



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FÍSICOQUÍMICA
LABORATORIO DE QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA

**ESTUDIO DE LAS EMISIONES DE TERPENOS POR LA
ESPECIE NATIVA *Schinus molle* L. (Pimiento), SUS
VARIACIONES TEMPORALES Y SU CONTRIBUCIÓN AL
MEJORAMIENTO DEL INVENTARIO DE EMISIONES DE
LA REGIÓN METROPOLITANA**

Memoria para optar al título profesional de Químico

JOHANNA IVONNE MORALES GALLEGOS

Directora de tesis: Dra. M. Margarita Préndez Bolívar

Santiago, Chile

2013



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISCOQUÍMICA
LABORATORIO DE QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA

**ESTUDIO DE LAS EMISIONES DE TERPENOS POR LA ESPECIE NATIVA
SCHINUS MOLLE L. (PIMIENTO), SUS VARIACIONES TEMPORALES Y SU
CONTRIBUCIÓN AL MEJORAMIENTO DEL INVENTARIO DE EMISIONES DE
LA REGIÓN METROPOLITANA**

Memoria para optar al título profesional de Químico

JOHANNA IVONNE MORALES GALLEGOS

Directora de Tesis:

Dra. Margarita Préndez Bolívar

Comisión de Evaluación:

Dr. Horacio Bown Intveen

Msc. Hugo Peralta Miranda

Santiago, Chile

2013

A mis padres

Agradecimientos

Quiero agradecer con profundo cariño y aprecio a todas las personas que hicieron posible este momento. Gracias a mis padres Adriana y Claudio, y a mi hermano Claudio, por su gran amor, comprensión, apoyo incondicional, por su ayuda en estos años de estudio y dedicación, también gracias por la paciencia en mis momentos de estrés y cansancio. A mi abuelita Nana y tía Mónica por su gran cariño y amor, a mis primos y tíos por su apoyo y fuerza que siempre me brindaron, por alentarme y darme energía para continuar.

Tengo que agradecer también a mi compañero de vida José, por entregarme su inmenso amor y cariño, su paciencia y tolerancia, aliento y energía en cada etapa de este camino, gracias de igual manera a su familia, los cuales me hicieron formar parte de ellos como una hija más, por hacerme sentir querida y apoyada.

Quisiera agradecer de manera especial a mi profesora directora de tesis, Margarita Préndez, una persona tan cariñosa conmigo y dispuesta a ayudarme en todo momento, gracias por su disposición, paciencia y constancia y por guiar mis pasos en esta etapa. Quiero agradecer también a mis compañeros del laboratorio de Química de la Atmósfera, a Karina, Vicky, Raúl, por las conversaciones, sugerencias, generosidad y ayuda que me brindaron.

Gracias a mis compañeros y amigos de la generación 2007, por tantos momentos de alegría vividos, por esas tardes eternas de estudio las cuales valieron la pena. Gracias por la confianza entregada, respeto y amistad.

Por último gracias a todos aquellos que con una sonrisa alegraron tantos días, y que causaron en mí el ser una mejor persona.

INDICE

RESUMEN.....	xi
SUMMARY.....	xii
INDICE.....	v
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	4
2.1. Hipótesis del trabajo.....	4
2.2. Objetivo General.....	4
2.3. Objetivos Específicos.....	4
3. MARCO TEORICO.....	6
3.1 Antecedentes generales	6
3.2 Formación de ozono troposférico.....	7
3.3 Efectos del ozono	9
3.4 Compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVsB).....	11
3.5 Síntesis y emisión de COVsB.....	14
3.6 Factores que afectan las emisiones de COVsB	15
3.7 Inventario de emisiones.....	18
3.7.1 Inventario de emisiones biogénicas del año 2010	19
3.8 Papel del arbolado urbano	21
4. MATERIALES Y MÉTODO	24
4.1 Materiales.....	24
4.2 Lugar de muestreo.....	24

4.3 Descripción de los individuos estudiados	25
4.4 Método.....	26
4.5 Identificación de compuestos.....	27
4.6 Cálculo de los FE normalizados.....	28
4.7 Cálculo del índice potencial formador de ozono (IPFO).....	29
5. Resultados y Discusión	31
5.1 Cuantificación de las emisiones de COVsB	31
5.1.1 Pimiento adulto durante otoño.....	31
5.1.2 Pimiento joven durante otoño.....	34
5.1.3 Pimiento adulto durante primavera.....	38
5.1.4 Pimiento joven durante primavera	41
5.2 Cálculo de los factores de emisión normalizados.....	46
5.2.1 Pimiento adulto durante otoño.....	46
5.2.2 Pimiento joven durante otoño.....	48
5.2.3 Pimiento adulto durante primavera.....	51
5.2.4 Pimiento joven durante primavera	53
5.3 Análisis para el mismo individuo con una diferencia de 7 años.....	59
5.4 Contribución al inventario de emisiones biogénicas de la Región Metropolitana	61
5.4.1 Modificación del inventario de emisiones considerando los FE determinados experimentalmente para especies nativas y exóticas.	61
ANEXO I.....	74
ANEXO II.....	75
ANEXO III.....	76
ANEXO IV.....	77

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de algunos terpenos	12
Figura 2. Factores que determinan las emisiones de COVsB y su relevancia en el clima, la ecología de la planta y la química atmosférica. Peñuelas y Llusia, 2003.	17
Figura 3. Emisiones totales de compuestos orgánicos volátiles biogénicos mensuales calculadas para el año 2010. Fuente: Puente 2010.	20
Figura 4. Emisiones horarias estimadas de compuestos orgánicos volátiles biogénicos para el año 2010.Fuente: Puente, 2010	20
Figura 5. Pimiento (<i>Schinus molle</i> L)	26
Figura 6. Sistema de muestreo	27
Figura 7. Concentraciones promedio horaria (n=7) de isopreno con sus respectivas desviaciones standard en pimiento adulto en otoño y su variación respecto a la temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).....	31
Figura 8. Concentraciones promedio horaria (n=7) de monoterpenos y trans-cariofileno con sus respectivas desviaciones standard en pimiento adulto en otoño y su variación respecto a la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	32
Figura 9. Concentración de monoterpenos y trans-cariofileno totales (n=7) con sus respectivas desviaciones standard, emitidos por el pimiento adulto en otoño y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	34
Figura 10. Concentraciones promedio de isopreno (n=3) con sus respectivas desviaciones standard en pimiento joven en otoño y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	35
Figura 11. Concentraciones promedio horaria (n=3) de monoterpenos y trans-cariofileno con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en otoño y su variación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	36
Figura 12. Concentración monoterpenos y trans-cariofileno totales de (n=3) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en otoño y su variación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	37

Figura 13. Concentraciones promedio de isopreno (n=5) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento adulto en primavera y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	38
Figura 14. Concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno (n=5) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento adulto en primavera y su variación respecto a la temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).	39
Figura 15. Concentración de monoterpenos y trans-cariofileno totales (n=5) con sus respectivas desviaciones standard, emitidos por el pimiento adulto en primavera y su relación con las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).	41
Figura 16. Concentraciones promedio de isopreno (n=4) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en primavera y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	42
Figura 17. Concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno (n=4) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en primavera y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	43
Figura 18. Concentración de monoterpenos y trans-cariofileno totales (n=4) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en primavera y su relación con las variables temperatura, RFA y humedad relativa.	45
Figura 19. Factores de emisión promedio normalizados de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=7) para pimiento adulto en otoño. ..	46
Figura 20. Factores de emisión promedio normalizados de β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol y mentol (n=7) con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimiento adulto en otoño.	47
Figura 21 Factores de emisión promedio normalizados de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento adulto en otoño.	47
Figura 22. Factores de emisión promedio normalizados de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento joven en otoño.....	48
Figura 23. Factores de emisión promedio normalizados de β -mirceno, limoneno y 1,8-cineol con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento joven en otoño.	49
Figura 24. Factores de emisión promedio normalizados de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento joven en otoño.....	49

Figura 25. Factores de emisión de monoterpenos y trans-cariofileno para dos individuos de <i>Schinus molle</i> en distintas etapas de crecimiento, estudiados en otoño. J: Joven; A: Adulto.	50
Figura 26. Factores de emisión promedio normalizados de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=5) para pimienta adulta en primavera.	51
Figura 27. Factores de emisión promedio normalizados (n=5) de β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol, linalol y borneol con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimienta adulta en primavera.	52
Figura 28 Factores de emisión promedio normalizados de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimienta adulta en otoño.	52
Figura 29. Factores de emisión promedio normalizados (n=4) de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día para pimienta joven en primavera.	53
Figura 30. Factores de emisión promedio normalizados (n=4) de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimienta joven en primavera.	54
Figura 31. Factores de emisión promedio normalizados (n=5) de α -pineno, β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol y borneol con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimienta joven en primavera.	54
Figura 32. Factores de emisión de monoterpenos y trans-cariofileno para dos individuos de <i>Schinus molle</i> en distintas etapas de crecimiento, estudiados en primavera. J: Joven, A: Adulto.	55
Figura 33. Factores de emisión e IPFO de isopreno y monoterpenos más trans-cariofileno para el mismo individuo de la especie <i>Schinus molle</i> con una diferencia de edad de 7 años.	60

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Tiempos de vida media de algunos COVsB para la reacción con $\cdot\text{OH}$, O_3 y $\cdot\text{NO}_3$	13
Cuadro 2. Fechas de muestreo para los individuos adulto y joven.....	25
Cuadro 3. Correlación entre las concentraciones de monoterpenos y trans-cariofileno de pimiento adulto en otoño y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).....	33
Cuadro 4. Correlación entre las concentraciones monoterpenos y trans-cariofileno de pimiento joven en otoño y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).....	36
Cuadro 5. Correlación entre las concentraciones de isopreno de pimiento adulto en primavera y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).....	38
Cuadro 6. Correlación entre las concentraciones de monoterpenos emitidos por pimiento adulto en primavera y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).	40
Cuadro 7. Correlación entre las concentraciones de monoterpenos emitidos por pimiento joven en primavera y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).	43
Cuadro 8. Coeficientes de correlación entre las concentraciones de monoterpenos totales emitidos por pimiento joven en primavera con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).	45
Cuadro 9. Factores de emisión promedio de isopreno y monoterpenos más trans-cariofileno, y Factores de emisión total expresados en ($\mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$) determinados para ambos individuos.....	56
Cuadro 10. Índice potencial formador de ozono (IPFO) para los COVsB estudiados en ambos individuos durante otoño.	57
Cuadro 11. Índice potencial formador de ozono (IPFO) para los COVsB estudiados por ambos individuos durante primavera.	58
Cuadro 12. Factores de emisión determinados experimentalmente y los correspondientes valores incluidos en el inventario del año 2010.....	62
Cuadro 13. Comparación de las emisiones totales mensuales (isopreno más monoterpenos) determinadas por el inventario y determinadas experimentalmente.....	63

RESUMEN

La vegetación terrestre emite compuestos orgánicos volátiles (COVs) denominados COVs Biogénicos o COVsB, entre los que se encuentran hidrocarburos como isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos y una variedad de especies oxigenadas; su liberación responde a factores de estrés abiótico y biótico. Dichos compuestos constituyen una parte importante y fundamental de la química troposférica ya que, junto con los óxidos de nitrógeno (NOx), contribuyen a la formación de oxidantes fotoquímicos tales como el ozono, con diversos efectos en la salud humana y el ambiente. A nivel urbano, las estrategias para mejorar la calidad del aire se basan en los inventarios de emisión, a los cuales también contribuyen los COVsB.

En este estudio se identificaron y caracterizaron las emisiones biogénicas de dos individuos de la misma especie arbórea nativa *Schinus molle* L. (pimiento) en distintas etapas de crecimiento. Se determinaron sus factores de emisión (FE) y su índice potencial formador de ozono (IPFO). El muestreo se realizó en una cámara de encierro estático mediante la adsorción en tubos TENAX y la utilización de sensores de humedad relativa, temperatura y radiación fotosintéticamente activa. La cuantificación de los COVsB se realizó mediante un cromatógrafo de gases con detector FID (GC-FID) acoplado a un equipo de desorción térmica (ATD).

Los resultados mostraron como principal compuesto emitido al isopreno con un FE máximo de $3,85 \pm 4,56 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ y un IPFO de 439 correspondiente al individuo adulto en otoño; los monoterpenos emitidos mayormente por ambos individuos fueron 1,8-cineol, β -mirceno y limoneno con mayores FE desde el individuo adulto.

Los FE experimentales se compararon con los FE utilizados en el inventario de la Región Metropolitana, cuyos valores, asignados por similitud taxonómica, mostraron diferencias significativas de hasta $3,9 \times 10^5$ veces superiores. Se concluye que las asociaciones taxonómicas sobreestiman las emisiones biogénicas, lo que implica la necesidad de revisar las estrategias usadas para mejorar la calidad del aire de Santiago por la vía de la reforestación urbana.

SUMMARY

Terrestrial vegetation produces volatile organic compounds (VOCs) called Biogenic VOCs or BVOCs. Among these compounds are hydrocarbons such as isoprene, monoterpenes, sesquiterpenes, and a variety of oxygen species. The release of these compounds acts in response to abiotic and biotic stresses. These compounds represent an important and fundamental part of tropospheric chemistry because together with the nitrogen oxides (NO_x) contribute to the formation of photochemical oxidants such as ozone, which causes several effects on human health and the environment. In urban areas, strategies to improve air quality are based on emission inventories, where the BVOCs are also considered.

The aim of this study was to determine the biogenic emissions of two individuals (one young and one adult) of the native species *Schinus molle* L. (pimiento) in the metropolitan area of Santiago. The emission factor (EF) and the ozone forming potential index (IPFO) were determined. Sampling was carried out in a static chamber by adsorption on Tenax tubes and relative humidity, temperature and photosynthetically active radiation sensors. Gas samplers were analysed using a gas chromatograph with FID detector (GC-FID) automatically connected to a thermal desorption unit (ATD).

The main compound emitted by both the adult and young individuals during fall and spring seasons was isoprene with a maximum EF of $3.85 \pm 4.56 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$ and a corresponding 439 IPFO to the adult specie in autumn. Monoterpenes emitted mainly by both individuals were 1,8-cineole, β -myrcene and limonene with higher EF from the adult individual.

The experimental EF was compared to the taxonomically assigned EF for the Metropolitan Area inventory. Assumed EF values were up to 3.9×10^5 times higher than the experimental EF. It was concluded that taxonomic associations overestimate biogenic emissions, which implies the need to review the strategies used to improve air quality in Santiago in the form of urban reforestation.

1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera es un sistema gaseoso natural esencial para el soporte de la vida en la tierra. La interacción de la radiación solar con la atmósfera provee las condiciones favorables para la vida; últimamente esas condiciones han sido alteradas por el ser humano, ocasionando múltiples cambios que influyen en toda la biósfera. Las alteraciones se deben principalmente a la contaminación generada por la expansión de la población y la industrialización, por lo que se han realizado enormes esfuerzos para controlar esta problemática.

A la atmósfera se liberan grandes cantidades de compuestos químicos como resultado de procesos antropogénicos y biogénicos. Estas emisiones conducen a un conjunto de transformaciones físicas y químicas que resultan en diversos efectos, como contaminación fotoquímica, depositación ácida, transporte de compuestos químicos a grandes distancias, cambios en las concentraciones de ozono estratosférico y modificación del clima global (Atkinson, 2007).

Un contaminante del aire es una sustancia que causa daño al ser humano y al ambiente; las emisiones de estos compuestos químicos ha atraído más atención en los últimos tiempos debido a que influyen de una manera negativa sobre la población humana; efectos como la mortalidad prematura, daño permanente a los pulmones y enfisemas, alergias, mutagénesis, cáncer, reducción de visibilidad, son algunos de los problemas generados por la contaminación en varios lugares del mundo, además de los daños producidos en edificios e infraestructuras y sobre la vegetación (Escobedo y Nowak, 2009).

Entre las actividades humanas que emiten grandes cantidades de contaminantes antropogénicos a la atmósfera se encuentran los gases de los escapes de los vehículos motorizados, la evaporación de combustibles, los compuestos emitidos por las industrias, la producción de energía eléctrica y el uso de solventes, entre otras (Badol et al., 2008).

Entre las fuentes naturales de emisión de compuestos biogénicos se encuentran los océanos, los suelos y los sedimentos, la descomposición microbiológica de materia orgánica, siendo la más importante la emisión desde la vegetación, especialmente los bosques (Guenther et al., 1995).

Tanto las fuentes antropogénicas como las biogénicas están involucradas en la formación de oxidantes fotoquímicos causantes del smog en las ciudades como peróxidos, aldehídos y uno de los más importantes, el ozono (O₃). Éste es uno de los gases atmosféricos de efecto invernadero que está involucrado en reacciones fotoquímicas en la tropósfera, precursor de sustancias oxidantes, como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y nitrato ($\cdot\text{NO}_3$) y uno de los agentes claves en la determinación de la capacidad oxidativa de la atmósfera. Afecta de manera directa a la salud humana, a la vegetación, a los ecosistemas y se espera que continúe aumentando de manera significativa (Barret et al., 2012).

Se han realizado importantes investigaciones acerca del rol de la vegetación en la formación y degradación de contaminantes en las ciudades. Los árboles presentan múltiples funciones tales como: la remoción de contaminantes atmosféricos, la disminución de la temperatura ambiental a través de la sombra y la evapotranspiración y el bloqueo de vientos en invierno; por otra parte, contribuyen a la formación de O₃ mediante la emisión de compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVsB). Los COVsB interactúan con los NO_x (NO+NO₂) emitidos por los gases de escape de vehículos y otros procesos de combustión y en presencia de luz solar pueden generar ozono troposférico.

Todas las especies arbóreas emiten compuestos orgánicos volátiles, particularmente terpenos, los cuales representan una fuente importante de hidrocarburos atmosféricos constituyendo casi el doble que las emisiones desde fuentes antropogénicas (Calfapietra et al., 2009). Las características de estas emisiones dependen de la especie arbórea, de su familia y género, de su estado de desarrollo y de las condiciones ambientales a las que está expuesto.

Para poder establecer adecuadas políticas ambientales que conduzcan a mejorar la calidad del aire de una ciudad, es preciso contar con inventarios de emisiones de los principales contaminantes emitidos a la atmósfera, incluidos los biogénicos, a fin de asignar la contribución de las diversas fuentes. En el caso de las fuentes naturales, esta asignación resulta compleja.

En este trabajo se estudian las emisiones de una especie arbórea autóctona, *Schinus molle* L. o pimiento (descrito por Carlos Linneo durante el siglo XVIII) como ejemplo de vegetación nativa, el cual representa un 1,2 % del total de las especies del arbolado urbano de Santiago (FONDEF D00I 1078, 2004), con el propósito de determinar los factores de emisión de COVsB en diferentes etapas de crecimiento y analizar el efecto que tienen sobre el inventario de emisiones las diferencias entre los factores de emisión determinados experimentalmente y los asignados por la vía de las semejanzas taxonómicas y ecológicas.

El estudio se centra en la ciudad de Santiago, Región Metropolitana, la cual está afectada por exceso de ozono en los períodos cálidos y de aerosoles atmosféricos en los períodos fríos. En Santiago el ozono troposférico alcanza regularmente concentraciones entre 100 y 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ en verano y ocasionalmente ha alcanzado máximos sobre 320 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el oriente de la ciudad (Barret et al., 2012), superando ampliamente la norma primaria de calidad del aire de 61 $\mu\text{g L}^{-1}$ (120 $\mu\text{g m}^{-3}\text{N}^{-1}$) como concentración móvil de 8 horas (DS N°112/2002 MINSEGPRES).

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis del trabajo

La emisión de COVsB influye en la formación de ozono en la tropósfera contribuyendo a la contaminación atmosférica, especialmente en la época de primavera-verano.

Los factores de emisión de la especie arbórea *Schinus molle L.* presentan variaciones a lo largo del día, época del año y etapa de crecimiento del árbol.

El inventario de emisiones en la Región Metropolitana mejorará en la medida que se conozcan los factores de emisión experimentales de COVsB asociados a las especies arbóreas lo que permitirá una mejor estimación de las emisiones totales biogénicas, contribuyendo así a mejorar las estrategias para la descontaminación atmosférica.

2.2. Objetivo General

Identificar y caracterizar las emisiones de terpenos emitidos por la especie nativa *Schinus molle L.* en distintas etapas de crecimiento, horas del día y estaciones del año, con la finalidad de determinar sus factores de emisión y con ello contribuir a mejorar los inventarios de emisión y consecuentemente el diseño de estrategias para la descontaminación atmosférica.

2.3. Objetivos Específicos

- Cuantificar las emisiones de isopreno, monoterpenos y sesquiterpenos emitidos por la especie nativa *Schinus molle L.* mediante un sistema de muestreo y un análisis analítico estandarizado.

- Estudiar las variaciones de los factores de emisión (FE) en diferentes épocas del año y a diferentes horas del día con respecto a la temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).
- Calcular los factores de emisión normalizados de COVsB emitidos por la especie *Schinus molle L.* y su correspondiente índice potencial de formación de ozono (IPFO).
- Comparar los factores experimentales de emisión de COVsB con aquellos utilizados en los inventarios de emisiones de la RM y que provienen de la literatura, o se asumen taxonómicamente.

3. MARCO TEORICO

3.1 Antecedentes generales

La superficie de la tierra es un sumidero para algunos gases traza y aerosoles y una fuente para muchos otros, donde la interface atmósfera-superficie llamada tropósfera, representa una zona dentro de la cual ocurren la mayoría de los procesos físicos y químicos.

La tropósfera es la región de la atmósfera terrestre en la cual vivimos y se intercambian diferentes tipos de compuestos químicos, como resultado de las actividades humanas y naturales. Las emisiones de óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y compuestos sulfurados conducen a una compleja serie de transformaciones químicas y físicas que resultan en diversos efectos, como la formación de ozono en áreas urbanas y regionales y la formación de material particulado secundario, entre otras (Atkinson, 2000).

La tropósfera se extiende desde la superficie de la Tierra hasta la tropopausa entre 10 y 15 km de altitud, dependiendo de la latitud y estación, siendo de altura mayor en los trópicos y menor en las regiones polares. Se caracteriza por la disminución de temperatura y presión con el incremento de la altitud (Seinfeld and Pandis, 2006). Es una mezcla de componentes formada aproximadamente por un 78% de Nitrógeno (N_2), 21% de Oxígeno (O_2) casi un 1 % de Argón (Ar), 0,0036% de Dióxido de Carbono (CO_2), cantidades variables de vapor de agua dependiendo de la altitud y temperatura y pequeñas cantidades de gases traza, entre ellos el ozono.

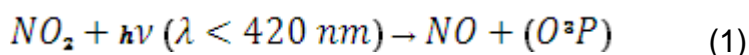
El ozono (O_3) que a nivel estratosférico nos protege de la radiación ultravioleta es a nivel de la tropósfera un contaminante secundario de gran importancia. Su origen procede de dos fuentes: por una parte, por transferencia desde la estratósfera (aproximadamente 10%) y por otra, debido a su generación en la

tropósfera desde sus precursores, los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles emitidos desde diferentes fuentes antropogénicas y/o biogénicas, en presencia de radiación solar. Junto a este compuesto, se ha identificado otra serie de sustancias que participan o son productos de las reacciones fotoquímicas, como aldehídos, cetonas, ácidos, peróxido de hidrógeno, nitrato de peroxiacetilo y radicales libres, entre otras.

