



Revista de CIENCIAS AMBIENTALES

Tropical Journal of Environmental Sciences



Evaluación de la concentración de los aldehídos en el aire en la Reserva Biológica Monteverde y en la ciudad de Heredia, Costa Rica

Evaluation of Aldehydes Concentration in the Air of Monteverde Biological Reserve and the city of Heredia, Costa Rica

*Brenda Salazar-López^a, José Pablo Sibaja-Brenes^b, Juan Valdés-González^c,
Gerardo Rodríguez-Rodríguez^d*

^a Química industrial, analista del Laboratorio de Química de la Atmósfera (LAQAT) de la Universidad Nacional de Costa Rica, bnda09@gmail.com

^b Gestor y químico industrial del LAQAT, jose.sibaja.brenes@una.cr

^c Químico atmosférico; director general y científico del LAQAT, juanvalde@gmail.com

^d Químico y coordinador del Laboratorio de Fitoquímica, Universidad Nacional de Costa Rica, gerardo.rodriguez.rodriguez@una.cr

Director y Editor:

Dr. Sergio A. Molina-Murillo

Consejo Editorial:

Dra. Mónica Araya-Salas, Costa Rica Limpia, Costa Rica

Dr. Gerardo Ávalos-Rodríguez. SFS y UCR, USA y Costa Rica

Dr. Manuel Guariguata. CIFOR-Perú

Dr. Luko Hilge-Quirós, CATIE, Costa Rica

Dr. Arturo Sánchez Azofeifa. Universidad de Alberta-Canadá

Asistente:

Rebeca Bolaños-Cerdas

Editorial:

Editorial de la Universidad Nacional de Costa Rica (EUNA)





Evaluación de la concentración de los aldehídos en el aire en la Reserva Biológica Monteverde y en la ciudad de Heredia, Costa Rica

Evaluation of Aldehydes Concentration in the Air of Monteverde Biological Reserve and the city of Heredia, Costa Rica

Brenda Salazar-López^a, José Pablo Sibaja-Brenes^b, Juan Valdés-González^c,
Gerardo Rodríguez-Rodríguez^d

[Recibido: 03 de mayo 2016; Aceptado: 21 de julio 2016; Corregido: 18 de agosto 2016; Publicado: 29 de agosto 2016]

Resumen

Se determinó la concentración de seis aldehídos en muestras de aire, durante abril-junio de 2015, en la Reserva Biológica Monteverde (RBM) y en Heredia, Costa Rica. El formaldehído, el acetaldehído, el propanal, el butanal, el hexanal y el heptanal se tomaron con cartuchos de adsorción recubiertos con una disolución de la 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNFH) y se analizaron por HPLC con un detector ultravioleta visible. Las concentraciones promedio de cada aldehído en Heredia se encontraron entre 12,78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 72,57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la época seca y entre 7,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 62,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la transición a la época lluviosa; mientras que en la RBM las concentraciones encontradas estuvieron entre 1,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 22,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la época seca y entre 0,26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 4,68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la transición a la época lluviosa. La concentración total de los carbonilos en Heredia fue de 241,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la época seca y de 172,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la transición a la época lluviosa; esto, debido al efecto de dilución de contaminantes que hacen las lluvias y que la actividad fotoquímica es mayor en la época seca que en la transición a la época lluviosa. La concentración total de los carbonilos en la RBM fue de 42,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la época seca y de 13,47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la transición a la época lluviosa.

Palabras clave: 2,4-DNFH, aire ambiental, HPLC, zona boscosa, zona urbana.

Abstract

Six kinds of aldehydes in air samples were found during April-June 2015 in Monteverde Biological Reserve (RBM) and in the city of Heredia, Costa Rica. Formaldehyde, acetaldehyde, propanal, butanal, hexanal, and heptanal were trapped by means of adsorption cartridges coated with a solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNFH) and analyzed using HPLC with an ultraviolet/visible detector. Average concentrations of each aldehyde in Heredia were between 12.78 ug/m^3 and 72.57 ug/m^3 during the dry season vs 7.95 ug/m^3 and 62.30 ug/m^3 during the transition to the rainy season; while in the RBM were measured concentrations between 1.93 ug/m^3 and 22.62 ug/m^3 during the dry season and between 0.26 mg/m^3 and 4.68 ug/m^3 during the transition to the rainy season. The total concentration of carbonyls in Heredia was 241.08 ug/m^3 in the dry season vs 172.95 ug/m^3 during the transition to the rainy season, due to the pollutants dilution effect of the rain and a higher photochemical activity in the dry season than in the transition to the rainy season. The total concentration of carbonyls in RBM was 42.07 ug/m^3 in the dry season and 13.47 ug/m^3 during the transition to the rainy season.

Keywords: 2,4-DNFH, ambient air, HPLC, forest area, urban area.

