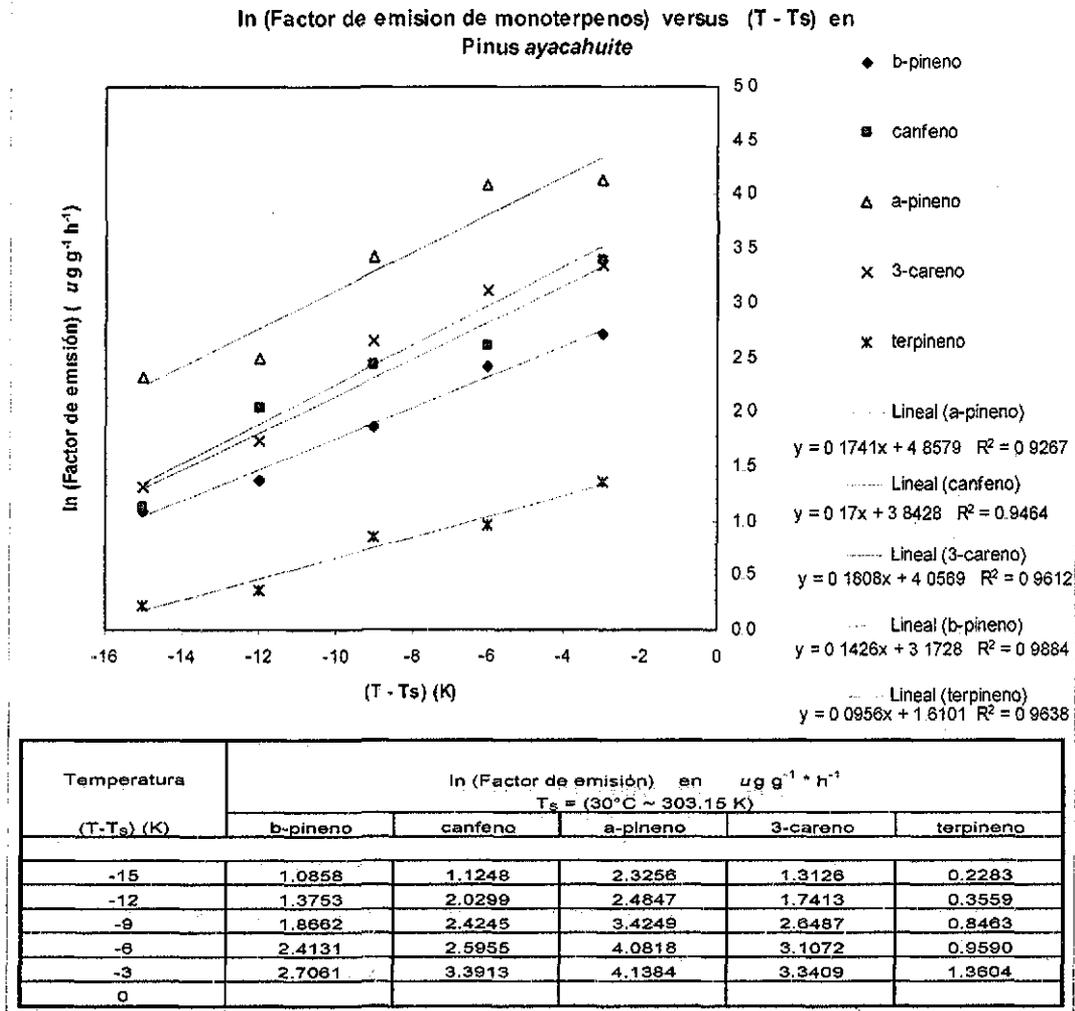


Figura 13. Logaritmo natural del factor de emisión de *Pinus ayacahuite* con respecto a la TEdTM de la planta referida a 30 °C (T - T<sub>303.15 K</sub>).

En la figura 14, se muestra la gráfica que resultan después de estandarizar los factores de emisión a 30 °C, así como las ecuaciones que resultan de la relación lineal entre el logaritmo natural del factor de emisión (ln M) versus la diferencia de (T-Ts), obtenidas para cada monoterpeno identificado en *Pinus montezumae*.

