



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

**ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
BIOGÉNICOS DE ESPECIES ARBÓREAS: CRECIMIENTO E
INCIDENCIA EN LA QUÍMICA TROPOSFÉRICA**

Memoria para optar al Título profesional de Químico

KARINA ANDREA CORADA PÉREZ

Directora de Tesis
Dra. Margarita Préndez Bolívar

Santiago, Chile
2012



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

**ESTUDIO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
BIOGÉNICOS DE ESPECIES ARBÓREAS: CRECIMIENTO E
INCIDENCIA EN LA QUÍMICA TROPOSFÉRICA**

Memoria para optar al Título profesional de Químico

KARINA ANDREA CORADA PÉREZ

Dra. Margarita Préndez B.

Dr. Hernán Pessoa M.

Dr. Rodrigo Seguel A.

Santiago, Chile

2012

A mis padres

“Inteligencia más carácter el objetivo de una verdadera educación”

Martin Luther King

Agradecimientos

Quiero cerrar esta maravillosa etapa de mi vida agradeciendo a mis padres por su apoyo incondicional, su amor, sus esfuerzos y por la confianza depositada. A mi mamá por su enorme amor a la vida y a mi papá por enseñarme el valor de ella.

Agradecer a toda mi familia, sobretodo a mis hermanos Omar y Cony que me soportaron, me entendieron y siempre supieron como alegrarme. Gracias Memo y Jeka por estar siempre conmigo, escucharme y por ser parte de esta familia en conjunto con el Omarcito y la Martina. Gracias a mis familiares y amigos de Punta Arenas, por demostrarme que la distancia kilométrica que nos separaba realmente eran centímetros cuando se quiere de verdad. Gracias Pachita, Ane, Vane, Pauli, Dany, Tía Lucía y Tío Manuel. También a los que me acompañaron en Santiago: Rodrigo, Yasna y Lizbeth.

Nada de esta época hubiera sido igual sin haber conocido lo que significa amistad, por eso quiero agradecer a mi generación 2006, mi curso, del cual me llevo los mejores recuerdos, gracias por ser parte de mi vida. A los amigos que conocí que partieron siendo compañeros y hoy son parte importante de mi, gracias por estar en todo momento, por cada segundo compartido, por cada distracción necesaria, por las discusiones que siempre enriquecieron, por escucharme y aconsejarme, por quererme y respetarme, muchas gracias: Naty, Gonzalo, Pablito, Raúl, Yasser, Alejandro, Pancha, Jorge, Caro, Cata, Renzo; Martín, Paly, Kenna y Pame.

Agradecer a todos los que forman parte de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, que durante mis años de estudios me dieron las herramientas necesaria para lograr ser una buena profesional y persona, en especial a profesores y funcionarios. Profesora M^o Angélica Vega, Profesor Julio de la Fuente, Profesor Oney Ramírez, Julio Garmendia y Bárbara López.

Agradecer a la Facultad de Ciencias Naturales y Conservación de la Naturaleza de la Universidad de Chile, particularmente a la Sra. Ana Alvear encargada del Vivero Antumapu, quien formó parte importante de la investigación, facilitando las especies en estudio.

Finalmente, agradecer al Laboratorio de Química de la Atmósfera. A Johanna Morales y Virginia Carvajal por acompañarme y compartir mi pasión por la atmósfera. Gracias a mi profesora y amiga Margarita Préndez, por guiar mis últimos pasos como alumna y los primeros como profesional, gracias por la confianza y cariño depositados en mí y por las intensas tardes de conversación.

Gracias a todos los que formaron parte de esta etapa de mi vida.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	xi
SUMMARY	xii
1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Conceptos generales.....	1
1.2. Compuestos biogénicos emitidos a la atmósfera.....	3
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	
2.1. Hipótesis.....	9
2.2. Objetivo General.....	9
2.3. Objetivos Específicos.....	9
3. MATERIALES Y MÉTODO	
3.1. Materiales, reactivos y equipos.....	10
3.2. Método de muestreo	
3.2.1. Lugar de muestreo.....	11
3.2.2. Descripción de especies	
3.2.2.1 Especie nativa: Quijalla saponaria.....	11
3.2.2.2. Especie exótica: Quercus suber.....	12
3.2.3. Técnica de muestreo.....	13
3.2.4. Técnica de análisis.....	14

3.3. Tratamientos de los resultados de las emisiones cuantificadas	
3.3.1. Factores de emisión (FE).....	17
3.3.2. Índice potencial formador de ozono (IPFO).....	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Cuantificación de las emisiones	
4.1.1. Quillay.....	19
4.1.2. Alcornoque.....	24
4.2. Cálculo de factores de emisión	
4.2.1. Factores de emisión Quillay.....	29
4.2.2. Factores de emisión Alcornoque.....	32
4.3. Química atmosférica	
4.3.1. Cuantificación de especies químicas más reactivas.....	35
4.3.2. Química troposférica de los COVBs.....	40
4.3.2.1. Descripción de especies seleccionadas.....	40
4.3.2.2. Reactantes.....	43
4.3.2.3. Mecanismos de reacción.....	46
5. CONCLUSIONES.....	57
6. BIBLIOGRAFÍA.....	60
7. ANEXOS.....	64

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Regiones de la atmósfera de acuerdo al perfil de temperatura-altitud (adaptación Seinfeld y Pandis, 2006).....	2
Figura 2. Estructura de algunos isoprenoides (Kesselmeier et al., 1999).....	5
Figura 3. Ciclo de Chapman.....	6
Figura 4. Ciclo de Chapman intervenido por COV.....	6
Figura 5. Reacciones de isopreno en ambiente limpio (bajo nivel de NOx) y ambiente con alto nivel de contaminantes (alto nivel de NOx) (Harley et al., 1999).....	7
Figura 6. Lugar de muestreo. Imagen obtenido por Google Earth.....	11
Figura 7. Quijalla saponaria (Quillay).....	11
Figura 8. Quercus suber (Alcornoque).....	12
Figura 9. Cámara de encierro estático.....	13
Figura 10. Muestreador: tubo de adsorción.....	13
Figura 11. Cromatograma de COVBs emitido por alcornoque adulto	15
Figura 12. Variables meteorológicas durante la medición de la Quijalla saponaria en distintas etapas de crecimiento.....	19
Figura 13. Concentraciones promedio horaria (n=3) de isopreno en Quillaja saponaria en distintas etapas de crecimiento.....	20
Figura 14. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides por Quillaja saponaria pequeña.....	21
Figura 15. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides por Quillaja saponaria joven.....	22
Figura 16. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides Quillaja saponaria adulta.....	23
Figura 17. Variables meteorológicas durante la medición de Quercus suber en distintas etapas de crecimiento.....	24
Figura 18. Concentraciones promedio horaria (n=3) de isopreno en Quercus suber en distintas etapas de crecimiento.....	25
Figura 19. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides de Quercus suber pequeño.....	26

Figura 20. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides de Quercus suber joven.....	27
Figura 21. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides de Quercus suber adulto.....	28
Figura 22. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quijalla saponaria pequeña en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA).....	29
Figura 23. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quijalla saponaria joven en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA).....	30
Figura 24. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isoprneo y monoterpenos de Quillaja saponaria adulto en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA).....	31
Figura 25. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quercus suber pequeño en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA).....	32
Figura 26. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quercus suber joven en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA).....	33
Figura 27. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quercus suber adulto en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA).....	34
Figura 28. Concentraciones promedios horaria (n=3) de isopreno para el Quercus suber y Quijalla saponaria a diferentes edades.....	36
Figura 29. Concentraciones promedios horaria (n=3) de compuestos con alto IPFO emitidos por Quercus suber y Quillaja saponaria adultos.....	37
Figura 30. Concentraciones promedios horarias (n=3) de compuestos con alto IPFO emitidos por Quercus suber y Quillaja saponaria jóvenes.....	38
Figura 31. Concentraciones promedios horarias (n=3) de compuestos con alto IPFO emitidos por de Quercus suber y Quillaja saponaria pequeños.....	39
Figura 32. Estructura de isopreno.....	41
Figura 33. Estructura de (1) linalol y (2) citronelol.....	41
Figura 34. Estructura del (1) γ -terpineno y (2) α -terpineno y posiciones alílica.....	42
Figura 35. Estructura de trans-cariofileno.....	42
Figura 36. Mecanismo de reacción entre isopreno y ozono troposférico.....	47

Figura 37. Mecanismo de reacción entre isopreno y radical hidroxilo.....	49
Figura 38. Formación de ozono troposférico vía radical hidroperoxilo. Continuidad mecanismo entre isopreno y radical hidroxilo.....	50
Figura 39. Mecanismo de reacción entre isopreno y radical nitrato.....	51
Figura 40. Continuidad mecanismo entre isopreno y radical nitrato. Mecanismo nitrooxialquil y oxígeno.....	52
Figura 41. Mecanismo de reacción entre citronelol y ozono troposférico.....	53
Figura 42. Mecanismo de reacción entre linalol y ozono troposférico.....	54
Figura 43. Mecanismo de reacción entre α -terpineno y radical hidroxilo.....	55
Figura 44. Intermediarios del trans-cariofileno con reacción entre radical hidroxilo, ozono troposférico y radical nitrato.....	56

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Razón de mezcla de algunos componentes de la atmósfera.....	2
Cuadro 2. Clasificación de los terpenoides (Kesselmeier et al., 1999).....	4
Cuadro 3. Fechas de muestreo para cada especie de acuerdo a la especie y edad.....	14
Cuadro 4. Tiempo de retención de los compuestos orgánicos volátiles estudiados.....	15
Cuadro 5. Límite de detección, límite de cuantificación y coeficiente de variación de compuestos orgánicos volátiles estudiados.....	16
Cuadro 6. Índice potenciales formadores de ozono de COVBs estudiados.....	35
Cuadro 7. Tiempo de vida media estimada para isopreno y algunos monoterpenos para las reacciones con $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_3$ y O_3	40

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVBs) son compuestos no-metálicos incluyendo alcanos, alquenos, carbonilos, alcoholes, ésteres, éteres y ácidos. El principal es el isopreno (C_5H_8) y la unión de dos o más estructuras de este compuesto da origen a los monoterpenos (C_xH_y). La emisión de COVBs produce diversos efectos en la atmósfera desencadenando diversas reacciones con $\bullet OH$, $\bullet NO_3$ y O_3 generando la formación de compuestos oxigenados y ozono troposférico.

En este estudio se caracterizan las emisiones y se determinan los factores de emisión de los COVBs en distintas etapas de crecimiento de dos especies arbóreas de la Región Metropolitana: una nativa, *Quillaja saponaria* (Quillay) y otra exótica, *Quercus suber* (Alcornoque). A cada una de ellas se les estudia sus emisiones a distintas edades. El muestreo se realizó en una cámara de encierro estático por adsorción en tubos TENAX incorporando sensores de control de temperatura, humedad relativa y radiación fotosintéticamente activa. Las muestras son desorbidas y concentradas mediante un equipo de desorción térmica automático (DTA) y se cuantifican mediante GC-FID.

Los COVBs emitidos son ordenados de acuerdo a su habilidad para la formación de ozono troposférico, según el índice potencial formador de ozono (IPFO); se identificaron 6 compuestos del total de COVBs estudiados. De estos compuestos seleccionados el Alcornoque adulto emite 8,2%, el joven 11,95% y el pequeño 7,45% del total estudiado. El Quillay adulto emite 5,7%, el joven 5,8% y el pequeño 8,1% del total estudiado. En relación a cada especie los individuos en crecimiento presentan mayores emisiones que los individuos adultos.

Los mecanismos propuestos entre $\bullet OH$, $\bullet NO_3$ y O_3 y los compuestos de mayor IPFO generan como intermediario principal al biradical Criegee, el cual dependiendo de como se sintetice generará diferentes productos en la atmósfera.

SUMMARY

Study biogenic volatile organic compounds exotic and native species in relation to its growth and its impact on tropospheric chemistry through reaction mechanisms

Biogenic volatile organic compounds (BVOC) are non-methyl compounds including alkanes, alkenes, carbonyls, alcohols, esters, ethers and acids. The principal is isoprene (C_5H_8) and the union of two or more structures of this compound gives rise to monoterpenes (H_xC_y). The emission of BVOC produce different effects on the atmosphere triggering different reactions with $\bullet OH$, $\bullet NO_3$ and O_3 generating the formation of oxygenated compounds and tropospheric ozone.

In this study we characterize emissions and emission factors of BVOC at different stages of growth of two tree species of the Metropolitan Region: one native, *Quillaja saponaria* (quillaja) and other exotic, *Quercus suber* (cork oak). Each of these emissions were studied at different ages. Sampling was conducted in a static confinement chamber by adsorption on Tenax tubes incorporating temperature control sensors, relative humidity and photosynthetically active radiation. The samples are desorbed and concentrated by a automatic thermal desorption equipment (ATD) and quantified by GC-FID.

The COVBs emitted are ordered according to their ability to tropospheric ozone formation, as measured by the ozone forming potential (IPFO); 6 compounds of the total identified COVBs were selected. Of these compounds selected the adult Cork oak emits 8.2%, young 11.95 % and small 7.45% of total study. The adult Quillay emits 5.7%, young 5.8% and small 8.1% of total study. For each species growing individuals have higher emissions than adult individuals.

Proposed mechanisms between $\bullet OH$, $\bullet NO_3$ and O_3 and the compounds with the higher IPFO includes as intermediary the Criegee biradical, which different products incorporate into the atmosphere.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Conceptos generales

La química ambiental es la disciplina que estudia las fuentes, reacciones, transporte, efectos e interrelación de especies químicas con la atmósfera, la hidrósfera, la biosfera, la geósfera y la antropósfera, intentando que los ciclos naturales y biogeoquímicos no se alteren por actividades humanas. Pretende vincular al hombre con un correcto uso del ecosistema llevando a cabo una gestión ambiental que aminore el impacto de los contaminantes (Figueruelo, 2004).

La química atmosférica comprende la zona gaseosa estudiando los procesos químicos y físicos incluyendo las emisiones, el transporte, la depositación, las reacciones químicas, vidas medias de compuestos antropogénicos, biogénicos o geogénicos, mecanismos de reacción, etc. utilizando técnicas experimentales como las espectroscopías y las experiencias teóricas como la fisicoquímica, fotoquímica, orgánica y cinética (Martín, 1999).

En la atmósfera se pueden distinguir cinco regiones definidas por la variación de temperatura y presión con la altitud (Figura 1). La primera región es la tropósfera, la más cercana a la Tierra extendiéndose entre 10 y 15 km de altitud hasta la tropopausa; en ella la temperatura y la presión descienden con el aumento de altitud. Es una zona de altas turbulencias, circulación y mezclas de gases y partículas generadas en la tierra, permitiendo su transporte. La segunda región es la estratósfera con un espesor de 50 km, aunque cerca del ecuador alcanza 70 km y se sitúa sobre los 25 km de altitud. Se extiende entre la tropopausa y la estratopausa; en la estratósfera la temperatura aumenta a medida que aumenta la altitud, debido a las bajas concentraciones del vapor de agua y a la síntesis de ozono que se lleva a cabo en dicha región. La tercera región, llamada mesósfera está comprendida entre la estratopausa y la mesopausa, entre los 50 y 80 km de altitud; en ella la temperatura disminuye alrededor de 4Kkm^{-1} con la altitud. La siguiente región es la termósfera, situada sobre la mesopausa, a alrededor de los 100 km de altitud y se extiende por varios cientos de kilómetros; se caracteriza por altas temperaturas debido a la absorción de longitudes de onda corta para N_2 y O_2 . La ionósfera es la zona donde se

realiza las fotoionizaciones, comprendida sobre la mesósfera y la termósfera. Por último, la exósfera, es la zona que da hacia el exterior, ubicada sobre los 500 km de altitud y donde las moléculas gaseosas con suficiente energía pueden escapar de la fuerza gravitacional de la Tierra (Seinfeld, 2006).

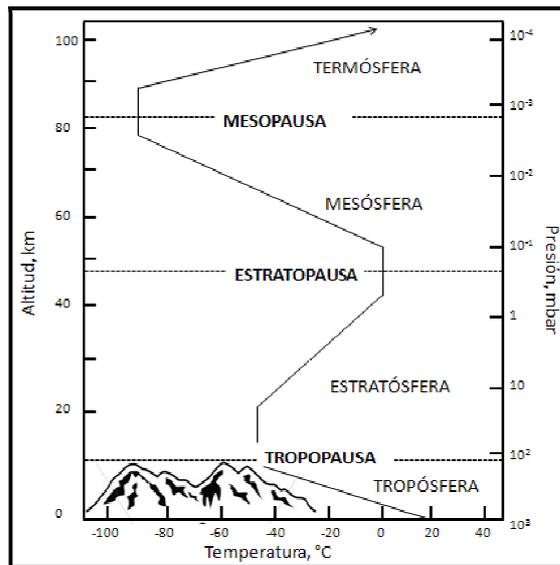


Figura 1. Regiones de la atmósfera de acuerdo al perfil de temperatura-altitud (adaptación Seinfeld y Pandis, 2006)

La atmósfera se compone principalmente de nitrógeno (N_2 , 78%), oxígeno (O_2 , 21%) y argón (Ar, 1%) (NASA, 2010) los demás componentes se encuentran en niveles traza, como lo muestra el Cuadro 1.

Cuadro 1. Razón de mezcla de algunos componentes de la atmósfera

Componente	Razón de mezcla ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Componente	Razón de mezcla ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CO_2	63	O_3	200 – 20
Ne	$1,5 \times 10^4$	NO	$10 - 10^{-3}$
He	850	NO_2	$20 - 10^{-3}$
CH_4	$1,1 \times 10^3$	NH_3	2 – 0,2
H_2	50	SO_2	$0,3 - 2 \times 10^{-2}$
N_2O	560		

Dada las características particulares de la atmósfera los elementos traza y el material particulado provenientes de fuentes naturales (movimientos marinos, erosión de suelo, erupciones volcánicas, esporas, etc.) o antropogénicas (industrias, vehículos, calefacción a leña, etc.) tienen diferentes mecanismos de transporte y depositación. Por lo general, las más livianas pueden viajar varios cientos de kilómetros reaccionando con lo que encuentren a su paso perjudicando considerablemente a la población; por otra parte, las más pesadas, decantan. El material particulado y los gases pueden verse afectados por la acción de la radiación ultravioleta, provocando rupturas de enlace o iniciando reacciones fotoquímicas (Figueruelo, 2004).

El nitrógeno forma parte importante de la composición de la atmósfera debido a su enlace triple, altamente estable. En su producción influyen procesos biológicos como el ciclo del nitrógeno, donde los microorganismos producen N_2 y N_2O , fijando el nitrógeno como amoníaco

Sin embargo, los procesos industriales proporcionan una descarga al ambiente de NO_x (NO , NO_2) de gran importancia en la química atmosférica, pues reaccionan con otros constituyentes de la atmósfera como el radical hidroxilo ($\bullet OH$) y otros.

1.2. Compuestos biogénicos emitidos a la atmósfera

En los ecosistemas forestales, particularmente en el trópico, existe una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVBs), los cuales comprenden alrededor del 90%, 1150 Tg C/año^1 de las emisiones globales de los compuestos orgánicos volátiles (COV) (Mielke et al., 2010), oscilando, actualmente, entre 1200 y 1600 Tg C/año (Bon et al., 2011). Sus emisiones influyen en la producción de ozono troposférico, en la oxidación de metano y en la producción global de CO del ciclo del carbono. La mayoría de los estudios realizados sobre los impactos de las emisiones de COVBs se han centrado en los cambios del potencial redox de la atmósfera, ya que influyen en el potencial de oxidación de la tropósfera, pues alteran las concentraciones de su principal oxidante, el radical hidroxilo (Peñuelas y Llusà, 2003).

¹ $\text{Tg} = 10^{12}$ g de carbono

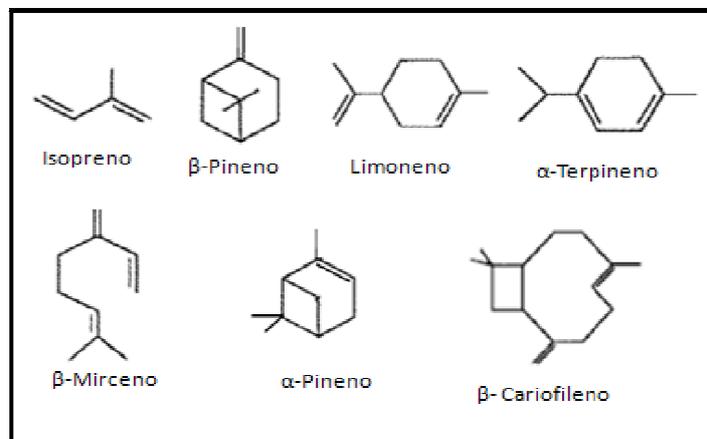
Dentro de los COVBs se incluyen los isoprenoides como: alcanos, alquenos, carbonilos, alcoholes, ésteres, éteres y ácidos (Kesselmeier et al., 1999), siendo los compuestos más estudiados el isopreno (C_5H_8) y los monoterpenos ($C_{10}H_{16}$). El isopreno es un hidrocarburo no-metilico que emiten las plantas. A pesar de que su rol aún no se entiende completamente, existen varias evidencias acerca de su función protectora al estrés oxidativo originado por shock de calor y/o exposición a ozono (Peñuelas y LLuisa, 2002; Calfapietra et al., 2008).

Los isoprenoides o terpenoides se clasifican de acuerdo al número de unidades de C_5 (Cuadro 2).

Cuadro 2. Clasificación de los terpenoides (Kesselmeier et al., 1999)

Unidades de Carbonos	Terpenoide	Ejemplos
C_5	Hemiterpeno	Isopreno
C_{10}	Monoterpeno	α -pineno Mentol
C_{15}	Sesquiterpeno	β -cariofileno Ácido Abscisico
C_{20}	Diterpeno	Tocoferoles Retinol
C_{30}	Triptterpeno	Esteroles Saponinas
C_{40}	Tetraterpeno	Carotenoides
$> C_{45}$	Politerpeno	Ubiquinona Goma de india

El grupo de monoterpenos comprende las estructuras acíclicas, mono-, bi-, y tricíclicas, que pueden existir como hidrocarburos, con o sin la inclusión de oxígeno en los compuestos como el mentol, alcanfor, linalol y geraniol (Kesselmeier et al., 1999). Los COVBs, comúnmente emitido por los árboles incluyen el isopreno y algunos monoterpenos, como: α -pineno, β -pineno, mirceno y limoneno (Nokan y Sisinni, 1993).



ier et al., 1999)

La producción de los COVBs se origina, según algunos autores, en los diferentes tejidos vegetales y se emiten mediante diversos procesos fisiológicos, acumulándose en órganos especializados en hojas y tallos, desprendiéndose o almacenándose, según sea la especie (Pichersky y Gershenzon et al., 2002). Para el año 2000 la concentración de COVB se estimaba en 84 Tg C/año representando un 30% las emisiones de isopreno y en un 25% emisiones de terpenoides (Atkinson et al., 2003).