^a Química industrial, analista del Laboratorio de Química de la Atmósfera (LAQAT) de la Universidad Nacional de Costa Rica, bnda09@gmail.com

^b Gestor y químico industrial del LAQAT, jose.sibaja.brenes@una.cr

^c Químico atmosférico; director general y científico del LAQAT, juanvalde@gmail.com

^d Químico y coordinador del Laboratorio de Fitoquímica, Universidad Nacional de Costa Rica, gerardo.rodriguez.rodriguez@una.cr



1. Introducción

Los aldehídos son componentes importantes de la química de la atmósfera que tienen fuentes tanto biogénicas como antropogénicas, y a su vez fuentes primarias y secundarias (Hellén, Hakola, Reissell & Ruuskanen, 2004). La principal fuente antropogénica de estos componentes es a través de la combustión incompleta de los derivados del petróleo que se genera en las fuentes móviles y las fuentes estacionarias. Los aldehídos son emitidos hacia la atmósfera de forma directa desde estas fuentes (Gong et al., 2010; Pinto & Solci, 2007; Pinto et al., 2014). Se ha encontrado que algunos árboles de coníferas emiten acetaldehído (Hellén et al, 2004), mientras que ha sido establecido que el (Z)-3-hexenal y el (E)-2-hexenal son emitidos inmediatamente como una rápida respuesta al daño mecánico en algunas plantas (Rodríguez-Saona, 2012). Además, son formados indirectamente por las reacciones fotoquímicas que sufren los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos de fuentes tanto antropogénicas como biogénicas (Possanzin, Tagliacozzo & Cecinato, 2007).

Los aldehídos tienen un papel fundamental en la química de la atmósfera, al ser precursores del ozono troposférico, de los nitratos de peroxiacilos y de los radicales libres, como los radicales peroxilos e hidroxilos, especies que rigen la mayoría de las reacciones fotoquímicas que se dan en la atmósfera (Baez, Torres, García, Padilla & Belmont, 2008; Huang et al., 2008; Pinto & Solci, 2007). Una vez que los aldehídos se encuentran en la atmósfera, pueden tener efectos perjudiciales para la salud humana. Sus efectos tóxicos más comunes son la irritación en la piel, en los ojos y en las membranas nasofaríngeas (Pinto et al., 2014). Consecuentemente, al formaldehído y al acetaldehído se les ha conocido como especies de gran impacto, debido a sus propiedades potencialmente cancerígenos y mutagénicos (Pinto & Solci, 2007).

Dadas las pocas mediciones a nivel nacional y por la importancia de este tipo de sustancias, este estudio tuvo como objetivo determinar la concentración del formaldehído, el acetaldehído, el propanal, el butanal, el hexanal y el heptanal, en el aire de la Reserva Biológica Monteverde y del Campus Omar Dengo de la Universidad Nacional, durante la época seca y transición a la época lluviosa, debido a que tales lugares representan una zona boscosa y una zona urbana y, así, comparar los dos escenarios.

2. Metodología

2.1. Sitios de estudio

Las muestras fueron recolectadas en dos zonas de muestreo: Monteverde y Heredia, Costa Rica, de abril del 2015 a junio del 2015. La zona de estudio en Monteverde se localiza en el Sendero de Investigación de la RBM, Puntarenas (10°18'07,0" Norte y 84°47'40,3" Oeste). La zona de estudio en Heredia se localiza en el Campus Omar Dengo de la Universidad Nacional (UNA), provincia de Heredia (10°00'01,2" Norte y 84°06'32,4" Oeste).

2.2. Muestreo de los aldehídos

En Heredia, se tomaron dos muestras semanales durante once semanas, desde el 9 de abril hasta el 17 de junio del 2015, cuyo resultado fue la recolección de un total de 65 muestras. El sistema de muestreo se colocó a 1,50 metros de altura y a aproximadamente 5 metros de



distancia de la vegetación más cercana. En la RBM, se tomaron dos muestras semanales durante diez semanas, desde el 18 de abril al 19 de junio del 2015, con un total de 50 muestras. La toma de muestra se colocó en el Sendero de Investigación, a 1,50 metros de altura y 100 metros bosque adentro, donde no hubiera influencia humana.

Los aldehídos fueron recolectados utilizando cartuchos de adsorción recubiertos con una disolución de la 2,4-DNFH. El sistema de recolección de los aldehídos consistió en una bomba de diafragma, que hizo pasar el aire a través de dos cartuchos colocados en serie; una trampa de seguridad que protegió la bomba de una posible entrada de agua; una válvula de punto crítico que reguló el flujo del aire que entró al sistema, el cual fue de aproximadamente 12 L/h y un filtro de policarbonato o de fibra de vidrio, para evitar que las partículas que se encontraran en el aire se depositaran en los cartuchos. El tiempo de muestreo fue de 4 horas, para un total de 12 horas de muestreo cada día. El flujo de aire fue medido con un rotámetro antes de cada toma de muestra. Una vez tomada la muestra de aire, se sellaron los cartuchos con parafina y se guardaron en un recipiente plástico a menos de 4 °C hasta su análisis. Se utilizaron como mínimo dos blancos por día de muestreo. Para ello, se mantuvo un cartucho sellado con lámina de parafina en un vial cerrado, durante las cuatro horas de muestreo.