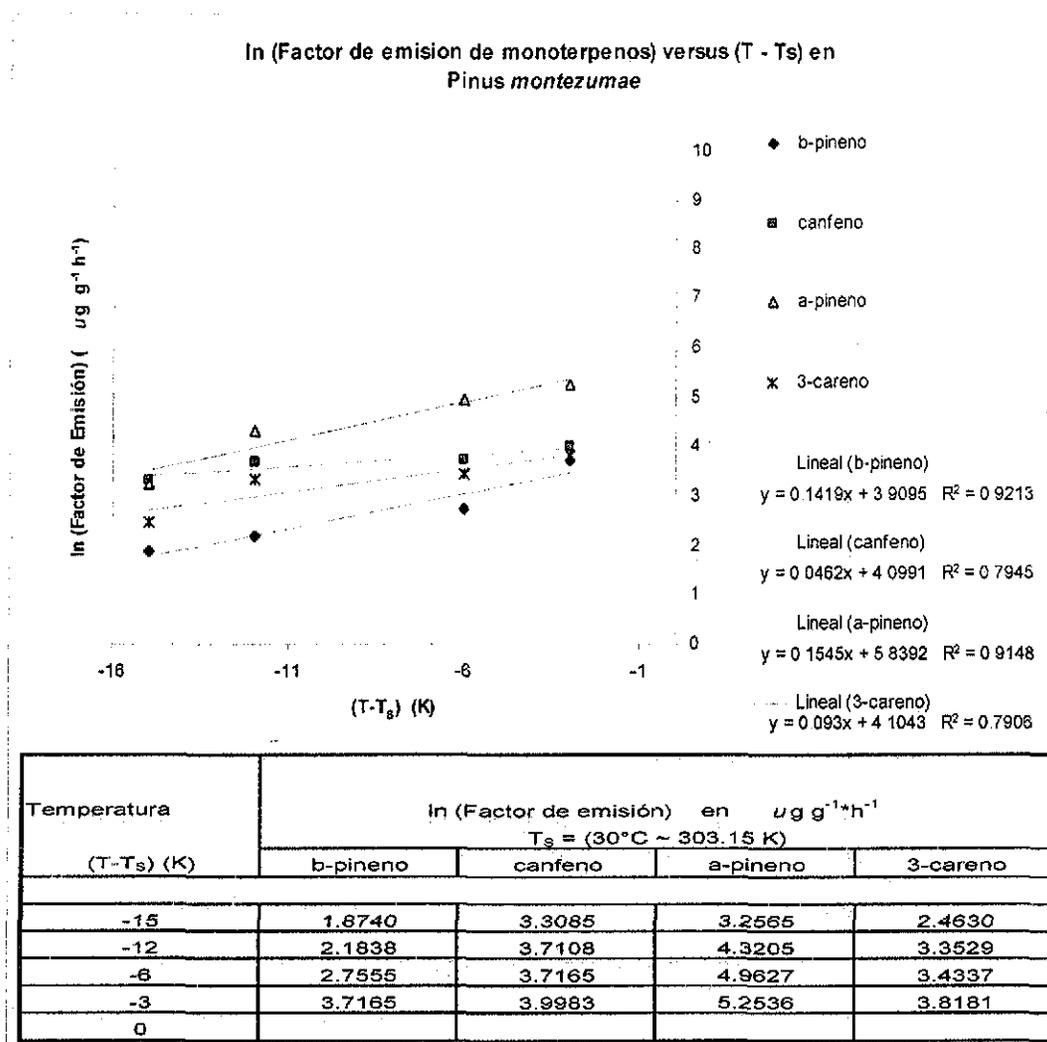


Figura 14. Logaritmo natural del factor de emisión de *Pinus montezumae* con respecto a la TEdTM de la planta referida a 30 °C (T - T<sub>303.15 K</sub>).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Por último en la Tabla II se muestran los resultados obtenidos para los valores de  $\beta$  (K<sup>-1</sup>) correspondientes a la pendiente de la relación lineal que resulta después de realizar el ajuste entre el logaritmo natural del factor de emisión (ln M) y la temperatura (K), así como de sus correspondientes coeficientes de correlación (r<sup>2</sup>), para cada monoterpeno detectado en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*.

Tabla 11. Cuadro resumen de los resultados obtenidos para  $\beta$  ( $K^{-1}$ ) y  $r^2$ 

Especie	Compuesto	Pendiente ( $\beta$ , $K^{-1}$ )	$r^2$
<i>Pinus ayacahuite</i>	$\alpha$ -pineno	0.1741	0.9267
	$\beta$ -pineno	0.1426	0.9884
	Canfeno	0.1700	0.9464
	3-careno	0.1808	0.9612
	Terpineno	0.0956	0.9884
<i>Pinus montezumae</i>	$\alpha$ -pineno	0.1545	0.9148
	$\beta$ -pineno	0.1419	0.9213
	Canfeno	0.0462	0.7945
	3-careno	0.093	0.7906
	Terpineno	---	---

En la Tabla 11, se presentan los valores de  $\beta$  ( $K^{-1}$ ) se observa que sus valores están en un intervalo de  $0.0956 K^{-1}$  a  $0.1808 K^{-1}$  para el *Pinus ayacahuite* y para el *Pinus montezumae* de  $0.093 K^{-1}$  a  $0.1545 K^{-1}$ . Estos valores se encuentran en el intervalo del orden de magnitud de los valores reportados en la literatura y presentados en la Tabla 3 de esta tesis.

Las Figuras 15 y 16 muestran con claridad la relación exponencial que existe entre la emisión de  $\beta$ -pineno y la temperatura de aclimatación para *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*. Estas gráficas, se muestran individualmente para el  $\beta$ -pineno por ser el monoterpeno que presenta en sus emisiones para ambas especies un claro comportamiento exponencial con la TEdTM como lo demuestran sus coeficientes de correlación  $r^2$  en las Figuras 11 y 12, y para la linealización en las Figuras 13, 14 y Tabla 11.

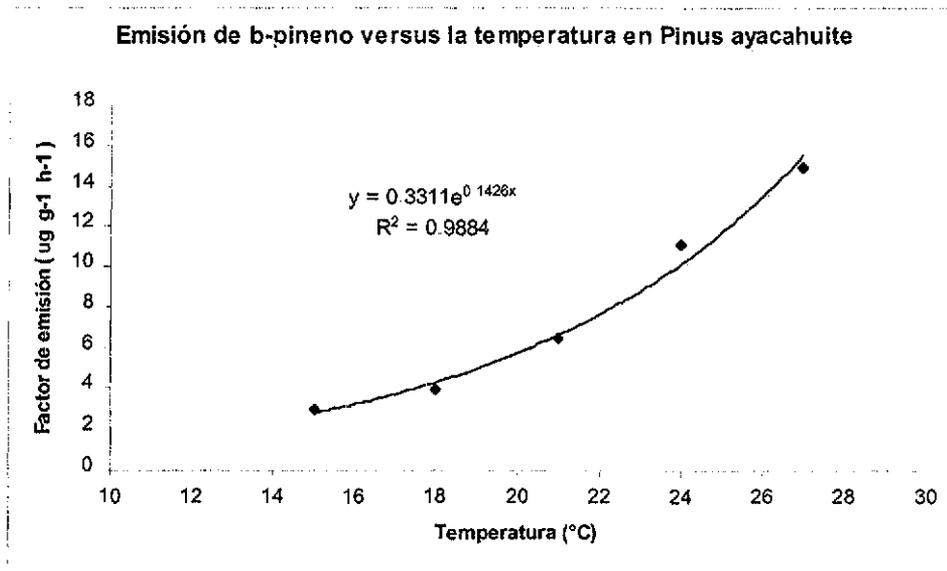


Figura 15. Emisión de  $\beta$ -pineno vs. la TEdTM en *Pinus ayacahuite*.