La emisión de NO_x proviene principalmente de la combustión de combustibles fósiles con aire a elevada temperatura, mientras que los COVs son emitidos por varias fuentes como las combustiones, la evaporación de combustibles, el uso de solventes y la manufactura de compuestos químicos. A nivel global, la vegetación emite más hidrocarburos a la atmósfera que las propias actividades humanas; alrededor del 80% de la contaminación del aire proviene de la liberación de hidrocarburos por la vegetación (COVsB) (Sharkey et al., 2008).

3.2 Formación de ozono troposférico

La producción fotoquímica de ozono en la tropósfera está centrada en el ciclo natural de la fotólisis del NO₂, como se muestra en las siguientes reacciones:

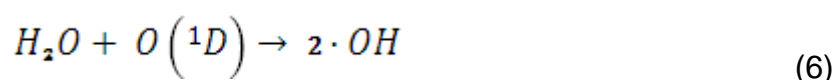


donde M es una molécula que estabiliza el intermediario formado, el cual puede ser N₂ u O₂ (Finlayson-Pitts y Pitts 1997), resultando en un fotoequilibrio entre NO, NO₂ y O₃ sin formación o pérdida neta de O₃.

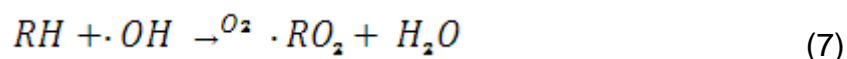
En ausencia de COVs el nivel total de NO_x en la atmósfera determina la cantidad de ozono que se puede formar; sin embargo, la oxidación de compuestos orgánicos volátiles por radicales hidroxilo (·OH) presentes en la atmósfera puede conducir a la formación de radicales peroxialquilos (hidroperóxidos ·RO₂) que

convierten NO a NO₂ permitiendo una mayor producción de ozono. Otras reacciones pueden formar el radical hidroxiperoxilo ($\cdot\text{HO}_2$) el cual también puede convertir NO a NO₂ y generar el radical $\cdot\text{OH}$ (Sharkey et al., 2008).

La producción de O₃ en aires contaminados sigue la siguiente secuencia de reacciones. El mecanismo se inicia con la producción de HOx:



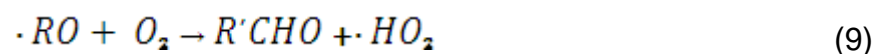
propagándose por la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con hidrocarburos, RH, donde R es el grupo orgánico. La oxidación de un hidrocarburo por $\cdot\text{OH}$ produce un radical peróxido orgánico o hidroperóxido $\cdot\text{RO}_2$ según la siguiente reacción:



La importancia de los hidrocarburos está dada por la reacción 7, medida de acuerdo a su abundancia y reactividad con $\cdot\text{OH}$; dicha reactividad se incrementa con el tamaño del hidrocarburo debido a su gran número de enlaces C-H disponible para el $\cdot\text{OH}$. Los hidrocarburos insaturados son altamente reactivos debido a que el $\cdot\text{OH}$ se adiciona rápidamente al doble enlace C=C. El radical RO₂ reacciona con NO para producir NO₂ y un radical RO:

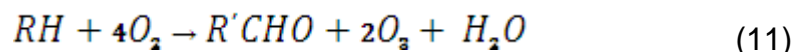


El NO₂ continúa en la fotólisis para producir O₃. El radical RO tiene varias posibles vías de reacción: puede descomponerse térmicamente, isomerizar o reaccionar con O₂:



generando compuestos carbonílicos R'CHO y radical HO₂. Este compuesto R'CHO puede fotolizarse y producir HOx o reaccionar con ·OH para continuar la propagación de la cadena.

La reacción neta de producción de O₃ es la siguiente:



La cadena termina por la pérdida de radicales HOx. Cuando las concentraciones de NO_x no son tan altas, los radicales peroxi pueden reaccionar entre ellos en vez de NO para producir peróxidos y otros compuestos oxigenados (Jacob, 1999).

Siempre y cuando haya enlaces C-H, el hidrocarburo resultante puede experimentar ciclos para generar más ozono con el efecto neto de creación de más moléculas de ozono a partir de una molécula de COV (Sharkey et al., 2008).

Aunque la fotólisis de NO₂ es la principal fuente de O₃, éste tiene una vida más larga y puede transportarse a favor del viento y sobrevivir durante la noche, afectando a la atmósfera tanto de día como de noche.

3.3 Efectos del ozono

La ciudad de Santiago (33° 26'S, 70° 40'W) experimenta episodios frecuentes de contaminación como consecuencia de las concentraciones elevadas de ozono presentes en la tropósfera (Elshorbany et al., 2009), las que superan la norma en Chile, que establece 120 µg m⁻³N⁻¹, como promedio móvil de 8 horas (D.S.N°112/02).

La contaminación del aire en áreas urbanas como Santiago es un problema ambiental significativo ya que afecta tanto la salud humana y su bienestar, como también a la vegetación y a los ecosistemas.

Los efectos de la exposición a la contaminación del aire en la salud humana puede variar desde mortalidad prematura hasta efectos crónicos (Matus e Ibarra, 2008). Entre ellos están la irritación del sistema respiratorio, manifestándose en dolor de

garganta y opresión en el pecho al toser, reducción de la función pulmonar generando dificultad al respirar, inflamación y daño a las células que recubren los pulmones haciéndolos más susceptibles a alguna infección, agravamiento del asma, aumento de la sensibilidad a las alergias, y puede también agravar otras enfermedades pulmonares crónicas, tales como enfisema y bronquitis crónica y causar daño pulmonar permanente. El daño repetido en los pulmones durante el desarrollo de los niños, a corto plazo puede conducir a la reducción de la función pulmonar en la edad adulta. En los adultos, la exposición al ozono puede acelerar la disminución natural de la función pulmonar que se produce con la edad (US EPA, 2013).

El ozono también puede dañar a las plantas, ya que una vez que éste entra a la hoja a través de los estomas, tiene la capacidad de alterar la función celular y por lo tanto la fotosíntesis. Se forman oxidantes dentro de la célula, siendo perjudiciales para los constituyentes celulares y aunque las enzimas desintoxicantes son saturables, los sistemas celulares pueden sentirse abrumados por la presencia de oxidantes adicionales resultando en daños a las plantas (Health-Canada-Canada and Environment, 1999; Nyfeler-Brunner, 2007).

Los síntomas agudos en las plantas consisten en clorosis y necrosis. Los efectos crónicos pueden conducir a cambios en el crecimiento de las plantas como retraso en el crecimiento, senescencia prematura, caída de la hoja y disminución de la productividad, manifestándose o no en síntomas visibles (Health-Canada-Canada and Environment, 1999; Faoro e Iriti 2009).

El ozono daña también a diferentes tipos de materiales, tanto funcional como estéticamente, solo o en combinación con otros contaminantes. Tiene la capacidad de dañar los textiles, causar decoloración de los tintes, agilizar y desvanecer revestimientos superficiales. Las pinturas de casa a base de aceite son más susceptibles al daño por ozono, mientras que los acabados automotrices y las pinturas que contienen filtros de carbonato son los más resistentes. Otros factores que contribuyen a dañar los materiales son la temperatura, la humedad, la

luz del sol y la presencia de otros contaminantes del aire. Es probable que el efecto combinado de estos y otros factores sea mayor que la degradación causada sólo por el ozono. En combinación con dióxido de azufre, el ozono acelera la oxidación de éste sobre los metales y materiales inorgánicos como mármol, caliza, arenisca, ladrillos, hormigón aumentando la corrosión (Health-Canada-Canada and Environment, 1999).

El desarrollo de estrategias de disminución de ozono requiere la determinación del potencial de cada contaminante que contribuye a su formación teniendo en cuenta los mecanismos junto con las condiciones meteorológicas involucradas.

3.4 Compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVsB)

Las principales fuentes de COVsB son la vegetación, los depósitos geológicos de hidrocarburos y los volcanes (Fehsenfeld et al, 1992).

Se han caracterizado más de 30.000 compuestos, la mayoría de ellos originarios de la vegetación terrestre. Los terpenos representan una clase importante. Además de su rol fotoprotector también tienen funciones como pigmentos, hormonas, constituyentes de membranas y agentes de defensa contra patógenos, entre otras. Se caracterizan por ser volátiles, poco solubles en agua, de olores fuertes y muy reactivos. Los terpenos no sólo juegan un papel crucial a nivel de los tejidos, sino también a nivel de la superficie de la hoja, a nivel del ecosistema y de la atmósfera (Holopainen, 2004) y a través de la emisión de gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 y N_2O) (Denman et, al 2007).

Entre el 2 y el 5 % del carbono asimilado por la planta como CO_2 en la fotosíntesis es liberado como COVsB (Loreto y Schnitzler, 2010) y la emisión de estos hacia la atmósfera excede las emisiones desde fuentes antropogénicas. Las concentraciones atmosféricas de los COVsB varían en un rango entre unos pocos ng L^{-1} a varios $\mu\text{g L}^{-1}$.

El isopreno (2-metil-1,3-butadieno, C_5H_8) es el terpeno más simple y más volátil constituyendo alrededor del 80% del carbono emitido como COVsB por las plantas

con una estimación anual de emisión global de 400-600 TgC (Arneeth et al., 2008), identificado por primera vez por Sanadze en 1957. Es altamente reactivo debido a la presencia del doble enlace C=C que lo hace susceptible al ataque por radicales NO₃, OH y ozono, con tiempos de vida de reacción de 1,6 h, 1,4 h y 1,3 días, respectivamente (Cuadro 1); pero la cadena de oxidación de isopreno involucra muchas reacciones y el conocimiento de estas degradaciones es todavía incompleto (Pacífico et al., 2009).

Los monoterpenos (C₁₀H₁₆), terpenos con dos unidades de isopreno, son también emitidos abundantemente por la vegetación, aunque las propiedades físicas hacen que su volatilidad y emisión sean menores que las del isopreno (Calfapietra et al., 2009). Muchos monoterpenos se pueden formar por diversas enzimas que sintetizan la molécula C-10 (sintasas) y reordenar la molécula (isomerazas), por ejemplo monoterpenos acíclicos como el β-mirceno o cíclicos como limoneno o 3-careno.

Los sesquiterpenos son una tercera clase de terpenos formados por tres unidades de isopreno y también pueden ser cíclicos y acíclicos; el trans-cariofileno es uno de los más abundantes.

La figura 1 muestra algunas estructuras de terpenos emitidos por las especies vegetales:

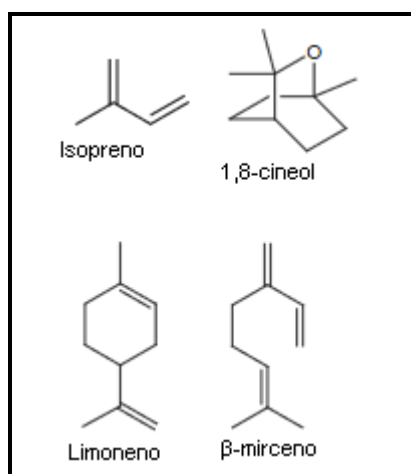


Figura 1. Estructura química de algunos terpenos

El isopreno, los monoterpenos, los sesquiterpenos y otros COVsB pueden ser muy reactivos bajo condiciones atmosféricas determinadas, como se refleja en sus vidas medias, las que pueden ir desde pocos minutos hasta años (Cuadro 1).

Se han determinado los tiempos de vida de las reacciones de varios terpenos con radicales $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_3$ y ozono; los compuestos más comúnmente emitidos y la vida media de éstos es relativamente corta comparada con otras especies orgánicas, debido a la presencia de dobles enlaces lo que los hace susceptibles al ataque de oxidantes.

Cuadro 1. Tiempos de vida media de algunos COVsB para la reacción con $\cdot\text{OH}$, O_3 y $\cdot\text{NO}_3$

COVsB	Tiempo de vida media	Tiempo de vida media	Tiempo de vida media
	$\cdot\text{OH}^a$	O_3^b	$\cdot\text{NO}_3^c$
Isopreno	1,4 h	1,3 días	1,6 h
α -pineno	2,6 h	4,6 h	11 min
Camfeno	2.6 h	18 day	1.7 h
β -mirceno	40 min	50 min	6 min
2-Careno	1.7 h	1.7 h	4 min
3-Careno	1.6 h	11 h	7 min
α -Terpineno	23 min	1 min	0.5 min
Limoneno	50 min	2 h	5 min
1,8-cineol	1 día	>4,5 años	1,5 años
γ -Terpineno	47 min	2.8 h	2 min
Linalol	50 min	55 min	6 min
Trans-cariofileno	40 min	4 min	2 min

a: para una concentración de radical OH promedio de 12 h durante el día de 2.0×10^6 moléculas cm^{-3}

b: para una concentración de O_3 promedio de 24 h de 7.0×10^{11} moléculas cm^{-3}

c: para una concentración del radical NO_3 promedio de 12 h durante la noche de 5×10^8 moléculas cm^{-3}

Fuente: Atkinson y Arey, 1998, 2003.

3.5 Síntesis y emisión de COVsB

La mayoría de los COVsB son altamente lipofílicos y tienen suficiente presión de vapor para ser liberados a la atmósfera (Loreto y Schnitzler, 2010). Se han encontrado más de 1700 especies emitidas por la vegetación (Knudsen et al., 2006). Casi todos los órganos de las partes vegetativas, como también flores y raíces los emiten. La mayoría de los COVsB son emitidos constitutivamente y las emisiones se pueden observar a través del ciclo de vida de la planta, o de la edad de desarrollo, como maduración de las hojas, florecimiento, senescencia. La emisión es biosintéticamente controlada por factores abióticos y bióticos como luz y/o temperatura, concentración de CO₂ atmosférico o nutrición (Loreto y Schnitzler, 2010), mientras que otros COVsB son inducidos por daños de herbívoros y otros patógenos.

Dada la importancia de los terpenos en la atmósfera, es esencial entender cómo las plantas regulan sus emisiones. En algunas familias de plantas los terpenos se forman y almacenan en grandes cantidades en estructuras internas o externas, y pueden ser emitidos por la activación de las vías biosintéticas, por períodos de estrés bióticos y abióticos e inducidos también en respuesta al ataque de herbívoros y debido a la alimentación de insectos. La emisión de terpenos desde estructuras almacenadas generalmente se desacopla de la fotosíntesis como ocurre durante la noche (Loreto y Schnitzler, 2010).

Los mecanismos bioquímicos de formación de COVsB están relacionados con el metabolismo celular de la planta. El isopreno se sintetiza bioquímicamente en los cloroplastos por la isopreno sintasa a partir de dimetilalil difosfato (DMADP) y se emite, en cuanto se genera, a través de los estomas de las hojas (Lerdau et al., 1997). Por el contrario, la emisión de monoterpenos y sesquiterpenos en la mayoría de los casos, se da desde sitios de almacenamiento de hidrocarburos en el interior de la planta. Las estructuras de almacenamiento varían según la taxonomía de la propia planta (Lerdau et al., 1997; Sharkey y Yeh, 2001).

3.6 Factores que afectan las emisiones de COVsB

La emisión de COVsB por las plantas varía dependiendo de la especie, órgano, el estado de desarrollo y condiciones ambientales. Los factores ambientales, tanto bióticos como abióticos, tienen un gran impacto en los compuestos volátiles liberados de las partes de las plantas y la inducción de estas emisiones puede ser entendida como una respuesta programada para aliviar las consecuencias negativas del estrés (Holopainen y Gershenzon, 2010).

Los modelos de emisiones de COVsB consideran que las emisiones están controladas ya sea por factores fisiológicos o factores fisicoquímicos (Peñuelas y Llusà, 2001), pero considerando sólo factores fisiológicos, que operan a nivel de síntesis de compuestos, estos son liberados inmediatamente después de ser sintetizados, siendo el caso del isopreno (Fall, 1999). Por otro lado considerando sólo factores fisicoquímicos, la mayoría de los monoterpenos y sesquiterpenos son emitidos desde estructuras especializadas de almacenaje como ductos de resinas, tricomas glandulares y glándulas sebáceas dependiendo del tipo de árbol, como consecuencia de algún estrés ambiental (Peñuelas y Llusà, 2004). Aunque la función de la emisión de COVsB permanece sin claridad, evidencias experimentales muestran que los principales controles ambientales sobre la emisión de los terpenos son la luz, la temperatura y la concentración atmosférica de CO₂ (Pacífico et al., 2009).

La emisión de isopreno está ligada a la fotosíntesis (provee de energía y carbono para su síntesis) y su producción se ha propuesto como protección térmica de la hoja de la planta actuando como una válvula de seguridad. Además, la disponibilidad de luz determina la cantidad del precursor, el gliceraldehído-3-fosfato, producido por la fotosíntesis y también controla la disponibilidad de ATP (adenosin trifosfato) y NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) los que limitan la formación de volátiles (Niinemets et al., 1999). Así, la emisión de isopreno cae hasta velocidades despreciables inmediatamente después de que la

iluminación ha cesado. La dependencia de la luz distingue la emisión de isopreno de la de monoterpenos, ya que estos últimos continúan su emisión durante la noche (Pacífico, 2009) por lo que altas intensidades de luz estimulan las emisiones de COVsB en una amplia variedad de especies (Sharkey y Yeh 2001).

Otro factor importante a considerar en la velocidad de emisión de COVsB es la temperatura. La respuesta instantánea de emisión de terpenos con los cambios de temperatura es similar entre varias especies arbóreas y en diferentes condiciones ambientales, aumenta con el aumento de la temperatura hasta aproximadamente unos 40°C, temperatura sobre la cual la velocidad de emisión disminuye debido a la desnaturalización de las enzimas responsables de la síntesis (Atkinson y Arey 1998). Las emisiones aumentan con la temperatura resultando en la difusión de COVsB a lo largo de un gradiente de presión de vapor desde compartimentos celulares desde altas concentraciones hacia el exterior donde las concentraciones son relativamente menores debido al transporte, reactividad y tiempos de vida amplios para la mayoría de los COVsB (Peñuelas y Llusà, 2003).

La concentración atmosférica de CO₂ también afecta las emisiones de COVsB. El incremento de niveles de CO₂ estimula la fotosíntesis, pero inhibe la emisión de isopreno (Posell et al., 2004). Por lo tanto la concentración elevada de CO₂ desacopla la emisión de terpenos y la fotosíntesis reduciendo la capacidad de los precursores de terpenos o la actividad de la monoterpeno sintasa (Rosenstiel et al., 2003).

Se ha informado en otros estudios que otros factores abióticos como estrés por falta de agua, de sales y el estrés oxidativo debido al ozono, aumentan las emisiones de COVsB, sin embargo no son concluyentes para todos los estudios realizados (Sharkey et al., 2008).

El estrés biótico también induce la emisión de compuestos volátiles desde las plantas. Se ha demostrado que el daño por herbívoros y/o patógenos a las partes vegetativas induce la liberación de COVsB, al igual que los daños mecánicos. Además se ha encontrado que estos compuestos son emitidos a lo largo del ciclo

de la planta, ya sea en etapas de crecimiento, reproducción, senescencia y también como medio de comunicación con otras plantas y organismos (Peñuelas y Llusia 2003, Loreto y Schnitzler, 2010).

La figura 2 muestra los factores que manejan las emisiones de compuestos orgánicos volátiles biogénicos y los procesos fisicoquímicos y fisiológicos que son afectados por estas emisiones.

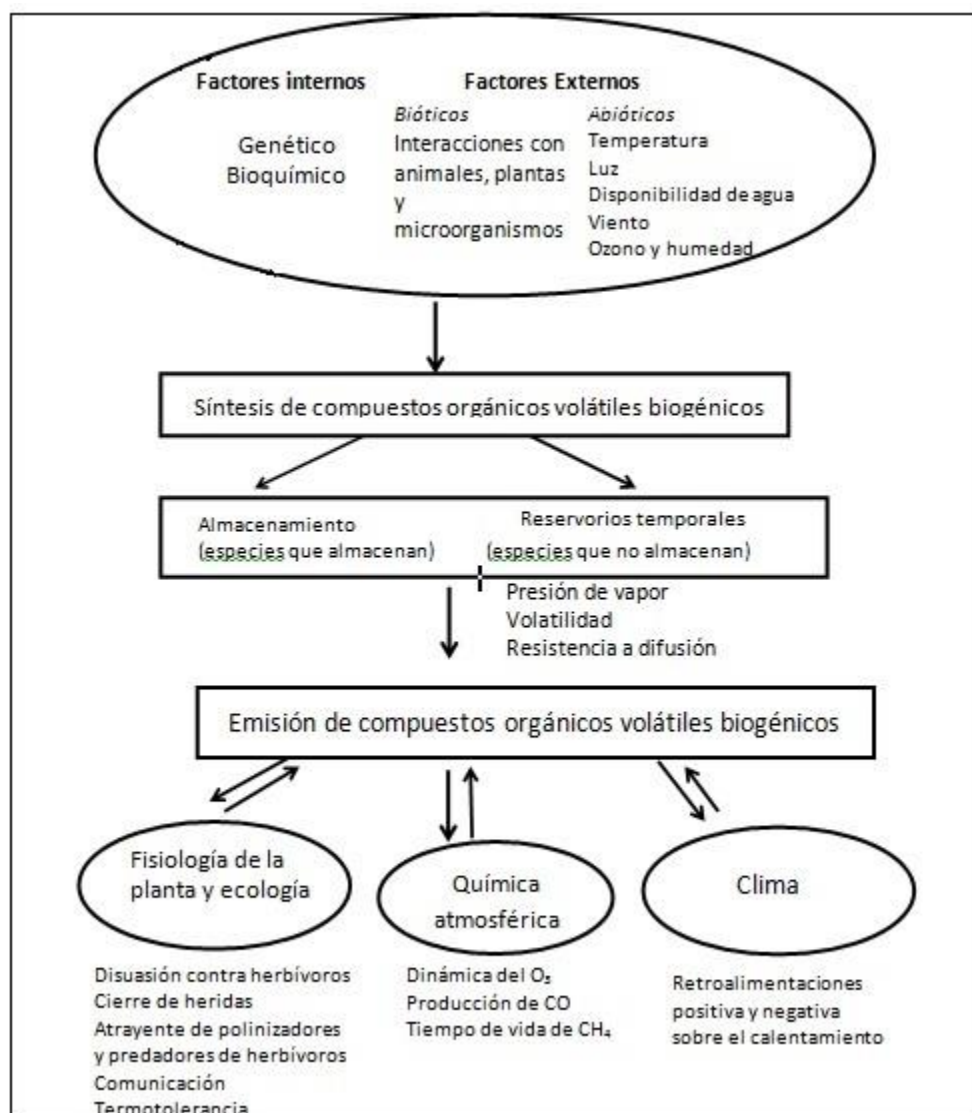


Figura 2. Factores que determinan las emisiones de COVsB y su relevancia en el clima, la ecología de la planta y la química atmosférica. Peñuelas y Llusia, 2003.

3.7 Inventario de emisiones

Realizar un inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos consiste en determinar las cantidades de contaminantes que se incorporan a la atmósfera, provenientes de todo tipo de fuentes en un período dado de tiempo y en un área determinada. Es una estrategia para comenzar con el proceso de control de la contaminación con posibilidades de reducir eficazmente las emisiones de contaminantes. Un inventario completo, detallado y validado, permite identificar con precisión las fuentes que contribuyen con la mayor proporción de las emisiones contaminantes, permitiendo así identificar e instrumentalizar acciones con metas cuantificables en términos de la reducción de emisiones obtenida. Los propósitos de un inventario de emisiones pueden variar según las necesidades específicas y las circunstancias.

