

UNIVERSIDAD NACIONAL
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
ESCUELA DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN GESTIÓN Y ESTUDIOS AMBIENTALES

"DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS BIOGÉNICOS EN AIRE EN EL
BOSQUE NUBOSO MONTEVERDE, COSTA RICA"

Tesis sometida a consideración del Tribunal Examinador de la Escuela de Química
de la Universidad Nacional para optar al grado de Magíster Scientiae en Gestión y
Estudios Ambientales

GERMAIN ESQUIVEL HERNÁNDEZ, Lic.



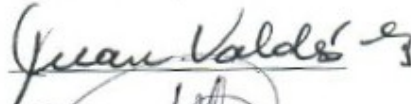

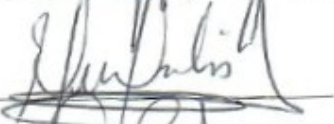

TUTOR: Dr. JUAN VALDÉS GONZÁLEZ
ASESOR: DR. GILBERTO PIEDRA MARÍN
ASESOR: M.Sc. EFRAÍN SOLÍS MONTIEL

Heredia

Agosto, 2009

Este trabajo de graduación fue aprobado con nota 10,0 y distinción "Magna Cum Laude" por el Tribunal Examinador de la Escuela de Química de la Universidad Nacional, como requisito parcial para optar al grado de Magister Scientiae en Gestión y Estudios Ambientales

MIEMBROS DEL TRIBUNAL EXAMINADOR

		FIRMA
Representante del Consejo Central de Posgrado	M.Sc. José Rodríguez Zelaya	
Diréctor Escuela de Química	M.Sc. Marco Calvo Pineda	
Tutor	Dr. Juan Valdés González	
Asesor	Dr. Gilberto Piedra Marín	
Asesor	M.Sc. Efraín Solís Montiel	
Sustentante	Lic. Germain Esquivel Hernández	

RESUMEN

Se determinó la concentración de seis hidrocarburos biogénicos: el isopreno, el α -pineno, el β -pineno, el 3-careno, el d-limoneno y el γ -terpineno entre marzo y octubre del 2008 en el Bosque Nuboso Monteverde, Puntarenas, Costa Rica. Se recolectaron muestras de aire utilizando cartuchos de adsorción rellenos con carbón grafitizado y Tenax TA, y se analizaron en el laboratorio empleando desorción térmica, concentración criogénica y cromatografía de gases (GC-FID). Simultáneamente se midió la concentración de ozono utilizando un medidor automático de ozono.

El análisis de los hidrocarburos biogénicos por GC-FID tuvo una buena repetibilidad, con desvíos relativos entre 4,2 y 11%, mientras que los límites de detección calculados estuvieron en 2 ppbv, para los monoterpenos y en 6 ppbv para el isopreno, que concuerdan con los valores reportados por otros autores, aunque se utilizaron volúmenes de aire seis veces mayores que en otros estudios. Con excepción del isopreno, que tuvo un porcentaje de recuperación de 23%, los monoterpenos tuvieron porcentajes de recuperación aceptables, entre el 41 y el 77%. De acuerdo con los índices de retención calculados, la identificación de los analitos concuerda con los valores reportados en otros trabajos.

De acuerdo con la variación horaria de las concentraciones de los hidrocarburos, en la época seca los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el d-limoneno, con concentraciones horarias promedio de 4,41 y $3,74 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente. En la época lluviosa los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el α -pineno, los cuales tuvieron concentraciones horarias promedios de 3,11 y $1,02 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente. Esto se confirmó mediante la comparación de las concentraciones diarias promedio reportadas en la época seca y lluviosa, donde los hidrocarburos más abundantes en la época seca fueron el isopreno y el d-limoneno, con concentraciones diarias promedio de 4,43 y $3,72 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente, mientras que en la época lluviosa los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el α -pineno, con concentraciones diarias

promedio de 3,31 y $0,83 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente. En ambas épocas del año las concentraciones fueron afectadas por las condiciones ambientales (temperatura, porcentaje de humedad relativa y las precipitaciones); factores que provocaron un aumento directamente proporcional de las concentraciones de los hidrocarburos en el aire. Se demostró también que la concentración del ozono influencia negativamente la concentración de los hidrocarburos más reactivos en el aire. En la época seca la concentración promedio del ozono fue de $33,0 \pm 0,1$ ppbv, mientras que en la época lluviosa la concentración promedio fue $19,5 \pm 2,5$ ppbv; observándose en ambas épocas del año una disminución del cociente d-limoneno/ β -pineno al aumentar la concentración del ozono, lo cual demostró una relación inversamente proporcional entre este gas y los hidrocarburos más reactivos.

De acuerdo con el análisis estadístico de la variación de las concentraciones de estos hidrocarburos en la Reserva Biológica Monteverde, este sitio de muestreo se clasifica como un área remota. La concentración promedio del radical OH estimada en Monteverde fue de $6,73 \pm 0,17 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} y la del radical NO_3 fue de $2,93 \pm 0,09 \times 10^8$ moléculas cm^{-3} . Ambos valores están dentro de los ámbitos de concentración medidos por otros autores. Los tiempos de vida media diurnos de los hidrocarburos en la época seca oscilaron entre 48 minutos (d-limoneno) y 2,9 horas (β -pineno), mientras que en la época lluviosa estuvieron entre 11 minutos (d-limoneno) y 34 minutos (α -pineno). En la época seca los tiempos de vida nocturnos estuvieron entre 7 minutos (d-limoneno) y 16 minutos (isopreno), y entre 31 minutos (d-limoneno) y 7,3 horas (isopreno) en la época lluviosa. Muestras recolectadas y analizadas con canisters y GC-MS confirman que las concentraciones diurnas de los hidrocarburos dependen significativamente del tiempo de vida media atmosférico. Al mismo tiempo el análisis estadístico confirma que ambas metodologías analíticas arrojaron resultados similares, por lo que los datos obtenidos por GC-FID tienen validez analítica aceptable. Estos resultados permiten describir por primera vez los procesos de oxidación de estos compuestos en el Bosque Nuboso Monteverde.

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión Académica de la Maestría en Gestión y Estudios Ambientales, la cual recomendó ante la Junta de Becas de la Universidad Nacional el financiamiento total de mis estudios a nivel de posgrado.

A la Junta de Becas de la Universidad Nacional por la beca total otorgada, para cursar la Maestría en Gestión y Estudios Ambientales.

Al Dr. Juan Valdés González por haber aceptado la dirección de este trabajo final de graduación, así como por el apoyo brindado durante tantos años de trabajo conjunto.

Al Dr. Gilberto Piedra Marín y al M.Sc. Efraín Solís Montiel por haber aceptado servir de asesores en el presente trabajo.

Al Centro Científico Tropical por haber aceptado y financiado parcialmente el presente trabajo de investigación en la Reserva Biológica Monteverde.

A la Coordinación de Investigación de la Reserva Biológica Monteverde, en las personas de Yoryineth Méndez y Christian Mena, quienes exitosamente coordinaron la logística de los muestreos realizados en la Reserva Monteverde.

Al Dr. Donald R. Blake, del Laboratorio de Química Analítica Atmosférica Rowland-Blake, del Departamento de Química de la Universidad de Irvine, California, Estados Unidos, por el envío de los canisters y el análisis de las muestras recolectadas en Monteverde.

Al Dr. Elliot Atlas de la Escuela Rosenstiel de Ciencias Marinas y Atmosféricas de la Universidad de Miami, quien coordinó y colaboró con el análisis de las muestras de canisters en el laboratorio del Dr. Blake.

Al M.Sc. Alfonso Liao del Instituto Meteorológico Nacional, quien colaboró con el procesamiento de los datos meteorológicos recolectados en la época lluviosa en Monteverde.

A los estudiantes, Gabriela Hernández, Víctor Hugo Beita, Aylin Castillo y Roberto Rodríguez por su colaboración durante los muestreos realizados en ambas épocas del año en Monteverde.

Al Laboratorio de Química de la Atmósfera, LAQAT-UNA, por su apoyo en la realización de este trabajo y por las grandes enseñanzas que ha dejado en mi persona durante estos nueve años de trabajo continuo.

DEDICATORIA

A mi esposa, América Jiménez Saballos, y a mi hija, Nelly Fiorella Esquivel Jiménez, quienes me brindaron su amor y sacrificio durante la realización de este trabajo. ¡Qué Dios las bendiga infinitamente!

A la memoria de mi madre, Nelly Hernández Arroyo, y a mi padre, German Esquivel Álvarez, por el esfuerzo realizado durante tantos años en pos de brindarme lo mejor.

A la familia Jiménez Saballos, por el apoyo y comprensión que hemos recibido de su parte ¡Gracias por todo!

	Página
RESUMEN	III
AGRADECIMIENTOS	V
DEDICATORIA	VII
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes y justificación	1
1.2. La producción y emisión de compuestos orgánicos volátiles en las plantas	3
1.3. Oxidación troposférica de los hidrocarburos biogénicos	8
1.3.1. Oxidación de hidrocarburos biogénicos en presencia de ozono	11
1.3.2. Oxidación de hidrocarburos biogénicos en presencia de radicales OH	13
1.3.3. Oxidación de hidrocarburos biogénicos en presencia de radicales NO ₃	16
1.4. Variación de la concentración de los compuestos orgánicos volátiles en el aire y su relación con la vida media atmosférica	17
1.5. Consideraciones analíticas sobre la determinación de hidrocarburos biogénicos en aire	21
II. SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
2.1. Descripción del sitio de muestreo	24
2.2. Campañas de muestreo	26
2.3. Muestreo y análisis de hidrocarburos biogénicos en aire	27
2.4. Análisis de ozono	31
2.5. Control de calidad	32
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1. Control de calidad: Efecto de la concentración de ozono y la humedad	33
3.2. Control de calidad: Cuantificación de los hidrocarburos biogénicos por GC-FID	37

3.3. Control de calidad: Parámetros analíticos evaluados para el análisis de hidrocarburos biogénicos por GC-FID	39
3.4. Condiciones meteorológicas: Época seca y lluviosa	42
3.5. Variación horaria de la concentración de los hidrocarburos biogénicos	46
3.6. Influencia de la concentración del ozono sobre la concentración de los hidrocarburos biogénicos	51
3.7. Comparación entre la época seca y la época lluviosa	54
3.8. Comparación de las concentraciones del isopreno y de los monoterpenos en los otros sitios de muestreo ubicados en la Reserva	56
3.9. Variación de la concentración de los hidrocarburos biogénicos y su relación con los tiempos de vida atmosféricos	59
3.10. Estimación de la concentración de los radicales OH y NO ₃ en la época seca y lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde	66
3.11. Muestreo y análisis de COVs utilizando canisters y GC-MS	69
IV. CONCLUSIONES	73
V. REFERENCIAS	78
VI. ANEXOS	87
6.1 Constantes de reacción del isopreno y de los monoterpenos con el ozono y los radicales OH y NO ₃ a 298 K	87
6.2 Muestra de cálculo para la determinación de la concentración de un hidrocarburo biogénico en aire	87
6.3 Cálculo del límite de detección y cuantificación del método de análisis del isopreno y de los monoterpenos en aire	89
6.4 Cálculo de los índices de retención del isopreno y de los monoterpenos en una columna capilar de metil silicona, tipo DB-1	89
6.5 Estimación de la concentración del radical OH a partir de la variación de la concentración de los hidrocarburos biogénicos en aire y el tiempo de vida media atmosférico	92

ÍNDICE DE CUADROS	Página
Cuadro 1. Vida media y concentraciones promedio en la atmósfera de los hidrocarburos biogénicos más comunes	9
Cuadro 2. Campañas de muestreo realizadas en la Reserva Biológica Monteverde entre febrero y noviembre del 2008	26
Cuadro 3. Criterios analíticos utilizados para controlar la calidad de los análisis de hidrocarburos biogénicos por GC-FID	40
Cuadro 4. Concentraciones promedios de ozono y estimaciones de la concentración de los radicales OH y NO ₃ en la época seca y lluviosa en el Laboratorio de la Reserva Biológica Monteverde	66
Cuadro 5. Concentraciones promedio de metano, monóxido de carbono y varios compuestos orgánicos volátiles, en Febrero del 2008 en Monteverde, utilizando canisters y GC-MS	70
Cuadro 6. Constantes de reacción del isopreno y de los monoterpenos con el ozono y los radicales OH y NO ₃ a 298 K	87
Cuadro 7. Tiempos de retención del propano, n-butano, n-pentano, n-hexano y n-undecano junto a los tiempos de retención del isopreno y de los monoterpenos determinados por GC-FID	90
Cuadro 8. Cálculo de la desviación estándar del logaritmo natural de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos analizados en Monteverde	93