2.3. Método de análisis

Las muestras de hidrazonas fueron extraídas de los cartuchos utilizando 2 mL de acetonitrilo grado HPLC. Las hidrazonas fueron eluidas de los cartuchos con la ayuda de nitrógeno grado industrial que se hizo pasar a través de ellos, recogiendo la muestra en viales. Una vez eluidas las hidrazonas, se filtraron y se refrigeraron hasta su análisis. Las muestras se analizaron en un HPLC LC-10AD Shimadzu con una bomba isocrática y un detector ultravioleta-visible (Shimadzu SPD-10A). La separación fue llevada a cabo en una columna C18 (150 mm, 4,6 mm). La fase móvil fue acetonitrilo-agua (60:40) a un flujo de 1,2 mL/min. El volumen de muestra inyectado fue de 20 µL. Se utilizaron al menos 2 blancos reactivos por curva de calibración generada.

2.4. Garantía de la calidad analítica

La identificación y la cuantificación de los aldehídos en estudio se basó en los tiempos de retención de los analitos y en la altura de los picos correspondientes a la curva de calibración de los estándares correspondientes. La calibración fue realizada con seis estándares. Hubo muy buena linealidad ($r^2 \geq 0,9998$) entre la concentración de los aldehídos y su altura. El porcentaje de desvío relativo (%DER) fue menor al 5 %. Para determinar los límites de detección y de cuantificación se empleó el método estadístico descrito por Meier y Zünd (Meier & Zünd, 2006). El límite de detección y cuantificación del método de análisis para cada aldehído se encontró en el ámbito de 0,010 mg/L a 0,039 mg/L y 0,020 mg/L a 0,078 mg/L, respectivamente. Para evaluar la repetibilidad del método de análisis se inyectó un patrón mixto de $(1,60 \pm 0,13)$ mg/L de la hidrazona de cada aldehído. El promedio del porcentaje de desvío relativo se utilizó como criterio de repetibilidad. Para la reproducibilidad, se cuantificó durante cinco días consecutivos un patrón mixto de $(0,80 \pm 0,13)$ mg/L de la hidrazona de cada aldehído. El porcentaje de



recuperación del patrón cuantificado cada día se utilizó como criterio de reproducibilidad. Este fue calculado a partir de la relación entre la concentración obtenida de la inyección y la concentración del patrón preparado.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los aldehídos en el aire de Heredia y la RBM

Seis aldehídos fueron medidos en el aire de la zona urbana y la zona boscosa rural, incluyendo el formaldehído, el acetaldehído, el propanal, el butanal, el hexanal y el heptanal. El promedio de las concentraciones de los aldehídos medidos en la zona de Heredia y de la RBM se resumen en el **cuadro 1**. La suma del total de los aldehídos medidos en la zona de Heredia fue de 207,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que en la zona de la RBM la suma total de aldehídos fue de 27,89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, esto corresponde aproximadamente a un 86% de concentraciones más bajas en la RBM que en Heredia.

Según una prueba estadística de Tuckey, para comparar si las concentraciones encontradas eran significativamente similares o distintos, se encontró que, para los aldehídos muestreados, todos los valores fueron significativamente diferentes entre las dos épocas y entre los dos lugares de muestreo, con la excepción del butanal en la época de transición, cuyos resultados en las concentraciones no resultaron significativamente diferentes.

Esta diferencia en las concentraciones de las dos zonas implica que el origen de los compuestos carbonílicos en cada sitio fue diferente, como era de esperarse, ya que los sitios de estudio se localizaron en distintos tipos de áreas: una zona boscosa rural que constituye un bloque de bosque continuo de 80 000 hectáreas (RBM) (Bermúdez, Hernández, & Castro, 2005) y una zona urbana de alto flujo vehicular, altamente influenciada por las actividades del ser humano (Heredia) (Herrera, Rojas y Rodríguez, 2012).

Cuadro 1. Concentraciones promedio de los aldehídos, durante la época seca y la lluviosa en los sitios de muestreo

Sitios de estudio	Época	F	A	P	B	Hx	Hp	Total
Heredia	Seca	22,91±6,78	72,57±38,64	59,16±21,69	17,56±6,57	56,10±24,19	12,78±7,07	241,08
	Transición a lluviosa	16,32±2,43	61,30±8,96	43,49±10,52	7,95±6,11	30,40±8,14	13,50±4,77	172,95
RBM	Seca	1,93±3,29	8,27±8,31	22,62±15,46	7,15±3,41	2,10±1,33	< LD	42,07
	Transición a lluviosa	1,96±1,69	2,35±1,17	2,37±2,70	4,68±5,46	1,85±1,44	0,26±0,68	13,47

F: Formaldehído, A: Acetaldehído, P: Propanal, B: Butanal, Hx: Hexanal, Hp: Heptanal