Los inventarios de emisiones biogénicas comparten muchas de las aplicaciones de los inventarios de emisiones antropogénicas, como son los datos de entrada y ciertas aplicaciones para predecir el comportamiento de las fuentes. Se construye mediante factores de emisión (FE) los cuales constituyen una aproximación del comportamiento característico de los compuestos químicos gaseosos de cada especie vegetal en un tiempo y área determinados. Actualmente, se han desarrollado varios métodos de estimación de las emisiones naturales para una región en especial. Guenther et al. (1999) desarrollaron los mecanismos y modelos existentes para estimar las variables ambientales sobre las emisiones de isopreno y monoterpenos.

El FE es un valor que expresa la cantidad de contaminante liberado a la atmósfera por unidad de dato de actividad; por ejemplo, en el caso de los inventarios de emisiones biogénicas; los FE representan la velocidad de emisión de un determinado compuesto para un tipo de vegetación específica relativa a la unidad de área o de biomasa foliar y se expresa como ($\mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$) respecto al área de la hoja o como ($\mu\text{g ghs}^{-1}\text{h}^{-1}$) respecto a la masa de biomasa seca (Sharkey et al., 1996). El valor de los FE utilizados para la estimación de las emisiones biogénicas

es fundamental. En el modelo utilizado para la estimación de emisiones biogénicas (GLOBEIS) desarrollado por el Centro Nacional de Investigaciones Atmosféricas (NCAR) de Estados Unidos, en conjunto con la Corporación Internacional ENVIRON, se asignan FE a todas las especies arbóreas, mediante relaciones taxonómicas. El método utilizado para la asignación de estos factores fue el propuesto por Benjamín y Winer (1998), al que se agregaron relaciones ecológicas en caso necesario (misma especie o mismo género, pero distinta variedad). La unidad utilizada para los FE es $\mu\text{g C ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$. La utilización de FE frecuentemente proporciona la mejor aproximación para la estimación de las emisiones; aunque por lo general en el primer inventario de emisiones se utilizan FE elaborados en otros países, es importante investigar sobre FE específicos para el área que se pretende relevar o efectuar posibles adaptaciones (Sbarato, 2009).

3.7.1 Inventario de emisiones biogénicas del año 2010

Un factor importante para la estimación de las emisiones biogénicas son los factores de emisión utilizados en los modelos de cálculo. En Chile se utiliza el modelo GLOBEIS. Para la Región Metropolitana se hizo una lista de las especies para las cuales Globeis tiene asociado un FE y luego se asignó el género y la familia a la que pertenecen; lo mismo se realizó con las especies definidas. Se asignó el FE de la especie más cercana taxonómicamente. En caso que existiera más de una especie con esta característica se asignó un valor según semejanzas ecológicas. A aquellas especies cuya familia no posee ninguna especie con factor asignado, se le asignaron factores definidos en Globeis, para grandes grupos vegetacionales.

En el año 2010 se realizó una estimación de emisiones biogénicas para la Región Metropolitana basado en la metodología de asociaciones taxonómicas, entregando una emisión anual 19.248 toneladas para la Región Metropolitana (Puente, 2010). El 19,1 % corresponde a isopreno, el 26,1 % a monoterpenos y el 54,8 % a otros compuestos orgánicos volátiles biogénicos. Las emisiones mensuales se muestran

en la figura 3. El cuadro que muestra las emisiones totales mensuales se encuentra en el anexo III.

Se observa que las mayores emisiones de isopreno se encuentran en los meses de verano y primavera, meses en que la temperatura y la RFA son más altas que en otoño-invierno; el mismo comportamiento lo presentan los monoterpenos y con valores mayores que isopreno.

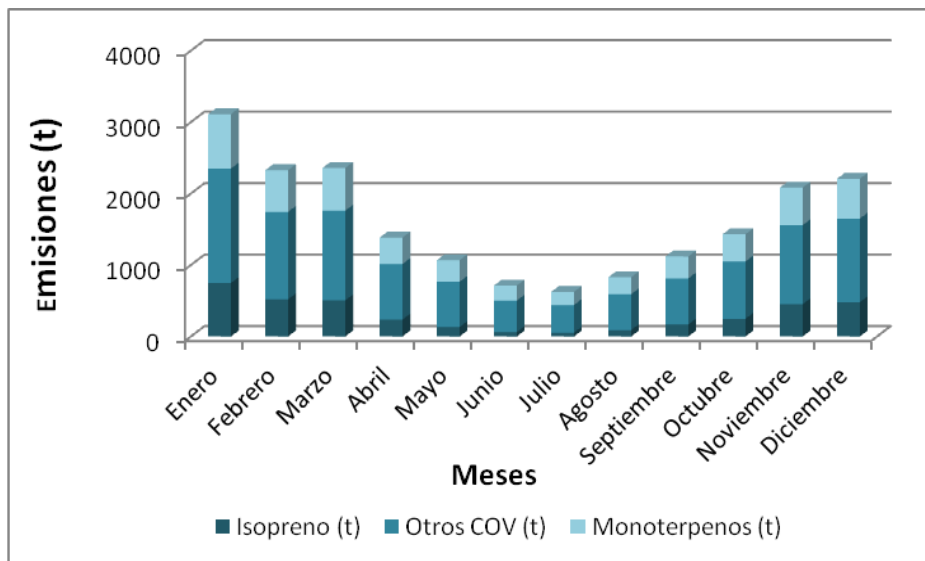


Figura 3. Emisiones totales de compuestos orgánicos volátiles biogénicos mensuales calculadas para el año 2010. Fuente: Puente 2010.

La figura 4 muestra las emisiones horarias estimadas de COVsB para el año 2010.

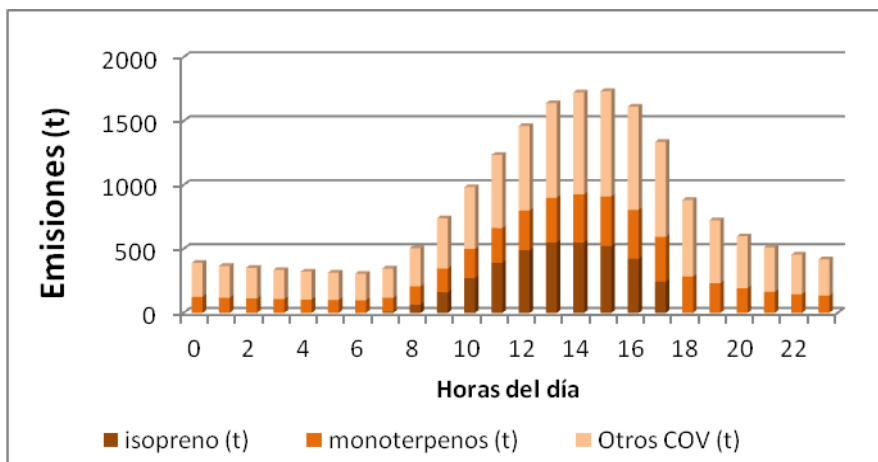


Figura 4. Emisiones horarias estimadas de compuestos orgánicos volátiles biogénicos para el año 2010. Fuente: Puente, 2010

Las mayores emisiones de COVsB se observan alrededor del mediodía y las horas de la tarde-noche. De acuerdo al modelo este comportamiento estaría relacionado con la temperatura y la RFA, ya que a esas horas del día la temperatura y la RFA son mayores; durante la noche el isopreno desaparece y las emisiones de monoterpenos son menores.

3.8 Papel del arbolado urbano

Los árboles son componentes fundamentales en muchos sistemas naturales terrestres y tienen una vital importancia para la humanidad, tanto por sí solos como por los productos que de ellos se obtienen. Desde la perspectiva contemporánea se interpreta a los bosques como ecosistemas. En ellos, se integran los componentes biológicos, que constituyen la biodiversidad, y los procesos biofísicos, tales como los flujos de nutrientes y las interacciones entre las comunidades bióticas terrestres, las de agua dulce y las del borde costero marino, así como los aspectos sociales y económicos relevantes del medio en que se desarrollan (García y Ormazábal, 2008). Una clasificación general de los árboles se vincula a la duración de las hojas en sus ramas. Es así como los árboles siempre verdes o perennifolios son aquéllos que mantienen las hojas durante todo el año, siendo la mayoría de estos árboles nativos, entre los que se encuentran el pimiento, quillay, peumo, maitén, entre otros. A su vez, hay dos tipos básicos de especies con hoja perenne: a) las coníferas, que en general, tienen una hoja en forma de aguja, rígida, delgada o escamosa y resinosa, y b) las latifoliadas o especies de hoja ancha. Por otro lado, están los árboles caducifolios o de hoja decidua, que pierden todas sus hojas una vez al año, casi siempre cuando se acerca la estación más fría u oscura, para volver a renovarlas en la siguiente temporada favorable (primavera), como la mayoría de los árboles exóticos, entre los que se encuentran el álamo, ciprés, sauce, liquidámbar, ciruelos. Existen especies exóticas que son de hoja perenne, como es el caso del aramo, del olivo, brachichito, ligustro, entre otros (ACHIPA, Guía de arborización urbana 2012).

Los árboles fijan CO₂ al realizar la fotosíntesis y el carbono fijado se convierte en carbohidratos para luego liberar oxígeno. Este carbono forma parte del 50% en promedio de la biomasa de los árboles y se distribuye en promedio en un 51% en el tronco, 30% en las ramas, 18-24% en las raíces y un 3% en el follaje (Silva, 2005).

La mayor actividad de fijación de CO₂ se presenta en la etapa vegetativa o de crecimiento de los árboles; en la etapa adulta y sobre maduración la fijación se reduce, llegando casi a cero. Cuando el árbol muere, se inicia un proceso de descomposición, donde el CO₂ se libera volviendo a la atmósfera. De manera que si los árboles son longevos pueden retener el CO₂ por muchos años y con la muerte de éstos queda el espacio para que árboles jóvenes ocupen el lugar e inicien el proceso de captura de CO₂ liberado, manteniendo un equilibrio natural (Silva, 2005).

Adicionalmente la vegetación urbana puede afectar directa o indirectamente la calidad del aire en zonas regionales y urbanas, alterando el ambiente atmosférico. Las cuatro principales maneras en que un árbol afecta la calidad del aire son: reducción de la temperatura y otros efectos microclimáticos, remoción de contaminantes del aire, emisión de COV y efecto de la energía en las construcciones.

En el proceso de transpiración el agua pasa a través de los estomas de las hojas, y la energía es absorbida por el agua que se evapora. Esta energía se emite hacia el ambiente, ayudando a disminuir las temperaturas locales. Durante el invierno las especies caducas cumplen una función importante al permitir la llegada de los rayos solares, condición valorada por los días fríos y oscuros y por el contrario una proporción elevada de especies siempre verdes genera zonas excesivamente sombrías y húmedas. La sombra de los árboles puede también reducir la temperatura ambiental reduciendo la absorción de radiación. Temperaturas menores del aire pueden mejorar la calidad del aire debido a que la emisión de

contaminantes es dependiente de la temperatura. Por lo tanto, la masa física de aire y las propiedades térmicas/radiativas de los árboles pueden afectar la absorción de radiación y el almacenamiento de calor, la velocidad del viento, la humedad relativa y la turbulencia, entre otras y estos cambios en la meteorología pueden alterar las concentraciones de contaminantes en áreas urbanas (Nowak, 1995, 2006).

Los árboles remueven contaminantes del aire por captura de éstos a través de los estomas. Una vez dentro de la hoja se difunden a los espacios intercelulares pudiendo ser absorbidos por agua formando ácidos o reaccionando con las superficies internas (Nowak, 1995). También remueven contaminantes interceptando partículas de aire en la superficie de las hojas, pudiendo algunas ser absorbidas. Estas partículas interceptadas a menudo son resuspendidas hacia la atmósfera, lavadas por la lluvia o gotas hacia el suelo. Las especies siempre verdes cumplen una importante y más eficiente función ambiental en la retención de material particulado que las especies de hoja caduca, contribuyendo a disminuir la contaminación del aire. Árboles con complejas estructuras (alta densidad de ramas), además de que poseen hojas rugosas, velludas y resinosas, ayudan más en la retención de material particulado.

También los árboles pueden emitir isopreno y algunos monoterpenos y con ello contribuir a la formación de ozono. Debido a que las emisiones son dependientes de la temperatura y que los árboles disminuyen generalmente la temperatura del aire, se cree que un incremento en la plantación de árboles podría disminuir los niveles de ozono en áreas urbanas, aunque también podría contribuir a su aumento (Nowak, 1995, 2006).

Por lo tanto los árboles afectan el ambiente circundante de muchas maneras complejas e interactivas que dependen del tipo de árbol, calidad del suelo y del manejo y cuidados que se le den, afectando la calidad del aire urbano y rural. Respecto a la contaminación por ozono, los árboles presentan impactos positivos y negativos y el estudio de este fenómeno en particular es el objetivo de este

trabajo, poder contribuir a mejorar la calidad del aire, dando énfasis en una especie de árbol, cuyas emisiones de COVsB van a depender de las condiciones tanto ambientales como biológicas a las que esté expuesto.

4. MATERIALES Y MÉTODO

4.1 Materiales

- Cámara de muestreo de Plexiglás 80 L, 50 cm largo x 40 cm de ancho x 40 cm de alto.
- Tubos para desorción térmica de acero inoxidable Perkin Elmer, rellenos con Tenax TA.
- Material analítico de laboratorio

Reactivos:

- Estándares certificados marca SIGMA-ALDRICH de terpenos.
- Metanol Pro análisis, J.T.Baker

Equipos:

- Cromatógrafo gaseoso HP-5890 Serie II con detector FID y columna: HP-Ultra 2
- Sistema automático de desorción térmica (ATD-400) Perkin Elmer
- Termohigrómetro Delta Ohm (HD-8501)
- Datalogger y sensor para medir RFA (LI-COR); rango entre 400-700 nm.
- Estufa WTB-Binde.

4.2 Lugar de muestreo

La especie estudiada crece en los jardines de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, ubicada en Sergio Livingstone #1007, Independencia, Santiago.

4.3 Descripción de los individuos estudiados

Los dos individuos estudiados pertenecen a la especie nativa *Schinus molle* L (Pimiento) en distintas edades de crecimiento; sus emisiones se midieron en otoño y primavera del año 2012. Se trata de un pimiento adulto, con una altura >10 m y de un pimiento joven, con una altura de 5 m (cuadro 2); se trabajó además con un pimiento adulto cuyos FE fueron determinados por Peralta en el año 2005.

Cuadro 2. Fechas de muestreo para los individuos adulto y joven.

Individuo	Otoño	Primavera
Adulto	30-31 Mayo; 1-5-6-7-15 Junio	13-14-15-16-19 Noviembre
Joven	20-21-25 Junio	20-21-22-23 Noviembre

El *Schinus molle* pertenece a la familia *Anacardiaceae*; es un árbol siempre verde, de copa densa y muy ramificado en la parte superior (Figura 5). Alcanza hasta 25 m de altura y su tronco llega a medir 1,5 m de diámetro. La corteza va desde un color café claro a ligeramente grisáceo, es áspera y agrietada y se desprende en los ejemplares más viejos. Se encuentra de manera relativamente natural entre las provincias de Arica y Santiago, aunque se ha extendido más al sur mediante el cultivo como árbol ornamental. Crece en una amplia variedad de ambientes, desde el nivel del mar hasta los 3.500 m de altitud, siendo muy resistente a la sequía y los suelos salinos. Por su fácil y económica propagación se utiliza con frecuencia como árbol urbano y en bordes de carreteras, donde destaca por su resistencia a la contaminación y escasa demanda de riego. Sin problemas de conservación su carácter autóctono en Chile es discutido (García y Ormazábal, 2008). Algunas poblaciones interesantes por su posible naturalidad o gran desarrollo, están en la quebrada de Tiliviche, Provincia del Tamarugal, en el valle del río Copiapó, Provincia de Copiapó y en el cerro La Calera, Provincia de Quillota. Su cultivo en la zona norte data de tiempos prehispánicos (García y Ormazábal, 2008). Con sus frutos fermentados se prepara chicha, miel de molle y vinagre, los que consumidos crudos son tóxicos. Hojas y frutos tienen propiedades

insecticidas. En la zona norte se utilizan en la entrada de las casas para espantar los mosquitos (García y Ormazábal, 2008).

Actualmente se encuentra en Norteamérica, el Caribe, América Central, África oriental, Medio Oriente, Israel y la zona mediterránea de Europa.



Figura 5. Pimiento (*Schinus molle* L)

4.4 Método

Se utilizó la técnica de encierro estático desarrollada por Préndez et al., (2013), consistente en introducir en una cámara de plexiglás, sin producir estrés mecánico, una rama sana y sensores de RFA, temperatura y humedad relativa, además de 4 tubos adsorbentes en serie rellenos de Tenax TA, utilizando una bomba de bajo flujo (100 mL min^{-1}) (Figura 6). Luego del muestreo los tubos se sellan y trasladan asegurando una temperatura entre 0 y -18°C . Las muestras colectadas son desorbidas y concentradas en un equipo Automático de Desorción Térmica (ATD-400), acoplado a un Cromatógrafo Gaseoso con detector de ionización de llama (CG-FID) ubicado en el Laboratorio de Radioquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

Cada muestra se recolectó durante 30 min y cada 5 min se registraron los datos de RFA, humedad relativa y temperatura. Se muestreó un número de días variable intentando lograr días relativamente similares. En el caso de la especie adulta se estudiaron 7 y 5 días en la época de otoño y primavera, respectivamente. El árbol

joven se estudió durante 3 y 4 días en las épocas de otoño y primavera, respectivamente. Terminado el muestreo las ramas se cortaron y sus hojas se secaron en una estufa durante 48 horas a 60°C, para obtener la biomasa de hoja seca.

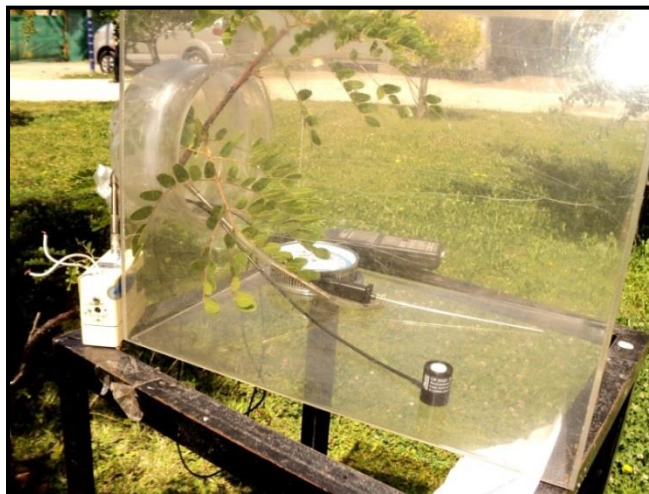


Figura 6. Sistema de muestreo

4.5 Identificación de compuestos

La identificación de los COVsB se realizó considerando los tiempos de retención (t_r) de cada compuesto en la columna cromatográfica. La cuantificación de los COVsB se realizó mediante curvas de calibración, las cuales fueron construidas para cada compuesto y obtenidas a partir de patrones de diferentes concentraciones preparadas en metanol para isopreno, 16 monoterpenos y un sesquiterpeno. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) (ANEXO I) se obtuvieron mediante las siguientes expresiones.

$$LD = 3 * \left(\frac{S_{y/x}}{b} \right) * \frac{\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(n-1)}} \quad (12)$$

$$LC = 10 * \left(\frac{S_{y/x}}{b} \right) * \frac{\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(n-1)}} \quad (13)$$

donde: $S_{y/x}$ es la desviación estándar de la regresión; b es la pendiente de la recta y n el número de pares de datos.

4.6 Cálculo de los FE normalizados

Se calculó el factor de emisión, usando la siguiente expresión matemática:

$$FE = \frac{C \times Q}{M} \quad (14)$$

donde:

FE: factor de emisión, expresado en ($\mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

C: concentración del compuesto, expresada en $\mu\text{g m}^{-3}$

Q: caudal de aire muestreado, expresado en $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$

M: masa de biomasa seca expresada en gramos de hoja seca

Los FE se normalizaron a 30°C y una radiación fotosintéticamente activa (RFA) de 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ establecidas para isopreno y monoterpenos por los algoritmos propuestos por Guenther et.al (1993):

a) Isopreno

$$I = I_S C_T C_L \quad (15)$$

El factor C_L se define como:
$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}} \quad (16)$$

donde: L es la RFA, α y C_{L1} son coeficientes empíricos, $\alpha = 0,0027$ y $C_{L1} = 1,066$.

El Factor C_T se define como:

$$C_T = \frac{\exp \frac{C_{T1}(T-T_s)}{RTT_s}}{C_{T3} + \exp \frac{C_{T2}(T-T_m)}{RTT_s}} \quad (17)$$

donde: R = constante de los gases = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = es la temperatura de la hoja (K)

T_s = es la temperatura estándar (303 K) y

$T_M = (314 \text{ K}),$
 $C_{T1} = 95000 \text{ J mol}^{-1},$
 $C_{T2} = 230000 \text{ J mol}^{-1}$ y
 $C_{T3} = 0.961$ son coeficientes empíricos.

b) Monoterpenos

$$M = M_S \times \exp(\beta (T - T_S)) \quad (18)$$

donde:

$M =$ velocidad de emisión del monoterpeno a una temperatura T ,

$M_S =$ velocidad de emisión del monoterpeno a una temperatura estándar

$T_S = 30 \text{ °C}$ y

$\beta = 0,09$ es un coeficiente empírico.

Se calcularon los FE para cada individuo en las dos épocas de medición y para isopreno y monoterpenos más transcariofileno.

4.7 Cálculo del índice potencial formador de ozono (IPFO)

Para cuantificar las contribuciones de los COVsB a la formación de ozono troposférico se creó el índice potencial formador de ozono utilizando la fórmula propuesta por Préndez et al., (2013):

$$IPFO_i = \overline{FE}_i \text{ Normalizado} \times POCP_i \quad (19)$$

donde FE_i normalizado es el factor de emisión obtenido experimentalmente para cada especie química de COVBs y el $POCP_i$ es el Photochemical Ozone Creation Potential calculados por Derwent et al. (2007) para cada especie bajo condiciones del Reino Unido utilizando la siguiente fórmula:

$$POCP_i = \frac{Final O_{3i} - Final O_{3zero}}{Final O_{3etileno} - Final O_{3zero}} \times 100 \quad (20)$$

El $O_{3i zero}$ se refiere a la razón de mezcla encontrada al final de cada cálculo de la trayectoria del modelo, O_{3i} es la razón de mezcla de la especie i . El etileno se

utiliza como un marcador, dado su bajo peso molecular y porque es una de las especies más importante en la formación de O₃ en el noreste de Europa.

5. Resultados y Discusión

5.1 Cuantificación de las emisiones de COVsB

5.1.1 Pimiento adulto durante otoño

La figura 7 muestra las concentraciones totales promedio de isopreno (7 días) versus las variables ambientales.

