
Selección de marcadores moleculares para evaluar el impacto de la quema de biomasa.

A. E. Navarro *

Universidad Tecnológica de Izúcar de Matamoros, Prolongación Reforma 168, Barrio Santiago Mihuacán, Izúcar de Matamoros, Puebla, México. Email: navarro48_99@yahoo.com, FAX +57 2434362313. Molecular markers selection for biomass burning impact assessment

Recibido 21 mayo 2007, revisado 25 septiembre 2007, aceptado 19 noviembre 2007

Molecular markers selection to assess the impact of biomass burning.

Abstract

Biomass burning, a common agricultural practice for sugarcane harvesting, increases atmospheric particulate matter and its hazardous chemical compounds contents. Threats for human health derived have motivated a great deal of work concerning source identification and emission rates evaluation. The chemical composition of airborne particulate is complex, and only a small fraction of its mass can be measured and described at a molecular level. In this sense molecular markers, which reflect the composition of plant species upon burning, are useful to track emissions from various biomass sources. In this work the identification of some low molecular mass oxygenated compounds and alkylamides with potential application as molecular markers for sugarcane biomass burning is presented.

Keywords: levoglucosan, n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylamides, molecular tracers.

Resumen

La quema de biomasa, una práctica agrícola común para la cosecha de la caña de azúcar, incrementa el particulado atmosférico y su contenido de compuestos químicos peligrosos. Los riesgos para la salud humana han motivado una gran cantidad de trabajos dirigidos a la identificación de las fuentes y las tasas de emisión. La composición química del particulado atmosférico es compleja y sólo una pequeña fracción de su masa puede ser cuantificada y descrita a nivel molecular. En este sentido los marcadores moleculares, que reflejan la composición de las especies de plantas en la quema, son útiles para seguir las emisiones de diferentes fuentes de biomasa. En este trabajo se presenta la identificación de algunos compuestos oxigenados de baja masa molecular y alquilamidas, con aplicación potencial como marcadores moleculares para la quema de biomasa cañera.

Palabras clave: levoglucosano, n-alcenos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, alquilamidas, trazadores moleculares.

Introducción

Dentro de la contaminación atmosférica, las partículas suspendidas o particulado atmosférico reciben gran atención por su elevada incidencia en la salud humana en afecciones agudas, crónicas y discapacidades funcionales. El origen de las partículas y de los compuestos químicos a ellas asociados es mayoritariamente antropogénico,

estando vinculado a la combustión de combustibles fósiles y de biomasa entre otras actividades humanas (Pinto, 1999; Lipmann, 2003; Lemieux, 2004; Takeshi, 2004; Cançado, 2006).

La quema agrícola es una fuente significativa de emisiones gaseosas y de partículas que contaminan la atmósfera. Sin embargo, no ha recibido la misma atención que las procedentes de fuentes fijas y

* Autor de correspondencia
E-mail: navarro48_99@yahoo.com

estacionarias clásicas (Scarborough et al., 2002), pese a que sus tasas de emisión son mayores que las de fuentes de combustión controladas, existiendo una revisión detallada hasta el 2004 al respecto, (Lemieux, 2004). La emisión de partículas y sus compuestos orgánicos asociados, depende de muchos factores entre los cuales cabe señalar la especie y estado de la planta, las características de la combustión y otras (Simoneit et al., 2001). Una vez liberado a la atmósfera, el particulado de la quema de biomasa (y en ciertos casos también del suelo), se mezcla con el procedente de otras fuentes antropogénicas y naturales, siendo difícil reconocer y cuantificar las fuentes de emisión de cada contaminante. Por este motivo se ha dedicado mucha atención a la identificación y determinación de los factores de emisión de trazadores moleculares en aerosoles orgánicos provenientes de la quema de biomasa de diferentes tipos de plantas y climas.