La emisión biogénica cumple importantes misiones en la naturaleza; dentro de sus utilidades se pueden mencionar: (1) compuestos químicos para atraer polinizadores y depredadores herbívoros, (2) comunicación con otras plantas y organismos, (3) alteración en la floración de plantas vecinas y (4) protección a las membranas vegetales contra las altas temperaturas (Peñueles y Llusá et al., 2002). Pero también, existe un rol importante en la química atmosférica, ya que forman parte activa de la química global troposférica, interactúan con las emisiones antropogénicas produciendo diferentes efectos sobre la atmósfera, como la formación de oxidantes fotoquímicos (O_3), participar en el balance del ciclo global del carbono y en la producción de ácidos orgánicos que contribuyen a la deposición ácida en zonas rurales.

El impacto de las reacciones entre COVBs y compuestos nitrogenados (NO_x) son fundamentales para entender la contaminación troposférica; la interacción COVBs- NO_x provoca radical hidroxilo (OH), radical nitrato ($\bullet NO_3$) y ozono (O_3), entre otros.

Una de las formaciones de ozono es conocida como el ciclo de Chapman el cual involucra óxidos de nitrógenos y luz, de acuerdo al siguiente esquema:

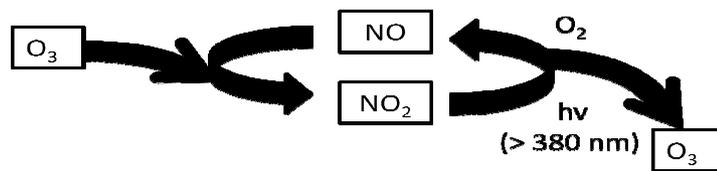


Figura 3. Ciclo de Chapman

Sin embargo, la formación y consumo de ozono puede ser intervenido por compuestos orgánicos volátiles, tal como muestra las siguientes reacciones (Galán et al., 2006):

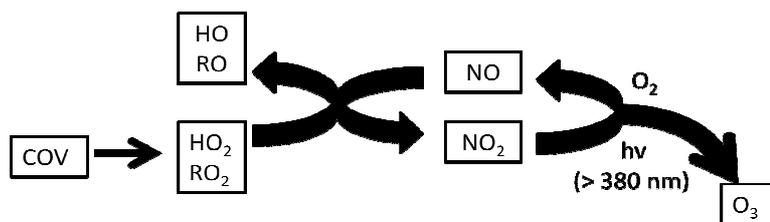


Figura 4. Ciclo de Chapman intervenido por COV

La mayoría de los compuestos orgánicos volátiles son hidrocarburos insaturados, los cuales se ven afectados íntimamente con el O₃ troposférico circundante, proponiendo en los mecanismos de reacción intermediarios como el radical Criegee (Grosjean et al., 1994; Finlayson-Pitts et al., 1997; Saunders et al., 2003).

El estudio de los COVBs se ha centrado en las reacciones con el isopreno. Su permanencia en la atmósfera, vida media de 3 h durante el día y 1,5 h durante la noche (Kesselmeier et al., 1999) ha permitido conocer ciertas reacciones donde participan las emisiones biogénicas y así, advertir su interacción con la atmósfera y los productos generados que provocan cambios químicos en la tropósfera.

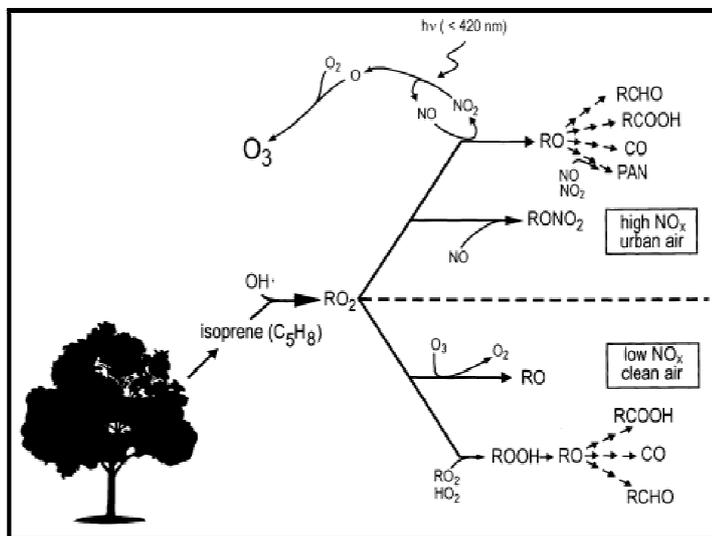


Figura 5. Reacciones de isopreno en ambiente limpio (bajo nivel de NO_x) y ambiente con alto nivel de contaminantes (alto nivel de NO_x) (Harley et al., 1999)

Nowak (1995) relaciona la calidad del aire con ciertos factores como la temperatura y la emisión de compuestos orgánicos volátiles. Los COVs, tanto antroposféricos y biogénicos, en conjunto con óxidos de nitrógeno, NO_x, son los mayores precursores de O₃ troposférico, cuyo alto poder oxidante produce desde irritación en las vías respiratorias hasta alteraciones en el sistema inmunológico.

La emisión de COVBs está íntimamente relacionada con la temperatura (Nowak, 1995; Peñuelas y Llusà, 2003; Pacífico et al., 2009). Suponiendo que para el Siglo XXI se proyecta un aumento de la temperatura entre 1,8 y 4,0 °C esto provocaría un aumento entre un 30% y un 45% de las emisiones de COVBs a nivel global (Peñuelas y Staudt, 2010).

Diferentes estudios demuestran que en la fijación de CO₂ por la planta para realizar la fotosíntesis, el carbono sintetizado representa alrededor del 50% de su biomasa, distribuyéndose prioritariamente en el tronco. La mayor actividad de fijación de CO₂ se presenta en la etapa vegetativa o de crecimiento de los árboles, en tanto en la etapa adulta y madura la fijación se reduce, llegando incluso a cero (Jairo L., 2005). Se estima que hasta un 20% del carbono fijado por fotosíntesis retorna a la atmósfera como COVBs (Fowler et al., 2009).

En Chile, durante el año 2000, la CONAMA (Comisión Nacional de Medio Ambiente) en su Inventario de Emisiones, calculó una emisión de 9.379 t/año de COVBs de un total de 80.682 t/año de COVs, lo que corresponde al 11,62%. De acuerdo a D.S.Nº 131/96 del Ministerio Secretaría General de la República se declaró a la Región Metropolitana zona saturada para el ozono troposférico, el cual supera la norma establecida en especial la zona nororiente de Santiago (Préndez y Peralta, 2005).

En Chile se regula las emisiones de O₃ de acuerdo al DS N° 112 de la Ley 19.300 que no se deben superar los 61 ppbv² (120 µg/m³N)³ medida en 8h, pero en septiembre del 2011 la OMS rectificó este valor descendiendo a los 100 µg/m³N medido en 8h (OMS septiembre 2011).

² ppbv = partes por billón por volumen. 1ppb = 40,9*10⁻³*PM µg/m³

³ m³N : aquel que se encuentra a 25°C de temperatura y a 1 atm de presión

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

La emisión de los COVBs presentará diferencias de acuerdo a la especie arbórea, exótica o nativa. Dentro de la misma especie se presentarán diferencias significativas de acuerdo a las distintas etapas de crecimiento. Los compuestos emitidos reaccionaran de manera diversa en la atmósfera para generar variados productos.

2.2. Objetivo general

Caracterizar la emisión de los compuestos orgánicos volátiles biogénicos y determinar los factores de emisión en distintas etapas de crecimiento de dos especies arbórea de la Región Metropolitana, para contribuir al conocimiento de las reacciones radicalarias y fotoquímicas que generan contaminantes secundarios en la atmósfera.

2.3. Objetivos específicos

- Implementar un sistema de medición y captura de los compuestos volátiles biogénicos para el transporte de las muestras entre el sitio de muestreo y el laboratorio de análisis en la Región Metropolitana.
- Caracterizar y cuantificar las emisiones de COVBs de dos especies arbóreas: una nativa, *Quillaja saponaria* (Quillay) y otra exótica, *Quercus suber* (Alcornoque).
- Calcular el factor de emisión normalizado de las especies en estudio, interpretando los resultados de acuerdo al tiempo de exposición a la radiación solar, la temperatura y la humedad relativa.
- Relacionar las emisiones de COVBs con contaminantes urbanos como NO_x, O₃ y [•]OH, a través de mecanismos radicalarios y fotoquímicos.

3. MATERIALES Y MÉTODO

3.1. Materiales, reactivos y equipos

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
- Material analítico de laboratorio

Reactivos

- Estándares certificados marca SIGMA-ALDRICH de isopreno y 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)
- Dataloger y sensor para medir RFA (LI-COR); rango entre 400-700 nm.
- Estufa WTB-Binde

3.2. Método de muestreo

3.2.1. Lugar de muestreo

Las especies seleccionadas para el estudio se encuentran en el Vivero Antumapu, perteneciente a la Facultad de Ciencias Forestales y de la Conservación de la Naturaleza de la Universidad de Chile, ubicada en Santa Rosa 11315, en la comuna de La Pintana, a 33°33'56,66" S y 70°38'43,13" O a una altitud de 607 m (descripción Google Earth).

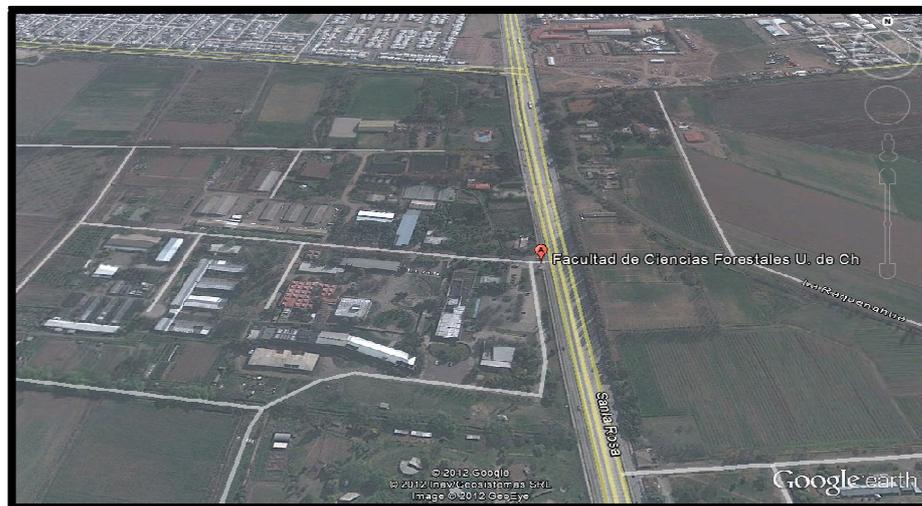


Figura 6. Lugar de muestreo. Imagen obtenida por Google Earth

3.2.2. Descripción especies vegetales

3.2.2.1. Especie nativa: Quijalla saponaria

Quijalla saponaria, nombre común Quillay. Pertenecce a la familia de los *Rosaceae*. Es una especie endémica de Chile que se desarrolla entre la IV región de Coquimbo y la IX región de la Araucanía, desde la cordillera de los Andes hasta el valle central, representando una importante zona de los bosques esclerófilos del centro de Chile. Especie de hojas perennes, alargadas, color verde claro y bordes enteros. Sus flores que prosperan a mediados de primavera, son de forma estrellada y colores blanco en las puntas y amarillo en el centro. El fruto, es de forma similar a la flor de color verde



Figura 7. Quijalla saponaria (Quillay)

claro (Figura 7). Alcanza sobre los 15 m de altura con un diámetro del tronco de aproximadamente 1 m creciendo en suelos secos y sin muchos nutrientes, resistiendo las oscilaciones meteorológicas propias del clima mediterráneo. Del tronco se extraen las saponinas, las cuales tienen diversos usos farmacéuticos e industriales.

3.2.2.2. Especie exótica: *Quercus suber*

Quercus suber, nombre común Alcornoque. Pertenece a la familia de las *Fagaceae*. Proviene de la zona mediterránea de Europa, desde Portugal hasta el sudeste de Italia. Su follaje es sempiterno alargado y de color verde blanquecino, tiene flores unisexuales no muy atractivas. Alcanza sobre los 25 m de altura con una amplia copa. Se da en zonas cercanas a los valles, crece en suelos pobres y soporta adecuadamente las sequías y variaciones de temperatura. La corteza del tronco dura, gruesa, agrietada y de color ceniza, se utiliza en la industria del corcho.

En Chile, el Alcornoque se encuentra en el valle central, con un crecimiento lento. En Cauquenes, hay alcornoques plantados hace más de 70 años. En esta zona existen alrededor de 10 hectáreas de este árbol para uso comercial y otras 5 hectáreas en el Centro Experimental Cauquenes de INIA (Instituto de Investigaciones Agropecuarias) para estudios de desarrollo de semillas a gran escala.



Figura 8. *Quercus suber* (Alcornoque)

3.2.3. Técnica de muestreo

Se utilizó la técnica de encierro estático, que consiste en introducir adecuadamente, sin producir ningún tipo de estrés mecánico, una rama del individuo en estudio dentro de una cámara de plexiglás de 80 L (50 cm de largo x 40 cm de ancho x 40 cm de alto). Al interior de la cámara, se introducen además sensores de temperatura (T^a °C), de radiación fotosintéticamente activa (RFA) y de humedad relativa (HR). Las emisiones se reciben en tubos absorbentes, rellenos de Tenax, conectados a una bomba de bajo flujo (100 mL min^{-1}). Los tubos con muestras se sellan en ambos extremos con tapas de acero inoxidable, se almacenan en un frasco de cierre hermético y se trasladan, asegurando una temperatura entre 0 y -18°C .



Figura 9. Cámara de encierro estático

Las muestras se recolectan durante 30 min durante los cuales cada 5 min se registran los datos de RFA, HR y T^a °C. El muestreo para cada especie, en diferentes estados de crecimiento es de tres días con cinco mediciones diarias, entre las 9:30 y las 15:30 h. Terminado el muestreo se corta la rama estudiada, se secan las hojas en una estufa durante 48 horas a 60°C y se pesan para obtener la biomasa de hoja seca. Las fechas de muestreo para cada especie arbórea a distintas edades se muestran en el Cuadro 3.



Figura 10.
Muestreador: tubo
de adsorción

Cuadro 3. Fechas de muestreo para cada especie de acuerdo a la especie y edad

Especie	Altura (m)	Fecha de muestreo	
		Días	Mes
Alcornoque			
Adulto	+20	11, 14, 18	Abril
Joven	2,20	25, 28, 5	Abril – Mayo
Pequeño	1,2	9, 12, 16	Mayo
Quillay			
Adulto	+20	2, 6, 9	Junio
Joven	2,10	30, 2, 6	Mayo – Junio
Pequeño	1,2	19, 23, 26	Mayo

Las muestras se desorben y concentran en un equipo Automático de Desorción Térmica (ADT-400), acoplado a un cromatógrafo gaseoso con detector de ionización en llama (CG-FID) ubicado en el Laboratorio de Radioquímica, del Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

3.2.4. Técnica de análisis

Los compuestos orgánicos volátiles se almacenan en los tubos recolectores con Tenax. La caracterización de estos compuestos se lleva a cabo por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama, de acuerdo a Alarcón, 2007.

La identidad de los compuestos se confirma por comparación con patrones. La cuantificación se obtiene por medio de curvas de calibración realizadas con los mismos patrones. El Cuadro 4 muestra los tiempos de retención característicos para cada compuesto estudiado.

Cuadro 4. Tiempo de retención de los compuestos orgánicos volátiles estudiados

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Compuesto	Tiempo de retención (min)
metanol	1,828	limoneno	8,312
isopreno	2,102	cineol	8,764
α -pineno	5,903	γ -terpineno	9,06
camfeno	6,203	linalol	10,134
β -mirceno	7,293	mentol	12,001
2-careno	7,475	terpineol	12,430/16,609
3-careno	7,679	citronelol	13,436
α -terpineno	7,899	trans-cariofileno	17,854

Los cromatogramas obtenidos son del tipo que se muestra en la Figura 11.

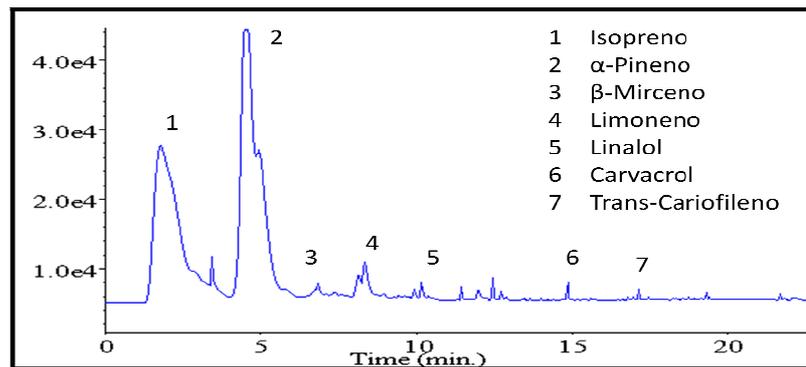


Figura 11. Cromatograma de COVBs emitido por Alcornoque adulto

Las concentraciones de los distintos compuestos se obtuvieron por curvas de calibración utilizando métodos analíticos y estadísticos para caracterizarlos. Se calcularon los límites de detección (LD) como 3 veces la desviación estándar y el límite de cuantificación (LC) como 10 veces la desviación estándar. Los LD y LC se calculan a partir de las siguientes fórmulas analíticas:

$$LD = 3 * \left(\frac{S_y}{b} \right) * \sqrt{\frac{n-2}{n-1}} \quad LC = 10 * \left(\frac{S_y}{b} \right) * \sqrt{\frac{n-2}{n-1}}$$

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

Los valores del LD para los monoterpenos varía entre 0,04 μgm^{-3} y 6,11 μgm^{-3} ; el LC está entre 0,003 μgm^{-3} y 1,86 μgm^{-3} y el coeficiente de variación (CV) se estima entre 0,04% y 14,1%. Los valores correspondientes a cada compuesto se resumen en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Límite de detección, límite de cuantificación y coeficiente de variación de compuestos orgánicos volátiles biogénicos

Compuesto	LD (μgm^{-3})	LC (μgm^{-3})	CV (%)
isopreno	2,44	8,14	2,54
α -pineno	0,00288	0,0959	0,04
camfeno	0,0992	0,331	1,66
β -mirceno	1,83	6,11	4,52
2-careno	0,0686	0,229	5,59
3-careno	0,0179	0,0595	6,41
α -terpineno	0,188	0,628	14,1
limoneno	0,0787	0,262	5,06
cineol	0,958	3,19	5,76
γ -terpineno	0,136	0,453	3,88
linalol	0,167	0,556	2,70
mentol	0,215	0,716	4,55
terpineol*	0,126/0,0321	0,419/0,107	7,93/5,75
citonelol	0,0121	0,0405	5,03
carvacrol	0,195	0,650	4,81
trans-cariofileno	0,0666	0,222	4,89

*Terpineol mezcla de isómero. Principal es el α -terpineol

3.3. Tratamiento de los resultados de las emisiones cuantificadas

3.3.1. Factores de emisión (FE)

La US EPA⁴ define un factor de emisión como un dato específico que vincula la cantidad liberada con la actividad del contaminante emitido a la atmósfera expresados en peso del contaminante por unidad de peso, volumen, distancia o duración de la actividad de dicho contaminante. La utilidad de estos factores de emisión es estimar la producción de sustancias dañinas y contar con datos promedios y representativos para el estudio de la calidad del aire.

La velocidad de emisión para un compuesto dado fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{C * Q}{BM}$$

donde: FE, factor de emisión ($\mu\text{g (ghs h)}^{-1}$); C, concentración ($\mu\text{g m}^{-3}$); Q, caudal ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$); BM, biomasa gramos de hoja seca (ghs).

Todos los factores de emisión se normalizaron para una radiación fotosintéticamente activa, una temperatura definida y una normalización específica para el isopreno y los monoterpenos, de acuerdo Guenther et al., 1995 (ANEXO 1).

El factor de emisión se diferencia para cada especie dependiendo del compuesto – isopreno o monoterpenos – como también, de la edad de la especie.

⁴ US EPA = United States Environment Protection Agency

3.3.2. Índice potencial formador de ozono (IPFO)

El Índice Potencial Formador de Ozono, IPFO o Photochemical Ozone Creation Potentials, POCP, de sus siglas en inglés, es un término descrito por Derwent, 2005. Pretende hacer un ordenamiento de la influencia y la habilidad de ciertos compuestos en la formación de ozono y de esa manera, intervenir en los reactantes para la disminución del contaminante secundario. Los valores se calculan, primeramente, bajo condiciones europeas y luego, se extrapolan a condiciones regionales o locales.

Los POCP están basados en la máxima diferencia de la concentración de ozono o el promedio de éste, obtenido con la realización de dos reacciones separadas; una con y otra sin adicionar COV dividido por la cantidad extra de compuestos orgánicos volátiles.

Los POCP se calculan para cada especie (i) bajo condiciones del Reino Unido utilizando la siguiente fórmula (Derwent et al., 2007):

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

Estos datos se obtienen desde modelaciones efectuadas en laboratorio durante 5 días. El $O_{3i\ zero}$ se refiere a la razón de mezcla encontrada al final de cada cálculo de la corrida del modelo, O_{3i} es la razón de mezcla de la especie i . El etileno se utiliza como una referencia, dado su bajo peso molecular y porque es una de las especies más importante en la formación de O_3 en el noreste de Europa.

Los Índices Potenciales Formadores de Ozono (IPFO) se calculan de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$IPFO_i = \overline{FE}_{Normalizado\ i} \times POCP_i$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Cuantificación de las emisiones

4.1.1. Quillay

Los resultados para las variables meteorológicas durante el muestreo se aprecian en la Figura 12, la cual refleja un comportamiento relativamente constante en los valores de T^a y HR; el único factor que no mantiene una linealidad es la RFA, la cual presenta un máximo a las 11:00 h para las especies pequeña y joven y un peak alrededor del mediodía para la especie adulta. La temperatura se mantiene entre los 10°C y 25°C para las tres etapas de crecimiento y la humedad relativa entre un 40% y 80% (Detalle en ANEXO 2, Figura 1,2 y 3).

