

EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE ORIGEN BIOGÉNICO Y SU CONTRIBUCIÓN A LA DINÁMICA ATMOSFÉRICA

BIOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUND EMISSIONS AND THEIR CONTRIBUTION TO ATMOSPHERIC DYNAMIC

Yiniva Camargo Caicedo, Tomás Rafael Bolaño Ortiz y Antonio Álvarez Mancilla

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico emitidos por la vegetación juegan un papel importante en la composición química y características físicas de la atmósfera, debido a la alta reactividad que pueden llegar a presentar la mayoría de estas sustancias cuando interactúan con aquellas que se encuentran en mayor proporción en la atmósfera. Uno de los efectos más evidentes producidos por los compuestos orgánicos volátiles corresponde a la formación de ozono troposférico, contribuyendo de esta forma a aumentar los niveles de contaminación fotoquímica. Esta situación ha despertado el interés por realizar estudios que se orienten a efectuar la descripción del comportamiento espacial y temporal de las emisiones biogénicas, cuantificando los principales compuestos producidos por la vegetación y su influencia en la química de la atmósfera. En consecuencia, se ha fomentado el uso de herramientas tales como la teledetección de imágenes satelitales y la aplicación de modelos matemáticos, que han permitido obtener resultados aproximados de los aportes de los compuestos orgánicos volátiles biogénicos, para obtener un conocimiento relacionado con su contribución en la dinámica atmosférica y los posibles efectos nocivos que puedan registrarse en la salud humana, los ecosistemas y el medio ambiente.

PALABRAS CLAVE: Atmósfera, compuestos orgánicos volátiles biogénicos, dinámica atmosférica, ozono troposférico.

ABSTRACT

Biogenic volatile organic compounds emitted by vegetation play an important role in the chemical composition and physical characteristics of the atmosphere, due to the high chemical reactivity that can present most of these compounds when they interact with those found in high proportion in the atmosphere. One of the most obvious effects produced by these volatile organic compounds is the formation of Tropospheric Ozone, increasing the levels of photochemical pollution. This has led to interest in studies that aim to make the description of spatial and temporal behavior of biogenic emissions, quantifying the compounds produced by vegetation and their influence on atmospheric chemistry. It has encouraged the use of tools such as remote sensing satellite imagery and the application of mathematical models that have yielded approximate results of the contribution of volatile organic compounds that allow understanding the atmospheric dynamics and potential adverse effects in the human health, ecosystems and the environment.

KEY WORDS: Atmosphere, atmospheric dynamic, biogenic volatile organic compounds, tropospheric ozone.

Dirección de los autores:

Grupo de Investigación en Modelación de Sistemas Ambientales- GIMSA. Programa de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Laboratorio No. 7 INTROPIC. Universidad del Magdalena. Carrera 32 No. 22-08. Santa Marta, Colombia. Tel. 57-5-4301292 Ext. 330. ycamargo@unimagdalena.edu.co. (Y.C.C., T.R.B.O., A.A.M).



INTRODUCCIÓN

Las zonas industriales y áreas urbanas se han constituido en los responsables principales de la contaminación atmosférica debido a la emisión de material particulado y Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) producto de las actividades antropogénicas. En los últimos años, se ha centrado el interés en el estudio de los COV por su capacidad de actuar como sustancias precursoras en el proceso de formación de contaminantes fotoquímicos, dentro de los que se destaca el ozono troposférico. Además de los COV emitidos por las actividades antropogénicas, existen los que tienen su origen en fuentes naturales con aportes importantes de las plantas y el suelo, y que pueden registrar una contribución al inventario total de estos hidrocarburos. A los COV emitidos por fuentes naturales se les denomina compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVB), siendo su principal característica la alta reactividad que influye fuertemente en diversas reacciones fotoquímicas que ocurren en la atmósfera (Cheng y Chang, 2009).

Algunos de los COVB que son emitidos por la vegetación en grandes cantidades a la atmósfera, exceden las emisiones por fuentes antropogénicas en algunas zonas (Fuentes et al., 2000; Peñuelas y Llusà, 2002), y desempeñan un papel significativo en la formación de ozono troposférico como lo afirman Chameides et al. (1988); McCarthy et al. (2001); Bell y Ellis (2004). La importancia del papel que juegan las emisiones procedentes de la vegetación radica en su participación en los procesos que se efectúan en la química troposférica, debido a que según diversos inventarios contribuyen con las dos terceras partes a las emisiones globales (Guenther et al., 1995).

Las plantas devuelven a la atmósfera una parte importante del carbono que asimilan -en forma de COVB- para sus procesos bioquímicos afectando las propiedades fisicoquímicas de la atmósfera. Estos compuestos son producidos en los tejidos vegetales mediante diferentes rutas fisiológicas y diversos mecanismos, siendo los más frecuentes isoprenos, terpenos, alcanos, alquenos, alcoholes, ésteres, carbonilos o ácidos. Es así como Peñuelas (2004) expresa que la enorme variedad de COVB contribuye a la biodiversidad natural.

Además de las posibles funciones de los COVB en las plantas y de los efectos que tienen sobre la química atmosférica, nuevos datos hacen pensar que existe relación entre estos compuestos y el clima. Peñuelas y Llusà (2003) afirman que los COVB podrían proteger a las plantas contra las elevadas temperaturas, y a su vez,

estas emisiones que aumentan con el calentamiento, podrían producir tanto una retroalimentación positiva como negativa en la temperatura del planeta.

