UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

EVALUACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV) BIOGÉNICOS Y ANTROPOGÉNICOS DEL MUNICIPIO DE MANIZALES

VANESSA CATALINA DÍAZ POVEDA

Química

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2019

EVALUACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV) BIOGÉNICOS Y ANTROPOGÉNICOS DEL MUNICIPIO DE MANIZALES

EVALUATION OF BIOGENIC AND ANTHROPOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC) IN THE MUNICIPALITY OF MANIZALES

VANESSA CATALINA DÍAZ POVEDA

QUÍMICA.

e-mail: vcdiazp@unal.edu.co; vanvandiazp@gmail.com

Trabajo final de maestría presentado como requisito para optar al título de:

Magister en Ingeniería Ambiental

Directora:

Ph.D., Beatriz Helena Aristizábal Zuluaga

Codirector:

Ph.D., Carlos Mario González Duque

Grupo de Investigación:

Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental - GTAIHA

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2019

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer sinceramente a todas aquellas personas y entidades que hicieron posible la realización de este trabajo:

A mi hermosa familia: mamá, hermanos, tías y nonos, por su amor y siempre alentarme y enviarme la mejor energía.

A mis amigos Liliana Peralta, Doenis Jaimes, Natalia Salgado, Diana Manrique, Beatríz Mejía, David Quintero, Janneth Escudero, Cristy González, Ligia Suescún, Juan Camilo Espinosa y Carlos Ramírez, por ayudarme no solo en el desarrollo de este estudio, sino por su cariño, ánimo y paciencia ante mis desesperos.

A los buenos amigos que quedaron de esta Maestría, especialmente a Neftalí Jiménez, por estar desde un inicio conmigo y tener siempre la expectativa de desarrollar juntos hasta el final este proyecto.

A los colaboradores del Grupo de Trabajo Académico en Ingeniería Hidráulica y Ambiental Andrea Cuesta, Camilo Zapata y Jade Li por haberme apoyado y ayudado a solucionar muchas dudas, en especial a Jade ya que sin sus valiosos aportes el desarrollo de este trabajo no hubiese sido posible.

Al Profesor Alex Guenther y su grupo de investigación por su enorme colaboración, disposición, paciencia y tiempo brindados. La determinación y análisis de los Factores de Emisión para COVB se realizó en su laboratorio.

A la investigadora Valeria Díaz y María Bahamonde del Ministerio de Ambiente de la ciudad de Quito Ecuador, por su bonita disposición, colaboración y tiempo brindados. La determinación y análisis de las concentraciones de COV de origen antropogénico se realizó en su laboratorio.

Al Dr. Siavosh Sadeghian y Cenicafé por darme el ánimo y el tiempo para el desarrollo de la maestría y de este trabajo.

A la profesora Adela Londoño por siempre apoyarme y darme un abrazo.

A los profesores Beatríz Aristizábal y Carlos Mario González, directores de la tesis por compartir su conocimiento y guiarme en la realización de este trabajo.

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles-COV son considerados como uno de los contaminantes principales en la formación de ozono troposférico y, de esta forma, contribuyen con su acumulación en el mundo. En presencia de óxidos de nitrógeno-NOx y como consecuencia de su elevada volatilidad, los COV pueden formar O_3. Estos compuestos son liberados por las plantas (COV biogénicos) y en actividades industriales y vehiculares (COV antropogénicos), sin embargo, estudios relacionados con su emisión y niveles en aire ambiente son pocos en el país.

Este trabajo presenta las primeras mediciones de COV de origen biogénico (COVB) y antropogénico por monitoreo activo y pasivo, en zona rural y urbana de la ciudad de Manizales, Colombia. Por lo tanto, este estudio se constituye en una primera línea base de importancia que brinda una visión general de estos contaminantes en la zona.

El estudio de los COV de origen biogénico se efectuó en los meses de septiembre y octubre de 2017, a través de monitoreo activo en zonas de bosque, cultivo y páramo, para los cuales se cuantificó la concentración de 14 compuestos entre los que se destacan isopreno, monoterpenos como α-pineno, β-pineno y δ-3-careno; y sesquiterpenos como trans-cariofileno y aromandreno. La comparación de las zonas descritas permitió observar como a menores temperaturas se disminuye la emisión de isopreno y terpenos, específicamente, en zona de páramo se registraron las menores concentraciones. De la misma forma, se midieron los 14 compuestos en 12 especies de plantas presentes en el municipio, de las cuales, a partir de la concentración de COV medida y el área foliar de la planta muestreada se determinó su emisión. La emisión normalizada de los compuestos a condiciones estándar de 30°C de temperatura y 1000 μmol/m^2s PAR (radiación fotosintéticamente activa) permitió obtener los valores de factor de emisión a nivel hoja para cada planta.

Los compuestos predominantes fueron α-pineno y β-pineno y su mayor emisión fue para las especies coníferas pino y cedro, con valores de 289 y 51 μg/m^2h; y 32 y 23 μg/m^2h, respectivamente. El isopreno no resultó ser el compuesto más abundante, las plantas evaluadas que se clasificaron cualitativamente como emisoras de isopreno fueron:

helecho, cedro y yarumo; mientras que las no emisoras o de baja emisión fueron: aguacate, café, pasto, paja, frailejón, guadua y pino. Este trabajo permitió estandarizar la metodología de monitoreo y determinación de los factores de emisión (FE), siendo muy importante para trabajos futuros. Los valores de FE son muy escasos en países tropicales, normalmente se usan FE medidos en otros países. Este estudio permitió tener datos preliminares de FE y evaluar que plantas pueden considerarse emisoras o de baja emisión.

De otra parte, la medición de COV de origen antropogénico, específicamente benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos-BTEX, se realizó a través de monitoreo pasivo en 11 puntos de la ciudad de Manizales, ubicados en las avenidas de mayor tráfico vehicular y cercanos a estaciones de venta de combustible. Se incluyó un punto como muestra *background* ubicado a las afueras de la ciudad, en la Reserva Ecológica Río Blanco. Se realizaron dos campañas en los meses de julio y septiembre de 2018, que coincidieron con temporada lluviosa en la ciudad. Las concentraciones encontradas son inferiores a las reportadas en otras ciudades de Colombia y otros países. El benceno solo se observó en la campaña 1 en un solo punto con un valor de 0.157 µg/m^3, en los puntos restantes las concentraciones fueron menores al límite de detección. El tolueno se encontró en 8 puntos de monitoreo con un valor máximo promedio de 0.795 µg/m^3. Por otro lado, el etilbenceno y la mezcla de los isómeros *m,p* –xileno fueron encontrados en todos los puntos con valores máximos promedio de 1.049 y 0.512 µg/m^3 respectivamente. El *o*-xileno se observó en 3 puntos con un valor máximo promedio de 0.275 µg/m^3. La medida de estos contaminantes es importante para identificar potenciales compuestos con riesgo para la salud. Esta se constituye en la primera campaña realizada en la ciudad de Manizales para la determinación de BTEX.

Finalmente, con los valores de concentración en aire ambiente de algunos de los COV de origen biogénico y antropogénico medidos, se estimó el potencial de formación de ozono a través de la escala de reactividad incremental máxima-MIR. El potencial de formación de ozono fue superior para los COVB que para los BTEX.

Palabras clave: compuestos orgánicos volátiles antropogénicos, compuestos orgánicos volátiles biogénicos, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, monitoreo activo, monitoreo pasivo, potencial de formación de ozono.

ABSTRACT

Volatile organic compounds-VOCs are considered as one of the main pollutants in the formation of tropospheric ozone and, in this way, contribute to their accumulation in the world. In the presence of nitrogen oxides-NOx and as a consequence of their high volatility, VOCs can form O_3. These compounds are released by plants (biogenic VOCs) and from industrial and vehicular activities (anthropogenic VOCs). Few studies have been reported in the country related with emissions and ambient air concentrations of VOC.

This work presents the results of the measurement of volatile organic compounds-VOCs from biogenic and anthropogenic sources by active and passive monitoring, in rural and urban zones in the city of Manizales, Colombia. This is an initial study that provides an initial base line about these pollutants in Manizales.

The study of biogenic VOCs-BVOC was performed between September and October of 2017, through active monitoring in forest, crop and paramo zones in which 14 compounds were quantified. Among those compounds, the main compounds found were isoprene, monoterpenes such as α-pinene, β-pinene y δ-3-carene and sesquiterpenes such as *trans*-cariophyllene and aromandrene. The comparison between zones depicted how at low temperatures isoprene and terpenes emissions were lower, with the lowest concentrations recorded at the paramo zone. In the same way, 14 compounds were measured in 12 plant species from which, based on the measured VOC concentration and leaf area of the sampled plant, its emission was determined. The normalized compound emission at 30°C and 1000µmol/m^2s PAR (photo synthetically active radiation) allowed to obtain the values of leaf level emission factors from each plant.

The predominant compounds were α-pinene and β-pinene and the highest emission were found for conifers species as pine and cedar, with 289 and 51 µg/m^2.h and with 32 and 23 µg/m^2.h, respectively. Isoprene was not the most abundant compound; otherwise, from the evaluated plants, fern, cedar and yarumo were qualitatively classified as emitters of isoprene and avocado, coffee, grass, straw, frailejón, guadua and pine, were classified as not isoprene emitters or low emission. The present study allowed to standardize the

methodology of monitoring and determination of emission factors (EF), being this information important for future works. The EF values are very scarce in tropical countries, hence, EF measured in other countries are normally used, this study allowed to have preliminary data and evaluate which plants can be considered emitters or of low emission.

On the other hand, antrophogenic VOCs measurement (specifically bencene, toluene, ethylbencene and xylenes-BTEX) was done through passive monitoring at 11 points of Manizales city. Stations were located in the avenues with greater vehicular traffic and in the vicinity of service stations. A background station was included in the outskirts of the city, located at the Reserva Ecológica Río Blanco. Two campaigns were made performed between the months of July and September of 2018. The concentrations found were lower than those reported in other cities of Colombia and other countries. Benzene was only detected in campaign 1 at one location with a value of 0.157 $\mu g/m^3$. At the remaining locations, concentrations were lower than the detection limit. Toluene was measured at 8 monitoring locations with an average maximum value of 0.795 $\mu g/m^3$. On the other hand, ethylbenzene and the mixture of the m, p-xylene isomers were measured at all locations with average maximum values of 1.049 and 0.512 $\mu g/m^3$ respectively. O-xylene was measured at 3 locations with an average maximum value of 0.275 $\mu g/m^3$.

Finally, with the measured concentration values in ambient air of some of the biogenic and anthropogenic VOCs, the ozone forming potential was estimated through the maximum incremental reactivity scale-MIR. The ozone forming potential was higher for BVOC than BTEX.

Key words: antropogenic volatile organic compounds, biogenic volatile organic compounds, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, active monitoring, passive monitoring, ozone forming potential.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS ..... **III**

RESUMEN ..... **V**

ABSTRACT ..... **VII**

TABLA DE CONTENIDO ..... **IX**

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN **16**

OBJETIVOS **19**

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA **20**

1.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA 20

1.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES-COV 22

1.3. MEDICIÓN DE COV 35

1.4. OZONO TROPOSFÉRICO 39

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA **43**

2.1. ÁREA DE ESTUDIO 43

2.2. MEDICIÓN DE COVB 45

2.3. MEDICIÓN DE COV DE ORIGEN ANTROPOGÉNICO (BTEX) 55

2.4. CÁLCULO DEL POTENCIAL DE FORMACIÓN DE OZONO 62

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS **63**

3.1. CONCENTRACIÓN Y EMISIÓN DE COVB 63

3.2. CONCENTRACIÓN EN AIRE AMBIENTE DE BTEX 74

3.3. CÁLCULO DEL POTENCIAL DE FORMACIÓN DE OZONO 84

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES **88**

REFERENCIAS 90

ANEXO A. FICHAS DE CAMPO COVB 101

ANEXO B. CÁLCULOS EMISIÓN DE COVB 105

ANEXO C. FICHAS DE CAMPO BTEX 108

ANEXO D. BASE DE DATOS COVB-DIGITAL 113

ANEXO E. BASE DE DATOS BTEX-DIGITAL 114

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1-1. Estimación de los aportes de las diferentes fuentes de emisión de COV en Estados Unidos para el año 2014. 24

Figura 1-2. Configuración general de un muestreador pasivo……..36

Figura 1-3. Isopletas de ozono pico típicas generadas a partir de mezclas iniciales de COV y NOx en el aire …….....40

Figura 2-1. Uso y cobertura del suelo del departamento de Caldas. 44

Figura 2-2. Ubicación de los puntos de muestreo de las diferentes especies de plantas. 47

Figura 2-3. A. Sistema de muestreo aire-ambiente para COVB, B. Sistema de muestreo de plantas *enclosure chamber* para COVB..... 50

Figura 2-4. Metodología llevada a cabo para medir la concentración de COVB. 50

Figura 2-5. Área foliar de hojas de café determinada a través de la aplicación de celular *Easy Leaf Area Free.*..... 51

Figura 2-6. Área de estudio y ubicación de los puntos de monitoreo de BTEX en la ciudad de Manizales. 56

Figura 2-7. Montaje e instalación de los tubos pasivos para monitoreo de BTEX. 58

Figura 3-1. Concentración de isopreno, α-pineno, β-pineno y δ-3-careno en las zonas de cultivo, bosque y páramo. 63

Figura 3-2. Concentración de Z-β-ocimeno, E-β-ocimeno, trans-cariofileno, aromandreno, humuleno, α-muuroleno y δ-cadineno en las zonas de cultivo, bosque y páramo..... 64

Figura 3-3. Composición porcentual de isopreno, α-pineno, β-pineno y otros COVB de las especies de plantas estudiadas. 71

Figura 3-4. Variación temporal de concentraciones de tolueno. 76

Figura 3-5. Variación de la concentración promedio de etilbenceno, *m, p*-xileno y *o*-xileno. 78

Figura 3-6. Distribución espacial concentraciones de etilbenceno en la ciudad de Manizales..... 79

Figura 3-7. Distribución espacial concentraciones de *m, p*-xileno. 80

Figura 3-8. Concentración mensual promedio de ozono en ppb en Manizales en el año 2018 y su comparación con la temperatura y la precipitación. Estación Gobernación..... 85

Figura 3-9. Concentración mensual promedio de ozono dia y noche en Manizales en el año 2018. Estación Gobernación…… 87

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1-1. Principales terpenos biogénicos. 25

Tabla 1-2. Comparación de algunas categorías de COVB (Goldan *et al*., 1993; Guenther *et al*., 1995; Neeb *et al*., 1997). 27

Tabla 1-3. Estructura química del benceno y sus alquil derivados (BTEX). 30

Tabla 1-4. Requisitos de calidad de las gasolinas básicas y gasolinas oxigenadas - límites para benceno. 34

Tabla 1-5. Niveles máximos permisibles para contaminantes no convencionales con efectos carcinogénicos. 34

Tabla 2-1. Ubicación y condiciones ambientales de las muestras de aire ambiente medidas. 45

Tabla 2-2. Especies de plantas evaluadas y condiciones ambientales durante los muestreos. 48

Tabla 2-3. Condiciones cromatográficas para cuantificación de COVB por GC/MS-TOF.52

Tabla 2-4. Condiciones meteorológicas de los monitoreos activos de COVB. 54

Tabla 2-5. Puntos de monitoreo pasivo de BTEX. 55

Tabla 2-6. Condiciones cromatográficas para cuantificación de BTEX por GC-FID. 59

Tabla 2-7.Coeficientes de captación de BTEX. 60

Tabla 2-8. Condiciones meteorológicas de los monitoreos pasivos de BTEX. 61

Tabla 2-9. Valores MIR de los COV medidos. 62

Tabla 3-1. Emisiones normalizadas totales de isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos y COVB totales (30°C de temperatura y 1000 µmol/m^2s PAR). 66

Tabla 3-2. Emisiones normalizadas de COVB (30°C de temperatura y 1000 µmol/m^2s PAR) de las especies de plantas evaluadas con base en su área foliar..... 67

Tabla 3-3. Potenciales de emisión normalizados a temperatura de hoja de 30 °C y PAR de 1000 µmol/m^2s. 68

Tabla 3-4. Emisiones normalizadas de plantas coníferas de Turquía. 70

Tabla 3-5. Concentraciones de BTEX medidas en las campañas de monitoreo entre los meses de Julio y Septiembre de 2018. 74

Tabla 3-6. Promedio de relaciones de BTEX (Tolueno/Benceno, *m, p* -Xileno/Etilbenceno) durante las campaña de monitoreo. 82

Tabla 3-7.Potencial de formación de ozono de algunos de los COVB medidos. 84

Tabla 3-8 .Potencial de formación de ozono de BTEX. 84

LISTADO DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Término	**Significado**
AF	Área Foliar
BTX	Benceno, Tolueno y Xilenos
BTEX	Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos
COP	Compuestos Orgánicos Persistentes
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
COVB	Compuestos Orgánicos Volátiles Biogénicos
EAF	Factor de Actividad de Emisión
FE	Factor de Emisión
GC	Cromatografía De Gases
GC-FID	Cromatografía de Gases con Detector de Ionización en Llama
GC-MS	Cromatografía de Gases con Espectrometro de Masas
GC/TOF-MS	Cromatografía de Gases con Espectrometro de Masas y Analizador de Tiempo de Vuelo
LOD	*Limit of Detection*
MEGAN	*Model of Gases and Aerosols from Nature*
MIR	*Maximum Incremental Reactivity*
MTPs	*Monoterpenes*
NMHC	*Nonmethane Hydrocarbons*
NO_2	Dióxido de nitrógeno
NOx	Óxidos de nitrógeno
O_3	Ozono
OCOV	Otros Compuestos Orgánicos Volátiles
PAR	*Photosynthetically Active Radiation*
$PM_{2.5}$	Material Particulado menor a 2.5 micras
PM_{10}	Material Particulado menor a 10 micras
SO_2	Dióxido de azufre

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

La química atmosférica y la calidad del aire son temas que cada día adquieren mayor atención como consecuencia de los efectos adversos de la contaminación sobre la población mundial, el medio ambiente y el clima global (MAVDT, 2010a; Seinfeld y Pandis, 2006). Si bien, la disminución de la calidad del aire está relacionada también con fuentes de origen natural como volcanes, las actividades del hombre tienen una contribución significativa a dicha problemática, al ser responsables de la emisión de contaminantes por actividades de los sectores industria, transporte, energía, entre otros (IDEAM, 2016).

Por tal razón, la reducción y conocimiento de la contaminación atmosférica se considera como un desafío ambiental en todas las grandes ciudades, principalmente para los países en desarrollo (Chow *et al.*, 2004). Colombia por su parte, ha establecido una serie de políticas y protocolos que buscan regular y mitigar los efectos generados por la contaminación ambiental. Entre los documentos más importantes se destacan el Protocolo para el Monitoreo y Seguimiento de la Calidad del Aire (MAVDT, 2009), la Política de Prevención y Control de la Contaminación del Aire (MAVDT, 2010a) y la Resolución 2254 de 2017 (MADS, 2017a). Dicha resolución indica los niveles máximos permisibles para contaminantes criterio y contaminantes tóxicos en el aire como benceno y tolueno (recientemente incluidos en la resolución). Estos últimos pertenecen al grupo de los compuestos orgánicos volátiles-COV, los cuales como consecuencia de la dinámica de sus reacciones, poseen un papel fundamental en la química atmosférica. Sin embargo, son pocas las ciudades en Colombia que tienen información sobre los niveles de estos contaminantes en el aire ambiente.

La necesidad de la medición de la concentración y emisión de los COV se encuentra asociada a que son precursores del ozono troposférico, contaminante criterio nocivo para la salud, y también son precursores de aerosoles secundarios. En presencia de óxidos de nitrógeno-NOx y luz solar, los COV reaccionan para dar formación al ozono troposférico (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999). Entre las características de estos compuestos se encuentra

su alta reactividad al tener tiempos de vida media de minutos y horas (Hester y Harrison, 1995), y las fuentes de su emisión, que pueden ser de origen biogénico u antropogénico.

Los compuestos orgánicos volátiles biogénicos-COVB son emitidos principalmente por plantas mediante diversos procesos fisiológicos que se encuentran afectados por condiciones de temperatura, radiación solar, estrés de la planta por ataque de enfermedades o insectos, daños físicos, entre otros (Peñuelas y Staudt, 2010). Cabe destacar que estos compuestos no afectan directamente la salud humana, no obstante, su interacción con las emisiones procedentes de las actividades antropogénicas conlleva a la formación de otros contaminantes nocivos.

Por su parte, los COV de origen antropogénico son emitidos por actividades relacionadas con industria, infraestructura y transporte (Restrepo, 2006). Dentro del grupo de COV antropogénicos se destacan los conocidos como BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos. Estos compuestos no solo son destacados por ser precursores del ozono troposférico, sino que además, poseen efecto en la salud humana al ser carcinogénicos (Spiker y Morris, 2011). La emisión vehicular de zonas urbanas y la evaporación de combustibles son las mayores fuentes de emisión (Guo *et al.*, 2004). En este aspecto, de acuerdo con lo reportado por Ecopetrol, las gasolinas corriente y extra poseen concentraciones de benceno de 0.78 y 0.7%. Las concentraciones de tolueno, etilbenceno y xilenos no se especifican, sin embargo, se indican los contenidos de aromáticos para gasolina corriente en 20% y gasolina extra en 22%, razón por la que la gasolina de Colombia en términos de aromáticos es reconocida como una de las mejores del mundo (Arango, 2009).

Como consecuencia del significativo papel de los COV en la dinámica de la química atmosférica, estudios relacionados con la cuantifiación de sus emisiones adquieren gran relevancia; a partir de estos trabajos será posible alimentar y mejorar los inventarios de emisiones, y por consiguiente, la toma de decisiones en temas de calidad del aire. En este sentido, los trabajos realizados en Colombia y, específicamente en la ciudad de Manizales, son escasos especialmente en relación con emisiones de origen biogénico (Cardenas, 2012). Estas emisiones son dependientes de las especies de plantas presentes en cada región, en este caso, especies tropicales de las que existen vacíos de información. En relación con los COV de origen antropogénico como los BTEX, su medición se requiere por el elevado parque automotor con el que cuenta Manizales. Es la tercera ciudad con

mayor tasa de motorización, por debajo de Bucaramanga y con una cifra muy similar a la de Medellín. Al año 2018 se tienen registrados 169000 vehículos de los cuales 84000 correspondieron a carros y 80000 a motos (Manizales como Vamos, 2018). Además, la ciudad cuenta con unas condiciones geográficas y meteorológicas distintivas al estar ubicada aproximadamente a 2150 m.s.n.m y poseer un clima particular con una temperatura máxima de 23°C, una precipitación mensual máxima de 250 mm, y valores máximos de radiación solar alrededor de los 1000 W/m^2 durante la semana, características que están directamente relacionadas con la dinámica de dispersión de contaminantes, de manera que se resalta la necesidad de estudios en temas de calidad del aire.

Cabe destacar que resultados sobre las concentraciones y emisiones de COV de origen antropogénico, caso específico BTEX, y de los COVB permitirán complementar estudios como los realizados por Cuesta *et al.* (2018) sobre la distribución espacial de las concentraciones de O_3 troposférico en el aire ambiente de Manizales, y como fuente de información para alimentar el inventario de emisiones de COVB realizado por Li (2017) en el departamento de Caldas, donde los factores de emisión ingresados al modelo de emisiones BIGA (desarrollado en dicho estudio), fueron los reportados en la literatura por la falta de información en Colombia. Por lo tanto, la estimación de FE en este estudio permitirá actualizar el inventario de emisiones biogénicas con información local.

De este modo, los resultados de este trabajo se incorporan como metodología importante para continuar con la determinación de los FE de COVB en el departamento y en el país que no cuenta con FE propios. Además, por primera vez se midió la concentración en aire ambiente de BTEX, asociando las posibles fuentes y zonas críticas de contaminación; estos resultados son la línea base inicial de la concentración de COV de origen antropogénico, información a partir de la cual se podrán establecer nuevos sitios de monitoreo y campañas posteriores que abarquen periodos secos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la concentración en aire ambiente de los compuestos orgánicos volátiles biogénicos y antropogénicos del municipio de Manizales.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar la concentración de compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico en la zona rural del municipio Manizales.
2. Caracterizar la concentración de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico en la zona urbana del municipio Manizales.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La química atmosférica y el manejo de la calidad del aire son temas que diariamente están recibiendo mayor importancia y atención. Habitantes de las grandes ciudades están sintiendo los efectos adversos, de manera que no solo la comunidad científica busca obtener mayor conocimiento sobre el tema, sino que además, las entidades gubernamentales buscan planes de contingencia con el fin de mitigar los impactos de dicha contaminación.

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2014), en el año 2012 aproximadamente 7 millones de personas fallecieron (una de cada ocho del total de muertes en el mundo) como consecuencia de la exposición a la contaminación atmosférica. Estos resultados duplican las estimaciones de años anteriores y confirman que la contaminación atmosférica en la actualidad, constituye el riesgo ambiental para la salud más importante del mundo. En Colombia, de acuerdo con el estudio de valoración económica de la degradación ambiental, en el año 2015 se asociaron con la baja calidad del aire más de 8000 muertes por cáncer de pulmón y enfermedad cardiovascular en mayores de 44 años, así como 67 millones de enfermedades y síntomas respiratorios, entre otros (Conpes 3943, 2018). Ciudades como Medellín y Bogotá han presentado altos niveles de contaminación siendo necesario activar planes de contingencia y alertas. El caso de Medellín puede considerarse como uno de los más críticos, llegando a decir medios de comunicación que respirar el aire de la ciudad de la eterna primavera equivalía a fumarse tres cigarrillos diarios (Revista Semana, 2018).

Una ciudad intermedia como Manizales, a pesar de que no ha declarado a la fecha una alerta por contaminación atmosférica, presenta un elevado índice de motorización

asociado al incremento constante de su parque automotor, al cual se asocia el deterioro de la calidad del aire como lo sustentan estudios previos sobre mediciones de material particulado (González *et al.*, 2015), compuestos orgánicos persistentes-COP (Aristizábal *et al.*, 2011) y precipitación ácida (Vélez *et al.*, 2010; González y Aristizábal, 2012). Entre los años 2009 y 2016 el crecimiento de las motos ha sido del 150% frente a un 77% de los carros (Manizales como Vamos, 2017).

De esta manera, la contaminación atmosférica en Colombia ya es considerada como uno de los problemas de mayor preocupación, además, se ha estimado como el tercer factor generador de costos sociales después de la contaminación del agua y de los desastres naturales (MADS, 2017b).

La resolución 2254 del 2017 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS, 2017a) establece la norma de calidad del aire ambiente. En ella, se especifican los niveles máximos permisibles para contaminantes criterio a condiciones de referencia, entre ellos, material particulado menor a 10 y 2,5 micras (PM_{10} y $PM_{2.5}$), dióxido de azufre-SO_2, dióxido de nitrógeno-NO_2, ozono-O_3 troposférico y monóxido de carbono-CO; todos ellos, monitoreados por las autoridades ambientales de cada región. Además, se incluyen los niveles máximos permisibles de contaminantes tóxicos del aire como benceno, plomo, cadmio, mercurio y tolueno, entre otros.

Cabe destacar que no todos los contaminantes criterio son emitidos. El O_3 es formado en la atmósfera a partir de otros compuestos por lo que es considerado como un contaminante secundario, y posee una dinámica muy compleja en la que están involucradas otras especies químicas (Carter, 1994). Entre éstas, se encuentran los compuestos orgánicos volátiles-COV y los óxidos de nitrógeno-NO_x, los cuales, a partir de reacciones fotoquímicas con la luz del sol forman el ozono troposférico (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999). Este proceso se da específicamente en presencia de la luz azul del espectro visible (Niinemets y Monson, 2013). De este modo, los COV son considerados como uno de los contaminantes principales en la dinámica de ozono y que podrían contribuir a la acumulación de O_3 en el mundo. Los COV son altamente reactivos, forman aerosoles orgánicos secundarios y nuevas partículas en la atmósfera, por lo que poseen un papel fundamental en la química atmosférica de manera que se ha propiciado un mayor interés por cuantificarlos y conocer como es la distribución espacial de sus emisiones (Kulmala *et al.*, 2013).