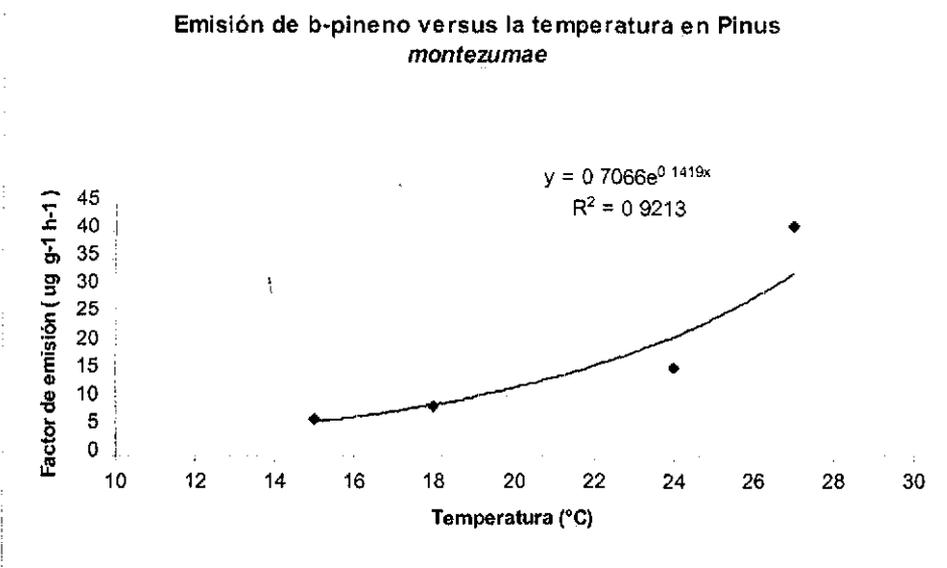


Figura 16. Emisión de  $\beta$ -pineno vs. la TEdTM en *Pinus montezumae*.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

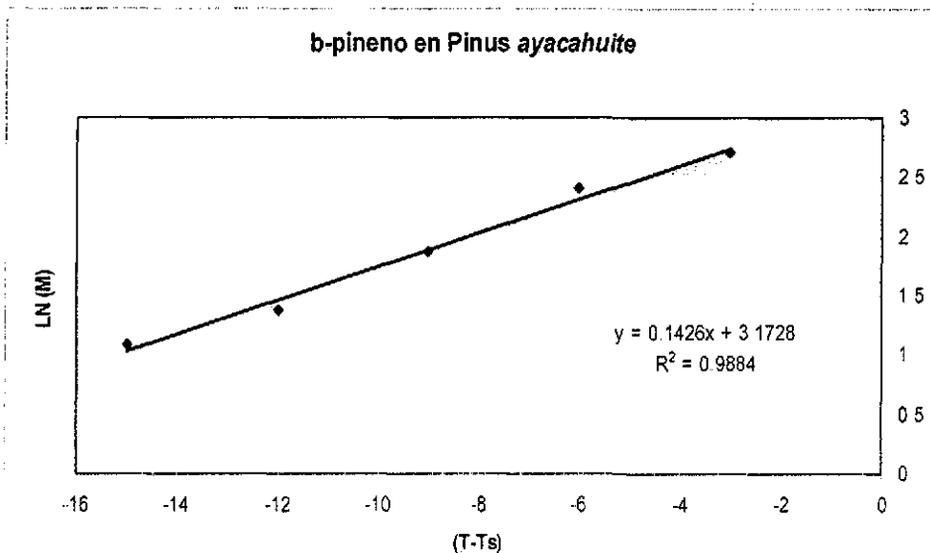


Figura 17. Logaritmo natural de la emisión de  $\beta$ -pineno vs. la TE<sub>d</sub>TM en *Pinus ayacahuite* referida a 30 °C (T - T<sub>303.15 K</sub>).

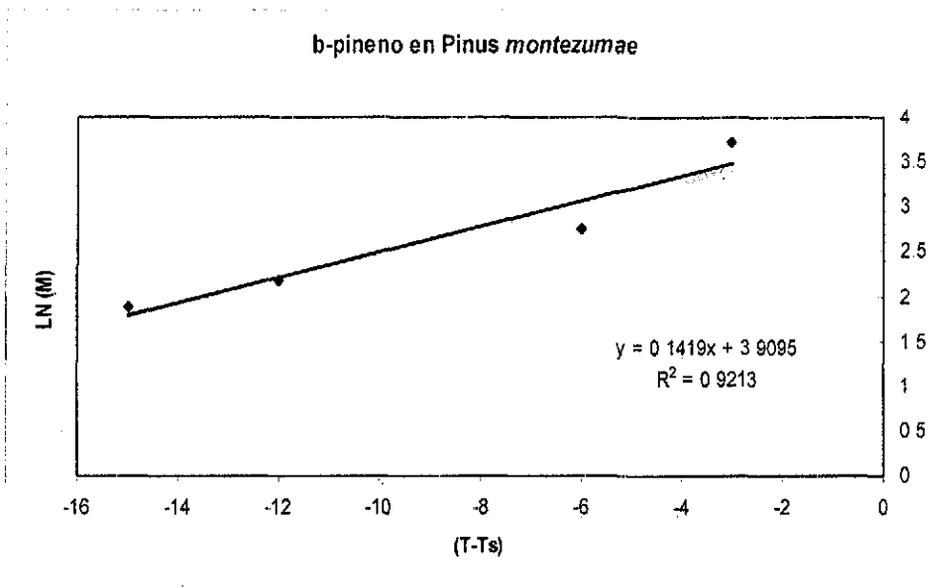


Figura 18. Logaritmo natural de la emisión de  $\beta$ -pineno vs. la TE<sub>d</sub>TM en *Pinus montezumae* referida a 30 °C (T - T<sub>303.15 K</sub>).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## 6. CONCLUSIONES