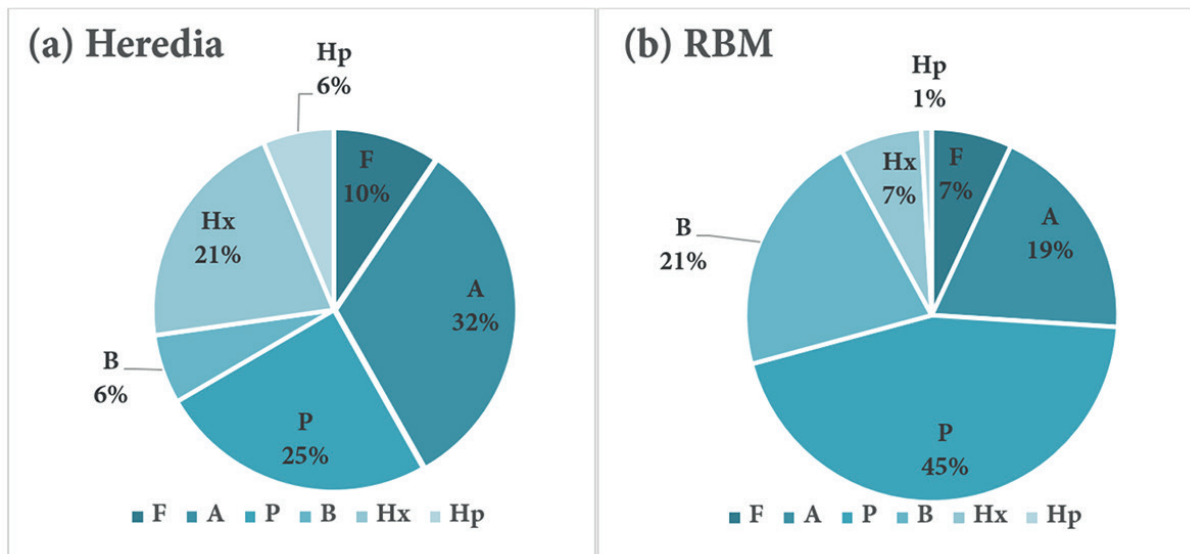


3.2. Comparación de la composición de aldehídos obtenidos en cada zona de estudio

En la **figura 1** se muestra la composición porcentual de los carbonilos en cada zona de estudio. Los tres primeros aldehídos en la zona de Heredia fueron el acetaldehído (32%), el propanal (25%) y el hexanal (21%); mientras que, en la zona de la RBM, fueron el propanal (45%), el butanal (21%) y el acetaldehído (19%). Se encontró que el acetaldehído y el propanal fueron los aldehídos encontrados en mayor proporción en Heredia, con un 57% del total de los aldehídos. Por su parte, en la RBM, fueron el propanal y el butanal que constituyeron un 66% de total de los aldehídos.

Los resultados anteriores del orden de proporción en las concentraciones de los aldehídos no siguieron la misma tendencia en comparación con las mediciones observadas en otros estudios. Sin embargo, una comparación con las concentraciones de los aldehídos en esos sitios no es conveniente, debido a las grandes diferencias que existen en la flota vehicular (composición del combustible, número de vehículos) y las condiciones meteorológicas de cada región (Pinto & Solci, 2007).

En este estudio, la concentración promedio del acetaldehído en la zona de Heredia fue de $65,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, variando entre $9,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $131,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$; mientras que en la zona de la RBM, el promedio fue de $4,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$, variando entre $1,551 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $18,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Las concentraciones promedio del propanal en Heredia se mantuvieron entre $25,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $95,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($49,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el promedio); mientras que en la RBM las concentraciones del propanal se encontraron entre $6,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $47,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($8,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el promedio). En la zona de Heredia hubo una alta concentración de los aldehídos muestreados, muy posiblemente debido a que hay una mayor cantidad de compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en una atmósfera urbana, los cuales, en presencia de la radiación, reaccionan mediante oxidaciones para generar los compuestos carbonílicos.



F: Formaldehído, A: Acetaldehído, P: Propanal, B: Butanal, Hx: Hexanal, Hp: Heptanal.

Figura 1. Composición porcentual de carbonilos en (a) Heredia y (b) la RBM.



3.3. Variación por la época del muestreo

Las concentraciones promedio de los aldehídos en forma individual en cada época se resumen en el **cuadro 1**. Los datos meteorológicos fueron recolectados durante los días de muestreo y se presentan en el **cuadro 2**. La temperatura promedio se mantuvo muy similar en los dos periodos de muestreo en cada zona, al igual que la humedad relativa. Sin embargo, la radiación solar promedio en la época seca, en ambas zonas de estudio, fue mayor que en el segundo periodo de muestreo. Además, hubo mayor precipitación en el segundo periodo en ambas zonas.

Cuadro 2. Parámetros meteorológicos promedio de los periodos de muestreo en cada zona de estudio

		Humedad		Precipitación (mm)	Radiación solar (W/m ²)	Velocidad del viento (m/s)	Dirección del viento
		Temperatura (°C)	Relativa (%)				
Heredia	Época seca	21,9	74,0	7,9	216	2,9	E
	Transición a la época lluviosa	21,8	80,2	8,3	172	2,2	E
RBM	Época seca	18,6	85,3	1,0	211	0,7	NE
	Transición a la época lluviosa	18,5	84,8	162,8	131	1,0	NNE