1.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES-COV

La importancia de los COV generados por actividades antropogénicas se estableció en los años cincuenta, en estudios desarrollados sobre el *smog* (de *smoke*: humo y *fog*: niebla) presentado en la ciudad de Los Ángeles. A través de estos trabajos identificó el papel de la oxidación de estos compuestos, los cuales, en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno generan como producto ozono troposférico y otros oxidantes (Haagen-Smith *et al*., 1954). Después de investigaciones como éstas, se identificó *smog* en muchas de las grandes ciudades y se estableció la relevancia de los COV, los cuales, a pesar de su rol en la generación de contaminantes atmosféricos, presentan escasos estudios sobre su identificación y cuantificación, especialmente en las zonas tropicales.

Los COV son compuestos constituidos fundamentalmente por átomos de carbono que pasan fácilmente a fase gaseosa (poseen puntos de ebullición entre 50 y 260°C). Tienen a una temperatura de 20°C, una presión de vapor igual o mayor a 0.01kPa, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso (Hester y Harrison, 1995). Aunque el metano-CH_4 también es un COV, no es incluido normalmente en los análisis ya que no contribuye significativamente en la formación de ozono (Finlayson-Pitts y Pitts 1999). Por esta razón, los COV en la troposfera se miden como hidrocarburos diferentes de metano conocidos por sus siglas en inglés como *nonmethane hydrocarbons*-NMHC. Así, el término COV agrupa varios grupos funcionales de compuestos químicos, entre los que se destacan: alcanos, alquenos, alquinos, aldehídos, cetonas, isopreno, monoterpenos, ésteres, hidrocarburos alifáticos y aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y derivados alquilados y clorados de toxicidad conocida (Kesselmeier y Staudt, 1999).

La reacción que involucra la formación de O_3, teniendo como precursores a los COV y los NO_x se resume en la siguiente ecuación:

$$\mathrm{COV} + \mathrm{NO_x} + h\nu \rightarrow \mathrm{O_3} + \mathrm{PAN} + \mathrm{HNO_3} + \text{partículas} + \text{otros} \qquad (1)$$

El peroxiacetil nitrato-PAN, es un contaminante secundario presente en el smog fotoquímico fuertemente irritante para los ojos (Taylor, 2012). El proceso más significativo

para la formación de ozono troposférico es la fotólisis de NO_2 (ecuación 2), reacción que se revierte por la rápida reacción del O_3 con NO:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow O^{\cdot} + NO \quad (2)$$

$$O^{\cdot} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (3)$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (4)$$

De acuerdo con las reacciones descritas (ecuaciones 2-4), se considera que el ozono se encuentra en un estado fotoestacionario dependiente de la tasa de fotólisis de NO_2 y la relación de concentraciones de NO_2/NO. Estas reacciones equilibran la concentración del ozono troposférico ya que a medida que se produce se consume. No obstante, cuando los COV están presentes, reaccionan formando radicales que consumen el NO o lo convierten en NO_2, lo que hace aumentar la concentración de ozono. Este proceso se resume en las siguientes reacciones químicas:

$$COV + OH \rightarrow RO_2 + \text{productos} \quad (5)$$

$$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + \text{radicales} \quad (6)$$

$$\text{radicales} \rightarrow \rightarrow OH + \text{productos} \quad (7)$$

La tasa de aumento de ozono causada por estos procesos depende de las cantidades de COV presentes, las constantes de velocidad para las reacciones iniciales de los COV, y el nivel de radicales OH y otras especies con las que los compuestos orgánicos volátiles podrían reaccionar. La producción de ozono continúa siempre y cuando haya suficiente concentración de NO_x, y cuando las reacciones de los radicales peroxialquilo-RO_2 con NO_x compitan efectivamente con otros peroxi radicales (Carter, 1994; IDEAM, 2014).

Los COV provienen de fuentes antropogénicas y biogénicas. Los de origen antropogénico provienen de áreas urbanas, específicamente, de las actividades industriales, comerciales y del tráfico vehicular. Por su parte, los de origen biogénico son emitidos principalmente por plantas (pastos, cultivos, árboles).

De acuerdo con los inventarios de emisiones a nivel mundial, se estima que la mayor fuente de COV proviene de fuentes biogénicas. Según la información suministrada por la EPA (2017), en el año 2014 en los Estados Unidos se estimó que aproximadamente el 70% de

los COV provienen de fuentes naturales (Figura 1.1). En general, las tasas de emisión global de compuestos orgánicos volátiles biogénicos-COVB se han estimado en aproximadamente 80%, siendo el 20% restante de origen antropogénico (Peñuelas y Llusia, 2003).

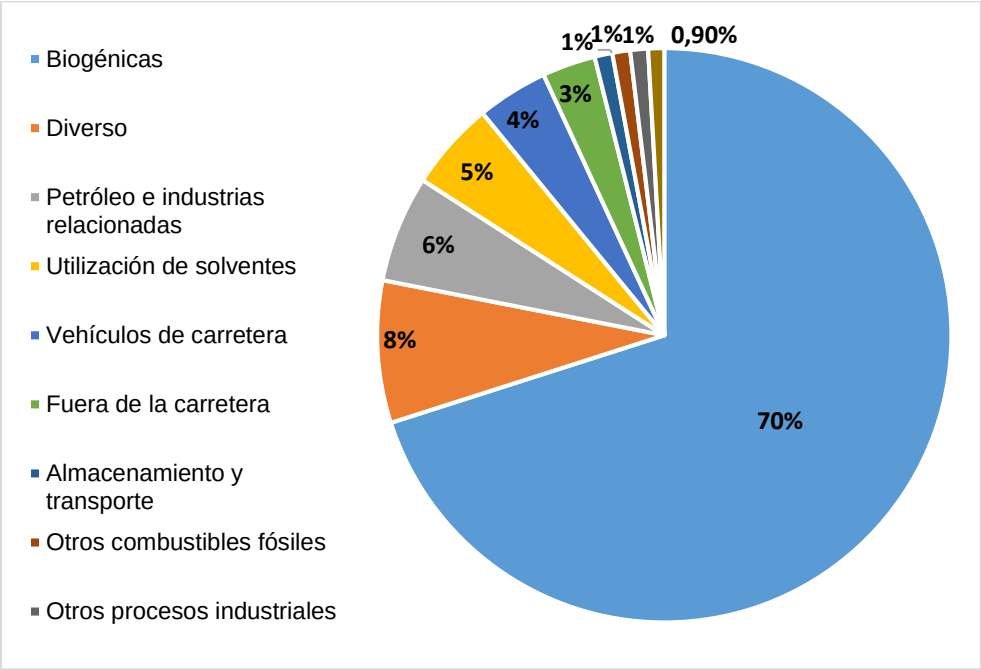


Figura 1-1. Estimación de los aportes de las diferentes fuentes de emisión de COV en Estados Unidos para el año 2014.

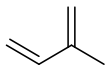
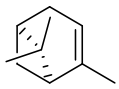
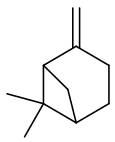
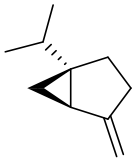
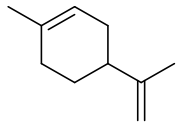
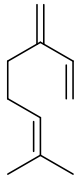
1.2.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE ORIGEN BIOGÉNICO-COVB

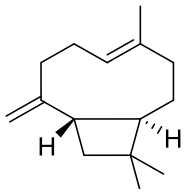
Los COVB son emitidos principalmente por las plantas y se sintetizan como metabolitos secundarios que éstas usan para sobrevivir. Su producción abarca diferentes mecanismos y se emiten mediante diversos procesos fisiológicos, acumulándose en tejidos especializados como hojas y tallos (Peñuelas y Staudt, 2010). Su emisión cumple importantes funciones en la naturaleza, dentro de las que se destacan: 1. atracción de polinizadores y depredadores herbívoros, 2. comunicación con otras plantas y organismos

3. alteración en la floración de plantas vecinas y 4. protección a las membranas vegetales contra las altas temperaturas (Peñuelas y Llusiá, 2002). Otras fuentes de origen natural también son animales, incendios forestales, procesos anaerobios y pantanos, entre otros.

La mayoría de los COVB son hidrocarburos insaturados, de los cuales, el isopreno y los monoterpenos han mostrado ser los más predominantes (Velasco y Bernabé, 2004). En la Tabla 1.1 se presentan los principales compuestos emitidos por la vegetación.

Tabla 1-1. Principales terpenos biogénicos.

Nombre	Tipo	Fórmula molecular	Estructura
Isopreno	Hemiterpeno	C_5H_8	
α-pineno	Monoterpeno	$C_{10}H_x$	
β-pineno	Monoterpeno	$C_{10}H_x$	
Sabineno	Monoterpeno	$C_{10}H_x$	
Limoneno	Monoterpeno	$C_{10}H_x$	
Mirceno	Sesquiterpeno	$C_{15}H_x$	

Nombre	Tipo	Fórmula molecular	Estructura
β-cariofileno	Sesquiterpeno	$C_{15}H_x$	

Fuente: Li (2017).

La importancia de los COVB en la química atmosférica se basa en su reacción con el radical hidroxilo o nitrato y la reacción con el ozono. Cremade y Ribes (1997) establecieron que las secuencias de estas reacciones de oxidación generan los siguientes efectos: formación de O_3 en la troposfera (Seinfeld y Pandis, 1998; Bell y Ellis, 2004); control de la concentración de radicales hidroxilo en la troposfera; formación de nitratos orgánicos y contribución a la formación de nieblas (Bonn *et al*., 2004); reacción con vapor de agua y producción de ácidos orgánicos débiles que son depositados en la superficie terrestre.

Guenther *et al.* (1995) han agrupado los COVB en cuatro categorías: isopreno, monoterpenos, otros COV reactivos y otros COV, mientras que algunos autores incluyen a los sesquiterpenos como otra categoría (Tabla 1.2). Además, han determinado sus tiempos de vida bajo condiciones troposféricas normales donde los otros COV reactivos y otros COV poseen tiempos de vida menores y mayores a 1 día respectivamente. La caracterización de las emisiones biogénicas es compleja por los diversos factores que la afectan, así como por la diversidad de especies vegetales (Caicedo *et al*., 2010). El patrón de emisión dependerá de esta manera, del tejido u órgano asociado, de la trayectoria de difusión, de la volatilidad de los compuestos y de los factores ambientales, condiciones de estrés o mecanismos de defensa de la planta (Velasco y Bernabé, 2004).

Es importante resaltar que el cambio climático está impactando la liberación de los COVB de la vegetación. Los resultados pueden ser directos en la afectación de las reacciones bioquímicas de las rutas metabólicas que involucran su síntesis, hasta resultados indirectos, como el alargamiento de la temporada de crecimiento (Guenther *et al*., 1995). Además, se ha confirmado que, al menos en el corto plazo, el aumento de la temperatura del medio ambiente acelera las actividades enzimáticas de síntesis de los COVB, elevando

de forma exponencial sus tasas de emisión, además, de aumentar la presión de vapor y disminuir la resistencia a la difusión (Tingey *et al*., 1991).

Tabla 1-2. Comparación de algunas categorías de COVB (Goldan *et al*., 1993; Guenther *et al*., 1995; Neeb *et al*., 1997).

Grupo de compuestos	Tiempo de vida*		Ejemplo	Concentración atmosférica
	Día	Noche		
Isopreno	3h	1.5h	Isopreno	ppt hasta ppb
Monoterpenos	2-3h	5-30min	α-pineno, β-pineno, sabineno	ppt hasta ppb
	40-80min	5-20min	Limoneno, mirceno	
	15-20min	<1min	Terpinoleno, α-felandreno	
	<5min	<2min	α-terpineno	
Sesquiterpenos	<4min	<2min	β-cariofileno	no detectable debido a su alta reactividad
Otros COV reactivos	< 1 día		2-metil-3-buten-2-ol	1-3ppb
Otros COV	>1 día		metanol	2-30ppb

*Tiempo de vida estimado con relación a la concentración de NO_3-10ppt, concentración de O_3-20ppb por noche y concentración de OH-10^6 moléculas/cm^3, O_3-20 ppb para condiciones de día.
Fuente: Kesselmeier y Staudt, 1999.

La cuantificación de la concentración de COVB permite calcular su emisión a la atmósfera, cuyo valor normalizado (condiciones estándar: 30°C de temperatura y 1000µmol/m^2 s PAR (radiación fotosintéticamente activa)) a su vez, permite establecer un factor de emisión. Es decir, una medida promedio de la cantidad de compuesto o contaminante que es liberado a la atmósfera con una actividad asociada, expresado como la masa del compuesto dividido por una unidad de peso, volumen, distancia o duración de la actividad que lo emite (EPA, 1995). A partir de los factores de emisión es posible realizar inventarios de emisiones atmosféricas, que brindan un estimado de la calidad del aire ambiente en una zona y en un tiempo determinados, convirtiéndose en instrumentos indispensables para la gestión de la calidad del aire (MADS, 2017c).

Para el caso específico de los COVB, el factor de emisión es dependiente del tipo de vegetación o del ecosistema que se esté analizando, de las condiciones ambientales, del estrés que sufren las especies y del tipo de suelos, entre otros (Pitts, 1986), y se expresa con base en el área de la hoja de la planta (µg/m^2.h) o con base en su masa seca (µg/g.h) (Sabillón, 2002). A su vez, los factores de emisión se pueden encontrar a nivel de hoja y a nivel de dosel o *canopy,* donde los primeros pueden ser extrapolados para llegar a un nivel

canopy a través de modelos matemáticos o algoritmos como el propuesto por Guenther *et al.* (2012), conocido como *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*-MEGAN, el cual permite estimar emisiones biogénicas teniendo en cuenta diversas variables que afectan las emisiones como edad de las hojas y composición del suelo, entre otros.

De esta manera, la medición de la concentración de los COVB, y, por consiguiente, su emisión, requiere conocer parámetros como el área foliar de la planta y la cantidad de radiación a la que ésta se encuentra expuesta. El área foliar se define como el área específica de la hoja y es un parámetro importante ya que las superficies de las hojas son el principal sitio de intercambio de energía y masa (Fang y Liang, 2014). Por otro lado, en términos de la radiación a la que las plantas se encuentran expuestas, la más importante es la conocida como radiación fotosintéticamente activa (PAR por sus siglas en inglés *Photosynthetically Active Radiation*); energía con la que las plantas pueden realizar sus procesos de fotosíntesis y que cubre un rango espectral de longitud de onda de 400 a 700 nm (Kalaji *et al*., 2014).

Trabajos en torno al conocimiento de las emisiones de COVB en zonas rurales y urbanas son importantes, ya que la formación de ozono, puede ser controlada por alguno de sus precursores, es decir, los COV o los NOx (Sillman, 2002). Cabe destacar que las emisiones biogénicas no son malas y no son la raíz del problema de contaminación atmosférica, lo es la contaminación de origen antropogénico.

El análisis de COVB se ha realizado en zonas rurales relacionando sus concentraciones con las de O_3 troposférico (Ramón *et al*., 2014). Cerqueira *et al*. (2003), evaluaron COVB en la atmósfera rural del centro de Portugal, los compuestos más abundantes en el aire ambiente fueron isopreno y monoterpenos como α-pineno, β-pineno y 1,8-cineol. En regiones metropolitanas de ciudades como Chile, se han reportado los factores de emisión de aproximadamente el 31% de las especies de árboles presentes en el área, así como el cálculo del índice de creación fotoquímico de ozono (Préndez et al., 2013). Estudios más específicos han buscado relacionar la emisión de estos compuestos con los efectos de la temperatura y la humedad del ambiente, así como la fisiología de las plantas. Guenther *et al*. (1991), investigaron la variabilidad de la tasa de emisión de isopreno y monoterpenos en hojas individuales de Eucalipto. La emisión de isopreno se asoció con el lado abaxial (envés o cara inferior) de la hoja que contiene poros estomáticos, mientras que la emisión

de monoterpenos se asoció principalmente desde el lado adaxial (haz o cara superior) que carece de poros estomáticos. Cabe destacar que la mayoría de estudios relacionados con el tema abarcan regiones de E.E.U.U. y Europa, precisándose información de los factores de emisión de especies tropicales, las cuales están sometidas a gradientes altitudinales y condiciones climáticas contrastantes a las de las regiones descritas. Sin embargo, los FE varían considerablemente en regiones tropicales donde la información es mínima y los inventarios de emisiones de COVB pueden estar subestimados o sobreestimados.

En Caldas se han reportado trabajos sobre COVB. Li (2017), realizó el primer inventario de emisiones de estos compuestos en el departamento, estableciendo resultados temporales, espaciales y por cobertura de suelo. Se estimaron emisiones totales de isopreno, monoterpenos y otros COVB, para un total de 21200 ton de COVB emitidas en el año 2013. Este estudio al no tener factores de emisión propios de las especies de plantas presentes en el departamento, empleó factores de emisión reportados en la literatura para otras partes del mundo y realizó una validación de la información bibliográfica mediante criterio de expertos.

1.2.2. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE ORIGEN ANTROPOGÉNICO

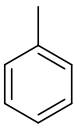
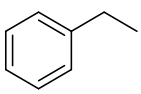
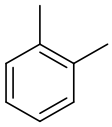
Los COV de origen antropogénico son emitidos durante la evaporación de combustibles como gasolina, disolventes orgánicos, pinturas, pegamentos y la quema, a su vez, de combustibles como gasolina, madera, carbón o gas natural, entre otros (Restrepo, 2006). El mayor aporte de contaminación de estos compuestos se encuentra asociado a la emisión vehicular de las zonas urbanas y el tipo de combustible empleado, así como a las actividades industriales (Guo *et al*., 2004).

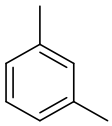
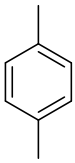
Entre los COV de origen antropogénico, los de mayor relevancia son benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (conocidos como BTEX). Además, se pueden obtener heptano, acetaldehído y formaldehído; todos asociados principalmente a fuentes vehiculares (Colman, 2013). Los BTEX (Tabla 1.3) no solo son importantes en temas de contaminación atmosférica por ser precursores del ozono troposférico y *smog* fotoquímico, sino que también representan un peligro directo para la salud humana, ya que, por vía respiratoria y cutánea, pueden atravesar la barrera hematoencefálica y producir daño cerebral por su acción neurotóxica (Spiker y Morris, 2011). En general, se les considera como compuestos

con propiedades tóxicas, mutagénicas o carcinogénicas (Siemiński, 2001), razón por la cual han sido clasificados como contaminantes peligrosos del aire en la Escala Nacional de Evaluación de Sustancias Tóxicas del Aire de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (US EPA NATA, por sus siglas en inglés) del año 2014. Los BTEX están presentes en los crudos de los cuales provienen la gasolina y el diésel, y además, son adicionados a la gasolina para aumentar su octanaje.

Las emisiones de BTEX a la atmósfera provienen de fuentes estacionarias y móviles. Entre las estacionarias, se encuentran el vapor de descarga de diferentes procesos industriales, la evaporación natural de la sustancia durante el almacenamiento y distribución de la gasolina y de la pintura automotriz y arquitectónica. Entre las fuentes móviles, la eliminación de vapores, producto de la combustión de la gasolina en vehículos. De éstas, la gasolina es la principal generadora de BTEX, ya que hay emisiones tanto en los vehículos por los procesos de combustión, como en las estaciones de servicio por evaporación de los mismos (Área metropolitana del Valle de Aburrá y UNAL-Sede Medellín, 2012).

Tabla 1-3. Estructura química y algunas propiedades químicas del benceno y sus alquil derivados (BTEX).

Nombre	**Estructura química**	**Punto de ebullición °C**	**Presión de vapor, kPa**	**Tiempo de vida media**
Benceno		80.1	12.7 (25°C)	1 día – 2 semanas
Tolueno		110.6	3.9 (25°C)	3 días
Etilbenceno		136	2.0 (20°C)	8 h- 3 días
orto-xileno		144	0.88 (25°C)	3-14 h

Nombre	Estructura química	Punto de ebullición °C	Presión de vapor, kPa	Tiempo de vida media
meta-xileno		139	1.1 (25°C)	3-14 h
para-xileno		138	1.2 (25°C)	3- 14 h

El benceno es un hidrocarburo aromático con una presión de vapor de 12.7 kPa a 25°C, por lo que su emisión en el ambiente se da por volatilización. Es un constituyente de la gasolina. En Colombia, su concentración se encuentra alrededor del 0.7% para las gasolinas extra y corriente, razón por la que el Centro Internacional de Calidad de Combustibles en 2008, reconoció a Colombia a nivel mundial como el país con menor contenido de éste (Arango, 2009). El benceno también se encuentra presente en el ambiente por fuentes naturales, que incluyen las emisiones de gases de los volcanes y los incendios forestales. El proceso de degradación más significativo para el benceno en la atmósfera es su reacción con radicales hidroxilo. La constante de velocidad para la reacción en fase de vapor con radicales hidroxilo producidos fotoquímicamente se ha determinado en $1.3x10^{-12}$ cm^3/moléculas-segundo, que corresponde a un tiempo de residencia de 8 días (ATSR, 2017a).

El tolueno o metilbenceno, posee una presión de vapor de 3.9 kPa a 25°C, por lo que se evapora fácilmente desde la superficie de suelos y aguas. Es utilizado en la fabricación de pinturas, diluyentes de pintura, esmaltes de uñas, lacas, adhesivos y caucho, y en algunos procesos de impresión y curtido de cueros. Se utiliza en la producción de benceno, nylon, plásticos y poliuretano y la síntesis de trinitrotolueno (TNT), ácido benzoico, cloruro de benzoilo y diisocianato de tolueno. También se agrega a la gasolina junto con benceno y xileno para mejorar el índice de octano. En la atmósfera, el tolueno es degradado

principalmente por reacción con radicales hidroxilo generados fotoquímicamente, pero también, por reacción con radicales nitrato y ozono (ATSR, 2017b).

El etibenceno o feniletano, es un compuesto que se mueve fácilmente del aire al agua y al suelo. En el aire y por presencia de luz solar, se descompone en menos de 3 días. El etilbenceno se encuentra naturalmente en el petróleo y es empleado en la fabricación de estireno, combustibles y solventes. Sus fuentes de emisión son gasolina, pinturas, pesticidas, barnices, tabaco, entre otros (ATSR, 2017c).

El xileno o dimetilbenceno, es un derivado dimetilado del benceno. Según la ubicación de uno de los metilos en el anillo de benceno, existen los isómeros *o*-xileno, *m*-xileno y *p*-xileno (Tabla 1.3). El xileno es principalmente un material sintético, producido a partir del petróleo. Cuando se libera xileno al suelo o al agua superficial, se espera que se volatilice en la atmósfera, donde se degrada rápidamente. Su vida media en la atmósfera es de 8 a 14 horas. De sus isómeros, el *m*-xileno, se reporta como el fotoquímicamente activo en la formación de ozono (ATSR, 2017d).

A pesar de su relevancia, estudios sobre la caracterización de estos compuestos en el aire-ambiente en ciudades de América latina siguen siendo limitados. Por ejemplo, ciudades como Sao Paulo se han enfocado en mediciones asociadas al tráfico vehicular. De esta manera, se identificaron altas emisiones de COV en las horas pico del día, determinando a través de la relación benceno/tolueno si la fuente de la emisión es vehicular o no, y a través de la relación xileno/etilbenceno un indicativo de la edad fotoquímica de la pluma urbana (Martins *et al*., 2008). En Colombia, un estudio llevado a cabo en la ciudad de Bogotá, estableció que las concentraciones medias más altas de COV, en las que se incluye benceno, se asocian a los lugares con mayores actividades industriales y comerciales, además de que dichas zonas cuentan con elevada actividad vehicular. Los alcanos fueron los compuestos más abundantes y la mayor fuente de su emisión fue vehicular (Franco *et al*., 2015). Trabajos más específicos como el reportado por la UNAL-Sede Medellín y el Área metropolitana del Valle de Aburrá (2012), midieron la concentración de BTX en el área urbana, registrando una concentración de benceno en el aire de 5 $\mu g/m^3$, superior al límite máximo de exposición, por otro lado, no se encontró problema de contaminación del aire por tolueno, etilbenceno y xilenos. De estos últimos, el isómero de mayor concentración fue el *m*-xileno. Además, se confirmó la relación directa de concentración de BTX con las emisiones de los vehículos que trabajan con gasolina.

Los altos niveles de O_3 troposférico en zonas urbanas han hecho que el monitoreo de COV en aire ambiente sea de gran importancia para el entendimiento de la dinámica de formación de ozono. Este hecho se ha evidenciado en ciudades de países como China e India. Guo *et al*. (2004) reportaron que las emisiones de vehículos, la quema de biocombustibles, la quema de biomasa y las emisiones industriales son las mayores fuentes de COV y CO en el área rural. Por su parte, Duan *et al*. (2008) evaluaron la concentración de COV durante una época de altas concentraciones de O_3 en Beijin, siendo alcanos y compuestos aromáticos los de mayor concentración entre las especies encontradas. En Colombia, Zapata *et al*. (2008) analizaron la concentración de O_3 en el Valle de Aburrá, donde los mayores niveles se registraron en las zonas de ladera en las que el contaminante tiende a acumularse, comportamiento directamente relacionado con las características de su formación.

Marco Legal

La legislación ambiental colombiana en lo referente a BTEX se enfoca en el control de la calidad de los combustibles líquidos, norma de la calidad del aire y el control de emisiones de hidrocarburos totales-HCT. La Resolución 1180 de 2006 regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos y sólidos utilizados en hornos y calderas de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna (MAVDT, 2006). Se establecen los límites para benceno, no obstante, no se dispone de información acerca del contenido límite de otros aromáticos como tolueno, etilbenceno y xilenos (Tabla 1.4).

Cabe destacar que la gasolina de Colombia ha sido reconocida como una de las mejores en el mundo en términos de aromáticos (Arango, 2009). El monitoreo de la calidad del combustible del país por Ecopetrol presenta concentraciones en Medellín para benceno por debajo de 0.84% en gasolina corriente y por debajo de 0.97% en gasolina extra (Ecopetrol, 2014), resaltando su cumplimiento con la NTC 1380 de 2015: petróleo y sus derivados, gasolinas para motores de combustión interna de encendido por chispa, donde se especifican los requisitos de las gasolinas en términos de contenido de benceno y aromáticos con valores máximos de 1% y 28%, respectivamente. En la actualidad, la gasolina colombiana sigue siendo reconocida por estar entre las más limpias de Latinoamérica (El mundo.com, 2016), sin embargo, los problemas de contaminaión

precisan disminuciones en los contenidos de azufre tanto en gasolina como en diésel (La FM, 2018).

Tabla 1-4. Requisitos de calidad de las gasolinas básicas y gasolinas oxigenadas - límites para benceno.

Característica	Unidad	Especificación		Métodos de prueba
		Fecha de vigencia		
		Abril 2001	Dic 2010	
Benceno máximo				ASTM D5580
Gasolina corriente	% vol	1.0	1.0	ASTM D3606
Gasolina extra	% vol	2.0	2.0	ASTM D4294
Gasolina corriente oxigenada	% vol	0.9	0.9	ASTM D3606
Gasolina extra oxigenada	% vol	1.8	1.8	ASTM D4294

Fuente: Resolución 1180 de 2006.

En términos de calidad del aire, la Resolución 2254 de 2017, establece los niveles máximos permisibles de contaminantes tóxicos del aire a condiciones de referencia, teniendo en cuenta sus efectos adversos en la salud humana y el ambiente (MAVDT, 2017). En este caso, se presentan los límites de exposición para contaminantes no convencionales como benceno y tolueno (Tabla 1.5).

Tabla 1-5. Niveles máximos permisibles para contaminantes no convencionales con efectos carcinogénicos.

Contaminante tóxico	Límite máximo de exposición	Tiempo de exposición
Benceno	5 µg/m^3	1 año
Tolueno	260 µg/m^3	1 semana
	1000 µg/m^3	30 minutos

Fuente: Resolución 2254 de 2017.