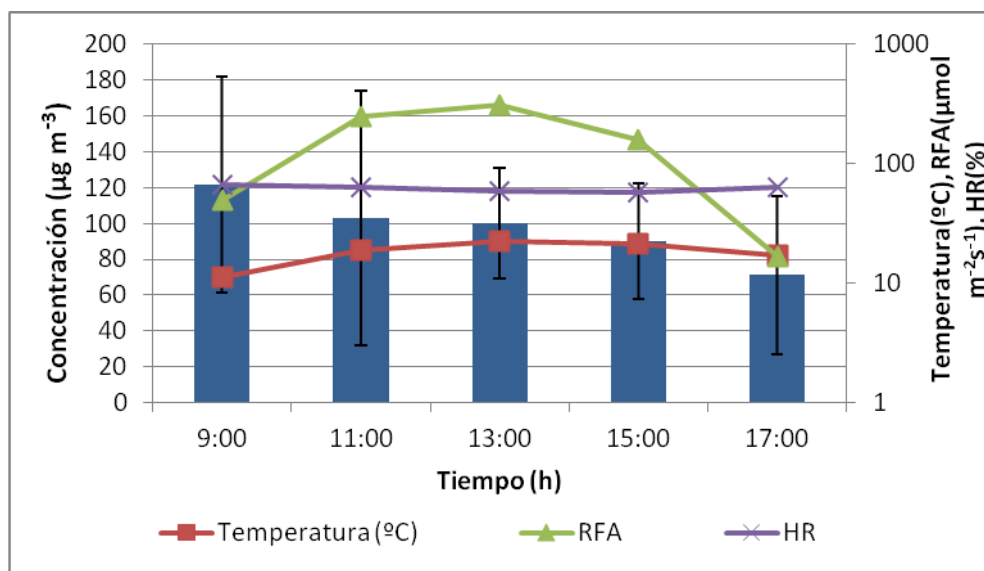


Figura 7. Concentraciones promedio horaria (n=7) de isopreno con sus respectivas desviaciones standard en pimiento adulto en otoño y su variación respecto a la temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).

La mayor emisión de isopreno se presenta a las 9:00 h con una concentración de $122 \pm 60,5 \mu\text{g m}^{-3}$ disminuyendo hacia la tarde hasta llegar a una concentración mínima de $71,1 \pm 44,1 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 17:00 h.

Existe correlación con un nivel de significancia de 99% entre la concentración de isopreno y la humedad relativa sólo durante el día 7, con un r de 0,998. No existe correlación del isopreno con las demás variables ambientales.

Las concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno emitidos por el individuo adulto versus las variables ambientales se muestran en la figura 8.

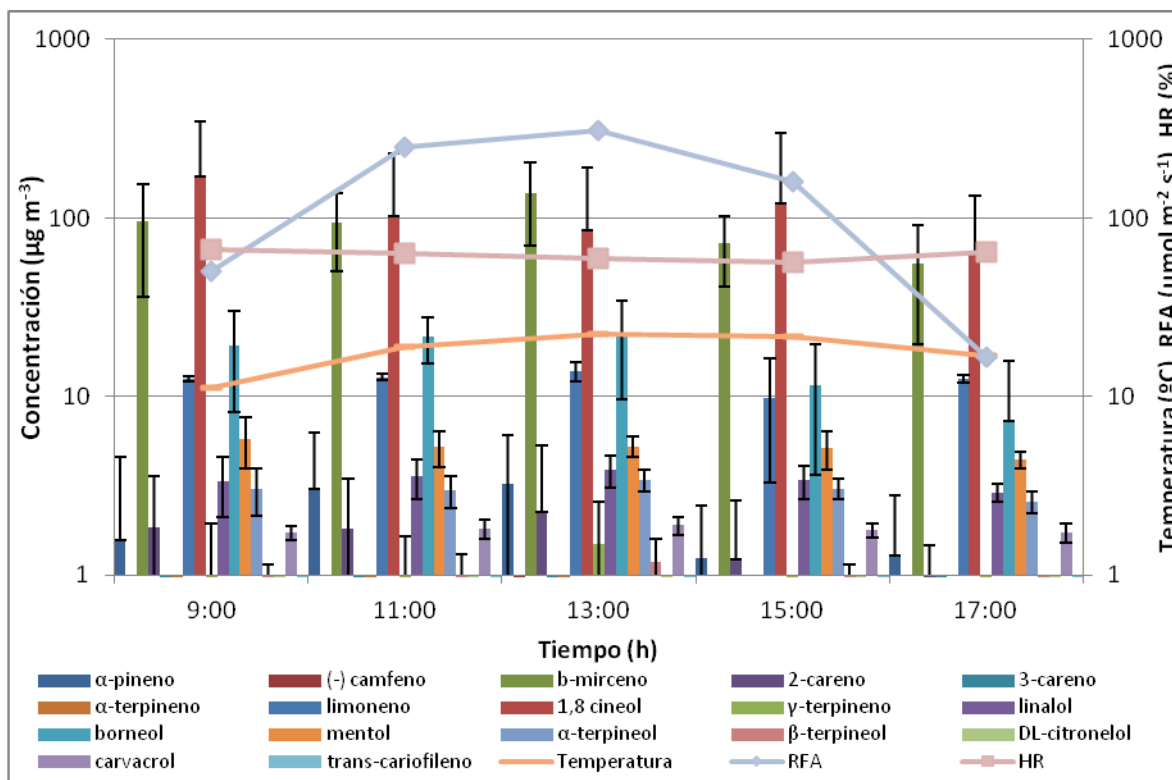


Figura 8. Concentraciones promedio horaria (n=7) de monoterpenos y trans-cariofileno con sus respectivas desviaciones standard en pimiento adulto en otoño y su variación respecto a la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

La figura muestra que el 1,8-cineol es, a lo largo del día, el compuesto emitido mayoritariamente, con una concentración promedio máxima de $171 \pm 178 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 9:00 h de la mañana, seguido de β -mirceno que presenta una mayor emisión a las 13:00 h con una concentración promedio máxima de $138 \pm 68,0 \mu\text{g m}^{-3}$ disminuyendo hacia las horas de la tarde; en menores concentraciones se emiten borneol, limoneno y mentol. Los monoterpenos emitidos en menor concentración son: (-) camfeno y DL-citronelol con una concentración máxima de $0,08 \pm 0,22 \mu\text{g m}^{-3}$ y $0,09 \pm 0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 13:00 h, respectivamente, seguidos de 3-careno con una concentración máxima de $0,09 \pm 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 11:00 h.

El análisis estadístico muestra los valores para las correlaciones en el cuadro 3.

Cuadro 3. Correlación entre las concentraciones de monoterpenos y trans-cariofileno de pimiento adulto en otoño y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR)

Días	Monoterpeno	r (T)	r (RFA)	r (HR)
Día 1	linalool	NC	0,936*	NC
	borneol	NC	0,897*	NC
	carvacrol	NC	0,895*	NC
Día 2	NC	NC	NC	NC
Día 3	α -terpineol	NC	0,894*	NC
Día 4	β -mirceno	NC	0,904*	NC
	limoneno	0,943*	NC	NC
	linalool	NC	0,949*	NC
	mentol	NC	0,965**	NC
	α -terpineol	NC	0,961**	NC
Día 5	β -terpineol	NC	0,918*	NC
	carvacrol	NC	0,959**	NC
	linalool	0,997**	0,990**	NC
	DI citronelol	1 **	1 **	NC
Día 6	carvacrol	0,989**	0,997**	NC
	α -pineno	1 **	0,998**	NC
	1,8-cineol	NC	NC	0,998**

* = 95% ($r > 0,878$); ** = 99% ($r > 0,959$). NC: no correlaciona

Los resultados muestran que la RFA correlaciona con diferentes niveles de significancia con distintos monoterpenos y trans-cariofileno en diferentes días. Algo similar ocurre con la temperatura, e inclusive con la HR. En consecuencia, no es posible afirmar que exista una correlación definida de las variables ambientales y un terpeno específico. Algunos autores han afirmado que la humedad relativa no influye en las emisiones de terpenos (Janson, 1993) mientras otros afirman lo contrario (Schade et al., 1999). El linalool y el carvacrol son los compuestos que correlacionan más frecuentemente con la RFA, 3 de 7 días. Se encontró correlación entre linalool y la RFA también en *Pinus halapensis* (Simon et al., 2005). Las variables temperatura, RFA y humedad relativa no están auto-correlacionadas.

Las concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno totales emitidos versus las variables ambientales se muestran en la figura 9.

La mayor emisión total de monoterpenos y trans-cariofileno se presenta a las 9:00 h de la mañana con una concentración total de $319 \pm 238 \mu\text{g m}^{-3}$; la menor emisión

de monoterpenos se presenta a las 17:00 h de la tarde con una concentración total de $153 \pm 42 \mu\text{g m}^{-3}$.

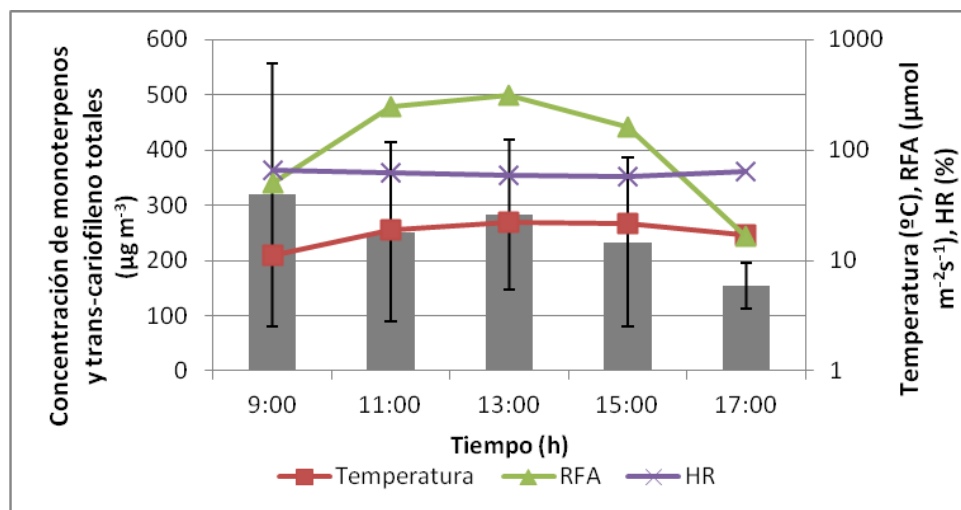


Figura 9. Concentración de monoterpenos y trans-cariofileno totales ($n=7$) con sus respectivas desviaciones standard, emitidos por el pimiento adulto en otoño y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

No existe correlación estadísticamente significativa entre las concentraciones totales de monoterpenos más trans-cariofileno y las variables ambientales estudiadas.

5.1.2 Pimiento joven durante otoño

Las concentraciones promedio de isopreno (3 días) versus las variables ambientales se muestran en la figura 10.

La emisión de isopreno disminuye al mediodía (mínima de $238 \pm 179 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 13:00 h) y presenta las mayores concentraciones en la mañana temprano y alrededor de las 15:00 h con una concentración máxima de $343 \pm 153 \mu\text{g m}^{-3}$. No se realizaron mediciones a las 17:00 h, por problemas técnicos. No se encontró correlación estadísticamente significativa entre la concentración de isopreno y las variables ambientales. Según Sharkey et al., (2008), la emisión de isopreno se altera cuando las plantas crecen y se desarrollan bajo elevadas concentraciones

de ozono y CO₂; éste pudiera ser un factor que esté influyendo sobre la emisión más que la temperatura, la RFA o la humedad relativa en Santiago.

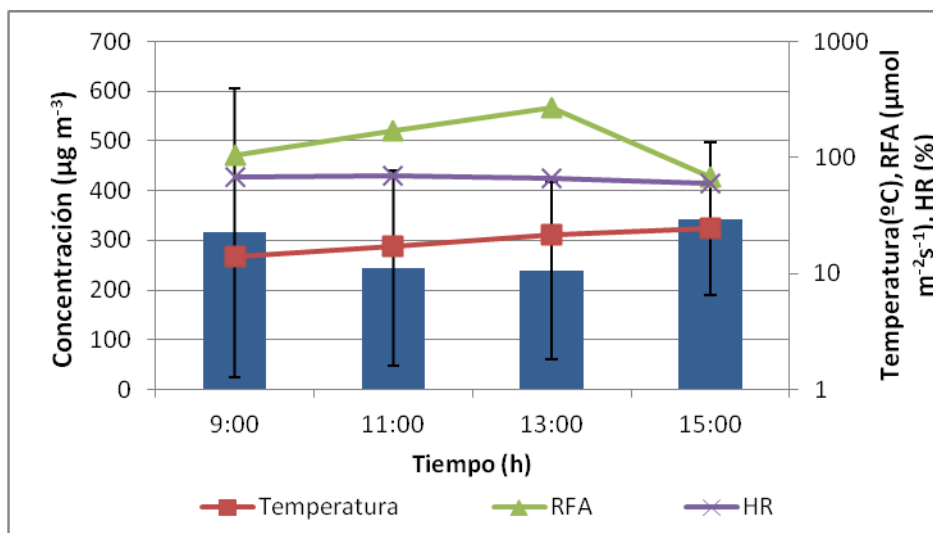


Figura 10. Concentraciones promedio de isopreno (n=3) con sus respectivas desviaciones standard en pimienta joven en otoño y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

Las concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno emitidos, versus las variables ambientales se muestran en la figura 11. El 1,8-cineol es a lo largo del día el compuesto emitido mayoritariamente, con una concentración promedio máxima de $214 \pm 247 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 15:00 h de la tarde y una concentración mínima de $83,2 \pm 129 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 9:00 h de la mañana, seguido de β -mirceno que presenta su mayor emisión a las 15:00 h con una concentración de $183 \pm 19,4 \mu\text{g m}^{-3}$ y una mínima a las 9:00 h ($53,7 \pm 54,8 \mu\text{g m}^{-3}$). El 1,8-cineol y el β -mirceno son dos de los compuestos mayormente emitidos por la vegetación, según autores como Zimmerman, 1979 y Guenther et al., 1994. Los monoterpenos emitidos en menor concentración son DL-citronelol y trans-cariofileno con una concentración máxima de $0,11 \pm 0,003 \mu\text{g m}^{-3}$ y $0,511 \pm 0,48 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 15:00 y 13:00 h, respectivamente. Los compuestos (-)camfeno y α -terpineno no fueron detectados. Los resultados de las correlaciones entre las concentraciones de los monoterpenos y las variables ambientales se muestran en el cuadro 4.

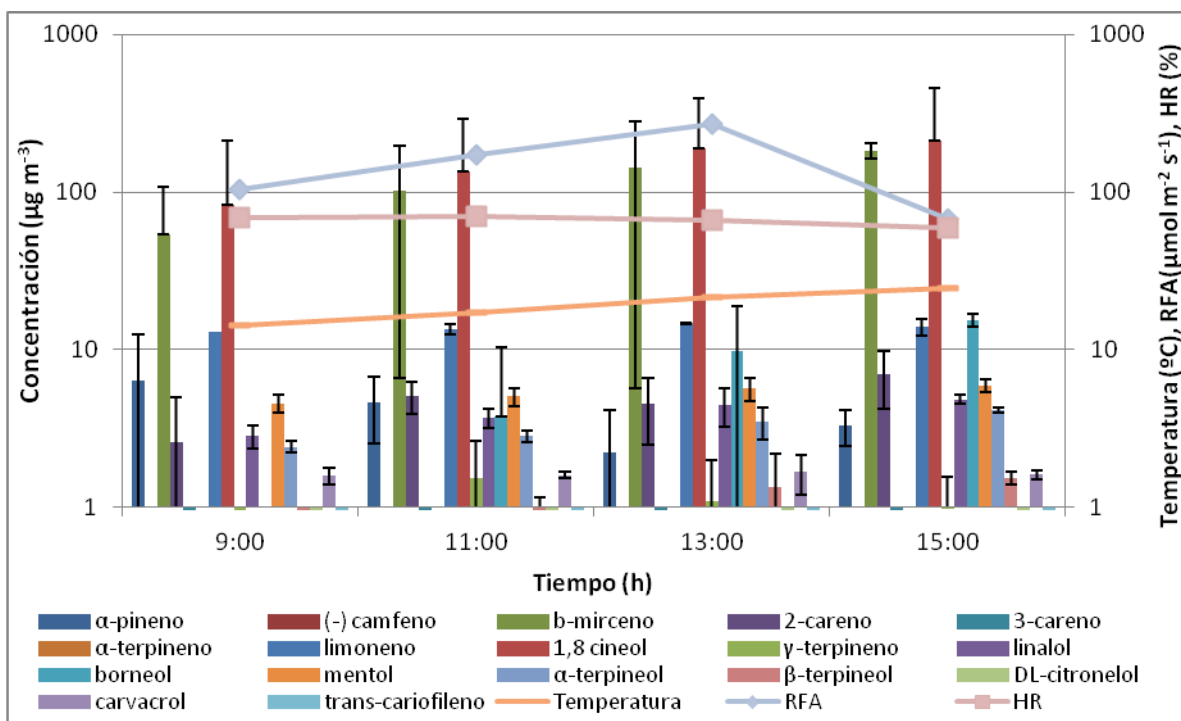


Figura 11. Concentraciones promedio horaria (n=3) de monoterpenos y trans-cariofileno con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en otoño y su variación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

Cuadro 4. Correlación entre las concentraciones monoterpenos y trans-cariofileno de pimiento joven en otoño y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR)

Días	Compuesto	r (T)	r (RFA)	r (HR)
Día 1	1,8-cineol	1 **	1 **	NC
	carvacrol	1 **	1 **	NC
Día 2	β -mirceno	0,984*	NC	NC
	limoneno	NC	0,969*	NC
	borneol	0,953*	NC	NC
	β terpineol	0,978*	NC	NC
	DL-citronelol	0,986*	NC	NC
	trans-cariofileno	0,955*	NC	NC
Día 3	NC	NC	NC	NC

* = 95% ($r > 0,950$); ** = 99% ($r > 0,990$) NC: no correlaciona

No hay correlación con un nivel de significancia del 95% para los monoterpenos emitidos y la humedad relativa. Existe correlación entre algunos monoterpenos y la temperatura y la RFA durante los días 1 y 2. El 1,8-cineol presentó correlación con

la temperatura y la RFA durante el primer día de medición con un 99% de significancia para las 2 variables. El β -mirceno sólo presentó correlación con la temperatura durante el segundo día con un 95% de significancia. No se encontró autocorrelación entre las variables temperatura, RFA y humedad relativa. Según Loreto et al., (1996) la luz no afecta directamente la emisión de algunos terpenos, puesto que también pueden emitirse durante la noche, pero la temperatura si afecta las emisiones de manera directa.

Las concentraciones promedio totales de monoterpenos y trans-cariofileno emitidos versus las variables ambientales se muestran en la figura 12.

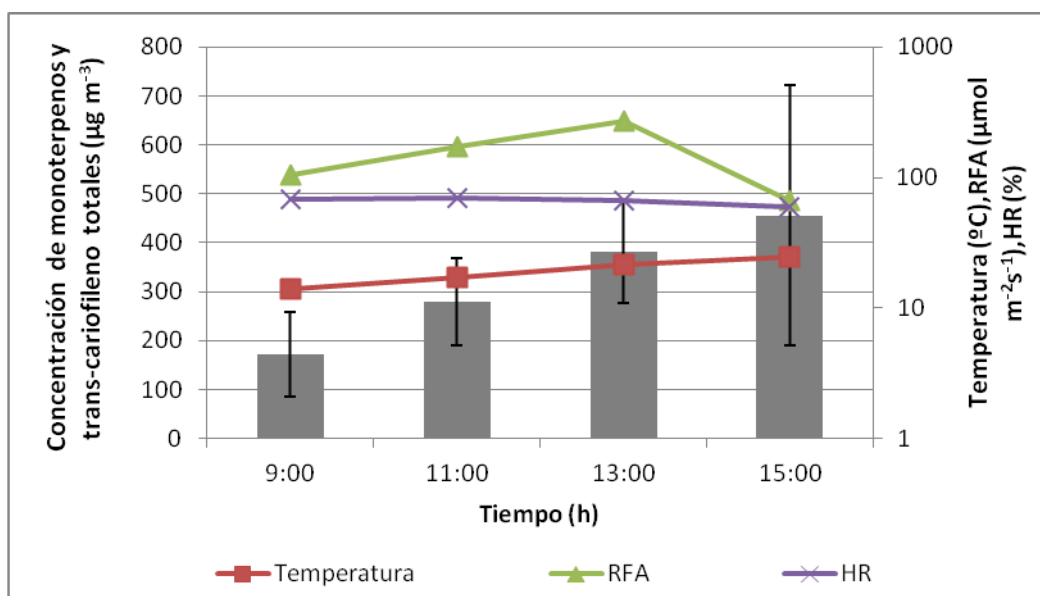


Figura 12. Concentración monoterpenos y trans-cariofileno totales de (n=3) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en otoño y su variación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

La menor emisión de monoterpenos se presenta a las 9:00 h, caso contrario al pimiento adulto, con una concentración mínima de $172 \pm 85,9 \mu\text{g m}^{-3}$ y aumenta a lo largo del día hasta una concentración máxima de $456 \pm 266 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 15:00 h. No existe correlación significativa entre la concentración total de monoterpenos y trans-cariofileno con las variables ambientales. La variabilidad de las emisiones es resultado de interacciones complejas entre el organismo y su ambiente de desarrollo según Harley, 1999.

5.1.3 Pimiento adulto durante primavera

La figura 13 muestra las concentraciones promedio de isopreno (5 días) versus las variables ambientales.

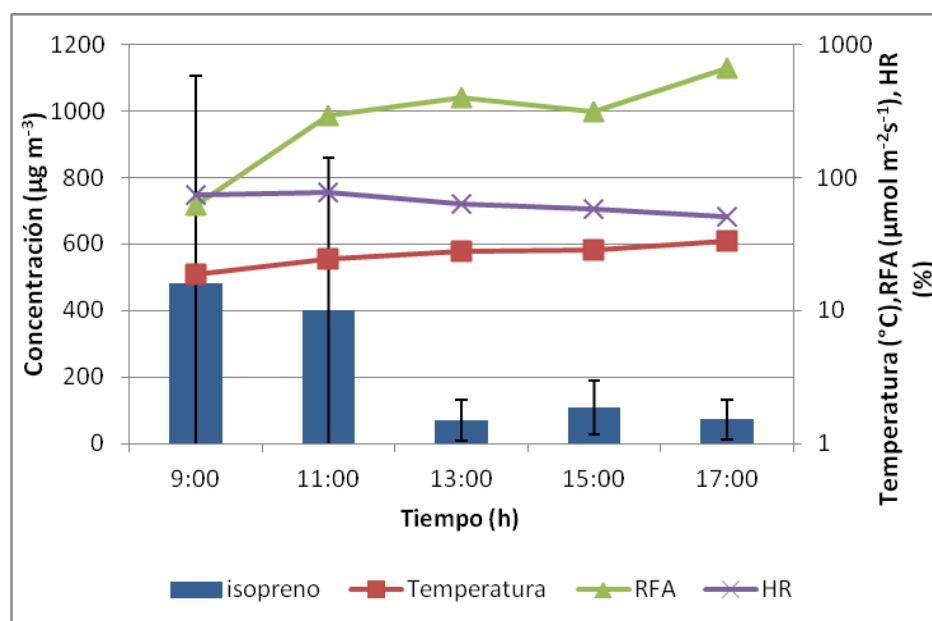


Figura 13. Concentraciones promedio de isopreno (n=5) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento adulto en primavera y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

La concentración de isopreno es máxima a las 9:00 h de la mañana ($483 \pm 621 \mu\text{g m}^{-3}$) y disminuye hacia la tarde con un valor mínimo a de $70,1 \pm 60,5 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 13:00 h de la tarde. Los resultados del análisis estadístico se muestran en el cuadro 5 y entregan una correlación del 95% sólo para la HR, en 2 de los 5 días muestreados.