Durante la época seca, se dan procesos fotoquímicos más fuertes que los que ocurren en la época lluviosa; como resultado de ello, las concentraciones de los aldehídos fueron mayores durante la época seca que en la lluviosa (**Figura 2**) (Wang et al., 2010a). La concentración total de los aldehídos en Heredia fue de 241,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la época seca y de 172,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la época lluviosa y en la RBM fue de 42,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la época seca y de 13,47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante la época lluviosa. Según la prueba estadística de Tukey, para las concentraciones totales de los aldehídos, las diferencias fueron significativas entre las dos zonas de muestreo, lo que evidencia una variación marcada en las concentraciones de los aldehídos muestreados entre las dos zonas, con una mayor cantidad en Heredia. Además, en la época seca se dieron las mayores concentraciones con respecto a la época lluviosa, muy posiblemente porque en la época seca hubo mayor radiación, mayor temperatura. La disminución que ocurre en la transición a la época lluviosa también es debida al inicio de la temporada de lluvias. Estas juegan un papel importante en la remoción de los compuestos carbonílicos solubles en agua, que se encuentran en la atmósfera (Morknoy, Khummongkol, & Prueaksasit 2011), ya que son absorbidos por el agua condensada que se encuentra suspendida en la atmósfera y pueden penetrar fácilmente en las nubes y llegar al suelo en forma de lluvia o niebla. Este proceso se conoce como deposición húmeda y es un proceso natural de eliminación de los contaminantes de la atmósfera (Dąbrowska & Nawrocki, 2013). La prueba de Tukey, entre las épocas de muestreo, arrojó que en Heredia hubo diferencias significativas entre las concentraciones del formaldehído, el propanal, el butanal, el hexanal y el heptanal. Mientras que la prueba de Tukey con los datos de los muestreos en Monteverde demostró que hubo diferencias con las concentraciones de acetaldehído, propanal y heptanal. Lo que demuestra que en Heredia los cambios de las concentraciones de los aldehídos fueron mayores que en Monteverde.

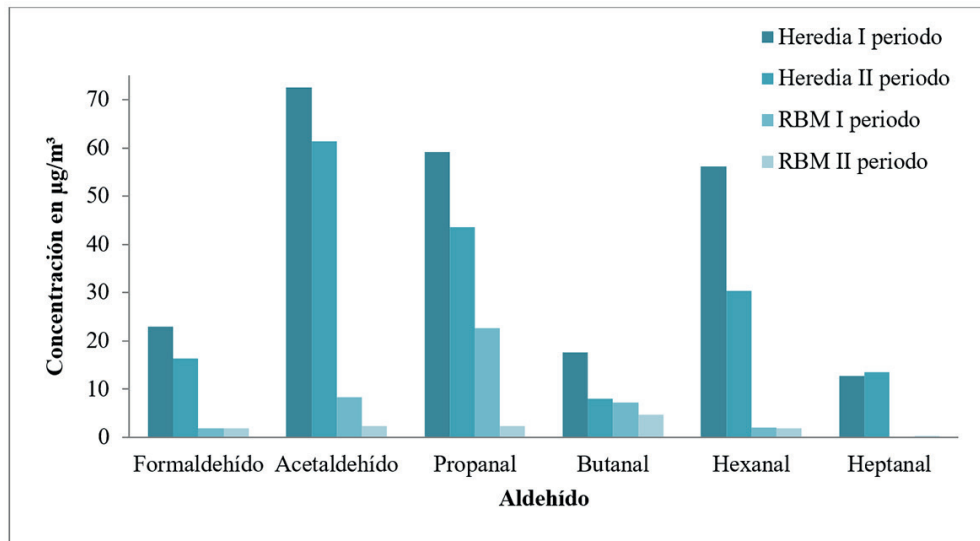


Figura 2. Comparación de la concentración promedio del formaldehído, acetaldehído, propanal, butanal, hexanal y heptanal en las dos zonas de estudio, durante los dos periodos de muestreo.

3.4. Interpretación de posibles fuentes con correlación de Pearson

Para determinar las posibles fuentes de origen de las emisiones de los aldehídos obtenidos, y si existió relación de las concentraciones obtenidas con las condiciones meteorológicas estudiadas, se llevó a cabo un análisis de correlación de Pearson (**Cuadro 3**).

Cuadro 3. Coeficientes de correlación de Pearson entre los aldehídos y los parámetros meteorológicos del 23 de abril en la zona de Heredia

23-abril	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1. Temperatura	1,00									
2. Humedad relativa	-0,96	1,00								
3. Velocidad del viento	0,97	-0,86	1,00							
4. Radiación solar	0,73	-0,49	0,86	1,00						
5. Formaldehído	-0,05	0,34	0,18	0,65	1,00					
6. Acetaldehído	-0,02	0,32	0,20	0,67	1,00	1,00				
7. Propanal	0,26	0,04	0,47	0,85	0,95	0,96	1,00			
8. Butanal	-0,25	0,53	-0,03	0,48	0,98	0,97	0,87	1,00		
9. Hexanal	-0,44	0,69	-0,23	0,29	0,92	0,91	0,75	0,98	1,00	
10. Heptanal	-0,51	0,74	-0,31	0,21	0,88	0,87	0,70	0,96	1,00	1,00

Se encontró que las concentraciones del 23 de abril del formaldehído y del acetaldehído tuvieron una correlación significativa con la radiación solar, con valores de 0,65 y 0,67, respectivamente. El propanal tuvo una alta correlación con la radiación, con un coeficiente de 0,85. Estos valores



de correlación con la radiación sugieren que el contribuidor dominante de estos aldehídos es de origen secundario, esto es, producto de las reacciones fotoquímicas que ocurren en el aire con los hidrocarburos presentes, ya que según establece Gong et al. (2010), la radiación solar es uno de los factores clave que controlan los procesos fotoquímicos (Gong et al., 2010; Singh et al., 2004).