Como medidas para el control de emisiones, mediante la Resolución 909 de 2008, se establecen las normas y estándares de emisión admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes fijas puntuales (MAVDT y MME, 2008). Esta resolución presenta los estándares de emisión de varios contaminantes al aire para actividades industriales como producción de coque y producción de llantas y cámaras de caucho natural y sintético, entre otros, entre ellos los hidrocarburos totales, con un valor estándar de emisión admisible de 50 mg/m^3. En el contenido de hidrocarburos totales se incluye el contenido de benceno.

1.3. MEDICIÓN DE COV

El muestreo de contaminantes atmosféricos se puede realizar a través de diferentes métodos que se agrupan en muestreo pasivo, con bioindicadores, activo, automático y óptico de percepción remota. Entre éstos, el muestreo pasivo y activo se utiliza ampliamente y se basa en procesos de adsorción. Para su cuantificación, es posible emplear equipos que miden en el mismo momento las concentraciones (monitoreo *online*), o después del muestreo llevar al laboratorio para su análisis (monitoreo *offline*).

1.3.1. MONITOREO PASIVO

En general, el muestreo pasivo es comúnmente utilizado por ser un método confiable y costo efectivo. Brinda buenos indicadores de la concentración promedio del contaminante en periodos de horas hasta meses (Gaga *et al*., 2012; Érseková *et al*., 2014). Su denominación de pasivo hace referencia a que no posee un sistema de bombeo, el flujo de aire se controla por difusión (Namiesnik *et al*., 2005), razón por la cual también son conocidos como captadores difusos. El método se basa en el uso de tubos de difusión compuestos por adsorbentes de diferente afinidad según los compuestos a monitorear. Éstos, después de un tiempo de exposición que varía desde un par de horas hasta un mes, se extraen por desorción y se cuantifican analíticamente por cromatografía de gases-GC (INE, 2017). El proceso de desorción puede ser realizado térmicamente o por extracción con disolventes, siendo el primero el de mayor uso ya que brinda mejores eficiencias de desorción. La importancia de este tipo de procedimientos se encuentra reflejada en la normativa de otros países, como las normas europeas EN 13528-1 y -2 (2002), donde se establecen requisitos y métodos de ensayo para la determinación de las concentraciones de gases y vapores por medio de captadores difusos.

Los tubos de difusión se rigen por la Ley de Fick, que relaciona el flujo de gas que se difunde desde una región de alta concentración (Ashby y Jones, 2008) (extremo abierto del tubo), con el tiempo de exposición y el área del tubo, que está expuesto al contaminante (Figura 1.2).

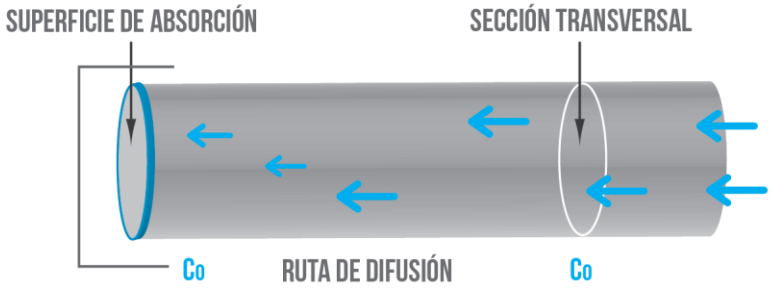


Figura 1-2. Configuración general de un muestreador pasivo.
Fuente: Adaptado de Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire-Manual para la elaboración de diseño de sistemas de vigilancia de la calidad del aire (MAVDT, 2010b).

En el tubo de difusión pasivo existe un volumen de aire donde se produce un gradiente de concentración, desde la parte externa del volumen en contacto con el ambiente exterior y con una concentración ambiental, hasta la parte interna, donde se encuentra el compuesto adsorbente, y que tiene una concentración nula del contaminante a determinar. Este gradiente de concentración generado, es la fuerza que mueve al contaminante por difusión a través del captador hasta llegar al adsorbente. De esta forma, se alcanza una concentración promedio en el tiempo de exposición sin requerimientos de electricidad, bombas u otro equipo de soporte.

El movimiento de las partículas del contaminante se puede determinar por medio de la Ley de Fick, teniendo en cuenta el área perpendicular a la dirección del transporte y la distancia que el gas recorre en su difusión. La forma integrada de la ecuación se presenta a continuación:

$$C_i = \frac{Q.L}{D.A.t} = \frac{Q}{S.t} \qquad (8)$$

Donde:

Ci: concentración, µg/cm^3

Q: cantidad adsorbida, µg

L: ruta de difusión a través de la longitud del adsorbente, cm

A: sección transversal, cm^2

D: coeficiente de difusión, cm^2/s

t: tiempo de exposición, s

S: coeficiente de captación, cm^3/s

La sección transversal-A, la ruta de difusión-L y el coeficiente de difusión-D son constantes para estos sistemas y expresan el coeficiente de captación-S de un aparato de muestreo pasivo (MAVDT, 2010b), es decir, la velocidad de captación del contaminante.

Estudios realizados en el país, específicamente en el Valle de Aburrá para el fortalecimiento de su red de monitoreo, han empleado el muestreo pasivo como técnica de medición de SO_2, NO_2, O_3 y algunos COV como benceno, tolueno y xilenos (BTX) (Zapata *et al*., 2008). En Manizales, Cuesta *et al.* (2018) realizaron una distribución espacial de la concentración de SO_2, NO_x y O_3 y concluyeron que los muestreadores pasivos permitieron medir concentraciones sobre un amplio dominio geográfico, cubriendo lugares donde podría resultar complicado otro tipo de muestreo. De acuerdo con Begerow *et al*. (1995), el muestreo pasivo resulta ser una técnica de muestreo simple, confiable y sensible, adecuada para un análisis de rutina, que permite obtener una concentración en aire ambiente o inmisión.

1.3.2. MONITOREO ACTIVO

El muestreo activo se realiza a través de un flujo controlado por una bomba siendo posible medir concentraciones en aire ambiente y flujos de emisión por medio de técnicas como *enclosure* o encierro (Camargo *et al*., 2010).

El muestreo activo junto con la técnica de *enclosure* es una de las más utilizadas para medir la de emisión de COVB (Guenther *et al*., 1996). Muestras de vegetación relativamente pequeña o de volumen no muy grande se introducen en una bolsa de teflón

o una cámara cerrada, evitando que las paredes de la misma la toquen. Posteriormente, se hace pasar un flujo de aire libre de ozono e hidrocarburos, a su salida se dispone un tubo empacado la mayoría de las veces con adsorbentes como TENAX o CARBOTRAP de acuerdo con los compuestos a analizar y la cuantificación, al igual que en el muestreo pasivo, se realiza por desorción y GC. (Camargo *et al*., 2010). De acuerdo con Velasco y Bernabé (2004), con este método es posible medir COVB individualmente en diferentes especies de plantas y puede ser empleada tanto en campo como en laboratorio.

1.3.3. CUANTIFICACIÓN DE COV

Una vez realizados los muestreos ya sea por monitoreo pasivo o activo, los compuestos retenidos en el material adsorbente se cuantifican por GC, método de separación predilecto para el análisis de COV, ya que ofrece una excelente capacidad de separación y sensibilidad al cuantificar este tipo de compuestos (Stashenko y Martinez, 2010).

La separación a través de GC inicia al inyectar una cantidad pequeña de muestra (µL) en una corriente de gas inerte, a una temperatura elevada, de manera que se asegure la volatilización de la muestra. Dicha corriente de gas arrastra los analitos a través de una columna cromatográfica, la cual separa los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición. Los compuestos separados llegan a un detector donde la señal es amplificada para luego ser interpretada. En el caso del detector de ionización en llama-FID, un detector casi universal que utiliza una llama de hidrógeno/oxígeno, la muestra es combustionada de manera que se producen iones y electrones que conducen la corriente eléctrica. En el caso del detector selectivo de masas (espectrómetro de masas-MS), se da un proceso de ionización de la molécula, acompañada o no de su posterior disociación o fragmentación. El resultado son corrientes iónicas parciales en función de la masa de sus iones y sus cargas, lo que constituye un espectro de masas. Dependiendo del tipo de analizador que posea el detector de masas, de baja y alta resolución, se puede conocer la masa exacta del compuesto a cuantificar (Stashenko y Martínez, 2009).

El equipo GC puede unirse en línea a otros dispositivos como uno de desorción térmica, empleado especialmente para aislar, de diferentes matrices, COV, los cuales se atrapan previamente en un soporte sólido poroso y se desorben luego por efecto de calentamiento (Stashenko y Martinez, 2010). También es posible realizar una extracción con solventes y

posterior inyección de la muestra en el GC. Este proceso químico se basa en la afinidad de un solvente con las moléculas a analizar, siguiendo el principio de semejante disuelve a semejante. En el caso de los COV, éstos son compuestos no polares por lo que su extracción se realiza principalmente con los disolventes hexano, metanol o acetonitrilo.

1.4. OZONO TROPOSFÉRICO

El ozono troposférico es el principal contaminante fotoquímico y se origina principalmente en las áreas urbanas como consecuencia de la actividad antropogénica. La contaminación por ozono afecta mayoritariamente a ciudades con altas temperaturas ya que la luz solar cataliza su formación. Una concentración elevada de ozono altera la dinámica de la química atmosférica al reaccionar para destruir o alterar otras moléculas, además, es un contaminante tóxico para la salud humana al afectar el sistema respiratorio. El ozono también afecta la vegetación ya que interfiere en la capacidad de almacenar y producir nutrientes (IDEAM, 2004).

1.4.1 FORMACIÓN DE OZONO Y SU RELACIÓN CON COV Y NO_X

El ozono troposférico es un contaminante secundario formado a partir de dos clases principales de precursores: COV y NOx (suma de NO y NO_2), y se forma más rápidamente en condiciones de altas temperaturas (ver Ecuaciones 2-7). El proceso de formación se inicia por la reacción del radical OH (considerado como la especie reactiva clave en la química de la formación de ozono) con moléculas orgánicas, la secuencia es catalizada por NOx y, bajo ciertas condiciones, los radicales OH pueden preferir reaccionar con los COV (Seinfeld y Pandis, 2006).

La química de la formación de ozono resulta ser bastante compleja, incluso cuando no se tienen en cuenta condiciones ambientales específicas y nuevas emisiones a una masa de aire determinada. Un resultado de esta química compleja es que las concentraciones de contaminantes secundarios están relacionadas con las de los precursores en formas que

son, en muchas condiciones, altamente no lineales. Estas relaciones se describen a través de isopletas bidimensionales como se muestra en la Figura 1.3 (Finlayson y Pitts, 2000).

En general, para algunas condiciones el proceso de formación de ozono está controlado casi totalmente por la concentración de NOx y es en gran parte independiente de COV, mientras que bajo otras condiciones la producción de ozono aumenta con el aumento de la concentración de COV y no aumenta (o a veces incluso disminuye) con el aumento de NOx. (Sillman, 2002)

Cuando la concentración de ozono aumenta al aumentar la de NOx y hay un cambio relativamente pequeño en respuesta al aumento de la concentración de COV, el proceso es conocido como régimen sensible a NOx (región limitada por COV). En el caso en el que la concentración de ozono aumente al aumentar la concentración de COV y disminuye al aumentar la de NOx, el proceso se conoce como régimen sensible a COV o régimen saturado de NOx (región limitada por NOx) (Figura 1.3). Por tal razón, la disminución del ozono solo se puede lograr al reducir las emisiones de sus precursores: NOx y COV. Las reducciones de COV solo serán efectivas para reducir el ozono si predomina la química sensible a COV, por su parte, las reducciones de NOx solo serán efectivas si predomina la química sensible a NOx, no obstante, es posible aumentar la formación de ozono en regiones sensibles a COV (Sillman, 2002).

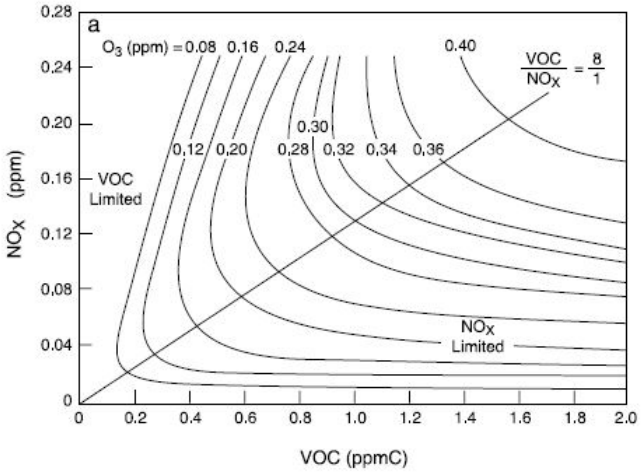


Figura 1-3. Isopletas de ozono pico típicas generadas a partir de mezclas iniciales de COV y NOx en el aire.

Fuente: (Finlayson y Pitts, 2000).

Normalmente, aunque no siempre, los contaminantes recién emitidos se caracterizan por seguir un régimen sensible a COV, y evolucionan hacia un régimen sensible a NOx a medida que la masa de aire envejece, y la velocidad de conversión de una química sensible a COV a sensible a NOx depende de que tan rápido reaccionen los NOx. En general, las emisiones de NOx dentro de un área urbana determinan la cantidad total de ozono que se forma después de que el aire se mueve a favor del viento y la química se ha completado, mientras que las emisiones de COV controlan la tasa de acumulación inicial de O_3. El régimen sensible a COV o saturado de NOx se asocia con la ausencia de la luz solar (fotones) para alimentar el proceso de formación de ozono (Sillman, 2002).

Existe un proceso de consumo de ozono asociado con las emisiones de NO. Este proceso se conoce como titulación de NOx y se produce cuando el NO recién emitido reacciona rápidamente con el O_3 para producir NO_2 (Finlayson y Pitts, 2000; Sillman, 2002). En la noche, no hay formación de ozono y su eliminación a través de la titulación de NOx se convierte en el proceso dominante (Sillman, 2002).

1.4.2 POTENCIAL DE FORMACIÓN DE OZONO

Los COV que son emitidos a la atmósfera están conformados por un amplio grupo de compuestos químicos, cada compuesto en particular reacciona a diferentes velocidades y con diferentes mecanismos de reacción, presentando grandes diferencias en el proceso de formación de ozono. Estas diferencias se conocen como reactividades de los COV a la formación de ozono (Carter, 1994).

El Centro de Investigación de la Contaminación del Aire del Estado de California, SAPRC, por sus siglas en inglés *California Statewide Air Pollution Research Center* formuló la escala del potencial de formación de ozono con el fin de ayudar en el desarrollo de estrategias de control para reducir las concentraciones de ozono en el ambiente en una química sensible a COV (Carter, 1994). El potencial de formación de ozono se divide en dos factores: reactividad cinética y reactividad mecanística. La reactividad cinética se define como la fracción de moléculas de COV emitidas que reaccionan en un sistema atmosférico dado, y la reactividad mecanística se define como el número de moléculas de ozono formadas por la reacción de cada molécula de COV (Finlayson-Pitts y Pitts, 1993).

El potencial formador de ozono se cuantifica más por su reactividad incremental (IR), que se define como la cantidad de ozono adicional que se produce para cada unidad del compuesto que se introduce en un sistema atmosférico representativo. El IR depende tanto de las propiedades inherentes del compuesto que se estudia, como de condiciones como temperatura, humedad relativa y relación NOx / COV bajo el cual reaccionará ese compuesto. El valor IR máximo de un COV se conoce como su reactividad incremental máxima, por sus siglas en inglés *Maximun Incremental Reactivity*-MIR. Los MIR de algunos compuestos orgánicos se indican en la Tabla 1.6. La baja reactividad del metano es la razón por la cual los hidrocarburos diferentes de metano (NMHC) han sido el foco de las estrategias de control durante años, aunque sus niveles crecientes en la troposfera y su contribución al posible calentamiento global son temas de mucha investigación actual.

Los coeficientes MIR fueron desarrollados por Carter (1994) e indican la cantidad en gramos de ozono formado por gramo de COV liberado a la atmósfera.

Tabla 1-6. Valores MIR de algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	**MIR**
Monóxido de carbono	0.06
Metano	0.01
Etano	0.31
Propano	0.56
Isobutano	1.35
Ciclopentano	2.69
Ciclohexano	1.46
Isopreno	10.69
α-pineno	4.29
β-pineno	3.28
δ 3-carene	3.21
Benceno	0.81
Tolueno	3.97
Etilbenceno	2.79
m, p- Xileno	7.43
o-Xileno	7.49

Fuente: Tables of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Values (EPA, 2018).

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1. ÁREA DE ESTUDIO

Manizales es la capital del departamento de Caldas, ubicada en el centro occidente de Colombia sobre la Cordillera Central de los Andes, a 28 km del Nevado del Ruíz y a 2150 m.s.n.m. Posee una precipitación anual aproximada de 2000 mm, velocidad del viento menor a 4 m/s y una variación de la temperatura diurna entre los 12 y 24 °C. La ciudad se caracteriza por poseer microclimas dentro de su zona urbana, los cuales se encuentran en función de su altitud. De acuerdo con el Centro de Información y Estadística (CIE) del Municipio de Manizales, al año 2018 la ciudad cuenta con una población de 400.136 habitantes (CIE, 2018).

De acuerdo con el informe Diagnóstico Ambiental De Caldas Plan De Acción 2013 – 2015 de la Corporación Autónoma Regional de Caldas (Corpocaldas, 2015), el uso y cobertura del suelo de Manizales corresponde principalmente a bosques, pastos, áreas de vegetación herbácea y/o arbustiva, áreas agrícolas heterogéneas y cultivos permanentes, de los cuales se destacan café y plátano (Figura 2.1).

Una de las problemáticas ambientales de la ciudad se encuentra asociada a su parque automotor. La tasa de motorización posee un crecimiento acelerado donde, con respecto al 2009, las motos han aumentado un 167%. Al año 2018, de los 169000 vehículos registrados, 84000 correspondieron a carros y 80000 a motos (Manizales como Vamos, 2018). De esta actividad, el consumo de diésel, gasolina y gas natural genera la emisión de aproximadamente 4900 ton/año de NO_X y 9600 ton/año de COV. De otra parte, las actividades industriales, principalmente metalurgia, manufactura y producción de comestibles generan 89 ton/año de NO_X (González *et al.*, 2017). Sumado a las emisiones antropogénicas, la ciudad tiene la influencia de emisiones provenientes del volcán Nevado del Ruíz, ubicado a 28 km de la ciudad, el cual registró una emisión mayor a 2000000 t de SO_2 en 2015 (SGC, 2015).

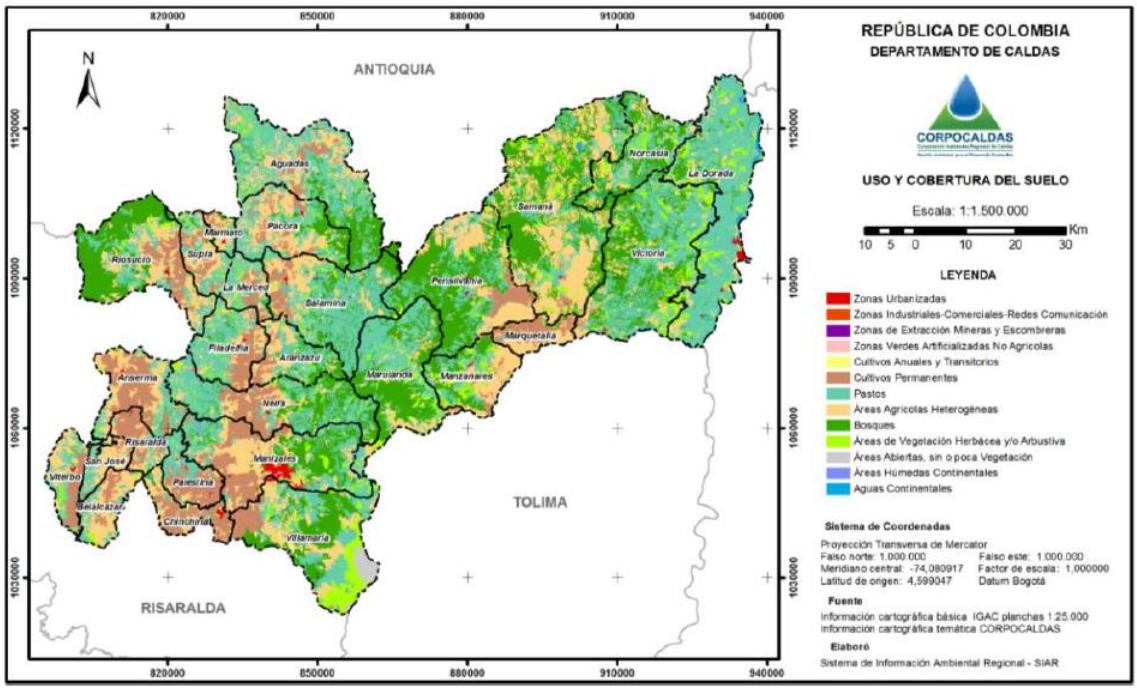


Figura 2-1. Uso y cobertura del suelo del departamento de Caldas.
Fuente: MAVDT (2010).

Los puntos de monitoreo para la medición de COV de origen biogénico se seleccionaron con base en:

- Vegetación en zona urbana y zona rural.
- Uso y cobertura del suelo. Manizales cuenta con zonas de bosque, páramo y cultivos.
- Tipo de vegetación herbácea y arbustiva del municipio. Manizales cuenta con vegetación típica como pinos, yarumos y helechos en la zona de bosques, paja y frailejón en la zona de páramo y café y aguacate como cultivos principales en las zonas agrícolas.

Los puntos de monitoreo para la medición de COV de origen antropogénico se seleccionaron con base en:

- Áreas de mayor tráfico vehicular y avenidas más importantes de la zona urbana.
- Áreas cercanas a estaciones de servicio de venta de combustible.

En las siguientes secciones se diferenciará la metodología para COVB y para COV antropogénicos de forma independiente, explicando de manera más detallada sobre las áreas de estudio.

2.2. MEDICIÓN DE COVB

Concentración de COVB en aire-ambiente

Las áreas de estudio se seleccionaron con base en los diferentes tipos de vegetación del municipio, en zona rural y urbana, destacando ambientes contrastantes como páramo, bosque en la ciudad, bosque a las afueras de la ciudad y en zona de agricultura. Se realizaron mediciones en zonas de cultivos, bosques y páramo entre los meses de septiembre y octubre de 2017. En la zona de cultivos, denominada mosaico de cultivos-MC, se registró la presencia de tomate, plátano, café y papaya. En este lugar se efectuaron dos mediciones a distancias diferentes. En el caso de los bosques se midieron dos lugares, uno en la ciudad de Manizales conocido como Bosque Popular El Prado y otro, en la Reserva Forestal Protectora Planalto (Cenicafé) ubicada a las afueras de la ciudad en límite con el municipio de Chinchiná. Por último, la medición de COVB en zona de páramo se realizó en el Paque Nacional Natural Los Nevados-PNNN. Las condiciones de muestreo se indican en la Tabla 2.1.

Tabla 2-1. Ubicación y condiciones ambientales de las muestras de aire ambiente medidas.

Tipo de vegetación	Lugar	Latitud	Longitud	Altitud, m.s.n.m.	Temperatura ambiente, °C	PAR, µmol/m^{2}s
Páramo	PNNN	4.9690	-75.3514	3985	10.9	260.00
Bosque	Cenicafé	4.9907	-75.5888	1444	19	18.80
Bosque	Bosque Popular El Prado	5.0337	-75.4770	2016	16	7.54
MC 1	Vía a Palestina	4.9922	-75.6288	1451	18.5	25.60
MC 2	Vía a Palestina	4.9922	-75.6288	1451	22.5	0.99

*PAR: *Photosynthetically Active Radiation*, radiación fotosintéticamente activa.

Concentración y emisión de COVB en especies de plantas

Se realizaron 12 mediciones en 10 especies de plantas (una repetición por planta) entre los meses de septiembre y octubre de 2017, en diferentes zonas rurales y áreas boscosas de la zona urbana de Manizales. A continuación, se presentan las fichas de campo 1 y 2, que describen las características de las plantas aguacate y café, y de los puntos de monitoreo activo. Las fichas de campo de las demás plantas se incluyen en el Anexo A.

Ficha de campo 1. Aguacate	
Especie	*Persea americana*
Latitud (coord. geográficas)	5.0839
Longitud (coord. geográficas)	-75.5859
Lugar	Vereda El Chuzo
Altitud, m.s.n.m.	1220
Hora de muestreo	12:00 p.m.
Características día de muestreo	
Día soleado de pocas nubes, clima común de la zona.	
Características de la planta	
Árbol viejo, el muestreo abarco hojas nuevas y viejas.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 2. Café	
Especie	*Coffea arabica*
Latitud (46oord.. Geográficas)	5.0841
Longitud (46oord.. Geográficas)	-75.5842
Lugar	Vereda El Chuzo
Altitud, m.s.n.m.	1269
Hora de muestreo	11:40 a.m.
Características día de muestreo	
Día soleado de pocas nubes, clima común de la zona.	
Características de la planta	
Planta con raíces de 15 años de edad, zoqueada con hojas de 1 año de edad.	
Registro fotográfico	

Las especies de plantas seleccionadas son comunes de la zona, en cultivos se destacan café y aguacate, en páramo el frailejón y la paja, en bosque el yarumo y plantas coníferas como pino y cedro, entre otras.

En la Tabla 2.2 se resume la información de las especies evaluadas y las condiciones ambientales durante el muestreo. La ubicación geográfica de los lugares monitoreados se muestra en la Figura 2.2.

Las plantas seleccionadas para los muestreos variaron en edad y tamaño (Anexo A). Entre las características de clima cabe destacar que fueron días en su mayoría lluviosos y nublados, siendo en algunos casos condiciones típicas del lugar. Se realizaron mediciones durante diferentes horas del día, la mayoría entre las 10:00 a.m. y la 1:30 p.m.. En el caso de los pinos, son dos árboles diferentes, ubicados en diferentes partes de la ciudad: uno en el parque llamado Bosque Popular y el otro cercano a una zona residencial y comercial en el barrio Milán, por su parte, los yarumos si son de una misma zona.

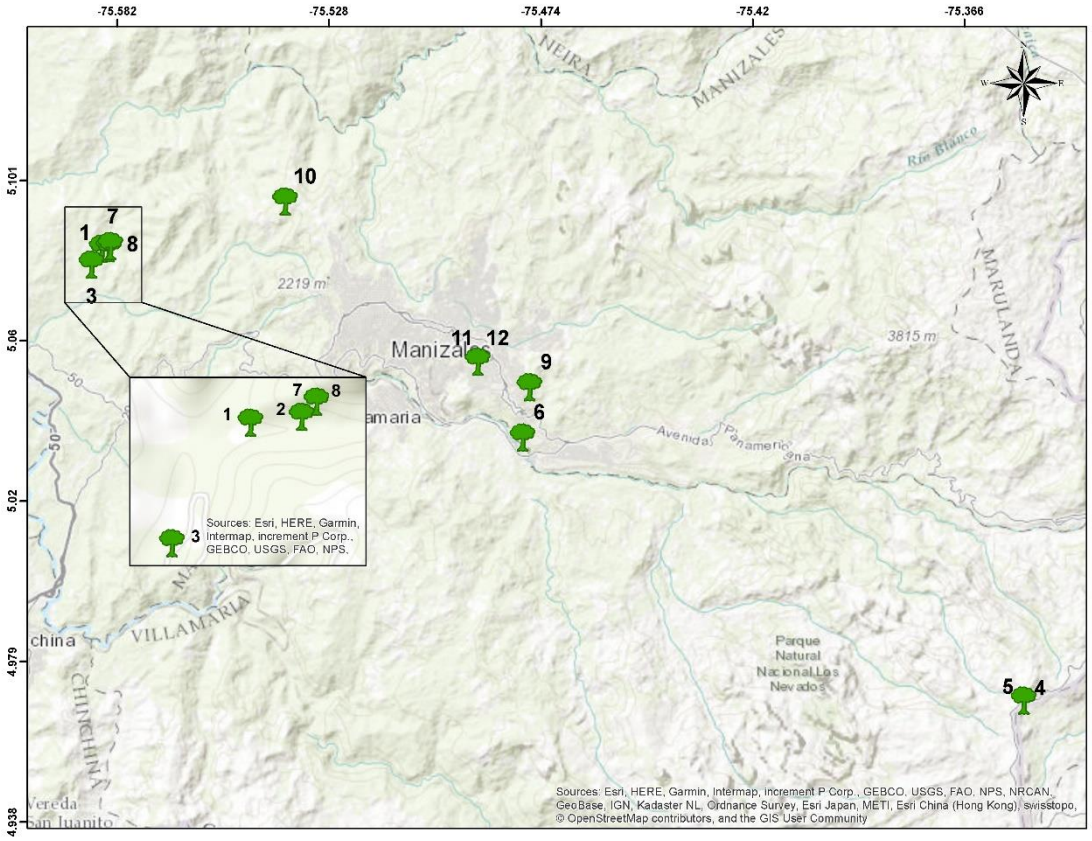


Figura 2-2. Ubicación de los puntos de muestreo de las diferentes especies de plantas.