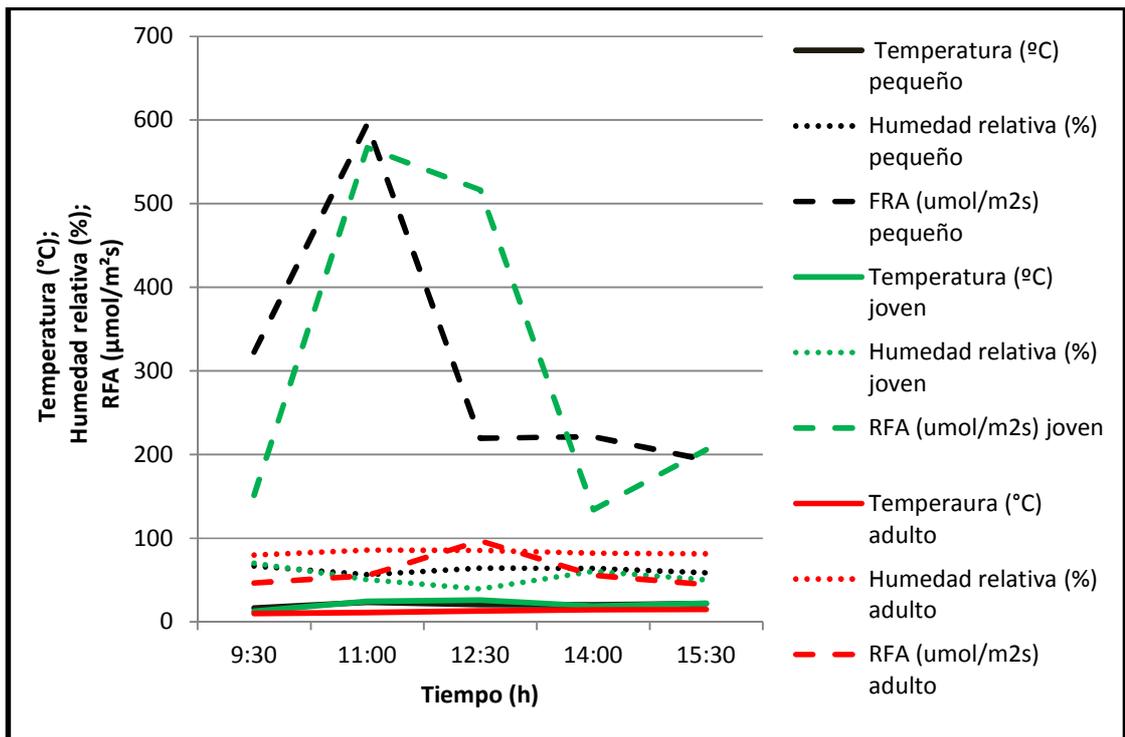


Figura 12. Variables meteorológicas durante la medición de la Quijalla saponaria en distintas etapas de crecimiento

La Figura 13 muestra las emisiones promedio de isopreno a distintas edades.

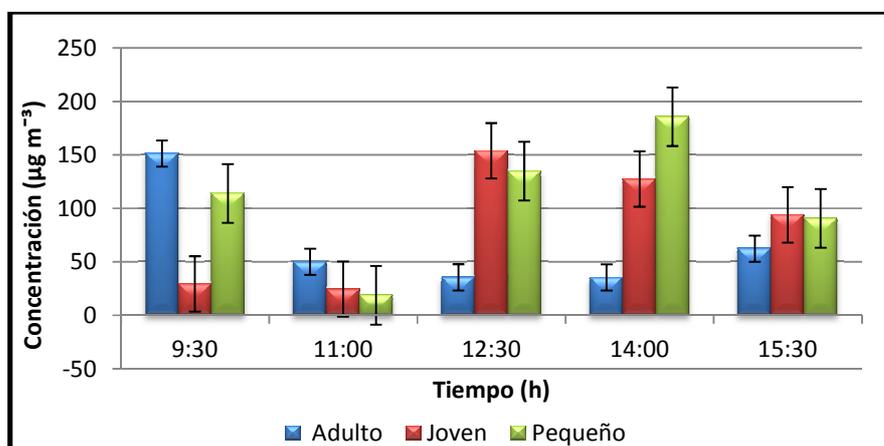


Figura 13. Concentraciones promedio horaria (n=3) de isopreno en Quillaja saponaria en distintas etapas de crecimiento

De acuerdo al estudio realizado se observa que las mayores emisiones del árbol adulto se originaron en la mañana, a diferencia de lo que sucede en los individuos en crecimiento cuyas mayores concentraciones se producen entre las 12:30 y 14:00 h. Las menores emisiones de isopreno de los tres individuos se producen a las 11:00 h. Hacia la tarde, las especies más jóvenes descienden sus emisiones, a diferencia de la especie adulta que las aumenta.

Los resultados indican que las especies en desarrollo presentan las mayores emisiones de isopreno, lo cual es coherente con el hecho de que este compuesto está a cargo de la enzima isopreno sintasa y asociada al desarrollo de la hoja e influenciada por la radiación (Harley et al., 1999).

Por otro lado, las emisiones de los terpenoides de la misma especie arbórea a diferentes edades, son disímiles sin embargo, los compuestos mayoritarios son los mismos a lo largo de su desarrollo: β -mirceno, limoneno y terpineol.

La Figura 14 presenta las concentraciones promedio del Quillay pequeño.

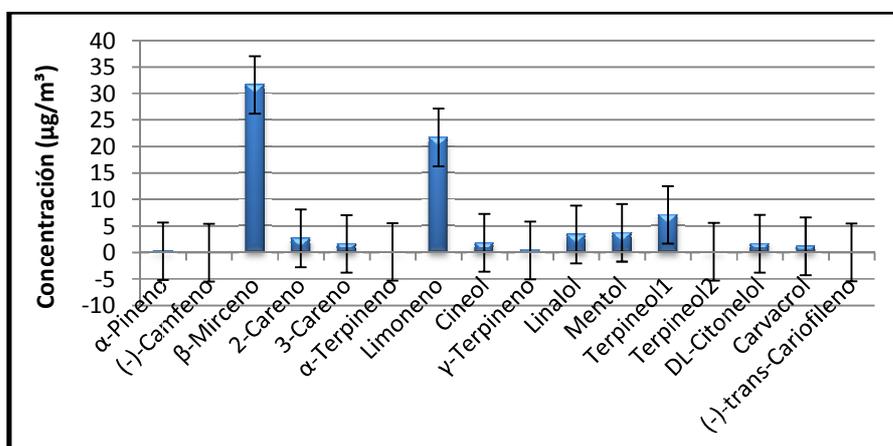


Figura 14. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides por Quillaja saponaria pequeña

El Quillay pequeño emite 14 de los 15 terpenoides estudiados (considerando al terpineol como una mezcla de isómeros). Las concentraciones de los compuestos mayoritarios β-mirceno, limoneno y terpineol corresponden a 31,7, 21,7 y 7,16 ± 5,4 µg m⁻³, respectivamente; las concentraciones de los demás compuestos oscilan entre 6,60*10⁻² µg m⁻³ para el trans-cariofileno y 3,77 µg m⁻³ para el mentol. No hay registro de emisión para el camfeno. La sumatoria de las concentraciones de todos los monoterpenos equivale a 78,1 µg m⁻³.

A las 11 h, cuando es mayor la RFA, hay mayor cantidad de compuestos emitidos con concentraciones elevadas. Sin embargo, las mayores emisiones de β-mirceno se producen en la mañana (9:30h) y decaen en la tarde (15:30h); el limoneno, en la mañana tiene bajas concentraciones las que aumentan en la tarde; terpineol se emite de forma relativamente constante a lo largo del día (ANEXO 2, Figura 1).

La Figura 15 presenta las concentraciones promedio de terpenoides para la especie joven.

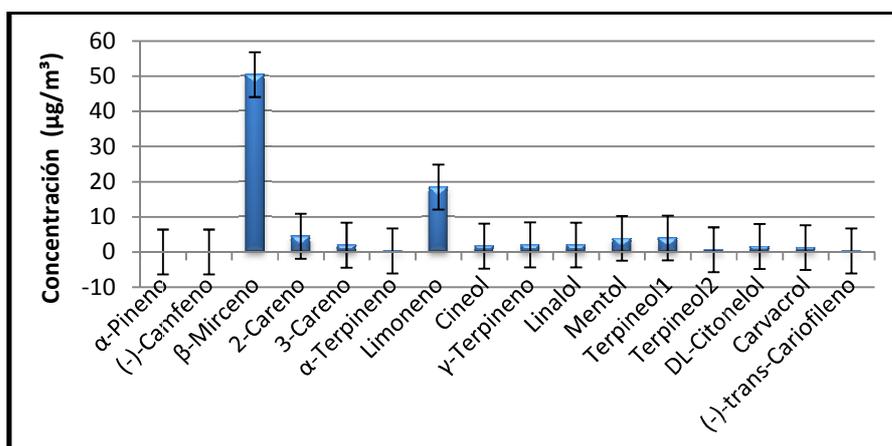


Figura 15. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides por Quillaja saponaria joven

La Figura 15 muestra los compuestos principales a esta edad: β-mirceno, limoneno y terpeneol correspondientes a $50,4 \mu\text{g m}^{-3}$, $18,5 \mu\text{g m}^{-3}$ $3,99 \pm 6,4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. El total de monoterpenos emitidos es de $92,8 \mu\text{g m}^{-3}$, $14 \mu\text{g m}^{-3}$ mayor que la especie pequeña, esto asociado a una mayor superficie foliar, lo que conlleva a una mayor actividad fotosintética (Cayon, 2001). La superficie expuesta en la especie más pequeña es menor que en la especie joven.

El Quillay joven emite 13 terpenoides con concentraciones entre $0,288 \mu\text{g m}^{-3}$ para el α-terpineno y $3,88 \mu\text{g m}^{-3}$, correspondiente al mentol. No existe registro de emisiones de α-pineno ni de camfeno (ANEXO 2, Figura 2).

Las mayores emisiones se observan en la mañana para el β-mirceno, aunque en conjunto con el limoneno hay dependencia directa con la RFA, entre las 11:00h y 12:30h. A mayor radiación, mayores emisiones, las que disminuyen hacia las 14:00h (ANEXO 2, Figura 2).

La Figura 16 presenta las concentraciones promedio de terpenoides para la especie adulta.

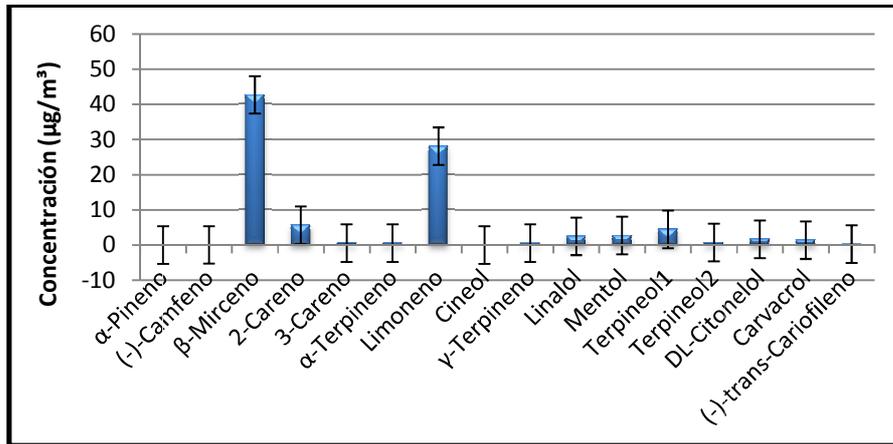


Figura 16. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides Quillaja saponaria adulta

La Quillaja saponaria adulta, en general, disminuye la emisión de los compuestos, comparado con el Quillay joven; no hay emisión de α -pineno ni de cineol. El camfeno emite concentraciones promedio de $0,031 \mu\text{g m}^{-3}$ y de $0,259 \mu\text{g m}^{-3}$, para el trans-cariofileno. Las concentraciones para el β -mirceno, limoneno y terpineol corresponden a $42,7$, $28,1$ y $4,46 \pm 5,3 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. La sumatoria de los monoterpenos es de $91,6 \mu\text{g m}^{-3}$. El β -mirceno sigue teniendo su máxima emisión en la mañana y al mediodía donde ocurre el peak de radiación. El limoneno no se comporta de la misma manera ya que va disminuyendo en forma gradual para estabilizarse en la tarde.

Según Cayón (2001), las concentraciones totales decaen en alrededor 1%; en este caso, la disminución corresponde al 1,2% de los monoterpenos totales. La actividad fotosintética se pierde en forma gradual a medida que la especie va hacia la senectud, por lo cual se considera que la especie adulta aún realiza el proceso de fotosíntesis, aunque en menor intensidad, lo que se refleja en la disminución de la emisión de monoterpenos.

4.1.2. Alcornoque

La Figura 17 muestra las variables meteorológicas durante los días de muestreo. La T^a y la HR se mantienen constantes, entre los 13°C y 32°C y entre 44% y 75% respectivamente, siendo inversamente proporcionales, debido a procesos de transpiración. La RFA presenta un peak a las 12:30 h para los individuos joven y pequeño; en el adulto aumenta la radiación hacia la tarde. Las variables meteorológicas durante el muestreo del Alcornoque fueron similares a los del Quillay.

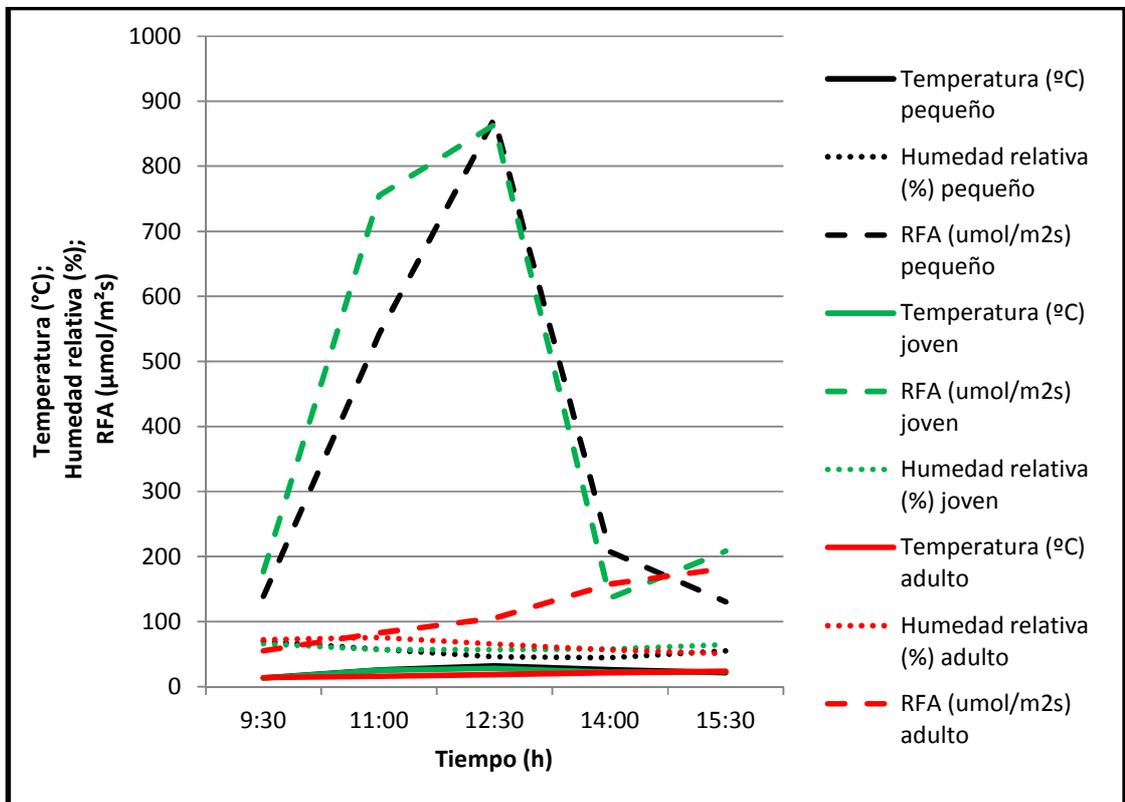


Figura 17. Variables meteorológicas durante la medición de *Quercus suber* en distintas etapas de crecimiento

La Figura 18 presenta las concentraciones promedio de isopreno para el Alcornoque a distintas edades.

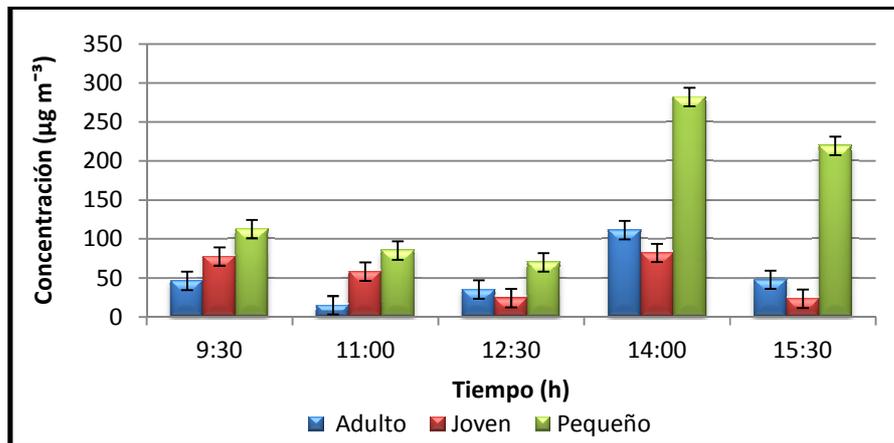


Figura 18. Concentraciones promedio horaria (n=3) de isopreno en Quercus suber en distintas etapas de crecimiento

De acuerdo al estudio, las concentraciones de isopreno para el individuo pequeño supera los $250 \mu\text{g m}^{-3}$ a las 14 h. Por otra parte, los individuos adulto y joven a esa misma hora emiten un máximo de $111 \mu\text{g m}^{-3}$ y $282 \pm 12 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Esto es un indicio de que la emisión de isopreno se vincula al desarrollo del individuo, así como en la senescencia de la hoja la fijación de CO_2 decae con la edad (Cayon, 2001).

El Alcornoque adulto, en promedio, emite menos isopreno que los individuos en crecimiento. En general, las menores emisiones de isopreno para el Alcornoque pequeño y el joven se generan a las 12:30 h, mientras que para el adulto las menores emisiones se originan alrededor de las 11:00 h. Así, la dependencia de la RFA con la emisión dependerá de la edad del individuo, existiendo una relación inversa entre la emisión de isopreno y la RFA que llega a la planta en desarrollo, a diferencia de lo que ocurre en la adultez cuando el individuo emite en función de la RFA.

La Figura 19 presenta las concentraciones de terpenoides del *Quercus suber* pequeño.

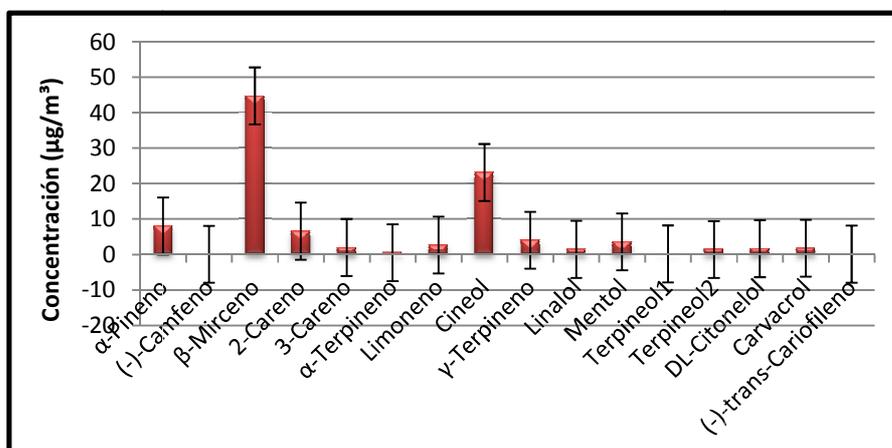


Figura 19. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides de *Quercus suber* pequeño

Los compuestos más abundantes en el individuo pequeño son el β-mirceno y el cineol que corresponden al $44,8 \mu\text{g m}^{-3}$ y $23,2 \pm 8 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, los cuales se mantienen a lo largo de su crecimiento con valores más elevados en la adultez.

Todos los compuestos son emitidos, identificando emisiones del orden $10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$. En total los 15 monoterpenos estudiados suman $103 \mu\text{g m}^{-3}$.

La emisión de β-mirceno está directamente asociada con la RFA, pero las emisiones de cineol se mantienen relativamente constantes durante la mayor parte del día, salvo a las 15:30h, cuando la RFA alcanza su mínimo (ANEXO 2, Figura 1).

La Figura 20 presenta las concentraciones promedio de terpenoides del individuo pequeño.

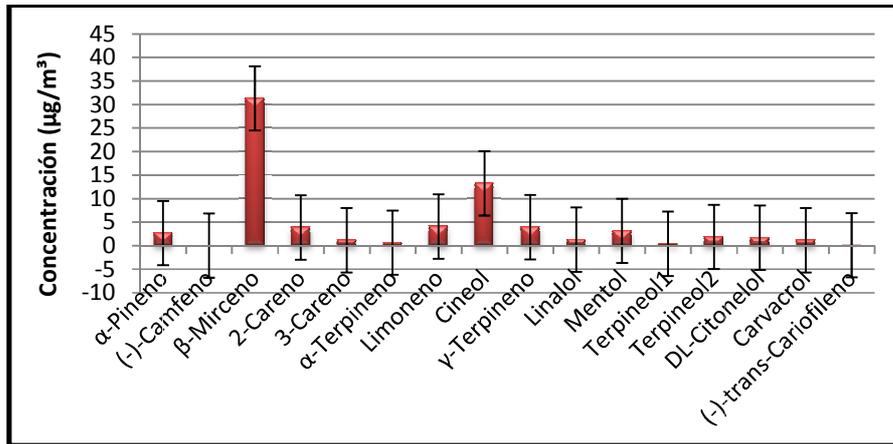


Figura 20. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides de Quercus suber joven

El Alcornoque joven emite como compuestos principales el β-mirceno con $31,3 \mu\text{g m}^{-3}$ y el cineol con $13,2 \pm 6,8 \mu\text{g m}^{-3}$. No existe emisión de camfeno y la sumatoria total de los monoterpenos corresponde a $70,3 \mu\text{g m}^{-3}$.