Cuadro 5. Correlación entre las concentraciones de isopreno de pimiento adulto en primavera y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR)

Correlación	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
r (T)	NC	NC	NC	NC	NC
r (RFA)	NC	NC	NC	NC	NC

r (HR)	0.890*	0.889*	NC	NC	NC
--------	--------	--------	----	----	----

* = 95% ($r > 0,878$); ** = 99% ($r > 0,959$) NC: no correlaciona

Las concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno emitidos versus las variables ambientales se muestran en la figura 14.

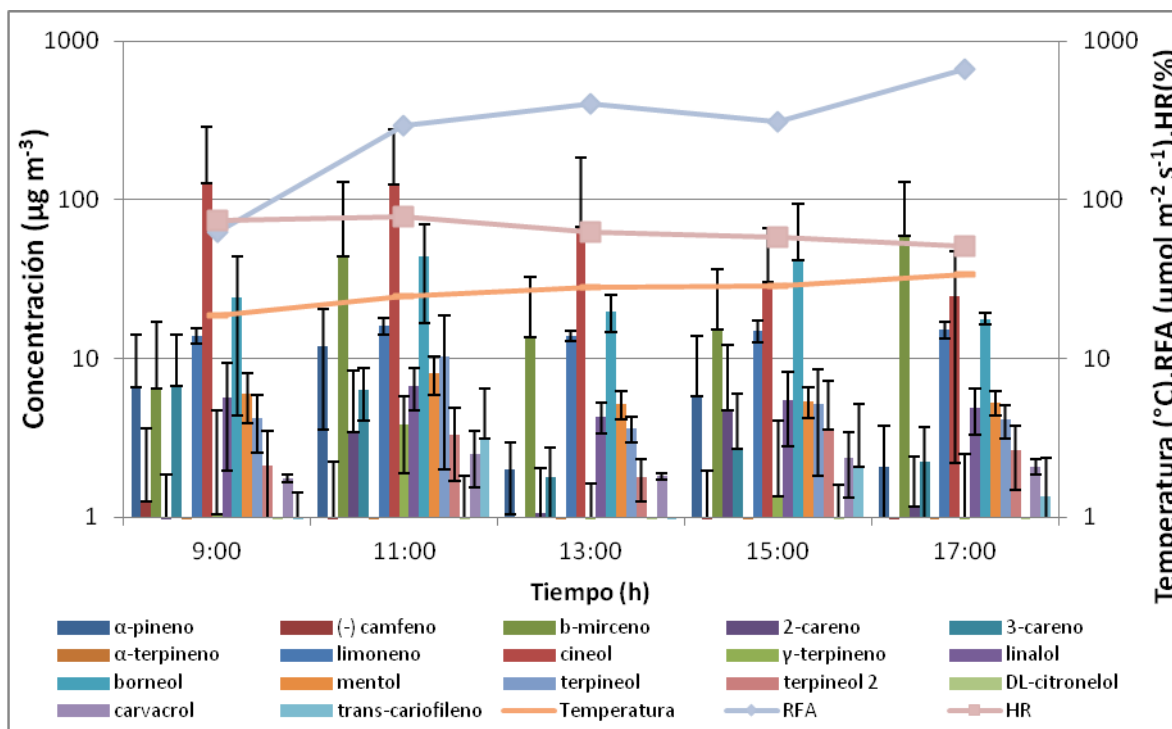


Figura 14. Concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno (n=5) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento adulto en primavera y su variación respecto a la temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).

El 1,8-cineol es, a lo largo del día, el compuesto emitido mayoritariamente, con una concentración promedio máxima de $126 \pm 162 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 9:00 h de la mañana y una concentración mínima de $24,8 \pm 22,6 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 17:00 h de la tarde, seguido de β -mirceno que presenta una mayor emisión a las 17:00 h de la tarde con una concentración promedio máxima de $58,9 \pm 69 \mu\text{g m}^{-3}$ y una concentración promedio mínima de $6,49 \pm 10,5 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 9:00 h de la mañana; en menores concentraciones se emiten borneol y limoneno. Los monoterpenos emitidos en menor concentración son α -terpineno y DL-citronelol con una concentración máxima de $0,83 \pm 0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ y $0,86 \pm 0,95 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 17:00 y

11:00 h, respectivamente. El análisis estadístico entrega las correlaciones que se muestran en el cuadro 6.

Cuadro 6. Correlación entre las concentraciones de monoterpenos emitidos por pimiento adulto en primavera y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).

Días	Monoterpeno	r (T)	r (RFA)	r (HR)
Día 1	1,8-cineol	NC	NC	0.938*
	mentol	NC	NC	0.942*
Día 2	2-careno	0.915*	0.984**	NC
Día 3	NC	NC	NC	NC
Día 4	NC	NC	NC	NC
Día 5	limoneno	0.884*	0.973**	NC
	β terpineol	NC	0.879*	NC
	carvacrol	0.893*	NC	NC

* = 95% ($r > 0,878$); ** = 99% ($r > 0,959$) NC: no correlaciona

Durante los días 3 y 4 no se observó correlación entre las concentraciones de los diferentes monoterpenos y ninguna de las variables ambientales. Las variables temperatura y RFA se encuentran correlacionadas presentando un r de 0,96.

Se observa un comportamiento similar del individuo adulto en ambas épocas de estudio, indicando que ni la RFA, ni la temperatura son variables que afectan la velocidad de emisión de los compuestos químicos estudiados y es quizás la fisiología o la bioquímica de la especie arbórea misma o individuo la que da cuenta de los valores observados.

Las concentraciones promedio totales de monoterpenos y trans-cariofileno emitidos por el pimiento adulto versus las variables ambientales se muestran en la figura 15.

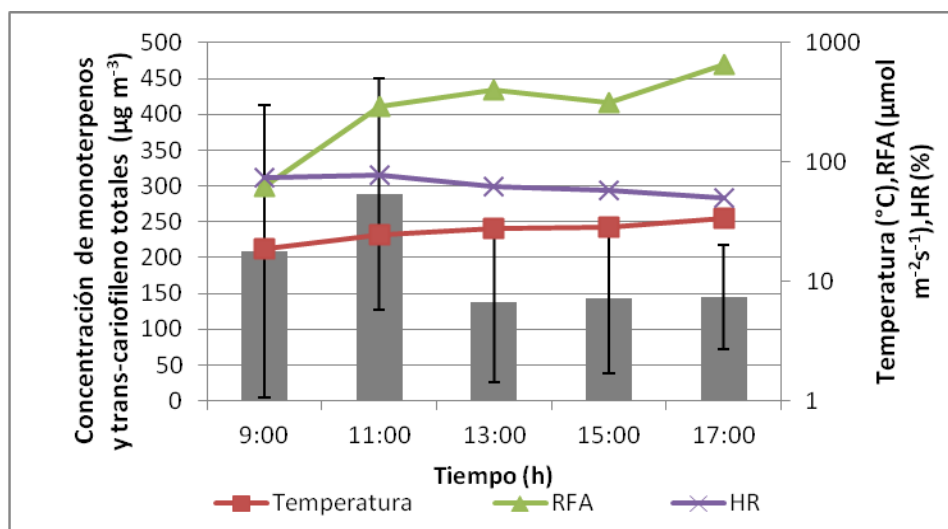


Figura 15. Concentración de monoterpenos y trans-cariofileno totales (n=5) con sus respectivas desviaciones standard, emitidos por el pimiento adulto en primavera y su relación con las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).

La mayor emisión se presenta a las 11:00 h de la mañana con una concentración total máxima de $289 \pm 161 \mu\text{g m}^{-3}$ y una concentración total mínima de $138 \pm 112 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 13:00 h de la tarde.

Existe correlación entre la concentración total de monoterpenos y trans-cariofileno y la humedad relativa durante el día 1 con un nivel de significancia del 95%.

5.1.4 Pimiento joven durante primavera

La figura 16 muestra las concentraciones promedio de isopreno (4 días) versus las variables ambientales. La mayor emisión de isopreno se presenta a las 9:00 h de la mañana con una concentración de $134 \pm 72,9 \mu\text{g m}^{-3}$ y la menor emisión a las 11:00 h con una concentración mínima de $44,8 \pm 26,3 \mu\text{g m}^{-3}$. No existe correlación estadísticamente significativa entre la concentración de isopreno y las variables ambientales. Algunos estudios sugieren que la capacidad de emisión de isopreno puede variar en respuesta a las condiciones de temperatura y RFA de días anteriores, comprobado por un experimento de Harley (1999).

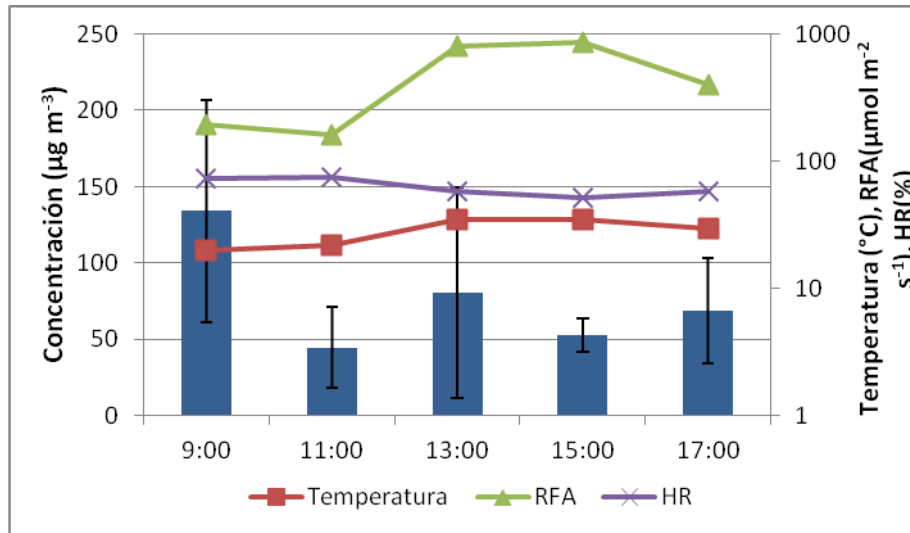


Figura 16. Concentraciones promedio de isopreno (n=4) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en primavera y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

Las concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno emitidas por el individuo joven en primavera versus las variables ambientales, se muestran en la figura 17. Se observa que el β -mirceno es a lo largo del día el compuesto emitido mayoritariamente, con una concentración promedio máxima de $240 \pm 105 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 13:00 h de la tarde y una mínima de $86,1 \pm 13,7 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 11:00 h de la mañana, seguido de 1,8-cineol y limoneno. Los monoterpenos emitidos en menor concentración son: (-) camfeno y α -terpineno con una concentración máxima de $0,09 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ y $0,21 \pm 0,42 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 11:00 h y 13:00 h, respectivamente.

El análisis estadístico muestra los coeficientes de correlación del cuadro 7. No se observa correlación entre ningún compuesto químico y la HR. El limoneno es el monoterpeno que correlaciona más frecuentemente con la RFA y/o la temperatura con un nivel de significancia de 95 o 99%. Los isómeros α y β terpineol suelen correlacionar con las variables temperatura y RFA. Las variables temperatura y RFA se encuentran autocorrelacionadas con un $r = 0.96$

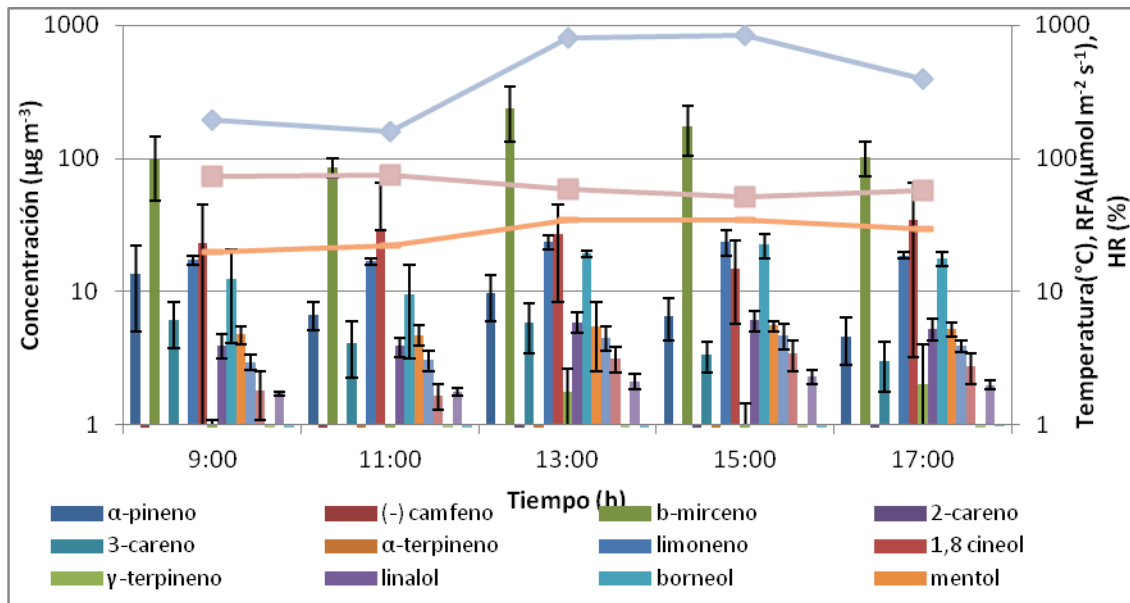


Figura 17. Concentraciones promedio de monoterpenos y trans-cariofileno (n=4) con sus respectivas desviaciones standard, en pimiento joven en primavera y su relación con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

La dependencia de la temperatura sobre la emisión de monoterpenos está relacionada con la presión de vapor y según Guenther et al., (1993) aumenta con el aumento de temperatura. Fowler et al., (2009) por su parte, demuestran que la luz afecta a las enzimas responsables de la generación de monoterpenos por lo tanto en la época de primavera, las temperaturas y la RFA son más altas que en otoño, favoreciendo las emisiones de monoterpenos.

Cuadro 7. Correlación entre las concentraciones de monoterpenos emitidos por pimiento joven en primavera y las variables temperatura, radiación fotosintéticamente activa (RFA) y humedad relativa (HR).

Días	Monoterpeno	r (T)	r (RFA)	r (HR)
Día 1	limoneno	0.939*	0.989**	NC
	γ-terpineno	0.920*	0.924*	NC
	linalol	0.941*	0.977**	NC
	borneol	0.906*	0.971**	NC

	α terpineol	0.935*	0.980**	NC
	β terpineol	0.931*	0.983**	NC
	carvacrol	0.968**	0.980**	NC
Día 2	b-mirceno	0.891*	0.929*	NC
	limoneno	0.885*	0.892*	NC
	1,8-cineol	0.994**	0.957*	NC
	γ -terpineno	NC	0.947*	NC
	linalol	0.955*	0.952*	NC
	borneol	0.885*	NC	NC
	mentol	0.964**	0.956*	NC
	α terpineol	0.993**	0.957*	NC
	β terpineol	0.942*	0.919*	NC
	DL-citronelol	0.949*	0.987**	NC
Día 3	linalol	0.944*	NC	NC
	α terpineol	0.937*	NC	NC
	β terpineol	0.921*	0.901*	NC
	DL-citronelol	0.946*	0.890*	NC
	carvacrol	0.955*	0.905*	NC
Día 4	b-mirceno	0.926*	NC	NC
	α -terpineno	0.959**	NC	NC
	limoneno	0.950*	NC	NC
	linalol	NC	0.915*	NC
	α terpineol	NC	0.917*	NC
	β terpineol	NC	0.912*	NC
	carvacrol	NC	0.928*	NC

* = 95% ($r > 0,878$); ** = 99% ($r > 0,959$); NC: no correlaciona

Las concentraciones promedio totales de monoterpenos y trans-cariofileno emitidos por el pimiento joven en primavera versus las variables ambientales se muestran en la figura 18.

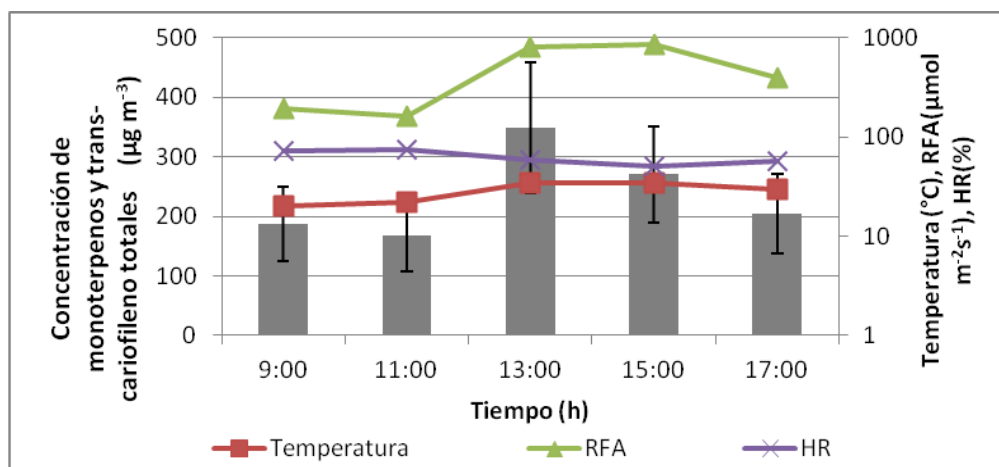


Figura 18. Concentración de monoterpenos y trans-cariofileno totales (n=4) con sus respectivas desviaciones standard, en pimienta joven en primavera y su relación con las variables temperatura, RFA y humedad relativa.

La mayor emisión de monoterpenos totales se presenta a las 13:00 h de la tarde con una concentración total máxima de $349 \pm 110 \mu\text{g m}^{-3}$ y una concentración total mínima de $168 \pm 60,7 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 11:00 h de la mañana. El análisis estadístico se muestra en el cuadro 8

Cuadro 8. Coeficientes de correlación entre las concentraciones de monoterpenos totales emitidos por pimienta joven en primavera con la temperatura, la radiación fotosintéticamente activa (RFA) y la humedad relativa (HR).

Correlación	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4
r (T)	NC	0.941*	NC	0.920*
r (RFA)	NC	0.959**	NC	0.929*
r (HR)	NC	NC	NC	NC

* = 95% ($r > 0,878$); ** = 99% ($r > 0,959$) NC: no correlaciona

Existe correlación entre la concentración total de monoterpenos y trans-cariofileno emitidos y la temperatura y la RFA en 2 de los 4 días muestreados. No se observa correlación entre la concentración total de monoterpenos y trans-cariofileno y la HR.

5.2 Cálculo de los factores de emisión normalizados

5.2.1 Pimiento adulto durante otoño

Teóricamente, es posible normalizar los FE para los compuestos emitidos por las especies arbóreas, de acuerdo a lo sugerido por Guenther et al., 1993 y utilizado por diferentes autores. En este estudio se ha visto que no necesariamente existe correlación entre la emisión de los diferentes compuestos químicos y las variables ambientales. No obstante y con fines de comparación internacional los FE obtenidos directamente desde las concentraciones aplicando la fórmula (14), fueron normalizados a $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ para la RFA y a 30°C para la temperatura. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

La figura 19 muestra los FE promedio normalizados y sus respectivas desviaciones poblacionales para isopreno. El valor de FE máximo se presenta a las 9:00 h con un valor de $9,52 \pm 4,74 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ seguido del FE de $8,11 \pm 5,02 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ a las 17:00 h. Los FE son mínimos entre las 11 y las 15 h.

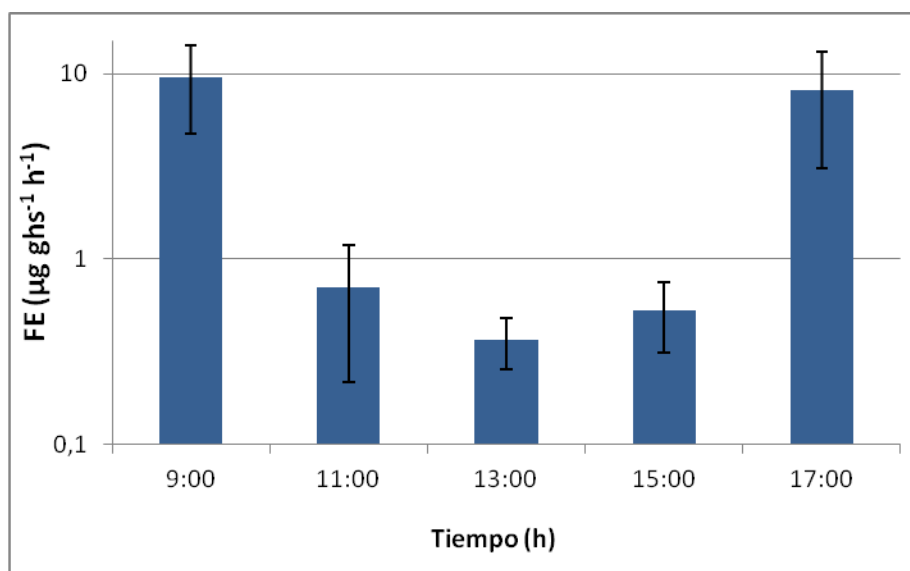


Figura 19. Factores de emisión promedio normalizados de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=7) para pimiento adulto en otoño.

La figura 20 muestra los FE promedio horario normalizados de los compuestos emitidos con mayor velocidad por el individuo adulto mientras que la figura 21 muestra los FE de los compuestos emitidos con menor velocidad.

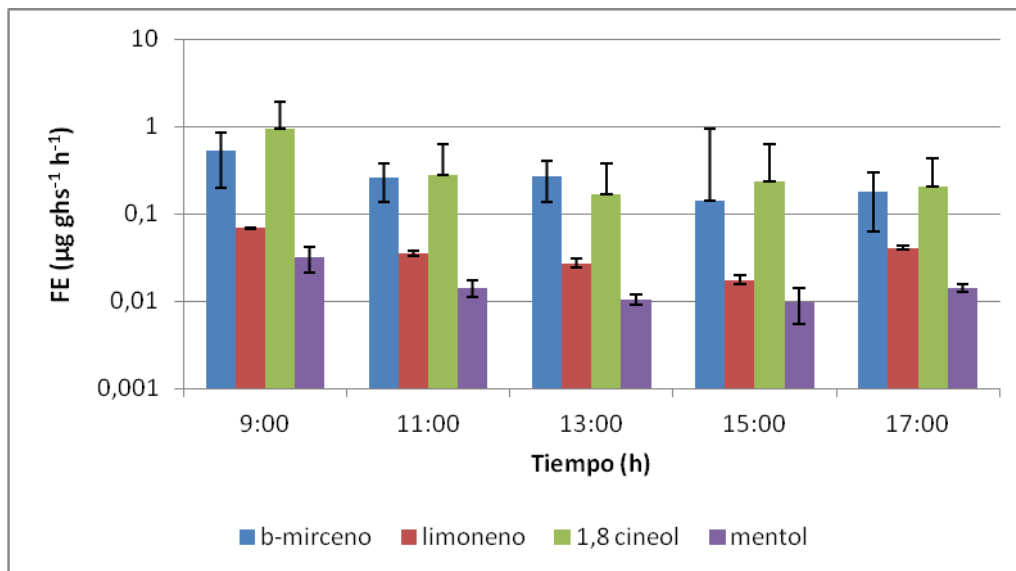


Figura 20. Factores de emisión promedio normalizados de β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol y mentol (n=7) con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimienta adulta en otoño.