El equipo diseñado y la metodología desarrollada para el muestreo, análisis y cuantificación de las emisiones biogénicas cumplió con los objetivos generales y objetivos particulares, ya que fue eficiente, para evaluar las emisiones de monoterpenos en *Pinus ayacahuite* y *Pinus montezumae*.

Los perfiles de los factores de emisión de las especies evaluadas con la TEdTM muestran relaciones exponenciales que concuerdan con lo reportado en la literatura, así mismo el número de compuestos emitidos es proporcional a la TEdTM es decir, a mayor TEdTM se presenta una mayor emisión y un mayor número de diferentes hidrocarburos están presentes.

*Pinus ayacahuite* emite al menos los monoterpenos  $\alpha$ -pineno, careno  $\beta$ -pineno, canfeno y  $\alpha$  ó  $\gamma$ -terpineno mientras que *Pinus montezumae* emite los anteriores menos el  $\alpha$  ó  $\gamma$ -terpineno por lo que estas especies generan emisiones semejantes salvo algunos compuestos minoritarios.

Los resultados alcanzados son un buen logro, considerando el reto inicial de desarrollar a bajo costo un inyector TD en línea a un cromatógrafo de gases (TD/CG) y tomando en cuenta la complejidad de la matriz involucrada.

El sistema de muestreo desarrollado para el presente estudio, tiene grandes posibilidades de ser utilizado en una gran variedad de sistemas biológicos, lo cual permitirá hacer estudios de manera más puntual a nivel de laboratorio o en campo.

Un problema fuerte que se presentó en la realización de estos estudios, fue la identificación de cada una de las especies de hidrocarburos biogénicos presentes en



el análisis cromatográfico, por lo que es importante y se recomienda desarrollar los métodos de análisis mediante cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (MS) y obtener los estándares o índices de retención de estas especies desconocidas y tener así una mejor comprensión de la química de estas emisiones. Con lo que se espera que el próximo paso de este proyecto sea el acoplamiento de una réplica de este inyector TD a un detector másico (TD/CG/EM), lo que permitirá confirmar el análisis cualitativo.

Con la metodología e instrumentación desarrollada otro grupo de investigadores en el Centro de Ciencias de la Atmósfera ya se encuentra realizando determinaciones en campo, por lo que en corto tiempo será posible continuar con la determinación de factores de emisión de especies de plantas locales (endémicas y/o introducidas) necesario para la correcta estimación de flujos de gases traza que pueden afectar el balance de gases de efecto invernadero como es el ozono troposférico y alimentar con información propia los modelos de calidad del aire para tener una mejor estimación del impacto de los hidrocarburos biogénicos en los procesos fotoquímicos y la calidad del aire de las Ciudades Mexicanas.



## 7. Bibliografía

1. Alegre-González M. y Cruz Nuñez X. (1998) Estimación de las emisiones provenientes de la vegetación en la Zona Metropolitana del Valle de México (versión preliminar).
2. Arey, J. Winer, A.M., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Long, W.D., And Morrison, C.L. (1990). "The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenylacetate, and other oxygenated hydrocarbons from agricultural species". *Atmos. Environ.* **25**, 1063-1075.
3. Banthorpe, D.V. y Charlwood B.V. (1980) "The terpenoids". En Bell E.A. y Charlwood B.V.(eds.). *Encyclopedia of Plant Physiology.*, *Spring-Verlag*, Berlin. **12**, 185-220.
4. Bonsang, B. y Lambert, G. (1985). *J. Atmos Chem.* **2**,257-271.
5. Bonsang B. y Lambert, G. (1985). *J. Atmos Chem.* **3**,29-52.
6. Cronn, D.R. and Nutmagul, W. (1982). "Analysis of atmospheric hydrocarbons during winter". *MONEX. Tellus* **34**, 159-165.
7. Croteau, R. (1987). "Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids". *Chem. Rev.* **87**, 929-954.
8. Croteau, R. (1987). "Biosynthesis and catabolism of monoterpenes". In "Isopentenoids in plants" (W., Nei, G. Fuller, and L.-S. Tsai, eds.), 31-64. Dekker, New York.
9. Crutzen P.J. and Andrea M.O. (1988). "Atmospheric chemistry". In "Global change" (T.F. Malone and J.G. Roederer, eds.), pp. 75-113. Cambridge University Press, Cambridge, England.
10. Cruz Nuñez X., Alegre-González y L.A. Castellanos Fajardo. (1995). "Biogenic emissions inventory for Mexico City and the State of Mexico" en *The emission inventory: Programs and progress*, Air and Waste management Association ed., Pittsburgh, PA, EUA. p. 153
11. Chameides, W.L., Lindsay, R.W., Richardson J. And Kiang C.S (1988). "The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* **241**, 1473-1475
12. David T. Tingey, and Burns, W.F (1980) "Hydrocarbon emissions from vegetation". En Cap. 4 by Sharkey T.D., Holland E.A., Mooney H.A (Eds.) (1991) "Trace gas emissions by plants". Academic Press, San Diego: 93-119.
13. Dement W.A., Tyson, B.J. and Mooney H.A. (1975). "Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia mellifera*". *Phytochemistry.* **14** , 2555-2557.
14. Ehhalt, D.H., Rudolph, J. (1981) *J. Geophys. Res.* **86**, 8367-8377.
15. EIP Volume V 6-4.5/21/96 Biogenic Sources.
16. EPA. 1994. "Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks": (1990-1993). U. S. Environmental Protection Agency/Office of Policy, Planning and Evaluation, EPA 230-R-94-014. Washington, D.C.