El β-mirceno y el cineol presentan las mayores emisiones en las horas de mayor RFA (entre las 11:00h y 14:00h). Se presume que la RFA incide en la síntesis de estos compuestos, por ende, las menores concentraciones del individuo joven pueden deberse al mayor follaje que en la especie pequeña.

La Figura 21 presenta las concentraciones promedio de terpenoides del individuo adulto.

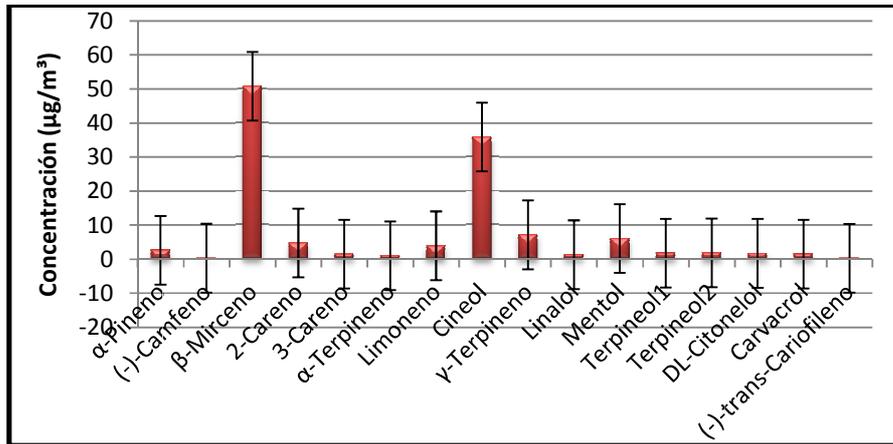


Figura 21. Concentraciones promedio horaria (n=3) de terpenoides de Quercus suber adulto

El Quercus suber adulto emite los 15 monoterpenos estudiados, tal como se presenta en la Figura 21. La sumatoria de los monoterpenos totales corresponden a $122 \mu\text{g m}^{-3}$, dentro de los cuales el β -mirceno con $50,8 \mu\text{g m}^{-3}$, representa al 42% de las emisiones y el cineol con $35,9 \mu\text{g m}^{-3}$ el que equivale al 29% del total de monoterpenos con $\pm 10 \mu\text{g m}^{-3}$.

La mayor emisión del β -mirceno ocurre a las 11:00h cuando la RFA no es máxima. Durante el muestreo del Alcornoque el máximo de RFA es a las 15:30h cuando la mayoría de las emisiones disminuyen, pero el cineol retoma el mismo valor que en la mañana. Sin embargo, la RFA aumenta la temperatura del medio (ver ANEXO 3, Figura 3) por ende, disminuye la HR habilitando a la planta a retener su vapor de agua. Es posible que este proceso esté relacionado con la disminución de la concentración de monoterpenos, pues la vía de liberación de los COVBs son los estomas y son estos también, los encargados de mantener la temperatura foliar.

4.2. Cálculo de factores de emisión

4.2.1. Factores de emisión (FE) de Quillay

La Figura 22 muestra los FE del Quillay pequeño en relación a la RFA.

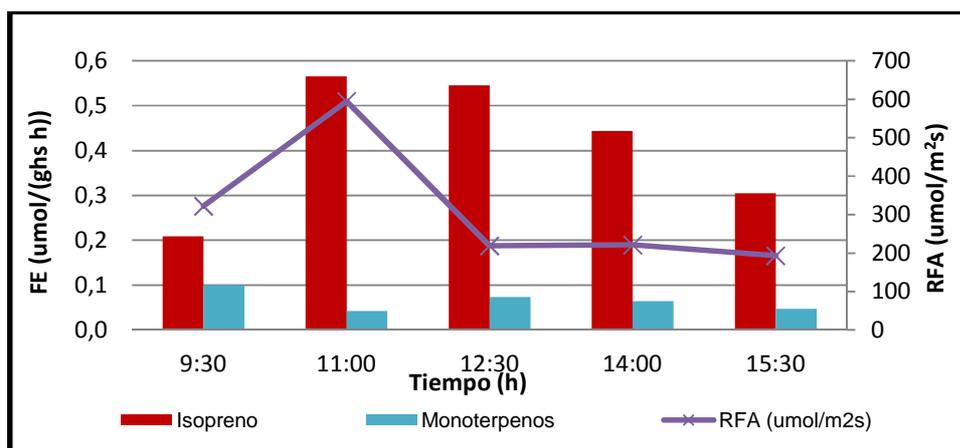


Figura 22. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quijalla saponaria pequeña en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA)

A cualquier hora del día los factores de emisión promedio del isopreno son mayoritarios, muchas veces cuadruplicando el valor de los monoterpenos totales. Para este individuo el mayor FE ($0,57 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$) se obtiene a las 11 h, cuando la RFA es máxima. Hacia el mediodía y en la tarde, la RFA decae en un 63%; sin embargo, la velocidad de emisión del isopreno se mantiene entre $0,5$ y $0,4 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ hasta las 15:30h hora a la que disminuye a $0,3 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$.

El FE de los monoterpenos totales nunca supera los $0,1 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$. Los factores de emisión entre isopreno y monoterpenos son inversos; en la mañana el FE de isopreno es más bajo y el de los monoterpenos más alto.

La Figura 23 muestra los FE del Quillay joven en relación a la RFA.

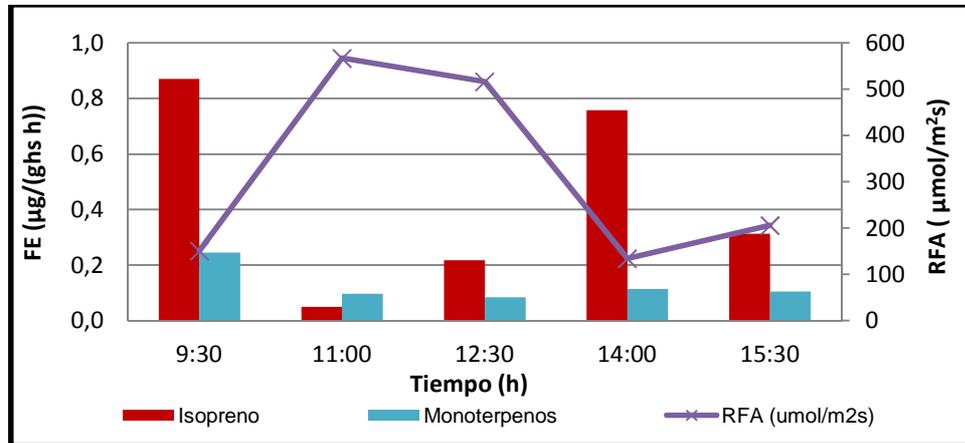


Figura 23. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quillaja saponaria joven en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA)

A las distintas edades el factor de emisión de isopreno del Quillay es mayor que el de los monoterpenos; sin embargo, en el individuo joven durante las horas de mayor radiación hay una disminución en las emisiones de todos los compuestos, tal como se muestra en la Figura 23. De manera particular, a las 11:00h, cuando la RFA alcanza el peak máximo ($566 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), los monoterpenos superan al isopreno. Se conoce que existe una dependencia entre la emisión de isopreno y la temperatura, existiendo varios mecanismos de protección a la termotolerancia dependiendo del individuo, la edad, donde se encuentre y la exposición foliar a la RFA. Una de las hipótesis es que las hojas que se encuentran en la parte superior del *canopy* emiten 4 veces más que las hojas que están en las ramas inferiores (Sharkey et al., 2008), por lo tanto, se puede suponer que a esta edad se precisen las hojas con menor tolerancia a la temperatura.

A las 9:30 h el Quillay joven supera cuatro veces el FE de isopreno del Quillay pequeño y por aproximadamente 2 veces el FE de los monoterpenos. La diferencia gráfica entre estos dos individuos es notoria, en especial, a la hora de mayor RFA (11:00 h).

El FE más alto, tanto para el isopreno como para los monoterpenos se alcanza en la mañana con $0,8 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$ y $0,2 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente. La relación entre la

RFA y las emisiones de isopreno y monoterpenos es inversa; cuando la RFA se encuentra más baja ($134 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) las emisiones de isopreno aumentan 3 veces. Por otra parte, los monoterpenos emiten de manera constante durante la mayor parte del día muestreado.

La Figura 24 introduce los FE del Quillay adulto en relación a la RFA.

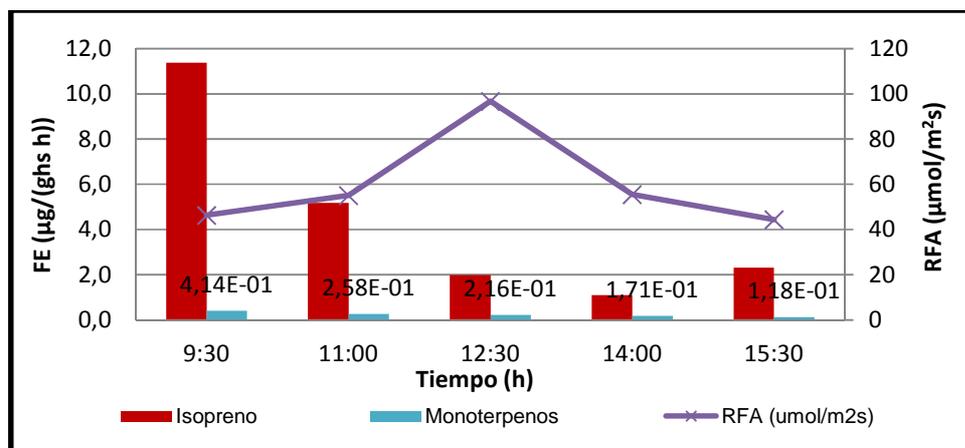


Figura 24. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isoprneo y monoterpenos de Quillaja saponaria adulto en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA)

A diferencia de los individuos en crecimiento, el adulto muestra menores emisiones a lo largo del día, excepto de isopreno en la mañana.

Los FE de isopreno a las 9:30 h obtiene su valor máximo de $11 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$, y a esa misma hora el FE de los monterpenos emiten a una velocidad máxima de $0,4 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{h}^{-1}$. Ambos compuestos van disminuyendo gradualmente a lo largo del día, a excepción de las 15:30 h cuando el isopreno consigue un leve aumento.

La RFA durante el muestreo del Quillay adulto no alcanza los $100 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, pero la máxima de RFA no coincide con las máximas emisiones.

Al parecer el crecimiento del árbol hacia su adultez vincula las emisiones, particularmente, del isopreno. Durante la mañana el Quillay adulto emite 55 veces más que el Quillay pequeño y 14 veces más que el joven. Cuando la RFA es máxima el Quillay pequeño muestra las mayores emisiones de isopreno. Similar situación se

observa con las emisiones de los monoterpenos alcanzando las emisiones del adulto 4 veces las del individuo pequeño y 2 veces las del joven.

4.2.2. Factores de emisión (FE) Alcornoque

La especie exótica en sus distintas edades muestra una relación inversa con la RFA. En el individuo pequeño (Figura 25), la mayor emisión ocurre en la mañana, pero la sumatoria de los monoterpenos no logra superar nunca al isopreno.

Durante la mañana el Alcornoque pequeño logra un FE de $1,9 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y a esa misma hora los monoterpenos logran el mayor FE con $0,3 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Durante la RFA máxima ($873 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) se obtienen las menores velocidades de emisión para ambos compuestos con valores del orden 10^{-2} para el isopreno y del orden de 10^{-1} para los monoterpenos. Mientras avanza el día el isopreno se impone como principal compuesto liberado aumentando sus emisiones 23 veces desde el mediodía.

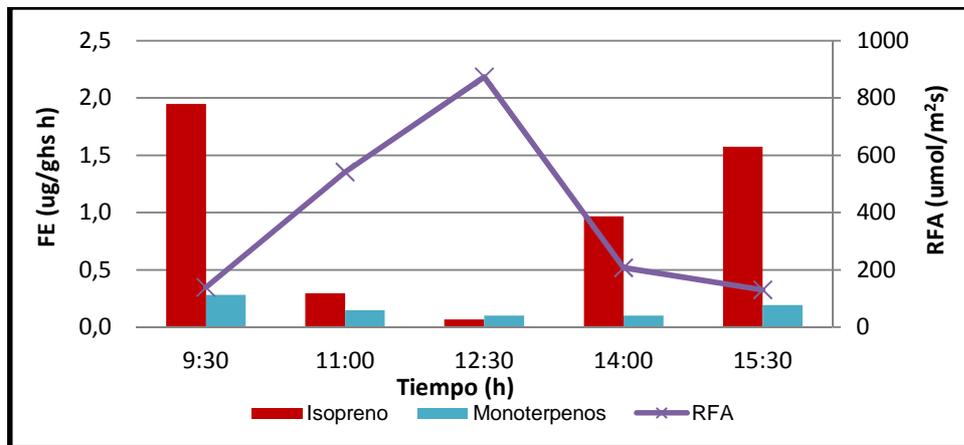


Figura 25. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isoprenoy monoterpenos de Quercus suber pequeño en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA)

La Figura 26 muestra los FE del Alcornoque joven respecto a la RFA.

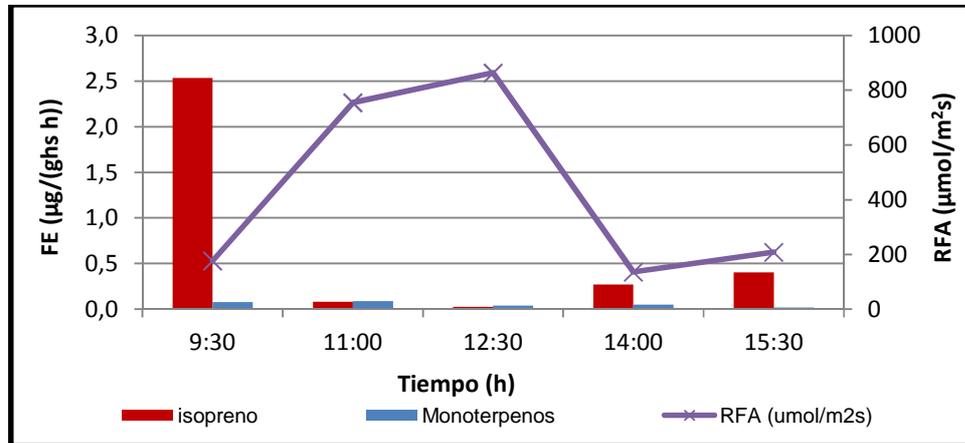


Figura 26. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quercus suber joven en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA)

En el individuo joven se observa el mayor FE de los tres individuos estudiados durante la mañana ($2,54 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$), cuando la RFA es menor. Los factores de emisión de los monoterpenos son bajos, del orden de 10^{-2} . Al igual que el individuo pequeño las emisiones de isopreno disminuyen a mediodía y aumentan hacia la tarde. Cuando la RFA es máxima ($873 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) los FE de ambos compuestos disminuyen; sin embargo, es a la misma hora que los monoterpenos superan al isopreno.

La Figura 27 presenta los FE del Alcornoque adulto respecto a la RFA.

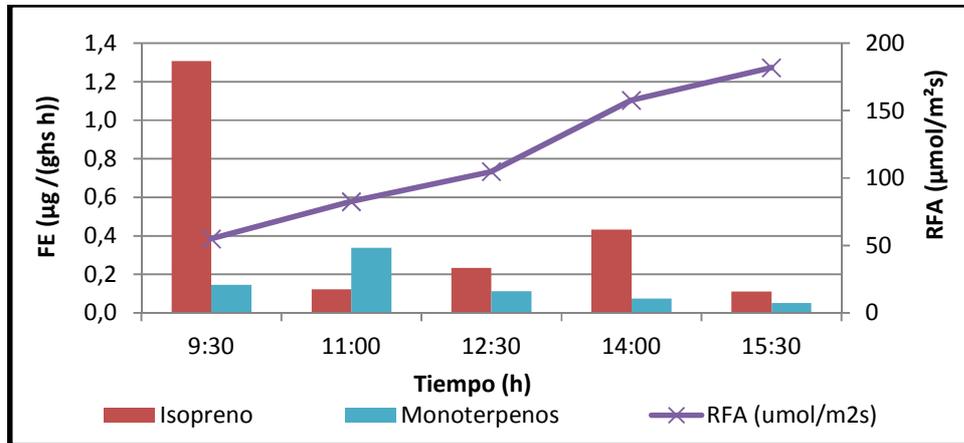


Figura 27. Factores de emisión promedio horaria (n=3) de isopreno y monoterpenos de Quercus suber adulto en relación a la radiación fotosintéticamente activa (RFA)

Para el individuo adulto la RFA máxima se obtiene a las 15:30h, correspondiente a la menor emisión de COVBs. La mayor emisión de isopreno ocurre en la mañana ($1,31 \mu\text{g ghs}^{-1} \text{ h}^{-1}$) superando por 3 veces al siguiente FE más alto, que se obtiene a las 14:00h. A las 11:00 h los monoterpenos superan al isopreno por 3 veces para una RFA de $82 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

El FE de isopreno del Alcornoque adulto es el menor de entre los individuos estudiados a la hora de máxima emisión y en todos los casos se observa que para la máxima RFA, hay mínimas emisiones de isopreno y monoterpenos, siendo además la única hora a la cual en ocasiones, los monoterpenos superan al isopreno.

4.3. Química atmosférica

Los valores de IPFO para los distintos monoterpenos estudiados se resumen en el Cuadro 6, de donde se desprende que los compuestos más reactivos para la formación de ozono son: isopreno, α -terpineno, γ -terpineno, linalol, citronelol, trans-cariofileno.

Los monoterpenos más reactivos representan el siguiente porcentaje de las emisiones totales en las especies estudiadas:

- Alcornoque: adulto 8,2%, joven 12% y pequeño 7,5%.
- Quillay: adulto 5,7%, joven 5,8% y pequeño 8,1%.

Cuadro 6. Índices Potenciales Formadores de Ozono para los COVBs estudiados

Compuesto	IPFO ⁵	Compuesto	IPFO ⁶
isopreno	114	cineol	75
α -pineno	68	γ -terpineno	150
camfeno	7	linalol	100
β -mirceno ⁷	-	mentol ⁸	-
2-careno	75	terpineol	72
3-careno	24	citronelol	112
α -terpineno	150	carvacrol	26
limoneno	71	trans-cariofileno	150

4.3.1. Cuantificación de las especies químicas más reactivas

Las concentraciones de los compuestos más reactivos se pueden clasificar según la especie arbórea y edad del individuo.

ISOPRENO

El isopreno es el compuesto mayormente emitido por ambas especies –exótica y nativa- y a las distintas edades, tal como se muestra en la Figura 28. El isopreno supera 10 veces más a las emisiones de los monoterpenos. Por lo general, este

⁵ Comunicación personal Dick Derwent. Agosto 2011

⁶ Comunicación personal Dick Derwent. Agosto 2011

⁷ Sin información

⁸ Sin información

compuesto se comporta de manera inversa a las emisiones de los demás compuestos liberados; las mayores concentraciones ocurren en la tarde, cuando la RFA decae.

El árbol pequeño duplica las emisiones del individuo adulto y joven y a su vez, el joven supera las emisiones producidas por el adulto.

La emisión de isopreno por el Quillay adulto supera, en promedio, 1,3 veces las del Alcornoque adulto mostrando máximos a las 9:30 y a las 14:00 h. Esto también ocurre para los individuos jóvenes siendo el factor de emisión 1,6 veces superior; sin embargo, en los individuos pequeños es el Alcornoque quien supera 1,4 veces las emisiones de isopreno del Quillay con máximos al medio día.

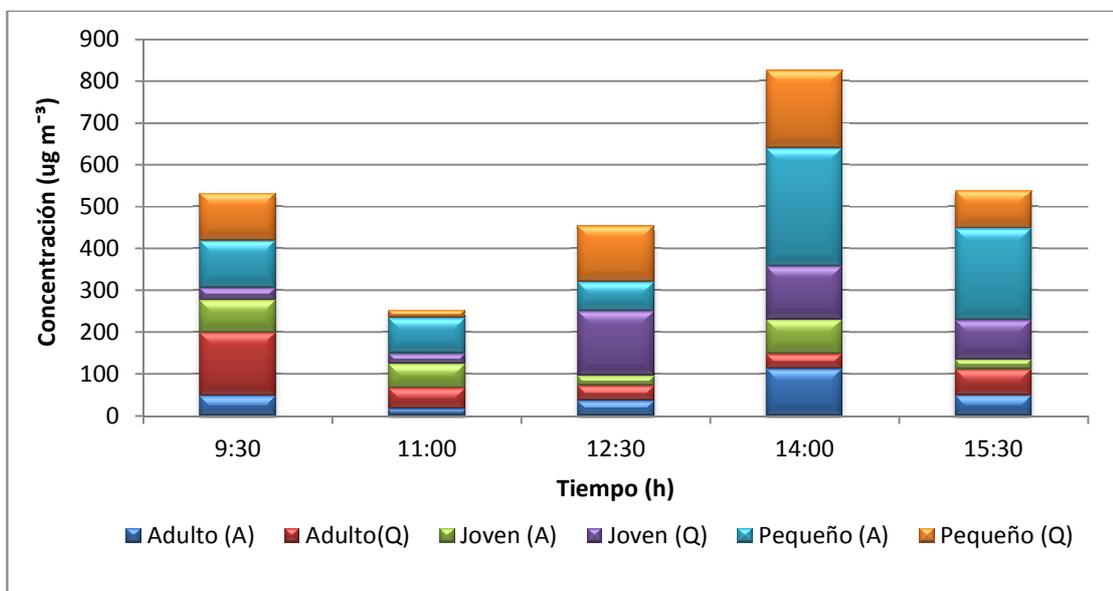


Figura 28. Concentraciones promedio horaria (n=3) de isopreno para el Quercus suber y Quijalla saponaria a diferentes edades

MONOTERPENOS

En los árboles adultos los terpenos mayormente emitidos son el γ -terpineno del Alcornoque y el linalol del Quillay.

En general, en la edad adulta la especie exótica libera mayores concentraciones de los compuestos más reactivos, a excepción del linalol cuya concentración alcanza el doble en la especie nativa, tal como se muestra en la Figura 29.