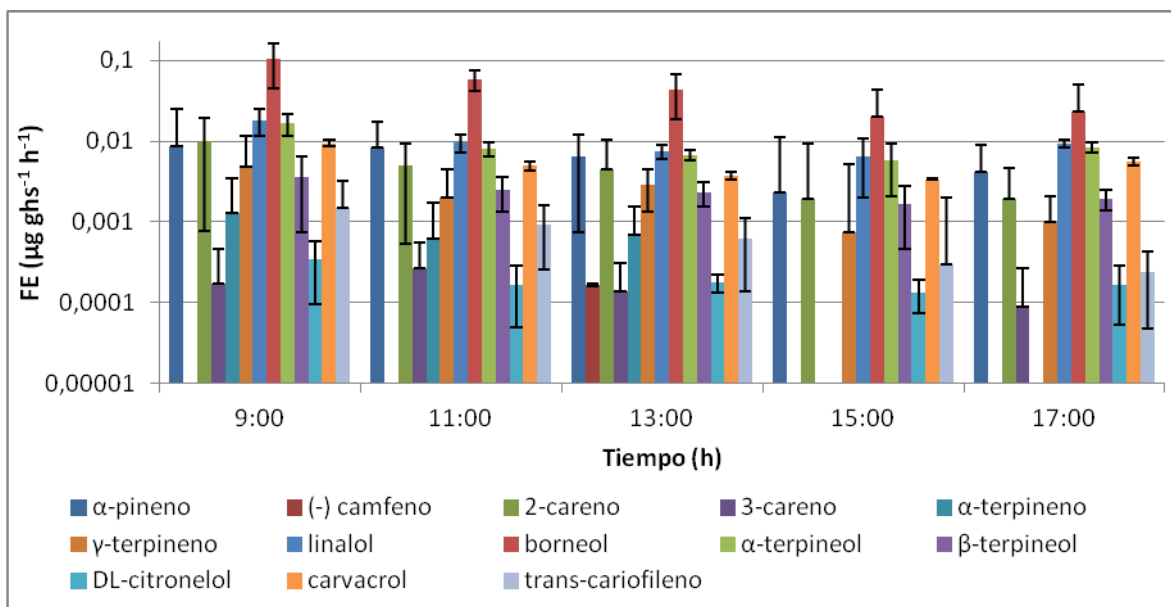


Figura 21 Factores de emisión promedio normalizados de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimienta adulta en otoño.

Las velocidades de emisión de los terpenos son menores en la tarde que en la mañana. Las velocidades de emisión de 1,8-cineol son mayores durante la mañana, con un FE máximo a las 9:00 h de $0,94 \pm 0,97 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y mayores desviaciones estándar que los demás compuestos. El β -mirceno presenta un comportamiento similar con un FE máximo a las 9:00 h de $0,52 \pm 0,33 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$. El FE de β -mirceno sólo supera al FE del 1,8-cineol a las 13:00 h.

En general los FE promedio horario de isopreno superan a los FE promedio horario de los monoterpenos y trans-cariofileno excepto a las 13:00 h, hora a la que ocurre la situación inversa.

5.2.2 Pimiento joven durante otoño

La figura 22 muestra los FE promedio normalizados para isopreno a las horas estudiadas.

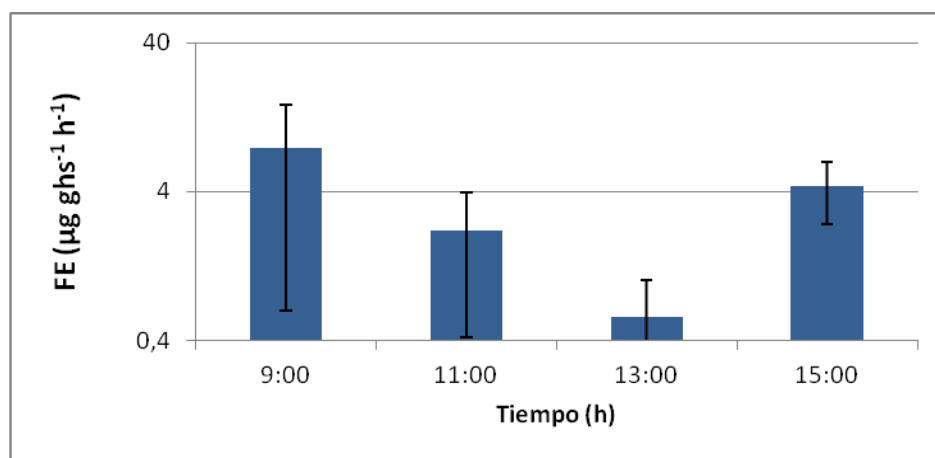


Figura 22. Factores de emisión promedio normalizados de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento joven en otoño.

Los FE mayores ($7,92 \pm 7,29 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y $4,39 \pm 1,96 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$) se presentan a las horas extremas del muestreo. Un comportamiento similar se observó en el adulto, pero con un FE del orden del 20% mayor en la mañana y del 50% mayor en la tarde.

La figura 23 muestra los FE promedio horario normalizados de los compuestos emitidos con mayor velocidad por el individuo joven mientras que la figura 24 muestra los FE de los compuestos emitidos con menor velocidad.

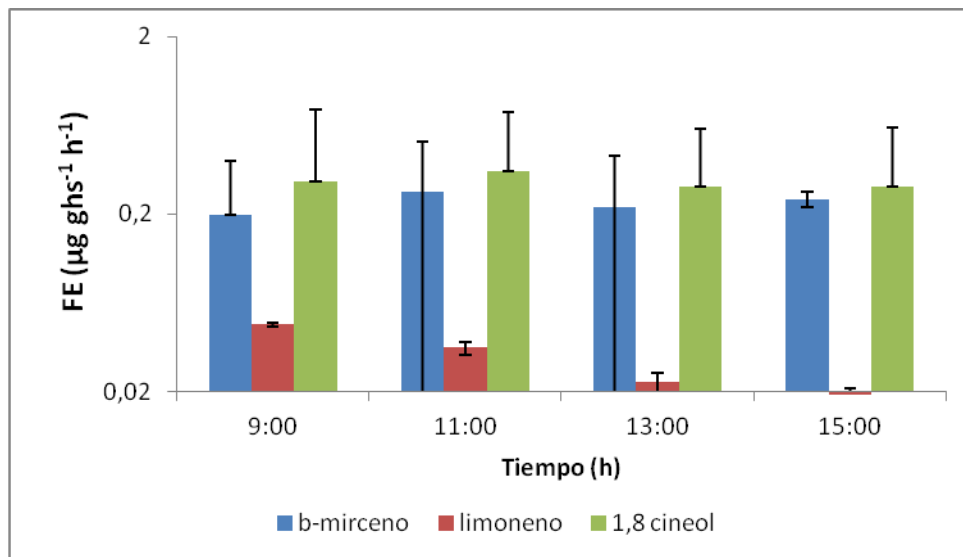


Figura 23. Factores de emisión promedio normalizados de β -mirceno, limoneno y 1,8-cineol con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento joven en otoño.

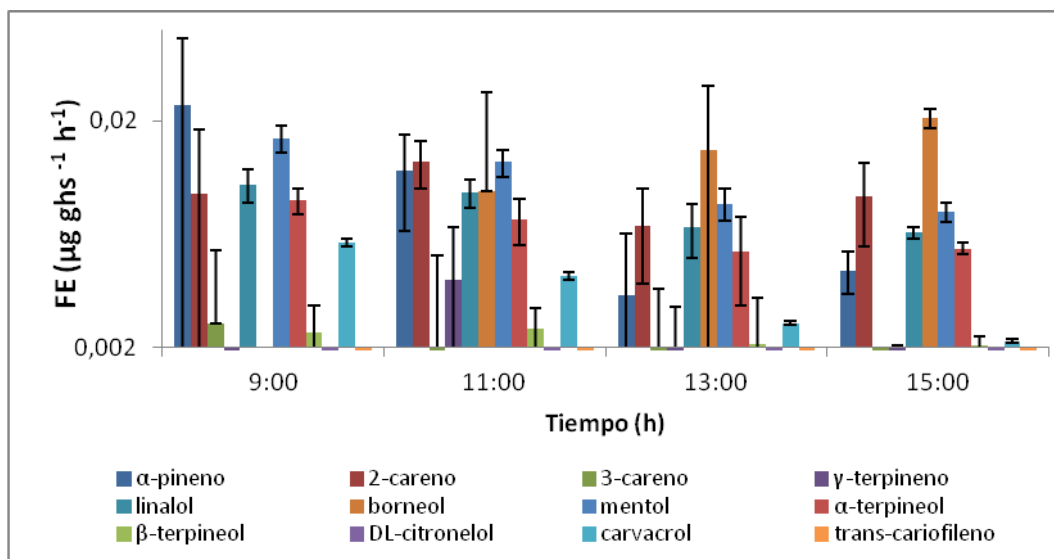


Figura 24. Factores de emisión promedio normalizados de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento joven en otoño.

El 1,8-cineol y el β -mirceno presentan las mayores velocidades de emisiones durante todo el día con un máximo a las 11:00 h con valores de $0,35 \pm 0,40 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y $0,27 \pm 0,25 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Las desviaciones estándar poblacionales de los FE son altas. Existen correlaciones de estos compuestos con las variables ambientales; el 1,8-cineol presentó correlación del 99% con la temperatura y la RFA durante el día 1, mientras que el β -mirceno solo presentó correlación del 95% con la temperatura durante el día 2 con un r de 0,984.

La figura 25 muestra una comparación entre los FE de los monoterpenos y trans-cariofileno de los individuos joven y adulto.

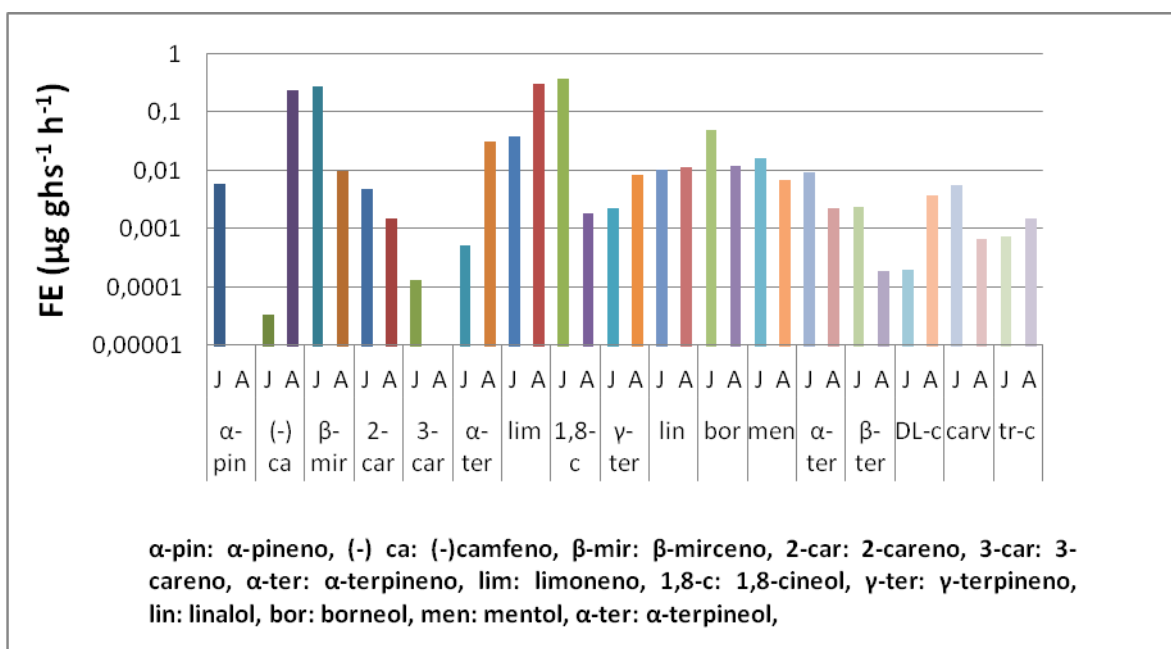


Figura 25. Factores de emisión de monoterpenos y trans-cariofileno para dos individuos de *Schinus molle* en distintas etapas de crecimiento, estudiados en otoño. J: Joven; A: Adulto.

De la figura se observa que los compuestos con mayores FE de ambos individuos son β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol, borneol y linalol. En el caso del individuo joven, la velocidad de emisión de terpenos supera en un 20% al individuo adulto en la época de otoño.

5.2.3 Pimiento adulto durante primavera

La figura 26 muestra los FE promedio normalizados para isopreno a las horas estudiadas y sus respectivas desviaciones estándar poblacionales. El FE más alto se presenta a las 9:00 h de la mañana con un valor de $8,81 \pm 11,3 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$, con una elevada desviación poblacional, disminuyendo notoriamente hasta valores mínimos a las 17:00 h de la tarde. La concentración de isopreno correlacionó con la humedad relativa durante los 2 primeros días de muestreo.

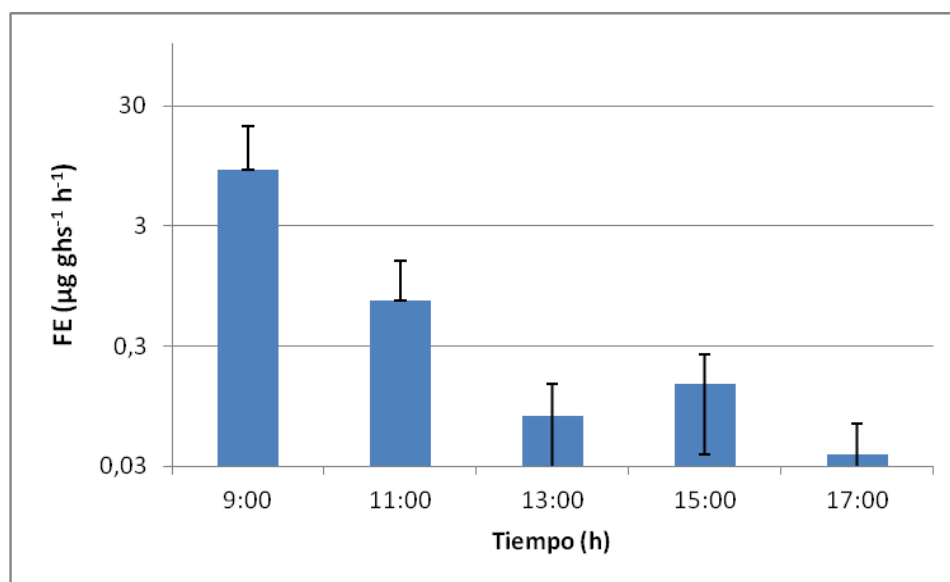


Figura 26. Factores de emisión promedio normalizados de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=5) para pimiento adulto en primavera.

La figura 27 muestra los FE promedio horario normalizados de los compuestos emitidos con mayor velocidad por el individuo adulto mientras que la figura 28 muestra los FE de los compuestos emitidos en menor velocidad

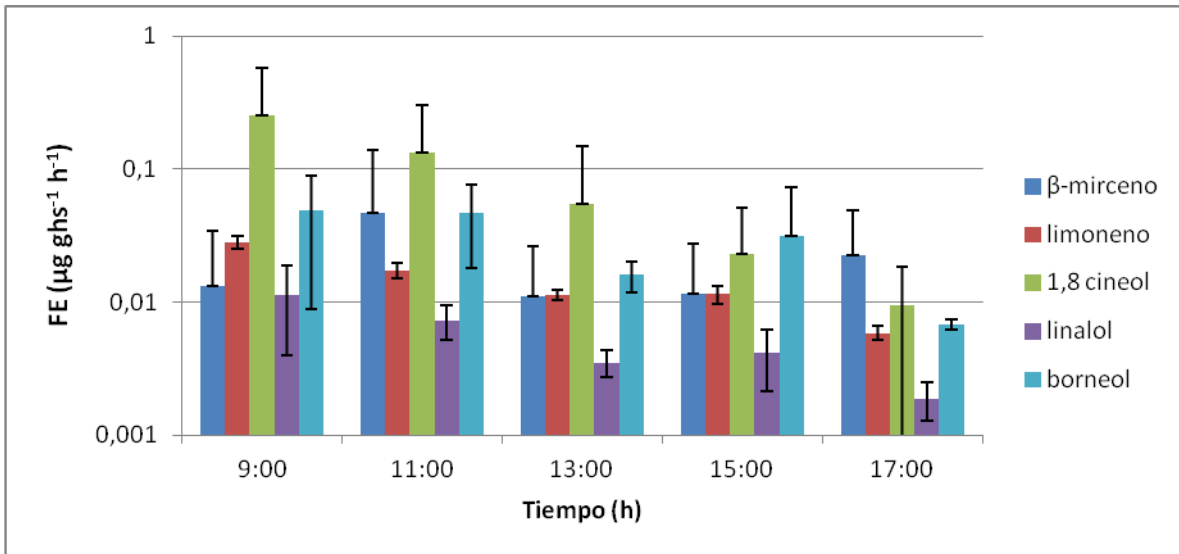


Figura 27. Factores de emisión promedio normalizados (n=5) de β-mirceno, limoneno, 1,8-cineol, linalol y borneol con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimiento adulto en primavera.

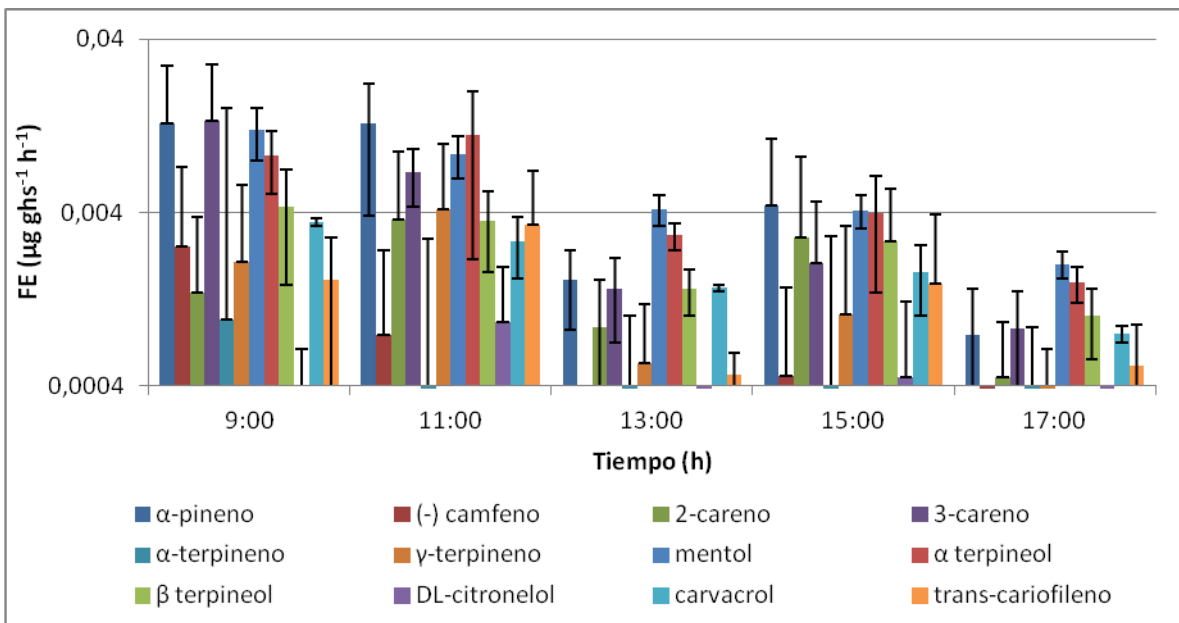


Figura 28 Factores de emisión promedio normalizados de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día (n=3) para pimiento adulto en otoño.

En general, las velocidades de emisión de los terpenos son mayores en la mañana disminuyendo hacia la tarde. El FE máximo para 1,8-cineol a las 9:00 h es de $0,25 \pm 0,33 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ y el FE mínimo es de $0,01 \pm 0,01 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ a las 17:00 h, con

mayores desviaciones estándar que los demás compuestos; además, presenta correlación estadísticamente significativa sólo con la HR durante el primer día de estudio. El β -mirceno por su parte, presenta un FE máximo a las 11:00 h de $0,05 \pm 0,09 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$. La comparación entre las figuras 26 y 27 demuestra que los FE promedio horario de isopreno superan a los FE promedio horario de los monoterpenos y trans-cariofileno excepto para el caso de 1,8-cineol a las 13:00 h.

5.2.4 Pimiento joven durante primavera

La figura 29 muestra los FE promedio normalizados y sus respectivas desviaciones poblacionales para isopreno. El máximo FE se presenta a las 9:00 h con $0,62 \pm 0,34 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$, claramente inferior al FE del individuo adulto. Los FE son mínimos a las 13 y 15 h. Los FE de isopreno para el individuo adulto son del orden de un 90% mayor a las 9:00 h y del 70% mayor a las 11:00 h que los del individuo joven.

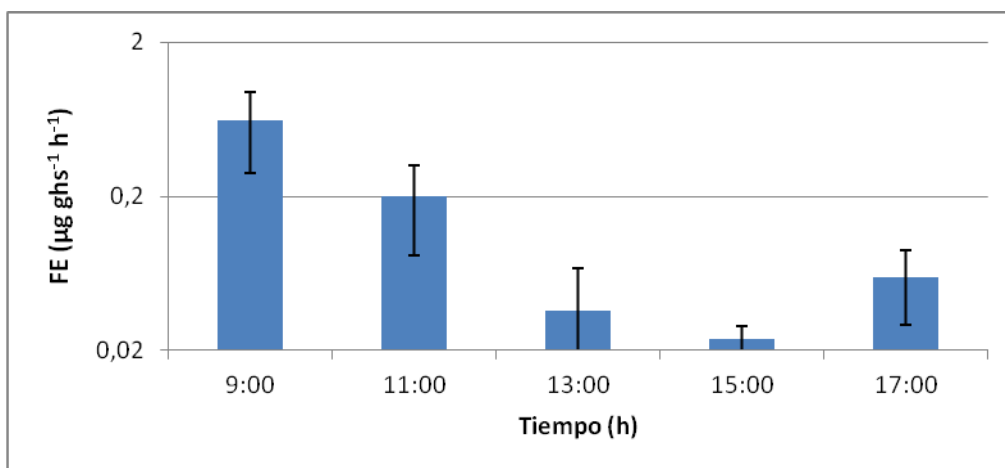


Figura 29. Factores de emisión promedio normalizados (n=4) de isopreno con sus respectivas desviaciones standard, a diferentes horas del día para pimiento joven en primavera

La figura 30 muestra los FE promedio horario normalizados de los compuestos emitidos con menor velocidad por el individuo adulto mientras que la figura 31 muestra los FE de los compuestos emitidos en mayor velocidad, α -pineno, β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol y borneol.