Tabla 2-2. Especies de plantas evaluadas y condiciones ambientales durante los muestreos.

Punto	Nombre común	Especie	Fecha de muestreo	Latitud	Longitud	Altitud, m.s.n.m.	Temperatura ambiente, °C	Temperatura cámara, °C	PAR*, µmol/m^{2}s
1	Aguacate	Persea americana	21-sep-17	5.0839	-75.5859	1220	27.3	30.8	124.0
2	Café	Coffea arabica	21-sep-17	5.0841	-75.5842	1269	26.9	31.0	490.0
8	Pasto	Stenotaphrum secundatum	21-sep-17	5.0799	-75.5885	1238	26.9	29.3	262.0
4	Paja	Calamagrostis intermedia	20-sep-17	4.9690	-75.3514	3985	9.9	12.9	304.0
5	Frailejón	Espeletia	20-sep-17	4.9690	-75.3514	3985	9.7	10.6	168.0
6	Helecho	Asplenium bulbiferum	16-sep-17	5.0359	-75.4789	2044	17.0	20.5	177.0
7	Guadua	Guadua angustifolia	21-sep-17	5.0846	-75.5837	1258	25.7	30.0	153.3
3	Cedro	Cedrela angustifolia	17-sep-17	5.0846	-75.5837	1258	24.7	26.0	26.7
9	Pino 1	Pinus patula	22-oct-17	5.0487	-75.4771	2204	15.0	16.5	100.0
10	Pino 2	Pinus patula	27-oct-17	5.0959	-75.5392	1900	21.1	21.7	64.0
11	Yarumo 1	Cecropia peltata	26-oct-17	5.0552	-75.4903	2127	15.0	15.9	5.4
12	Yarumo 2	Cecropia peltata	26-oct-17	5.0552	-75.4903	2127	16.0	13.9	1.8

*PAR: *Photosynthetically Active Radiation*, radiación fotosintéticamente activa.

Determinación de COVB en aire ambiente y plantas por muestreo activo

Los muestreadores fueron adquiridos y analizados por convenio de cooperación entre el ”Guenther Lab” dirigido por el Profesor Alex Guenther de la Universidad de California Irvine (UCI), E.E.U.U. y, el grupo de trabajo académico de Hidráulica y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.

Se emplearon tubos de vidrio marca *Markes International* con material adsorbente compuesto por Tenax TA (resina polimérica porosa a base de óxido 2,6-difenileno diseñada específicamente para la captura de volátiles y semivolátiles del aire) y Carbograph 5TD, una adsorbente de tipo medio/fuerte adecuado para hidrocarburos ligeros. Estos tubos son empacados de acuerdo con la US EPA Method TO-17 (C2-BAXX-5259) y garantizan el correcto posicionamiento de las muestras para el proceso de desorción térmica directa.

Para la medición de la concentración de COVB en aire ambiente (muestreo en campo), un tubo se conectó a una bomba GilAir Plus de marca Gilian, a un flujo constante de 60 cm^3/min, haciendo pasar por él un volumen total de 6 L (Figura 2.3 A).

Para la medición de la concentración y emisión de COVB en plantas (muestreo en campo), se empleó un sistema dinámico de cámara cerrada (*enclosure chamber*). Las ramas de las plantas seleccionadas fueron encerradas por medio de una bolsa transparente de teflón. Una vez realizado este proceso, el aire dentro de las bolsas se extrajo a un flujo constante de 200 cm^3/min haciendo pasar por ella un volumen de 3 L, empleando la bomba controladora de aire mencionada anteriormente, la cual se conectó a los tubos para colectar las muestras de aire de la cámara (Figura 2.3 B). Una vez realizada la medición, los tubos que contenían las muestras de los COVB adsorbidas se mantuvieron refrigeradas a 4°C hasta su análisis en el laboratorio “Guenther Lab” en UCI. Las ramas encerradas se recolectaron al final de los muestreos para determinar el área foliar. La temperatura e iluminación fueron continuamente monitoreadas durante cada medición; se utilizaron un termómetro digital 6802II y un medidor de luz marca Leaton L830. Los componentes principales de la metodología llevada a cabo en la medición de COVB se resumen en la Figura 2.4.

A. **B.**

Figura 2-3. A. Sistema de muestreo aire-ambiente para COVB, B. Sistema de muestreo de plantas *enclosure chamber* para COVB.

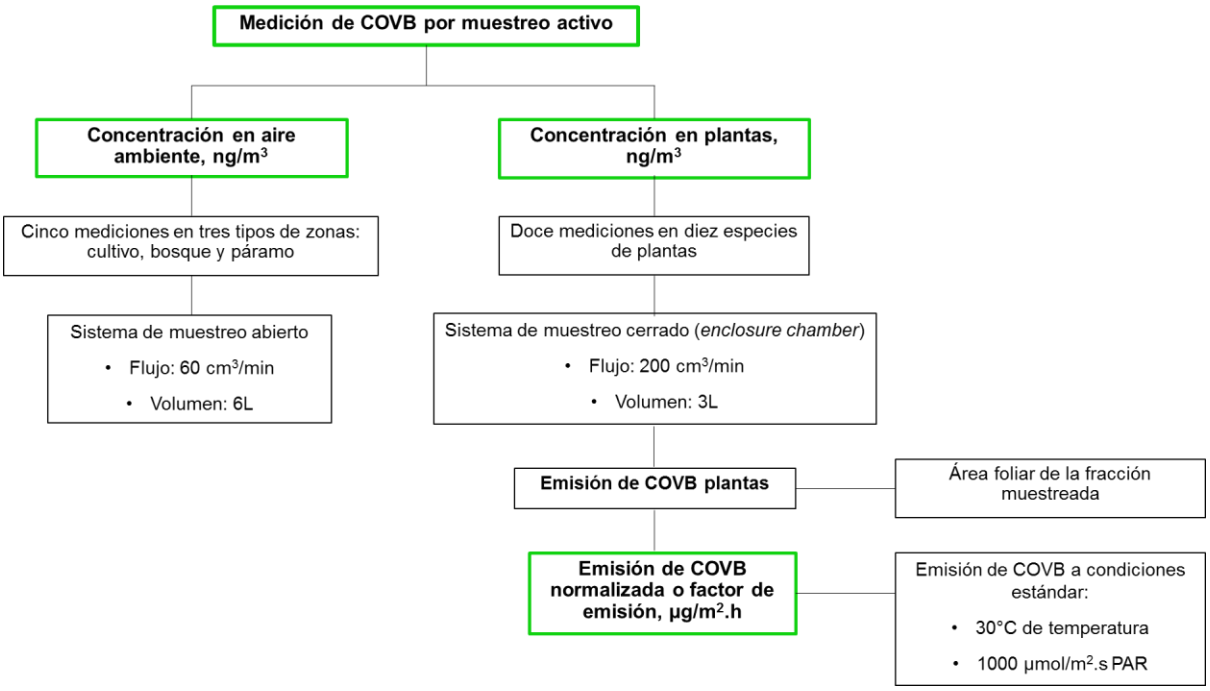


Figura 2-4. Metodología llevada a cabo para medir la concentración de COVB.

El cálculo de la emisión de COVB en las plantas requiere la determinación del área foliar de la fracción muestreada, para lo cual se empleó la aplicación de celular *Easy Leaf Area Free* (Figura 2.5).

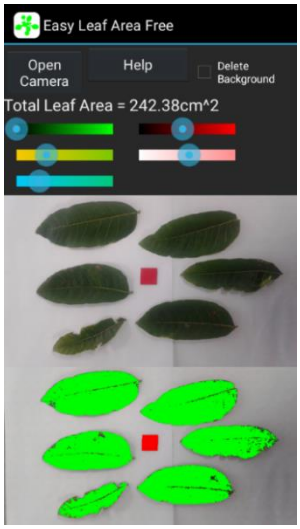


Figura 2-5. Área foliar de hojas de café determinada a través de la aplicación de celular *Easy Leaf Area Free.*

Esta aplicación permite medir el área de la hoja en segundos. Para hacerlo, se debe colocar un pedazo de papel rojo con un área conocida al lado de las hojas y tomar la fotografía con el celular. La muestra y escala (papel rojo) deben estar en el mismo plano y ser paralelas al dispositivo móvil. El área foliar se calcula automáticamente con base en el área del papel rojo.

Una vez realizada la medición en campo, las ramas fueron cortadas y llevadas al laboratorio. A través de la aplicación se determinó el área foliar de una parte de la muestra de la planta y con base en el peso fresco de ésta y el peso total de la fracción, se calculó el área foliar de la fracción muestreada.

Análisis cromatográfico y cuantificación de COVB

Después del muestreo, los tubos se enviaron al grupo de investigación de interacciones de la atmósfera y de la biosfera (*Biosphere Atmosphere Interactions Group*-BAI por sus siglas en inglés) dirigido por el Profesor Alex Guenther de la Universidad de California Irvine (UCI), E.E.U.U., para su análisis por desorción térmica con cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas y analizador de tiempo de vuelo (TD-GC-TOF-MS). Los tubos se cargaron en un inyector automático desorbente (TD-100, Markes International, Inc). Los COVB se criocentraron a -10 ° C en una trampa fría y luego se transfirieron a la columna (30 m, DB-5) de un cromatógrafo de gases (GC, modelo 7890B, Agilent Technologies, Inc.) equipado con un espectrofotómetro de masas (Markes BenchTOF-SeV). Los compuestos se identificaron mediante espectros de TOFMS y tiempo de retención utilizando estándares auténticos. Las condiciones se resumen en la Tabla 2.3.

Tabla 2-3. Condiciones cromatográficas para cuantificación de COVB por GC/MS-TOF.

Parámetro	**Característica**
Columna analítica	DB-5 (Fenilo al 5%, dimetilpolisiloxano al 95%, 30 m x 0,53 mm, 1,50 µm)
Volumen de inyección	1 µL
Modo de inyección	*Split* (1: 5.2)
Tiempo de la corrida	35 min
Flujo de la columna	1.20mL/min
Rampa de temperatura del horno	30 ° C a 260 ° C
Detector	Espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo, *time of flight*-TOF

Cálculo de las emisiones de COVB en las especies de plantas evaluadas

Para calcular la emisión de COVB (µg/m^{2}h) se requiere conocer la concentración de salida de la cámara cerrada (corresponde a la concentración de los COVB adsorbidos en el tubo), el flujo y el área foliar como se indica en la ecuación 9:

$$\text{Emisión} = \frac{(C_{\text{salida}} - C_{\text{entrada}}) \times Q}{AF} \quad (9)$$

Donde C_{salida} y $C_{entrada}$ son las concentraciones medidas a la entrada (se asume como cero) y salida de la cámara cerrada (sistema *enclosure chamber,* ng/m^3), Q el flujo de aire inyectado en la cámara (60 cm^3/min para las muestras aire ambiente y 200 cm^3/min para las plantas) y AF el área foliar de la fracción de la planta muestreada (cm^2).

Cálculo de las emisiones de COVB a condiciones normales-Factores de emisión

Teniendo en cuenta que las condiciones ambientales varían durante los muestreos, todas las emisiones determinadas experimentalmente fueron normalizadas a condiciones estándar: 30°C de temperatura y 1000 µmol/m^{2}s PAR (radiación fotosintéticamente activa), obteniendo como resultado el factor de emisión a nivel hoja para cada tipo de vegetación. La radiación fotosintéticamente activa corresponde a la radiación de longitud de onda entre 400 y 700 nm, la cual es utilizada en los procesos de fotosíntesis de las plantas y de otros organismos, donde 50 lumen/m^2 equivalen a 1 µmol/m^{2}s. La normalización de las emisiones a condiciones normales se realizó de acuerdo con la ecuación 10:

$$\text{Factor de emisión} = \frac{\text{Emisión}}{\text{EAF}} \tag{10}$$

Donde EAF es el factor de actividad de emisión, el cual es estimado empleando los algoritmos de temperatura y luz descritos por Guenther *et al.* (1993):

$$\text{EAF} = C_L \times C_T \tag{11}$$

Donde C_L y C_T son los factores de corrección de luz y temperatura respectivamente, formulados así:

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{(1+\alpha^2 L^2)}} \tag{12}$$

Donde C_{L1} (1.066) y α (0.0027 m^{2}s/µmol) son constantes empíricas y L es el valor de luz PAR convertida a µmol/m^{2}s.

$$C_T = \frac{\exp\left[\frac{C_{T1}(T-T_s)}{RT_sT}\right]}{1+\exp\left[\frac{C_{T2}(T-T_M)}{RT_sT}\right]} \tag{13}$$

Donde T es la temperatura de la cámara (K), R es la constante de los gases ideales (8.314J/K mol), T_S es la temperatura estándar (303.15K), T_M (314K), C_{T1} (95000J/mol) y

C_{T2} (230000J/mol), estás dos últimas, constantes empíricas. El proceso de cálculo para determinar las emisiones normalizadas se describe en el Anexo B con un ejemplo específico para el aguacate.

Cabe resaltar que en este estudio se obtiene la emisión a nivel de hoja de las especies de plantas evaluadas, y su cálculo se realizó con base en el área foliar de la fracción de planta encerrada en el sistema *enclosure chamber*. La emisión de toda la planta es emisión a nivel *canopy* y para ello a través de un modelo como el MEGAN desarrollado por Guenther *et al.* (2012), se puede realizar una extrapolación con base en la emisión a nivel de hoja. De allí la importancia de este trabajo, donde se obtienen los primeros valores de factores de emisión (emisión normalizada a condiciones estándar) para plantas tropicales de la región de Caldas, Colombia.

Información meteorológica

Datos del promedio mensual de precipitación, humedad relativa, radiación solar y temperatura se obtuvieron de la Plataforma Agroclimática Cafetera-Agroclima del Centro Nacional de Investigaciones de Café-Cenicafé (https://agroclima.cenicafe.org/) y del Centro de Datos Ambientales de Caldas (http://cdiac.manizales.unal.edu.co). La información meteorológica del área rural corresponde a las estaciones: Almacafé Letras, Planalto y Grabja Lúker de Agroclima y la del área urbana corresponde a la estación Hospital de Caldas del CDIAC (Tabla 2.4).

Tabla 2-4. Condiciones meteorológicas de los monitoreos activos de COVB.

Fecha	**Septiembre de 2017**				**Octubre de 2017**			
Condiciones meteorológicas	**Estación Almacafé Letras**	**Estación Planalto**	**Estación Granja Luker**	**Estación Hospital de Caldas**	**Estación Almacafé Letras**	**Estación Planalto**	**Estación Granja Luker**	**Estación Hospital de Caldas**
Temperatura media, °C	7.60	20.88	22.92	17.70	6.72	20.54	22.73	17.40
Humedad relativa media, %	80.56	77.47	79.49	80.40	83.16	77.37	79.33	82.50
Precipitación total acumulada, mm	150.70	247.30	292.90	50.60	198.90	349.50	217.50	143.80
Radiación solar, (W/m^2)	171.09	179.37	147.74	233.20	134.56	168.22	137.43	248.70

2.3. MEDICIÓN DE COV DE ORIGEN ANTROPOGÉNICO (BTEX)

El monitoreo pasivo de BTEX se realizó mediante la ejecución de dos campañas en el segundo semestre del año 2018 con 11 puntos de evaluación y un blanco de transporte (Tabla 2.5). Los muestreadores se ubicaron en la zona urbana de Manizales con base en un análisis de las vías más importantes, de mayor tráfico vehicular y cercanas a estaciones de servicio de venta de combustible. Como muestra de fondo (*background)*, se ubicó un muestreador en la reserva ecológica Rio Blanco, punto 2 (Figura 2.6).

Tabla 2-5. Puntos de monitoreo pasivo de BTEX.

Punto	Nombre	Latitud	Longitud	Altura, m	Altitud, m.s.n.m
1	Recinto del Pensamiento	5.0388	-75.4466	2.22	2157
2	Río blanco (background)	5.0758	-75.4369	2.08	2632
3	Milán	5.0463	-75.4825	5.20	2195
4	Aguas de Manizales	5.0632	-75.4856	3.50	2075
5	Av. Paralela calle 51	5.0626	-75.4960	5.00	2130
6	Liceo-Fundadores terraza	5.0681	-75.5104	15.00	2127
7	Bomberos-Fundadores vía	5.0688	-75.5104	7.35	2122
8	Gobernación terraza	5.0685	-75.5171	14.00	2121
9	Agustinos	5.0701	-75.5202	6.20	2121
10	Terminal	5.0506	-75.5071	2.22	1882
11	Santa Sofía	5.0561	-75.5307	2.84	2033

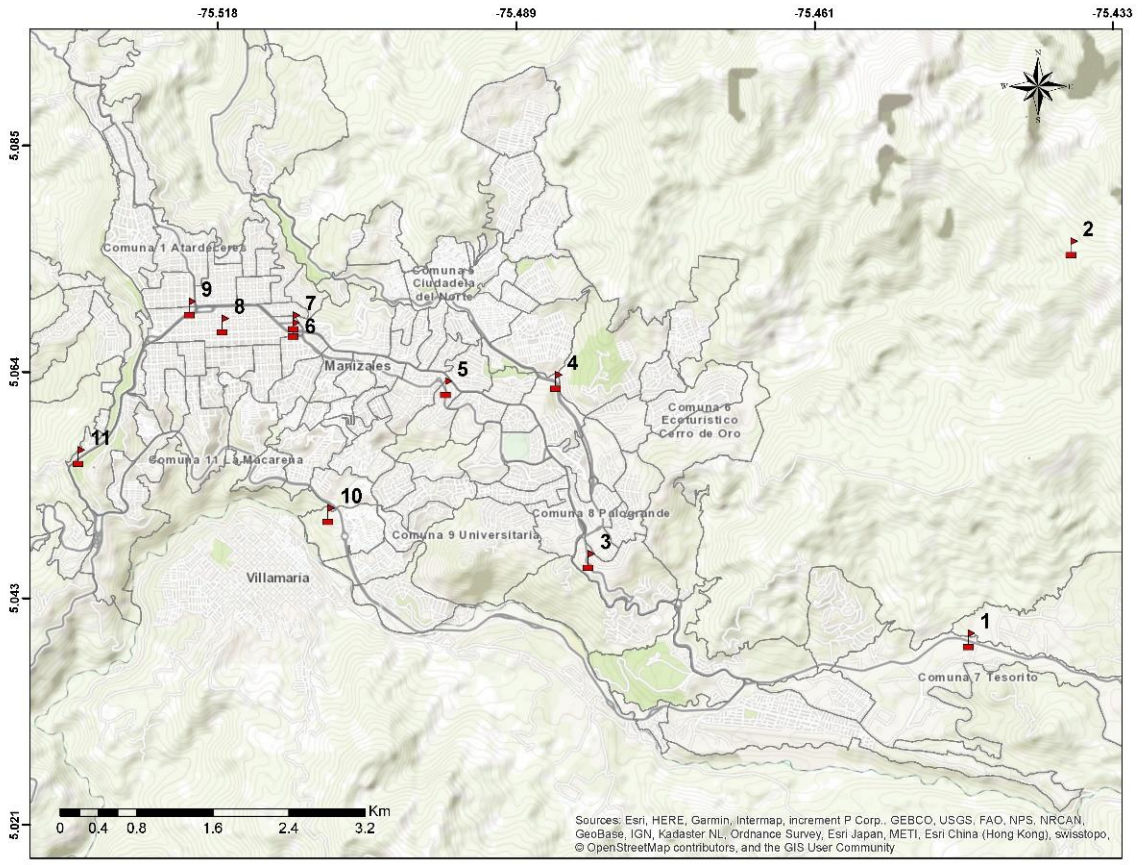
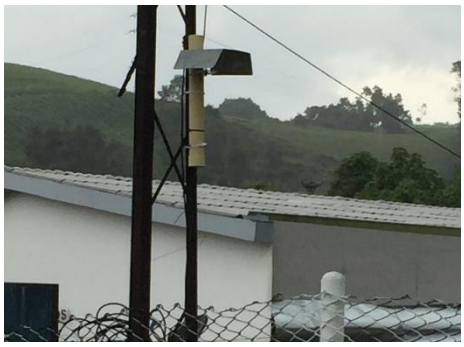


Figura 2-6. Área de estudio y ubicación de los puntos de monitoreo de BTEX en la ciudad de Manizales.

A continuación, se presentan las fichas de campo 1 y 2, que describen las características principales de dos puntos de monitoreo pasivo que contienen información de las características del punto en términos de posibles fuentes de emisión. (registros fotográficos propios). Las fichas de campo para los demás puntos de monitoreo pasivo se incluyen en el Anexo C.

Ficha de campo 1. Punto de monitoreo 1	
Nombre	Recinto del pensamiento
Latitud (57oord.. Geográficas)	5.0388
Longitud (57oord.. Geográficas)	-75.4466
Altitud, m.s.n.m.	2157
Altura tubo pasivo, m	2.22
Observaciones	
Punto ubicado en la zona de industrial de Maltería, casa ubicada al lado del Recinto del Pensamiento y con exposición a la vía. Punto de elevado tráfico vehicular al ser ruta de entrada a la ciudad de Manizales. Punto adyacente a una estación de servicio Terpel.	
Registro fotográfico	
	

Ficha de campo 2. Punto de monitoreo 2	
Nombre	Río Blanco (*background*)
Latitud (57oord.. Geográficas)	5.0758
Longitud (57oord.. Geográficas)	-75.4369
Altitud, m.s.n.m.	2632
Altura tubo pasivo, m	2.08
Observaciones	
Punto ubicado en la reserva ecológica Río Blanco, a 10 minutos de la ciudad. Punto ubicado en la estación meteorológica El Mirador. Punto de muestra de fondo.	
Registro fotográfico	

Determinación de BTEX en aire ambiente por muestreo pasivo

Los muestreadores fueron adquiridos por convenio entre el Ministerio de Ambiente- DMQ de Quito, Ecuador y la Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales. Los tubos se prepararon en el laboratorio DQM colocando 0.6 g de carbón activado de 80-60 mesh, activado previamente a 150°C durante 48 h, y sellados con algodón en los extremos. Los muestreadores se almacenaron a 4°C hasta su exposición. La exposición de los muestreadores se realizó por un período aproximado de 30 días (tiempo de duración de cada campaña), y se ubicaron a diferentes alturas sobre el suelo y altitud sobre el nivel del mar (Tabla 2.5). Los puntos 6 y 7 correspondientes a la terraza del Liceo-Fundadores y Bomberos sede Fundadores se ubicaron cerca con el fin de comparar las emisiones a dos alturas distintas.

Se consideraron los seis factores descritos por la EPA (EPA, 2014): velocidad del viento, precipitaciones, temperatura, seguridad, transpiración de plantas y ubicación relativa del edificio. Para controlar los tres primeros factores, los muestreadores se ubicaron en una base de acrílico, la cual, a su vez, se soportó en un tubo de pvc, al cual iba adherido un techo de zinc (Figura 2.7).

Figura 2-7. Montaje e instalación de los tubos pasivos para monitoreo de BTEX.

La seguridad de los muestreadores se estableció al colocarlos a alturas por encima de los 2 m, en lugares de difícil acceso, en empresas y casas que asegurasen su montaje. Para evitar la transpiración de plantas, los tubos se ubicaron principalmente, en zonas alejadas de éstas. Finalmente, los muestreadores fueron ubicados en áreas donde se minimizó la influencia del aire, lejos de ventanas o puertas.

Análisis cromatográfico y cuantificación de BTEX

Después de su exposición en cada campaña, los pasivos se enviaron a la ciudad de Quito, Ecuador, para su análisis por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (GC-FID) por el método de estándar interno (Altamirano, 2017). Las condiciones se resumen en la Tabla 2.6. La extracción de los compuestos se llevó a cabo con 2mL de hexano y agitación por 20 min en un baño ultrasonido. La mezcla obtenida se filtró mediante membranas de celulosa regenerada de 0.45 um. Finalmente el extracto fue inyectado al cromatógrafo de gases GC-2014 marca Shimadzu.

Tabla 2-6. Condiciones cromatográficas para cuantificación de BTEX por GC-FID.

Parámetro	**Característica**
Columna analítica	RTX-624 (crossbond 6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano, 60 metros, 0,25 mm de ID, 1,4 um df.)
Temperatura del inyector	250 ºC
Volumen de inyección	1 µL
Modo de inyección	*Splitless*
Rampa de temperatura del horno	45 ºC por 2 minutos 10ºC/min hasta llegar a 150ºC y se mantiene por 3 minutos. 20ºC/min hasta llegar a 220ºC y se mantiene por 3 minutos.
Tiempo de la corrida	22 min
Flujo de la columna	1.50 mL/min
Temperatura del detector	300 ºC
Detector	Ionización en llama-FID

Cálculo concentraciones en aire ambiente de BTEX

Para obtener las concentraciones en aire ambiente de BTEX, se aplica la Ley de Fick mencionada previamente:

$$C_i = \frac{Q.L}{D.A.t} = \frac{Q}{S.t} \quad (8)$$

Donde:
Ci: concentración, µg/cm^3
Q: cantidad adsorbida, µg
L: ruta de difusión, cm
A: sección transversal, cm^2
D: coeficiente de difusión, cm^2/s
t: tiempo de exposición, s
S: coeficiente de captación, cm^3/s

De acuerdo con la información suministrada por el Laboratorio del Ministerio de Ambiente-DMQ de Quito, Ecuador, los coeficientes de captación de los BTEX son los descritos en Tabla 2.7. Este coeficiente se calcula con base en las dimensiones del tubo pasivo y el coeficiente de difusión de los compuestos de la siguiente manera:

$$S = \frac{D.A}{L} \quad (14)$$

Tabla 2-7. Coeficientes de captación de BTEX.

Compuesto	Coeficiente de captación S, cm^3/s
Benceno	6.44
Tolueno	5.72
Etilbenceno	5.03
m,p –xileno	5.03
o-xileno	5.03

Luego, conociendo el tiempo de exposición y la concentración del compuesto obtenida por GC-FID en µg, se obtiene la concentración en aire ambiente en µg/m^3:

$$C_i = \frac{Q}{S.t} \quad (15)$$

Los valores obtenidos deben ser llevados a condiciones de referencia de 1 atm de presión y 25°C de temperatura, empleando la siguiente ecuación:

$$\mathrm{Cc} = \mathrm{Co}\ \frac{760\ \mathrm{mmHg}}{\mathrm{P_{bl}\ mmHg}} \times \frac{(273 + \mathrm{T°C})\mathrm{K}}{298\ \mathrm{K}} \quad (16)$$

Donde:
Cc: Concentración corregida
Co: Concentración observada
Pbl: Presión atmosférica local, en milímetros de mercurio
T°C: temperatura local, en grados centígrados

Información meteorológica

Datos del promedio mensual de precipitación, humedad relativa, radiación solar, temperatura y velocidad máxima del viento se obtuvieron del Centro de Datos Ambientales de Caldas (http://cdiac.manizales.unal.edu.co). La información meteorológica promedio del área urbana corresponde a la estación Hospital de Caldas; para la zona de *background* se emplearon los datos de la estación El Mirador, ubicada en la reserva ecológica Rio Blanco (en este mismo punto se realizó la medición de BTEX) (Tabla 2.8).