En general cada especie de planta individual emite, durante la combustión, una “huella dactilar química” de constituyentes orgánicos naturales y térmicamente alterados que, reteniendo algunas características de los precursores (marcadores moleculares), son específicos a la fuente y únicos en su composición que permite identificar fuentes y tasas de emisiones (Oros et al., 2001a, 2001b, 2006; Simoneit, 2002; Simoneit et al., 2004). Siendo los biopolímeros (lignina, celulosa), los lípidos y terpenoides libres los principales componentes de la biomasa, ellos y sus productos de la alteración térmica y la pirólisis, son los biomarcadores que se han utilizado con mayor amplitud como trazadores de la presencia de humo de la combustión de la biomasa en el particulado atmosférico. En calidad de tales compuestos se han utilizado los esteroides, el levoglucosano, compuestos fenólicos de baja masa molecular, hidrocarburos biogénicos y antropogénicos, alquilamidas, nitrilos y otros, señalándose que los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), reflejan más las condiciones de la combustión que la fuente de emisión (Simoneit et al., 1999; Elias et al., 1999; Simoneit et al., 2003).

En específico entre los compuestos orgánicos procedentes de la quema de la biomasa cañera, detectados en el particulado atmosférico sobre plantaciones cañeras, se señalan: los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el levoglucosano, n – alcanos, n – alcanos y ácidos n – alcanos

(Moreira et al., 2002; Almeida et al., 2002). Previamente hemos reportado la presencia de HAPs y n-alcanos en el particulado atmosférico durante la quema de caña y su relación directa con esto (Navarro et al., 2006). En el presente trabajo se reporta la presencia de compuestos fenólicos de baja masa molecular, levoglucosano y de alquilamidas en el particulado, así como algunas correlaciones entre las concentraciones de algunos de los marcadores moleculares.

Material y métodos

Estudios en la zafra 2002-2003 y el plan de quema de caña proporcionado por el Ingenio mostraron que la quema en los alrededores de la UTIM se realiza entre febrero y abril (Reyes et al., 2004). La toma de muestras de particulado atmosférico se realizó, durante las zafras 2003 – 2004 y 2004 – 2005, en las instalaciones de la UTIM, rodeada de plantaciones de caña y que se ve afectada directamente por la quema de caña en sus alrededores. Las muestras fueron colectadas con un muestreador manual de alto volumen (Hi-Vol, General Metal Works Inc.; $1.5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$), utilizando filtros de fibra de vidrio. En lo general se siguió lo planteado en la norma mexicana NOM-035-ECOL-1993. Los filtros fueron extraídos con diclorometano (DCM), evaporado el solvente, pesado el extracto, redisoluto en DCM y analizado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM), utilizando tanto barrido de 35 a 500 amu., como registro selectivo de iones. Las condiciones del análisis cromatográfico fueron: Columna PE-1; d.i. 0.32 mm; longitud 30 m; espesor de fase 1 mm; temperatura del inyector 305 °C; programación de temperatura 100 °C 4 min, a 300 °C a 4 °C min^{-1} y suficiente tiempo a 300 °C para completar 90 min de corrida. Las condiciones en el espectrómetro de masas: temperatura de la interfase 300 °C; temperatura de la fuente 305 °C; modo de ionización impacto electrónico 70 ev. La cuantificación se realizó por el método de estándar externo con una mezcla que contiene a los hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios (ChemService BN625-1JM). Para la mejor identificación de algunos compuestos, se realizó la cromatografía en columna de algunas muestras (alúmina básica Brockmann; hexano – éter etílico – cloroformo – metanol como eluyentes en ese

orden), inyectándose las fracciones correspondientes (Navarro et al., 2005). La identificación de los distintos tipos de compuestos se realizó en base a la comparación de sus espectros de masa con los de la base NIST – EPA del equipo, utilizándose también los índices de Kovats para la asignación de los picos en los distintos cromatogramas.

Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestra un cromatograma típico de una muestra de particulado.

insaturación (C18:1, C20:1 y C22:1), lo que muestra su relación con los lípidos presentes en la materia vegetal (Simoneit et al., 2003). En la Fig. 2 se muestra el cromatograma de masas de los iones 59+72 para algunas muestras y los espectros de masa de la n-hexadecanamida, la n-octadecanamida y la 9-octadecenamida, ilustrando la forma en que se procedió a identificar a las alquilamidas en base a los iones característicos de su espectro de masas. Se identificaron también varios compuestos oxigenados de baja masa molecular, entre los cuales se encuentran aldehídos, cetonas, anhídridos y ácidos con estructuras fenólicas y furánicas.