Los recientes avances en las técnicas moleculares y genéticas y el desarrollo de nueva instrumentación para el muestreo y análisis de COVB han contribuido enormemente a mejorar el conocimiento sobre su naturaleza y su función (Peñuelas y Llusà, 2003; Peñuelas, 2004). De los COVB se reportan como los más abundantes el isopreno y los monoterpenos, caracterizados por una alta reactividad en la interacción que efectúan en la troposfera durante el periodo diurno y nocturno (Stockwell et al., 1997; Alvarado et al., 1998); esto permite la formación de ozono como producto final y otras especies orgánicas como productos intermediarios, así como la intervención en la formación o crecimiento de aerosoles secundarios (Kavouras et al., 1998; Claeys et al., 2004). En consecuencia, la cuantificación de los COVB resulta fundamental cuando se intentan establecer adecuadas estrategias para el control del ozono troposférico.

FUENTES DE EMISIONES DE COVB Y CONTAMINACIÓN FOTOQUÍMICA

Las emisiones bióticas de COVB se encuentran presentes en todos los ecosistemas y procesos naturales, como por ejemplo el fitoplancton de los océanos, la respiración de los seres vivos (CO_2), los gases derivados de la actividad de los microorganismos y la liberación de fitohormonas de las plantas, entre otras. Mientras que las emisiones abióticas más incluyentes son las fuentes geogénicas, los rayos y la quema de biomasa (Guenther et al., 2000). Es así como la presencia de una gran parte de COV en la atmósfera, provenientes de emisiones de las plantas (COVB), permiten afirmar que la composición de la atmósfera terrestre es en gran medida resultado de la actividad biológica (Peñuelas y Llusà, 2003).

Las fuentes de emisiones de COVB además de intervenir en la química troposférica, pueden interactuar con las emisiones procedentes de las actividades antropogénicas produciendo efectos nocivos a la atmósfera como la formación de oxidantes fotoquímicos (principalmente ozono troposférico), participan en el balance de ciclo global del carbono y en la producción de ácidos orgánicos que contribuyen a la deposición ácida en zonas rurales (Sabillón, 2001).

La participación de los COVB en la química atmosférica utiliza como mecanismo primario de eliminación su reacción con el radical hidroxilo o nitrato y la reacción con el ozono. Cremades y Ribes (1997) establecen que estas secuencias de reacción de oxidación que se presentan con COVB provocan los efectos enumerados a continuación: a) formación de ozono troposférico en una atmósfera que contiene óxidos de nitrógeno, b) control de la concentración de radicales hidroxilo en la troposfera, c) formación de nitratos orgánicos que pueden atrapar óxidos de nitrógeno y permiten su transporte a largas distancias, d) oxidación de ciertos COVB que pueden originar aerosoles orgánicos y contribuir con el aumento en la formación de nieblas, y e) reacción de algunos COVB que pueden reaccionar con el vapor de agua produciendo ácidos orgánicos débiles que son depositados en la superficie terrestre con el agua de lluvia afectando la química del suelo.

En general, la formación de ozono troposférico se produce en la atmósfera por reacciones químicas entre compuestos orgánicos y óxidos de nitrógeno, favorecidas por la presencia de luz solar (Aschmann et al., 1998; Calogirou et al., 1999). Dichos compuestos comprenden una variedad enorme de especies químicas, con muy distintas volatilidades, vidas medias y reactividades químicas en la atmósfera (Atkinson, 1990; Winer et al., 1992; Bowman y Seinfeld, 1994; Arey et al., 1995). En consecuencia, es muy probable que las concentraciones de ozono a nivel del suelo vayan a cambiar en el futuro y los índices de emisión de los precursores de la formación de ozono varíen con el tiempo, y a su vez los cambios en el clima de la Tierra causen cambios en la circulación atmosférica, que afecten directamente las concentraciones de ozono troposférico (Laothawornkitkul et al., 2009).

CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES DE COVB

La caracterización de las emisiones biogénicas resulta compleja debido a la diversidad de especies vegetales, así como a la composición y cantidad de COV producidos, dentro de los que se incluyen compuestos oxigenados (aldehídos y cetonas), compuestos cíclicos y compuestos lineales generalmente insaturados. Su patrón de emisión depende de la fuente dentro de la hoja, la trayectoria de difusión, la volatilidad de los compuestos, o los factores ambientales como las condiciones de estrés o los mecanismos de defensa de

la propia planta (Velasco y Bernabé, 2004). La Tabla 1 resume los principales compuestos emitidos por la vegetación con sus respectivos tiempos de vida media.

Tabla 1. Tiempo de vida media de los principales compuestos orgánicos volátiles emitidos por la vegetación

Clase de compuesto	Especie química	Tiempo de vida media (h)*
Isopreno	Isopreno	1,8
Monoterpenos	Limoneno	1,1
	Camfeno	3,5
	α -pineno	3,4
	β -pineno	2,3
	2-careno	2,3
n-Alcanos	3-careno	2,1
	n-hexano	>48
	C ₁₀ -C ₁₇	7-31
Alienos	1-deceno	4
Aromáticos	p-cimeno	24
Aldehídos	n-hexanal	7,4
Cetonas	2-heptanona	>24

*Tiempo de vida media basado en la reacción con el radical hidroxilo. Fuente: Seinfeld y Pandis, (1998); Velasco y Bernabé, (2004)

Guenther et al. (2000) realizaron una revisión de los procesos asociados a la generación y emisiones de los principales COVB procedentes de las plantas, y se encontró que la protección térmica, los mecanismos de defensa, el desarrollo y el crecimiento, la polinización, las funciones vitales y la conductancia estomática, así como la producción de antibióticos y el estrés hídrico, corresponden a las principales causas de la producción de emisiones biogénicas, que se suma a las condiciones de luz, temperatura y humedad del medio.