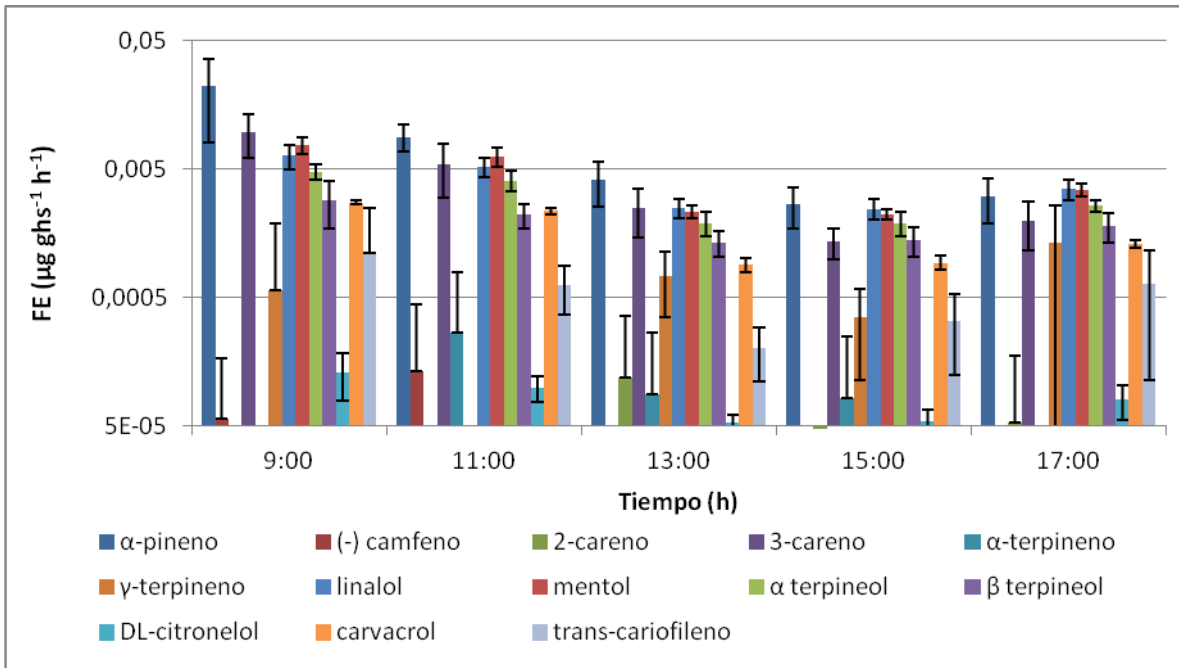


Figura 30. Factores de emisión promedio normalizados (n=4) de los compuestos emitidos en menor velocidad con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimienta joven en primavera.

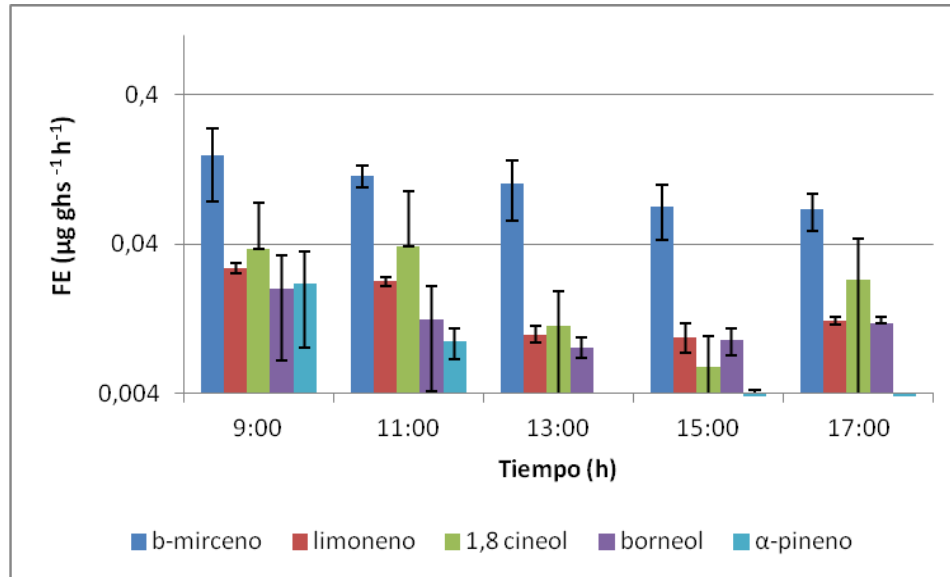


Figura 31. Factores de emisión promedio normalizados (n=5) de α -pineno, β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol y borneol con sus respectivas desviaciones standard, a distintas horas del día para pimienta joven en primavera.

Los FE promedio horario de isopreno superan a los FE promedio horario de los monoterpenos y trans-cariofileno excepto para el β -mirceno donde éste supera a FE del isopreno a partir de las 13:00 h.

En general, las velocidades de emisión de monoterpenos y trans-cariofileno son menores en la tarde que en la mañana; esto es particularmente notorio en el caso del β -mirceno cuyos FE son mayores durante la mañana, con un valor máximo de $0,16 \pm 0,8 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ a las 9:00 h de la mañana y un FE mínimo de $0,07 \pm 0,02 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ a las 17:00 h de la tarde, presentando mayores desviaciones estándar que los demás compuestos. Este compuesto correlaciona con la temperatura durante los 2 primeros días de medición y con la RFA durante el segundo día.

El 1,8-cineol presenta FE menores que el individuo adulto, con un FE máximo de $0,39 \pm 0,05 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ a las 11:00 h. Los compuestos que presentan los menores FE son (-) camfeno y α -terpineno.

La figura 32 muestra la comparación entre los FE de monoterpenos y trans-cariofileno para los individuos joven y adulto.

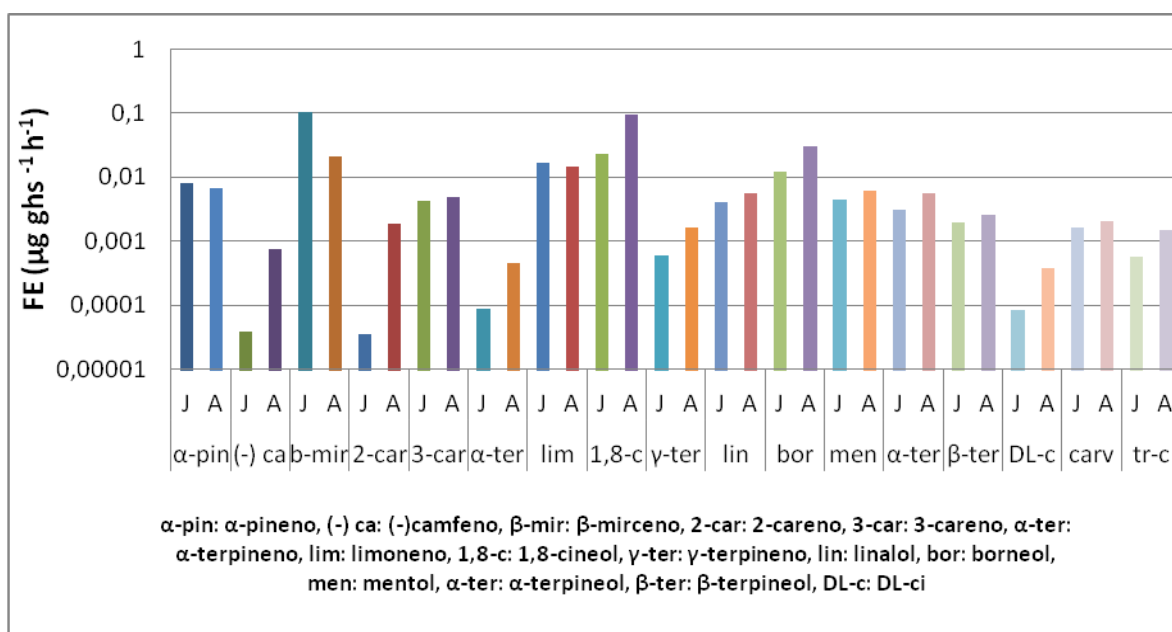


Figura 32. Factores de emisión de monoterpenos y trans-cariofileno para dos individuos de *Schinus molle* en distintas etapas de crecimiento, estudiados en primavera. J: Joven, A: Adulto.

Los compuestos mayormente emitidos por ambos individuos durante primavera son β -mirceno, limoneno, 1,8-cineol y borneol, de similar manera que en otoño. El individuo adulto en este caso emite terpenos con una mayor velocidad, superando al individuo joven en un 77% aproximadamente.

El cuadro 9 muestra una comparación entre los FE promedio para isopreno y monoterpenos totales más trans-cariofileno para los distintos individuos en las dos épocas estudiadas.

Cuadro 9. Factores de emisión promedio de isopreno y monoterpenos más trans-cariofileno, y Factores de emisión total expresados en ($\mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$) determinados para ambos individuos.

Individuo, época	FE isopreno ($\mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$)	FE monoterpenos y trans-cariofileno ($\mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$)	FE total ($\mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$)
Adulto, otoño	3,85 \pm 4,56	0,79 \pm 0,54	4,64 \pm 5,1
Joven, otoño	3,77 \pm 3,18	0,64 \pm 0,06	4,41 \pm 3,24
Adulto, primavera	1,96 \pm 3,84	0,20 \pm 0,16	2,16 \pm 4
Joven, primavera	0,19 \pm 0,25	0,18 \pm 0,08	0,37 \pm 0,33

Los individuos adulto y joven presentan FE similares para isopreno, pero la diferencia es mayor para monoterpenos totales y trans-cariofileno en el período de otoño; en primavera los FE de isopreno del adulto y el joven son muy diferentes; además los FE de isopreno y de los monoterpenos totales más trans-cariofileno del individuo joven son muy similares entre sí.

Corchnoy et al. (1992) informaron un FE total de $3,7 \pm 3,4 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ para la especie California pepper (*Schinus molle*), valor que está en el rango de los FE total determinados en este estudio, dado que el autor indicado no menciona la época en que hizo su determinación.

Los resultados obtenidos muestran que las emisiones de la especie nativa *Schinus Molle* dependen de la etapa de crecimiento del árbol. Esto es un resultado relevante al momento de calcular el índice potencial formador de ozono (IPFO),

puesto que las concentraciones relativas de los diferentes COVsB conducen a reacciones distintas en la atmósfera generando así proporciones diferentes de las especies químicas secundarias formadas, entre ellas ozono.

El cuadro 10 muestra los IPFO calculados para los monoterpenos y trans-carofileno estudiados en ambos individuos, durante la época de otoño. Se observa que sólo para α -pineno, 2-careno y 3-careno los IPFO correspondientes al individuo joven son mayores que los del adulto, además sus vidas medias en la atmósfera van desde los 4 minutos para el caso del 2-careno, hasta casi 5 horas en el caso del α -pineno (Cuadro 1), implicando que los pimientos jóvenes podrían llegar a contribuir más que los adultos a la formación de ozono troposférico, no obstante que los compuestos con los mayores IPFO son isopreno, β -mirceno, 1,8-cineol y limoneno, mayores en el individuo adulto. Entre los compuestos que contribuyen menos a la formación de ozono están (-) camfeno, 3-careno, α -terpineno y DI-citronelol.

Cuadro 10. Índice potencial formador de ozono (IPFO) para los COVsB estudiados en ambos individuos durante otoño.

Otoño	joven	adulto	
Compuesto	IPFO	IPFO	Razón a/j
Isopreno	430	439	1,02
α -Pineno	0,74	0,41	0,55
(-)-Camfeno	0	0	0,00
β -Mirceno	23,1	27,5	1,19
2-Careno	0,73	0,35	0,48
3-Careno	0,04	0	0,00
α -Terpineno	0	0,08	0,00
Limoneno	2,2	2,69	1,22
1,8-Cineol	22,9	27,4	1,20
γ -Terpineno	0,28	0,34	1,21
Linalol	0,83	1,03	1,24
α terpineol	0,49	0,66	1,35
β terpineol	0,16	0,17	1,06
DL-Citronelol	0,02	0,02	1,00
Carvacrol	0,09	0,14	1,56
Trans-cariofileno	0,09	0,11	1,22

El cuadro 11 muestra los IPFO calculados para los monoterpenos y trans-carofileno estudiados en ambos individuos, durante la primavera. Los compuestos que presentan los mayores IPFO son isopreno, β -mirceno, 1,8- cineol y limoneno al igual que en otoño. Existe una diferencia del orden de 10 veces del IPFO de isopreno (la especie química más relevante), entre los individuos joven y adulto. Sólo para α -pineno, β -mirceno y limoneno los IPFO correspondientes al individuo joven son mayores que los del adulto, lo cual implica que estos últimos podrían contribuir comparativamente más a la formación de ozono. Destaca la comparativamente más larga vida media del 1,8-cineol con $\cdot\text{OH}$, pudiendo no tener incidencia inmediata en la formación de ozono troposférico. Los compuestos que contribuyen menos a la formación de ozono troposférico son (-) camfeno, α -terpinenol, DL-citronelol y carvacrol.

Cuadro 11. Índice potencial formador de ozono (IPFO) para los COVsB estudiados por ambos individuos durante primavera.

Primavera	joven	adulto	
Compuesto	IPFO	IPFO	Razón a/j
Isopreno	21,4	223	10,42
α -Pineno	0,55	0,45	0,82
(-)-Camfeno	0,00	0,01	0,00
β -Mirceno	10,3	2,11	0,20
2-Careno	0,00	0,14	0,00
3-Careno	0,1	0,12	1,20
α -Terpineno	0,01	0,07	7,00
Limoneno	1,17	1,05	0,90
1,8-Cineol	1,74	7,14	4,10
γ -Terpineno	0,09	0,24	2,67
Linalol	0,4	0,56	1,40
α terpineol	0,22	0,4	1,82
β terpineol	0,14	0,19	1,36
DL-Citronelol	0,01	0,04	4,00
Carvacrol	0,04	0,05	1,25
Trans-cariofileno	0,09	0,23	2,56

5.3 Análisis para el mismo individuo con una diferencia de 7 años.

Los resultados obtenidos en este estudio se compararon con los obtenidos, utilizando el mismo método y el mismo individuo por Peralta (2009), medidos en la primavera de 2005. En dicho estudio, los monoterpenos emitidos principalmente fueron α -pineno, β -mirceno, (-) camfeno, 2-careno, limoneno y 1,8-cineol, siendo el limoneno el compuesto mayormente emitido, principalmente durante la tarde; el 1,8-cineol y el α -pineno fueron aumentando sus emisiones a medida que transcurría el día. El β -mirceno mantuvo una concentración relativamente constante a lo largo de los días muestreados. El FE para monoterpenos totales fue de $0,05 \pm 0,01 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y el FE para isopreno de $5,77 \pm 6,48 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$, con el máximo a las 9:00 h. Los valores de IPFO para isopreno y para los monoterpenos más trans-cariofileno se calcularon a partir de los datos de Peralta (2009), determinándose valores de 658 y 0,04, respectivamente. Al comparar dichos resultados con los obtenidos en el presente estudio, se observa que el comportamiento a lo largo del día respecto de las especies químicas mayoritarias no ha variado con la mayor edad del árbol, si lo hacen los valores absolutos de los FE y la relación isopreno versus monoterpenos. Las emisiones de isopreno disminuyeron alrededor de 3 veces, mientras que las de monoterpenos aumentaron aproximadamente 5 veces, como se observa en la figura 33. Además el IPFO de isopreno disminuyó aproximadamente 3 veces, y el IPFO de monoterpenos aumentó alrededor de 4 veces.

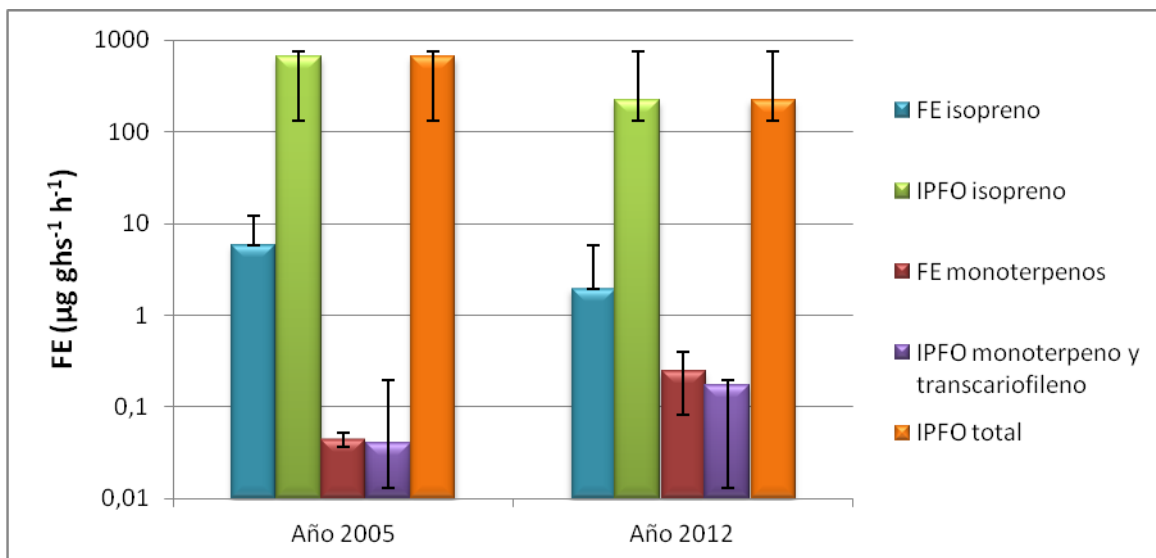


Figura 33. Factores de emisión e IPFO de isopreno y monoterpenos más trans-cariofileno para el mismo individuo de la especie *Schinus molle* con una diferencia de edad de 7 años.

De acuerdo a estos resultados, la emisión de isopreno, que es mayoritaria frente a los otros terpenos, haría disminuir el potencial formador de ozono con los años como se observa en la figura 33.

Además, hay que tener en consideración que la mayor emisión de isopreno ocurre en la mañana cuando también hay mayores emisiones de NO_x y un aumento creciente de la RFA, contribuyentes todos a la formación de ozono. Considerando que la edad del árbol se vincula a su actividad fotosintética (Fowler et al., 2009) y por lo tanto a la fijación de CO₂ (Cayón, 2001), las menores emisiones de isopreno, podrían reflejar una menor fijación de CO₂ con la edad, la cual según Silva (2005) podría incluso llegar a cero.

5.4 Contribución al inventario de emisiones biogénicas de la Región Metropolitana

5.4.1 Modificación del inventario de emisiones considerando los FE determinados experimentalmente para especies nativas y exóticas.

En el modelo GLOBEIS los FE asignados a todas las especies son aproximaciones taxonómicas. Sin embargo, los resultados obtenidos por Préndez et al., 2013 demuestran que estas aproximaciones puede ser incorrectas debido a que los FE dependen del lugar, tiempo y características del árbol y por lo tanto deben ser determinados experimentalmente.

El cuadro 12 muestra los factores de emisión para isopreno y monoterpenos más el sesquiterpeno trans-cariofileno, de 10 especies arbóreas, 6 exóticas y 4 nativas, con sus respectivas desviaciones estándar, determinados experimentalmente en primavera por Préndez et al., (2013) y en el presente estudio, junto a los FE usados en el inventario. Para los factores de emisión de “otros COVsB” no hay datos experimentales por lo que se usaron los valores utilizados por el modelo. Debido a que en el inventario los FE están expresados en $\mu\text{g C ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$, los FE experimentales se expresan también en esta unidad (la conversión se muestra en el anexo II).

Los FE, asignados por similitud taxonómica en el inventario son muy diferentes de los determinados experimentalmente como muestran las razones entre ellos; por ejemplo, para maitén el FE de isopreno incorporado al inventario es $7,5 \times 10^3$ veces superior al FE experimental. Para el caso del espino la situación es similar, el FE de monoterpenos incorporados al inventario es $3,9 \times 10^5$ veces superior al valor experimental. En todas las especies se observa que los FE incorporados superan a los FE experimentales. Además, se observa otra diferencia, en el caso de las especies espino y aramo, éstas están asignadas a un mismo género, acacia, y en el caso de los ciruelo rojo y ciruelo verde están asignados como una misma especie, *prunus*, las cuales muestran valores experimentales muy distintos.

Cuadro 12. Factores de emisión determinados experimentalmente y los correspondientes valores incluidos en el inventario del año 2010.

Nombre Común	Nombre Científico	Asociación inventario	FE isopreno ($\mu\text{g C ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$)	FEi/FEe	FE monoterpenos ($\mu\text{g C ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$)	FEi/FEe
Falso Acacio (E)	<i>Robinia pseudoacacia</i>	<i>Robinia</i>	$27,6 \pm 7,6$ (e)	$2,2 \times 10^2$	$1,84 \pm 0,2$ (e)	46,2
			5950 ⁽ⁱ⁾		85 ⁽ⁱ⁾	
Ciruelo rojo (E)	<i>Prunus cerasifera</i> var. <i>pissardi</i>	<i>Prunus</i>	$7,5 \pm 12$ (e)	5,7	$1,4 \pm 0,2$ (e)	30,4
			42,5 ⁽ⁱ⁾		42,5 ⁽ⁱ⁾	
Ciruelo verde (E)	<i>Prunus cerasifera</i>	<i>Prunus</i>	$3,6 \pm 4,2$ (e)	11,8	$0,97 \pm 0,1$ (e)	43,8
			42,5 ⁽ⁱ⁾		42,5 ⁽ⁱ⁾	
Abedul (E)	<i>Betula pendula</i>	<i>Betula (birch)</i>	$8,01 \pm 4,7$ (e)	5,3	$14,6 \pm 3,1$ (e)	5,8
			42,5 ⁽ⁱ⁾		85 ⁽ⁱ⁾	
Aromo (E)	<i>Acacia dealbata</i>	<i>Acacia</i>	$20,9 \pm 15,80$ (e)	3,8	$2,68 \pm 0,3$ (e)	$8,8 \times 10^2$
			79,3 ⁽ⁱ⁾		2380 ⁽ⁱ⁾	
Olivo (E)	<i>Olea europaea</i>	<i>Paulownia</i>	$4,55 \pm 3,41$ (e)	9,34	$2,92 \pm 0,4$ (e)	14,6
			42,5 ⁽ⁱ⁾		42,5 ⁽ⁱ⁾	
Pimiento (N)	<i>Schinus molle</i>	<i>Cotinus</i>	$3,86 \pm 2,7$ (e)	11	$0,144 \pm 0,14$ (e)	3×10^2
			42,5 ⁽ⁱ⁾		42,5 ⁽ⁱ⁾	
Peumo (N)	<i>Cryptocarya alba</i>	<i>Persea</i>	$1,66 \pm 1,01$ (e)	25,6	$0,085 \pm 0,025$ (e)	3×10^4
			42,5 ⁽ⁱ⁾		255 ⁽ⁱ⁾	

Espino (N)	<i>Acacia caven</i>	<i>Acacia</i>	0,86 ± 0,65 (e)	92,2	0,006 ± 0,001 (e)	3,9x10 ⁵
			79,3 ⁽ⁱ⁾		2380 ⁽ⁱ⁾	
Maitén (N)	<i>Maytenus boaria</i>	<i>Scrub woodland</i>	0,36 ± 0,17 (e)	7,5x10 ³	0,016 ± 0,002(e)	2,2x10 ⁴
			2700 ⁽ⁱ⁾		349 ⁽ⁱ⁾	

(E): especie exótica, (N): especie nativa. ^e: experimental, ⁱ: inventario.

A partir de éstas y otras diferencias en la asignación de FE se realizó una nueva estimación de las emisiones con los FE experimentales. Se debió hacer 4 modificaciones al modelo, incorporando las 10 especies, pero diferenciando ciruelo rojo de ciruelo verde y aroma de espino pues el programa no permite hacer todos los cambios simultáneamente.