Particulado muestra 236

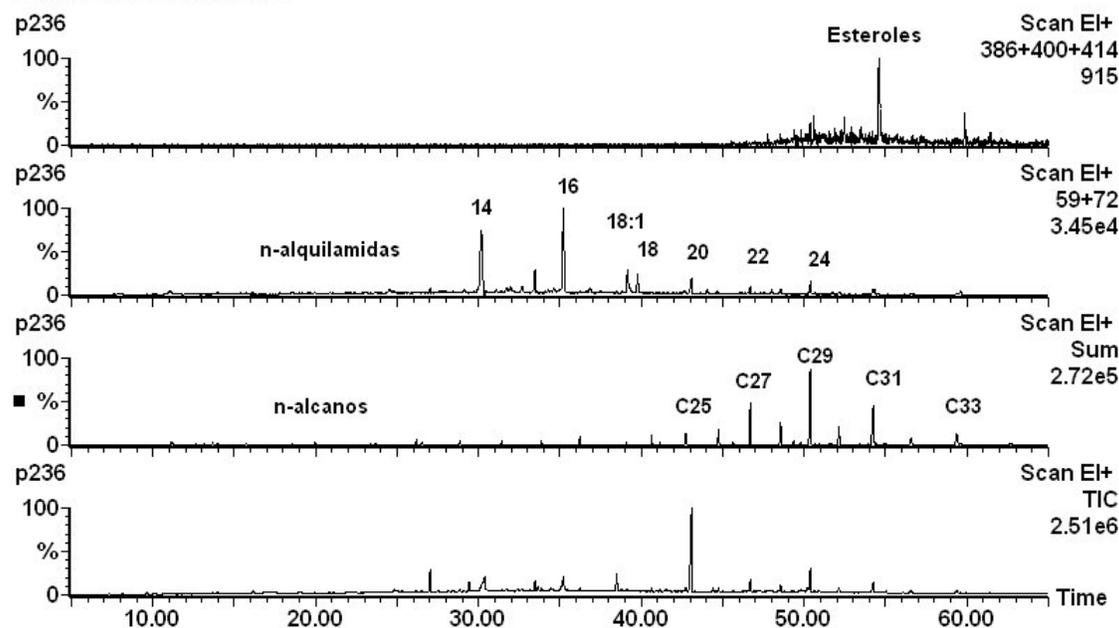
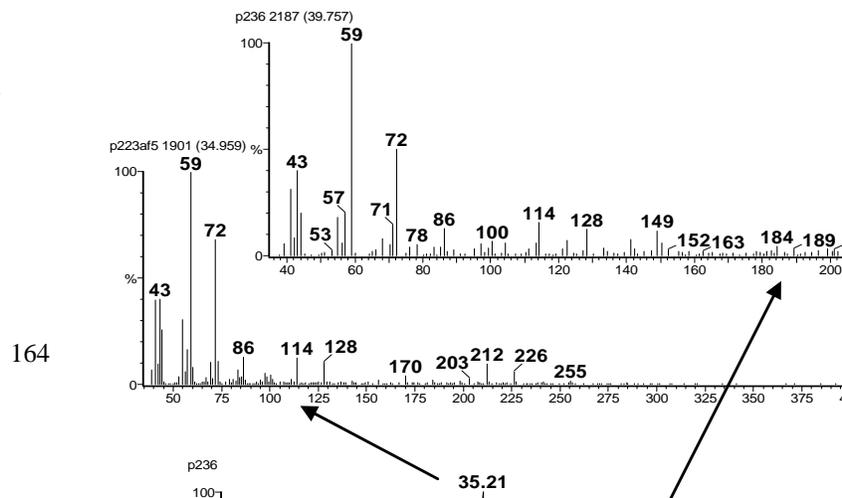
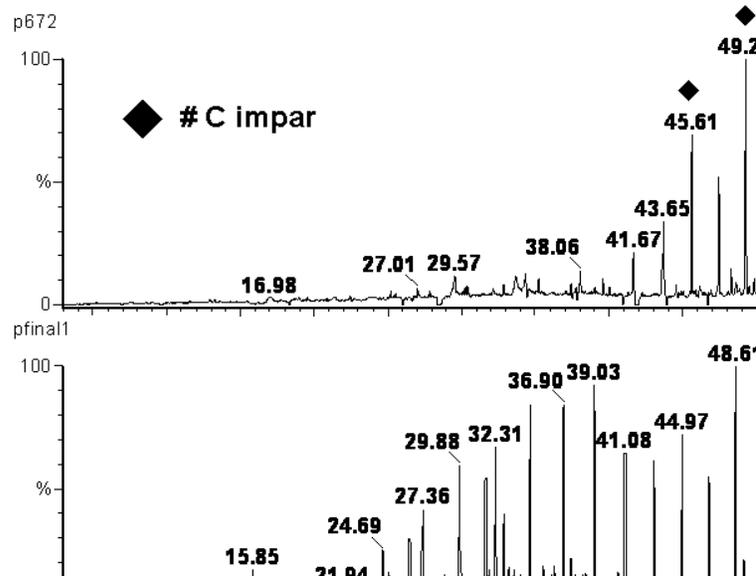