La velocidad de un determinado COVB para un tipo de vegetación específica en base al área de la hoja [$\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$] o a la biomasa foliar seca [$\mu\text{g (g peso seco)}^{-1} \text{h}^{-1}$] corresponde al factor de emisión, siendo este valor determinado por la fuente y la especie química liberada en un tiempo determinado. Dependiendo del tipo de vegetación se obtiene un espectro de emisión característico debido a que cada especie dispone de una producción particular de COVB, por tanto la obtención de factores de emisión está condicionada al método utilizado para el muestreo, la ubicación geográfica o las condiciones ambientales. Los factores de emisión

obtenidos de las especies vegetales habitualmente se miden en el campo en las condiciones naturales en las que las plantas emiten los compuestos, siendo este método ventajoso por la reducción de la incertidumbre asociada cuando se utilizan los datos obtenidos de especies medidas en el laboratorio (Litvak et al., 1996). A partir de estos factores, se realizan los inventarios de emisión en condiciones estándar, que representan la liberación en forma gaseosa de los compuestos a una temperatura de 30°C y luz (radiación fotosintética activa, PAR) equivalente a 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, y se relacionan con la biomasa foliar y el tiempo (Sabillón, 2001).

Las técnicas de encierro en cámaras y las técnicas micrometeorológicas son las más utilizadas en la medición de emisiones de COVB provenientes de la vegetación (Benjamín et al. 1996; Guenther et al. 1996). La técnica de encierro mide los flujos de emisión en muestras de vegetación relativamente pequeñas, introduciendo una rama del árbol dentro de una bolsa de teflón o una cámara cerrada, evitando que la rama toque las paredes de la misma; posteriormente se hace pasar un flujo de aire libre de ozono e hidrocarburos previamente filtrado a través de sílica gel, malla molecular, carbón activado y de yoduro de potasio, y a la salida de la cámara, éste es bombeado a cartuchos de vidrio empacados con TENAX para coleccionar terpenos y CARBOTRAP para el isopreno (Velasco y Bernabé, 2004).

Las técnicas micrometeorológicas se emplean para medir flujos de emisión provenientes de vegetación distribuida en áreas extensas (10^5 m^2 o superiores), existiendo tres tipos de técnicas: la de gradiente vertical, la de gases trazadores y la de acumulación turbulenta relajada. La técnica de gradiente vertical se basa en la micrometeorología de capa superficial, involucrando mediciones de diferencias de concentración de los compuestos sobre una base de temperatura, velocidad de viento y concentraciones de vapor de agua. Se utiliza la información meteorológica para determinar la difusividad turbulenta y se calcula el flujo de emisión de los compuestos, a partir de los perfiles verticales medidos a través de y sobre el dosel del bosque (Knoerr y Mowry, 1981; Lamb et al. 1985; Velasco y Bernabé, 2004).

La técnica por trazadores consiste en la simulación de las emisiones de un bosque por medio de un

gas trazador y la medición de los perfiles de concentración con respecto al comportamiento del viento. Para obtener la tasa de emisión se comparan las concentraciones del gas trazador con la de los COVB en el área (Lamb et al. 1986; Velasco y Bernabé, 2004). La técnica de acumulación turbulenta relajada se basa en un muestreo condicional en función de la dirección vertical del viento, en la que las muestras se guardan en canisters y posteriormente son analizados los compuestos orgánicos por cromatografía de gases (Businger y Oncley, 1990; Westberg et al. 2001).

Los factores de emisión de isopreno, monoterpenos y otros COV se han calculado para diferentes especies de árboles y plantas por Guenther et al. (1993), Guenther et al. (1994), Benjamín et al. (1996), Isebrands et al. (1999) y Owen et al. (2001). Se tiene como referente en Iberoamérica los factores de emisión de la Tabla 2 utilizados por Velasco (2003) en el cálculo de las emisiones biogénicas en el Valle de México.

Tabla 2. Factores de emisión de COV para las especies vegetales consideradas por Velasco (2003) en el cálculo de las emisiones biogénicas en el Valle de México

Especie	Factores de emisión*		
	Isopreno	Monoterpeno	Otros COV
	[$\mu\text{g/g}_{\text{biom.}} \text{ h}$]		
Vegetación zonas áridas	0,433	0,630	0,378
Cultivos (maíz)	0,000	0,472	1,889
Cipreses o cedros blancos (<i>Cupressus</i>)	0,100	1,60	1,50
Oyameles (<i>Abies</i>)	0,1133	3,40	1,85
Pinos (<i>Pinus</i>)	0,1132	3,40	1,85
Encinos (<i>Quercus</i>)	79,30	0,227	1,848
Ailes (<i>Alnus</i>)	0,1133	0,1133	1,85
Pastizales	0,1120	0,28	0,168
Vegetación en tierras húmedas por temporal	0,1120	0,28	0,168
Eucaliptos (<i>Eucalliptus</i>)	79,30	3,40	1,85

* Índices de emisión estandarizados a 30°C y PAR de 1000 $\mu\text{mol/m}^2 \text{ s}$
Fuente: Guenther et al. (1993); Guenther et al. (1994)

Resulta importante anotar que la mayoría de los factores de emisión obtenidos en la actualidad corresponden a bosques templados de latitudes medias en Estados Unidos, México y Europa, disponiendo de escasa información para bosques tropicales y semitropicales. En la Tabla 3 se relacionan algunos de los inventarios realizados en estas zonas, en donde es posible observar que los inventarios obtenidos por Velasco y Bernabé (2004) en el Valle de México han registrado emisiones de monoterpenos del orden de $4,8 \times 10^5$ kg d⁻¹ para condiciones similares a las estudiadas por Bolaño (2010) con emisiones de $1,5 \times 10^5$ kg d⁻¹.