17. EPA. (April, 1997) "Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Adsorption and Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS)", Method TO-17.
18. EPA. (April, 1984) "Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using Tenax® adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)". Method TO-1 Revision 1.
19. Evans, R.C., Tingey, T.D., Gumpertz, M.L., and Burns, W.F. (1982) Estimates of isoprene and monoterpene emissions rates in plants" *Bot. Gaz.* **143**, 303-310.
20. Evans, R.C., Tingey, T.D., Gumpertz, M.L. (1985) "Interspecies variation in terpenoid emissions from Englemann and Sitka spruce seedlings". *For. Sci.* **31**, 303-310.
21. Flyckt, D. (1979). "Seasonal variation in the volatile hydrocarbon emissions from ponderosa pine and red oak". M.S. Thesis, Washington State University, Pullman, WA, 52 p.
22. Frederick, J. D., (1985), "Analytical Instrument Development".
23. González, dL. F. (2000). "Monitoreo de especies de reforestación en el sur del D.F. (Tlalpan y Milpa Alta". Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco,  
[http://www.sma.df.gob.mx/publicaciones/otros/conserva/conserva\\_publica/recursos04.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/publicaciones/otros/conserva/conserva_publica/recursos04.pdf)
24. Goodwin, T., and Mercer, E. (1983). "Introduction to Plant Biochemistry". Pergamon, Oxford.
25. Graedel, T.E. (1979). "Terpenoids in the atmosphere". *Reviews of Geophysical Research*, **17**, 993-947.
26. Greenberg, J.P., Zimmerman, P.R. (1984). "Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental and marine atmospheres". *Journal of geophysical research*. **89**, 4767-4778.
27. Greenberg, J.P., Zimmerman, P.R. y Chatfield, R.B. (1985). "Hydrocarbons and carbon monoxide in African savannah air". *Geophysical research lette*. **12**, 113-116.
28. Grob, L. Robert. (1985). "Modern Practice of Gas Chromatography", Second edition, Edit, John Wiley and Sons.
29. Guenther, A.B., Monson, R. y Fall, R. (1991). "Isoprene and monoterpene emission rate variability": observations and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research* **96**, 10799-10808.
30. Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., Fall, R. (1993). "Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluation and Sensivity Analyses", *Journal of Geophysical Research*, vol. 98, NO. D7, pages 12,609 – 12,617, July 20, 1993.
31. Guenther A., Hewitt N.C., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., Mckey W.A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J y Zimmerman P. A. (1995). "Global Model od Natural Volatile Organic Compound Emissions". *Journal of Geophysical Research* Vol 100, NO. D5, pp 8873-8892.



32. Guenther A., Zimmerman P. y Wildermuth M (1994). "Natural Volatile Organic Compound Emission Rate Estimates for U.S. Woodland Landscapes". *Atmospheric Environment*, 28, 6, 1197-1210.
33. Hall, G.D., and Langenheim, J.H. (1986). "Temporal changes in the leaf monoterpenes of *Sequoia sempervirens*". *Biochem. Syst. Ecol.* 14, 61-69.
34. Hanover, J.W. (1972). "Factor affecting the release of volatile chemicals by forest trees". *Mitt. Forstl. Bundesversuchsanst. Wien* 97, 625-644.
35. Harborne J.B. (1988) "Introducción to ecological biochemistry" Academic Press. London.
36. Heath, R.R., Manukian, A. (1992). "Development and evaluation of systems to collect volatile semiochemicals from insects and plants using a charcoal-infused medium for air purification". *Journal of chemical ecology* 18, 1695-1705.
37. Hernández, H.P., Hsieh, T.C.-Y., Smith, C., and Fischer, N.H. (1989). "Foliage volatiles of two rice cultivars". *Phytochemistry* 28, 2959-2962.
38. Hernández, S.J.M. (2002). "Validación de un método para la determinación de Emisiones Biogénicas No Metano", Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. Mexico. (En trámite)
39. Hewitt, C.N., Monson, R.K., And Fall, R. (1990). "Isoprene emissions from the grass *Arundo donax* L. are not linked to photorespiration". *Plant Sci.* 66, 139-144.
40. Holdren, M.W., Westberg, H.H. and Zimmerman, P.R. (1979). "Analysis of Monoterpene Hydrocarbons in Rural Atmospheres". *Journal of Geophysical Research*, Vol. 84, No. C8.
41. Imaz-Gispert, M. (1995). "Medición de la emisión de isopreno y monoterpenos en cinco razas de maíz". Tesis de Maestría en Ciencias, Facultad de Ciencia, UNAM, México.
42. IMP- Instituto Mexicano del Petróleo (1994). "The Mexico City Air Quality Research Initiative" Reporte técnico, México.
43. Isidorov, V.A., Zenkevich, I.G., and Ioffe, B.V., (1985). Volatile organic compounds in the atmosphere of forests". *Atmos. Environ.* 19, 1- 8.
44. Jacob D.J., and Wofsy. (1988). "Fotochemistry of biogenic emission over the Amazon forest". *J. Geophys. Res.* 93. 1477-1486.
45. John, J. M. and Santford V.O. "Direct Thermal Analysis Using the Short Path Thermal Desorption System"
46. Juuti, S., Arey, J., and Atkinson, R. (1990). "Monoterpene emissions rate measurement from a Monterey pine". *J. Geophys. Res.* 95, 7515-7519.
47. Kreuzwieser, J., Schnitzler, J.-P., and Steinbrecher, R. (1999). "Biosynthesis of organic compounds emitted by plants". *Plant Biol.* 1: 149-159.