Figura 1. Cromatograma de corriente iónica total y de algunos iones característicos de muestras de particulado atmosférico en época de Zafra.

También se muestran los cromatogramas de masa de los iones típicos de las parafinas (43+57+71+85+99+113), de las alquilamidas (59+72) y de los iones moleculares de los esteroides más comunes. Se puede observar la predominancia de los n-alcanos con número impar de carbonos, característico de las plantas superiores. Esta distribución de las n-parafinas (con un máximo en C29), concidió con la de una muestra de la cera de la caña que se cultiva en los alrededores. Las alquilamidas detectadas fueron de número de carbono par, entre C14 y C24, con algunas de 1





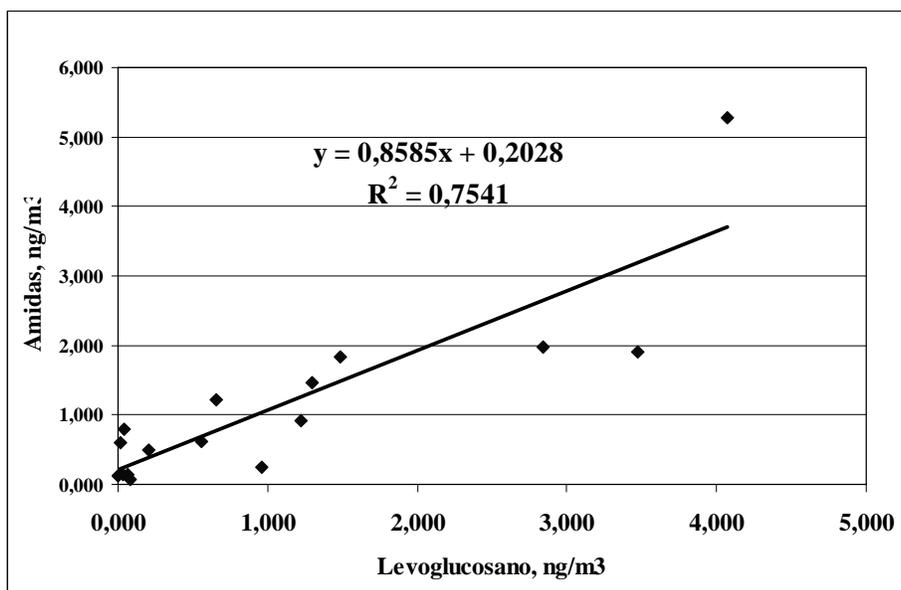


Figura 4. Correlación entre la concentración total de alquilamidas y levoglucosano.

En prácticamente todas las muestras se detectó la presencia de levoglucosano. El perfil de las n-parafinas obtenido en época de zafra resulta mucho más limpio en lo que a las parafinas de número impar de carbono se refiere (Fig. 3), lo que muestra que su presencia en el particulado se relaciona básicamente con la combustión de la biomasa, existiendo aportes naturales mucho más pequeños cuando no hay zafra.

Se cuantificaron, como suma de todos los compuestos individuales detectados, las alquilamidas, los HAPs, los n-alcános e

individualmente el levoglucosano. Pese a que el solvente de extracción utilizado no resulta el más adecuado para el levoglucosano, utilizándose comúnmente la mezcla diclorometano – metanol, las concentraciones del mismo estuvieron entre 0,0 y 4,1 ngm⁻³, con el valor inferior en período de no zafra y un coeficiente de correlación de 0,74 con las concentraciones de HAPs, mostrando los mayores valores en los períodos de quema en los alrededores de la estación de muestreo. Las alquilamidas mostraron un comportamiento estacional similar, con valores entre 0,2 y 5,8 ngm⁻³. Algunas de ellas, con número par de carbonos no fueron detectadas en período de no zafra. El coeficiente de correlación con los HAPs fue de 0,86 y con el levoglucosano de 0,87 (Fig. 4).