ÍNDICE DE FIGURAS	Página
Figura 1. Estructura química de algunos compuestos orgánicos volátiles emitidos por las plantas	5
Figura 2. Ubicación de los puntos de muestreo en la Reserva Biológica Monteverde	25
Figura 3. Esquema del sistema de muestreo utilizado para la determinación de hidrocarburos biogénicos en aire	29
Figura 4. Influencia del ozono sobre la concentración de los hidrocarburos biogénicos adsorbidos en Tenax TA	34
Figura 5. Efecto del ozono sobre el Tenax TA	35
Figura 6. Factor de respuesta promedio obtenido para el n-pentano, el isopreno (1), el d-limoneno (2), el α -pineno (3), el γ -terpineno (4), el Δ^3 -careno (5) y el β -pineno (6)	37
Figura 7. Velocidad y dirección del viento promedio imperantes en los muestreos de marzo, abril, octubre y noviembre en la Reserva Biológica Monteverde	43
Figura 8. Humedad relativa y temperatura promedio imperantes en los muestreos de a) marzo y abril, b) octubre y noviembre en la Reserva Biológica Monteverde	45
Figura 9. Variación horaria de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos a) isopreno, α -pineno, β -pineno y b) Δ^3 -careno, d-limoneno, γ -terpineno, durante la época seca en la Reserva Biológica Monteverde	48
Figura 10. Variación horaria de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos a) isopreno, α -pineno, β -pineno y b) Δ^3 -careno, d-limoneno, γ -terpineno, durante la época lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde	50
Figura 11. Degradación atmosférica del d-limoneno y el β -pineno por el ozono durante la época seca en la Reserva Biológica Monteverde	52

Figura 12. Degradación atmosférica del d-limoneno y el β -pineno por el ozono durante la época lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde	53
Figura 13. Variación diaria y estacional de la concentración de los hidrocarburos biogénicos a) isopreno, α -pineno, β -pineno y b) Δ^3 -careno, d-limoneno, γ -terpineno, en la Reserva Biológica Monteverde	55
Figura 14. Distribución de los hidrocarburos biogénicos en Monteverde en los cuatro sitios de muestreo	57
Figura 15. Trayectoria del viento 24 horas antes de ingresar a Monteverde el 16 de marzo, según el modelo de velocidad vertical	60
Figura 16. Trayectoria del viento 24 horas antes de ingresar a Monteverde el 9 de noviembre según el modelo de velocidad vertical	61
Figura 17. Variación diurna de la concentración de los hidrocarburos biogénicos y de los tiempos de vida media en marzo y septiembre en el Laboratorio de la Reserva	63
Figura 18. Variación nocturna de la concentración de los hidrocarburos biogénicos y de los tiempos de vida media en abril y noviembre en el Laboratorio de la Reserva	64
Figura 19. Concentración anual promedio en la capa límite del radical OH	68
Figura 20. Variación diurna de la concentración del isopreno, del α -pineno, del β -pineno y del d-limoneno y los tiempos de vida media entre el 16 y 17 de febrero en la Reserva Biológica Monteverde	71
Figura 21. Variación de los tiempos de retención de los n-alcanos con respecto a los índices de retención en una columna tipo DB-1	91
Figura 22. Optimización de la concentración del radical OH utilizando el coeficiente de correlación de la ecuación usada para relacionar el tiempo de residencia y la variación de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos	94

ABREVIATURAS

COVs	Compuestos orgánicos volátiles
COVBs	Compuestos orgánicos volátiles biogénicos
GC-FID	Cromatografía de gases con detección por ionización de llama
GC-MS	Cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas
ppmv	Partes por millón en volumen, equivalente a $\mu\text{mol mol}^{-1}$
ppbv	Partes por billón en volumen, equivalente a nmol mol^{-1}
pptv	Partes por trillón en volumen, equivalente a pmol mol^{-1}
OH	Radical hidroxilo
NO_3	Radical trióxido de nitrógeno
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de sodio
MnO_2	Óxido de manganeso IV
KI	Yoduro de potasio
I^-	Ión yoduro
O_3	Ozono
NO_x	Óxidos de nitrógeno
DOAS	siglas en inglés de espectrofotometría de absorción diferencial óptica
TgC	Teragramos de Carbono

DESCRIPTORES

GC-FID, hidrocarburos biogénicos, oxidación troposférica, radical OH, radical NO₃, bosque tropical, bosque nuboso

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y justificación

La vegetación emite una gran variedad de compuestos orgánicos volátiles al aire. Entre se encuentran aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, terpenos, isopreno y sesquiterpenos. El papel que estos compuestos juegan en la química de la atmósfera ha sido reconocido desde hace varias décadas, y recientemente ha sido estudiado en detalle en diversas regiones del planeta, como por ejemplo en el Amazonas (Kuhn *et al.*, 2007; Kesselmeier *et al.*, 2000). Estos compuestos participan en los procesos de oxidación atmosféricos, afectando local y regionalmente la dinámica de procesos como la formación de nubes, la producción de aerosoles orgánicos y la deposición húmeda en la atmósfera (Williams *et al.*, 2006).

El isopreno y los monoterpenos, conocidos también como hidrocarburos biogénicos, constituyen el 55% de las emisiones anuales de compuestos volátiles biogénicos, calculadas en 1150 TgC (1Tg = 10^{12} g) (Williams *et al.*, 2006). Las emisiones de monoterpenos por sí solas son comparables a los 150 TgC anuales emitidos por las fuentes antropogénicas, incluyendo las emisiones producto del uso de los combustibles fósiles y de las quemadas de biomásas (Williams *et al.*, 2006).

En general, los monoterpenos y el isopreno reaccionan rápidamente con los radicales hidroxilo (OH), así como con el ozono y los radicales NO_3 (Hoffmann *et al.*, 1993). Estas reacciones conllevan a la formación de subproductos como el ozono, el peróxido de hidrógeno, los peróxidos orgánicos, los aldehídos, las cetonas y los aerosoles orgánicos secundarios, tales como los ácidos carboxílicos ($\text{C}_6\text{-C}_{34}$), los sesquiterpenos, los ácidos diterpenóicos, entre otros (Seinfeld y Pandis, 1998); donde el peróxido de hidrógeno y los peróxidos orgánicos tienen un efecto negativo sobre la vegetación, debido a sus propiedades fitotóxicas

(Hoffmann *et al.*, 1993). La producción de aerosoles orgánicos secundarios influyen sobre los procesos de nucleación y condensación, afectando por lo tanto el balance energético de la atmósfera terrestre (Williams *et al.*, 2006).

Debido a lo anterior, en los últimos años se han realizado una gran cantidad de estudios en zonas con una alta densidad de vegetación y con un porcentaje alto de especies que emiten compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVBs) (Helmig *et al.*, 1998). El desarrollo de estas investigaciones ha caracterizado fisicoquímicamente las especies presentes en el aire de estas zonas naturales, así como determinar la relación que existe entre los COVBs y otras especies, tales como el ozono, el peróxido de hidrógeno y los aerosoles orgánicos secundarios. Esto también ha permitido estimar las emisiones respectivas (Holzinger *et al.*, 2006; Helmig *et al.*, 1998; Hoffmann *et al.*, 1993; Lamb *et al.*, 1987). En el caso de Costa Rica se han realizado algunas mediciones de COVBs en varias zonas del país (Hoffmann, 1995; Rodríguez-Harrison, 2001; Karl *et al.*, 2003). Los estudios desarrollados han sido de carácter puntual, y sus objetivos generales se han orientado únicamente a la validación de las metodologías de muestreo y análisis (Hoffmann, 1995; Karl *et al.*, 2003), sin realizar un estudio detallado de las emisiones de la zona. Se han orientado fundamentalmente a la identificación y cuantificación de algunos compuestos orgánicos (Esquivel y Valdés, 2007).

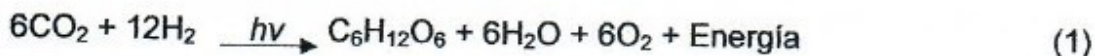
El objetivo de este trabajo es determinar la concentración de los hidrocarburos biogénicos en aire en el Bosque Nuboso de la Reserva Biológica Monteverde, Costa Rica. Este objetivo está sustentado en las razones expuestas anteriormente, y a través de éste se implementará la metodología analítica para la determinación de las concentraciones de hidrocarburos biogénicos en aire, utilizando como sitio de muestreo la Reserva Biológica Monteverde, Puntarenas. La selección de este sitio de muestreo se debe a que el Bosque Lluvioso de Monteverde tiene un reconocido potencial para este tipo de investigaciones, debido a su estado de conservación natural, y a su ubicación sobre la deriva continental, lo cual crea un patrón climático único en la zona (www.cct.or.cr/reserva_monteverde). Una vez implementada esta metodología se

podrán establecer las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos en el aire en varios sitios de la Reserva, así como su variación y su relación con parámetros tales como la concentración de ozono, la concentración de los radicales OH y NO₃ y la meteorología imperante en la Reserva. Los resultados obtenidos a partir de este trabajo servirán como base para la determinación de las concentraciones de los aerosoles orgánicos, que funcionan como núcleos de condensación y juegan un papel determinante en la formación de las nubes. Entre estos compuestos están los aerosoles orgánicos secundarios y los compuestos orgánicos volátiles oxigenados, que ya han sido estudiados en otras latitudes (Ciccioli *et al.*, 2003; Boy *et al.*, 2003; Rodríguez-Harrison, 2001).

1.2. La producción y emisión de compuestos orgánicos volátiles en las plantas

La fotosíntesis es el primer paso para la producción de la energía y de la biomasa necesaria para el mantenimiento del metabolismo en las plantas.

El proceso general de la fotosíntesis se puede describir a través de la siguiente reacción:

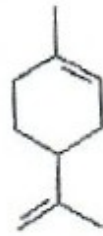


, en la que se obtienen 2878 kJ por cada mol de hexosa producida (Sandoval-Soto, 2002). Esta reacción se lleva a cabo en un proceso cíclico, y las plantas se diferencian a través de tres tipos de mecanismos fotosintéticos: plantas C₃, plantas C₄ y plantas CAM (Sandoval-Soto, 2002). Todas las plantas C₃, C₄ y CAM regulan la entrada del CO₂ a través de las estomas. La diferencia radica en las enzimas que participan en la fijación del CO₂, siendo las enzimas más importantes la carboanhidrasa (CA), la ribulosabifosfato oxigenasacarboxilasa (RubisCo) y la fosfoenolpiruvato carboxilasa (Pep-Co) (Sandoval-Soto, 2002).

El 95% de las plantas del planeta son plantas C₃, siendo los árboles las especies más representativas, así como otras especies de consumo humano, tales como el

arroz y las papas (Sandoval-Soto, 2002). En estas plantas el CO_2 ingresa a través de los estomas y es transformado mediante la enzima CA en bicarbonato (HCO_3^-), el cual reacciona con la enzima ribulosa-1,5-bifosfato, previo a su ingreso al ciclo de Calvin, donde es transformado en glucosa (Sandoval-Soto, 2002). A diferencia de las plantas C_3 , en las plantas C_4 el CO_2 debe ser prefijado como un ácido dicarboxílico (ácido oxálico, ácido aspártico, ácido málico), en el denominado ciclo del ácido dicarboxílico. En este proceso de prefijación interviene la enzima PEP-Co, que envía estos ácidos dicarboxílicos a las células mesofilicas, para su transformación en glucosa, a través del proceso descrito arriba para las plantas C_3 (Sandoval-Soto, 2002). Por último, las plantas CAM son plantas que se ubican en zonas muy secas, con temperaturas altas durante el día o temperaturas muy bajas durante la noche, y las cuales deben abrir sus estomas durante la noche para fijar el CO_2 (Sandoval-Soto, 2002). El proceso de fijación del carbono se logra a través de un producto intermediario, el ácido málico, que se produce en el ciclo de Calvin, y se diferencian de las plantas C_4 en el hecho de que este proceso se lleva a cabo en la noche, lo que evita que la planta pierda agua durante el día (Sandoval-Soto, 2002).