48. Lamb, B., Guenther, A., Gay, D. y Westberg, H. (1987). "A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions". *Atmospheric Environment* **21**, 1695-1705.
49. Lamb, B., Westberg, H., Allwine, G. y Quarles, T. (1985). "Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous rate and coniferous trees in the United States". *Journal of Geophysical Research* **90**, 2380-2390.
50. Lamb, B., Westberg, H. and Allwine, G. (1986). "Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique". *Atmospheric Environment* **20**, 1-8.
51. Lamb, B., A. Guenther, D. Gay and H. Westberg (1987) *Atmos Environ* **21**, 1695. Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution (1991) National Research Council, National Academy Press, Washington, EUA.
52. Lerdau, M. (1991). "Plant function and biogenic terpene emission". En Cap. 5 by Sharkey T.D., Holland E.A., Mooney H.A. (Eds.) (1991) "Trace gas emissions by plants". Academic Press, San Diego: 121-134.
53. Lerdau, E.M., Iltvak, M., Palmer, P. and Monson, R. (1997). "Control over monoterpene emissions from boreal forest conifers". *Tree physiology*. **17**, 563-569.
54. Lerdau, M., Dilts, S.B., Westberg, H., Lamb, B.A., Allwine, E.J. (1994a). Monoterpene emission from Ponderosa Pine. *Journal of Geophysical Research* **99** (D8), 16609-16615.
55. Lerdau, M., Matson, P., Fall, R., and Monson, R. (1995). "Ecological controls over monoterpene emission from Douglas-fir". *Ecology* **76**, 2640-2647.
56. Loreto, F., Sharkey, T.D. (1990). "A gas-exchange study of photosynthesis and isoprene emission in *Quercus rubra*". *L. Planta*, **182**, 523-531.
57. Loreto, F., Nascetti, P., Graverini, A. y Mannozi, M. (2000). "Emission and content of monoterpenes in intact and wounded needles of the Mediterranean Pine, *Pinus pinea*". *Functional Ecology* **14**, 589-595.
58. McGarvey, D.J. and Croteau, R. (1995). "Terpenoid metabolism". *The Plant Cell*, **7**, 1015-1026.
59. Meigh, D.F. (1955). "Volatile alcohols, aldehydes, ketones and esteres. In "Modern methods of plant analysis" (M. Paech and M.V. Tracey, eds.), Vol. 2, pp. 403-443. Springer-Verlag, Berlin.
60. Middleton P. (1995) Sources of Air Pollutants. in *Composition, Chemistry, and Climate of the atmosphere*. Edited by H. B. Singh. Van Nostrand Reinhold, New York, pp 88-119.
61. Miller y Miller (1993), *Estadística para Química Analítica*, 2da edición, A-W Iberoamericana.
62. Monson R.K., and R. Fall. (1989). "Isoprene emission from Aspen leaves". *Plant Physiology*. **90**, 267-274.



63. Monson, R.K., C. Jaeger, W. Adams, E. Driggers, G. Silver, and R. Fall. (1992) " Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature", *Plant Physiol.*, **92**, 1175-1180.
64. Novak, J.H., and T. E. Pierce. (1993). Natural Emissions of Oxidant Precursors. Water, Air, and Soil Pollution, vol. 67, pp. 57-77.
65. Oystein, H., Schioldager, J., and Wathne, B.M. (1993) "Measurement and Modeling of Concentrations of Terpene in Coniferous Forest Air". *Journal of Geophysical Research*, vol. 88, No. C15, 10,679-10,688.
66. Peter, R.J.B. y Duyzer, J.H. (1994). *Atoms. Environ.* **8**, 2413-2419.
67. Pierce T., and Waldruff, P. (1991). "PC-BEIS: a personal computer version of the biogenic emission inventory system". *Journal of Air and Waste Management Association* **41**, 937-941.
68. Rasmussen, R.A. (1972). "What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution". *Journal of Air Control Pollutants Association* **22**, 537-543.
69. Robert L. Grob (1995) *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc.
70. Roselle, S.J., Pierce T. y Schere, K. (1991). "The sensitivity of regional ozone modelling to biogenic hydrocarbons". *Journal of Geophysical Research* **96**, 7371-7394. En Guenther, A.B, Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., Fall, R. (1993). "Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluation and Sensivity Analyses", *Journal of Geophysical Research*, vol. 98, NO. D7, pages 12,609 – 12,617, July 20, 1993.
71. Ruiz-Suárez, L.G., Imaz-Gispert M., Montero, M., O. Sánchez, F. Hernández-Galicia, C. Conde and T. Castro, (1994). "Cálculos y mediciones de hidrocarburos naturales en el Valle de México. Reporte técnico para el Departamento del Distrito Federal, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, México.
72. Ruiz-Suárez, L.G. et. al. (1997) "Factores de Emisiones de Hidrocarburos Biogénicos", primer informe trimestral, febrero-abril de 1997.
73. Rzedowski, J. (1988). "Vegetación de México". Edit. Limusa, 4ª Reimpresión de la 1ª edición en 1981. México D.F. p.p 383-302.
74. Sabillon, R.D.,(2001). "Determinación de los factores de emisión de monoterpenos en tres especies típicas de la vegetación terrestre mediterránea. *Pinus pinea*, *Pinus halepensis* y *Quercus ilex*". Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España
75. Sharkey T.D., Holland E.A., Mooney H.A. (Eds.) (1991) "Trace gas emissions by plants". Academic Press, San Diego: (Preface).
76. Sharkey, T.D., Loreto, F., Delwiche, C.F. (1991). "Hight Dioxide and Sun/Shade Effects on isoprene Emission from Oak and Aspen Tree Leaves". *Plant, Cell and Environment*. **14**, 333-338.