Tabla 2-8. Condiciones metereológicas de las campañas de monitoreo pasivo de BTEX.

	Campaña 1		**Campaña 2**	
Fecha de inicio	5 de julio de 2018		11 de agosto de 2018	
Fecha de finalización	6 de agosto de 2018		10 de septiembre de 2018	
Condiciones meteorológicas	**Área urbana**	**Reserva ecológica Rio Blanco**	**Área urbana**	**Reserva ecológica Rio Blanco**
Temperatura media, °C	17.8	14.4	17.9	14.4
Humedad relativa media, %	80.9	93.2	78.5	90.8
Precipitación total acumulada, mm	70.6	74.2	124.4	146.7
Radiación solar, (W/m2)	246.8	197.8	268.4	207.8
Velocidad máxima del viento, m/s	6.7	5.3	9.4	4.9

2.4. CÁLCULO DEL POTENCIAL DE FORMACIÓN DE OZONO

Para conocer la contribución de cada compuesto en la formación de ozono se empleó la escala de reactividad incremental máxima, por sus siglas en inglés *Maximun Incremental Reactivity*-MIR. Los coeficientes MIR fueron desarrollados por Carter (1994) e indican la cantidad en gramos de ozono formado por gramo de COV liberado a la atmósfera. Para calcular la reactividad de los COV medidos con respecto a su potencial de formar ozono se empleó la siguiente ecuación (So y Wang, 2004):

$$\text{Potencial de formación de } O_3\ (j) = \text{ concentración } (j) \times \text{MIR} \quad (14)$$

Donde concentración (*j*) corresponde a la concentración en masa del COV (*j*) y MIR el respectivo valor de reactividad incremental máxima del compuesto. En la Tabla 2.9 se describen los valores MIR de los COV cuantificados en este estudio. De los COVB se encontró el valor del isopreno y de tres monoterpenos, siendo estos compuestos los de mayor emisión por las plantas evaluadas.

Tabla 2-9. Valores MIR de los COV medidos.

Compuesto	MIR
COV Biogénicos	
Isopreno	10.69
α-pineno	4.29
β-pineno	3.28
δ 3-carene	3.21
COV Antropogénicos	
Benceno	0.81
Tolueno	3.97
Etilbenceno	2.79
m, p- Xileno	7.43
o-Xileno	7.49

Fuente: Tables of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Values (EPA, 2018).

El potencial de formación de ozono de los COVB fue calculado con base en las mediciones en aire ambiente. Esto como consecuencia de que las concentraciones medidas en las plantas fueron a nivel de hoja y de una fracción de la planta.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. CONCENTRACIÓN Y EMISIÓN DE COVB

Concentración en aire ambiente de COVB

La concentración de COVB en aire ambiente se midió en tres tipos de zonas: de cultivo, de bosque y de páramo, y los compuestos especiados fueron los siguientes: isopreno, α-pineno, β-pineno, δ-3-careno, Z-β-ocimeno, E-β-ocimeno, trans-cariofileno, aromandreno, humuleno, α-muuroleno y δ-cadineno. Las Figuras 3.1 y 3.2 indican las concentraciones medidas. El MC corresponde a las mediciones realizadas en el mosaico de cultivos y los bosques 1 y 2 a la Reserva Forestal Protectora Planalto en Cenicafé y a El Bosque Popular el Prado, respectivamente. Como consecuencia de la magnitud de las concentraciones de los compuestos, estos se debieron separar en dos figuras. El anexo D tiene el detalle de los cálculos y la metodología desarrollada.

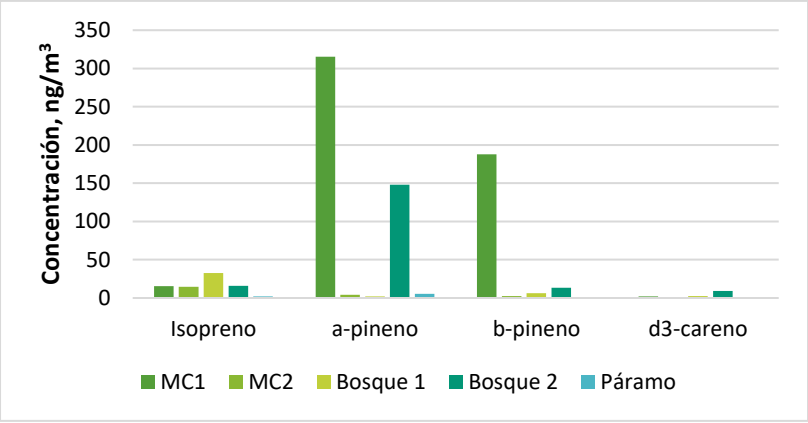


Figura 4-1. Concentración de isopreno, α-pineno, β-pineno y δ-3-careno en las zonas de cultivo, bosque y páramo.

En la Figura 3.1 se muestran las concentraciones de los compuestos más abundantes: isopreno, α-pineno, β-pineno y δ-3-careno. De éstos, las mayores concentraciones fueron para el α-pineno y el β-pineno con valores de 315 y 188 ng/m^3 respectivamente. Se aprecian diferencias notables entre los valores en el MC1 y el MC2 donde cabe aclarar que a pesar de que fueron mediciones cercanas, en el MC2 se registró una radiación de 0.99 PAR en comparación con una de 25.6 unidades PAR para el MC1. El efecto de la radiación puede explicar las diferencias en los valores de concentración obtenidos para estos compuestos. Por su parte, las concentraciones de isopreno variaron entre 2 y 32 ng/m^3 encontrándose los mayores valores para las zonas de bosque. Las concentraciones de δ-3-careno no superaron los 9 ng/m^3.

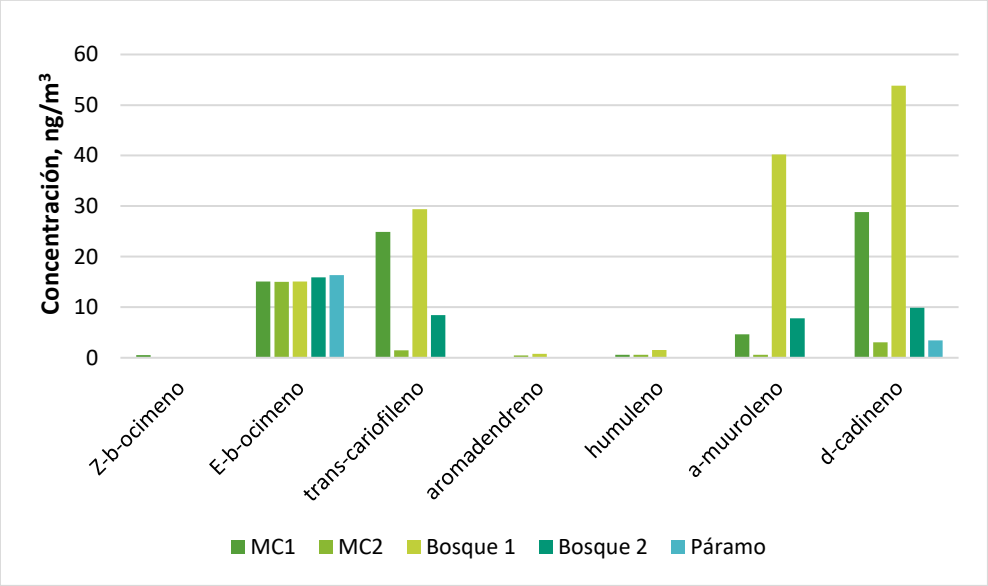


Figura 4-2. Concentración de Z-β-ocimeno, E-β-ocimeno, trans-cariofileno, aromandreno, humuleno, α-muuroleno y δ-cadineno en las zonas de cultivo, bosque y páramo.

En la Figura 3.2 se indican las concentraciones de Z-β-ocimeno, E-β-ocimeno, trans-cariofileno, aromandreno, humuleno, α-muuroleno y δ-cadineno. Los valores medidos de Z–β-ocimeno no superaron los 0.5 ng/m^3, mientras que su isómero E-β-ocimeno registró valores entre 15 y 16 ng/m^3 sin existir grandes diferencias entre las zonas. Entre zonas, se destaca como el Bosque 1 presenta las mayores concentraciones de trans-cariofileno, α-muuroleno y δ-cadineno con valores de 29, 40 y 54 ng/m^3 respectivamente.

Las concentraciones en aire ambiente de los compuestos medidos obedecen principalmente al tipo de vegetación que existe en cada zona. La zona de páramo es la que presenta las menores concentraciones, resultados que coinciden con los expuestos por otros estudios donde hay menores emisiones de isopreno y terpenos en épocas de invierno y de baja temperatura (Levis *et al.*, 2003; Schurgers *et al.*, 2009). De esta manera, las concentraciones promedio en aire ambiente de COVB se presentaron en el siguiente orden ascendente de zonas: páramo, bosque y mosaico de cultivos. Se esperaría que la zona de bosque presentará las mayores concentraciones, no obstante, se requieren mayor número de mediciones y en el caso específico del mosaico de cultivos, una valoración de todas las especies presentes en la zona.

Concentración y emisión de COVB en plantas

La concentración de COVB de las plantas analizadas se especió en los mismos compuestos que se evaluaron en aire ambiente. Las emisiones normalizadas a condiciones estándar de 30°C de temperatura y 1000 µmol/m^{2}s PAR se indican en la Tabla 3.1. De acuerdo con estos resultados y como se explicó anteriormente en las concentraciones en aire ambiente, se evidencia como en las especies evaluadas el isopreno no resultó ser el compuesto predominante (compuesto con las mayores concentraciones); de éste la mayor tasa de emisión fue para el Helecho con 73 µg/m^{2}h, seguida por los Yarumos 1 y 2 con 2.2 y 2.5 µg/m^{2}h respectivamente, información consistente con la literatura, donde el isopreno es emitido en mayor proporción por árboles de hoja ancha (Meltem *et al.*, 2014), en este caso por el Yarumo. De esta manera, de las plantas evaluadas pueden clasificarse como emisoras de isopreno helecho, cedro, yarumo, y no emisoras o de baja emisión aguacate, café, pasto, paja, frailejón, guadua y pino.

Los monoterpenos α-pineno y β-pineno resultaron ser de los compuestos más emitidos. El α-pineno alcanzó valores de 289 µg/m^{2}h para el Pino 1 y 121 µg/m^{2}h para el Yarumo 2; por su parte, el β-pineno alcanzó valores de 32 µg/m^{2}h para el Pino 1 y 23 µg/m^{2}h para el Cedro. Este resultado es de esperarse en especies coníferas como el Pino y el Cedro, al ser compuestos particulares de estas plantas (Shao *et al.*, 2001). El monoterpeno δ-3-careno no fue emitido por todas las especies y su mayor tasa de emisión fue para el Frailejón con 0.5 µg/m^{2}h. De los isómeros Z y E-β-ocimeno, el primero no fue emitido,

mientras el segundo, se cuantificó en 7 de las 12 plantas evaluadas presentando una mayor tasa de emisión en los Yarumos con valores entre 1.99 y 2.99 µg/m^2h.

Del grupo de sesquiterpenos cuantificados, la mayor tasa de emisión se registró para el *trans*-cariofileno en el Yarumo 1 con un valor de 44.5 µg/m^2h., seguido del humuleno también del Yarumo 1, con una tasa de emisión de 2.8 µg/m^2h.

En general, predominó la emisión de monoterpenos (Tabla 3.2), no obstante, es necesario mencionar que en este caso se está sumando la contribución de cuatro compuestos, así como para los sesquiterpenos la contribución de cinco, de manera que el isopreno, como lo evidencian otros trabajos (Préndez *et al*., 2013; Monson *et al.*, 2013; Harley *et al.*, 1999) puede considerarse como uno de los COVB de alta relevancia (sin presentar la mayor concentración en las plantas evaluadas en este trabajo), siendo de particular interés de este estudio que no se encontró emisión por parte de la planta de café. En este sentido, como lo reportan Pacifico *et al.* (2009), hay especies de plantas que son emisoras de isopreno y otras que no. Estos aportes se realizan con base en diferentes estudios donde se pueden presentar ambigüedades teniendo en cuenta que se utilizan técnicas de medición diferentes y condiciones ambientales específicas en las que el compuesto puede ser inhibido o activado para su emisión.

Tabla 3-2. Emisiones normalizadas totales de isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos y COVB totales (30°C de temperatura y 1000 µmol/m^2s PAR).

Especie	Emisión estándar, µg /m^2h			
	Isopreno	Monoterpenos	Sesquiterpenos	COVB total
Aguacate	0.003	0.026	0.007	0.035
Café	0.000	0.029	0.017	0.046
Pasto	0.073	1.059	1.449	2.582
Paja 1	0.165	0.291	0.089	0.544
Frailejón	0.030	39.856	0.012	39.898
Helecho	72.955	0.075	0.241	73.271
Guadua	0.068	0.042	0.077	0.187
Cedro	1.359	73.933	23.732	99.024
Pino 1	0.606	321.222	22.119	343.947
Pino 2	0.089	33.259	0.226	33.574
Yarumo 1	2.190	21.153	48.788	72.131
Yarumo 2	2.450	128.289	23.160	153.899

Tabla 3-1. Emisiones normalizadas de COVB (30°C de temperatura y 1000 µmol/m^{2}s PAR) de las especies de plantas evaluadas con base en su área foliar.

Especie	Emisión estándar, µg/m^{2}h									
	Isopreno	**α-pineno**	**β-pineno**	**δ3-careno**	**E-β-ocimeno**	***trans*-cariofileno**	**aromandreno**	**humuleno**	**α-muuroleno**	**δ-cadineno**
Aguacate	0.003	0.020	0.001	0.001	0.004	0.004	0.000	0.000	0.001	0.003
Café	0.000	0.028	0.001	0.000	0.000	0.015	0.000	0.002	0.000	0.000
Pasto	0.073	0.379	0.572	0.010	0.097	0.616	0.301	0.060	0.359	0.112
Paja	0.165	0.039	0.004	0.000	0.248	0.000	0.000	0.000	0.032	0.057
Frailejón	0.030	35.875	3.421	0.512	0.048	0.002	0.001	0.000	0.008	0.000
Helecho	72.955	0.074	0.000	0.001	0.000	0.008	0.003	0.013	0.137	0.081
Guadua	0.068	0.036	0.005	0.000	0.000	0.026	0.000	0.010	0.007	0.035
Cedro	1.359	50.861	23.073	0.000	0.000	20.379	0.000	1.288	0.819	1.246
Pino 1	0.606	289.430	31.792	0.000	0.000	16.552	0.171	1.482	2.198	1.716
Pino 2	0.089	31.283	1.608	0.307	0.060	0.134	0.002	0.019	0.024	0.046
Yarumo 1	2.190	16.591	2.542	0.033	1.987	44.487	0.000	2.766	0.602	0.933
Yarumo 2	2.450	120.625	4.594	0.087	2.982	19.332	0.424	1.468	0.165	1.771

Una comparación entre las emisiones totales de los COVB evaluados para las 10 especies de plantas se indica en la Tabla 3.2. Los mayores emisores de COVB son los árboles grandes como el Pino 1 y el Yarumo 2 con valores de 344 y 154 µg/m^{2}h, respectivamente. Cinco de las doce plantas estudiadas presentaron tasas de emisión totales normalizadas relativamente bajas, con valores por debajo de 2.6 µg/m^{2}h. A pesar de que estos resultados brindan una primera aproximación de valores de factores de emisión a nivel de hoja para estas especies de plantas, es posible realizar una comparación con los valores utilizados en algunos estudios (Tabla 3.3). De acuerdo con la información reportada en otros estudios, la planta de café presenta un potencial de emisión para isopreno y monoterpenos de 42.5 µg/m^{2}h, valores muy diferentes a los encontrados en este estudio. Sin embargo, Kingler *et al.* (1998) reportaron que, para la planta de café la emisión de isopreno medida bajo el mismo sistema de *enclosure chamber* y cuantificado por CG también fue de cero. Esta información es muy importante ya que puede estarse sobre estimando la emisión para esta especie.

Los potenciales de emisión de bosques y cultivos de coníferas con respecto a isopreno están muy elevados, no obstante, los monoterpenos indican valores más cercanos. En el caso particular del trabajo realizado por Li (2017), al no tener FE propios de la región de Colombia, se realizó una validación de información mediante criterio de expertos y se decidió trabajar con los valores que usa el modelo MEGAN 2.1 (Guenther *et al.*, 2012).

Tabla 3-3. Potenciales de emisión normalizados a temperatura de hoja de 30 °C y PAR de 1000 µmol/m^{2}s.

Descripción	**Nombre en la bibliografía**	**Isopreno**	**MTPs***	**OCOV****	**Referencia**
		µg /m^{2}h			
Papa	Potato	9.6	24	14.4	(Toro G. *et al.* 2001)
Café	Coffee	42.5	42.5	693.7	(Toro G. *et al.* 2001)
Bosques	*Broadleaf evergreen tropical tree*	7000	150	140	(Guenther *et al.* 2012)
Cultivo de coníferas	*Needleaf evergreen temperate tree*	600	180	140	(Guenther *et al.* 2012)

*MTPs: *monoterpenes*, monoterpenos
**OCOV: otros COV
Fuente: Adaptado de Li (2017).

Las emisiones normalizadas muestran diferentes rangos incluso para las mismas especies de plantas (Aydin *et al.*, 2014). El Pino 1 en paralelo con el Pino 2 registró una emisión total de COVB aproximadamente 10 veces mayor, resultado que puede ser consecuencia de la cantidad de luz presente en cada muestreo, así como de la edad de cada planta. Las emisiones de COVB se incrementan con alta radiación y temperatura (Peñuelas y Llusià, 2002ª; Loreto *et al.*, 1996) y al momento de las mediciones se registró una radiación de 100 PAR para el Pino 1 y 64 PAR para el Pino 2. Investigaciones sobre el tema han encontrado que algunos terpenos son más sensibles al aumento de temperatura (terpenos más volátiles) y otros a la luz (Peñuelas y Llusià, 2002ª; Kesselmeier *et al.* 1997). En este sentido, la radiación solar puede influenciar las emisiones de terpenos no almacenados requeridos para las diferentes rutas biosintéticas de las plantas (Bertin *et al.* 1997, Peñuelas y Llusià 1999 a, b) sin necesidad de que sean los más volátiles (Llusià y Peñuelas 2002b). Por otra parte, la edad de la planta puede influenciar directamente la emisión de COVB, para este caso en específico, el Pino 2 es joven y aún se encuentra en desarrollo (Street *et al.*, 1997). Los Yarumos también presentaron diferencias entre las emisiones totales de COVB, sin embargo, la diferencia no fue tan marcada como con los pinos, el Yarumo 2 presentó un valor dos veces mayor que el Yarumo 1.

El frailejón, una especie importante en la ecología y la biodiversidad de los páramos de países como Colombia, Ecuador y Venezuela, presentó una emisión total de COVB de 40 $\mu g/m^2h$, un valor alto en comparación con otras plantas de mayor tamaño y área foliar como el cedro, el yarumo y el pino. Sin embargo, en el caso particular del frailejón, durante el muestreo se encerró aproximadamente un 80% de la planta, a diferencia de las demás especies, de las cuales en el caso de árboles se muestreó una rama. En este aspecto, se resalta que como ya ha sido mencionado anteriormente, la emisión normalizada a condiciones estándar de temperatura y radiación permite obtener el factor de emisión por planta a nivel de hoja, valor dependiente de la cantidad de área foliar muestreada en el sistema *enclosure chamber*. Cabe señalar que de acuerdo con algunos autores las emisiones de isopreno en época de invierno son bajas (Levis *et al.*, 2003; Schurgers *et al.*, 2009), resultado acorde con los valores medidos en la Paja y el Frailejón, sin embargo, es necesario mencionar que este tipo de clima no solo influye en la emisión de isopreno ya que también se afecta la fisiología de la planta y, por consiguiente, los procesos de fotosíntesis y producción de terpenos (Schurgers *et al.*, 2009).

Una comparación de las emisiones normalizadas para especies coníferas con la literatura se indica en la Tabla 3.4. Las tasas de emisión reportadas muestran un amplio rango para árboles de Turquía entre los que se destacan pinos, enebros, cedro y ciprés. Se reportan valores de 4.30 hasta 821 µg/m^{2}h para isopreno y de 93.5 hasta 3754 µg/m^{2}h para monoterpenos (Aydin *et al.*, 2014). Los valores de emisión de monoterpenos son comparables con los medidos, no obstante, los resultados de isopreno difieren con los encontrados en este estudio. En relación con la emisión de isopreno y monoterpenos por árboles coníferos, se confirma que los segundos se emiten en mayor proporción que el primero.

Tabla 3-4. Emisiones normalizadas de plantas coníferas de Turquía.

Especie	**Emisión, µg/m^{2}h**	
	Isopreno	**Monoterpenos**
Pino rojo Turco	7.86	3754
Pino negro	25.2	1714
Pino Radiata	30.9	93.5
Abeto Nordmann	821	118
Enebro espinoso	4.3	271
Enebro griego	13.1	1026
Cedro del Líbano	4.75	235
Ciprés mediterráneo	22.1	121

Fuente: Adaptado de Aydin *et al.* (2014).

La distribución porcentual de las emisiones totales normalizadas se presenta en la Figura 3.3. Los otros compuestos hacen referencia a la sumatoria de δ-3-careno, E-β-ocimeno, *trans*-cariofileno, aromandreno, humuleno, α-muuroleno y δ-cadineno. El α-pineno fue el compuesto predominante en las plantas evaluadas, en especial de las especies coníferas, y constituyó aproximadamente el 77% de la emisión total de monoterpenos; solo en el Helecho y la Guadua predominó el isopreno.

Aguacate y café a pesar de que no presentaron emisiones totales de COVB de mayores a 0.046 µg /m^{2}h, presentaron una distribución porcentual parecida, con valores superiores a 50% de α-pineno y 33% de la sumatoria de los otros terpenos. El Pasto y la Paja presentaron porcentajes mayores al 60 de otros terpenos. El Frailejón y la Paja, especies ubicadas en las mismas condiciones de zona de páramo, no presentaron una distribución comparable.

En el caso de los pinos, la comparación porcentual indica que a pesar de que las emisiones totales y, por consiguiente, la especiación de COVB, variaron considerablemente entre los dos árboles muestreados, la composición es proporcional entre ellos. El α-pineno es el principal componente de emisión con un 84 y 93 %, para el Pino 1 y el Pino 2 respectivamente, igualmente, para el caso del β-pineno, donde para el Pino 1 y el Pino 2 constituyó un 9 y 5%, respectivamente. Este comportamiento no se observa para el caso de los Yarumos, donde la distribución se presenta de manera totalmente diferente. En el Yarumo 1 la emisión consistió principalmente de otros terpenos seguida del α-pineno con valores de 70 y 23%, respectivamente, mientras que la emisión del Yarumo 2 consistió mayoritariamente del α-pineno seguida de otros terpenos con valores de 78.38 y 17.04%, respectivamente.

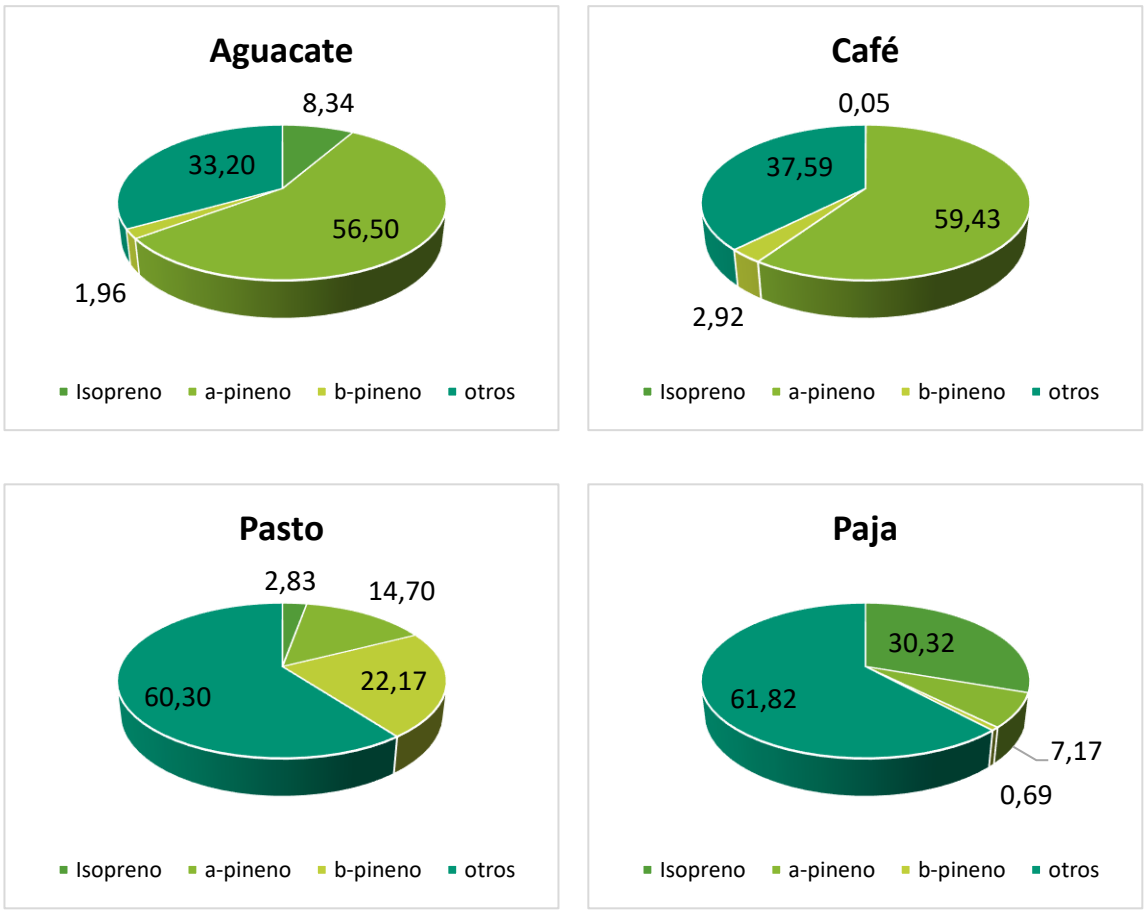
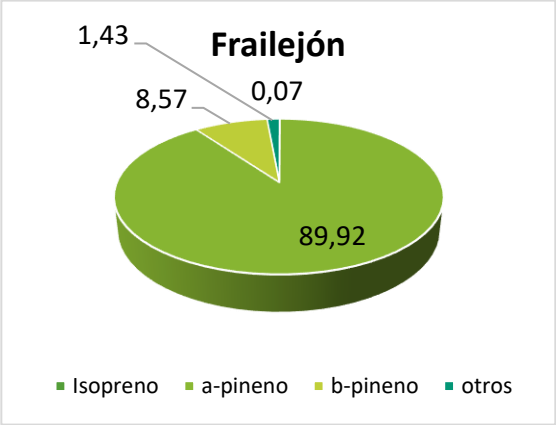
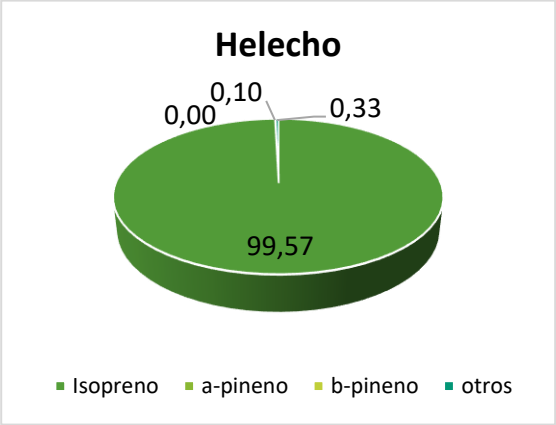
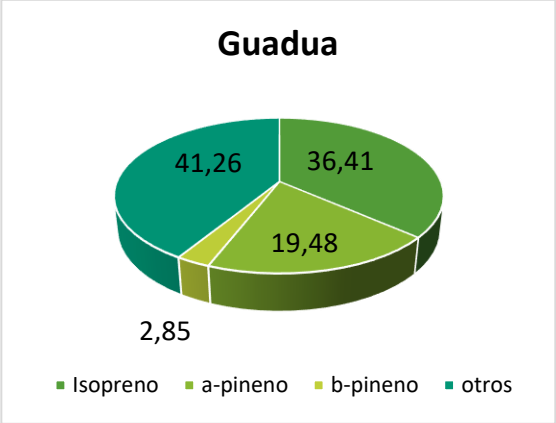
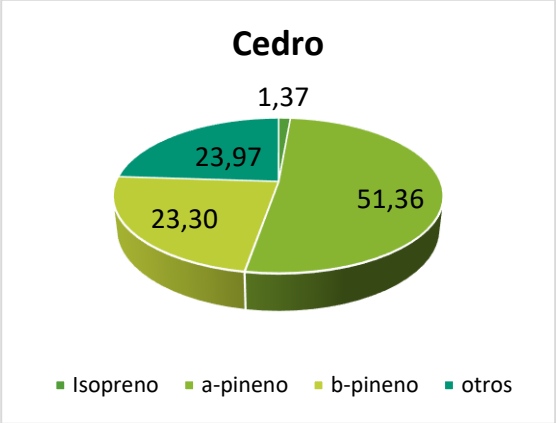


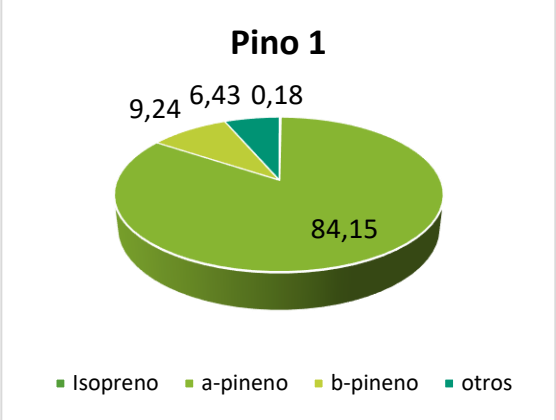
Figura 4-3. Composición porcentual de isopreno, α-pineno, β-pineno y otros COVB de las especies de plantas estudiadas.