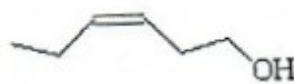
Dentro de las familias de plantas que se han reportado que emiten cantidades importantes de COVBs se encuentran las coníferas (*Pinaceae*), y miembros de las familias: *Quercus* (roble), *Lamiaceae/labiatae* (romero, sávil, lavanda), *Apiacea* (culantro, zanahoria), *Retacea* (cítricos), *Myrtacea* (eucalipto, arrayán) (Kesselmeier y Staudt, 1999). Debido a que la mayoría de las determinaciones de COVBs en aire se han realizado en bosques de coníferas (Holzinger *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2004), existe una necesidad de caracterizar las emisiones provenientes de los bosques tropicales, ya que las especies presentes en estos bosques, difieren de las de los bosques ubicados en zonas templadas. Así por ejemplo, en el Bosque Nuboso Monteverde, se estima que existen 755 especies de árboles, donde sobresalen especies de árboles grandes como *Bilia hippocatanum* (cocora), *Magnolia poasana* (magnolia), *Podocarpus monteverdeensis* (ciprecillo), entre otros; sobresaliendo los árboles de la familia *Lauraceae*, los cuales contribuyen



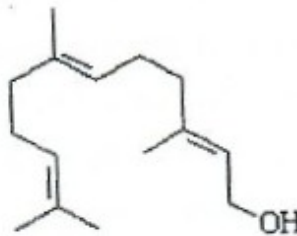
d- limoneno

 α -pineno

Isopreno

 Δ^3 -careno

cis-3-hexen-1-ol



Farnesol

Figura 1. Estructura química de algunos compuestos orgánicos volátiles emitidos por las plantas.

con un 31% del área basal en el bosque muy húmedo montano bajo (Bermúdez *et al.*, 2005).

La figura 1 muestra algunos ejemplos de compuestos orgánicos volátiles biogénicos emitidos por las plantas. El d-limoneno, el α -pineno, el Δ^3 -careno, así como el isopreno, son ejemplos de hidrocarburos biogénicos. El cis-3-hexen-1-ol es un compuesto volátil oxigenado emitido por la mayoría de las plantas, mientras

que el farnesol pertenece a la familia de los sesquiterpenos, el cual es emitido por ejemplo por el naranjo (Kesselmeier y Staudt, 1999)

Debido a la importancia que los COVBs han demostrado tener en la química de la atmósfera, se han realizado estudios en zonas tropicales, como el Amazonas brasileño y Surinam, las cuales, se han convertido en una de las zonas más estudiadas. En estas áreas se han realizado varias campañas para caracterizar las emisiones de COVBs (Kuhn *et al.*, 2007; Kuhn *et al.*, 2002; Kesselmeier *et al.*, 2000; Williams *et al.*, 2006). Estos estudios han demostrado, que en las regiones centrales del Amazonas, los compuestos que se emiten en mayor cantidad son el isopreno y el formaldehído, además que los productos de oxidación del isopreno, la metilvinil cetona y la metacroleína, se encuentran en concentraciones bajas, debido principalmente a la baja concentración de ozono encontrada (< 20 ppbv) (Kesselmeier *et al.*, 2000). En el caso de las mediciones realizadas en Surinam, éstas se han llevado a cabo usando aviones experimentales, en donde Williams y colaboradores (2006) determinaron pares enantioméricos de varios monoterpenos, encontrándose que para el α -pineno existe una predominancia de la forma (-) sobre la forma (+), y que la concentración del (-)- α -pineno, no se correlaciona bien con el (+)- α -pineno, pero si se correlaciona bien con el isopreno (Williams *et al.*, 2006). Estos resultados demuestran que las zonas tropicales son sitios de mucho interés para los investigadores de otras latitudes, principalmente por la biodiversidad única de la flora, que estas áreas del planeta poseen.

En general, el mecanismo biosintético de los COVBs involucra a la acetil-coenzima A, la cual reacciona con dos derivados del ácido mevalónico, el isopentil-pirofosfato (IPP) y el dimetilalil-difosfato (DMAPP), formando el isopreno (Lerdau y Guenther, 1997). Los monoterpenos se sintetizan por la condensación del isopentil-pirofosfato y el dimetilalil-difosfato, formándose el generanil-difosfato, un precursor de 10 átomos de carbono (Lerdau y Guenther, 1997). Otros compuestos con más de 10 átomos de carbono, como los sesquiterpenos (C_{15}) se sintetizan mediante reacciones similares (Lerdau y Guenther, 1997).

El mecanismo a través del cual las plantas emiten COVBs ha recibido atención solamente en los últimos años. La formación del isopreno en las hojas está relacionada con los procesos fotosintéticos y sus emisiones representan una pérdida del carbono fijado por las plantas, proponiéndose que su producción ayuda a la planta a protegerse de los efectos térmicos ambientales, principalmente aquellos que afectan a las hojas (Atkinson y Arey, 1998).

Otros compuestos orgánicos volátiles biogénicos, como el *cis*-3-hexen-1-ol, que es el responsable del olor característico de césped recién cortado, así como el *cis*-3-hexenil acetato, parece que son emitidos cuando ocurre un daño en los tejidos de la planta (Lerdau y Guenther, 1997; Kesselmeier *et al.*, 2002), al mismo tiempo que pueden atraer insectos con propiedades antimicrobianas (Atkinson y Arey, 1998). En el caso de los monoterpenos, su rol parece estar relacionado con un mecanismo de defensa contra herbívoros (Atkinson y Arey, 1998).

Estudios preliminares han demostrado que los factores ambientales, tales como la temperatura, la humedad del aire y la intensidad de la luz solar, afectan la emisión del isopreno y de los monoterpenos. En general, las emisiones del isopreno están relacionadas con la actividad fotosintética, y el almacenamiento de este compuesto en las hojas de las plantas es despreciable; por lo que las tasas de emisión del isopreno reflejan su tasa de formación (Lerdau y Guenther, 1997). Las emisiones de este hidrocarburo biogénico varían en función de la intensidad lumínica y la temperatura (Lerdau y Guenther, 1997). La tasa de emisión del isopreno se incrementa con la intensidad de la luz, hasta una intensidad de radiación fotosintéticamente activa de aproximadamente $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, la cual se puede considerar razonablemente intensa (Lerdau y Guenther, 1997). Por encima de este valor la tasa de emisión permanece constante (Atkinson y Arey, 1998). Esta misma tendencia se observa al incrementarse la temperatura ambiente hasta aproximadamente los $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que temperaturas mayores provocan una disminución rápida de la tasa de emisión, debido a la desnaturalización de las enzimas biosintéticas (Atkinson y Arey, 1998).

A diferencia del isopreno, la mayoría de las plantas que emiten monoterpenos tienen una reserva de estos compuestos y las emisiones reflejan el intercambio hoja-aire, el cual se ve afectado principalmente por la temperatura (Atkinson y Arey, 1998). Para aquellas plantas con una reserva de monoterpenos, las emisiones ocurren durante todo el día, donde la dependencia de la tasa de emisión con la temperatura es similar a la que presenta la presión de vapor de estos compuestos con la temperatura, incrementándose el factor de emisión en 2,5 por cada 10 °C de incremento (Lerdau y Guenther, 1997). Sin embargo, otros estudios realizados en la región del Mar Mediterráneo han demostrado que algunas especies emiten monoterpenos influenciadas, no solamente por la temperatura, sino también por la intensidad lumínica del lugar, lo que indica que las emisiones en algunas especies pueden estar ligadas a los procesos fotosintéticos, y que en estas especies la reserva de monoterpenos es baja (Atkinson y Arey, 1998).

1.3. Oxidación troposférica de los hidrocarburos biogénicos

Los hidrocarburos biogénicos tienen una participación muy activa en la química de la atmósfera. Debido a su alta reactividad, los niveles de emisión desde la fuente y las concentraciones medidas en el aire son cuantitativamente muy diferentes. Como se muestra en la figura 1, el isopreno y los monoterpenos se caracterizan por tener una o más insaturaciones en su estructura química, lo cual les confiere una alta reactividad y los hace susceptibles a la oxidación por moléculas como el O_3 , el radical $NO_3\cdot$ y el radical $OH\cdot$ (Atkinson y Arey, 1998). En el cuadro 1 se muestran las concentraciones promedios y los tiempos de vida media de los hidrocarburos biogénicos, para las reacciones que ocurren con el radical OH , el radical NO_3 y el ozono.

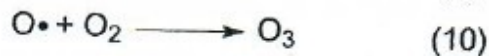
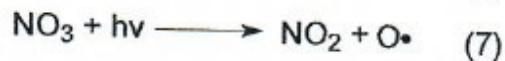
El isopreno es la especie con la vida media mayor, alrededor de 3 horas durante el día y cerca de 1,5 horas durante la noche. Monoterpenos como el α -terpineno

Cuadro 1. Vida media y concentraciones promedio en la atmósfera de los hidrocarburos biogénicos más comunes (Kesselmeier y Staudt, 1999).

Nombre	Vida media ¹		Ejemplos	Concentración promedio
	Día	Noche		
Isopreno	3 horas	1,5 horas	Isopreno	pptv hasta ppbv
Monoterpenos	2-3 horas	5-30 minutos	α -pineno, β -pineno	pptv hasta ppbv
	40-80 minutos	5-20 minutos	d-limoneno	
	15-20 minutos	< 1 minuto	Terpinoleno	
	< 5 minutos	< 2 minutos	-terpineno	

¹. La vida media se calculó para una concentración promedio de radicales OH de $1,0 \times 10^5$ moléculas cm^{-3} , 10 pptv de radicales NO_3 y 20 ppbv de O_3 .

tienen una vida media entre 2 y 5 minutos. En general la vida media de los hidrocarburos biogénicos depende de la concentración de los agentes oxidantes en la atmósfera, así como de la estructura química de los compuestos. Sin embargo hay un factor cinético que se debe considerar, ya que las reacciones de oxidación de los hidrocarburos biogénicos, son reacciones de orden 2, y dependen únicamente del agente oxidante. Estas reacciones varían considerablemente en su velocidad dependiendo del agente oxidante, ya que las reacciones con los radicales OH y NO_3 son muy rápidas, mientras que las reacciones con el O_3 , son en comparación con las anteriores, extremadamente lentas (Atkinson *et al.*, 2006). Así por ejemplo, el d-limoneno tiene una constante de velocidad con el radical OH de $1,71 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléculas s}^{-1}$ y con el radical NO_3 de $9,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculas s}^{-1}$, mientras que con el O_3 la constante de velocidad es igual a $2,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ moléculas s}^{-1}$. Sin embargo, se ha estimado que durante el día las reacciones con el radical OH y el ozono son de igual importancia, mientras que en la noche



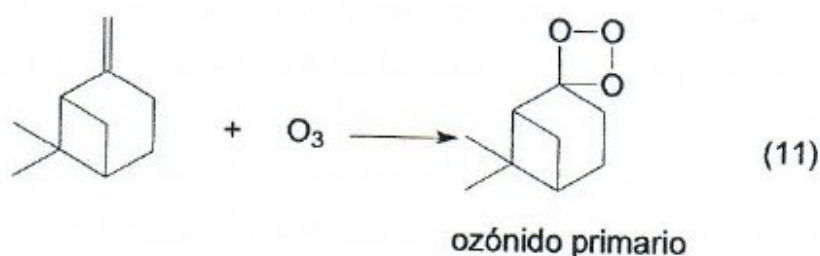
la reacción con el radical NO_3 , es la más importante (Bonn, 2002).