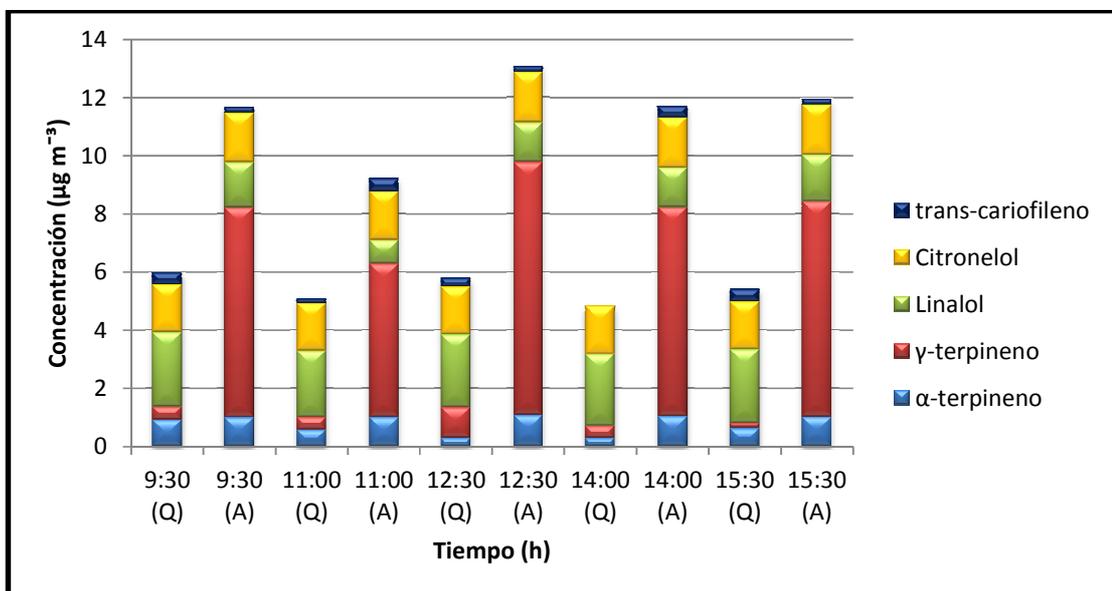


Figura 29. Concentraciones promedio horaria (n=3) de compuestos con alto IPFO emitidos por Quercus suber y Quillaja saponaria adultos

En la mayoría de los casos las mayores emisiones se observan al medio día cuando la RFA es máxima. Durante esta hora el γ -terpineno del Alcornoque supera en 8 veces la emisión del Quillay. A las 11:00 h hay una menor emisión de todos los compuestos para una RFA menor a $100 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$. El promedio de las emisiones del citronelol para ambos individuos se mantienen constante durante todo el día, con valores similares para el Alcornoque y el Quillay, aproximadamente $1,7 \mu\text{g m}^{-3}/\text{día}$. Este compuesto tiene un IPFO mayor al isopreno y dada su estructura química puede contribuir más a la formación de O_3 troposférico.

Los compuestos con más altos IPFO (150) se emiten en menores concentraciones, a excepción del γ -terpineno del Alcornoque que alcanza concentraciones promedio de $7 \mu\text{g m}^{-3}/\text{día}$. Pero, el α -terpineno del Alcornoque presenta menores concentraciones ($1 \mu\text{g m}^{-3}/\text{día}$) que el Quillay. Las menores emisiones promedio diaria son para el trans-cariofileno tanto para el Quillay como para el Alcornoque, siendo $0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ mayor en la especie exótica.

Para el total de los monoterpenos estudiados los compuestos con más alto IPFO (α -terpineno, γ -terpineno, linalol, citronelol, trans-cariofileno) reflejan el 57%.

La Figura 30 presenta las concentraciones de los compuestos con alto IPFO emitidos por el Quillay y Alcornoque jóvenes.

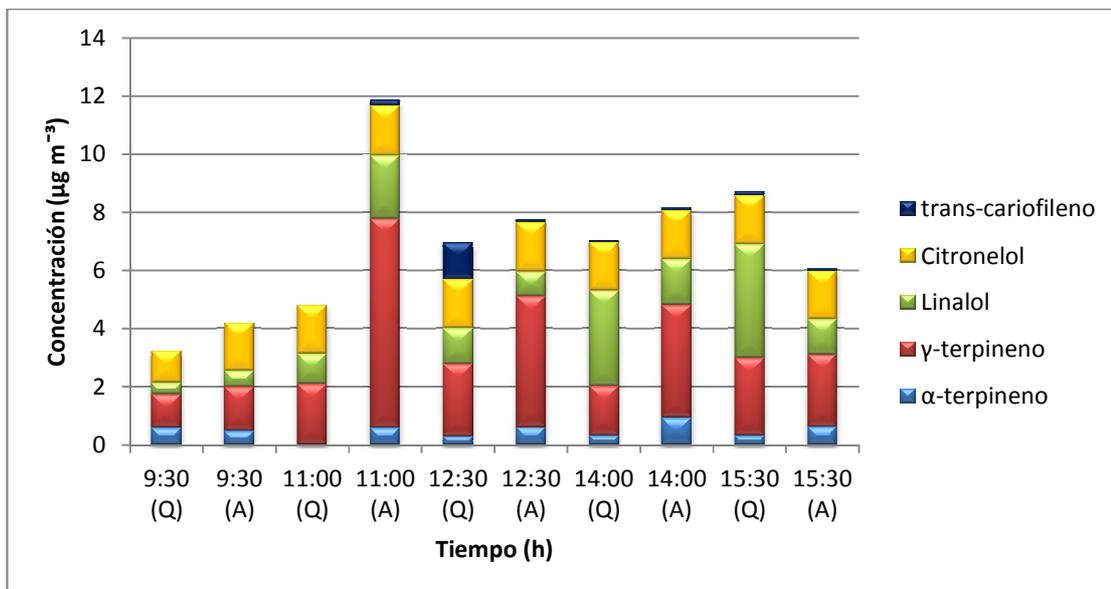


Figura 30. Concentraciones promedios horarias (n=3) de compuestos con alto IPFO emitidos por Quercus suber y Quillaja saponaria jóvenes

El compuesto mayoritariamente emitido es el γ -terpineno para ambas especies jóvenes, pero las emisiones de la especie exótica duplican en promedio a las emisiones de la especie nativa.

La RFA máxima se concentra entre las 11:00 y 12:30, horas cuando la mayoría de los monoterpenos seleccionados tienen máximas concentraciones, a excepción del linalol del Quillay y el α -terpineno del Alcornoque que tienen sus máximos hacia la tarde.

El trans-cariofileno del Quillay tiene un peak máximo de emisión a las 12:30h triplicando el valor de las emisiones del Alcornoque; sin embargo, este compuesto es el menormente emitido por ambas especies arbóreas correspondiendo sólo a un 3% de las emisiones totales de los compuestos seleccionados. El α -terpineno del Quillay alcanza concentraciones mayores a las del Alcornoque sólo a las 9:30 h, pero desde las 11:00 h la relación se invierte. El citronelol de ambas especies se mantiene constante durante el día, obteniendo concentraciones promedio de $1,7\mu\text{g m}^{-3}/\text{día}$

Para el total de los monoterpenos estudiados los compuestos con más alto IPFO (α -terpineno, γ -terpineno, linalol, citronelol, trans-cariofileno) reflejan el 52%.

La Figura 31 muestra las concentraciones emitidas por los individuos pequeños de las especies seleccionadas.

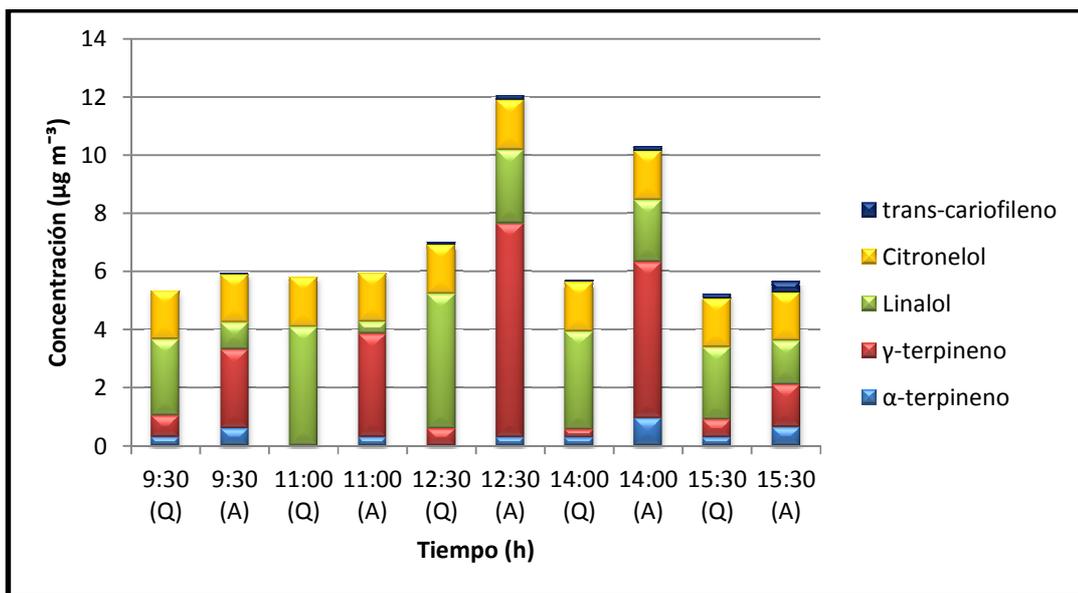


Figura 31. Concentraciones promedios horarias (n=3) de compuestos con alto IPFO emitidos por de *Quercus suber* y *Quillaja saponaria* pequeños

Ambas especies concentran su mayor emisión al medio día. Los compuestos predominantes son el γ -terpineno del Alcornoque y el linalol del Quillay. El γ -terpineno disminuye sus emisiones en la tarde. El linalol las mantiene relativamente constantes durante todo el día. Las concentraciones de linalol del Quillay duplican las emisiones del Alcornoque; a su vez las concentraciones de γ -terpineno del Alcornoque que superan 9 veces las del Quillay. El citronelol emitido por ambos individuos es constante durante todo el día y del orden de $1,6 \mu\text{g m}^{-3}/\text{día}$. El trans-cariofileno emitido por el Alcornoque es el doble del emitido por el Quillay; este compuesto corresponde al 1% del total de los compuestos seleccionados.

Para el total de los monoterpenos estudiados los compuestos con más alto IPFO (α -terpineno, γ -terpineno, linalol, citronelol, trans-cariofileno) reflejan el 40%.

4.3.2. Química troposférica de los COVBs

Las reacciones de los COVBs en la atmósfera son de preferencia fotoquímicas y el tiempo de vida que tiene cada compuesto con los reactantes varía entre pocos minutos hasta días tal como se aprecia en el Cuadro 7.

Cuadro 7. Tiempo de vida media estimada para isopreno y algunos monoterpenos para la reacción con •OH, •NO₃ y O₃

Compuesto	Tiempo de vida media		
	•OH ^a	•NO ₃ ^b	O ₃ ^c
isopreno	1,4h	1,6h	1,3 días
2-careno	1,7h	4min	1,7h
α-terpineno	23min	0,5min	1min
γ-terpineno	47min	2min	2,8h
cineol	1 día	1,5 años	>110días
linalol	52min	6min	55min
limoneno	49min	5min	2h
β-mirceno	39min	6min	50min

^a Concentración de radical OH: $2,0 \times 10^6$ moléculas/cm³ (promedio de 12h durante el día).

^b Concentración de radical NO₃: $2,5 \times 10^8$ moléculas/cm³ (promedio de 12h durante la noche).

^c Concentración de O₃: $7,0 \times 10^{11}$ moléculas/cm³ (promedio de 24h).

4.3.2.1. Descripción de especies seleccionadas

Se seleccionaron seis de los 16 compuestos estudiados que presentan un IPFO por sobre 100. Estos son: isopreno (C₅H₈), trans-cariofileno (C₁₅H₂₄), linalol (C₁₀H₁₈O), α-terpineno (C₁₀H₁₆), γ-terpineno (C₁₀H₁₆) y citranelol (C₁₀H₂₀O).

El isopreno o 2-metil-1,3-butadieno (punto de ebullición: 34°C y presión de vapor a 20°C es 0,61 atm) son los nombres que recibe la base de los isoprenoides.

La formación del isopreno – aún en estudio- está a cargo de la isopreno sintasa y liberación a cargo de las estomas, todo un proceso realizado durante la fotosíntesis (Sanadze, 2004).

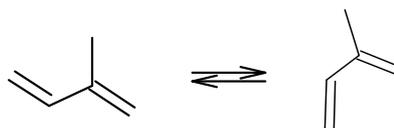


Figura 32. Estructura del isopreno

El isopreno está formado por dos dobles enlaces de hibridación sp^2 , que se encuentran en un plano. Debido al eje de rotación que posee este compuesto entre los dobles enlaces, puede encontrarse en su forma transoide o cisoide como lo muestra la Figura 32, que para los efectos de este trabajo serán considerados con igual probabilidad.

Todos los compuestos seleccionados al reaccionar y formar radicales presentan resonancia por la presencia del sistema alílico generando un radical alilo electrónicamente simétrico, el cual entrega mayor estabilidad. Por teoría de orbitales moleculares este radical tiene un electrón deslocalizado sobre el sistema π . Este hecho es el que concibe una mezcla de productos.

Al unir dos unidades de isopreno se forman los monoterpenos, estos comprenden alrededor del 10-15% de las emisiones de los COVBs (Fowler et al., 2009). Los monoterpenos existen con o sin grupos funcionales, por ejemplo linalol o el 3,6,7-trimetilocta-1,6-dieno-3-ol y el citronelol o 7-metiloct-6-en-1-ol que tiene el grupo funcional hidroxilo, el cual generará otro tipo de intermediarios y con ello nuevos productos.

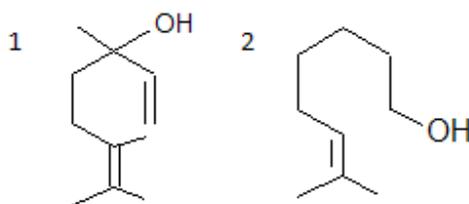


Figura 33. Estructura del (1) linalol y (2) citronelol

El terpineno es un anillo de seis carbonos con dos dobles enlaces en su interior; El α -terpineno o 1-metil-(4-propan-2-il)ciclohexa-1,3-dieno tiene sus dobles enlaces en el C_1 y C_3 a diferencia del γ -terpineno o 1-metil-(4-propan-2-il)ciclohexa-1,4-dieno que los tiene en el C_1 y el C_4 . Esta sutil diferencia significa la formación de diferentes productos. Al ser compuestos alílicos existe la posibilidad de estabilización por

resonancia con un intermediario carbocatión o radical al reaccionar con estos compuestos. Las posiciones alílicas de estos compuestos se presentan en la Figura 34.

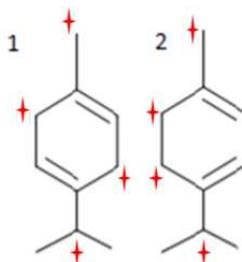


Figura 34. Estructura del (1) γ -terpineno y (2) α -terpineno. * Posiciones alílicas.

El trans-cariofileno pertenece a la clasificación de sesquiterpeno. Bicíclico formado por tres unidades de isopreno, y es emitido en bajas concentraciones por las especies vegetales, como plantas y hongos, excepto en las flores (Fowler et al., 2009). Su nombre de acuerdo a la IUPAC es (4E)-4,11,11-trimetil-8-metilidenbiciclo[7.2.0]undec-4-eno.

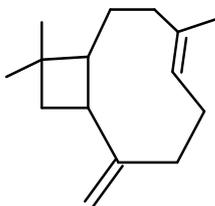
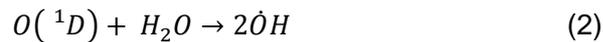
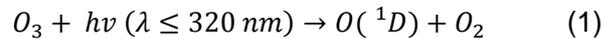


Figura 35. Estructura del trans-cariofileno

4.3.2.2. Reactantes

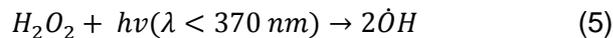
RADICAL $\cdot\text{OH}$

El radical hidroxilo es la especie química que inicia la oxidación de la mayoría de las especies en la atmósfera, siendo considerado como el limpiador del aire. Por su alta reactividad se encuentra en bajas concentraciones, las cuales fluctúan entre $2,5 \times 10^5$ y $1,0 \times 10^7$ moléculas cm^{-3} (Martín, 1999). Las reacciones con este radical se originan durante el día, pues la mayor fuente de creación es la fotodisociación de O_3 seguida por una reacción con el vapor de agua:



Alrededor del 10% del oxígeno excitado, $\text{O}({}^1D)$, genera el radical $\bullet\text{OH}$. La reacción (2) tiene menor importancia a mayores altitudes, por lo que la presencia del radical es predominante en zonas bajas de la Tierra.

Otra fuente del radical hidroxilo es la fotólisis del ácido nitroso (HONO) y del peróxido de hidrógeno (H_2O_2); según las reacciones (3) a (5)

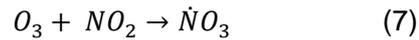


ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x)

Los NO_x incluyen al óxido nítrico (NO) y al dióxido de nitrógeno (NO_2),



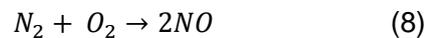
Los NO_x tienen vidas medias relativamente cortas alrededor de un día y se oxidan rápidamente formando el radical nitrato, el cual se origina, principalmente, por la interacción entre el ozono y el óxido de nitrógeno (IV):



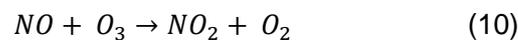
La presencia de radical nitrato es mayor que la del radical hidroxilo ($1,8 \times 10^8$ moléculas cm^{-3}) (Martín, 1999).

Sin lugar a duda, el compuesto con mayor incidencia en la química atmosférica son los óxidos de nitrógeno, la forma en que estos se puedan encontrar dependerá de diferentes factores, tales como: temperatura, radiación solar, tiempo transcurrido, dirección del viento, concentraciones y emisiones. De esta forma, la química de los NO_x existe durante el día y la noche.

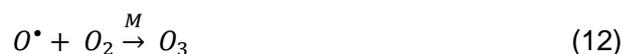
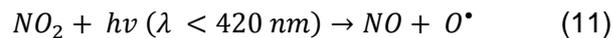
La fuente principal de óxidos de nitrógeno son procesos de combustión con aire;



La reacción (8) es lenta, pero de gran importancia cuando existen elevadas concentraciones de NO, como por ejemplo en los penachos de chimeneas industriales. Sin embargo, durante el día existe la reacción de NO con ozono que es bastante rápida ($k=1,8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 (\text{molécula s})^{-1}$), siendo la mayor fuente de NO_2 .

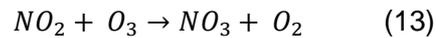


Durante el día el dióxido de nitrógeno influye en la formación de monóxido de nitrógeno por medio de fotólisis.



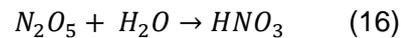
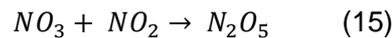
Para generar ozono se necesita un concentración de 0,02 a 0,03 ppb y un catalizador (M) que puede ser N_2 u O_2 (reacción 12).

Si las condiciones de ozono y dióxido de nitrógeno son elevadas se produce en el ciclo diurno la siguiente reacción:



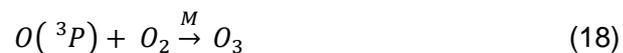
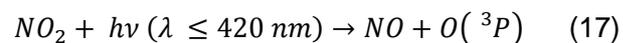
Las reacciones de NO_x durante la noche no tienen como principal producto al ozono, pero si una serie de contaminantes secundarios, como el HNO_3 .

Durante la noche las posibilidades de reacción son más escasas debido a la falta de longitud de onda necesaria y condicionada a concentraciones, el NO_2 y el NO_3 reaccionan para generar contaminantes secundarios.



OZONO

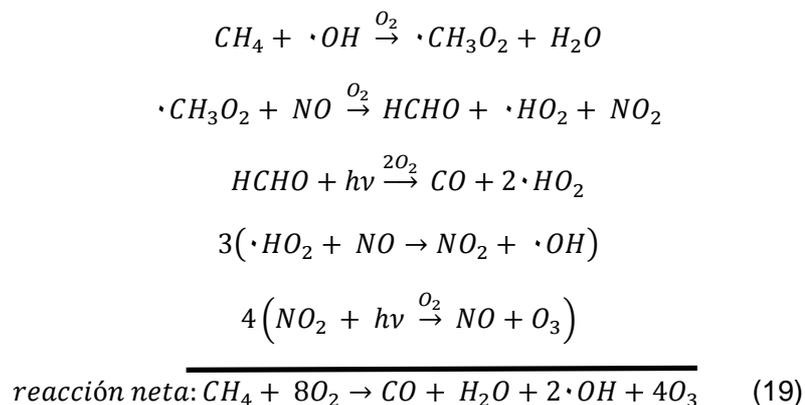
El O_3 forma parte importante del bienestar del ser humano por la absorción de rayos ultravioletas en la estratósfera y por permitir el equilibrio térmico de la Tierra, pero en la zona troposférica se convierte en el principal enemigo. La formación de ozono troposférico se origina por la fotólisis del NO_2 :



El ozono se puede transportar fácilmente y su actividad no cesa en las noches, por lo tanto, es un contaminante secundario que una vez formado reacciona activamente durante el día y la noche.

La formación fotoquímica del ozono depende de las concentraciones de COV y NO_x y se explica por medio de la razón COV/ NO_x .

La oxidación del CH₄ es un ejemplo de la producción de O₃ por la presencia de hidrocarburos en la atmósfera



4.3.2.3. Mecanismos de reacción

Para los mecanismos propuestos se consideran sólo los siguientes compuestos como reactantes: O₃, O₂, NO_x y •OH. Las concentraciones típicas de ozono y radical hidroxilo se encuentran entre 10¹² y 10⁶ moléculas cm⁻³, respectivamente (Saunders et al., 2003). Para nuestro estudio el reactivo inicial de los terpenoides será el O₃ debido a su mayor constante cinética en comparación con el •OH. La constante cinética de la reacción del ozono con COV es mayor que 10⁻¹⁹ cm³ molécula⁻¹s⁻¹, superando por 10⁻⁸ a la reacción entre radical hidroxilo y COV (Saunders et al., 2003).

El O₃ troposférico actúa sobre los dobles enlaces de los COVBs produciendo el biradical Criegee (Grosjean et al. 1994; Finlayson-Pitts, 1997; Saunders et al., 2003). El biradical Criegee es sumamente inestable, por ende, altamente reactivo y presenta capacidad oxidativa que al descomponerse forma radicales •OH, siendo una fuente importante durante la noche cuando las reacciones fotoquímicas no tienen lugar. Para la estabilización de este radical puede ocurrir una colisión o una descomposición como éster, hidroperóxido o eliminación de un oxígeno. Las diferentes vías de descomposición generan una serie de radicales y compuestos oxigenados.