El modelo global elaborado y aplicado por Guenther et al. (1995) agrupa las especies

químicas en cuatro categorías: isopreno, monoterpenos, otros COVB reactivos y otros COVB no reactivos. Las emisiones de la masa foliar son estimadas a partir de la biomasa específica de cada ecosistema, por los factores de emisión y por algoritmos que describen la dependencia de las emisiones con la temperatura y la luz solar. La emisión anual global de los COV se estima en aproximadamente 1150 Tg C (1 Tg = 10^{12} g), distribuida en 44% de isopreno, 11% de monoterpenos, 22,5% de otros COV reactivos y 22,5% de otros COV no reactivos. Los bosques contribuyen con el 71% de los COV, mientras que el 10% del aporte corresponde a los cultivos, el 17% a los matorrales y el resto se atribuye a otras fuentes dentro de las que se pueden mencionar los océanos (Toro et al., 2001).

Tabla 3. Inventarios de emisiones de monoterpenos en zonas tropicales y subtropicales**

Zona	Área (km ²)	Monoterpeno* (x10 ³ kg d ⁻¹)	Área promedio (x10 ³ kg km ⁻² d ⁻¹)	Referencia
Parque Tayrona-Colombia	1,30 x 10 ²	2,41 x 10 ²	1,86 x 10 ¹	Bolaño, 2010
Hong Kong	1,10 x 10 ³	9,56 x 10 ¹	8,69 x 10 ⁻³	Chen et al., 2009
Beijing	1,80 x 10 ⁴	9,78 x 10 ¹	5,43 x 10 ⁻⁴	Wang et al., 2003
China	9,60 x 10 ⁶	9,92 x 10 ³	1,03 x 10 ⁻³	Klinger et al., 2002
Estado de México	6,40 x 10 ³	4,80 x 10 ²	7,43 x 10 ⁻²	Velasco y Bernabé, 2004
Monterrey-México	3,20 x 10 ³	4,30 x 10 ¹	1,33 x 10 ⁻²	Gastelum, 2000
Valle de Aburrá-Colombia	1,6 x 10 ³	4,3 x 10 ¹	2,66 x 10 ⁻²	Toro et al., 2001

* Mediciones realizadas en épocas climáticas con temperatura promedio entre 25 y 29°C

** El algoritmo aplicado para la estimación de la emisión de monoterpenos ha sido desarrollado por Tingey et al. (1980); Guenther et al. (1993)

EFFECTOS DE LAS EMISIONES DE COVB EN EL CLIMA

Las emisiones de COVB contribuyen sustancialmente a cargar la atmósfera de hidrocarburos con cantidades que equivalen a la suma de las emisiones biogénicas y antropogénicas de metano (Guenther et al., 1995). Como se ha mencionado anteriormente este aumento puede tener efecto sobre la química y física de la atmósfera. Numerosos estudios de los impactos de las emisiones de COVB se han centrado en los cambios del potencial redox de la atmósfera, debido a que los COV influyen en el potencial de oxidación de la troposfera, pues alteran las concentraciones de su principal oxidante, el radical hidroxilo (Peñuelas, 1993). Menor importancia se

le ha dado a estos compuestos en relación a los efectos directos que puedan ejercer sobre el clima, dado que presentan un tiempo de residencia en la atmósfera muy corto. No obstante, cada vez existe mayor evidencia de que esta influencia puede ser significativa a diferentes escalas espaciales, desde lo local a lo regional y lo global, por la formación de aerosoles y por su efecto directo e indirecto en el efecto invernadero (Peñuelas y Llusà, 2003).

Los COV presentes en las emisiones biogénicas participan en los procesos de oxidación así como en la generación e interacción de aerosoles orgánicos secundarios (partículas finas con diámetro menor a 2,5 µm) de acuerdo con lo establecido por Kavouras et al. (1998) que pueden tener una considerable influencia sobre el clima

por formar núcleos de condensación y como resultado, se puede esperar un enfriamiento neto de la superficie terrestre, aportes a la deposición ácida y al balance del ciclo global del carbono (Velasco y Bernabé, 2004).

Shallcross y Monks (2000) han sugerido que las plantas pueden emitir isopreno, en parte para enfriar su contorno a través de la formación de aerosoles, además de cualquier otro proceso fisiológico o evaporativo que pueda enfriarlas directamente. Se ha descrito también que los COVB contribuyen a retrasar el enfriamiento nocturno en áreas con masas de aire relativamente secas y procesos de fotosíntesis activa (Hayden, 1998). Además, se han documentado inversiones térmicas nocturnas importantes (10°C más a 50 m de la superficie) en lugares cubiertos por grandes emisores de terpenos (Peñuelas y Llusà, 2003). Fuentes et al. (2001) interpretaron los retrasos en las pérdidas de calor y calentamiento en la baja atmósfera como resultado del efecto invernadero de algunos COVB, combinado con una liberación al medio del calor latente del agua condensada en los aerosoles derivados de los COVB. Aparte de este efecto invernadero local, un efecto que parece sólo detectable cuando éstos compuestos son muy abundantes, es su efecto de invernadero indirecto a nivel global, debido a que los COVB alargan la vida media del metano en la atmósfera o favorecen la producción de ozono y por lo tanto contribuyen al aumento del efecto invernadero de otros gases (Peñuelas y Llusà, 2003).

INFLUENCIA DE LOS COVB EN EL CALENTAMIENTO GLOBAL Y EL CAMBIO CLIMÁTICO

Las emisiones de COVB se producen básicamente por la difusión de los COV a través de un gradiente de presión desde el compartimento celular, con una mayor concentración relativa hacia el aire que envuelve las hojas, en donde existen menores concentraciones como consecuencia del transporte, gran reactividad y el breve tiempo de vida de la mayoría de COV. Los incrementos en la temperatura aumentan las tasas de emisión de la mayoría de COVB de manera exponencial, y en consecuencia aumenta la actividad enzimática de su síntesis, intensificando la presión de vapor de éstos

y disminuyendo la resistencia de la vía de difusión (Tingey et al., 1996).