Frailejón
1,43
8,57
0,07
89,92
Isopreno
a-pineno
b-pineno
otros


Helecho
0,00
0,10
0,33
99,57
Isopreno
a-pineno
b-pineno
otros


Guadua
41,26
36,41
19,48
2,85
Isopreno
a-pineno
b-pineno
otros


Cedro
1,37
23,97
51,36
23,30
Isopreno
a-pineno
b-pineno
otros


Pino 1
9,24
6,43
0,18
84,15
Isopreno
a-pineno
b-pineno
otros

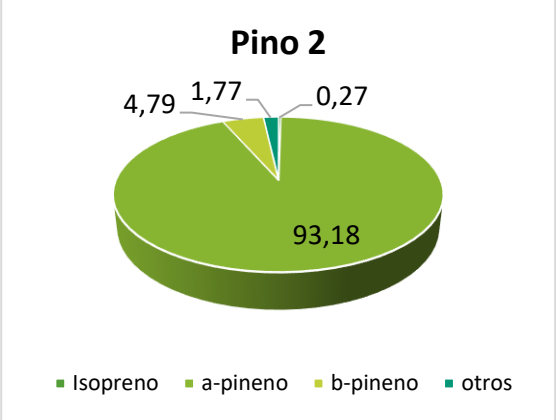

Pino 2
4,79
1,77
0,27
93,18
Isopreno
a-pineno
b-pineno
otros

Figura 3-3. Continuación.

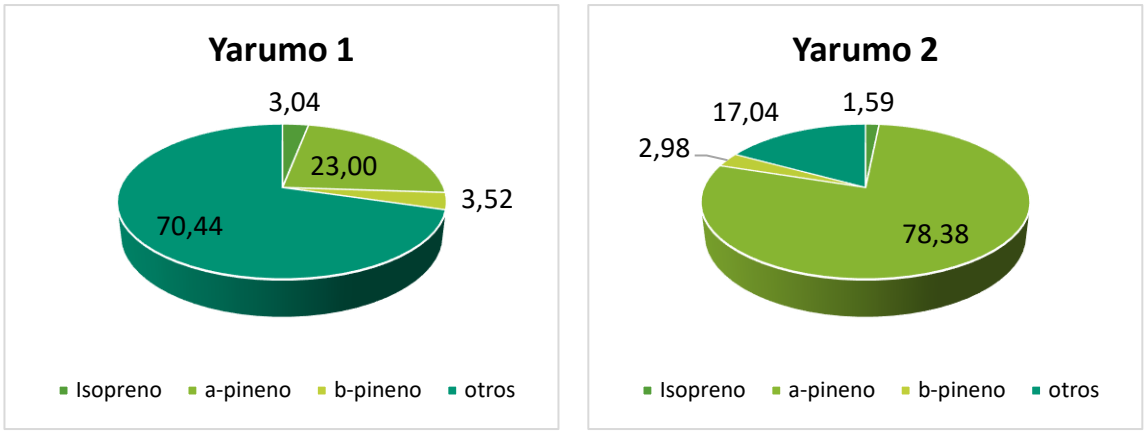


Figura 3-3. Continuación.

3.2. CONCENTRACIÓN EN AIRE AMBIENTE DE BTEX

Las concentraciones de BTEX en aire ambiente medidas durante las dos campañas de monitoreo se indican en la Tabla 3.5. La muestra ubicada en la Reserva Ecológica Rio Blanco utilizada como *background* reportó concentraciones de etilbenceno y de los isómeros *orto* y *para* xileno (suma de ambos compuestos), las cuales se mantuvieron constantes en las campañas realizadas con valores promedio de 0.103 y 0.097 µg/m^3 respectivamente.

Tabla 3-5. Concentraciones de BTEX medidas en las campañas de monitoreo entre los meses de Julio y Septiembre de 2018.

Punto	**Nombre**	**Concentración Campaña 1, µg/m^3**					
		Benceno	**Tolueno**	**Etilbenceno**	***m,p*- Xileno**	***o*-Xileno**	**BTEX****
1	Recinto del Pensamiento	<LOD*	<LOD	0.372	0.095	<LOD	0.467
2	Río blanco (*background*)	<LOD	<LOD	0.101	0.095	<LOD	0.196
3	Milán	<LOD	<LOD	0.119	0.241	<LOD	0.360
4	Aguas de Manizales	<LOD	<LOD	0.235	0.429	<LOD	0.664
5	Av. Paralela calle 51	<LOD	0.619	0.149	0.246	<LOD	0.395
6	Liceo-Fundadores	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
7	Bomberos	<LOD	0.307	0.300	0.434	0.190	1.231
8	Gobernación terraza	<LOD	0.366	0.271	0.324	<LOD	0.960
9	Agustinos	0.314	0.643	0.575	0.700	0.230	2.462
10	Terminal	<LOD	<LOD	0.198	0.232	<LOD	0.430
11	Santa Sofía	<LOD	<LOD	0.230	0.152	<LOD	0.381
Punto	**Nombre**	**Concentración Campaña 2, µg/m^3**					
		Benceno	**Tolueno**	**Etilbenceno**	***m,p*- Xileno**	***o*-Xileno**	**BTEX**
1	Recinto del Pensamiento	<LOD	0.139	0.119	0.190	<LOD	0.449
2	Río blanco *(background*)	<LOD	<LOD	0.105	0.098	<LOD	0.203
3	Milán	<LOD	0.311	1.979	0.363	0.550	2.653
4	Aguas de Manizales	<LOD	0.333	0.104	0.594	<LOD	1.032
5	Av. Paralela calle 51	<LOD	0.542	0.233	0.325	<LOD	1.100
6	Liceo-Fundadores	<LOD	0.410	0.266	0.353	<LOD	1.029
7	Bomberos	<LOD	0.205	0.100	0.222	<LOD	0.528
8	Gobernación terraza	<LOD	1.225	0.098	0.359	<LOD	1.682
9	Agustinos	<LOD	0.585	0.263	0.190	<LOD	1.038
10	Terminal	<LOD	<LOD	0.196	0.161	<LOD	0.357
11	Santa Sofía	<LOD	<LOD	0.108	0.254	<LOD	0.362

*<LOD: *limit of detection*, menor al límite de detección.
**BTEX: sumatoria concentración de benceno, tolueno y xilenos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, es de particular interés que en su mayoría las concentraciones de benceno en la ciudad estuvieron por debajo del límite de detección (LOD de 0.043 µg/m^3). Solo se midió una concentración superior al LOD (*limit of detection*, límite de detección) del método de cuantificación en la primera campaña en el punto 9, Agustinos, con un valor de 0.31 µg/m^3, concentración menor al límite máximo de exposición anual que es de 5 µg/m^3. Este punto de monitoreo se caracteriza por tener alto tráfico vehicular y ser zona comercial de ventas de San Andresito y no presenta a sus alrededores industria importante. No obstante, si existen negocios de latonería y pintura de carros y motos, actividad a la que podría asociarse la emisión de benceno teniendo en cuenta que en los demás puntos de monitoreo no se registró concentración de éste. Al comparar las emisiones de este contaminante con otras ciudades del país como Medellín y Bogotá para las que se reportan valores entre 5 y 8.9 µg/m^3 (Área metropolitana del Valle de Aburrá, 2012) y 1.2 y 2.5 µg/m^3 (Franco *et al*., 2015) respectivamente, se evidencia la baja emisión de benceno en Manizales (<0.314 µg/m^3). En otras ciudades como el Distrito Metropolitano de Quito el rango de concentración promedio de benceno fue de 0.21 – 41.19 µg/m^3 (Altamirano, 2017), y en Zabrze, Polonia, concentraciones entre 2.5 y 8.1 µg/m^3 (Pyta, 2006), resultados contrastantes con los medidos en este estudio, resaltando nuevamente las bajas emisiones medidas en la ciudad de Manizales. Las diferencias en la concentración de benceno entre los municipios de Manizales y Medellín pueden ser consecuencia de la cantidad de combustible despachado en cada ciudad. A pesar de que ambos municipios poseen una tasa de motorización similar (424.8 y 433.7 respectivamente) (Manizales como vamos, 2018), en Manizales para el año 2018 se despacharon un total de 17755 galones de gasolina corriente y 600 galones de gasolina extra, mientras que en Medellín se despacharon un total de 117153 galones de gasolina corriente y 8911 galones de gasolina extra (Fondo Soldicom, 2018), siendo en el caso de la gasolina corriente, el consumo de la ciudad de Medellín casi 7 veces mayor al de Manizales.

Las concentraciones de BTEX en aire ambiente están asociadas con emisiones vehiculares, las cuales están directamente relacionadas con la calidad de los combustibles empleados. En este sentido, de acuerdo con lo reportado por Ecopetrol, las gasolinas corriente y extra poseen concentraciones de benceno de 0.78 y 0.70% respectivamente (Arango, 2009), cumpliendo con lo establecido por la Resolución 1180 de 2006 donde se establecen límites de 1 y 2% para gasolina corriente y extra respectivamente. De esta

manera, considerando que el contenido de benceno en las gasolinas colombianas es bajo, y que el despacho de la misma en Manizales es bajo comparado con otras ciudades (Fondo Soldicom, 2018), se podría explicar la baja concentración de benceno en las campañas realizadas (menores al límite de detección del proceso de cuantificación).

Las concentraciones de tolueno no fueron encontradas en todos los puntos y variaron entre campañas. En las mediciones realizadas en la campaña 1 solo para los puntos 5, 7, 8 y 9 correspondientes a los ubicados en la Av. Paralela, Bomberos-Fundadores, Gobernación y Agustinos, respectivamente, se cuantificaron concentraciones del compuesto con valores entre 0.31 y 0.64 µg/m^3, mientras que en la campaña 2, en los puntos 2, 10 y 12 ubicados en Río Blanco (muestra *background*), Terminal y Santa Sofía, respectivamente, las concentraciones del contaminante fueron menores al límite de detección (LOD 0.039 µg/m^3). Las variaciones temporales entre las concentraciones medidas se aprecian en la Figura 3.4. En los puntos 5 y 9 los valores son constantes entre campaña mientras que el punto 8 ubicado en la Terraza de la Gobernación de Manizales se observa un cambio de 0.37 a 1.22 µg/m^3, siendo este último valor el más alto de tolueno medido; sin embargo, las concentraciones registradas son inferiores al valor límite semanal de exposición de 260 µg/m^3 establecido por la Norma Colombiana (MAVDT y MME, 2008).

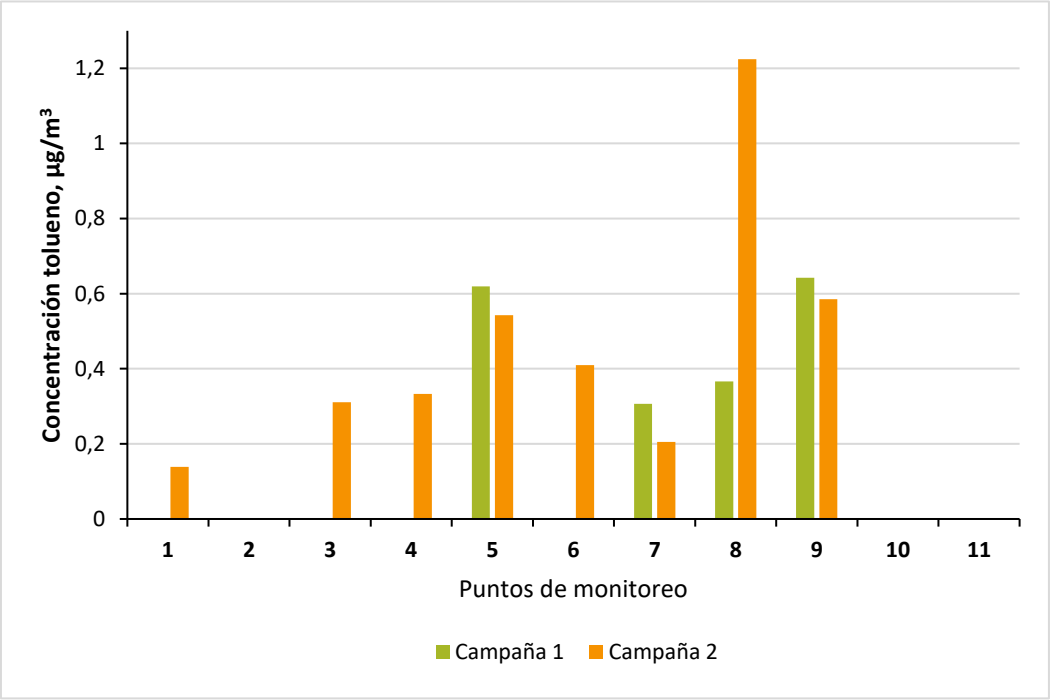


Figura 3-4. Variación temporal de concentraciones de tolueno.

El reporte de la concentración de tolueno en otras ciudades indica que en Manizales éstas son bajas. Para el Valle de Aburrá, se han registrado valores entre 7.3 y 46 µg/m^3 (Área metropolitana del Valle de Aburrá, 2012), para la ciudad de Quito entre 0.97 y 75.72 µg/m^3 (Altamirano, 2017), y para Zabrze, en Polonia entre 5 y 9.3 µg/m^3 (Pyta, 2006).

El etilbenceno fue medido en ambas campañas. Solo en el punto 6 (Liceo-Fundadores) durante la campaña 1 no se pudo cuantificar, comportamiento que también se registró para benceno, tolueno y xilenos. Este resultado en particular puede obedecer a que el tubo pasivo se ubicó a una altura de 15 m, con este se buscaba precisamente poder establecer el efecto de la altura en la medición de BTEX. Para el caso en cuestión, la velocidad del viento fue menor en la campaña 1, se registró un valor máximo de 6.7 m/s a diferencia de la campaña 2 donde se registró un valor de 9.35 m/s. Como resultado, es posible que los contaminantes no hayan alcanzado la altura establecida para quedar adsorbidos en el tubo pasivo.

En la Figura 3.5 se muestra una comparación de las concentraciones promedio de etilbenceno, *m, p*-xileno y *o*-xileno registradas. La mayor concentración de etilbenceno se midió en el punto 3 (Milán) con un valor promedio de 1.05 µg/m^3, siendo este el mayor valor promedio de BTEX medido en este estudio. Este punto de monitoreo se caracteriza por poseer alto flujo vehicular en horario nocturno al ser zona de comidas. Es de anotar que la muestra de fondo, punto 2, registró un valor promedio de 0.10 µg/m^3 y que las concentraciones medidas en la zona urbana fueron superiores a ésta. Las concentraciones de este contaminante reportadas por otras ciudades son mayores a las encontradas en Manizales. En el Valle de Aburrá se registraron valores entre 1.4 y 10.9 µg/m^3 (Área metropolitana del Valle de Aburrá, 2012) y para la ciudad de Quito, Ecuador valores entre 0,04 y 3,08 µg/m^3 (Altamirano, 2017). Se debe agregar que no en todos los estudios de medición de este tipo de compuestos se incluye al etilbenceno, generalmente se miden benceno, tolueno y xilenos-BTX, con preferencia de medir al benceno por existir mayor normativa de este.

Como consecuencia de que para los contaminantes etilbenceno y *m, p*-xileno se midieron concentraciones en todos los puntos de monitoreo, solo para éstos se realizaron mapas de distribución espacial en ArcGIS, donde el diámetro de los círculos en el mapa representa la magnitud de la concentración medida. Es importante considerar que la

realización de campañas adicionales y con mayor número de puntos puede ampliar el conocimiento del comportamiento de BTEX.

En la Figura 3.6 se muestra el mapa del perímetro urbano de la ciudad de Manizales con la distribución espacial de las concentraciones de etilbenceno. En el mapa se puede observar en color rojo las mayores concentraciones medidas en el sector de comidas del barrio Milán (punto 3), y menores concentraciones en color azul en los puntos 4, 7, 6 y 11. El punto 2 ubicado a las afueras de la ciudad y correspondiente a la muestra *background* no se incluye en el mapa.

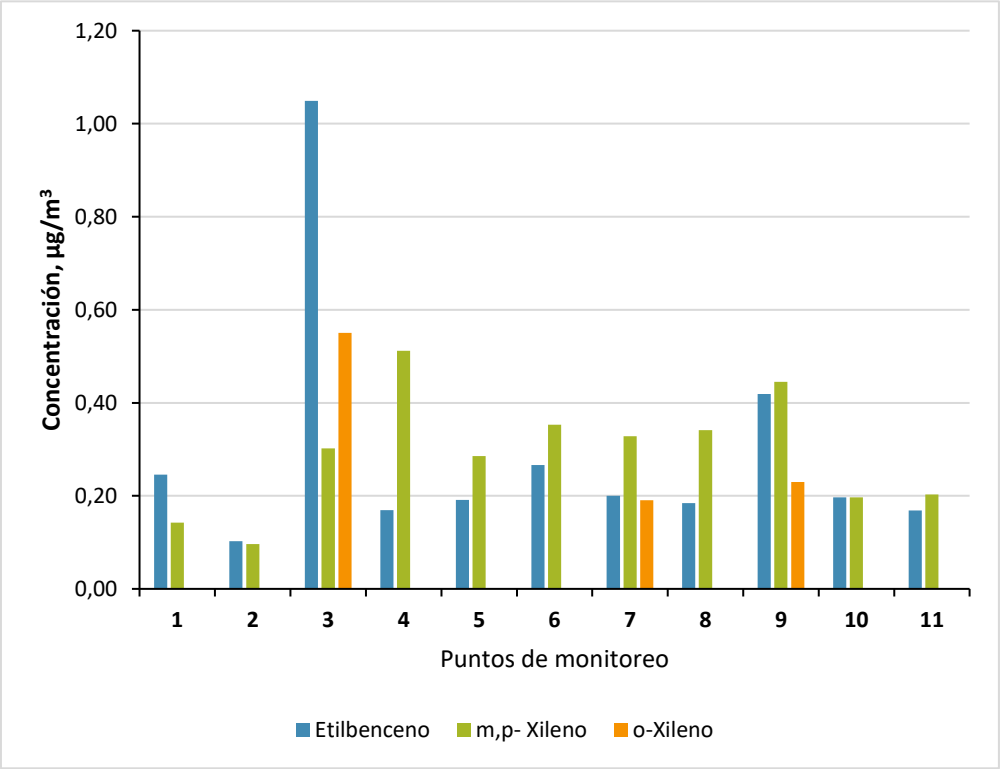


Figura 3-5. Variación de la concentración promedio de etilbenceno, *m, p*-xileno y *o*-xileno.

Para el etilbenceno no existe en la normatividad colombiana límite de exposición, no obstante, la Organización Mundial de la Salud recomienda un valor guía de 22000 µg/m^3 como promedio anual (OMS, 2004). De acuerdo con esto, los niveles de este contaminante

no son preocupantes ya que el valor más alto medido fue de 1.78 µg/m^3 para el punto 3 durante la campaña 2.

La mezcla de los isómeros *meta* y *para*-xileno registraron concentraciones en todos los puntos de monitoreo (Figura 3.5). Los valores más altos se encontraron en los puntos 4 y 9 correspondientes a Aguas de Manizales y Agustinos, con concentraciones de 0.51 y 0.45 µg/m^3 respectivamente. Al igual que el etilbenceno, la mezcla de *m, p*-xileno no fue detectada en la campaña 1 en el punto 6 (Liceo-Fundadores) consecuencias quizás como se explicó anteriormente, de la elevada altura a la que fue ubicada el tubo pasivo y de los vientos registrados durante el periodo de medición. Las concentraciones promedio de estos compuestos reportadas por otras ciudades son relativamente bajas en comparación con Manizales. En el Distrito Metropolitano de Quito se indican valores entre 0.19 y 19.43 µg/m^3 (Altamirano, 2017), en el Valle de Aburrá se separan los isómeros encontrando para el *m*-xileno valores entre 3.3 y 24.4 µg/m^3 y para el *p*-xileno entre 1.5 y 20.8 µg/m^3 (Área metropolitana del Valle de Aburrá, 2012).

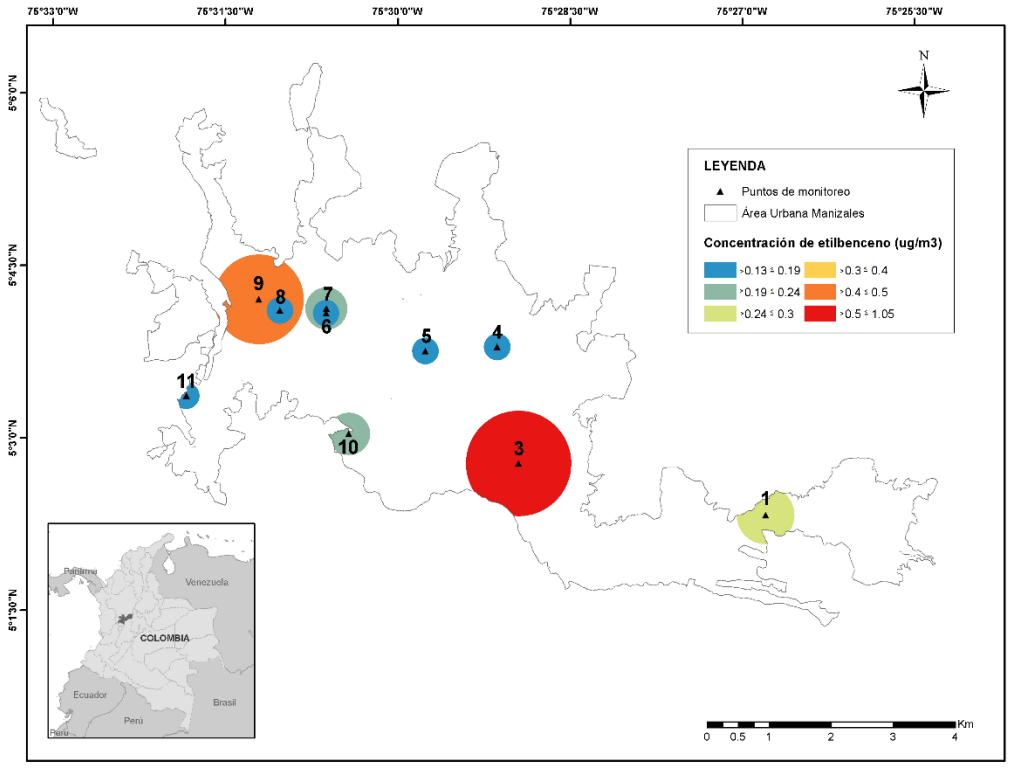


Figura 3-6. Distribución espacial concentraciones de etilbenceno en la ciudad de Manizales.

En la Figura 3.7 se muestra el mapa del perímetro urbano de la ciudad de Manizales con la distribución espacial de las concentraciones de *m, p*-xileno. En el mapa se evidencia en color rojo las mayores concentraciones medidas en los puntos 4 y 9 y las menores en los puntos 1, 6, 10 y 11.

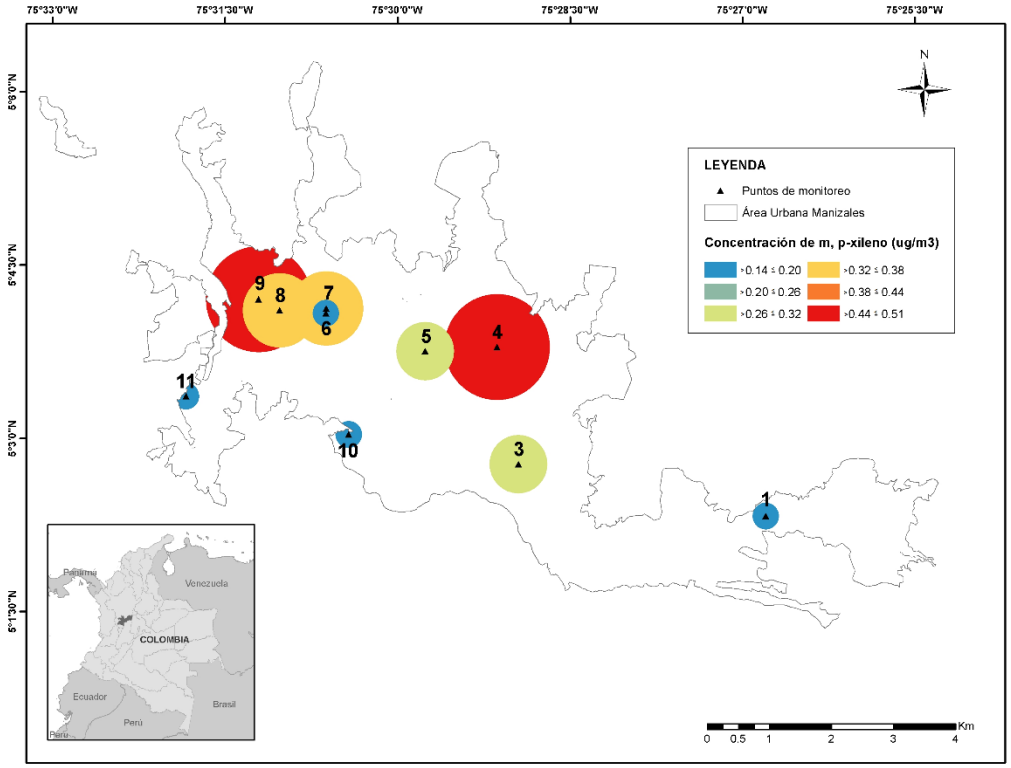


Figura 3-7. Distribución espacial concentraciones de *m, p*-xileno.

Por su parte, el isómero *orto*-xileno se registró en tres puntos de monitoreo, en los puntos 7 y 9 (Bomberos-Fundadores y Agustinos, respectivamente) durante la campaña uno y en el punto 3 durante la campaña dos, siendo este último punto el de mayor valor de concentración promedio con 0.55 µg/m^3. En relación con la dinámica de los xilenos en la atmósfera, cabe mencionar que de acuerdo con la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSR, 2017d), el *m*-xileno es el isómero que se reporta como el fotoquímicamente activo en la formación de ozono.