El mecanismo propuesto para el isopreno con ozono troposférico es el siguiente:

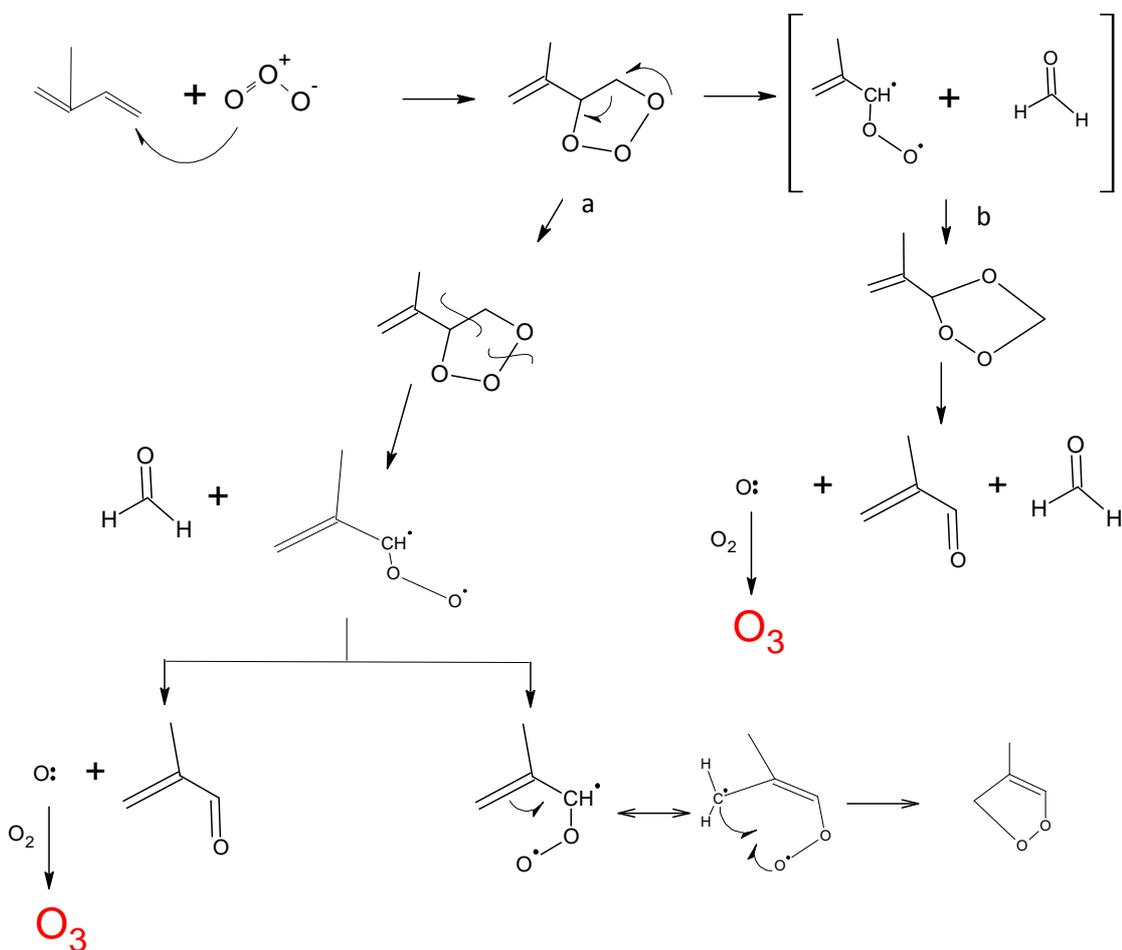


Figura 36. Mecanismo de reacción entre isopreno y ozono troposférico

Los productos generados por la reacción entre O_3 e isopreno son acroleína metacroleína y formaldehído (Finlayson-Pitts, 2000). El O_3 reacciona con el doble enlace en la posición 1 o 3, independientemente. La estabilización de esta molécula se debe al sistema alílico que lo constituye. La reacción se lleva a cabo por la ozonólisis de alquenos. Al reaccionar se forma un intermediario cíclico llamado molozónido (ozónido primario); compuesto con doble enlace peróxido y bastante inestable. Desde la formación de este intermediario puede provocar una ruptura de los enlaces (vía a) o bien, formar un ozónido (vía b). Se calcula que la energía de C-O es cercana a 368 kJ mol^{-1} y la energía del enlace O-O es de 146 kJ mol^{-1} , aproximadamente. Por ende, la

conversión del molozónido a ozónido será la formación de un mayor número de enlaces C-O a expensas de la ruptura de enlaces O-O. Para la vía (a) se estima que la longitud de onda de la radiación necesaria para romper el enlace C-O debería ser alrededor de 325 nm.

Los productos del ozónido son aldehídos y/o cetonas.

El intermediario Criegge tiene la suficiente energía para descomponerse generando radicales libres los que dependerán de la estructura de la olefina y el tipo de reactivo que intervenga. Estas reacciones son fuentes significativas de $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{OH}_2$ en zonas urbanas durante el día y la noche.

Reacción de isopreno con radical hidroxilo, también puede observarse en la atmósfera (Aschmann et al., 1998; Seinfeld y Pandis, 2006):

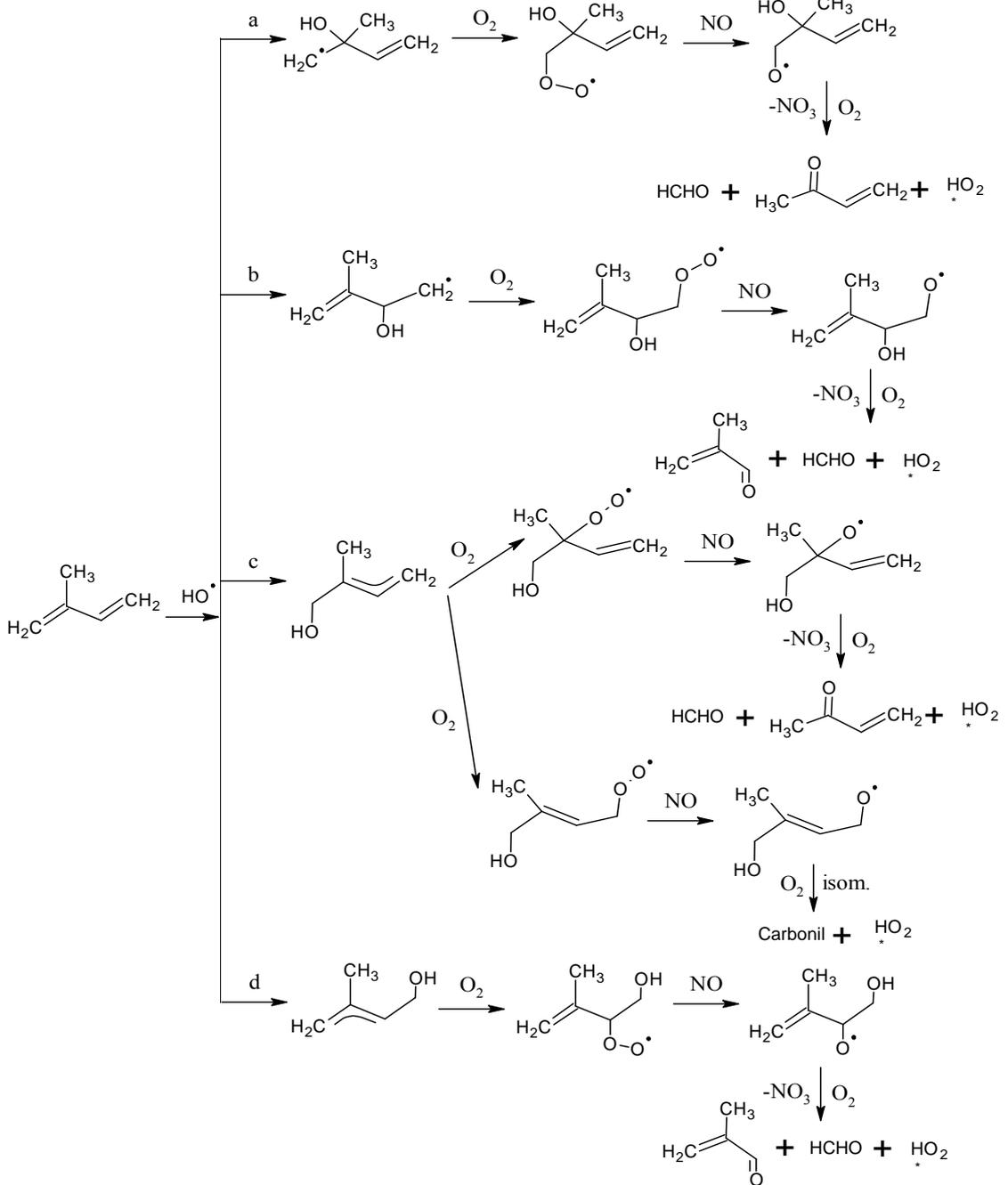


Figura 37. Mecanismo de reacción entre isopreno y radical hidroxilo

El radical hidróxido tiene la posibilidad de atacar cualquier carbono, C₁ o C₃, la reacción da lugar en la zona insaturada del isopreno. La reacción origina al intermediario Criegee y forman metilvinil cetona, formaldehído e hidropéroxilo, contaminantes peligrosos en la atmósfera por su alta reactividad.

Las reacciones en la atmósfera no pueden aislarse, ni verse por separado, es necesario verla en conjunto con todos los protagonistas, vale decir, que las posibilidades de formación o la preferencia de ataque dependerán de las concentraciones de los reactantes, la zona de estudio, el día o noche, variables meteorológicas, variables topográficas, entre otras. Por esta razón la formación de un producto sirve de reactante para desencadenar otra reacción, como se muestra en la Figura 38. La formación de hidropéroxilo en zonas urbanas altamente contaminadas genera óxido nítrico y radical hidroxilo, el cual durante el día es capaz de formar ozono troposférico.

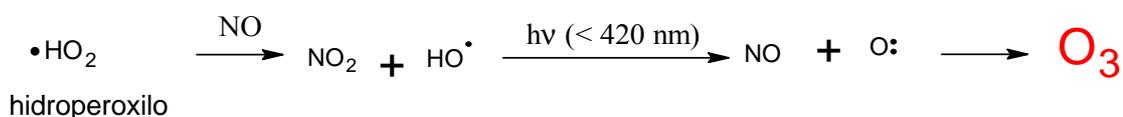


Figura 38. Formación de ozono troposférico vía radical hidropéroxilo. Continuidad mecanismo entre isopreno y radical hidroxilo

En atmósferas contaminadas el radical nitrato es uno de los reactantes potenciales para la formación de ozono troposférico (Harley et al., 1999).

La reacción de alquenos con •NO₃ ocurre, principalmente, adicionando el radical a los dobles enlaces, formando el radical nitrooxialquil (•C₅H₈NO₃), como se muestra en la Figura 39 (Atkinson, 2000; Zhang et al., 2002). La adición se puede generar en el carbono C₁ o C₄ en la zona alílica, donde se deslocaliza el electrón no apareado en tres centros de radical, y la adición de •NO₃ en C₂ o C₃ produce un radical primario. Esta reacción es altamente exotérmica (~15 a 31 kcal/mol) (Zhang et al., 2002) La energía generada es retenida en el producto llevándolo a un nivel excitado. La estabilización del producto se genera por reacción unimolecular originando un oxirano (epóxido) y dióxido de nitrógeno (NO₂).

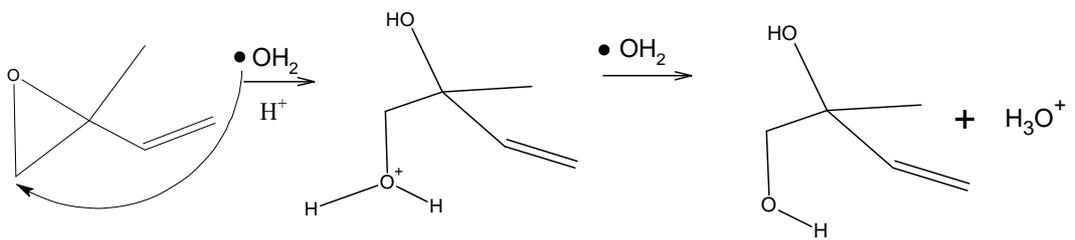
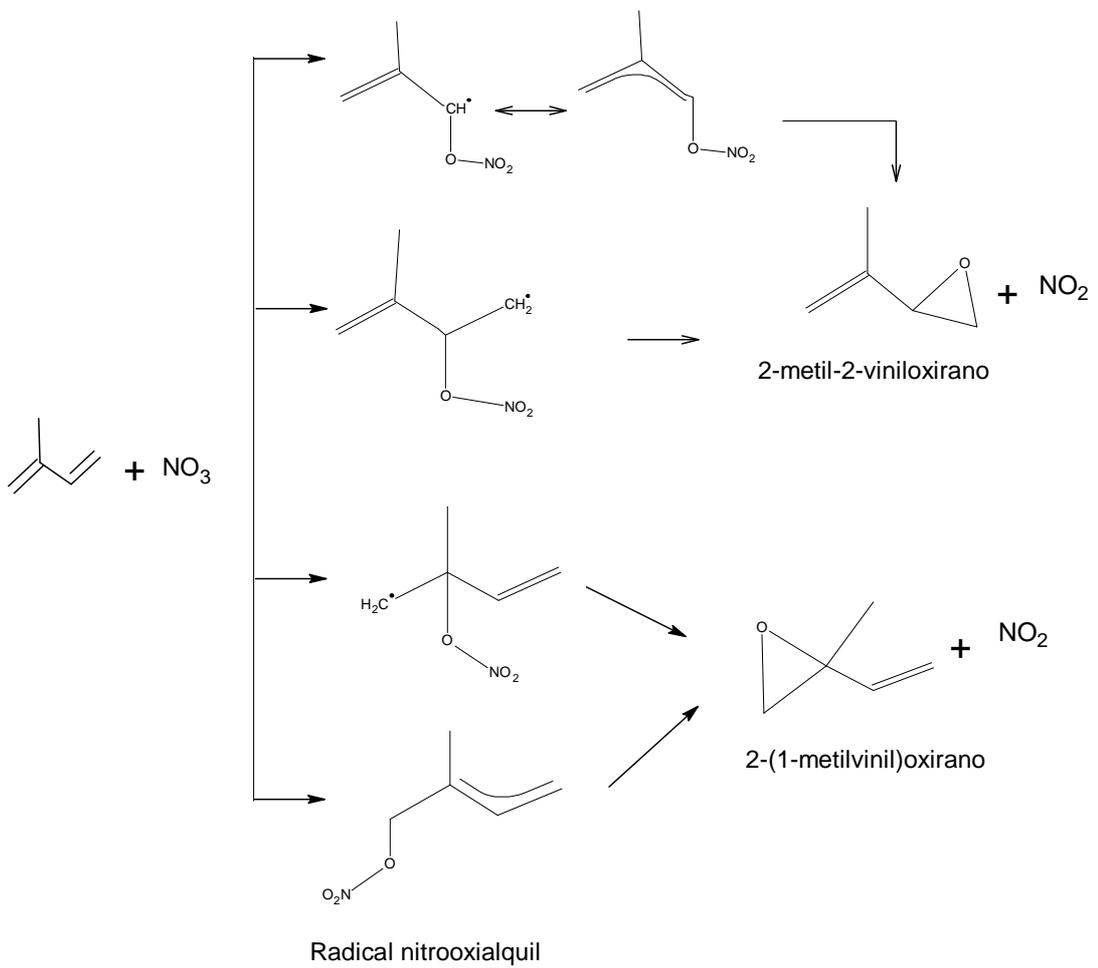


Figura 39. Mecanismo de reacción entre isopreno y radical nitrato

La tensión del epóxido en un medio relativamente ácido (atmósferas urbanas, lluvia ácida) permite la apertura del anillo obteniéndose una mezcla de productos. Sin embargo, el ataque del nucleófilo ocurre principalmente en el sitio menos sustituido (tipo S_N2). En la atmósfera el nucleófilo que puede atacar al anillo es el radical peroxilo ($\bullet\text{OH}_2$).

De acuerdo a Finlayson-Pitts (2000) la reacción entre el alqueno y el $\bullet\text{NO}_3$ también es posible de modo que el peroxi radical formado reaccione con oxígeno, causando productos más estables como la metacroleína o metilvinilcetona, como lo muestra la Figura 40.

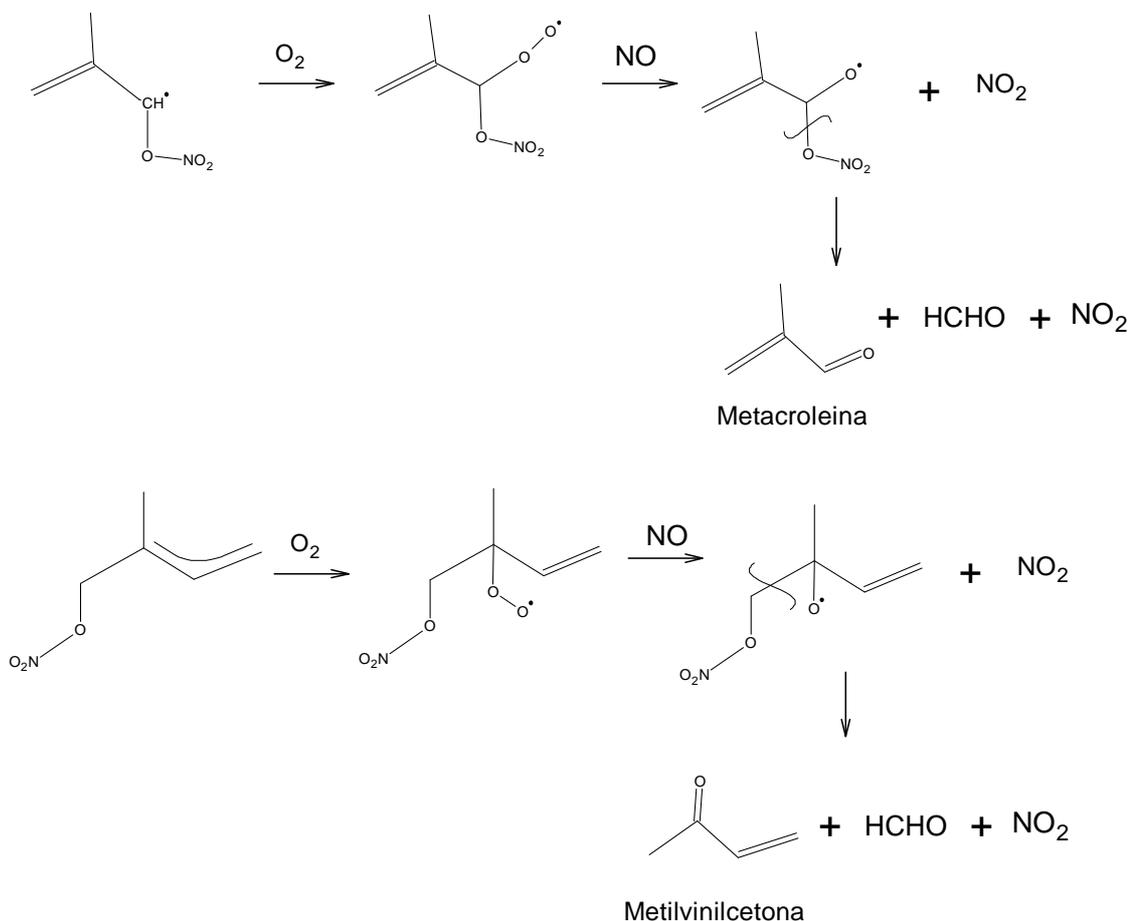


Figura 40. Continuidad del mecanismo de reacción entre isopreno y radical nitrato. Mecanismo entre nitrooxialquil y oxígeno

El doble enlace del citronelol reacciona con el ozono fácilmente produciendo el intermediario radical Criegee. Desde el origen de este radical existen múltiples posibilidades de productos, entre los mecanismos posibles se destaca la abstracción de un H vecino (Grosjean et al., 1994) y la isomerización (Finlayson et al., 2000).

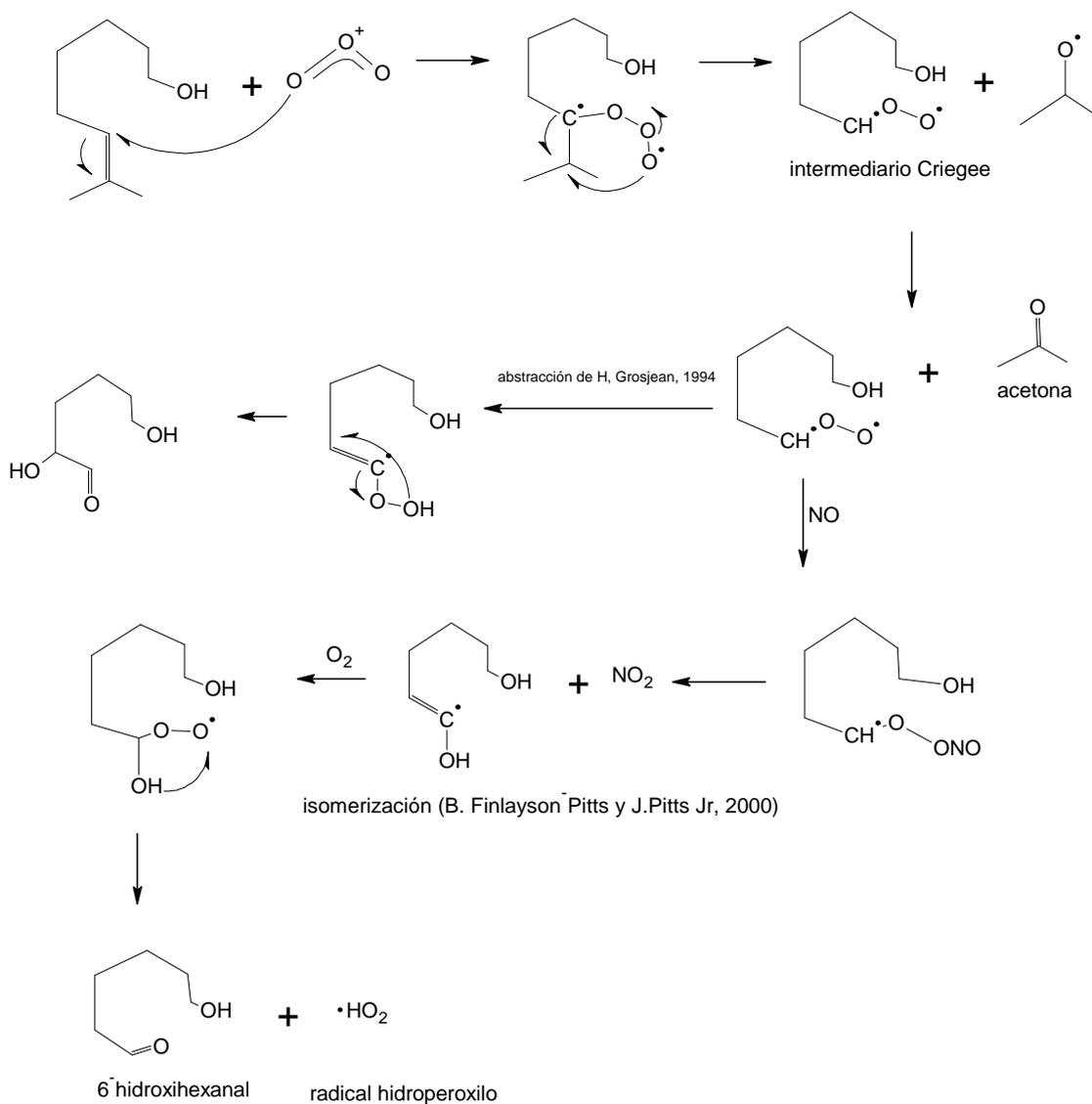


Figura 41. Mecanismo de reacción entre citronelol y ozono troposférico

El $\bullet\text{HO}_2$ formado en la Figura 41 sigue el mismo camino que la reacción de la Figura 38 para la formación de O_3 troposférico.