La explicación a este fenómeno se atribuye a la concentración de estas especies oxidantes en la atmósfera y al mecanismo de producción de los mismos. Los radicales OH y NO_3 están presentes en la atmósfera en concentraciones bajas. El radical OH es altamente reactivo y tiene un tiempo de vida media muy corto en la atmósfera. Como se muestra en las reacciones 2 y 3, el mecanismo de producción del OH involucra la fotólisis del O_3 , lo que conlleva a la producción de un átomo de oxígeno, que reacciona con una molécula de agua para producir dos radicales OH , lo que convierte durante el día al OH en el oxidante más importante, seguido por el O_3 (Seinfeld y Pandis, 1998). En el caso del radical NO_3 , éste se forma principalmente por la disociación del N_2O_5 en NO_2 y NO_3 , tal y como se observa en las reacciones 4 a 8. Su concentración en la atmósfera aumenta durante las noches, debido a que durante el día se descompone mediante fotólisis en NO y O_2 , o en NO_2 y un átomo de oxígeno. Durante la noche se le considera como el oxidante más fuerte presente en la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 1998). Por último, el ozono está presente tanto en el día como en la noche, alcanzando un mínimo durante la noche, y un máximo durante el día. De acuerdo con las

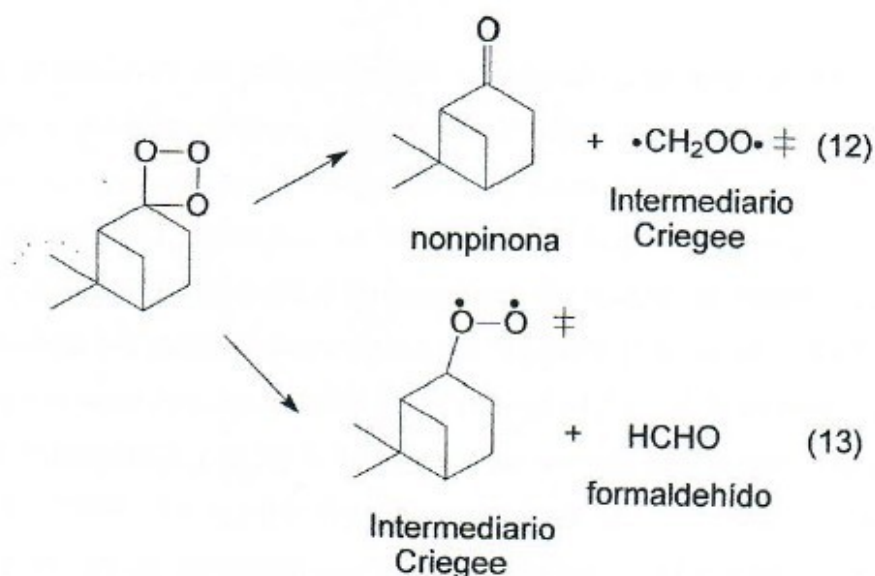
reacciones 9 y 10, el ozono se produce a partir de la fotólisis del NO_2 , la cual produce NO y un átomo de oxígeno que reacciona con una molécula de oxígeno para producir una molécula de ozono (Seinfeld y Pandis, 1998). La razón por la cual el ozono y los radicales OH y NO_3 participan con una importancia similar en la oxidación de los hidrocarburos biogénicos en el aire se debe a la concentración de estas especies. En promedio, en el hemisferio norte, el ozono alcanza una concentración de 50 ppbv durante el día, mientras que el radical OH tiene una concentración promedio de 0,1 pptv. En la noche las concentraciones promedio de O_3 y del radical NO_3 son 20 ppbv y 50 pptv, respectivamente (Bonn, 2002). Como resultado de lo anterior, aunque la reacción con el O_3 es muy lenta, las concentraciones altas de este compuesto, en comparación con la de los radicales OH y NO_3 , hacen que esta reacción de oxidación sea competitiva con las otras durante el día y la noche, respectivamente (Seinfeld y Pandis, 1998).

1.3.1. Oxidación de hidrocarburos biogénicos en presencia de ozono

El mecanismo propuesto para estas reacciones se basa en el trabajo publicado por Criegee (Criegee, 1975), en el cual se propone como primer paso en la oxidación la formación de un intermediario de vida corta, denominado ozónido primario, a partir del cual se generan otras reacciones por adición de radicales libres. Como ejemplo de este proceso, la reacción 11 muestra la oxidación del β -pineno, en la cual el ozono rompe el doble enlace y se añade a la estructura química formando el ozónido.

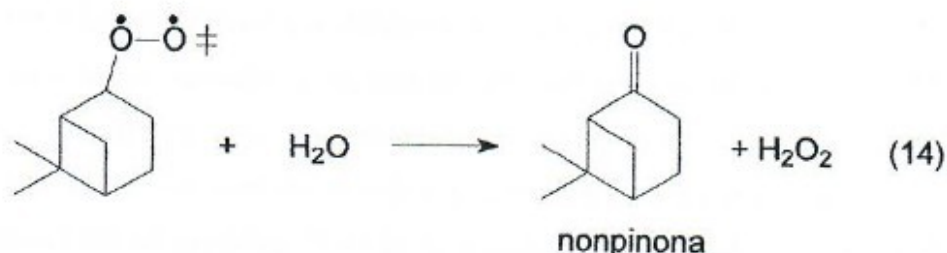


Debido a que este ozónido es energéticamente inestable, se descompone rápidamente en un aldehído o en una cetona y en un biradical, denominado intermediario Criegee, tal y como se muestra en las reacciones 12 y 13. En el caso del β -pineno se forma la nonpinona y el formaldehído en el proceso (Bonn, 2002; Lee *et al.*, 2006; Röckmann *et al.*, 1998; Koch *et al.*, 1999)



A partir de este punto existen varias reacciones posibles y en las cuales participan estos intermediarios. Una de estas reacciones conlleva la formación de otros radicales libres, a través de reacciones unimoleculares, que tienen la finalidad de estabilizar el intermediario. Sin embargo, estas reacciones son complejas y no se han podido establecer los mecanismos completos que explican su formación y participación en otras reacciones posteriores. Otras reacciones, denominadas de estabilización, involucran la formación de varios subproductos de interés para la química de la atmósfera. Una de estas reacciones involucra la reacción de este intermediario con el agua, formándose H_2O_2 y la nonpinona en el proceso, tal y como se muestra en la reacción 14 (Bonn, 2002). La importancia de esta reacción

radica en que el H_2O_2 es un buen agente oxidante, además que se ha demostrado que posee propiedades fitotóxicas (Hoffmann, 1995).



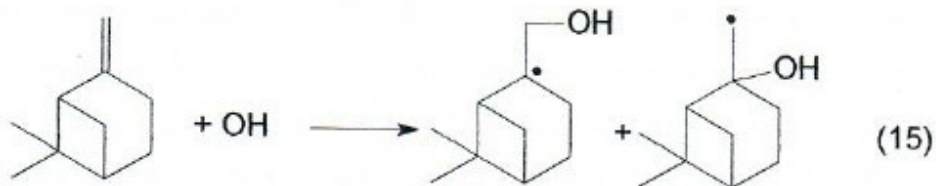
En otras reacciones de estabilización participan alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas (Bonn, 2002), los cuales pueden reaccionar con este intermediario y generar otros compuestos de masa molecular mayor (Bonn, 2002). A partir de estudios realizados en reactores, se han establecido los balances de carbono correspondientes para la ozonólisis de varios hidrocarburos biogénicos, principalmente los que corresponden a los terpenos (Lee *et al.*, 2006). Por ejemplo se ha determinado que en el caso del β -pineno el 65 ± 6 % de este compuesto se oxida a formaldehído y el 20 ± 1 % se oxida a otros compuestos no identificados (Lee *et al.*, 2006). La nonpinona corresponde a un 17 % del β -pineno oxidado. Similarmente, otros terpenos como el Δ^3 -careno y el α -pineno, se oxidan en porcentajes importantes a formaldehído, con un 25 y 28 % respectivamente (Lee *et al.*, 2006). Esto demuestra que aunque la generación de compuestos como la nonpinona y otros ácidos orgánicos (ácidos dicarboxílicos) es importante, la primera etapa de la oxidación de los monoterpenos (reacción 11) parece ser el paso más efectivo, para remover estos compuestos a través de la ozonólisis.

1.3.2. Oxidación de hidrocarburos biogénicos en presencia de los radicales OH

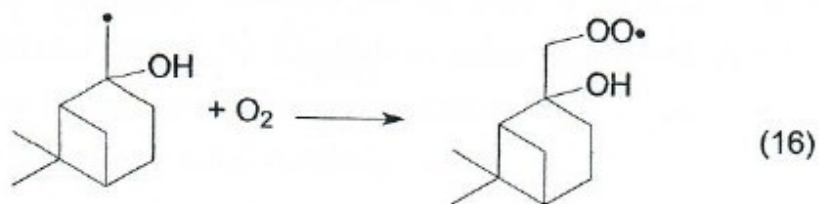
En comparación con la reacción con el ozono, las reacciones de los hidrocarburos biogénicos con el radical OH son alrededor de seis órdenes de magnitud más

rápidas; sin embargo, debido a la concentración relativamente baja del radical OH en la atmósfera y a la concentración promedio del O₃; 0,02 pptv y 40 ppbv, respectivamente; ambas reacciones tienen una importancia similar durante el día (Bonn, 2002; Committee on the Atmosphere and the Biosphere *et al.*, 1981).

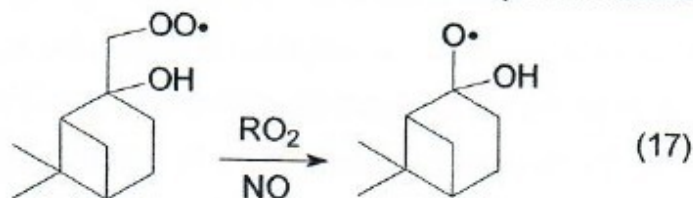
Al igual que en la ozonólisis, el mecanismo propuesto para la oxidación de un hidrocarburo biogénico por un radical OH, supone el ataque del doble enlace del alqueno por el OH, el cual se añade a la estructura, produciéndose dos radicales hidroxialquilo en el proceso. En la reacción 15 se muestra la oxidación del β-pineno por un radical OH.



radicales beta-hidroxialquilo



radical peroxihidroxialquilo



Estos radicales reaccionan luego con el O₂ del aire, produciéndose un radical hidroxialquilperóxido. Este nuevo radical puede reaccionar luego con el NO o con un radical alquilperóxido, lo cual produce la sustracción de un átomo de oxígeno. Este proceso se muestra en la reacciones 16 y 17 (Bonn, 2002).

La reacción con el NO conlleva a la formación de los nitratos orgánicos, proceso que depende de la concentración de este gas en la atmósfera. Por ejemplo, se ha demostrado que en el caso del α -pineno, se puede oxidar un 6% (en base molar) de este compuesto a nitratos orgánicos, solo si la concentración del NO es relativamente alta (Bonn, 2002). Estas sustancias han sido identificadas como responsables de propiciar la formación de aerosoles orgánicos, los cuales juegan otro papel importante en la química de la troposfera (Boy *et al.*, 2003). Además, los nitratos orgánicos tienen vidas medias muy largas, por lo que bajo condiciones adecuadas pueden ser transportados a largas distancias, para luego descomponerse formando óxidos de nitrógeno, que contribuirán a la formación del ozono en zonas más alejadas (Seinfeld y Pandis, 1998; Atlas y Schauffer, 1991). En el caso de la formación de los aerosoles orgánicos, su formación en la troposfera influyen sobre los procesos de nucleación y la formación de nubes, tal y como ha sido reportado por varios autores (Purves *et al.*, 2004; Boy *et al.*, 2003).

El radical hidroxialcóxido formado en la reacción 16 puede descomponerse en productos de menor masa molecular, puede sufrir isomeración o se puede oxidar aún más en presencia del O_2 . En general estas reacciones forman aldehídos o cetonas, como por ejemplo el pinonaldehído en la oxidación del α -pineno, o la nonpinona en el caso del β -pineno (Bonn, 2002).

En comparación con la ozonólisis, la oxidación por radicales OH incrementa la producción de los compuestos carbonilos. Por ejemplo, en la ozonólisis, un 17% del β -pineno se oxida a nonpinona, mientras que durante la oxidación por radicales OH, este porcentaje de rendimiento aumenta a un 25% (Larsen *et al.*, 2001). De igual forma el pinonaldehído producido en un 19 % en la ozonólisis, aumenta a un 28% cuando este compuesto es oxidado en presencia de los radicales OH. En este mismo sentido, la producción de los ácidos dicarboxílicos aumenta en promedio 0,03 %, en base molar en la ozonólisis, a un 0,19 % en base molar en la reacción con el radical OH (Larsen *et al.*, 2001).