Por otra parte, el butanal tuvo una correlación significativa con la humedad relativa con un valor de 0,53, mientras que el hexanal y el heptanal estuvieron altamente correlacionados con la humedad, con valores de 0,69 y 0,74, respectivamente. Este mismo escenario se observó en un estudio realizado por Altemose et al. (2015) en Beijing, en donde el descenso de la humedad relativa estuvo acompañado de reducciones en las concentraciones de los aldehídos. Esta relación entre los aldehídos y la humedad relativa sugiere que las fuentes fotoquímicas secundarias son un importante contribuyente en las concentraciones de estos tres aldehídos en la atmósfera (Altemose et al., 2015). Por su parte, ningún aldehído tuvo correlación con la velocidad del viento.

Entre todos los aldehídos encontrados se observa una alta correlación positiva con valores entre 0,70 y 1,00, de acuerdo con el **cuadro 3**; ello sugiere que existen fuentes comunes de emisión entre estos 6 componentes y que tienen un comportamiento similar en la atmósfera; fuentes como las emisiones primarias o directas, que son las emisiones provenientes de los automóviles o de las industrias y las emisiones secundarias o indirectas, en donde se forman los aldehídos producto de los procesos fotoquímicos que ocurren en el aire; además del posible transporte de largo alcance (Balla, Papageorgiou, & Voutsas, 2014; Huang et al., 2008).

La fuente principal de los aldehídos de cadena corta (C_1 - C_4) en la zona boscosa, probablemente, sea la oxidación fotoquímica de los hidrocarburos biogénicos superiores (isopreno, α -pineno, β -pineno, 3-careno, d-limoneno y γ -terpineno) encontrados con anterioridad en la zona de la Reserva, seguido de las emisiones biogénicas primarias; estas fuentes son más significativas que las fuentes antropogénicas (Esquivel, Madrigal, Alfaro, Sibaja, & Valdés, 2011; Hellén et al., 2004).

El propanal tiene una fuente biogénica primaria en la emisión de las plantas y una fuente biogénica secundaria de la fotooxidación del α -pineno (Huang et al., 2008), mientras que la presencia simultánea del hexanal y congéneres de cadena más larga, como el heptanal en el aire rural y forestal, ha sido asociada con la emisión directa de la planta, así como con la descomposición del precursor (Possanzini et al., 2007).

Por el contrario, en el aire urbano, las emisiones directas de los gases de escape de los vehículos, junto con los procesos de combustión incompleta, son probablemente la fuente principal de la presencia del formaldehído en el aire de Heredia (Khare & Baruah, 2015).

De acuerdo con lo que establece Singh et al. (2004), casi todos los alcanos $>C_1$ y alquenos $>C_2$ forman al acetaldehído como producto intermediario de la oxidación. También, establece que, en la atmósfera global, la fuente más grande del acetaldehído puede provenir de la oxidación del etano, mientras que el propanal puede ser formado a través de la oxidación fotoquímica de muchos hidrocarburos $>C_3$ (excluyendo al metano) (Ídem).

Las emisiones directas de las fuentes industriales y del tráfico vehicular podrían haber contribuido con la alta concentración de los aldehídos encontrados en el aire de Heredia. Además de ser emisores directos de los aldehídos, las fuentes fijas y las fuentes móviles emiten una gran cantidad de los NOx y de los COVs, los cuales son precursores de los productos del smog fotoquímico, que incluyen a los aldehídos (Altemose et al., 2015; Herrera et al., 2012).



3.5. Comparación con otros resultados reportados en la literatura

Como se muestra en el **cuadro 4**, el nivel de los aldehídos encontrados en la RBM fue mucho más bajo que los reportados en las zonas rurales de Irazú, Montelibretti, Morelos y en el parque forestal de Tijuca. Las concentraciones bajas que reporta el presente estudio y el bosque de Finlandia están asociadas con el aporte biogénico de los aldehídos por parte de la vegetación, ya que las demás zonas son rurales, con cierta influencia antropogénica. Asimismo, se observan concentraciones menores en la RBM, en comparación con todos los sitios urbanos, ya que los segundos son lugares poblados, que no tienen tanta influencia de la vegetación, como sí la tiene el bosque nuboso de Monteverde.

En cuanto a las concentraciones del formaldehído encontradas en Heredia, fueron muy similares a las encontradas en Nan-Chie y Hsiung-Kong, Taiwan con un valor aproximado de 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para las tres zonas. Pero, en general, las concentraciones de todos los aldehídos resultaron considerablemente mayores en el sitio urbano estudiado, que en las ciudades de China, Brazil, Taiilandia, México y Taiwán. Cada uno de estos lugares es muy probable que sufra problemas con el smog fotoquímico y la contaminación de las industrias (Pang & Lee, 2010), y Heredia forma parte de la GAM, la cual es una zona de alto flujo vehicular, factor que favorece que las concentraciones encontradas hayan sido mayores.