El cuadro 13 muestra la comparación de las emisiones totales mensuales de isopreno más monoterpenos calculadas por el inventario y las calculadas utilizando los FE experimentales; para este ejemplo se eligieron las emisiones totales resultantes de las modificaciones en las especies aroma y ciruelo rojo.

Cuadro 13. Comparación de las emisiones totales mensuales (isopreno más monoterpenos) determinadas por el inventario y determinadas experimentalmente.

Mes	Emisiones Totales (t)	
	Inventario	Experimental
Enero	1509	819
Febrero	1102	595
Marzo	1102	594
Abril	605	322
Mayo	433	227
Junio	210	140
Julio	184	123
Agosto	239	171
Septiembre	474	252
Octubre	629	335
Noviembre	977	527
Diciembre	1035	559
total	8700	4664

Los resultados muestran que las 8700 toneladas anuales calculadas por el inventario supera casi en un 50% a la emisión anual resultante de introducir los FE experimentales; por lo tanto esta modificación al inventario implica una disminución de las emisiones totales de isopreno y monoterpenos de alrededor de un 85%, evidenciando la excesiva sobreestimación de las emisiones que acarrea el no incorporar los FE reales de las especies.

Conclusiones

- Las emisiones de los terpenos estudiados dependen de la especie arbórea, de la etapa de crecimiento, del período de estudio y de las horas del día. Las variables ambientales, temperatura, radiación fotosintéticamente activa y humedad relativa, no necesariamente correlacionan con las concentraciones de los diferentes terpenos. El isopreno nunca correlacionó de forma estadísticamente significativa con la RFA y la temperatura.
- El principal compuesto emitido es el isopreno, tanto por el individuo adulto como por el joven en las épocas de otoño y primavera. Habitualmente sus concentraciones son mayores a las 9:00h. La mayor concentración de isopreno ocurre en primavera por el individuo adulto, con una elevada desviación estándar ($483 \pm 621 \mu\text{g m}^{-3}$). Dicha variabilidad no es explicable con la información de que se dispone en este momento. Sería necesario ahondar en los factores bióticos que producen la emisión de isopreno.
- Los monoterpenos mayormente emitidos por individuos adultos y jóvenes fueron: 1,8-cineol, β -mirceno y limoneno. La especie adulta en ambas épocas presentó mayores emisiones de 1,8-cineol durante la mañana (9:00 h) y en otoño.
- Los compuestos que contribuyen de forma más importante a la formación de ozono troposférico durante el día son isopreno, 1,8 cineol y β -mirceno con IPFO más altos que los de los otros terpenos emitidos. El isopreno se emite mayormente en la mañana y su IPFO es muy alto, lo cual se suma a las mayores emisiones matinales de los NOx, con lo que contribuiría muy eficientemente a la formación del O₃ entre las 12 y las 14 horas.
- La dependencia de las emisiones con las variables ambientales estudiadas no siguió el patrón que ha sido informado por otros investigadores, hecho

que no necesariamente fundamenta la normalización de los FE. Es posible que otras variables, bióticas y/o abióticas estén afectando las emisiones.

- En el caso del mismo individuo estudiado con 7 años de diferencia, se observó en general que algunas emisiones se vieron disminuidas con la edad, pudiendo ello estar relacionado a la disminución de sus funciones fisiológicas debido al proceso natural de senectud.
- Las especies arbóreas pueden incidir en una diferente medida sobre la formación de ozono, en directa relación con sus emisiones de COVsB. Por otra parte, hay que considerar que los árboles captan material particulado y si son de hoja perenne lo harán en mayor cantidad, por lo tanto el “valor” de una especie arbórea como potencial herramienta de descontaminación se debiera determinar considerando todos sus atributos.
- Las modificaciones realizadas al inventario de emisiones mediante la incorporación de FE determinados experimentalmente demostraron que el uso de FE atribuidos de manera taxonómica sobreestima las emisiones biogénicas.
- Debido a que cada especie se comporta de manera diferente dependiendo del lugar de crecimiento, de la época, de las condiciones ambientales, de la composición del suelo, entre otras, sus FE serán también diferentes; por lo que queda demostrado que la incorporación de estos FE al inventario modifica los resultados finales. En consecuencia, mientras más especies sean estudiadas, más certeras y reales podrán ser las tácticas y estrategias para mejorar la calidad del aire de la Región Metropolitana, usando esta herramienta.

6. Bibliografía

1. ARNETH, A.; SCHURGERS, G.; HICKLER, T.; MILLER, P. 2008. Effects of species composition, land surface cover, CO₂ concentration and climate on isoprene emissions from European forests. *Plant Biology* 10: 150–162.
2. ATKINSON, R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34: 2063- 2100.
3. ATKINSON, R. 2007. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 41: S200-S240.
4. ATKINSON, R.; AREY, J. 1998. Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds. *Accounts of chemical research* 31: 574-583.
5. ATKINSON, R.; AREY, J. 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 37: S197–S219.
6. BADOL, C.; LOCOGE, N.; LEONARDIS, T.; GALLOO, JC. 2008. Using a source–receptor approach to characterize VOC behavior in a French urban area influenced by industrial emissions Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set. *Science of the total environment* 389: 441– 452.
7. BARRETT, B.; FITZMAURICE, S.; PRITCHARD, S. 2012. Intraseasonal variability of surface ozone in Santiago, Chile: Modulation by phase of the Madden-Julian Oscillation (MJO). *Atmospheric Environment* 57: 55-62.
8. BENJAMIN, M.; WINER, A. 1998. Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs. *Atmospheric Environment* 32: 53-68.
9. BEYTÍA A., Hernández C., Musalén M., Prieto F., Saldías M. Guía de Arborización Urbana. Especies para la Región Metropolitana, Santiago de Chile. ACHIPA, Santiago de Chile, 2012, 128 páginas.
10. CALFAPIETRA, C.; FARES, S.; LORETO, F. 2009. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone. *Environmental Pollution* 157: 1478–1486.

11. CAYÓN S. 2001, Evolución de la fotosíntesis, transpiración y clorofila durante el desarrollo de la hoja de plátano (*Mussa AAB Simmonds*), *Fisiología, Infomusa* 10:12-15.
12. CORCHNOY, S.; AREY, J.; ATKINSON, R. 1992. Hydrocarbon emissions from twelve urban shade trees of the Los Angeles, California, air Basin. *Atmospheric Environment* 26B: 339-348.
13. DENMAN, K.L., G. BRASSEUR, A. CHIDTHAISONG, P. CIAIS, P.M. COX, R.E. DICKINSON, D. HAUGLUSTAINE, C. HEINZE, E. HOLLAND, D. JACOB, U. LOHMANN, S. RAMACHANDRAN, P.L. DA SILVA DIAS, S.C. WOFSY AND X. ZHANG, 2007: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
14. DERWENT R., JENKIN M., PASSANT N., PILLING M. 2007. Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions estimated with a Master Chemical Mechanism. *Atmospheric Environment* 41: 2570-2579.
15. D.S.N.º112/02 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. Norma de Calidad Primaria de Aire para Ozono (2003)
16. ELSHORBANY, Y.; KLEFFMANN, J.; KURTENBACH, R.; RUBIO, M.; LISSI, E.; VILLENA, G.; GRAMSCH, E.; RICKARD, A.; PILLING, M. y WIESEN, P. 2009. Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 43: 6398–6407.
17. ESCOBEDO, F. NOWAK, D. 2009. Spatial heterogeneity and air pollution removal by an urban forest. *Landscape and Urban Planning* 90: 102–110.
18. FALL, R., 1999. Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In: HEWITT, C.N. (Ed.), *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Academic Press, New York.

19. FAORO, F.; IRITI, M. 2009. Plant cell death and cellular alterations induced by ozone: Key studies in Mediterranean conditions. *Environmental Pollution* 157: 1470–1477.
20. FEHSENFELD, F.; CALVERT, J.; FALL, R.; GOLDAN, P.; GUENTHER, A.; HEWITT, C.; LAMB, B.; LIU, S.; TRAINER, M.; WESTBERG, H. y ZIMMERMANN, P. 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemistry* 6: 389- 430.
21. FINLAYSON-PITTS, B., PITTS JR., J.N. 1997. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science* 276: 1045-105.
22. FONDEF D00I 1078. 2004. Desarrollo de un sistema de gestión de vegetación urbana con fines de descontaminación atmosférica y de apoyo a la toma de decisiones de nivel municipal.
23. FOWLER, D.; PILEGAARD, K.; SUTTON, M.A.; AMBUS, P.; RAIVONEN, M.; DUYZER, J.; SIMPSON, D.; FAGERLI, H.; FUZZI, S.; SCHJOERRING, J.K.; GRANIER, C.; NEFTEL, A.; ISAKSEN, I.; LAJ, P.; MAIONE, M.; MONKS, P.S.; BURKHARDT, J.; DAEMMGEN, U.; NEIRYNCK, J.; PERSONNE, E.; WICHINK-KRUIT, R.; BUTTERBACH-BAHL, K.; FLECHARD, C.; TUOVINEN, J.P.; COYLE, M.; GEROSA, G.; LOUBET, B.; ALTIMIR, N.; GRUENHAGE, L.; AMMANN, C.; CIESLIK, S.; PAOLETTI, E.; MIKKELSEN, T.N.; RO-POULSEN, H.; CELLIER, P.; CAPE, J.N.; HORVÁTH, L.; LORETO, F.; NIINEMETS, Ü.; PALMER, P.I.; RINNE, J.; MISZTAL, P.; NEMITZ, E.; NILSSON, D.; PRYOR, S.; GALLAGHER, M.W.; VESALA, T.; SKIBA, U.; BRÜGGEMANN, N.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S.; WILLIAMS, J.; O'DOWD, C.; FACCHINI, M.C.; DE LEEUW, G.; FLOSSMAN, A.; CHAUMERLIAC, N. y ERISMAN, J.W. 2009. Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions. *Atmospheric Environment* 43: 5193–5267
24. GARCÍA, N. & C. ORMAZABAL. 2008. Árboles Nativos de Chile. Enersis S.A. Santiago, Chile. 196 p.

25. GUENTHER, A.; ZIMMERMAN, P.; HARLEY, P. 1993. Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability Model Evaluations and Sensitivity Analyses. *Journal of Geophysical Research* 98: 609-617.
26. GUENTHER, A.; ZIMMERMAN, P.; WILDERMUTH, M. 1994. Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S woodland landscapes. *Atmospheric Environment* 28: 1197-1210.
27. GUENTHER, A.; HEWITT, C.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J. y ZIMMERMAN, P. 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100: 8873–8892.
28. GUENTHER, A.; ARCHER, S.; GREENBERG, J.; HARLEY, P.; HELMIG, D.; KLINGER, L.; VIERLING, L.; WILDERMUTH, M.; ZIMMERMAN, P.; ZITZER, S, 1999b. Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/ climate change in a subtropical savanna, *Physics and Chemistry of the Earth Part B – Hydrology Oceans and Atmosphere* 24: 659–667.
29. HARLEY P., MONSON R., LERDAU M. 1999, Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants, *Oecología* 118: 109-123.
30. HEALTH- CANADA AND ENVIRONMENT-CANADA, 1999. National ambient air quality objectives for ground-level ozone. Federal.
31. HOLOPAINEN, J. Multiple functions of inducible plant volatiles. 2004. *Trends in Plant Science* 9: 529-533.
32. HOLOPAINEN, J. y GERSHENZON, J. 2010. Multiple stress factors and the emission of plant VOCs. *Trends in Plant Science* 15 (3): 176-184.
33. JACOB, DJ. INTRODUCTION TO ATMOSPHERIC CHEMISTRY. Princeton University, Princeton, New Jersey, USA, 1999, 265 P.
34. JANSON, R. 1993. Monoterpene Emissions From Scots Pine and Norwegian Spruce. *Journal of Geophysical Research* 98: 2839-2850.
35. KNUDSEN, J.; ERIKSSON, R.; GERSHENZON, J.; STAHL, B. 2006. Diversity and Distribution of Floral Scent. *The Botanical Review* 72: 1-120.

36. LERDAU, M.; GUENTHER, A.; MONSON, R. 1997. Plant Production and Emission of Volatile Organic Compounds. *BioScience* 47: 373-383.
37. LORETO, F.; CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. 1996. Evidence of the photosynthetic origin of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* L. leaves by ¹³C labeling. *Plant Physiology* 110:1317–22.
38. LORETO, F. y SCHNITZLER, P. 2010. Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends in Plant Science* 15: 154-166.
39. MATUS P., IBARRA., 2008. Efecto de la Contaminación Atmosférica en las Enfermedades Respiratorias, en la Comuna de Pudahuel, 2001 al 2005. Estudio presentado en XXXI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Octubre 2008, Santiago, Chile
40. NIINEMETS, Ü.; TENHUNEN, J.; HARLEY, P.; STEINBRECHER, R. 1999. A model of isoprene emission based on energetic requirements for isoprene synthesis and leaf photosynthetic properties for *Liquidambar* and *Quercus*. *Plant Cell Environment* 22: 1319-1336.
41. NOWAK, D.J. 1995. Trees pollute? A “TREE” explains it all, in: Proc. 7th Natl. Urban For. Conf., (C. Kollin and M. Barratt, eds.), American Forests, Washington, DC, pp. 28-30.
42. NOWAK, D.; CRANE, D.; STEVENS, J. 2006. Air pollution removal by urban trees and shrubs in the United States. *Urban Forestry & Urban Greening* 4: 115–123.
43. NYFELER-BRUNNER, A. 2007. Characterisation of volatile organic compounds emission from grassland systems. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias. Instituto Federal Suizo de Tecnología de Zurich.
44. PACÍFICO, F.; HARRISON, S.; JONES, C. y SITCH, S. 2009. Isoprene emissions and climate. *Atmospheric Environment* 43: 6121–6135.
45. PEÑUELAS, J. y LLUSIÀ, J. 2001. The complexity of factors driving volatile organic compound emissions by plants. *Biology Plants* 44: 481– 487.

46. PEÑUELAS J.; LLUSIÀ, J. 2003. Emisiones biogénicas de COVs y cambio global ¿Se defienden las plantas contra el cambio climático?. *Ecosistemas* revista Científica y Técnica de Ecología y Medio Ambiente, vol. XII, N° 1.
47. PEÑUELAS, J.; LLUSIÀ, J. 2004. Plant VOC emissions: making use of the unavoidable. *Trends in Ecology and Evolution* 19: 402–404
48. PERALTA, H. 2009. Contribución a las estrategias de descontaminación atmosférica, considerando el aporte de Compuestos Orgánicos Volátiles Biogénicos emitidos por especies arbóreas nativas en la Región Metropolitana. Tesis para optar al grado de Magíster en Gestión y Planificación Ambiental. Facultad de Ciencias Forestales y Conservación de la naturaleza. Universidad de Chile.
49. POSSELL, M.; HEATH, J.; HEWITT, C.; AYRES, E.; KERSTIENS, G. 2004. Interactive effects of elevated CO₂ and soil fertility on isoprene emissions from *Quercus robur*. *Global Change Biology* 10: 1835–1843
50. PRÉNDEZ, M.; CARVAJAL, V.; CORADA, C.; MORALES, J.; ALARCÓN, F.; PERALTA, H. 2013. Biogenic volatile organic compounds from the urban forest of the Metropolitan Region, Chile. *Environment Pollution xxx*: 1-8.
51. PUENTE, M. 2010. Estimación de emisiones biogénicas, Región Metropolitana, año base 2010. *Centro Nacional del medio ambiente CENMA*. 21p.
52. ROSENSTIEL, T.; POTOSNAK, M.; GRIFFIN, K.; FALL, R.; MONSON, R. 2003. Increased CO₂ uncouples growth from isoprene emission in an agriforest ecosystem. *Nature* 421: 256-259.
53. SBARATO, D.; SBARATO, V. *Contaminación del aire* [en línea] <http://www.pensaryhacer.org.ar/cursosambiente/libros/contaminacion_del_aire_3_de_5.pdf> [Consulta: 1 Abril 2013].
54. SCHADE, G.; GOLDSTEIN, A.; LAMANNA, M. 1999. Are monoterpene emissions influenced by humidity? *Geophysical Research Letters* 26: 2187-2190.

55. SEINFELD, J.; PANDIS, S. Atmospheric chemistry and physics, From air pollution to climate change. 2^a ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2006, 1249 p.
56. SHARKEY, T.; SINGSAAS E.; VANDERVEER, P. y GERON, C. 1996. Field measurements of isoprene emissions from trees in response to temperature and light. *Tree Physiology* 16: 649-654
57. SHARKEY, T. y YEH, S. 2001. Isoprene emission from plants. *Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 52: 407–36.
58. SHARKEY T., Wiberley A., Donohue A. 2008. Isoprene emission from plants: Why and How, Oxford Journals, Oxford University Press, *Annals for Botany* 101: 5-18.
59. SILVA, J. 2005. Memorias Encuentros Académicos internacionales, Fijación de CO₂ por parte de los árboles urbanos, propuesta para un programa de captura para Bogotá. D. C., Guadalupe Colombia Ltda, 1: 28-31.
60. SIMON, V.; DUMERGUE, L.; SOLIGNAC, G. y TORRES, L. 2005. Biogenic emissions from *Pinus halepensis*: a typical species of the Mediterranean area. *Atmospheric Research* 74: 37-48.
61. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA. *Ozone and your health* [en línea] <<http://www.epa.gov/airnow/ozone-c.pdf>> [consulta:1 Abril 2013]
62. ZIMMERMAN, P. 1979. Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a method for compiling biogenic emission inventories. EPA-450-4-70-004, U.S. Environmental Protection Agency, Research triangle park, NC.

ANEXO I

Tiempo de retención, límite de cuantificación y límite de detección para cada COVsB

Compuesto	Tiempo retención (min)	LD ($\mu\text{g m}^{-3}$)	LC ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Isopreno	1,9	2,44	8,14
α -Pineno	5,9	0,03	0,09
(-)-camfeno	6,2	0,01	0,02
β -Mirceno	7,3	1,83	6,10
2-Careno	7,5	0,07	0,23
3-Careno	7,7	0,02	0,06
α -Terpineno	7,9	0,19	0,63
Limoneno	8,2	0,23	0,77
1,8-Cineol	8,4	0,91	3,02
γ -Terpineno	9	0,14	0,45
Linalool	10,3	0,17	0,56
Borneol	11,9	0,11	0,36
Mentol	12	0,11	0,37
α terpineol	12,4	1,02	3,39
β terpineol	12,6	0,03	0,09
DL-Citoneol	13,4	0,002	0,01
Carvacol	15,4	0,19	0,65
Trans-cariofileno	17,8	0,14	0,46

ANEXO II

La unidad utilizada para los factores de emisión es $\mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$, donde μg son los microgramos de compuesto, ghs^{-1} son los gramos de hoja seca y h^{-1} por hora, mientras que $\mu\text{g C ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ está referida a los microgramos de carbono de compuesto por gramos de hoja seca por hora.

El cambio de unidades se realiza de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\mu\text{g C ghs}^{-1} \text{h}^{-1} = \frac{\mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1} \times \text{N}^\circ \text{ de átomos de carbono}}{\text{Peso molecular compuesto}}$$

Por ejemplo para el caso del 1,8-cineol:

$$\text{FE: } 2,3 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de átomos de carbono} = 10 = 120 (10 \times 12) \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Peso molecular} = 154,27 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\mu\text{g C ghs}^{-1} \text{h}^{-1} = \frac{2,3 \times 120}{154,27} = 1,789$$

ANEXO III

El cuadro a muestra las emisiones totales mensuales de compuestos orgánicos biogénicos durante el año 2010, estimadas por el inventario.

Mes	Isopreno (t)	Monoterpenos (t)	Otros COVsB (t)
Enero	747	762	1602
Febrero	519	583	1225
Marzo	505	597	1255
Abril	235	370	778
Mayo	131	302	634
Junio	60,6	210	441
Julio	52,8	184	387
Agosto	89,2	239	501
Septiembre	167	307	645
Octubre	247	382	802
Noviembre	451	526	1106
Diciembre	478	557	1171
Total	3682	5018	10548

ANEXO IV

La figura i muestra la comparación entre los factores de emisión para el individuo joven en las dos épocas estudiadas.

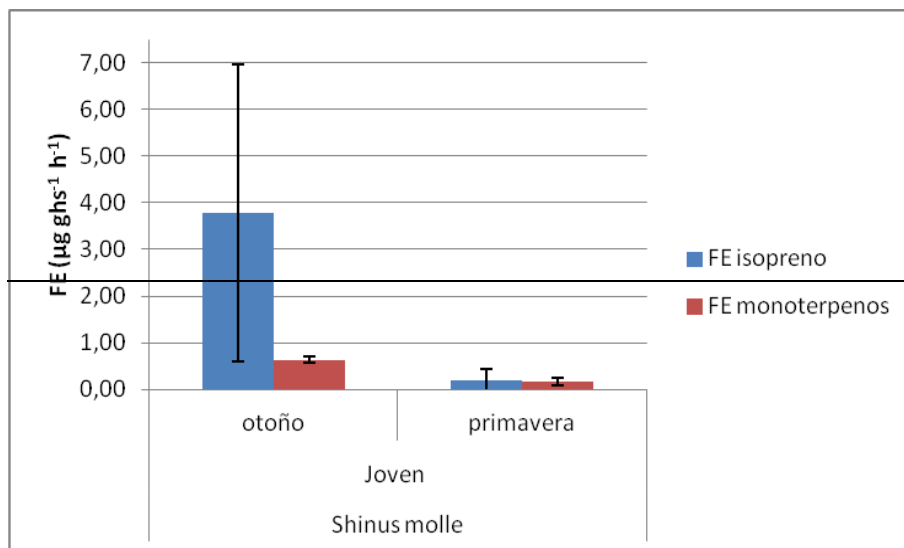


Figura i. Comparación de los factores de emisión de isopreno y monoterpenos más trans-cariofileno para el individuo joven en las épocas de otoño y primavera.

La figura ii muestra la comparación entre los factores de emisión para el individuo joven en las dos épocas estudiadas.

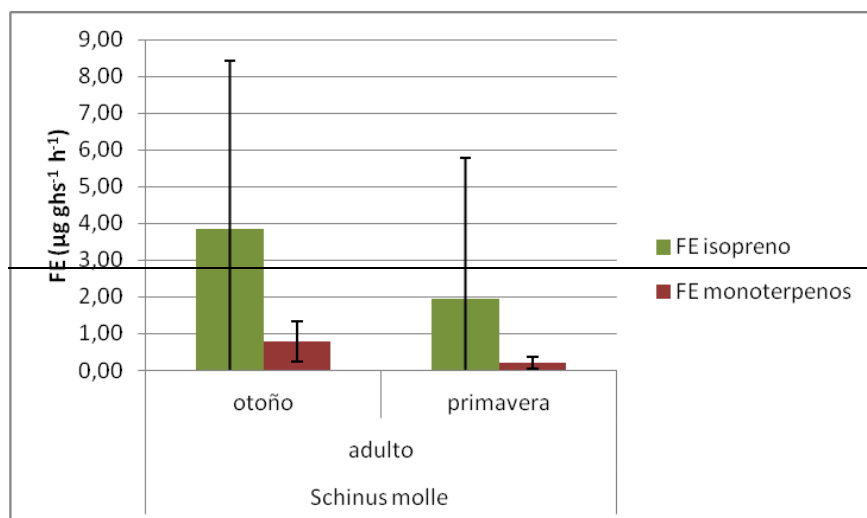


Figura ii. Comparación de los factores de emisión de isopreno y monoterpenos más trans-cariofileno para el individuo adulto en las épocas de otoño y primavera.