A lo largo de las dos últimas décadas se han aplicado técnicas de encierro en cámara realizadas a nivel de ramas, y recientemente, también se han llevado a cabo estos muestreos a nivel de dosel y de la comunidad, combinando métodos micrometeorológicos como “eddy covariance”, gradiente de flujo y “relaxed eddy accumulation”, y finalmente también a nivel del paisaje y a nivel regional mediante sensores aerotransportados (Guenther et al., 1996; Greenberg et al., 1999). Esto ha proporcionado importantes avances en la cuantificación de las emisiones de COVB bajo diferentes condiciones ambientales, estableciendo que las tasas totales de emisiones son muy variables en el tiempo y en el espacio, y entre especies (entre 0 y $100 \mu\text{g g}^{-1} \text{PS h}^{-1}$) (Kesselmeier y Staudt, 1999). Estas tasas pueden representar una parte significativa del carbono fijado por la planta, hasta el 8% o incluso más en ciertas condiciones de estrés (Llusà y Peñuelas, 2000).

Las tasas de emisión globales se han estimado en aproximadamente 1015 Tg COVB por año, lo que representa cerca del 80% del total de los COV químicamente reactivos emitidos a la atmósfera (Guenther et al., 1995). Debido a que las emisiones biogénicas responden a la temperatura (Tingey et al., 1991; Llusà y Peñuelas, 2000), el calentamiento global de los últimos 30 años (Houghton et al., 2001; Peñuelas y Filella, 2001a) puede haberlas incrementado en aproximadamente un 10%, y un posterior incremento de 2 a 3°C en la media global de la temperatura que se ha previsto para este siglo (Houghton et al., 2001), podría aumentarlas de un 30 a 45%. Sin embargo, el calentamiento no es lo único que puede contribuir a elevar las emisiones y producción de COVB; las concentraciones de CO_2 atmosférico probablemente aumentarán la productividad y la biomasa de las plantas, aunque sólo sea a corto plazo, ya que elevadas concentraciones de CO_2 *per se*, no parece que incrementen la liberación de monoterpenos (Peñuelas y Llusà, 1997). Sin embargo, el aumento antropogénico de la fertilización nitrogenada de la biosfera (Peñuelas y Filella, 2001b) parece ser que también incrementaría las emisiones e induciría al aumento en la fijación del carbono y a la actividad de las enzimas responsables (Litvak et al., 1996). Los cambios en los usos del suelo, con el consiguiente cambio de las especies dominantes, también tiene el potencial de cambiar dramáticamente las emisiones de COVB, ya que éstas son específicas

(Lerdau y Slobodkin, 2002), por ejemplo, la conversión de los bosques tropicales en pastos con abundantes plantas C4, que no son grandes emisoras, puede hacer disminuir las emisiones de COVB; por el contrario, el abandono de los campos de cultivo y la subsiguiente aforestación o reforestación, con árboles del género *Populus*, pueden aumentar considerablemente las emisiones.

INVENTARIOS DE EMISIONES Y MODELOS MATEMÁTICOS

Los inventarios de emisiones biogénicas y antropogénicas constituyen una herramienta relevante debido a que conducen al establecimiento de estrategias de control efectivas, en la medida en que se evalúa adecuadamente el papel que desempeñan en la producción y/o formación de contaminantes fotoquímicos (Lamb et al., 1987; 1993; Bell y Ellis, 2004; Baldasano et al., 2008). En los últimos años la calidad de estas bases de información ha mejorado en varios aspectos: a) disponibilidad de información cuantitativa de la composición vegetal del bosque, b) disponibilidad de nuevos factores locales de emisión para algunas especies vegetales, y c) información específica de datos meteorológicos (Parra et al., 2004).

En la elaboración de un inventario de emisiones biogénicas se requiere conocimiento de las condiciones locales (uso del suelo, distribución de plantas y meteorología), para que con la aplicación de factores de emisión, se pueda obtener la velocidad de generación de un compuesto con respecto a la biomasa, sabiendo que esta velocidad se encuentra afectada por diversos factores que influyen en el comportamiento de la emisión de la especie vegetal. Los principales factores corresponden a la luz y a la temperatura, pero afectan también procesos fenológicos propios de la especie, así como las condiciones de estrés provocadas a la planta, por ejemplo daño a las hojas causado por la contaminación atmosférica (Guenther et al., 1991; 1995; 2000; Harley et al., 1996; Litvak et al., 1999; Priemé et al., 2000); la localización geográfica, la estación del año y las especies vegetales consideradas (Sabillón y Cremades, 2001). Contar con inventarios de emisión más eficientes requiere del cálculo de factores de emisión por especie vegetal y por tipo de compuesto, principalmente isopreno y monoterpenos (Guenther et al., 1995).

La elaboración y aplicación de modelos matemáticos son también importantes para conocer la distribución espacial y temporal de estas emisiones, así como las simulaciones de escenarios que permitan prever el comportamiento de los COVB para condiciones particulares. La mayoría de los programas computacionales que calculan las concentraciones potenciales de ozono generadas en la atmósfera, se basan en estimar como un todo las emisiones biogénicas de isopreno y terpenos, mezclando numerosos compuestos con reactividades químicas muy diferentes y por ende efectos muy distintos sobre la atmósfera (Guenther et al., 1995).