Cuadro 4. Comparación entre las concentraciones de los aldehídos encontrados en la Reserva Biológica Monteverde y en Heredia, con las concentraciones de los aldehídos obtenidos en otras regiones rurales, boscosas y urbanas

Lugar	Concentración promedio de aldehído ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						Periodo de muestreo	Referencia
	F	A	P	B	Hx	Hp		
<i>Sitio rural y boscoso</i>								
Bosque nuboso Monteverde, Costa Rica	1,950	4,128	8,445	5,424	1,921	0,179	Abr-Jun 2015	Este estudio
Irazú, Costa Rica	37	22	10	7	3	2	Abr y Dic 1999	Vega, 2000
Bosque de coníferas Hyytiälä, Finlandia	0,478	0,357	0,080	0,057	0,048	<LD	Mar-Abr 2003	Hellén et al., 2004
Montelibretti, Italia	8,75	3,35	1,27	2,16	4,89	-	Jul 2005	Possanzini et al., 2007
Morelos, México	3,52	3,49	0,71	<LD	-	-	2006-2007	Baez et al., 2008
Parque forestal Tijuca, Brazil	6,35	6,12	3,29	7,89	11,53	-	Ene-Ago 2008	Cutódio, Guimarães, Varandas, & Arbilla, 2010
<i>Sitio urbano</i>								
Heredia, Costa Rica	18,714	65,396	49,187	11,442	39,743	13,241	Abr-Jun 2015	Este estudio
Escazú, Costa Rica	184	107	58	37	25	18	Abr y Dic 1999	Vega, 2000
Turrucare, Costa Rica	290	164	86	52	38	19	Abr y Dic 1999	Vega, 2000
Londrina, Brazil	9,75	2,27	-	-	-	-	2002	Pinto & Solci, 2007
Beijing, China	29,3	27,1	-	-	-	-	Jun-Oct 2008	Altemose et al., 2015
Shangai, China	31,87	30,92	5,96	6,83	4,55	3,44	Jul 2007	Huang et al., 2008
Bangkok, Tailandia	11,53	3,51	-	-	-	-	Jul '07-Abr '08	Morknoy et al., 2011
Hong Kong, China	6,47	2,64	0,488	0,366	0,366	-	2011-2012	Cheng et al., 2014
Cuauhtémoc, México	12,53	11,04	2,26	1,49	-	-	2006-2007	Baez et al., 2008
Nan-Chie, Taiwan	18,33	14,90	2,62	1,89	1,19	0,83	May-Dic 2006	Wang et al., 2010b
Hsiung-Kong, Taiwan	18,74	15,71	5,39	3,46	1,19	0,73	May-Dic 2006	Wang et al., 2010b



4. Conclusiones

Se determinó la concentración de seis aldehídos en una zona boscosa y una zona urbana en Costa Rica. Las concentraciones de los aldehídos en el segundo periodo en ambas zonas fueron más bajas, debido a la presencia de las lluvias que tienen un papel fundamental en la remoción de los aldehídos solubles en agua. La concentración total de los aldehídos hallados en la RBM fue 9 veces menor a la encontrada en Heredia, debido a que este sitio urbano es un lugar altamente influenciado por la flota vehicular y por los procesos industriales, mientras que en la zona de la RBM se encuentran 80 000 hectáreas de bosque continuo, con una mínima influencia antropogénica.

La mayoría de los aldehídos estuvieron correlacionados entre sí, lo cual sugiere fuentes comunes de emisión. En la zona de la RBM, hidrocarburos superiores de la zona son posibles precursores de los aldehídos encontrados, además del aporte de las emisiones directas por parte de la vegetación del lugar. Por el contrario, las sustancias como los alcanos, los alquenos y otros hidrocarburos, generados en la combustión incompleta en los vehículos y en los procesos industriales, son precursores de los aldehídos generados en la zona de Heredia, además de la posibilidad de que los aldehídos sean emitidos directamente desde estas mismas fuentes.

5. Agradecimientos

Agradecer al personal del Laboratorio de Química de la Atmósfera, del Centro Científico Tropical, la Reserva Biológica Monteverde, al Observatorio Ambiental, a Adolfo Quesada de la Escuela de Ciencias Geográficas de la Universidad Nacional, a la Revista y los sujetos revisores por el apoyo para mejorar el estudio.