1.3.3. Oxidación de los hidrocarburos biogénicos en presencia de los radicales NO_3

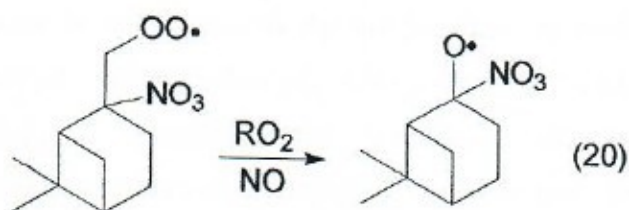
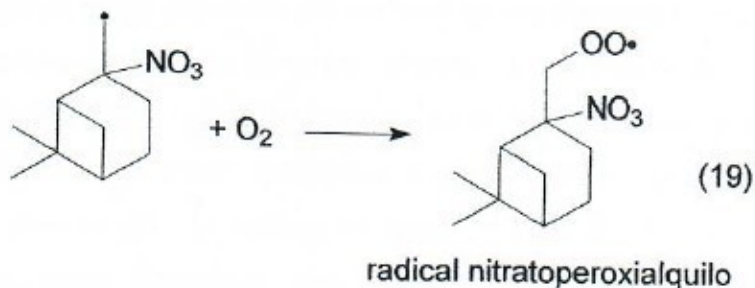
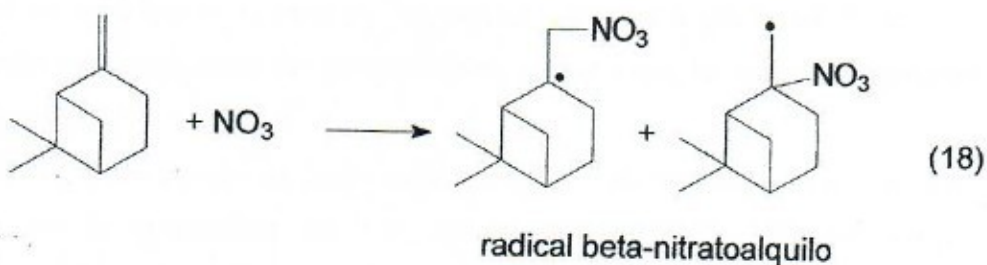
Contrario a lo que ocurre con el radical OH, el radical NO_3 participa principalmente durante la noche en la oxidación de los hidrocarburos biogénicos. Esto se debe a que durante la noche el radical NO_3 no es destruido mediante fotólisis (Seinfeld y Pandis, 1998). De esta forma durante la noche el O_3 y el radical NO_3 destruyen los hidrocarburos presentes en la atmósfera. Durante la noche, la concentración de los radicales OH es muy pequeña, debido a la falta de luz, por lo que este radical tiene una influencia despreciable sobre la concentración de los hidrocarburos. En principio, la reacción con el radical NO_3 se inicia siguiendo el mismo esquema descrito anteriormente para el radical OH, donde el radical NO_3 ataca el enlace doble del hidrocarburo y se adiciona a la estructura del compuesto, de forma análoga como se describió anteriormente en la formación del radical hidroxialquilo en la reacción 15. Este radical puede posteriormente reaccionar con el O_2 y el NO o el RO_2 , para formar un radical similar al hidroxialcóxido, al mismo tiempo que se sustrae un átomo de oxígeno en el proceso (Bonn, 2002; Seinfeld y Pandis, 1998). En las reacciones 18, 19 y 20 se muestra como ejemplo la oxidación del β -pineno en presencia de radicales NO_3 , proceso que se lleva a cabo en forma similar a la oxidación por radicales OH.

En general, durante la oxidación de los hidrocarburos por radicales NO_3 se forman una variedad de nitratos orgánicos, los cuales en comparación con los compuestos que se forman durante la reacción con el radical OH tiene presiones de vapor más bajas (Bonn, 2002; Martínez *et al.*, 1999). Sin embargo, los estudios realizados para caracterizar este tipo de sustancias son escasos hasta la fecha (Bonn, 2002).

El radical nitratoalcóxido formado en la reacción 20 puede sufrir, al igual que el radical hidroxialcóxido, reacciones de descomposición, isomerización y oxidación en presencia del O_2 . El porcentaje de rendimiento de cada uno de estos procesos dependerá de la sustancia precursora y de su estructura química (Bonn, 2002).

Al igual como se discutió para las reacciones con el O_3 y el radical OH , para la oxidación de los hidrocarburos biogénicos en presencia del radical NO_3 se ha determinado un balance de masa, en el cual se incluyeron los carbonilos y los nitratos orgánicos. Para el α -pineno un 75% se oxida a compuestos carbonilo y un 20% a nitratos orgánicos, mientras que para el β -pineno solo se ha determinado que un 67% se oxida a nitratos orgánicos (Hallquist *et al.*, 1999).

Esto demuestra que estos procesos de oxidación dependen significativamente de la sustancia y su estructura química.



1.4. Variación de la concentración de los compuestos orgánicos volátiles en el aire y su relación con la vida media atmosférica

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) pueden ser removidos de la atmósfera, principalmente, mediante la reacción con el radical OH , aunque las

reacciones con el O_3 y el radical NO_3 pueden ser significativas para algunas especies, tal y como se indicó anteriormente para el caso de los hidrocarburos biogénicos. A través de la oxidación, los COVs son convertidos en compuestos más polares y en formas hidrofílicas, haciendo que estos productos sean más susceptibles a la remoción por deposición húmeda, a través de la lluvia, por ejemplo, a la formación de aerosoles orgánicos secundarios, o a la deposición seca sobre superficies (Bartenbach *et al.*, 2007).

La eficiencia combinada de estos procesos fisicoquímicos de remoción definen el tiempo de residencia τ , esto es, el tiempo necesario para que la concentración inicial de un compuesto en la atmósfera se reduzca $1/e$ veces (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

La influencia del tiempo de residencia sobre la variación de la concentración de los COVs en la atmósfera se ha determinado tradicionalmente midiendo las concentraciones de estas especies por cromatografía de gases, GC-FID o GC-MS, y más recientemente a través de cromatografía en dos dimensiones con varios detectores (GCxGC-FID o GCxGC-MS) (Lee *et al.*, 2004; Larsen *et al.*, 1997; Kuhn *et al.*, 2007, Kuhn *et al.*, 2002; Bartenbach *et al.*, 2007). Estudios realizados en Alemania han demostrado la utilidad de este método en la determinación de la calidad de los datos obtenidos, así como en la generación de información relacionada con la identificación de las fuentes de emisión y de los sumideros (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001). En general se espera que las especies con velocidad de remoción alta presenten variaciones mayores en sus concentraciones, mientras que especies con tiempos de residencia largos en la atmósfera muestran variaciones menores, es decir un ámbito pequeño en las concentraciones medidas. En resumen, existe una relación inversa entre el tiempo de residencia y la variación de las concentraciones de los COVs, manteniendo al mismo tiempo una distribución similar entre las fuentes y los sumideros. En general, para especies con tiempos de residencia de entre unos pocos días y hasta pocos meses, se puede utilizar una relación empírica para

relacionar el tiempo de residencia y la variación de las concentraciones (Johnston *et al.*, 2002; Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001).

$$\sigma(\ln(X)) = A\tau^{-b} \quad (1)$$

En esta expresión la variación de las concentraciones se expresa mediante la desviación estándar σ del logaritmo natural de todas las concentraciones X en un conjunto de datos, esto es, $\sigma(\ln(X))$; τ la vida media; y A y b son parámetros empíricos de mejor ajuste (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001).

Esta expresión está basada en el trabajo de Junge (1974), el cual proponía utilizar una expresión similar para especies con vida media larga (en órdenes de años) y que se encontrarán en estado estacionario con respecto a la producción global y a los sumideros correspondientes. De esta forma, la reactividad de estas especies afecta inversamente la variación de sus concentraciones, es decir, la desviación estándar de las concentraciones (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001). La ecuación 1 fue escrita para especies con tiempos de vida media cortos en la atmósfera y que no se encuentran en estado estacionario, como los alcanos, los alquenos y los hidrocarburos aromáticos (Karl *et al.*, 2001).

Se ha demostrado que el exponente b indica la proximidad de las mediciones a la fuente; donde $b=0$ indica una fuente cercana, además de que la variación de las concentraciones no depende de la química atmosférica de los compuestos, mientras que cuando $b=0,5$ o valores mayores, indica que la influencia proviene de una fuente remota, y que la variación de las concentraciones se encuentra influenciada fuertemente por los procesos químicos atmosféricos (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001; Johnston *et al.*, 2002).

Además de hacer una estimación de la cercanía de las fuentes de emisión y la influencia de los procesos químicos sobre la concentración de los COVs, más recientemente la ecuación 1 se ha aplicado, para estimar la concentración de los radicales OH y NO₃ (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001). En el caso del radical OH, debido a su alta reactividad y baja concentración (alrededor de 0,04

pmol mol⁻¹), su medición en el aire es difícil. Una situación similar se presenta con el radical NO₃, que es igualmente reactivo, inestable y su concentración en la atmósfera es muy baja (Karl *et al.*, 2001). El principio general que se aplica para estimar las concentraciones de estos dos radicales es el siguiente: debido a que los COVs son oxidados durante el día por más de dos oxidantes (OH y O₃), y durante la noche por el radical NO₃ y el O₃, sí se conoce la concentración de uno de los oxidantes, por ejemplo el O₃, es posible estimar la concentración de los otros dos radicales, siempre y cuando se conozcan las constantes de velocidad de reacción de las especies incluidas en el análisis (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001). En general el proceso para estimar la concentración promedio de uno de los radicales (OH durante el día o NO₃ durante la noche) se puede resolver a través de una programación lineal simple. Karl y colaboradores (2001) aplicaron este método para estimar la concentración promedio de OH en Sonnblick, Alemania. Al variar la concentración de este radical entre 10³ y 10⁸ moléculas cm⁻³ se puede estimar un tiempo de vida promedio, para cada especie y mediante iteración encontrar el valor óptimo, para la concentración de OH, obtenido a partir del mejor coeficiente de correlación *R* de la ecuación 1 (Karl *et al.*, 2001). La exactitud de este método depende de las especies utilizadas, así como de la concentración del otro oxidante, ya que concentraciones altas de ozono, por ejemplo, resulta en densidades mayores de OH (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001).

Por último, otro punto importante en el análisis de la variación de las concentraciones de COVs y los tiempos de vida media en la atmósfera es la posibilidad de demostrar que uno o más compuestos tienen fuentes de emisión o sumideros similares (Karl *et al.*, 2001). Si dos especies (*x_i*, *x_j*) tienen fuentes de emisión y sumideros similares, estos compuestos se pueden relacionar mediante la siguiente ecuación lineal:

$$\ln(x_i) = c + m \ln(x_j) \quad (2)$$

Por lo tanto se puede derivar una expresión que relacione directamente $\sigma(\ln(x_{i,j}))$ y el cociente de los tiempos de residencia atmosféricos, combinando las ecuaciones 1 y 2.

$$\sigma(\ln(x_i)) = m\sigma(\ln(x_j)) = \left(\frac{\tau_j}{\tau_i}\right)^b \sigma(\ln(x_j)) \quad (3)$$

El principio que sustenta el análisis de la variación de las concentraciones de COVs y su relación con los tiempos de vida media implica que los COVs analizados tienen fuentes comunes y son removidos de la misma masa de aire. De esta forma el exponente b se debe usar para estimar la cercanía de la fuente de emisión; así por ejemplo, en áreas remotas este exponente tiene valores cercanos a uno (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001). Otro uso de la relación mostrada en la ecuación 3 es el hecho que si se conoce la velocidad de remoción de dos compuestos, por ejemplo la velocidad de reacción con el radical OH, en principio es posible estimar la velocidad de remoción de un tercer compuesto (Karl *et al.*, 2001).

En general el uso de la ecuación 1 y las otras relaciones matemáticas derivadas de ésta, se constituye en una herramienta interesante para modelar la oxidación de los COVs en la atmósfera y ampliar la utilidad de los datos obtenidos en las mediciones rutinarias de estos compuestos, en diferentes áreas de estudio.

1.5. Consideraciones analíticas sobre la determinación de los hidrocarburos biogénicos en aire

Actualmente una variedad de técnicas de muestreo y análisis están disponibles, para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire.

En general, el muestreo de los hidrocarburos biogénicos se ha llevado a cabo mediante varios métodos, que incluyen el muestreo con cartuchos adsorbentes, la utilización de canisters y métodos para toma de muestras *in situ* (Hoffmann *et al.*,

1993; Helmig *et al.*, 1998; Strömvall y Petersson, 1992; Jüttner, 1988; Brancaleoni *et al.*, 1999). Dentro de estas técnicas de muestreo el uso de cartuchos de adsorción ha sido la técnica más utilizada, donde se han empleado varios tipos de adsorbentes como el Tenax TA, el Carbotrap C y otras combinaciones entre ellos (Brancaleoni *et al.*, 1999; Kalabokas *et al.*, 1997; Strömvall y Petersson, 1992). No obstante, debido a la reactividad de los hidrocarburos biogénicos es necesario eliminar el ozono presente en el aire muestreado, así como eliminar en lo posible la humedad presente en el aire. Para lograr esto se han propuesto varios métodos, incluyendo el uso de filtros impregnados con reactivos químicos, como el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) o yoduro de potasio (KI); mientras que la remoción de la humedad se ha logrado, haciendo pasar el aire a través de columnas de vidrio a bajas temperaturas (Helmig, 1997; Jüttner, 1988).

En relación con los métodos de extracción utilizados, para la recuperación de las muestras adsorbidas en los cartuchos de adsorción, el empleo de la desorción térmica y la concentración criogénica son la técnicas más utilizadas, debido a que toda la muestra es transferida al instrumento analítico, y se obtienen límites de detección más bajos que con otros métodos de extracción, por ejemplo la extracción con disolventes.