Existen muchos modelos para describir la emisión de COVB, como el Modelo de Emisión de Gases y Aerosoles de la Naturaleza (MEGAN, por sus siglas en inglés) desarrollado por Guenther et al. (2000), que constituye una estimación de la emisión neta de gases y aerosoles procedentes de los ecosistemas terrestres en la atmósfera. MEGAN incluye las variables de transporte terrestre, el clima, la atmósfera y su composición química, a una resolución de aproximadamente 1 km, el cual resulta adecuado para los modelos regionales y globales. Utiliza un código FORTRAN que se encuentra disponible para la generación de estimaciones de las emisiones de la calidad del aire CMAQ (Community Multiscale Air Quality Modeling System) aplicado a modelos regionales. Los algoritmos también se han incorporado como una herramienta aplicada a diversas regiones, así como el modelo global de transporte químico en donde las variables de cobertura terrestre para la distribución mundial (factores de emisión, índice de área foliar y plantas de tipos funcionales) están disponibles para resoluciones espaciales que van desde 1 a 100 km aproximadamente y se encuentran en varios formatos (ARCGIS, NetCDF).

Con la base de datos de entrada, se pueden estimar las Tasas de Emisiones Netas (ER) de las especies químicas entre un ecosistema terrestre y la atmósfera, en un tiempo y sitio específico como se indica en la ecuación 1:

$$ER = AEF \times MEA \times DEA \times HEA \quad (1)$$

donde, ER está expresado en $\mu\text{g carbón m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, AEF ($\mu\text{g carbón m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) es el factor de emisión anual, MEA (adimensional) representa el factor de actividad mensual, DEA (adimensional) es el factor de actividad diaria, y HEA (adimensional) es el factor de actividad horaria.

A partir de tasas de emisión mundial, de factores de emisión anual (AFI) y de actividad mensual de los factores de emisión (MEA), MEGAN es utilizado para la estimación de isoprenos, terpenoides totales (>C5) y monoterpenos de COVBs.

CONCLUSIONES

Resulta evidente que los COVB ocupan un lugar importante en la química atmosférica, lo que hace relevante conocer su comportamiento a nivel local, regional y global para determinar sus efectos en los diversos contextos. Aún quedan muchos interrogantes por responder acerca de los COVB y su interacción entre la atmósfera y la biosfera y viceversa, por lo que se necesita seguir indagando para establecer los mecanismos necesarios para la protección del ambiente y en especial de la vegetación. Así como se considera pertinente establecer con certeza los niveles de contribución de las emisiones de COVB y su relación con el calentamiento global y los fenómenos asociados, pues dependiendo del efecto global del peso relativo y de las escalas espacio-temporales de las interacciones positivas y negativas, se necesitarán investigaciones aplicadas e interdisciplinarias.

Aunque los estudios de fuentes de emisión, efectos y mecanismos de control de COVB han aumentado considerablemente en los últimos años y que se pueden efectuar predicciones aproximadas de las emisiones actuales y de las respuestas a los futuros cambios ambientales mundiales; es claro que aún queda mucho más por investigar acerca de las funciones que desempeñan los COVB en el ambiente y en particular en la dinámica atmosférica. En consecuencia, resulta oportuno modelar estas emisiones para entender en tiempo real como interactúan con las emisiones antrópicas y la atmósfera y así establecer medidas coherentes para el seguimiento y control de la contaminación del aire.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), a la Universidad Pontificia Bolivariana, a la Universidad

del Magdalena y The University Corporation for Atmospheric Research (UCAR) por su valiosa colaboración y la cofinanciación del proyecto de investigación “Estimación de las Emisiones Biogénicas en el Departamento del Magdalena (Colombia)”, que dio origen a esta contribución.

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado, A., E. Tuazon, S. Aschmann, R. Atkinson y J. Arey. 1998. Products of the gas-phase reactions of O(3P) atoms and O₃ with α -pinene and 1,2-Dimethyl-1-Cyclohexene. *J. Geophys. Res.* 103: 25541-25551.
- Arey, J., D.E. Crowley, M. Resketo y J. Lester. 1995. Hydrocarbon emissions from natural vegetation in California's south coast air basin. *Atmos. Environ.* 29: 2977-2988.
- Aschmann, S.M., A. Reissell, R. Atkinson y J. Arey. 1998. Products of the gas phase reactions of the OH radical with A- and B-pinene in the presence of NO. *J. Geophys. Res.* 103(D19): 25553-25561.
- Atkinson, R. 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmos. Environ.* 24A: 1-41.
- Baldasano, J.M., L.P. Güereca, y E. Lopéz. 2008. Development of a high-resolution (1 km x 1 km, 1 h) emission model for Spain: The High-Effective Resolution Modelling Emission System (HERMES). *Atmos. Environ.* 42: 7215-7233.
- Bell, M. y H. Ellis. 2004. Sensitivity analysis of tropospheric ozone to modified biogenic emissions for the Mid-Atlantic region. *Atmos. Environ.* 38: 1879-1889.
- Benjamin, M.T., M. Sudol, L. Bloch y A.M. Winer. 1996. Low-emitting urban forests: a taxonomic methodology for assigning isoprene and monoterpene emission rates. *Atmos. Environ.* 30: 1437-1452.
- Bolaño, T. 2010. Inventario de emisiones biogénicas de monoterpenos en el Parque Nacional Natural Tayrona de Santa Marta (Colombia). Trabajo de Investigación fin de máster, Universidad de Huelva, Huelva, España, 68 p.
- Bowman, F. y J.H. Seinfeld. 1994. Ozone productivity of atmospheric organics. *J. Geophys. Res.* 99 (D3): 5309.
- Businger, J. y S. Oncley. 1990. Flux measurements with conditional sampling. *J. Atmos. Ocean Tech.* 7: 349-352.
- Calogirou, A., B.R. Larsen y D. Kotzias. 1999. Gas-phase terpene oxidation products: A review. *Atmos. Environ.* 33: 1423-1439.
- Chameides, W.L., R.W. Lindsay, J. Richardson y C.S. Kiang. 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta As A Case of Study. *Science* 241: 1473-1475.
- Cheng, K. y N. Chang. 2009. Assessment of the impact of biogenic VOC emissions in a high ozone episode via integrated remote sensing and the CMAQ model. *Front. Earth Sci. China.* 3(2): 182-197.
- Chen, F., J. Kin-Yin, A. Guenther y Y. Wing-Kin. 2009. A biogenic volatile organic compound emission inventory for Hong Kong. *Atmos. Environ.* 43: 6442-6448.
- Claeys, M., W. Wang, A.C. Ion, I. Kourtchev, A. Gelencsér y W. Maenhaut. 2004. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmos. Environ.* 38: 4093-4098.
- Cremades, L.V. y S. Ribes. 1997. Emisiones biogénicas procedentes de la vegetación terrestre en las áreas mediterráneas. En II jornadas sobre VOC's. Emisión, muestreo, análisis y tratamiento. Fórum Ambiental ECOMED POLLUTEC. Barcelona.
- Fuentes, J.D., M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey, y W. Stockwell. 2000. Biogenic



EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE ORIGEN BIOGÉNICO
Y SU CONTRIBUCIÓN A LA DINÁMICA ATMOSFÉRICA

- hydrocarbons in the atmosphere boundary layer: A Review. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 81: 1537-1575
- Fuentes, J.D., B.P. Hayden, M. Garstang, M. Lerdau, D. Fitzjarrald, D.D. Baldocchi, R. Monson, B. Lamb y C. Geron. 2001. New directions: VOCs and biosphere-atmosphere feedbacks. *Atmos. Environ.* 35: 189-191.
- Gastelum, S. 2000. Estimación de las emisiones de isoprenos y monoterpenos generados por la vegetación que contribuyen a las condiciones de la cuenta atmosférica de Monterrey. Tesis maestro en ciencias especialidad en ciencias ambientales. Instituto tecnológico y de estudios superiores de Monterrey, México. 108p.
- Greenberg, J.P., A. Guenther, P. Zimmerman, W. Baugh, C. Geron, K. Davis, D. Helmig y L.F. Klinger. 1999. Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmos. Environ.* 33: 855-867.
- Guenther, A.B., R.K. Monson y R. Fall. 1991. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with Eucalyptus and emission rate algorithm development. *J. Geophys. Res.* 96(D6): 10799-10808.
- Guenther, A., P. Zimmerman y P. Harley. 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *J. Geophys. Res.* 98(D7): 12609-12617.
- Guenther, A., P. Zimmerman y M. Wildermuth. 1994. Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes. *Atmos. Environ.* 28:1197-1210.
- Guenther, A.C., C.N. Hewitt, D. Eriksson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor y P. Zimmerman. 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100: 8873-8892.
- Guenther, A., P. Zimmerman, L. Klinger, P. Harley, H. Westberg, L. Vierling, B. Lamb, E. Allwine, S. Dils, D. Baldocchi, C. Geron, y Pierce, T. 1996. Isoprene fluxes measured by enclosure, relaxed eddy accumulation, surface-layer gradient, mixed-layer gradient, and mass balance techniques. *J. Geophys. Res.* 101: 18555-18568.
- Guenther, A.B., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley y R. Fall. 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.* 34: 2205-2230.
- Harley, P., A.B. Guenther y P. Zimmerman. 1996. Effects of light, temperature and canopy position on net photosynthesis and isoprene emission from sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) leaves. *Tree Physiol.* 16: 25-32.
- Hayden, B.P. 1998. Ecosystem feedbacks on climate at the landscape scale. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.* 353 (1365): 5-18.
- Houghton, J.T., Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, y C.A. Johnson. 2001. IPCC Climate Change 2001: The scientific basis. contribution of working group I in the third assessment report of intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press. Cambridge: 1 - 79.
- Isebrands, J.G., A. Guenther, P. Harley, D. Helmig, L. Klinger, L. Vierling, P. Zimmerman y C. Geron. 1999. Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Wisconsin, USA. *Atmos. Environ.* 33, 2527-2536.
- Kavouras, L.G., N. Mihalopoulos y E.G. Stephanou. 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395: 683-686.
- Kesselmeier, J. y M. Staudt. 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, Physiology and Ecology. *J. Atmos. Chem.* 33: 23-88.
- Klinger, L.F., Q.J. Li, A.B. Guenther, J.P. Greenberg, B. Baker y J.H. Bai. 2002. Assessment of volatile organic compound emissions from ecosystems of China. *J. Geophys. Res.* 107(D21), 4603, doi:10.1029/2001JD001076.
- Knoerr, K.R. y F.L. Mowry. 1981. Energy balance/bowen ratio techniques for estimating hydrocarbon fluxes. En: J.J. Bufalini y R.R. Arnst. *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*. Butterworth, EE.UU, 181 pp.
- Lamb, B., H. Westberg y G. Allwine. 1985. Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *J. Geophys. Res.* 90(D1): 2380-2390.
- Lamb, B., H. Westberg y G. Allwine. 1986. Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique. *Atmos. Environ.* 20: 1-8.
- Lamb, B., A.B. Guenther, D. Gay y H. Westberg. 1987. A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmos. Environ.* 20: 1-8.
- Lamb, B., D. Gay, H. Westberg y T. Pierce. 1993. A biogenic hydrocarbon emissions inventory for the USA using a simple forest canopy model. *Atmos. Environ.* 27 A: 1673-1690.
- Laothawornkitkul, J., J.E. Taylor, N.D. Paul y C.N. Hewitt. 2009. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol.* 183: 27-51.
- Lerdau, M. y L. Slobodkin. 2002. Trace gas emissions and species-dependent ecosystem services. *Trends Ecol. Evol.* 17: 309-312.
- Litvak, M.E., F. Loreto, P.C. Harley, T.D. Sharkey y R.K. Monson. 1996. The response of isoprene emission rate and photosynthetic rate to photon flux and nitrogen supply in aspen and white oak trees. *Plant Cell Environ.* 19: 549-559.
- Litvak, M., S. Madronich y M. Russell. 1999. Herbivore-induced monoterpene emission from coniferous forest: Potential impact on local tropospheric Chemistry. *Ecol. Appl.* 9(4): 1147-1159.
- Llusà, J. y J. Peñuelas. 2000. Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. *Am. J. Bot.* 87: 133-140.
- McCarthy, J.J., O.F. Canziani, N.A. Leary, D.J. Dokken y K.S. White (Eds.). 2001. *Climate Change 2001: Impacts, adaptation, vulnerability*. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press, N.Y, 1032 pp.
- Owen, S.M., C. Boissard y C.N. Hewitt. 2001. Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale. *Atmos. Environ.* 35: 5393-5409.
- Parra, R., S. Gassó y J.M. Baldasano. 2004. Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain. *Sci. Total Environ.* 329: 241-259.
- Peñuelas, J. 1993. *El aire de la vida*. Ariel, S.A. Barcelona, 254 pp.
- Peñuelas, J. 2004. Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles como paradigma de la interacción del bosque con la atmósfera. En: Valladares, F. (Ed). *Ecología del bosque mediterráneo en un mundo cambiante*. Ministerio de Medio Ambiente-Organismo Autónomo Parques Nacionales, España: 281-308.
- Peñuelas, J. y J. Llusà. 1997. Effects on carbon dioxide and seasonality on terpene content and emission by *Rosmarinus officinalis*. *L. J. Chem. Ecol.* 23: 979-993.
- Peñuelas, J. y I. Filella. 2001a. Responses to a warming world. *Science* 294: 793-794.
- Peñuelas, J. y I. Filella. 2001b. Herbaria century record of increasing eutrophication in spanish terrestrial ecosystems. *Global Change Biol.* 7: 427-433.
- Peñuelas, J. y J. Llusà. 2002. La emisión de compuestos orgánicos volátiles por las plantas mediterráneas. *Ecosistemas* 11: 1 - 9.
- Peñuelas, J. y J. Llusà. 2003. Emisiones biogénicas de COVs y cambio global ¿Se defienden las plantas contra el cambio climático?. *Ecosistemas* 12: 1-7.
- Priemé, A., T.B. Knudsen, M. Glasius y S. Christensen. 2000. Herbivory by the weevil, *Strophosoma melanogrammum*, causes severalfold increase in emission of monoterpenes from young norway spruce (*Picea abies*). *Atmos. Environ.* 34(5): 711-718.