6. Referencias

- Altemose, B., Gong, J., Zhu, T., Hu, M., Zhang, L., Cheng, H., ... & Zhang, J. (2015). Aldehydes in relation to air pollution sources: A case study around the Beijing Olympics. *J. Atmos. Environ*, 109, 61-69. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.056>
- Baez, A.P., Torres, M., García, R., Padilla, H. & Belmont, R. (2008). Measurement of Carbonyls in Three Urban Zones of the Mexico City Metropolitan Area and One Rural Zone. *Open Atmos. Sc. J.*, 2, 61-67. doi: <http://dx.doi.org/10.2174/1874282300802010061>
- Balla, D., Papageorgiou, A. & Voutsas, D. (2014). Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 12062-12073. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3080-8>
- Bermúdez, F., Hernández, C. & Castro, J. J. (2005). Plan de manejo de la Reserva Biológica Monteverde. Centro Científico Tropical. Puntarenas, Costa Rica.
- Cheng, Y., Lee, S. C., Huang, Y., Ho, K. F., Ho, S. S. H., Yau, P. S. & Louie, P. K. K. (2014). Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and suburban environment of Hong Kong. *Atmos. Environ*, 89, 43-51. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.014>



- Cutódio, D., Guimarães, C.S., Varandas, L. & Arbilla, G. (2010). Pattern of volatile aldehydes and aromatic hydrocarbons in the largest urban rainforest in the Americas. *Chemosphere*, 79, 1064-1069. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.028>
- Dąbrowska, A. & Nawrocki, J. (2013). Aldehyde concentrations in wet deposition and river waters. *Sci. Total Environ*, 452, 1-9. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.037>
- Esquivel, G., Madrigal, S., Alfaro, R., Sibaja, J. P. & Valdés, J. (2011). First Measurements of Biogenic Hydrocarbons in Air in a Tropical Cloudy Forest, Monteverde, Costa Rica. *J. Chem. Chem. Eng.*, 5, 1097-1106.
- Gong, J. C, Zhu, T., Hu, M., Zhang, L. W, Cheng, H., Zhang, L., ... & Zhang, J. (2010). Ambient concentrations of aldehydes in relation to Beijing Olympic air pollution control measures. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 10, 19737-19761. doi: <http://dx.doi.org/10.5194/acpd-10-19737-2010>
- Hellén, H., Hakola, H., Reissell, A. & Ruuskanen, T. M. (2004). Carbonyl compounds in boreal coniferous forest air in Hyytiälä, Southern Finland. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1771-1780. doi: <http://dx.doi.org/10.5194/acp-4-1771-2004>
- Herrera, J., Rojas, J. F. & Rodríguez, S. (2012). Determination of carbonyls and their sources in three of the metropolitan area of Costa Rica, Central America. *Environ. Monit. Assess*, 184, 53-61. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-011-1946-5>
- Huang, J., Feng, Y., Li, J., Xiong, B., Feng, J., Wen, S., ... & Wu, M. (2008). Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China. *J. Atmos. Chem.*, 61, 1-20. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10874-009-9121-x>
- Khare, P. & Baruah, B.P. (2015). Geochemical cycles of atmospheric organic acids and aldehydes. *Water Geosci*, 1-35.
- Meier, P. & Zünd, R. (2006). *Statistical Methods in Analytical Chemistry*. New York, EEUU: John Wiley and Sons.
- Morknoy, D., Khummongkol, P. & Prueaksasit, T. (2011). Seasonal and Diurnal Concentrations of Ambient Formaldehyde and Acetaldehyde in Bangkok. *Water Air Soil Pollut*, 216, 693-702. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-0588-5>
- Pang, X. & Lee, X. (2010). Temporal variations of atmospheric carbonyls in urban ambient air and street canyons of a Mountainous city in Southwest China. *Atmos. Environ*, 44, 2098-2106. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.006>
- Pinto, J., Droprinchinski, L., da Silva, C. R., Cal, F., Rodríguez, I. & Solci, M. C. (2014). Carbonyl concentrations from sites affected by emission from different fuels and vehicles. *Atm. Pollution Res*, 5, 1-7. doi: <http://dx.doi.org/10.5094/apr.2014.047>



- Pinto, J. & Solci, M. C. (2007). Comparison of Rural and Urban Atmospheric Aldehydes in Londrina, Brazil, *J Braz. Chem. Soc.*, 18, 928-936. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532007000500009>
- Possanzini, M., Tagliacozzo, G. & Cecinato, A. (2007). Ambient Levels and Sources of Lower Carbonyls at Montelibretti, Rome (Italy). *Water Air Soil Pollut*, 183, 447-454. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-007-9393-1>
- Rodríguez-Saona, C. (2012). La ecología de interacciones tri-tróficas. En J. C. Rojas, & E. A. Malo (Eds.), *Temas selectos en ecología química de insectos*. México: El Colegio de la Frontera sur.
- Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., ... & Fuelberg, H. (2004). Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over Pacific during TRACE-P. *J. Geophys. Res.*, 109, 1-20. doi: <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD003883>
- Vega, D. (2000). Aplicación de dos técnicas analíticas de muestreo para la determinación de aldehídos en aire y en agua de lluvia en tres zonas de Costa Rica (Tesis de maestría). Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica.
- Wang, H. K., Huang, C. H., Chen, K. S., Peng, Y. P. & Lai, C. H. (2010a). Measurement and source characteristics of carbonyl compounds in the atmosphere in Kaohsiung city, Taiwan. *J. Hazar. Mater*, 179, 1115-1121. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.122>
- Wang, H-K., Huang, C-H., Chen, K-S. & Peng, Y-P. (2010b). Seasonal Variation and Source Apportionment of Atmospheric Carbonyl Compounds in Urban Kaohsiung Taiwan *Aerosol Air Qual. Res.*, 10, 559-570.