El linalol posee dos dobles enlaces fácilmente atacables por ozono, produciendo un ozónido, compuesto inestable que forma un intermediario Criegee, éste tiene tres vías de descomposición.

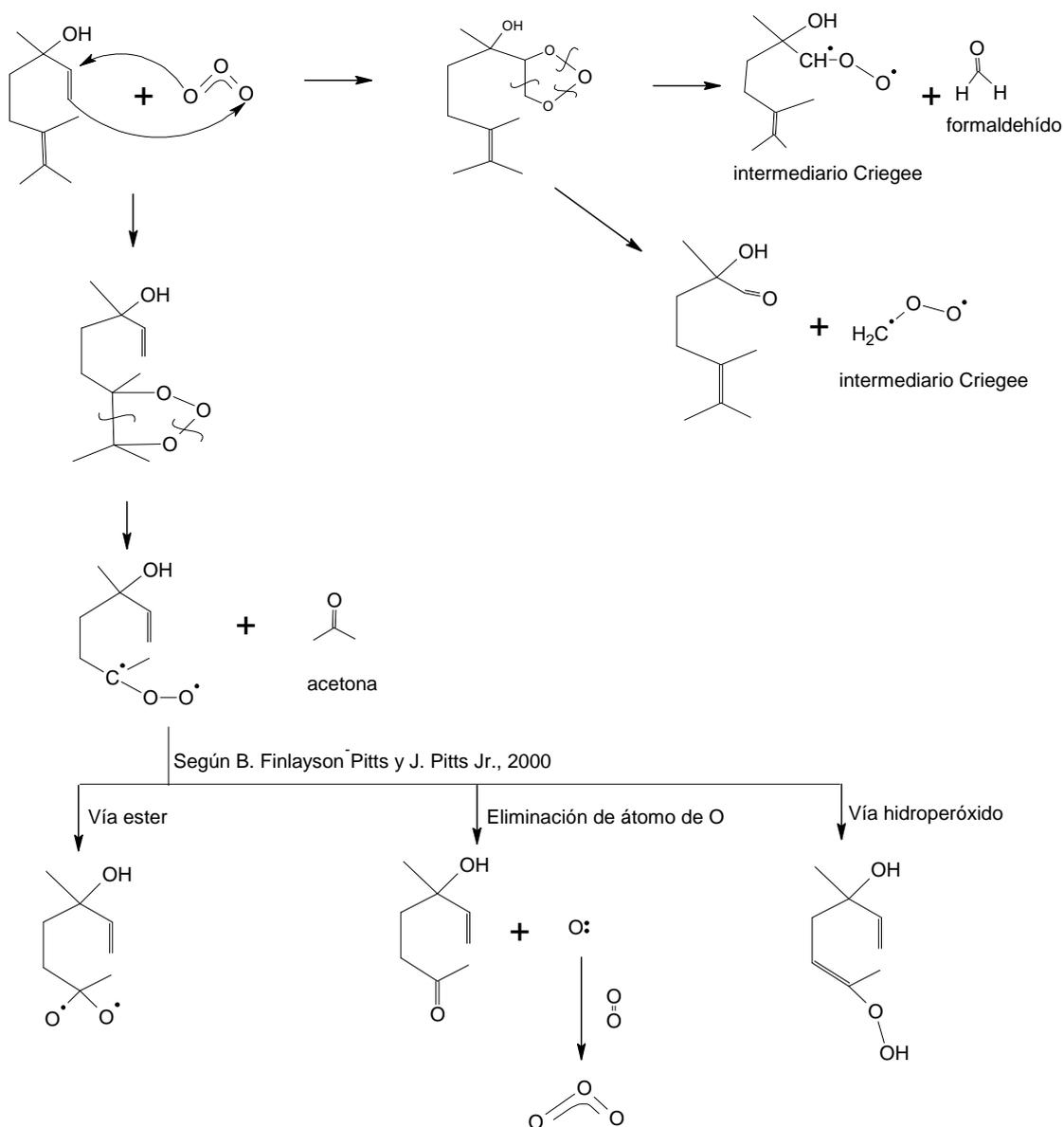


Figura 42. Mecanismo de reacción entre linalol y ozono troposférico

El α o γ -terpineno tiene un IPFO de 150 por lo que se espera que sus productos sean más reactivos y propensos a la formación de ozono. La reacción de este compuesto con el radical hidroxilo puede ocurrir en el enlace 1,3 o 1,4 o en forma simultánea. Sin embargo, con el sistema alílico la preferencia de reacción será por los extremos del doble enlace para estabilizar por resonancia al radical que se formará. Las condiciones atmosféricas y las concentraciones de los reactantes serán las encargadas de formar los distintos productos.

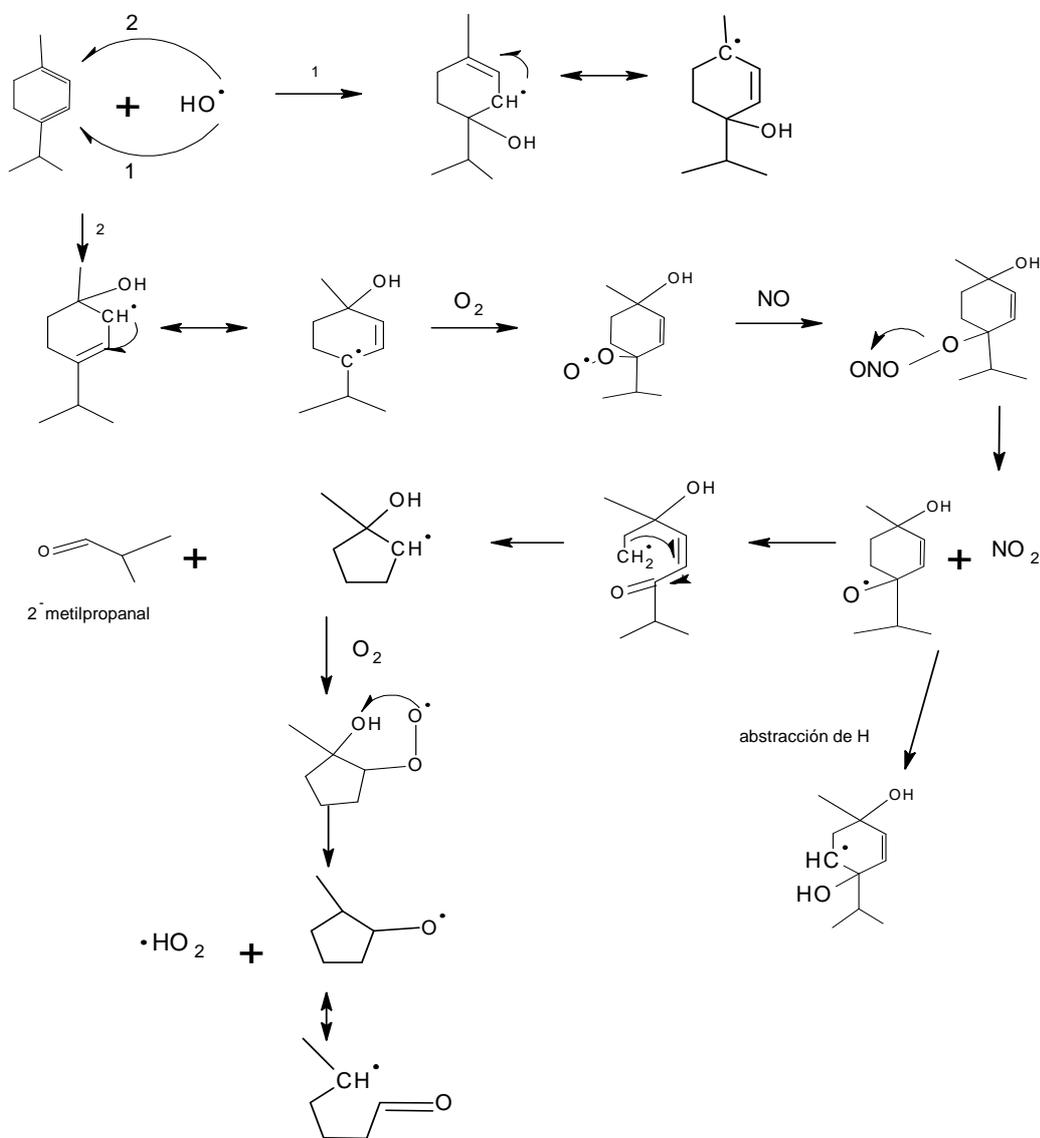


Figura 43. Mecanismo de reacción entre α -terpineno y radical hidroxilo

Las reacciones para el trans-cariofileno son expuestas de acuerdo al Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Saunders et al., 2003). Reacciona con los principales reactivos de la atmósfera como: O_3 , $\bullet NO_3$ y $\bullet OH$ formando el intermediario radical Criegee.

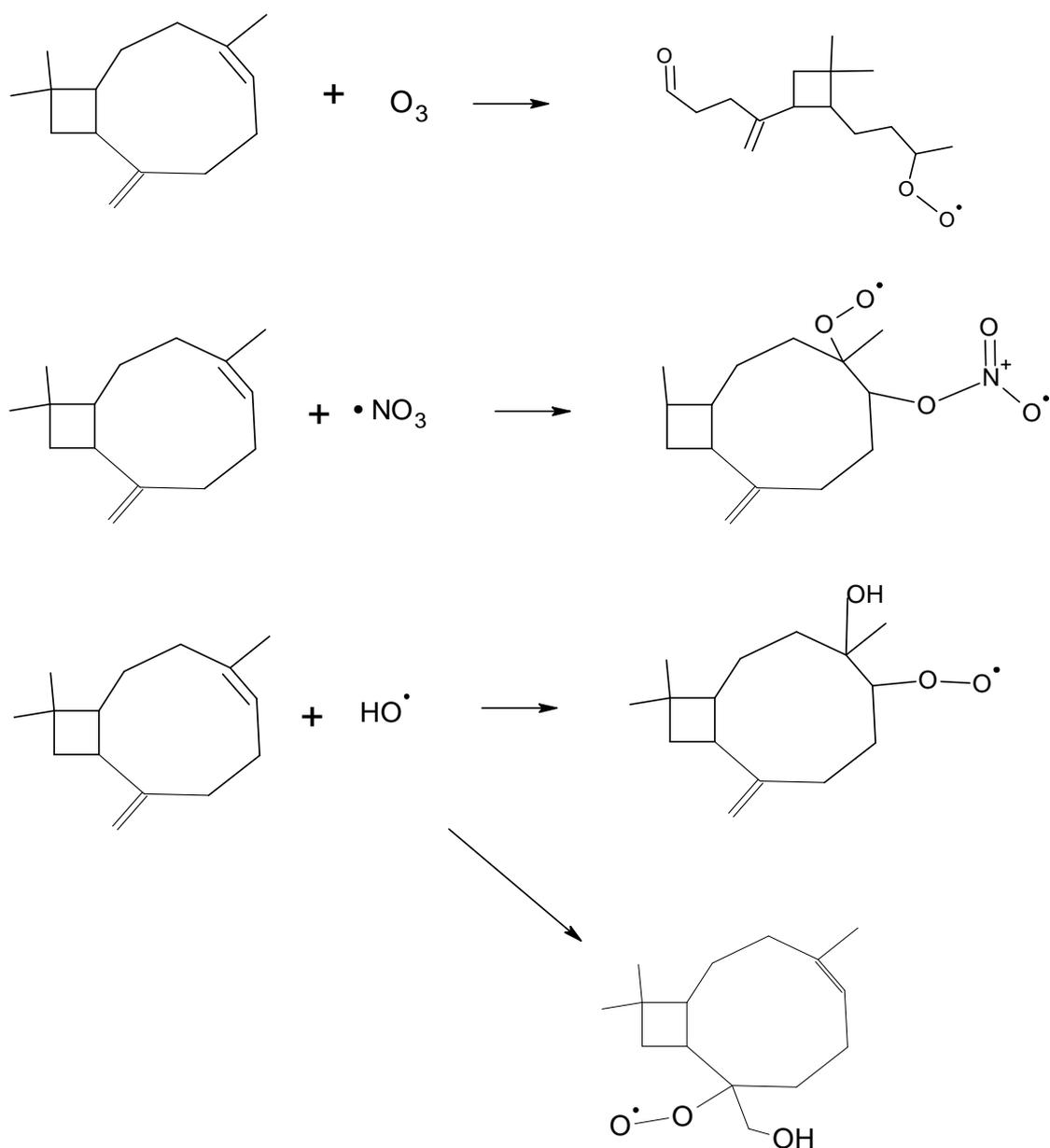


Figura 44. Intermediarios del trans-cariofileno con reacción entre radical hidroxilo, ozono troposférico y radical nitrato

5. CONCLUSIONES

- Las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles biogénicos dependen de la especie arbórea y de la etapa en crecimiento en la que se encuentre. El *Quercus suber* o la *Quijalla saponaria* emiten mayores concentraciones de COVBs en su etapa de desarrollo que en su edad madura. Esto puede estar asociado al desarrollo del área foliar y con ello a la organización de los cloroplastos y posiblemente, al proceso de fotosíntesis de los árboles.
- El isopreno es el terpenoide mayormente emitido por las especies arbóreas, sin importar la edad, hora del día o especie, supera los $50 \mu\text{g m}^{-3}$. La emisión de este compuesto representa en el Quillay adulto, joven y pequeño un 42%, 48% y 58% respectivamente. El isopreno emitido por el Alcornoque adulto, joven y pequeño corresponde un 30%, 43% y 60%, respectivamente. Estos resultados concuerdan con diversos estudios que demostrarían que el factor de emisión del isopreno es más elevado que la sumatoria de los monoterpenos. Es posible que esto se deba a la mayor facilidad de síntesis del isopreno, comparada con la de los monoterpenos.
- El *Quercus suber* emite en mayor concentración: β -mirceno y cineol; la *Quijalla saponaria*: β -mirceno, limoneno y terpineol. La estructura química del β -mirceno puede requerir una síntesis menos compleja, como el limoneno, terpineol y cineol, que son monoterpenos cíclicos, el primero con una ramificación alílica y los dos últimos son compuestos oxigenados, por ende, las emisiones de los COVBs puede estar relacionada con la síntesis que desarrolle la planta para su cuidado, como respuesta al alza de temperatura o como mecanismo propio a su crecimiento. Por esta razón es que se encuentran mayores emisiones desde la especie exótica, ya que debe adaptarse a las condiciones del medio, variables meteorológicas, condiciones de suelo, etc.

- Factores meteorológicos como: la radiación fotosintéticamente activa, la humedad relativa y la temperatura afectan a la emisión de los COVBs. La RFA es el factor con mayor incidencia en la emisión, para la cual el peak se registra entre las 11:00 y 12:30h. Por lo general, a esa hora hay menores emisiones de isopreno y mayores de monoterpenos. Este hecho podría deberse al proceso de termotolerancia que crean las especies para protegerse de las altas temperaturas.
- Los compuestos con IPFO más elevados corresponden a tres compuestos lineales y tres cíclicos. Las reacciones entre O_3 , $\bullet OH$ y NO_x y dichos compuestos son aparentemente independientes de su estructura lineal o cíclica, pero relacionada con la posición de los dobles enlaces y la posibilidad de realizar resonancia. Aunque se desconozca el mecanismo de reacción de todos los compuestos orgánicos volátiles, se puede deducir que el doble enlace de la mayoría de los COVBs es el punto específico de reacción, especialmente por O_3 troposférico, originando el ozónido que conduce al intermediario biradical Criegee.
- Las reacciones que se desarrollan para COVBs y O_3 , $\bullet OH$ y NO_x pertenecen a reacciones fotoquímicas y radicalarias que en ningún caso pueden verse en forma separada, es decir, la influencia de la radiación más la formación de radicales es la que en conjunto formarán los más diversos productos en la atmósfera. Por lo general, los productos posibles son la acroleína, la acetona, el dióxido de nitrógeno, el formaldehído y el hidroperóxido. Sin embargo, las reacciones fotoquímicas sólo se producirán durante día, cuando el inicio de la actividad laboral en la Región Metropolitana favorece un ambiente rico en NO_x , y a alta RFA las emisiones de monoterpenos privilegiarían este tipo de reacciones. En cambio, durante la noche se verán favorecidas las reacciones vía radicales libres por la formación de NO_x .

- El *Quercus suber*, especie exótica, independientemente de su edad tiene mayores emisiones de COVBs de alto IPFO (adulto 8,2%, joven 11,95% y pequeño 7,45%) que la *Quijalla saponaria* (adulto 5,7%, joven 5,8% y pequeño 8,1%).

El *Quillay* pequeño alcanza una emisión similar al *Alcornoque* adulto, pero decae rápidamente hacia sus edades maduras, cuando la funcionalidad del árbol para recoger material particulado, realizar intercambio gaseoso entre CO_2 – O_2 e influir en la temperatura de las zonas urbanas, adquiere mayor importancia. Es por esta razón que sería útil considerar en la arborización urbana especies que emitan bajas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles biogénicos y en especial compuestos de bajo IPFO, como el *Quillay*.

A la luz de los resultados obtenidos, algunas conclusiones podrían comprenderse mejor si se tuviera un mayor conocimiento de los procesos bioquímicos que desarrolla la especie vegetal para la emisión de los terpenoides y otros COVBs.

6. Bibliografía

1. ALARCÓN Rodríguez, Francis Pamela. Caracterización química de compuestos orgánicos volátiles emitidos por árboles urbanos exóticos y su proyección sobre la generación de contaminantes secundarios en la atmósfera. Memoria para optar al título de Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2007, 59 h.
2. ATKINSON R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, vol. 34, 2063—2101.
3. ATKINSON R., Arey J. 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, vol.37, 197-219.
4. ASCHMANN S., Reissell A., Atkinson R., Arey J. 1998. Products of the gas phase reactions of the OH radical with α - and β -pinene in the presence of NO. *Journal of geophysical research*, vol. 103, NO. D19, 25553-25561.
5. BON D., Ulbrich I., Gouw J., Warneke C., Kuster W., Alexander M., Baker A., Beyersdorf A., Blake D., Fall R., Jimenez J., Herndon S., Huey L., Knighton., Ortega J. Springston, Vargas O. 2011. Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, 2399-2421.
6. CALFAPIETRA C., Mugnozza G.S., Karnosky D.F., Loreto F., Sharkey T.D. 2008. Isoprene emission rates under elevated CO₂ and O₃ in two field-grown aspen clones differing in their sensitivity to O₃. *New Phytologist*, vol. 179,55-61.
7. CAYÓN S. 2001, Evolución de la fotosíntesis, transpiración y clorofila durante el desarrollo de la hoja de plátano (*Mussa AAB Simmonds*), *Fisiología, Infomusa*, vol.10, n°1, 12-15.
8. CONAMA-RM Resumen ejecutivo: mejoramiento del inventario de emisiones año 2000.[en línea]<<http://www.conama.cl/rm/568/article-2584.html>> [consulta: 8 de abril, 2011]
9. CLIMATE INSTITUTE, La Calidad del Aire, Washington DC, 2007-2011, [en línea] < <http://www.climate.org/topics/air/index-espanol.html> > , [consulta: 8 de abril, 2011]
10. 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*, Vol. 41, 2570-2579.
11. DONOSO Zegers C. 2005, *Arboles Nativos de Chile*, 11^a Edición, Chile, Gobierno de Chile, 136 p.

12. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Emissions Factors & AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, 2011, [en línea] < <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/>> [consulta: 1 de noviembre, 2011]
13. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Nitrogen Dioxide: What is it? Where does it come from?, 2011, <<http://www.epa.gov/air/urbanair/nox/what.html>> [consulta: 7 de noviembre, 2011]
14. FIGUERUELO J., Marino D. Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. Editorial Reverte, España-México, 2004, 606 p.
15. FINLAYSON-PITTS, B., Pitts Jr., J.N. 1997. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science*, vol. 276, 1045-1051.
16. FINLAYSON-PITTS, B., Pitts Jr., J.N. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications. Academic Press, San Diego, California, USA, 2000, 969 páginas.
17. FOWLER, D., K. Pilegaard, M.A. Sutton, P. Ambus, M. Raivonen, J. Duyzer, D. Simpson, H. Fagerli, S. Fuzzi, J.K. Schjoerring, C. Granier, A. Neftel, I.S.A. Isaksen, P. Laj, M. Maione, P.S. Monks, J. Burkhardt, U. Daemmgen, J. Neiryneck, E. Personne, R. Wichink-Kruit, K. Butterbach-Bahl, C. Flechard, J.P. Tuovinen, M. Coyle, G. Gerosa, B. Loubet, N. Altimir, L. Gruenhage, C. Ammann, S. Cieslik, E. Paoletti, T.N. Mikkelsen, H. Ro-Poulsen, P. Cellier, J.N. Cape, L. Horváth, F. Loreto, U. Niinemets, P.I. Palmer, J. Rinne, P. Misztal, E. Nemitz, D. Nilsson, S. Pryor, M.W. Gallagher, T. Vesala, U. Skiba, N. Brüggemann, S. Zechmeister-Boltenstern, J. Williams, C. O'Dowd, M.C. Facchini, G. de Leeuw, A. Flossman, N. Chaumerliac, J.W. Erisma. 2009. Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions. *Atmospheric Environment*, vol. 43, 5193–5267.
18. GALÁN D., Fernández R. 2006 Implicación de los NO_x en la química atmosférica. *M+A Revista electrónica de medioambiente UCM, Centro Nacional de Sanidad Ambiental*, vol. 2, 90-103.
19. GROSJEAN D., Grosjean E., Williams II E.L. 1994. Atmospheric chemistry of olefins: a product study of the ozone-alkene reaction with cyclohexane added to scavenge OH. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, 186-196.
20. HARLEY P., Monson R., Lerdau M. 1999, Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants, *Oecologia*, vol. 118, 109-123.
21. HOLZINGER R., Lee A., McKay M., Goldstein A.H. 2005. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, vol. 5, 8791-8810.
22. JAIRO L, Memorias Encuentros Académicos internacionales, Fijación de CO₂ por parte de los árboles urbanos, propuesta para un programa de captura para Bogotá. D. C., Guadalupe Ltda, vol. 1, Colombia, 2005, p. 28-31.