La Organización Mundial de la Salud recomienda un valor guía para xilenos de 870 µg/m^3 como promedio anual de exposición (OMS, 2004), de manera que podrían descartarse problemas de contaminación por parte de este grupo de compuestos.

Si bien las concentraciones de benceno, tolueno y *o*-xileno fueron menores al LOD del método de cuantificación, y las de etilbenceno y *m, p*-xileno cuantificables, aunque no muy altas en comparación con otras ciudades, un monitoreo en tiempo seco puede aumentar las concentraciones medidas, esto debido a que los BTEX son compuestos volátiles que dependen de la temperatura para su emisión. De allí la necesidad de ampliar las campañas de medición de este tipo de compuestos, de manera que se pueda evaluar la dinámica de su comportamiento en diferentes períodos climáticos.

Las relaciones de concentración de BTEX se usan comúnmente para inferir fuentes de emisión y para obtener información sobre la edad de la masa de aire (Khoder, 2007; Cerón *et al.*, 2017). La relación tolueno benceno puede ser usada para estimar si la fuente de emisión es o no vehicular, debido a que el benceno por su naturaleza mutagénica a diferencia del tolueno, no es usado en formulaciones de solventes y ambos son emitidos por vehículos. De esta manera, una relación tolueno/benceno menor a 2 indica una fuerte influencia de emisión vehicular en las concentraciones de COV, mientras que valores mayores a 2 pueden indicar otro tipo de fuentes, particularmente evaporación de disolventes (Yurdakul *et al.*, 2013).

Por otro lado, la relación *m, p*-xileno etilbenceno se emplea como un indicador de la edad fotoquímica de las masas de aire en un sitio determinado. Como consecuencia de que el tiempo de vida atmosférico de *m, p*-xileno y etilbenceno son aproximadamente 3 y 8 h, respectivamente (Atkinson, 1990), la mezcla *m, p*-xileno desaparece más rápidamente que el etilbenceno a través de las reacciones fotoquímicas, y la relación disminuye a medida que los COV envejecen en la atmósfera. Esto significa que a medida que la masa de aire que contiene COV viaja, la mezcla *m, p*-xileno reaccionará más rápidamente que el etilbenceno y, a la distancia específica de la fuente, la proporción disminuirá. Relaciones alrededor de 3 son consideradas altas y hacen referencia a masas de aire frescas (Kuntasal *et al.*, 2013; Yurdakul *et al.*, 2013). Diversos estudios han demostrado que generalmente se observan relaciones *m, p*-xileno /etilbenceno más bajas (aproximadamente entre 1.0 y 1.5) en áreas industriales y relaciones más altas

(aproximadamente entre 2.5 y 3.5) en áreas de tráfico vehicular (Miller *et al.*, 2012; Miller *et al.*, 2011).

Los valores promedio de las relaciones tolueno/benceno y *m, p*-xileno /etilbenceno se indican en la Tabla 3.6. Dado que las concentraciones en aire ambiente de benceno en 10 de los 11 puntos de monitoreo fueron menores al límite de detección, la relación tolueno/benceno solo pudo ser calculada para el punto 9 (Agustinos). Según este estudio preliminar, puede sugerirse según el valor de 3.90 en la relación, que la fuente emisión de estos compuestos en este lugar en particular obedece a una diferente al tráfico vehicular como la evaporación de disolventes. Las relaciones *m, p*-Xileno/Etilbenceno pudieron ser calculadas para todos los puntos de monitoreo. Los resultados obtenidos permiten estimar que con excepción del punto 4 ubicado en la avenida Kevin Ángel en Aguas de Manizales, las emisiones de estos compuestos provienen de una fuente diferente a la vehicular y que los COV llevan un tiempo determinado en la atmósfera. El mencionado punto 4 obedece de esta manera a una masa de aire fresca, es decir, que los COV pueden considerarse como emitidos recientemente y, por consiguiente, que su fuente de emisión es de origen vehicular (vehículos que usen gasolina). No obstante, estos resultados hacen parte de un estudio preliminar que requiere un mayor número de puntos y mayor número de campañas de monitoreo. El anexo E tiene el detalle de los cálculos desarrollados.

Tabla 3-6. Promedio de relaciones de BTEX (Tolueno/Benceno, *m, p* –Xileno/Etilbenceno) durante las campaña de monitoreo.

Punto	Nombre	Tolueno/Benceno	*m, p*-Xileno/Etilbenceno
1	Recinto del Pensamiento	---	0.58
2	Río blanco (background)	---	0.94
3	Milán	---	0.29
4	Aguas de Manizales	---	3.02
5	Av. Paralela calle 51	---	1.49
6	Liceo-Fundadores terraza	---	1.33
7	Bomberos-Fundadores vía	---	1.64
8	Gobernación terraza	---	1.85
9	Agustinos	3.90	1.06
10	Terminal	---	1.00
11	Santa Sofía	---	1.20

De acuerdo con Gómez *et al.* (2018), el tráfico vehicular de Manizales divide a las motos y a automóviles como principales fuentes de emisión de CO y NMVOC, y al transporte público (buses) como responsable de las emisiones de PM_{10} y NOx en la ciudad. La desagregación de dichos contaminantes permitió establecer que las mayores emisiones de CO, y por consiguiente, de COV, fueron para las áreas residenciales y comerciales definidas, las cuales coinciden con la mayoría de los puntos de monitoreo de BTEX de este estudio, caracterizados por el tránsito de motos, automóviles y buses, con excepción del P1 ubicado en zona industrial (Recinto del Pensamiento) el cual se caracteriza por el tránsito principalmente de camiones, y al que se atribuirían bajas emisiones de CO y PM_{10} (Gómez *et al.* 2018). En este sentido, se requieren mayor número de campañas en diferentes épocas del año que permitan un mayor análisis del tráfico vehicular de la ciudad como fuente de emisión de BTEX.

En cuanto a la variación temporal de concentraciones de BTEX, entre las campañas de monitoreo la precipitación varió de acuerdo con la bimodalidad climática de la región (Tabla 2.7). En el mes de julio correspondiente a la campaña 1, se registró una menor precipitación tanto en el área urbana como en el área rural (muestra *background*) con valores de 70.6 y 74.2 mm respectivamente. En contraste, entre los meses de agosto y septiembre correspondientes a la campaña 2, se registró una precipitación de 124.4 mm para el área urbana y 146.7 mm para el área rural (muestra *background*). Se esperaría que durante la campaña 2 la precipitación generará una mayor dispersión de los contaminantes y por consiguiente, una disminución en la concentración de BTEX, sin embargo, la baja solubilidad en agua de los BTEX puede explicar que la precipitación no mostrará una reducción en su concentración. En este sentido se necesitan mediciones en períodos secos que permitan establecer si la lluvia posee o no un efecto en la concentración de estos compuestos.

3.3. CÁLCULO DEL POTENCIAL DE FORMACIÓN DE OZONO

La evaluación del aporte de cada compuesto en el proceso de formación de ozono indica que de los COVB el isopreno y el α-pineno son los que poseen mayor potencial, y de los BTEX, el etilbenceno y la mezcla de los isómeros *m, p*-xileno. Las Tablas 3.7 y 3.8 muestran la concentración promedio de 9 de los COV medidos junto con su potencial de formación de ozono. De los COVB solo se encontraron valores en la escala MIR para isporeno, α-pineno, β-pineno, δ3-careno, no obstante, cabe resaltar que estos fueron de los más emitidos y por tal razón lo más importantes a tener en cuenta en este cálculo.

Como lo indica la Tabla 3.7, el valor de MIR es mayor para el isopreno, sin embargo, al no ser el compuesto más emitido en las zonas evaluadas, el potencial de formación de ozono fue mayor en algunos casos para el α-pineno. La comparación de los resultados entre compuestos de origen biogénico y antropogénico sugiere que el aporte de los BTEX posee un mayor impacto en la producción de ozono. Pese a esto, no se puede despreciar el efecto de los COVB que en otros niveles de concentración pueden tener mayor potencial en la formación de ozono.

Tabla 3-7. Potencial de formación de ozono de algunos de los COVB medidos.

Compuesto	MIR	Potencial de formación de O_3, ng/m^3				
		MC*1	MC2	Bosque 1	Bosque 2	Páramo
Isopreno	10.69	166.76	154.92	347.37	169.42	23.48
α-pineno	4.29	1352.51	17.40	9.43	634.64	23.87
β-pineno	3.28	615.55	7.97	20.10	43.78	4.38
δ3-careno	3.21	6.44	0.01	7.74	29.99	0.39

*MC: mosaico de cultivos.

Tabla 3-8. Potencial de formación de ozono de BTEX.

Compuesto	MIR	Potencial de formación de O_3, µg/m^3										
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Benceno	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00
Tolueno	3.97	0.28	0.00	0.62	0.66	2.31	0.81	1.02	3.16	2.44	0.00	0.00
Etilbenceno	2.79	0.69	0.29	2.93	0.47	0.53	0.37	0.56	0.51	1.17	0.55	0.47
m, p- Xileno	7.43	1.06	0.72	2.24	3.80	2.12	1.31	2.44	2.54	3.31	1.46	1.51
o-Xileno	7.49	0.00	0.00	2.06	0.00	0.00	0.00	0.71	0.00	0.86	0.00	0.00

En el caso específico de los valores de la escala MIR para los BTEX es de interés notar que el benceno posee el menor valor. Los mayores aportes en formación de ozono son para el etilbenceno y la mezcla de los isómeros *m, p*- xileno. El tolueno a pesar de no ser el de mayor concentración presenta un valor de MIR de 3.97, de esta manera se resalta su potencial en algunos puntos de monitoreo. En la Figura 3.8 se puede observar como fue la variación en las concentraciones de ozono durante el año 2018 y su comparación con la precipitación y la temperatura de los meses de junio a diciembre, existiendo la mayor concentración en el mes de agosto. Esta información fue tomada de la Estación Gobernación la cual se encuentra a cargo de la Universidad Nacional de Colombia, y hace parte del grupo de redes de ozono de *Tropospheric Ozone Assessment Report*- TOAR.

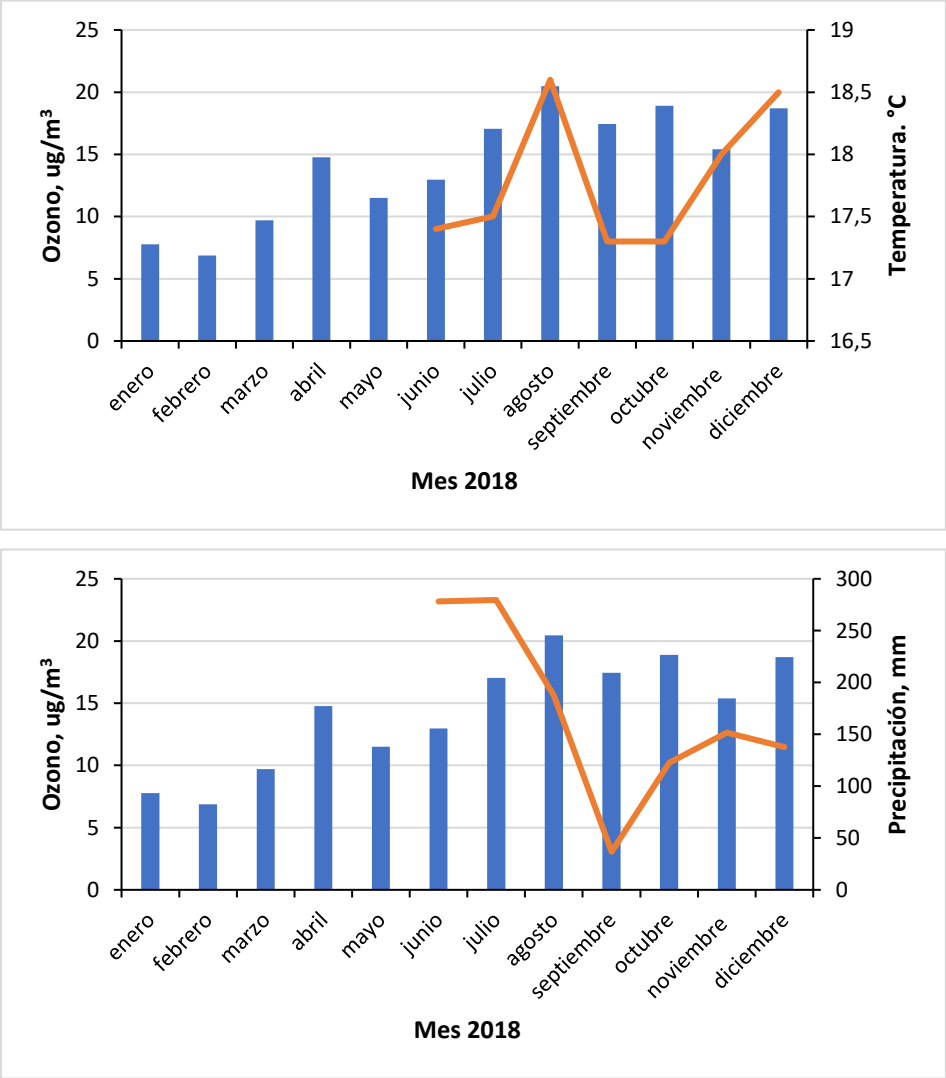


Figura 3-8. Concentración mensual promedio de ozono en Manizales en el año 2018 y su comparación con la temperatura y la precipitación. Estación Gobernación.

Cabe resaltar que las emisiones de NOx están directamente relacionadas con la formación de ozono y su tasa de formación puede depender de algunas características químicas y meteorológicas. Sillman (2002) explica como la formación de ozono se puede dividir en dos diferentes regímenes fotoquímicos. En el régimen sensible a NOx, el ozono incrementa con el incremento de NOx y se presenta un cambio relativamente pequeño en respuesta al aumento de COV. En el régimen de COV (o saturado de NOx) el ozono aumenta con el aumento de COV y disminuye al aumentar el NOx. Comúnmente se asocia a que contaminantes recién emitidos se caracterizan por una química sensible a COV y evolucionan hacia una química sensible a NOx a medida que la masa de aire envejece.

De acuerdo con lo reportado por Cuesta *et al.* (2018), las concentraciones de NOx medidas entre los años 2015 y 2016 en la ciudad de Manizales variaron entre 5.9 y 82.2 $\mu g/m^3$, con mayores concentraciones en los puntos influenciados por alto tráfico vehicular; por su parte, las concentraciones de O_3 variaron entre 16.1 y 68.1 $\mu g/m^3$, encontrándose los mayores valores en los puntos del área rural. De esta manera, los COVB pueden estar aportando mayoritariamente en la formación de ozono en áreas rurales y por consiguiente, el proceso puede estar guiado por la química sensible a COV como se explicó anteriormente. A su vez, puede estarse presentando otro proceso importante conocido como titulación de NOx (Sillman, 2002), en el cual se genera una remoción del ozono asociado con el NO-óxido nítrico emitido. Este ocurre cuando el NO recién emitido reacciona con el ozono para producir NO_2-dióxido de nitrógeno y posee gran impacto en tres situaciones: en la noche, en invierno y en centrales eléctricas. Para Manizales, la titulación de NOx puede consumir ozono tanto en la noche como en época de invierno o de temperaturas no favorables para su formación, donde este proceso se convierte en el predominante (Figura 3.9) (Sillman, 2002). Por consiguiente, en el área urbana de Manizales puede estar presentándose una eliminación de ozono y un aumento de la concentración de NOx. Una comparación de la concentración de ozono Vs. la precipitación y Vs. la temperatura (Figura 3.8), permite observar que lo discutido anteriormente puede explicar las mayores concentraciones de ozono en el mes de agosto, donde la temperatura promedio fue la mayor, en el caso de la precipitación la relación no es tan directa. Desafortunadamente no se tienen datos completos de esta estación, faltan 5 meses que podrían mostrar un mejor comportamiento.

De esta manera, según las mediciones de COV realizadas y comparando con las concentraciones de ozono, especifícamente a las medidas en el centro de la ciudad, la

química de formación de ozono puede estar guiada por otros COV diferentes a los BTEX, cuyas concentraciones medidas fueron bajas, o por una química sensible a la concentración de NOx.

Según Sillman (2002), en general, las emisiones de NOx dentro de un área urbana determinan la cantidad total de ozono que se forma después de que el aire se mueve a favor del viento y la química se ha completado, mientras que las emisiones de COV controlan la tasa de acumulación inicial de ozono.

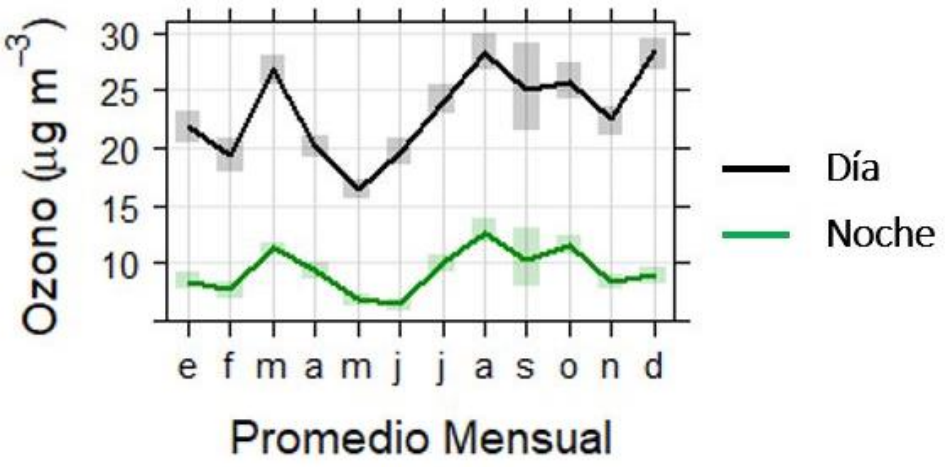


Figura 3-9. Concentración mensual promedio de ozono dia y noche en Manizales en el año 2018. Estación Gobernación.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las concentraciones de COVB en aire ambiente y en las especies de plantas medidas en Manizales permitieron establecer que para la ciudad y su zona rural, los compuestos más emitidos son α-pineno y β-pineno. El isopreno a pesar de ser descrito como uno de los COVB mayormente emitidos, resultó no ser el más abundante.

Las emisiones normalizadas de los COVB en las 12 plantas evaluadas permitieron obtener una primera aproximación de factores de emisión a nivel hoja de plantas de una zona tropical como la de Colombia. La comparación de algunos de estos valores con otros estudios permitió establecer que para un cultivo como el café se podría estar sobreestimando su emisión. Por tal razón, se hace necesario realizar trabajos que permitan realizar un mayor número de mediciones que incluyan diferentes etapas reproductivas de las plantas, diferentes épocas del año y un número determinado de repeticiones por planta.

Una clasificación preliminar sugiere que el orden de las plantas potencialmente emisoras de isopreno son helecho, cedro, yarumo, y no emisoras o de baja emisión aguacate, café, pasto, paja, frailejón, guadua y pino.

Este trabajo permitió estandarizar la metodología de monitoreo y determinación de los FE para COVB, siendo este la base para estudios futuros y alimento para la estimación de inventarios de emisiones. Los valores de FE son muy escasos en países tropicales, normalmente se usan los medidos en otros países, de manera que este estudio permitió tener datos preliminares de FE y evaluar qué plantas pueden considerarse emisoras o de baja emisión.

A pesar de que la ciudad posee un elevado número de vehículos registrados al año 2018, por los que se esperarían concentraciones altas de BTEX, las concentraciones en aire ambiente medidas resultaron ser inferiores a las medidas en otras ciudades de Colombia y en otros países. Sin embargo, es pertinente continuar con un monitoreo de estos contaminantes abarcando un mayor número de puntos y campañas en la ciudad, de esta

manera, es posible determinar con mayor precisión el efecto de las temporadas de lluvia y sequía que posiblemente afectarán la concentración de estos compuestos.

A través de la escala MIR se estimó el potencial formador de ozono de la mayoría de los COV medidos en aire ambiente. En este caso las concentraciones de COV de origen antropogénico pueden tener un potencial formador mayor al de los de origen biogénico. En este sentido es importante que simultáneamente se pueda medir la concentración de NOx, de la cual también depende la formación de ozono troposférico.

Debido a que la emisión tanto los COV de origen biogénico como antropogénico son de fuentes que no se pueden controlar, como lo son las diferentes zonas de cultivos y de bosques, y el parque automotor de la ciudad, su medición resulta ser información clave en estudios de calidad del aire, siendo este trabajo la primera línea base para su análisis.

REFERENCIAS

Arango, J.H. (2009). Calidad de los combustibles en Colombia. Revista de Ingeniería. Universidad de los Andes, 29: 100-108.

Área metropolitana del Valle de Aburrá y UNAL-Sede Medellín, (2012). Proyecto: Evaluar y monitorear la calidad del aire en el Valle de Aburrá con medidores pasivos.

Aristizábal, B.H., González, C.M., Morales, L., Abalos, M., Abad, E. (2011). Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in urban air of an Andean city. Chemosphere 85, 170-178.

Ashby, M.; Jones, D. (2008). Materiales para ingeniería 1, introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño. Editorial Reverté, España. 289-290.

Atkinson, R. (1990). Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: review. Atmos. Environ. 24A(1): 1–4.

ATSR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2017a). Toxicological profile for benzene. U.S. department of health and human services.

ATSR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2017b). Toxicological profile for toluene. U.S. department of health and human services.

ATSR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2017c). Toxicological profile for ethylbenzene. U.S. department of health and human services.

ATSR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2017d). Toxicological profile for xylene. U.S. department of health and human services.

Aydin, Y.M.; Yamana, B.; Koca, H.; Dasdemir, O.; Kara, M.; Altiok, H.; Dumanoglu, Y.; Bayrama, A.; Tolunay, D.; Odabasi, M.; Elbir, T. (2014). Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. Science of the Total Environment 490, 239–253.

Begerow, J.; Jermann, E.; Keles, T.; Ranft, U.; Dunemann, L. (1995). Passive sampling for volatile organic compounds (VOCs) in air at environmentally relevant concentration levels. Fresenius J Anal Chem. 351, 549-554.

Bell, M.; Ellis, H. (2004). Sensitivity analysis of tropospheric ozone to modified biogenic emissions for the Mid-Atlantic 91oord.. Atmospheric Environment 38, 1879–1889.

Bertin, N., Staudt, M. (1996). Effect of water stress on monoterpene emissions from Young potted holm oak (*Quercus ilex* L.) trees. Oecologia 107: 456-462.

Bonn, B.; Von Kuhlmann, R.; Lawrence, M.G. (2004). High contribution of biogenic hydroperoxides to secondary organic aerosol formation. Geophysical Research Letters 31, L10108.

Camargo, Y.; Bolaño, T.R.; Álvarez, A. (2010). Emisiones de compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico y su contribución a la dinámica atmosférica. Rev. Intropica. 5, 77-86.

Cárdenas R., P.A. (2012). Desarrollo de un inventario geo-referenciado de emisiones biogénicas para el dominio de modelación meso-escala de Bogotá. Universidad Nacional de Colombia.

Carter, W. P. (1994). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. Journal of the Air and Waste Management Association, 44: 881-899.

Cerón, J.; Cerón, R.; Vivas, F.; Barceló, C.; Esinosa, M.; Ramírez, E.; Rangel, M.; Montero, J.; Rodríguez, A.; Uc Chi, M. (2017). Characterization and sources of aromatic hydrocarbons (BTEX) in the atmosphere of two urban sites located in Yucatan peninsula in Mexico. Atmosphere, 8, 107.

Cerqueira, M.A.; Pio, C.A.; Gomes, P.A., Matos, J.S., Nunes, T.V. (2003). Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. The Science of the Total Environment 313, 49–60.

Chow, J.; Watson, J.; Sah, J.; Kiang, C.; Loh, C.; Lev-On, M.; Lents, J.; Molina, M.; Molina, L. (2004). Megacities and atmospheric pollution, critical review discussion. J. Air Waste Manage. 54, 1226-1235.

CIE, Centro de Información y Estadística municipio de Manizales (2018). Indicadores Manizales. Disponible en: http://cie-sigalcmzl.opendata.arcgis.com/. Fecha de consulta: 5 de diciembre de 2018.

Colman L., J.E., (2013). Contaminación ambiental, análisis y mitigación/remoción de material particulado (MP) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (COSVs). Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química. Tesis Doctoral.

CONPES 3943, Consejo Nacional de Política Económica y social, Departamento Nacional de Planeación. (2018). Política para el mejoramiento de la calidad del aire. Colombia.

Copocaldas-Corporación Autónoma Regional de Caldas (2015). Diagnóstico ambiental de caldas plan de acción 2013 – 2015.

Cremades, L.V.; Ribes, S. (1997). Emisiones biogénicas procedentes de la vegetación terrestre en las áreas mediterráneas. II Jornadas sobre VOC: emisión, muestreo, análisis y tratamiento. Forum ambiental ECOMED POLLUTEC, Barcelona.

Cuesta, A.; González, C.M.; Velasco, M.; Aristizabal, B. (2018). Distribución espacial de concentraciones de SO_2, NOx y O_3 en el aire ambiente de Manizales. Manuscrito aceptado en la Revista Internacional de Contaminación Ambiental.

Duan, J.; Tan, J.; Yang, L.; Wu, S.; Hao, J. (2008). Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. Atmos. Res. 88, 25-35.

Ecopetrol (2014). Monitoreo calidad de los combustibles. Benceno y aromáticos en las gasolinas. Disponible en: https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/productos-y-servicios/productos/combustible-liquido2/informacion-comercial/monitoreo-calidad-de-los-combustibles/!ut/p/z0/04_Sj9CPykssy0xPLMnMz0vMAfIjo8ziLQIMHd09DQy9DZwt3QwcjTwsQxw9g5x8A4z0C7IdFQH89NZE/. Fecha de consulta: 25 de abril de 2019.

El mundo.com (2016). Gasolina colombiana, entre las más limpias de Latinoamérica. Disponible en: https://www.elmundo.com/portal/noticias/territorio/gasolina_colombiana_entre_las_mas_limpias_de_latinoamerica.php#.XMIE3OhKi72. Fecha de consulta: 25 de abril de 2019.

EN, Norma Europea 13528-1, 13528-2 (2002). Calidad del aire ambiente. Captadores difusos para la determinación de la concentración de gases y vapors. Requisitos geneales.

EPA, Environmental Protection Agency, (2018). Tables of maximum incremental reactivity (MIR) values. Disonible en: https://www3.epa.gov/region9/CA-Air-SIP/California%20Code%20of%20Regulations/Title%2017,%20Division%203,%20Chapter%201,%20Subchapter%208.6,%20Article%201,%20Sections%2094700%20-%2094701.pdf. Fecha de consulta: 4 de enero de 2019.

EPA, Environmental Protection Agency, (2016). Air Emissions Inventories. 2014 National Emissions Inventory (NEI) Data. Disponible en: https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/2014-national-emissions-inventory-nei-data. Fecha de consulta: 27 de abril de 2018.

EPA, Environmental Protection Agency, (1995). Compilation of air pollutant emission factors, AP-42, fifth edition.

Érseková, A.; Hilscherová, K.; Klánová, J.; Giesy, J.; Novák J. (2014). Effect-based assessment of passive air samples from four countries in Eastern Europe. Environ. Monit. Assess. 186(6), 3905-3916.

Fang, H.; Liang, S. (2014). Leaf Area Index Models. Reference module in earth systems and environmental sciences. Academic Press.

Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N. (1999). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.

Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts, J.N. (1993) Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications, Air &#x26 Waste, 43(8), 1091-1100.

Fondo Soldicom (2018). Informe Estadístico de la Distribución Minorista de Combustible – 2018. Disponible en: https://www.fondosoldicom.org/informe-estadistico/. Fecha de consulta: 25 de abril de 2019.

Franco, J.F.; Pacheco, J.; Belalcázar, L.C.; Behrentz, E. (2015). Characterization and source identification of VOC species in Bogotá, Colombia. Atmósfera, 28(1), 1-11.

Gaga, E.; Döğeroğlu, T.; Özden, O.; Ari, A.; Yay, O.; Altuğ, H.; Akyol, N.; Örnektekin, S.; Van Doorn, W. (2012). Evaluation of air quality by passive and active sampling in an urban city in Turkey: current status and spatial analysis of air pollution exposure. Environ. Sci. Pollut. R. 19 (8), 3579-3596.