77. Sharkey, T.D., Loreto, F., and Delwiche C.F. (1991). "The biochemistry of isoprene emission from leaves during Photosynthesis". En Cap. 7 by Sharkey T.D., Holland E.A., Mooney H.A. (Eds.) (1991) "Trace gas emissions by plants". Academic Press, San Diego: 93-119.
78. Steinbrecher, R., Schonwitz, R., and Ziegler, H. (1988). "Emission of monoterpenes from needles of *Picea abies* (L.) Karst under field conditions", 19<sup>th</sup> Int. Symp. Essential Oils Other Nat. Substrates, Landerberghaus Greiffensee.
79. Street, R.A., Owen, S., Duckham, S.C., Boissard, C. and Hewitt, C.N. (1997a). "The BEMA-Project: Effect of habitat and age on variations in emissions from *Pinus pinea* and *Quercus ilex*". *Atmospheric Environment*, **31** (SI), 89-100.
80. Street, R.A., Hewitt, C.N. and Mennicken S. (1997b) "Isoprene and monoterpene emissions from a Eucalyptus plantation in Portugal". *Journal of Geophysical Research*. **102** (D13), 15,875-15,887.
81. Tingey, D.T., Evans, R., Gumpertz, M. (1981). "Effects of Environmental Conditions on Isoprene Emission From Live Oak". *Planta* **152**, 565-570.
82. Tingey, D.T., Manning, M., Grotaus, L.C. and Burns W.F. (1980). "Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine". *Plant Physiol.* **65**, 797-801.
83. Tingey, D.T., Turner, D.P., and Waber, J.A. (1991) "Factor controlling the emissions of monoterpenes and other volatile organic compounds". En Cap. 4 by Sharkey T.D., Holland E.A., Mooney H.A. (Eds.) (1991) "Trace gas emissions by plants". Academic Press, San Diego: 93-119.
84. Tollsten, L., and Bergström, G. (1988). Headspace volatiles of whole plants and macerated plant parts of *Brassica* and *Sinapis*". *Phytochemistry* **27**, 4013-4018.
85. Toro G.M.V., Cremades, O.L.V , Jairo, R B.J.(\_\_\_\_), "Inventario de emisiones biogénicas en el Valle de Aburra", Grupo de Investigaciones Ambientales. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín (Colombia) y Departamento de Proyectos de Ingeniería. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (Spain)
86. Tyson, B., Dement, W., and Mooney, H. (1974). "Volatilization of terpenes from *Salvia mellifera*". *Nature* **252**. 119-120.
87. Winner, A.M., Arey, J., Atkinson, R. Aschmann, S.M., Long, W.D. Morrisson, C.L., Olszyk, M. (1992). "Emissions rates of organics from vegetation in California's Central Valley". *Atmospheric Environment* **26A**, 2647-2659.
88. Winner, A.M., Fitz, D.R. and Miller, P.R. (1983). "Investigation of the role of natural hydrocarbons in photochemical smog formation in California. Final report AO-056-32, statewide Air Pollution Research Center. University of California, Riverside. California Air Resources Board.



89. Woolfenden, E. (1995). "Practical aspects of monitoring volatile organics in air". En Cap 5 "Quality assurance in environmental monitoring instrumental methods" (1995), ISBN 3-527-28682-9.
90. Woolfenden, E. (1997). "Monitoring VOC's in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines". Journal of the air and waste management association. 47, 20-36.
91. Yokouchi, Y. and Ambe, Y. (1984). Factors affecting the emission of monoterpenes from red pine (*Pinus desinflora*) .Long-term effects of light, temperature and humidity. Plant physiology 75, 1009-1012.
92. Yokouchi, Y. and Ambe, Y. (1988). "Diurnal variations of atmospheric isoprene and monoterpene hydrocarbons in an agricultural area in summertime". Journal of Geophysical Researches. 93, 3751-3759.
93. Zimmerman, P.R. (1979). "Tampa Bay area photochemical oxidant study. Determination of emissions rates of hydrocarbons from indigenous species of vegetation in the Tampa St Petersburg, Florida, area. EPA 904/9-77-028. U.S. EPA , Atlanta Georgia
94. Zimmerman, P.R., Greenberg, J.P. y Westberg, C.E. (1988). "Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emissions fluxes in the Amazon boundary layer". J. Geophys. Res. 93, 1407-1416.



## Acrónimos

<b>BEIS</b>	Sistema para el Inventario de Emisiones Biogénicas
<b>BEIS-2</b>	Sistema para el Inventario de Emisiones Biogénicas versión 2
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
EBHNM	Emisiones Biogénicas de Hidrocarburos No Metano
<b>FID</b>	Detector de Ionización de Flama
<b>GC</b>	Cromatografía de Gases
<b>GC/FID</b>	Cromatografía de Gases acoplada a un Detector de Ionización de Flama
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
<b>IPP</b>	Isopentenil Pirofosfato
<b>MS</b>	Espectrometría de Masas
ng	Nano gramos ( $1\text{ ng} = 10^{-9}\text{ g}$ )
<b>NMHC's</b>	Hidrocarburos No Metano
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de Nitrógeno
<b>OPGV</b>	Velocidad del Gas Práctica y Óptima
<b>PAR</b>	Radiación Fotosintéticamente Activa
pg	Pico gramos ( $1\text{ pg} = 10^{-12}\text{ g}$ )
q.p.	Químicamente puro
<b>SCAN</b>	Barrido Completo
<b>SIM</b>	Monitoreo Selectivo de Iones
<b>TD/GC</b>	Termodesorción acoplada a la Cromatografía de Gases
<b>TD</b>	Termodesorción
TEdTM	Temperatura de Exposición durante la Toma de Muestra
Tg	Tera gramos ( $1\text{ Tg} = 10^{12}\text{ g}$ )
$T_R$	Tiempo de retención
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
<b>USEPA</b>	Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica
<b>VOC's</b>	Compuestos Orgánicos Volátiles
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México

Nota: Los acrónimos que aparecen con letras remarcadas en negro, mantienen sus siglas en el idioma inglés.