23. KESSELMEIER, J., Staudt, M. 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 33, 23-88.
24. MARTÍN Porrero Pilar. Estudio cinético de reacciones de interés atmosférico: reacciones del radical NO₃ con terpenos y cicloalquenos. Tesis doctoral. Memoria presentada para optar al grado de doctor en ciencias químicas. Ciudad Real, España. Universidad de Castilla-La Mancha. 1999. 256 h.
25. MENÉNDEZ VALDERREY J.L. 2007. *Quercus suber* L. Asturnatura.com [en línea] < <http://www.asturnatura.com/especie/quercus-suber.html> > [consulta: 22 de octubre, 2011]
26. MIELKE L.H.; Pratt K.A.; Shepson P.B.; McLuckey S.A.; Wisthaler A.; Hansel A. 2010. Quantitative Determination of Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere Using Proton-Transfer Reaction Linear Ion Trap Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, vol. 82, 7952-7957.
27. NASA, 2010, Earth's Atmosphere, [en línea] <http://www.nasa.gov/audience/forstudents/9-12/features/912_liftoff_atm.html> [consulta: 22 de octubre, 2011]
28. NOWAK D.J. 1995. Trees Pollute? A "TREE" Explains It All. *Proceedings of the 7th National Urban Forest Conference* 28-30.
29. NOWAK D.J., Sisinni S. 1993. Plant Chemical Emissions. *Miniature Roseworld*, vol. X, 1, 4-6.
30. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD, Centro de prensa, Calidad del aire y salud, Nota descriptiva n° 313, Septiembre 2011, [en línea] < <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/index.html> > [consulta: 23 de noviembre, 2011]
31. OVALLE C. 2004. El alcornoque: las perspectivas de producir corcho chileno. *Revista Tattersal* 187, [on line] < <http://www.tattersall.cl/revista/Rev187/gerac.htm> > [consulta: 22. octubre. 2011]
32. PACÍFICO F., Harrison S.P., Jones C.D., Sitch S. 2009. Isoprene emissions and climate. *Atmospheric Environment*, vol. 43, 6121-6135.
33. PEÑUELAS J.; Lluísà J. 2002. Linking photorespiration, monoterpenes and thermotolerance in *Quercus*. *New Phytologist*, vol. 155, 227-237.
34. PEÑUELAS J.; Lluísà 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.
35. PEÑUELAS J., Staudt M. 2010. Special Issue: Induced biogenic volatile organic compounds from plants BVOCs and global change. *Trends in Plant Science*, vol. 15, 133-144.

36. PICHERSKY E., Gershenzon J. 2002. The formation and function of plant volátiles: perfumes for pollinator attraction and defense. *Physiology and metabolism*, vol. 2, 237-243.
37. PREHN D., Serrano C., Berrios C., Arce-Johnson P. 2003. Micropropagación de Quillaja saponaria Mol. a partir de semillas, *Bosque*, vol. 24 N°2, 3-12.
38. PRÉNDEZ M., Peralta H. 2005. Determinación de Factores de Emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles de Dos Especies Arbóreas Nativas de La Región Metropolitana, Chile. *Información tecnológica*, vol.16 N° 1, 17-27.
39. SANADZE G.A. 2004. Biogenic isoprene (A Review). *Russian Journal of Plant Physiology*, vol. 51, No.6, 729-741.
40. SAUNDERS S.M., Jenkin M.E., Derwent R.G., Pilling M.J. 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos.Chem.Physic.*, vol. 3, 161-180.
41. SEINFELD J., Pandis S. *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, 2da Edición, John Wiley & Sonns, INC., Estados Unidos, 2006, 1225 páginas.
42. SERVICIO DE SANIDAD AMBIENTAL, Dirección General de Salud Pública, Consejería de Sanidad y Consumo, Región de Murcia, España. *El ozono troposférico y sus efectos sobre la salud*.1-26.
43. SHARKEY T., Wiberley A., Donohue A. 2008. Isoprene emission from plants: Why and How, *Oxford Journals, Oxford University Press, Annals for Botany*, vol.101, 5-18.
44. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Clean Air Act, Estados Unidos, 1 de marzo 2011, [en línea] < <http://www.epa.gov/air/caa/> > [consulta: 8 de abril, 2011]
45. WILKINSON M.J., Monson R., Trahan N., Lee S., Brown E., Jackson R., Polleys W.H., Fays P., Fall R. 2009. Leaf isoprene emission rate as a function of atmospheric CO₂ concentration. *Global Change Biology* 15, 1189-1200.
46. ZHANG D., Zhang R. 2002. Unimolecular decomposition of nitrooxyalkyl radicals from NO₃-isoprene reaction. *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, No. 22, 9721-9728.

Anexos

Anexo 1

Influencia de la radiación y temperatura

1. Isopreno

$$\gamma = C_L * C_T$$

La influencia de la radiación está definida como C_L

$$C_L = \frac{\alpha * C_{L1} * Q}{\sqrt{1 + \alpha^2 * Q^2}}$$

Donde: α y C_{L1} son coeficientes empíricos cuyos valores son 0,0027 y 1,066, respectivamente; Q , es la radiación fotosintéticamente activa (RFA) medida en $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$.

La dependencia con la temperatura está definida con el parámetro C_T

$$C_T = \frac{e^{\frac{C_{T1}(T-T_S)}{R * T_S * T}}}{1 + e^{\frac{C_{T2}(T-T_M)}{R * T_S * T}}}$$

Donde: T , es la temperatura (K); T_s , temperatura en condición estándar (303K); los coeficientes empíricos son: $R = 8,314 \text{ J/ K mol}$, $C_{T1} = 95000 \text{ J/mol}$, $C_{T2} = 230000 \text{ J/mol}$ y $T_M = 314\text{K}$.

2. Monoterpenos

La relación entre temperatura y radiación está descrita por la siguiente ecuación:

$$\gamma = e^{[\beta(T - T_S)]}$$

Donde: β , es coeficiente empírico cuyo valor es $0,09 \text{ K}^{-1}$ y T_s , temperatura en condición estándar (303K).

FIGURA 2. Concentraciones horarias (n=3) de Quillaja saponaria joven y parámetros externos expuestos los días de muestreos.

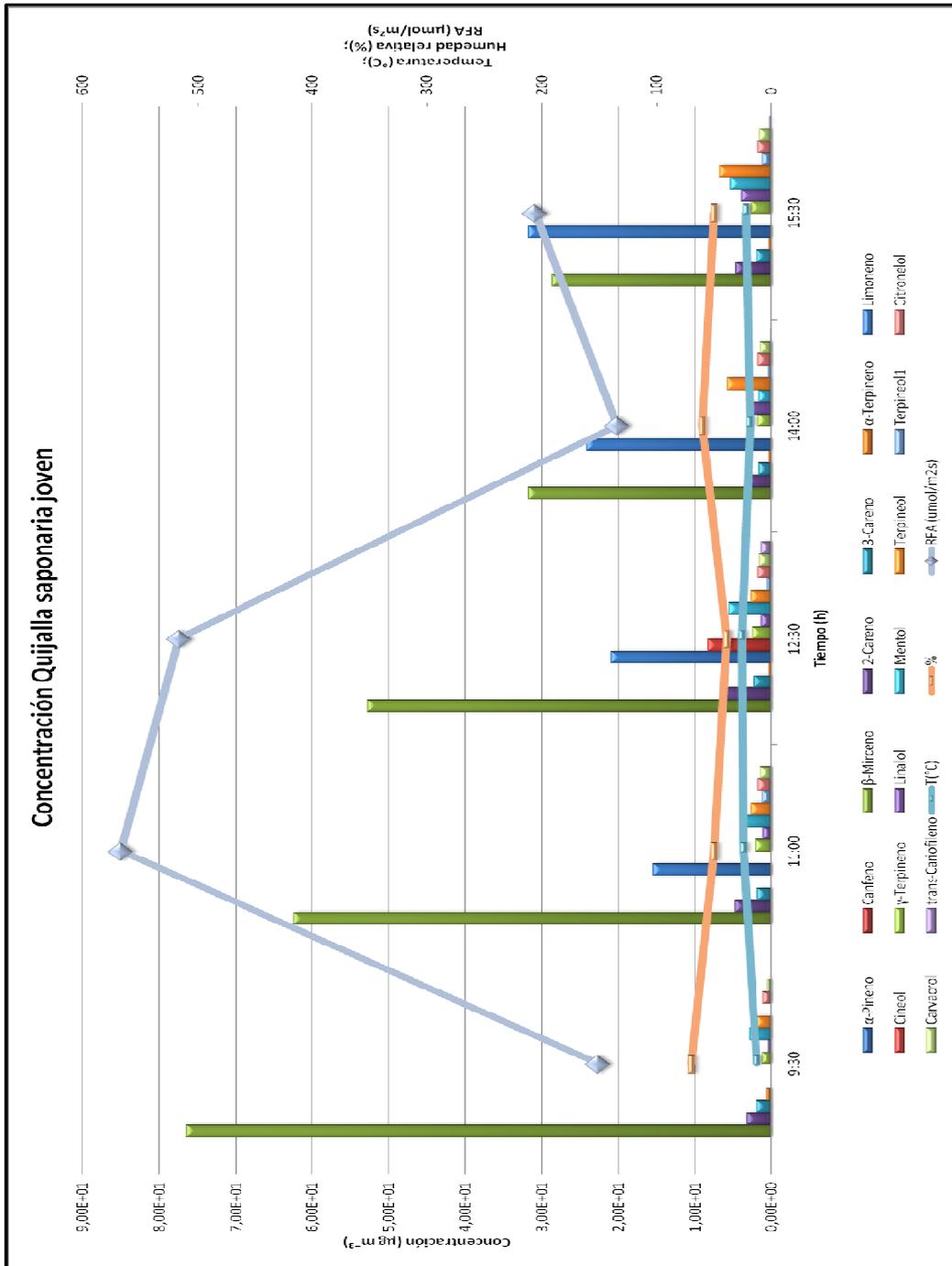
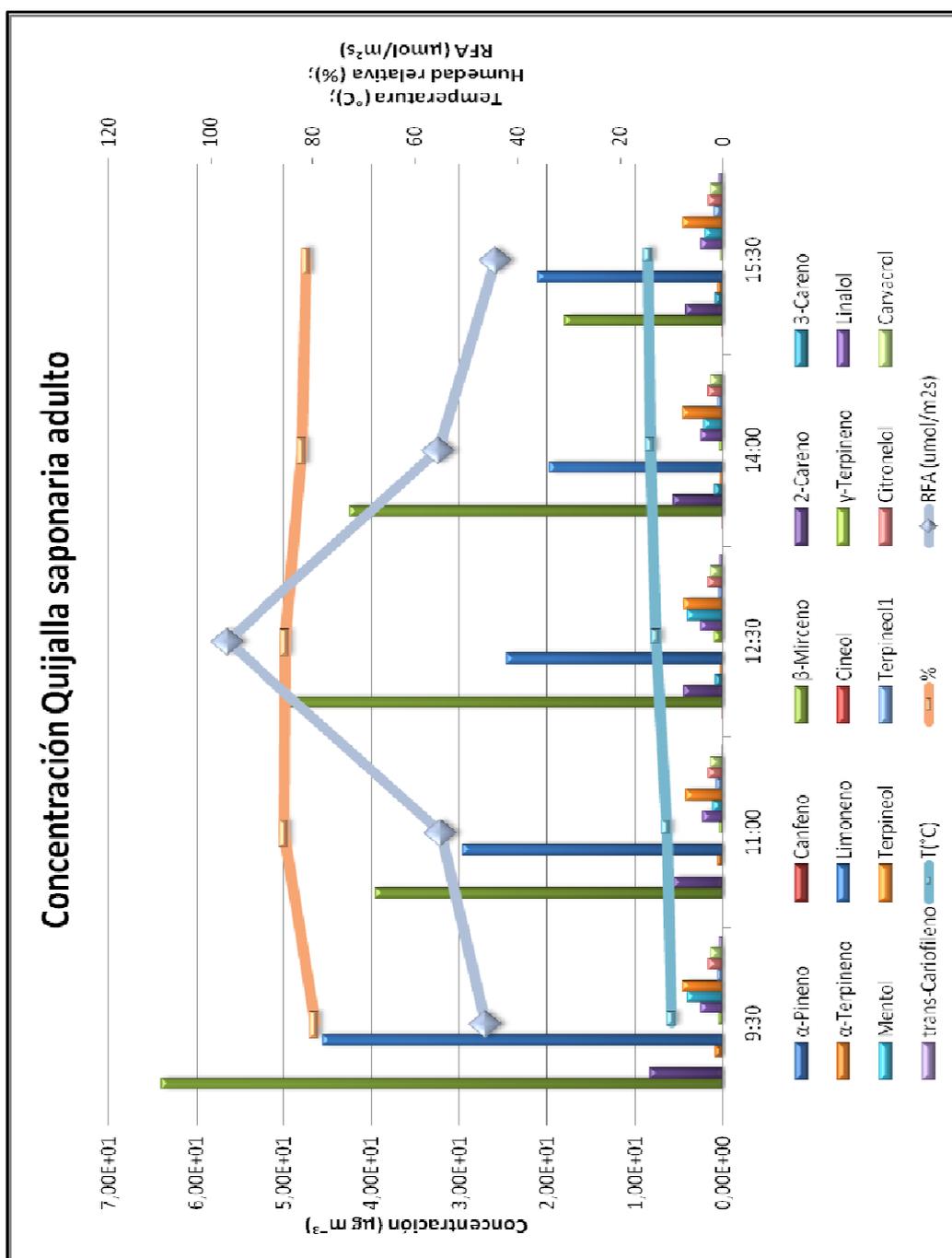


FIGURA 3. Concentraciones horarias (n=3) de Quillaja saponaria adulto y parámetros externos expuestos los días de muestreos.



Anexo3

FIGURA 1. Concentraciones horarias (n=3) de Quercus suber pequeño y parámetros externos expuestos los días de muestreos.

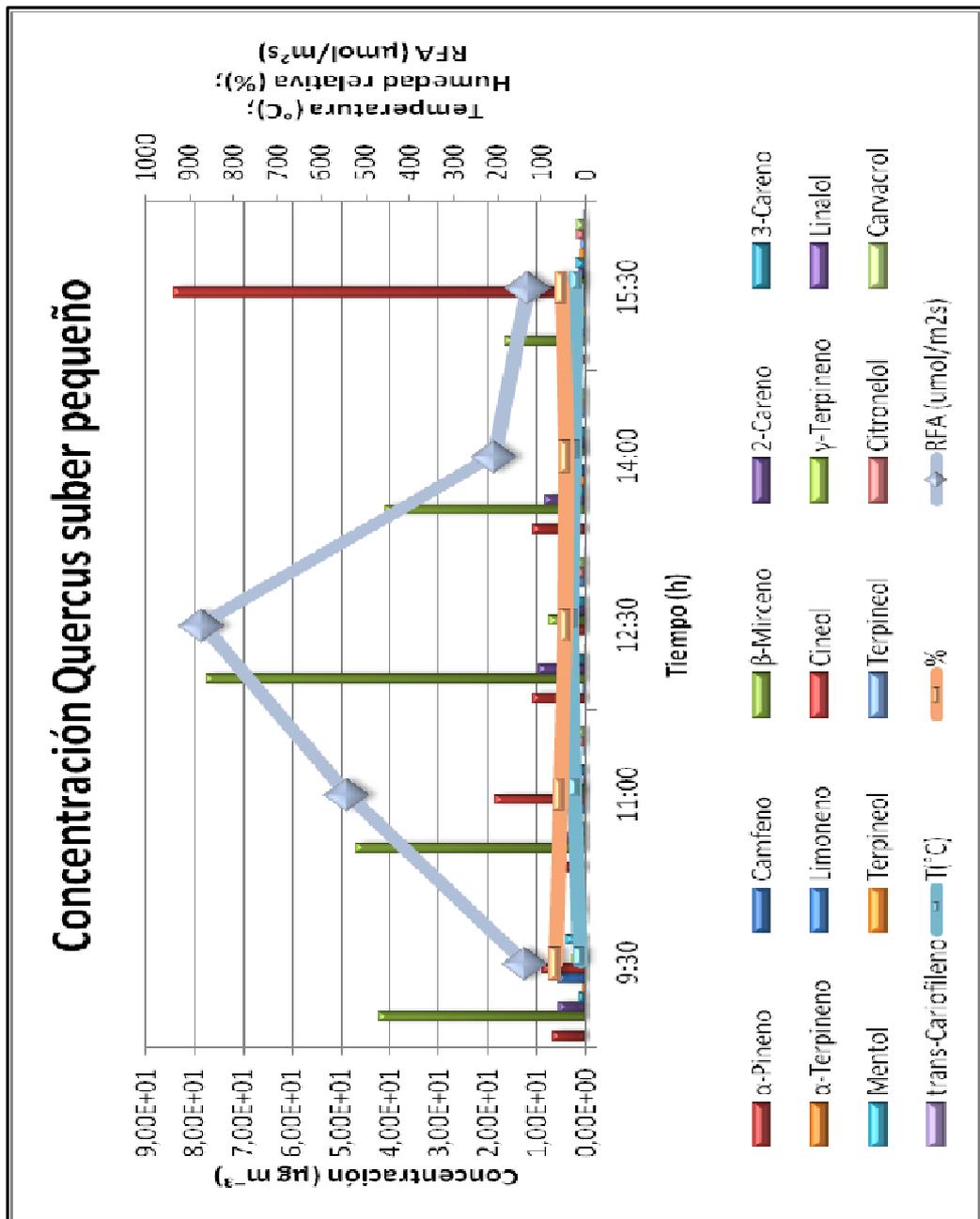


FIGURA 2. Concentraciones horarias (n=3) de Quercus suber joven y parámetros externos expuestos los días de muestreos.

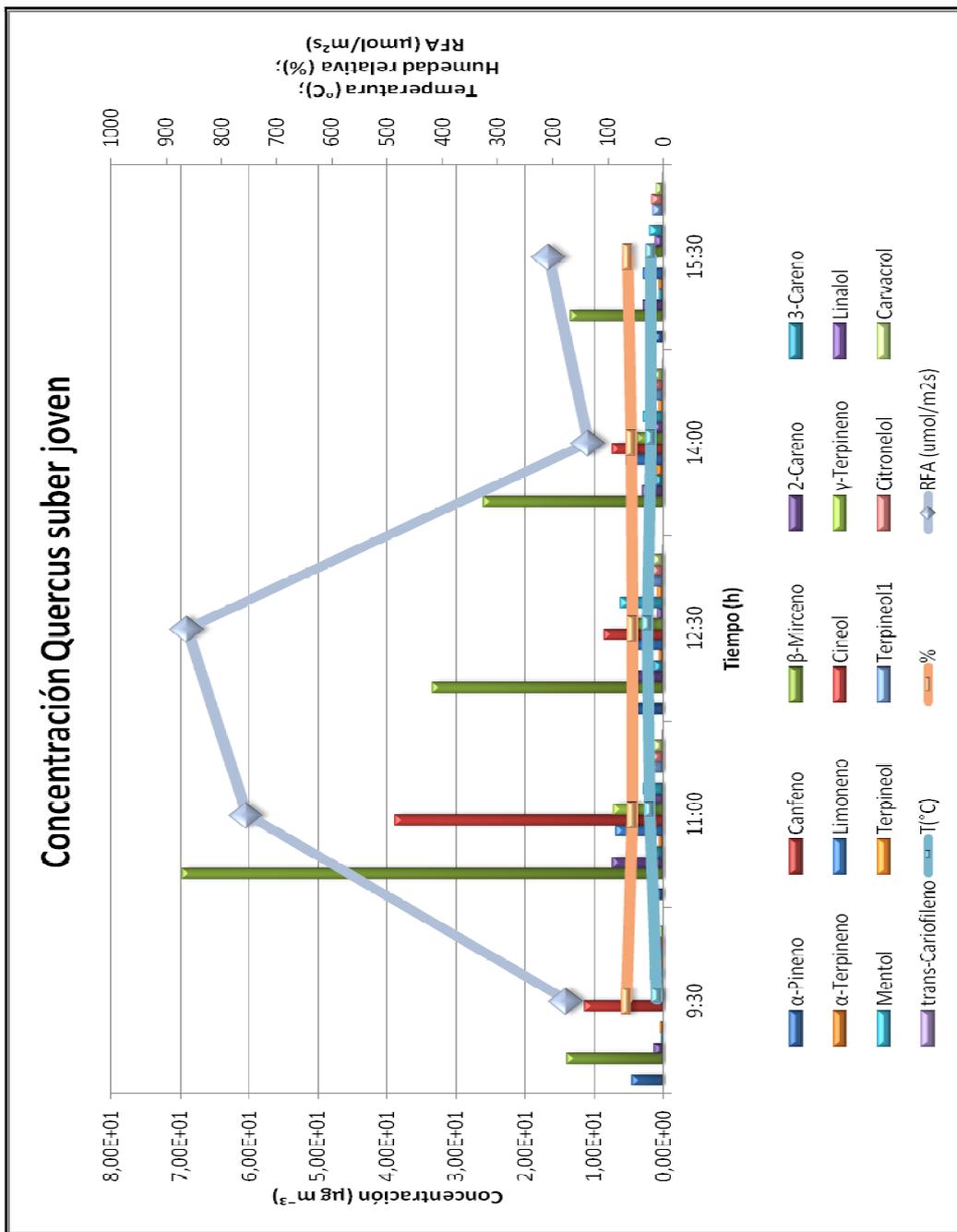


FIGURA 3. Concentraciones horarias (n=3) de Quercus suber adulto y parámetros externos expuestos los días de muestreos