Conclusiones

Se determinó que el levoglucosano y las alquilamidas C14 – C24, junto con las n-parafinas y los HAPs constituyen un grupo de marcadores moleculares eficiente para evaluar las emisiones de la quema de caña.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo del Sistema Regional de Investigación Ignacio Zaragoza del CONACyT en el marco del Proyecto 20020803007, así como a las autoridades municipales de Izúcar de Matamoros.

Bibliografía

Almeida D., Moreira C., Aquino F., 2002. Identification and seasonal variations of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazas, Brazil. *Atmospheric Environment*, 36, 2383 – 2395.

Cançado J., Saldiva P., Pereira L., Lara L., Artaxo P., Martinelli L., Arbex M., Zanobetti A., Braga A., 2006. The Impact of Sugar Cane–Burning Emissions on the Respiratory System of Children and the Elderly. *Environmental Health Perspectives*, volume 114, number 5, 725-729.

Elias V., Simoneit B., Pereira S., Cabral J., Cardoso J., 1999. Detection of high molecular weight organic tracers in vegetation smoke samples by high-temperature – Mass Spectrometry. *Environment Science and Technology*, 33, 2369 – 2376.

Lemieux P., Lutes C., Santoianni D., 2004. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 1-32.

Lippmann M., 2003. The U.S. Environmental Protection Agency Particulate Matter Health Effects Research Centers Program: A Midcourse Report of Status, Progress, and Plans. *Environmental Health Perspectives*, V. 111, No. 8, p.1074 -

1092.

Moreira C., Almeida D., Aquino F., 2002. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. *Atmospheric Environment*, 36, 3009 – 3019.

Navarro A., Rentería C., Arroyo A., Gárate A., 2005. Hidrocarburos En El Particulado Atmosférico De La Ciudad De Izúcar De Matamoros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, Vol. 21, Sup.1, pp. 693-698.

Navarro A., Arroyo O., Reyes M., Gárate G., Rentería C., 2006. El particulado atmosférico y su relación con la quema de biomasa. *Memorias del XXVII Congreso Latinoamericano de Química*, La Habana, Cuba, *Revista Cubana de Química*, 19, 2235 - 2238.

Oros D., Simoneit B., 2001a. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, 16, 1513 – 1544.

Oros D., Simoneit B., 2001b. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, 16, 1545 – 1565.

Oros D., Radzi bin Abas M., Nasr O., Rahman N., Simoneit B., 2006. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, 21, 919– 940.

Pinto J., Grant L., 1999. Approaches to monitoring of air pollutants and evaluation of health impacts produced by biomass burning. *Health Guidelines for Vegetation Fire Events*, Lima, Peru, 6-9 October 1998, Background papers, WHO.

Reyes M., Arroyo O., Navarro A., 2004. Estudio de la contribución de partículas suspendidas por la quema de caña en la calidad del aire, *Memorias del 2do Foro de Transferencia de Tecnología en el Sector Agropecuario en el Estado de Puebla*, Izúcar de Matamoros, Puebla, México.

Scarborough J., Clinton N., Gong P., 2002. Creating a Statewide Spatially and Temporally Allocated Agricultural Burning Emissions Inventory Using Consistent Emission Factors, Final Report ARB Contract Number: 99-714, University of California, Berkeley.

Simoneit B., Schauer J., Nolte C., Oros D., Elias V., Fraser M., Rogge W., Cass G., 1999. Levoglucosano, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 33, 173 – 182.

Simoneit B., Elias V., 2001. Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 805 – 810.

Simoneit B., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17, 129 – 162.

Simoneit B., Rushdi A., Bin Abas M., Didyk B., 2003. Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning. *Environment Science and Technology*, 37, 16 – 21.

- Simoneit B., Elias V., Kobayashi M., Kawamura K., Rushdi A., Medeiros P., Rogge W., Didyk B., 2004. Sugars – Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environment Science and Technology*, 38, 5939 – 5949.
- Takeshi O., Takashi A., Masahiro F., Hidetsuruma S., 2004. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Environments and Factors Affecting Their Concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 77-83.