Para el análisis de los hidrocarburos biogénicos se ha utilizado principalmente la cromatografía de gases, empleando detectores como el detector de ionización de llama (FID), el detector de fotoionización (PID) o la espectrometría de masas (MS) (Ciccioli *et al.*, 2003; Larsen *et al.*, 1997). Al mismo tiempo se han desarrollado recientemente otras metodologías, como la cromatografía de gases en dos dimensiones (GCxGC) y la espectrometría de masas acoplada a la reacción de transferencia de protones (PTR-MS) (Lee *et al.*, 2004; Bartenbach *et al.*, 2007, Karl *et al.*, 2003). En general, la cromatografía de gases sigue siendo el método preferido todavía para el análisis de rutina de los hidrocarburos biogénicos, como el isopreno y los monoterpenos, debido a la variedad de sistemas disponibles comercialmente y la gran variedad de compuestos que se pueden determinar en un mismo análisis, tanto de forma cualitativa, como cuantitativa. Aunque la

1993; Helmig *et al.*, 1998; Strömvall y Petersson, 1992; Jüttner, 1988; Brancaleoni *et al.*, 1999). Dentro de estas técnicas de muestreo el uso de cartuchos de adsorción ha sido la técnica más utilizada, donde se han empleado varios tipos de adsorbentes como el Tenax TA, el Carbotrap C y otras combinaciones entre ellos (Brancaleoni *et al.*, 1999; Kalabokas *et al.*, 1997; Strömvall y Petersson, 1992). No obstante, debido a la reactividad de los hidrocarburos biogénicos es necesario eliminar el ozono presente en el aire muestreado, así como eliminar en lo posible la humedad presente en el aire. Para lograr esto se han propuesto varios métodos, incluyendo el uso de filtros impregnados con reactivos químicos, como el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) o yoduro de potasio (KI); mientras que la remoción de la humedad se ha logrado, haciendo pasar el aire a través de columnas de vidrio a bajas temperaturas (Helmig, 1997; Jüttner, 1988).

En relación con los métodos de extracción utilizados, para la recuperación de las muestras adsorbidas en los cartuchos de adsorción, el empleo de la desorción térmica y la concentración criogénica son las técnicas más utilizadas, debido a que toda la muestra es transferida al instrumento analítico, y se obtienen límites de detección más bajos que con otros métodos de extracción, por ejemplo la extracción con disolventes.

Para el análisis de los hidrocarburos biogénicos se ha utilizado principalmente la cromatografía de gases, empleando detectores como el detector de ionización de llama (FID), el detector de fotoionización (PID) o la espectrometría de masas (MS) (Ciccioli *et al.*, 2003; Larsen *et al.*, 1997). Al mismo tiempo se han desarrollado recientemente otras metodologías, como la cromatografía de gases en dos dimensiones (GCxGC) y la espectrometría de masas acoplada a la reacción de transferencia de protones (PTR-MS) (Lee *et al.*, 2004; Bartenbach *et al.*, 2007, Karl *et al.*, 2003). En general, la cromatografía de gases sigue siendo el método preferido todavía para el análisis de rutina de los hidrocarburos biogénicos, como el isopreno y los monoterpenos, debido a la variedad de sistemas disponibles comercialmente y la gran variedad de compuestos que se pueden determinar en un mismo análisis, tanto de forma cualitativa, como cuantitativa. Aunque la

complejidad de la composición del aire ambiental requiere del uso de detectores muy selectivos, como el MS, varios autores han analizado el isopreno y los monoterpenos más comunes utilizando un detector de ionización de llama (FID) (Lee *et al.*, 2004; Kuhn *et al.*, 2002; Larsen *et al.*, 1997; Dettmer y Engewald, 2003). Este detector se sigue utilizando en pruebas interlaboratoriales, tal y como se ha hecho hace ya varios años (Kalabokas *et al.*, 1997). Además recientemente se han llevado a cabo mediciones con este detector en el Amazonas, utilizando al mismo tiempo cartuchos de adsorción, rellenos con carbón grafitizado (Kuhn *et al.*, 2007). Los límites de detección usando el FID son normalmente menores a 10 pptv (Lee *et al.*, 2004; Kuhn *et al.*, 2007). Sin embargo, una desventaja que tiene el uso de detectores no selectivos es el hecho que el análisis cualitativo de la especies de interés debe restringirse a especies comúnmente encontradas en la matriz estudiada, además que el proceso en sí es tedioso y conlleva normalmente el uso de índices de retención para confirmar la identidad de los compuestos de interés (Lee *et al.*, 2004; Helmig *et al.*, 1998).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el muestreo de los hidrocarburos biogénicos utilizando cartuchos de adsorción rellenos con Tenax TA, Carbotrap C o una combinación de estos, es la técnica de muestreo más utilizada, siempre y cuando se tomen en consideración los efectos del ozono y la humedad ambiental sobre la eficiencia del muestreo. Así mismo, el análisis de estos compuestos se lleva a cabo rutinariamente utilizando sistemas cromatográficos en fase gaseosa, que usan principalmente los detectores FID y MS (Hoffmann *et al.*, 1993; Jüttner, 1988; Helmig, 1997; Lee *et al.*, 2004; Kuhn *et al.*, 2007).

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Descripción del sitio de muestreo

La Reserva Biológica Monteverde está ubicada en el distrito de Monteverde, Puntarenas y es un área protegida de carácter privado, instaurada desde octubre de 1972 (Bermúdez *et al.*, 2005). La mayor parte de la región de influencia de la Reserva Biológica Monteverde, se encuentra en la Cordillera de Tilarán y una porción menos extensa al norte, hacia las llanuras de San Carlos. En esta región, se encuentra la división continental de aguas, con rumbo noroeste-sureste. Al este, las pendientes de la Cordillera de Tilarán descienden a la llanura de San Carlos y al oeste, hacia la costa del Pacífico costarricense (Bermúdez *et al.*, 2005). El clima de la región tiene una considerable influencia marítima; por su ubicación a los 10° norte de latitud, está determinado por la circulación de los vientos alisios que, cargados de humedad, entran a Costa Rica por el noreste desplazándose desde el mar Caribe hacia el Pacífico. En su trayecto, los vientos atraviesan la Cordillera de Tilarán, que actúa como una barrera para las masas de aire cargadas de humedad. Estas se enfrían al subir sobre la cordillera provocando lluvias orográficas, y pasan a la vertiente del Pacífico calentándose a medida que descienden (Bermúdez *et al.*, 2005). De acuerdo con estas características pueden diferenciarse, en términos generales, dos zonas de clima: la de la vertiente del Caribe y la del Pacífico. La primera presenta precipitaciones durante todo el año y la segunda es menos lluviosa, con un período marcado de sequía en marzo (Bermúdez *et al.*, 2005). Bermúdez indica que “debido a la pronunciada variación en la elevación sobre el nivel del mar (200 a 1800 msnm), las temperaturas medias diarias anuales del aire experimentan cambios bruscos en distancias muy cortas, junto con cambios igualmente bruscos en el total de la precipitación, en la fuerza del viento, en brillo solar y en la presencia de neblina al ras del suelo, a tal grado que los efectos combinados de cambio de clima son a menudo drásticos” (Bermúdez *et al.*, 2005).

Cuadro 2. Campañas de muestreo realizadas en la Reserva Biológica Monteverde entre febrero y noviembre del 2008.

Campaña de muestreo	Fecha	Hora de inicio	Hora de finalización	Época del año
1	16/02 – 17/02 ¹	14:30	11:54	Seca
2	15/03 – 16/03	11:15	19:43	Seca
3	29/03 – 30/03	10:15	18:45	Seca
4	13/04 – 15/04	07:46	16:27	Seca
5	26/04 – 27/04	08:11	15:58	Seca
6	26/09 – 28/09	19:02	07:18	Lluviosa
7	24/10 – 26/10	21:09	09:55	Lluviosa
8	08/11 – 09/11	10:25	22:00	Lluviosa

¹. En esta campaña únicamente se recolectaron muestras de aire utilizando canisters.

2.2. Campañas de muestreo

Se seleccionaron cuatro puntos de muestreo dentro del área abierta al público de la Reserva Biológica Monteverde, denominada "El Triángulo". La ubicación de estos puntos de muestreo se muestra en la figura 2. El primer punto de muestreo se situó en el Laboratorio de la Reserva (N 10° 18,450; O 84° 47,743), el cual se encuentra a 1520 m.s.n.m. El segundo punto de muestreo se estableció en el mirador de la Quebrada Cuecha, junto a una cascada. En este punto no se pudo medir su posición geográfica y su altitud sobre el nivel del mar debido a la densidad de la vegetación en el dosel del bosque. El tercer punto de muestreo se ubicó en una torre de muestreo de 30 metros de altura, ubicada en el Sendero de Investigación (N 10° 17, 734; O 84° 47,727); este punto está a 1494 m.s.n.m. El cuarto punto de muestreo se colocó en el mirador de La Ventana (N 10° 17,831; O 84° 47,001), sobre la deriva continental, y a 1570 m.s.n.m.

Como se muestra en el cuadro 2, se realizaron ocho campañas de muestreo entre febrero y noviembre del 2008. De estas ocho campañas de muestreo, cinco se llevaron a cabo en la época seca y tres en la época lluviosa. En el punto de muestreo instalado en el Laboratorio de la Reserva se recolectaron continuamente muestras de aire para el análisis de hidrocarburos biogénicos, al mismo tiempo que se instaló un medidor automático de ozono. En los otros tres puntos de muestreo se recolectaron únicamente muestras para el análisis de hidrocarburos biogénicos en aire y de forma puntual. La campaña de muestreo realizada en febrero tuvo como objetivo la recolección de muestras de aire puntuales utilizando canisters en los cuatro puntos de muestreo. Las muestras para el análisis de los hidrocarburos se recolectaron cada cuatro horas, mientras que las mediciones de ozono se realizaron de forma continua durante cada campaña de muestreo. En promedio durante la época seca el periodo de muestreo fue de 32 horas efectivas, mientras que en la época lluviosa fue de 36 horas efectivas. Los datos meteorológicos se recolectaron utilizando las estaciones meteorológicas instaladas por el Centro Científico Tropical junto al Laboratorio de la Reserva, y a finales de octubre, en el sendero de La Ventana (figura 2). Se obtuvieron los valores horarios de temperatura, porcentaje de humedad relativa, precipitación, velocidad y dirección del viento.

2.3. Muestreo y análisis de hidrocarburos biogénicos en aire

La figura 3 muestra el sistema de muestreo instalado en el Laboratorio de la Reserva para recolectar las muestras para el análisis de hidrocarburos biogénicos. Se utilizaron tubos de vidrio de 4 mm de diámetro externo, 3 mm de diámetro interno y 80 mm de largo, con los cuales se prepararon dos tipos de cartuchos de adsorción: unos rellenos con 1,0 mL de carbón grafitizado, Carbopack B malla 60/80 (Alltech, Illinois, EE.UU.) y otros rellenos con 1,0 mL de Tenax TA, malla 60/80 (Grace Davison, EE.UU.), respectivamente.

Los extremos de los cartuchos se cerraron con fibra de vidrio. Previo al muestreo los cartuchos fueron acondicionados en el laboratorio a 230 °C, pasando un flujo de helio de ultra alta pureza (99.999%) de 1,5 mL/min

(Praxair, San José, Costa Rica) durante 30 minutos (Löfgren, 1992). Los cartuchos de adsorción se colocaron en viales de vidrio de 100 mL y en un recipiente hermético de 2L y se refrigeraron a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su utilización.

Mediante una manguera de teflón de 0,32 cm de diámetro interno, ubicada a 5 m de altura, se hizo pasar un flujo de aire a través de un filtro de fibra de vidrio impregnado con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, el cual removió el ozono presente en el aire. Este compuesto interfiere en el muestreo, debido a que oxida a los hidrocarburos insaturados que son adsorbidos en los cartuchos (Helmig, 1997; Hoffmann *et al.*, 1993). Los filtros se sumergieron en una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5% m/v) durante 8 horas, los cuales se secaron en una estufa a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos horas. Seguidamente, para remover el agua presente en el aire, y al mismo tiempo, mejorar la adsorción de los hidrocarburos en los adsorbentes empleados (Jüttner, 1988; Fuentes *et al.*, 2006), se hizo pasar el aire a través de una columna de vidrio (5 mm de diámetro interno y 70 cm de largo) enfriada con hielo triturado. El aire una vez libre de estas dos interferencias se hizo pasar a través de los cartuchos de Tenax TA y Carbotrap B, conectados en serie en este orden. El flujo de muestreo generado por la bomba de membrana se controló con una válvula de aguja y se midió utilizando un rotámetro marca Lab Crest (Lab Crest Co. EE.UU.) calibrado bajo condiciones estándares de temperatura y presión (298 K y 1 atm), el cual fue calibrado usando un medidor de flujo digital Alltech Digital Flow Check (Alltech, Illinois, EE.UU.)

El volumen promedio muestreado en el campo fue de 23,9 L, por lo que el flujo promedio de muestreo fue de 99,5 mL/min. Después del muestreo los cartuchos se devolvieron a sus viales respectivos y se transportaron al laboratorio en un recipiente hermético, y se colocaron en el congelador durante un máximo de ocho días antes del análisis.