Goldan, P. D.; Kuster, W. C.; Fehsenfeld, F. C.; Montzka, S. A. (1993). The observation of a C5 alcohol emission in a North American pine forest, Geophys. Res. Lett. 20, 1039–1042.

Gómez, C.D.; González, C.M.; Osses, M.; Aristizábal, B.H. (2018). Spatial and temporal disaggregation of the on-road vehicle emission inventory in a médium-sized Andean city. Comparison of GIS-based top-down methodologies. Atmospheric Environment 179, 142-155.

González, C.M.; Gómez, D.C.; Rojas, N.Y.; Acevedo, H.; Aristizábal, B.H. (2017). Relative impact of on-road vehicular and point-source industrial emissions of air pollutants in a medium-sized Andean city. Atmospheric Environment 152, 279-289.

González, C.M., Aristizábal, B.H. (2012). Acid rain and particulate matter dynamics in a mid-sized Andean city: The effect of rain intensity on ion scavenging. Atmospheric Environment 60, 164-171.

González, C.M., Cortés, J., Aristizábal, B.H. (2015). Influence of meteorology and source variation on airborne PM10 levels in a high relief tropical Andean city. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia 74, 200-212.

Guenther, A., Jiang, X.; Heald, C.; Sakulyanontvittaya, T.; Duhl, T.; Emmons, L.; Wang, X. (2012). The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development*, 5(6), 1471–1492.

Guenther, A.; Baugh, W.; Davis, K.; Hampton, G. (1996). Isoprene fluxes measured by enclosure, relaxed Eddy accumulation, Surface layer gradient, mixed layer gradient and mixed layer mass balance techniques. Journal of geophysical research. 101(13), 18555-18567.

Guenther, A.; Hewitt, N.; Erickson, D; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. Journal of Geophysical Research, 100: 8873-8892.

Guenther, A.B.; Monson, R.K.; Fall, R. (1991). Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. J Geophys Res. 96, 10799 –10808.

Guo, H.; Wang, T.; Simpson, I.J.; Blake, D.R.; Yu, X.M.; Kwok, Y.H.; Li, Y. (2004). Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. Atmos. Environ. 38, 4551-4560.

Haagen-Smit, A. J.; Fox, M. M. (1954): Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust. Journal of Air Pollution Control Association 4: 105-109.

Harley, P.C.; Monson, R.K.; Lerdau, M.T. (1999) Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants. Oecologia 118: 109–123.

Hester, R. E.; Harrison, R. (Eds.) (1995). Volatile carbon compounds in the atmosphere. Issues in environmental science and technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 140 pp.

IDEAM, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientale, (2016). Informe del Estado de la Calidad del Aire en Colombia 2011-2015 Bogotá, D.C.

IDEAM, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, (2014). Ozono troposférico. Meteorología Aeronaútica. Disponible en: http://www.meteoaeronautica.gov.co/ozono-troposferico. Fecha de consulta: 26 de abril de 2018.

IDEAM, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (2004). Nota técnica: El ozono. IDEAM-METEO/008-2004.

INE, Instituto Nacional de Ecología (2017). Manuales de monitoreo atmosférico en México. Disponible en: http://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/guias/1-%20Principios%20de%20Medici%C3%B3n%20de%20la%20Calidad%20del%20Aire.pdf. Fecha de consulta: 15 de noviembre de 2017.

Kalaji, H.M.; Jajoo, A.; Oukarroum, A.; Brestic, M.; Zivcak, M.; Samborska, I.; Cetner, M.; Łukasik, I.; Goltsev, V.; Ladle, R.; Da˛browski, P.; Ahmad, P. (2014). The use of chlorophyll fluorescence kinetics analysis to study the performance of photosynthetic machinery in plants. Ahmad, P.; Rasool, S. Emerging technologies and management of crop stress tolerance. Elsevier, 2: 347-384.

Kesselmeier, J.; Staudt, M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. Journal of Atmospheric Chemistry, 33: 23-88.

Khoder, M. (2006). Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. Atmospheric Environment 41, 554–566.

Klinger, L.F.; Greenberg, J.; Guenther, A.; Tyndall, G.; Zimmerman, P.; M´Bangui, M.; Moutsamboté, J.M.; Kenfack, D. (1998). Journal of Geophysical Research, 103 (1): 1443-1454.

Kulmala, M.; Nienimen, T.; Chellapermal, R.; Makkonen, R.; Back, J.; Kerminen, V.M. (2013). Climate feedbacks linking the increasing atmospheric CO2 concentration, BVOC emissions, aerosols and clouds in forest ecosystems. Niinemets, U.; Monson, R. Biology, controls and models of tree volatile organic compound emissions. Springer Dordrecht Heidelberg, New York London. 489-490.

Kuntasal, O.; Kilavuz, S.; Karman, D.; Wang, D.; Tuncel, A. (2013) C5–C12 volatile organic compounds at roadside, residential, and background locations in Ankara, Turkey: temporal and spatial variations and sources. Journal of the Air & Waste Management Association, 63:10, 1148-1162.

Levis, S.; Wiedinmyer, C.; Bonan, G.; Guenther, A. (2003). Simulating biogenic volatile organic compound emissions in the Community Climate System Model. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 108, 9 pp.

La FM (2018). Mala calidad de combustibles de Ecopetrol impediría ingreso de Colombia a OCDE. Disponible en: https://www.lafm.com.co/economia/mala-calidad-de-combustibles-de-ecopetrol-impediria-ingreso-de-colombia-ocde. Fecha de consulta: 25 de abril de 2019.

Li, R.; J.A. (2017). Estimación de un inventario de emisiones de compuestos orgánicos volátiles generados por fuentes biogénicas para el departamento de Caldas. Tesis de maestría, Universidad nacional de Colombia.

Loreto, F., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Fabozzi, C., Tricoli, D. (1996). Evidence of the photosynthetic origin of monoterpene emitted by *Quercus ilex* L. leaves by 13C labelling. Plant Physiol. 110: 1317-1322.

Manizales como Vamos (2018). Informe de calidad de vida Manizales 2018. Disponible en: http://manizalescomovamos.org/wp-content/uploads/2018/09/mcvunificado_sept_14-2.pdf. Fecha de consulta: 4 de diciembre de 2018.
Manizales como Vamos (2017). Informe de calidad de vida Manizales 2017.Disponible en: http://manizalescomovamos.org/wp-content/uploads/2017/09/IMCV2017_completo-rr-1.pdf. Fecha de consulta: 27 de noviembre de 2018.

Martins, L.D.; Andrade, M.; Ynoue, Y.; De Alburquerque, E.; Tomaz, E.; De Castro, P. (2008). Ambiental volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. Quim. Nova, 31(8), 2009-2013.

MADS- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2017ª). Resolución 2254, 01 de noviembre.

MADS- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2017b). Contaminación atmosférica. Disponible en: http://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/1801-plantilla-#2-1-enlaces. Fecha de consulta: 14 de noviembre de 2017.

MADS- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sstenible (2017c).Guía para la elaboración de inevntarios de emisiones atmosféricas.Bogotá, Colombia.
MAVDT- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, (2010a). Política de prevención y control de la contaminación del aire. Bogotá, D.C., Colombia.

MAVDT- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, (2010b). Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire – Manual de diseño de sistemas de vigilacncia de la calidad del aire. Bogotá, D.C., Colombia.

MAVDT- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, (2009). Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire – Manual para la elaboración de Planes de Gestión de la Calidad del Aire. Bogotá, D.C., Colombia.

MAVDT- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, (2008). Resolución 909, 5 de junio.

MAVDT y MME. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Ministerio de Minas y Energía, (2006). Resolución 1180, 21 de junio.

Meltem, Y.; Yaman, B.; Koca, H.; Dasdemir, O.; Kara, M.; Altiok, H.; Dumanoglu, Y.; Bayram, A.; Tolunay, D.; Odabasi, M.; Elbir, T. (2014). Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. Science of the Total Environment 490: 239–253.

Miller, L.; Xu, X.; Wheeler, A.; Atari, D.; Mannion, A.; Luginaah, I. (2011). Spatial variability and application of ratios between BTEX in two Canadian cities. Sci. World J. 11: 2536–2549.

Miller, L.; Xu, X.; Mannion, A.; Brook, J.; Wheeler, A. (2012). Multi-season, multi-year concentrations and correlations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. Atmos. Environ. 61: 305–315.

Monson, R.; Jones, R.; Rosenstiel, T.; Schnitzler, J. (2013). Why only some plants emit isoprenepce. Plant, Cell and Environment 36, 503–516.

Namiesnik, J.; Zabiegala, B.; Kot-Wasik, A.; Partyka, M.; Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. Anal Bioanal Chem. 381: 279–301

Neeb, P.; Bode, K.; Beck, J.; Schäfer, L.; Kesselmeier, J.; Moortgat, G. K. (1997). Influence of gas-phase oxidation on estimated emission rates of biogenic hydrocarbons, in Proceedings of the 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: The Oxidizing Capacity of the Troposphere, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg (EUR 17482) ISBN 92-828-0158-6, 295–299.

Niinemets, U.; Monson, R. (2013). Biology, controls and models of tree volatile organic compound emissions. Springer Dordrecht Heidelberg New York London.

NTC, Norma Técnica Colombiana (2015). Petróleo y sus derivados. Gasolinas para motores de combustión interna de encendido por chispa.

OMS, Organización Mundial de la Salud (2014). Organización Mundial de la Salud Disponible en: http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/es/. Fecha de consulta: 13 de abril de 2018.

OMS, Organización Mundial de la Salud (2004). Guías para la Calidad del Aire. Traducción del Informe del la Reunión de un Grupo de Trabajo de Expertos de la OMS desarrollada en Ginebra, Suiza en diciembre de1997. Lima.

Peñuelas, J., Llusià, J. (1999a). Seasonal emission of monoterpenes by the Mediterranean tree *Quercus ilex* in field conditions. Relations with photosynthetic rates, temperature and volatility. Physiol. Plantarum 105**:** 641-647.

Peñuelas, J., Llusià, J. (1999b). Short-term responses of terpene emission rates to experimental changes of PFD in *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* in summer field conditions. Environ. Exp. Bot. 42: 61-68.

Peñuelas, J.; Llusia, J. (2002ª). La emisión de compuestos orgánicos volátiles por las plantas mediterráneas. Ecosistemas 1.

Peñuelas, J., Llusià J. (2002b). Linking photorespiration, monoterpenes, and plant thermotolerance. Enviado a New Phytologist 155: 227–237.

Peñuelas, J.; Llusia, J. (2003). Emisiones biogénicas de COVs y cambio global ¿Se defienden las plantas contra el cambio climático? Ecosistemas 1.

Peñuelas, J.; Satudt, M. (2010). BVOCs and global change. Trends in Plant Science, 15(3): 133-144.

Pitts, 1986. The Atmospheric System. In Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Pp. 15–42.

Préndez, M.; Carvajal, V.; Corada, K.; Morales, J.; Alarcón, F.; Peralta, H. (2013). Biogenic volatile organic compounds from the urban forest of the Metropolitan Region, Chile. Environmental Pollution 183, 143-150.

Pyta, H. (2006). BTX air pollution in Zabrze, Poland. Polish J. of Environ. Stud. 15(5), 785-791.

Ramón, J.D.; Navazo, M.; Durana, N.; Gómez, M.C.; Uria, I.; Ramón, J.; Valencia, F. (2014). Estudio de compuestos orgánicos volátiles biogénicos en un área de fondo rural. El Hombre y la Máquina, 44, 103-116.

Restrepo, J. (2006). Un análisis de algunas definiciones de estas sustancias Compuestos orgánicos volátiles. INPRA Latina.

Revista SEMANA. (2018). Medellín: vuelve y juega la contaminación del aire. Fecha de publicación: 23 de febrero de 2018. Disponible en: http://www.semana.com/nacion/articulo/medellin-vuelve-y-juega-la-contaminacion-del-aire/558225.

Sabillón, D. (2002). 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. Departament d'Enginyeria Química. Universitat Politécnica de Catalunya. Barcelona, España.

Schurgers, G.; Hickler, T.; Miller, P. A.; Arneth, A. (2009). European emissions of isoprene and monoterpenes from the Last Glacial Maximum to present. Biogeosciences, 6, 2779–2797.

Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. (2006). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.

Shao, M.; Czapiewsk, K.; Heiden, A.; Kobel, K.; Komenda, M.; Koppmann, R.; Wildt, J. (2001). Volatile organic compound emissions from Scots pine: Mechanisms and description by algorithms. Journal Of Geophysical Research 106(17): 20,483-20,491.

Siemiński M. (2001). Environmental health risk, 269, (in Polish), PWN, Warszawa.

Sillman, S. (2002). The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. Elsevier Science Ltd.

So, K.L.; Wang, T. (2004). C3 –C12 non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial–temporal variations, source–receptor relationships and photochemical reactivity. Science of the Total Environment 328, 161–174.

Spiker R. C.; Morris G. B. (2001). Solvents and industrial hygiene. Hayes, W. Principles and methods of toxicology. Four Edition. Chapter 12. Taylor and Francis. EUA, 552-553.

Stashenko, E.; Martínez, J.R. (2010). GC y GC-MS: configuración del equipo versus aplicaciones. Scientia Chromatographica, 2(3): 23-46.

Stashenko, E.; Martínez, J.R. (2009). Aspectos prácticos de la ionización con electrons en la obtención de espectros de masas y su interpretación. Scientia Chromatographica, 1(4): 19-36.

Street, R.A.; Owen, S.; Duckham, S.C.; Boissard, C.; Hewitt, C.N. (1997). Effect of habitat and age on variations in volatile organic compound (VOC) emissions from Quercus Ilex and Pinus Pinea. Atmospheric Environment 31, 89-100.

Taylor, O. C. (2012). Importance of Peroxyacetyl Nitrate PAN) as a Phytotoxic Air Pollutant. Journal of the Air Pollution Control Association, 19:5, 347-351.

Tingey, D.T.; Turner, D.; Weber, J. (1991). Factors controlling the emission of monoterpenes and other volatiles compounds. In Trace Gas Emission by Plants (Sharkey, T.D. et al., eds), Academic Press, 93–120.

Toro, M. V., Cremades, L.; Ramirez, J.J. (2001). Inventario de emisiones biogenicas en el valle de Aburrá. *Revista Ingeniería y Gestión Ambiental*, 17(32).

US EPA NATA, National Air Toxics Assessment (2014). 2014 NATA: Assessment Results. Disponible en: https://www.epa.gov/national-air-toxics-assessment/2014-nata-assessment-results. Fecha de consulta: 30 de septiembre de 2018.

Velasco, E.; Bernabé, R. (2004). Emisiones biogénicas. México, D.F.: Col. Insurgentes Cuicuilco.

Vélez, J.J., Valencia, M., Londoño, A., González, C.M., Mariscal, J.P., 2010. Contaminación del aire y Lluvia ácida: Diagnóstico del fenómeno para la ciudad de Manizales. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Manizales, Colombia.

Zapata, C.E.; Quijano, R.; Molina, E.; Rubiano, C.M.; Londoño G. (2008). Fortalecimiento de la red de monitoreo de calidad de aire en el Valle de Aburrá con medidores pasivos. Gestión y Ambiente 8, 67-84.

ANEXO A. FICHAS DE CAMPO COVB

Ficha de campo 3. Pasto	
Especie	*Stenotaphrum secundatum*
Latitud (101oord.. Geográficas)	5.0799
Longitud (101oord.. Geográficas)	-75.5885
Lugar	Vereda El Chuzo
Altitud, m.s.n.m.	1238
Hora de muestreo	2:04 p.m.
Características día de muestreo	
Día soleado de pocas nubes, clima común de la zona.	
Características de la planta	
Planta promedio de la zona.	
Registro fotográfico	
Ficha de campo 4. Paja	
Especie	*Calamagrostis intermedia*
Latitud (coord. geográficas)	4.9690
Longitud (coord. geográficas)	-75.3514
Lugar	Parque Nacional Natural Los Nevados
Altitud, m.s.n.m.	3985
Hora de muestreo	9:55 a.m.
Características día de muestreo	
Día muy nublado, condición normal del lugar.	
Características de la planta	
Planta promedio de la zona.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 5. Frailejón	
Especie	*Espeletia*
Latitud (coord. geográficas)	4.9690
Longitud (coord. geográficas)	-75.3514
Lugar	Parque Nacional Natural Los Nevados
Altitud, m.s.n.m.	3985
Hora de muestreo	11:05 a.m.
Características día de muestreo	
Día muy nublado, condición normal del lugar.	
Características de la planta	
Planta pequeña	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 6. Helecho	
Especie	*Asplenium bulbiferum*
Latitud (coord. geográficas)	5.0359
Longitud (coord. geográficas)	-75.4789
Lugar	Bosque Popular El Prado
Altitud, m.s.n.m.	2044
Hora de muestreo	11:38 a.m.
Características día de muestreo	
Día soleado, antecedido por día de lluvia.	
Características de la planta	
Planta joven, a la sombra, ubicada cerca al bosque.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 7. Guadua	
Especie	*Guadua angustifolia*
Latitud (coord. geográficas)	5.0846
Longitud (coord. geográficas)	-75.5837
Lugar	Vereda El Chuzo
Altitud, m.s.n.m.	1258
Hora de muestreo	10:45 a.m.
Características día de muestreo	
Día soleado de pocas nubes, clima común de la zona.	
Características de la planta	
Planta de tamaño promedio.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 8. Cedro	
Especie	*Cedrela angustifolia*
Latitud (coord. geográficas)	5.0846
Longitud (coord. geográficas)	-75.5837
Lugar	Vereda El Chuzo
Altitud, m.s.n.m.	1258
Hora de muestreo	10:15 a.m.
Características día de muestreo	
El día anterior al muestreo llovió y el día fue nublado.	
Características de la planta	
Árbol de aprox. 18 m de altura, edad mayor a 8 años.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 9. Pinos 1 y 2	
Especie	*Pinus patula*
Latitud (coord. geográficas)	5.0487 / 5.0959
Longitud (coord. geográficas)	-75.4771 / -75.5392
Lugar	Barrio Milán, Manizales / Vereda La Linda
Altitud, m.s.n.m.	2204 / 1900
Hora de muestreo	5:30 p.m. / 4:00 p.m.
Características día de muestreo	
Llovió el día anterior al muestreo, día estuvo nublado. / Día soleado, días anteriores al muestreo estuvo lloviendo.	
Características de la planta	
Árbol viejo. / Árbol joven, aproximadamente de 3 años de edad.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 9. Yarumos 1 y 2	
Especie	*Cecropia peltata*
Latitud (104oord.. Geográficas)	5.0552
Longitud (104oord.. Geográficas)	-75.4903
Lugar	Palogrande, zona urbana Manizales
Altitud, m.s.n.m.	2127
Hora de muestreo	5:15 p.m. / 5:30 p.m.
Características día de muestreo	
Estuvo lloviendo casi todo el día y al momento del muestreo el día estaba frío y nublado.	
Características de la planta	
Árbol viejo.	
Registro fotográfico	

ANEXO B. CÁLCULOS EMISIÓN DE COVB

A continuación, se describe el proceso de cálculo seguido para determinar la emisión normalizada (condiciones estándar de 30°C de temperatura y 1000 µmol/m^{2}s de PAR) para la planta de aguacate.

Para determinar la emisión se utiliza la siguiente fórmula:

$$\text{Emisión} = \frac{(\text{C}_{\text{salida}} - \text{C}_{\text{entrada}}) \times \text{Q}}{\text{AF}}$$

Como ejemplo se calculará la emisión de isopreno. De esta manera, la concentración de salida es de 23.738 ng/m^3 (concentración medida en GC-MS dividida en el volumen de muestra tomada, en el caso de las muestras aire ambiente es 6 L y en las plantas es de 3 L), la concentración de entrada es cero (este valor se asume teniendo en cuenta que la concentración en aire ambiente de COVB es baja y resulta ser despreciable, además, con el sistema de medición de encierro se minimiza cualquier entrada de aire del exterior), el flujo de aire-Q es 200 cm^3/min y el área foliar-AF de la fracción muestreada de aguacate es de 2769.45 cm^2.

$$\text{Emisión isopreno} = \frac{(23.738 - 0)\frac{\text{ng}}{\text{m}^3} \times 200\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \times \frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}} \times \frac{1\ \text{m}^3}{(100\ \text{cm})^3}}{2769.45\text{cm}^2 \times \frac{1\ \text{m}^2}{(100\ \text{cm})^2}}$$

$$\text{Emisión isopreno} = 0.00028571\ \text{ng/m}^2\text{s}$$

Con el fin de llevar la emisión a condiciones normalizadas de temperatura y radiación, es decir donde se obtiene el factor de emisión a nivel de hoja, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Factor de emisión} = \frac{\text{Emisión}}{\text{EAF}}$$

Donde EAF es el factor de actividad de emisión, el cual es estimado empleando los algoritmos de temperatura y luz descritos por Guenther *et al.* (1993):

$$EAF = C_L \times C_T$$

Donde C_L y C_T son los factores de corrección de luz y temperatura respectivamente, formulados así:

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

Donde C_{L1} (1.066) y α (0.0027) son constantes empíricas y L es el valor de luz PAR convertida a μmol/m^{2}s.

$$C_T = \frac{\exp\left[\frac{C_{T1}(T - T_s)}{RT_s T}\right]}{1 + \exp\left[\frac{C_{T2}(T - T_M)}{RT_s T}\right]}$$

Donde T es la temperatura de la cámara (K), R es la constante de los gases ideales (8.314 J/K mol), T_S es la temperatura estándar (303.15K), T_M (314K), C_{T1} (95000 J/mol) y C_{T2} (230000 J/mol), estás dos últimas, constantes empíricas.

Para el aguacate la radiación es de 124 μmol/m^{2}s de PAR y la temperatura de la cámara es de 30.8°C (303.8 K):

$$C_L = \frac{0.0027 \times 1.066 \times 124}{\sqrt{(1 + 0.0027^2 \times 124^2)}}$$

$$C_L = 0.33843$$

$$C_T = \frac{\exp\left[\frac{95000\,\frac{J}{mol}(303.8 - 303.15)K}{8.314\,\frac{J}{Kmol} \times 303.15\ K\ 303.8\ K}\right]}{1 + \exp\left[\frac{230000\,\frac{J}{mol}(303.8 - 314)K}{8.314\,\frac{J}{Kmol} \times 303.15\ K\ 303.8\ K}\right]}$$

$$C_T = 1.036$$

De este modo, la emisión normalizada o factor de emisión a nivel hoja del compuesto isopreno para la planta de aguacate es:

$$\text{Factor de emisión isopreno} = \frac{\text{Emisión}}{\text{EAF}}$$

$$\text{Factor de emisión isopreno} = \frac{0.00028571}{(0.33843 \times 1.036)}\frac{ng}{m^2 s}$$

$$\text{Factor de emisión isopreno} = 8.1488 \times 10^{-4}\ ng/m^2 s$$

Llevando a unidades de µg/m²h:

$$\text{Factor de emisión isopreno} = 8.1488 \times 10^{-4}\ \frac{ng}{m^2 s} \times \frac{10^{-3} ug}{ng} \times \frac{3600\ s}{1h}$$

$$\text{Factor de emisión isopreno} = 0.003\ \mu g/m^2 h$$

ANEXO C. FICHAS DE CAMPO BTEX

Ficha de campo 3. Punto de monitoreo 3	
Nombre	Milán
Latitud (coord. geográficas)	5.0463
Longitud (coord. geográficas)	-75.4825
Altitud, m.s.n.m.	2195
Altura tubo pasivo, m	5.20
Observaciones	
Punto ubicado en la zona gourmet del barrio Milán. Punto de alto tráfico vehicular al ser ruta de buses, además de elevado tránsito de vehículos en horario nocturno.	
Registro fotográfico	

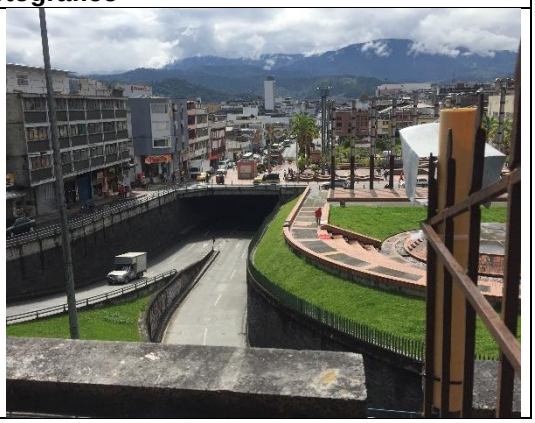
Ficha de campo 4. Punto de monitoreo 4	
Nombre	Aguas de Manizales
Latitud (coord. geográficas)	5.0632
Longitud (coord. geográficas)	-75.4856
Altitud, m.s.n.m.	2075
Altura tubo pasivo, m	3.50
Observaciones	
Punto ubicado en la avenida Kevin Ángel en las oficinas de Aguas de Manizales. Punto de alto tráfico vehicular y cercano a una estación de servicio Terpel.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 5. Punto de monitoreo 5	
Nombre	Av. Paralela calle 51
Latitud (coord. geográficas)	5.0626
Longitud (coord. geográficas)	-75.4960
Altitud, m.s.n.m.	2130
Altura tubo pasivo, m	5.00
Observaciones	
Punto ubicado en la avenida Paralela, cercano a una estación de servicio Terpel. Punto de alto tráfico vehicular.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 6. Punto de monitoreo 6	
Nombre	Liceo-Fundadores terraza
Latitud (coord. geográficas)	5.0681
Longitud (coord. geográficas)	-75.5104
Altitud, m.s.n.m.	2127
Altura tubo pasivo, m	15.00
Observaciones	
Punto ubicado en la avenida Santander, en la terraza del Liceo Isabel La Católica. Punto de alto tráfico vehicular.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 7. Punto de monitoreo 7	
Nombre	Bomberos-Fundadores vía
Latitud (coord. geográficas)	5.0688
Longitud (coord. geográficas)	-75.5104
Altitud, m.s.n.m.	2122
Altura tubo pasivo, m	7.35
Observaciones	
Punto ubicado en la Estación de Bomberos de Manizales Punto de medio tráfico vehicular.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 8. Punto de monitoreo 8	
Nombre	Gobernación terraza
Latitud (coord. geográficas)	5.0685
Longitud (coord. geográficas)	-75.5171
Altitud, m.s.n.m.	2121
Altura tubo pasivo, m	14.00
Observaciones	
Punto ubicado en la terraza de la Gobernación de Manizales. Punto ubicado en la Plaza de Bolívar.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 9. Punto de monitoreo 9	
Nombre	Agustinos
Latitud (coord. geográficas)	5.0701
Longitud (coord. geográficas)	-75.5202
Altitud, m.s.n.m.	2121
Altura tubo pasivo, m	6.20
Observaciones	
Punto ubicado frente al Parque Alfonso López y adyacente a la Parroquia Sagrado Corazón de Jesús, Los Agustinos Punto de elevado tráfico vehicular.	
Registro fotográfico	
	

Ficha de campo 10. Punto de monitoreo 10	
Nombre	Terminal
Latitud (coord. geográficas)	5.0506
Longitud (coord. geográficas)	-75.5071
Altitud, m.s.n.m.	1882
Altura tubo pasivo, m	2.22
Observaciones	
Punto ubicado en el Terminal de Transportes de Manizales Punto de elevado tráfico vehicular. Punto adyacente a una estación de servicio Terpel.	
Registro fotográfico	

Ficha de campo 11. Punto de monitoreo 11	
Nombre	Santa Sofía
Latitud (coord. geográficas)	5.0561
Longitud (coord. geográficas)	-75.5307
Altitud, m.s.n.m.	2033
Altura tubo pasivo, m	2.84
Observaciones	
Punto ubicado cerca del Hospital Santa Sofía a la salida oeste de la ciudad. Punto de elevado tráfico vehicular. Punto adyacente a una estación de servicio Texaco.	
Registro fotográfico	

ANEXO D. BASE DE DATOS COVB -DIGITAL

ANEXO E. BASE DE DATOS BTEX-DIGITAL