## Índice de Ecuaciones

		Página
Ecuación 1	Dependencia de las tasas de emisión de monoterpenos con respecto a la temperatura.	17
Ecuación 2	Ecuación básica de la Tasa de Emisión para áreas con bosques utilizada en modelos para estimar emisiones biogénicas.	27
Ecuación 3	Ecuación básica de la Tasa de Emisión para áreas sin bosques utilizada en modelos para estimar emisiones biogénicas	28
Ecuación 4	Volumen máximo total de aire que puede ser tomado para muestra (litros).	39
Ecuación 5	Volumen de fuga limitante, correspondiente al compuesto de interés con menor capacidad de retención por el agente atrapante (l/g de Tenax).	40
Ecuación 6	Flujo máximo de muestreo para el aire (ml/min).	40
Ecuación 7	Velocidad de flujo lineal óptima (B).	41
Ecuación 8	Tiempo de retención esperado (Tr est).	55
Ecuación 9	Intervalos o ventanas de los tiempos de retención esperados.	56
Ecuación 10	Factor de emisión ( $\mu\text{g/g/h}$ ).	57



## Índice de Figuras

		Página
Figura 1.	Estructuras moleculares de algunos monoterpenos.	13
Figura 2.	Ejemplo de la construcción de tubos adsorbentes comercialmente disponibles (Método TO-I, USEPA).	35
Figura 3.	Sistema de Muestreo diseñado en el CCA para determinar EBHNM	43
Figura 4.	Forma de operación de la válvula de seis vías para llevar a cabo una inyección vía TD en línea a un cromatógrafo de gases.	48
Figura 5.	Descripción esquemática del funcionamiento de la válvula Valco en sus posiciones A y B.	50
Figura 6.	Inyector de TD acoplado a un cromatógrafo de gases (TD/GC).	51
Figura 7.	Blanco general del sistema para el muestreo de aire.	58
Figura 8.	Curvas de calibración para algunos monoterpenos.	59
Figura 9.	Perfiles de emisión para <i>Pinus ayacahuite</i> (a2) y <i>Pinus montezumae</i> (m1).	61
Figura 10.	Número de compuestos registrados con relación a la TEdTM.	62
Figura 11.	Emisión de monoterpenos a diferentes TEdTM en la especie <i>Pinus ayacahuite</i> .	63
Figura 12.	Emisión de monoterpenos a diferentes TEdTM en la especie <i>Pinus montezumae</i> .	64
Figura 13.	Logaritmo natural del factor de emisión de <i>Pinus ayacahuite</i> con respecto a la TEdTM de la planta referida a 30 °C ( $T - T_{303.15 K}$ ).	67
Figura 14.	Logaritmo natural del factor de emisión de <i>Pinus montezumae</i> con respecto a la TEdTM de la planta referida a 30 °C ( $T - T_{303.15 K}$ ).	68
Figura 15.	Emisión de $\beta$ -pineno vs. la TEdTM en <i>Pinus ayacahuite</i> .	70
Figura 16.	Emisión de $\beta$ -pineno vs. la TEdTM en <i>Pinus montezumae</i> .	70
Figura 17.	Logaritmo natural de la emisión de $\beta$ -pineno vs. la TEdTM en <i>Pinus ayacahuite</i> referida a 30 °C ( $T - T_{303.15 K}$ ).	71
Figura 18.	Logaritmo natural de la emisión de $\beta$ -pineno vs. TEdTM en <i>Pinus montezumae</i> referida a 30 °C ( $T - T_{303.15 K}$ ).	71



## Índice de Tablas

		Página
Tabla 1.	Categorías de compuestos orgánicos volátiles no metano.	6
Tabla 2.	Estimación de la emisión global de VOC's biogénicos por fuente y clase de compuesto (Tg/año) (Guenther et al., 1995).	12
Tabla 3.	Estimaciones del coeficiente $\beta$ ( $K^{-1}$ ), que define la dependencia de las tasas de emisión de monoterpenos con la temperatura en la ecuación 1.	18
Tabla 4.	Relación de las diferentes especies del géneros <i>Pinus</i> L. que constituye parte de la familia Pinaceae. Puede observarse a <i>Pinus ayacahuite</i> Ehrenb. y <i>Pinus montezumae</i> Lamb.	30
Tabla 5.	Valores del flujo máximo de muestra ( $Q_{max}$ ) y la velocidad del flujo lineal ( $B$ ) en función del tiempo para un volumen máximo total ( $V_{max}$ ) de 7.164 l.	41
Tabla 6.	Condiciones generales de muestreo.	45
Tabla 7.	Condiciones experimentales para la inyección vía TD.	52
Tabla 8.	Condiciones generales para el análisis GC de terpenos mediante inyección por TD.	54
Tabla 9.	Resultados del análisis de la regresión lineal.	59
Tabla 10.	Tiempos de retención relativos de algunos monoterpenos en función del undecano.	60
Tabla 11.	Cuadro resumen de los resultados obtenidos para $\beta$ ( $K^{-1}$ ) y $r^2$ .	69