Las muestras tomadas en la Quebrada Cuecha, la Torre y La Ventana se recolectaron utilizando cartuchos de adsorción rellenos con Tenax TA y una bomba portátil de alta precisión, Buck Basic 1 (A.P. Buck, Inc., Florida, EE.UU.).



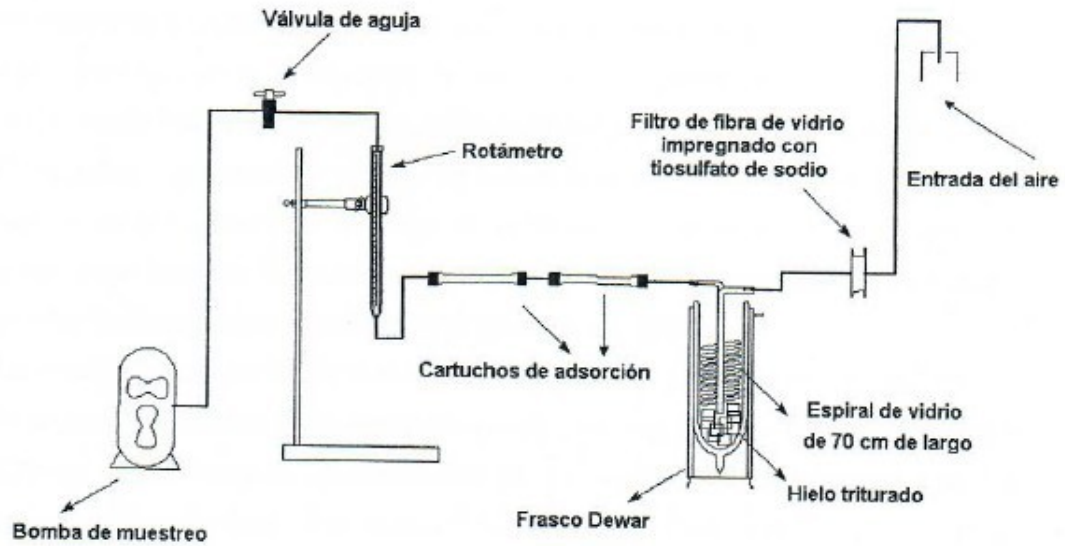


Figura 3. Esquema del sistema de muestreo utilizado para la determinación de hidrocarburos biogénicos en aire.

Para remover el ozono del aire muestreado, a los cartuchos se le agregaron 20 μL de una disolución acuosa al 5% m/v de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilizando una micropipeta. El agua contenida en el cartucho se evaporó cuidadosamente, haciéndole pasar helio de ultra alta pureza al cartucho de adsorción. En el campo se ajustó el flujo de la bomba para muestrear 7,5 L de aire en aproximadamente una hora.

En el laboratorio las muestras se analizaron utilizando desorción térmica y concentración criogénica combinada con cromatografía de gases en un Perkin Elmer, Autosystem XL (Perkin Elmer Instruments, Massachussets, EE.UU.) Se utilizó una columna capilar de sílice fundida de 60 m de largo y 0,32 mm de diámetro interno con una fase estacionaria entrecruzada de metil silicona, tipo DB-1, con 1,0 μm de grosor (Phenomenex, EE.UU). La desorción térmica de los cartuchos se realizó dentro del inyector modificado del cromatógrafo a 230 $^{\circ}\text{C}$, utilizando helio de ultra alta pureza. Simultáneamente los compuestos desorbidos se concentraron en los primeros 20 cm de la columna analítica,

empleando nitrógeno líquido (Praxair, San José, Costa Rica). Una vez finalizado el proceso de desorción los analitos concentrados en la columna se separaron utilizando el siguiente programa de temperatura: 30 °C (3 minutos), 30 °C hasta 50 °C a 4,0 °C/min, inmediatamente de 50 °C 200 °C a 5,0 °C/min (7 minutos). La detección de los compuestos orgánicos volátiles separados se llevó a cabo mediante un detector de ionización de llama (FID). La recolección y procesamiento de los datos se realizó a través de un computador personal y mediante el programa TotalChrom (Perkin Elmer, 2006).

La identificación de los hidrocarburos biogénicos se basó en los índices de retención, calculados para cada compuesto en una fase de polidimetilsiloxano (DB-1), y mediante la comparación de los índices experimentales con los valores publicados por otros autores (Helmig *et al.*, 1998; Van den Dool y Kratz, 1963).

Con el fin de evaluar el efecto de la concentración de ozono en el aire sobre los analitos adsorbidos en los cartuchos de adsorción, los estándares de hidrocarburos biogénicos preparados en el laboratorio se expusieron a concentraciones conocidas de ozono, y fueron analizados mediante GC-FID. Se prepararon cartuchos de adsorción rellenos con Tenax TA con cantidades conocidas de cada analito, y se les hizo pasar el ozono generado en el generador de ozono DKK mediante una bomba, utilizándose volúmenes de aire entre 10,0 y 15,0 L.

El análisis cuantitativo de los compuestos seleccionados se basó en la determinación del factor de respuesta del cromatógrafo de gases, tal y como ha sido descrito por varios autores (Lee *et al.*, 2004; Strömvall y Petersson, 1992; Dreyfus *et al.*, 2002). El factor de respuesta se calculó a partir de un estándar gaseoso de n-pentano (Scott Specialties Gases, Supelco, EE.UU). Al mismo tiempo se preparó una disolución estándar concentrada de los hidrocarburos en metanol, 100,0 % pureza, calidad HPLC (J.T. Baker, EE.UU). La concentración de los analitos varió entre 370 ± 10 y 950 ± 10 ng/ μ L. Se utilizó un estándar de isopreno con un 98% de pureza (Merck, Alemania), y estándares de monoterpenos con porcentajes de pureza entre el 90,5 (Δ^3 -careno) y el 99,0% (γ -terpineno) (Dr. Ehrenstorfer, Alemania). Se empleó como estándar interno el

n-undecano, con una concentración de 860 ± 10 ng/ μ L y un 99,0 % de pureza, (Merck, Alemania). Este compuesto se usó con el fin de identificar deficiencias en la transferencia de los analitos a la columna analítica o cambios en la respuesta del FID.

El sistema analítico se calibró diariamente, diluyendo la disolución estándar concentrada 100 veces con metanol y preparando cartuchos de adsorción con cantidades conocidas de los hidrocarburos. Estos cartuchos estándar se emplearon para realizar el análisis cualitativo de las muestras, mientras que el estándar gaseoso de n-pentano se empleó para calcular el factor de respuesta del cromatógrafo (Lee *et al.*, 2004).

En febrero se recolectaron 8 muestras utilizando canisters de acero al vacío de 2,0 L y equipados con válvulas de fuelle. Las muestras se recolectaron a presión ambiental, para lo cual los canisters se abrieron aproximadamente durante un minuto hasta que se equilibraron las presiones dentro y fuera del recipiente. Los canisters se enviaron al Laboratorio de Química Analítica Atmosférica Rowland-Blake, ubicado en el Departamento de Química de la Universidad de Irvine, California, Estados Unidos para su análisis. Los análisis se llevaron a cabo por cromatografía de gases con detectores FID y MS.. El procedimiento aplicado para el análisis de las muestras ha sido descrito anteriormente (Blake *et al.*, 2001).

2.4. Análisis de ozono

Para medir la concentración de ozono se utilizaron dos medidores de ozono. En la época seca se usó un ozonómetro con absorción ultravioleta marca DKK, GUX-113-J (DKK, Japón). Debido a que la lámpara del equipo DKK llegó al fin de su vida útil a mediados de octubre, las mediciones en la época lluviosa se realizaron con un medidor de ozono por quimioluminiscencia, marca CSI, modelo CSI 2000 (Columbia Scientific Industries, EE.UU). En este equipo se utilizó etileno, 99 % pureza (Special Gas Corporation, EE.UU)

En el laboratorio de la Reserva los equipos se calibraron rutinariamente, utilizando un generador de ozono marca DKK, modelo OZ-102 (DKK, Japón).

Los equipos se calibraron utilizando aire cero, como primer punto de calibración, y como segundo punto de calibración, se le hizo pasar al equipo aire con una concentración de ozono conocida. La concentración del ozono producido en el generador de ozono se calculó mediante yodimetría y utilizando un espectrofotómetro ultravioleta – visible marca Hitachi, modelo U-1500 (Hitachi, Japón) a 350 nm. La metodología empleada ha sido descrita anteriormente (Lodge, 1989).

Durante el muestreo los medidores se conectaron a una manguera de teflón de 1/8 de pulgada de diámetro interno, ubicada a 5 m sobre el suelo, y a través de la cual el aire se llevó a los equipos. Durante las campañas de muestreo, las mediciones de ozono se iniciaron al menos una hora antes que la recolección de las muestras de hidrocarburos. Las concentraciones de ozono se leyeron directamente de los aparatos, registrando en promedio las lecturas cada 15 minutos durante todo el periodo de muestreo.

2.5. Control de calidad

Para el control de calidad de la metodología de muestreo implementada se utilizaron cartuchos de adsorción como blancos de muestreo (Kalabokas *et al.*, 1997; Kuhn *et al.*, 2002; Saxton *et al.*, 2007), Los cartuchos se recolectaron en promedio cada 10 muestras, y se conservaron, transportaron y almacenaron junto a las muestras hasta su análisis. La cantidad promedio de los analitos encontradas en los blancos de muestreo se sustrajo de las cantidades encontradas en los cartuchos muestreados.

El control de calidad aplicado a los hidrocarburos analizados mediante cromatografía de gases consistió en la determinación del porcentaje de recuperación, la repetibilidad, la linealidad, el límite de detección y el límite de cuantificación. Los métodos aplicados están de acuerdo a los lineamientos recomendados por la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC) y la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Lauwaars y Anklam, 1998; Alder *et al.*, 1999).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Control de calidad: Efecto de la concentración de ozono y la humedad

El muestreo de los hidrocarburos biogénicos en aire requiere la implementación de destructores de ozono y de métodos de remoción de la humedad presente en el aire. El ozono oxida principalmente los hidrocarburos insaturados recolectados durante el muestreo y cuando se usan adsorbentes como el Tenax TA y el carbón grafitizado, éstos también sufren oxidación. Este proceso conlleva pérdidas de analitos y la formación de otros compuestos que interfieren en la separación cromatográfica. En el caso de la humedad, ésta provoca una disminución de la capacidad de adsorción de la mayoría de los adsorbentes, así como interferencias analíticas durante el análisis por cromatografía de gases. En general la destrucción del ozono es necesaria en la mayoría de los métodos de muestreo, mientras que la remoción de la humedad del aire es necesaria normalmente cuando se emplean cartuchos de adsorción (Helmig, 1997; Jüttner, 1988; Strömvall y Petersson, 1992).

El efecto del ozono sobre la concentración de los monoterpenos se muestra en la figura 4. Esta figura muestra que los analitos adsorbidos son degradados mediante ozonólisis, lo que conlleva a una disminución en el área de cada pico, con excepción del n-undecano, el cual es un hidrocarburo insaturado, que no fue afectado por este oxidante durante el experimento. En general, el proceso de degradación depende de la concentración del ozono, la cual varía entre 20 y 60 ppbv en promedio durante el día. En este mismo sentido, cada especie se degradará de acuerdo con su constante de reacción con el ozono. Así por ejemplo, el d-limoneno es degradado más rápidamente que sus homólogos $C_{10}H_{16}$, debido a que su constante de reacción es de $2,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mientras que las constantes de reacción de los otros monoterpenos varían entre $1,3 \times 10^{-17}$ y $8,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson *et al.*, 2006).