Sabillón, D. 2001. Determinación de los factores de emisión de monoterpenos en tres especies típicas de la vegetación terrestre mediterránea: *Pinus pinea*, *Pinus halopenensis* y *Quercus ilex*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, 155 p.

Sabillón, D. y L. Cremades. 2001. Diurnal and seasonal variation of monoterpene emission rates for two typical Mediterranean species (*Pinus pinea* and *Quercus ilex*) from field measurements-relationship with temperature and PAR. *Atmos. Environ.* 35: 4419-4431.

Seinfeld J. y S. Pandis. 1998. Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change: problem solution manual. John Wiley & Sons, Incorporated. New York, 354 pp.

Shallcross, D.E. y P.S. Monks. 2000. A role for isoprene in biosphere-climate-chemistry feedbacks? *Atmos. Environ.* 34: 1659-1660.

Stockwell, W.R., F. Kirchner, M. Kuhn y S. Seinfeld. 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.* 102: 25847-25879.

Tingey, D.T., M. Manning, L.C. Grothaus y W.F. Burns. 1980. Influence of light and temperature on monoterpene emissions from slash pine. *J. Plant Physiol.* 65: 797-801.

Tingey, D.T., D.P. Turner y J.A. Weber. 1991. Factors controlling the emission of monoterpenes and other volatiles compounds. En: T.D. Sharkey, E.A. Holland, H.A. Mooney, Eds., Trace gas emission by plants, Academic Press. San Diego, pp. 93-119.

Tingey, D.T., B.D. McVeety, R. Waschmann, M.G. Johnson, D.L. Phillips, P.T. Rygielwicz y D.M. Olszyk. 1996. A versatile sunlit controlled-environment facility for studying plant and soil processes. *J. Env. Qual.* 25: 614-625.

Toro, M.V., L.V. Cremades y J.J. Ramírez. 2001. Inventario de emisiones biogénicas en el Valle de Aburrá. *Rev. Ing. Gest. Amb.* 17: 32-33.

Velasco, E. 2003. Estimates for biogenic non-methane hydrocarbons and nitric oxide emissions in the Valley of Mexico. *Atmos. Environ.* 37: 625637.

Velasco, E. y R. Bernabé. 2004. Emisiones biogénicas. Col. Insurgentes Cuicuilco. México, D.F. 95 p.

Wang, Z., B. Yuhua y Z. Shuyu. 2003. A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing. *Atmos. Environ.* 37: 3771-3782.

Westberg, H., B. Lamb, R. Hafer, A. Hills, P. Shepson y C. Vogel. 2001. Measurements of isoprene fluxes at the PROPHET site. *J. Geophys. Res.* 106: 24347-24358.

Winer, A.M., A. Arey, R. Atkinson, S.M. Aschmann, W.D. Long, C.L. Morrison y D.M. Olszyk. 1992. Emission rates of organics from vegetation in California's central valley. *Atmos. Environ.* 26A: 2647-2659.

Fecha de recepción: 24/07/2009

Fecha de aceptación: 12/05/2010