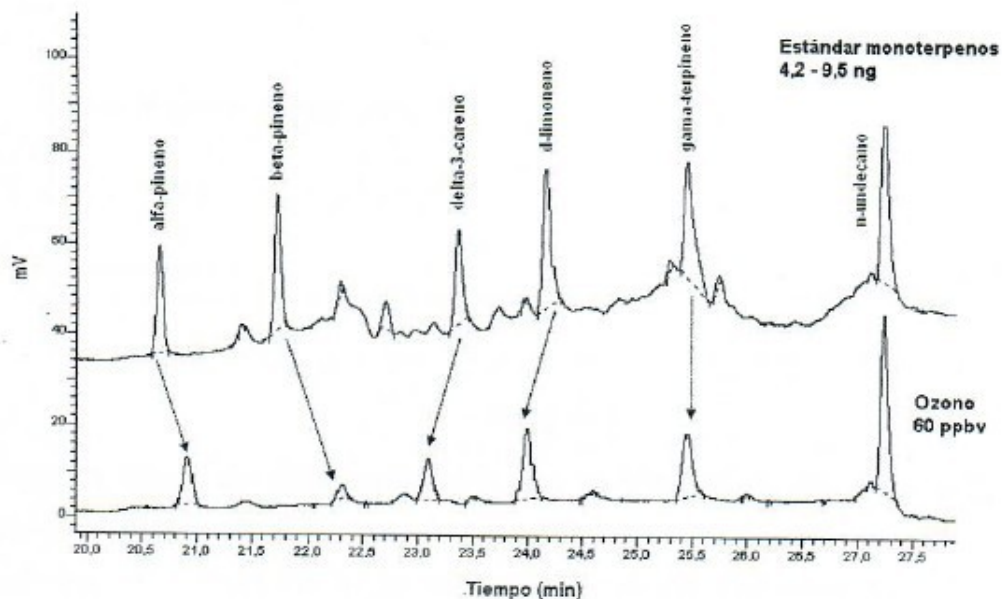


Figura 4. Influencia del ozono sobre la concentración de los hidrocarburos biogénicos adsorbidos en Tenax TA. (Gas de arrastre: Helio a 39,2 cm/s; Horno: 30 °C, 3 minutos, 30 °C hasta 50 °C @ 4,0 °C/min, 50 °C, 0 minutos, 50 °C hasta 200 °C @ 5,0 °C/min, 7 minutos; Columna capilar: DB-1, 60 m, 0.32 mm diámetro interno y 1.0 μ m fase estacionaria; Detector: FID, 250°C).

Este efecto se puede observar cualitativamente en la figura 4. En general, el proceso descrito afecta la calidad de los resultados, debido a la oxidación de los analitos adsorbidos. Jüttner (1988) y Strömvall y Petersson (1992) reportaron que los monoterpenos mostrados en la figura 4, con excepción del γ -terpineno, se degradan en un 85% (α -pineno), 56% (β -pineno), 34% (Δ^3 -careno), 97% (d-limoneno). Aunque en el campo se han utilizado varios tipos de removedores de ozono, el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y el MnO_2 han sido los más utilizados (Helmig, 1997; Hoffmann *et al.*, 1993). Otras sustancias, como el KI han sido poco a poco descartadas debido a que se ha demostrado que el I_2 formado en la reacción entre el I^- y O_3 , reacciona también con algunas especies adsorbidas en los cartuchos (Helmig y Greenberg, 1994). Los filtros impregnados con

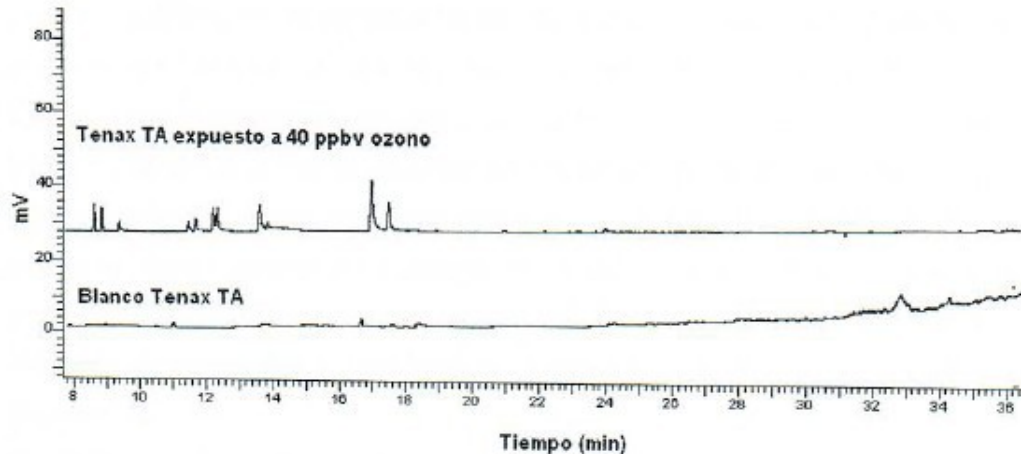


Figura 5. Efecto del ozono sobre el Tenax TA (Gas de arrastre: Helio a 39,2 cm/s; Horno: 30 °C, 3 minutos, 30 °C hasta 50 °C @ 4,0 °C/min, 50 °C , 0 minutos, 50 °C hasta 200 °C @ 5,0 °C/min, 7 minutos; Columna capilar: DB-1, 60 m, 0.32 mm diámetro interno y 1.0 μ m fase estacionaria; Detector: FID, 250°C).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, utilizados en los muestreos tuvieron una eficiencia de remoción del 90% al 95%. Esta eficiencia se comprobó midiendo la concentración de ozono residual después que se hizo pasar entre 15,0 y 30,0 L de aire conteniendo ozono (20 a 60 ppbv) a través de los filtros y midiendo la concentración con el ozonómetro DKK. Eficiencias similares han sido reportadas por otros autores (Helmig *et al.*, 1998; Strömvall y Petersson 1992). Adicionalmente, los adsorbentes empleados rutinariamente en el muestreo de COVs pueden verse afectados por la presencia de agentes oxidantes como el ozono (Cao y Hewitt, 1994). El principal problema detectado fue el aumento de la concentración de los blancos de muestreo y la formación de otros compuestos (artefactos) durante el almacenamiento de los cartuchos, tales como el benzaldehído y la acetofenona. Estos problemas se evaluaron tanto con el Tenax TA y el Carbotrap (Cao y Hewitt, 1994). En general, los blancos analizados en el laboratorio contuvieron cantidades menores a 1,5 ng de cada analito. La masa detectada en el blanco de muestreo no superó en ningún momento el 25% de la masa del analito contenido en los cartuchos muestreados, lo cual garantiza

que la cuantificación no se vio afectada por estos procesos de degradación del adsorbente (The National Risk Management Research Laboratory, 1999).

El efecto de la concentración del ozono sobre el Tenax TA se muestra en la figura 5. Se utilizó el mismo procedimiento en la metodología, sección 2.3, para la evaluación del efecto del ozono sobre la concentración de los monoterpenos (figura 4). Tal y como discutió anteriormente, la aparición de nuevos picos en el cromatograma interfiere con el análisis cualitativo, además que provoca un aumento de los niveles en los blancos, afectando el límite de cuantificación de los analitos.

Al igual que la presencia de ozono en el aire interfiere con el proceso de muestreo, los muestreos realizados con humedades relativas altas deben tomar en consideración los inconvenientes que produce la acumulación de agua en el cartucho. En primer lugar, la presencia del agua disminuye el área superficial del adsorbente disponible para adsorber los analitos, lo que trae consigo una disminución del volumen de aire que se puede muestrear (Helmig y Vierling, 1995). En segundo lugar, el agua contenida en los cartuchos debe ser removida antes de desorber los analitos, ya que su presencia origina pérdidas variables de los analitos, puede obstruir la columna analítica durante la etapa de concentración criogénica, provoca un aumento súbito de la presión en la columna, tiempos de retención no reproducibles. Estas razones hacen imperativo el remover la mayor cantidad de humedad antes de que ésta ingrese en los cartuchos (Jüttner, 1988).

En el caso de los muestreos realizados en Monteverde, la cantidad de agua removida en promedio después de 32-36 horas de muestreo (191 a 215 L de aire) por la columna de vidrio, enfriada con hielo, fue de $0,39 \pm 0,05$ g. Este valor se determinó gravimétricamente después de cada muestreo. Además no se presentaron obstrucciones en la columna analítica durante los análisis de los cartuchos. Otro factor que previno este problema fue la selección de los adsorbentes empleados, ya que el Tenax TA y el Carbotrap han demostrado tener capacidades de saturación con agua muy pequeñas, donde el Tenax TA retiene menos de 3,3 g de agua por gramo de adsorbente y el Carbotrap

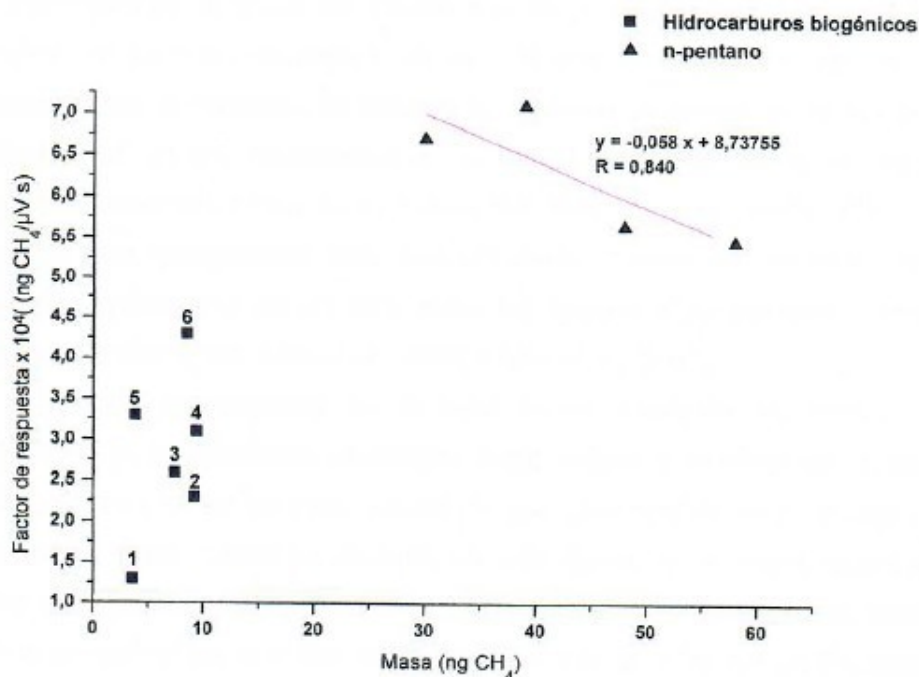


Figura 6. Factor de respuesta promedio obtenido para el n-pentano, el isopreno (1), el d-limoneno (2), el α -pineno (3), el γ -terpineno (4), el Δ^3 -careno (5) y el β -pineno (6) entre marzo y octubre 2008.

menos de 1,2 g de agua por gramo de adsorbente (Helmig y Vierling, 1995). Para el caso de los cartuchos empleados en Monteverde, la cantidad de agua en los cartuchos no hubiera superado los 0,6 g de agua para el Tenax TA y los 0,5 g de agua para el Carbotrap. Sin embargo estas cantidades podrían haber ocasionado obstrucciones en la columna analítica, si el agua del aire no se hubiese removido eficientemente.

3.2. Control de calidad: Cuantificación de los hidrocarburos biogénicos por GC-FID

La cuantificación de los hidrocarburos biogénicos se basó en el uso del factor de respuesta del FID, conocido también como factor de respuesta por carbono (Blake *et al.*, 2001). En general, los factores de respuesta para hidrocarburos

no dependen de la masa del analito que llega al detector, sino de la masa efectiva de carbono contenida en esa misma masa de analito, es decir independiente del número de átomos de carbono presentes en el compuesto (Slemr *et al.*, 2004). Hidrocarburos con cinco o menos átomos de carbono presentan variaciones muy pequeñas en los factores de respuesta individuales, mientras que compuestos con más de cinco átomos de carbono pueden presentar variaciones de un 10% entre los factores de respuesta calculados para analito diferentes (Lee *et al.*, 2004; Blake *et al.*, 2001).

En la figura 6 se muestran los factores de respuesta de los hidrocarburos biogénicos y el n-pentano obtenidos entre marzo y octubre del 2008. Se realizaron un total de 20 calibraciones, lo que corresponde en promedio a una calibración diaria. Como se observa en esta figura, la variación temporal del factor de respuesta calculado a partir del n-pentano es muy pequeña, debido a que la pendiente de la curva de calibración, con un valor de 0,058, tiende a cero. Aunque existe una variación temporal en el factor de respuesta del detector, su variación tiene una buena linealidad, con un coeficiente de correlación de 0,840. El factor de respuesta promedio calculado y empleado para la cuantificación de los hidrocarburos fue $5,6 \times 10^{-4}$ ng CH₄/μV s.

Aunque el factor de respuesta del FID empleado tuvo una buena linealidad y una variación pequeña entre marzo y octubre, los factores de respuesta calculados para los hidrocarburos biogénicos tuvieron variaciones mayores entre sí y con respecto al factor de respuesta calculado con el n-pentano. La principal causa que pudo haber ocasionado este comportamiento es la pérdida de los analitos durante el proceso de desorción en el inyector del cromatógrafo, ya que como se observa en la figura 6, para el isopreno se obtuvo el factor de respuesta más pequeño, lo cual pudo deberse a que es el hidrocarburo más volátil entre los seis compuestos analizados, y por lo tanto es el hidrocarburo que se puede perder más fácilmente durante este proceso. Otros autores han sugerido que puede darse degradación de ciertos hidrocarburos durante el almacenamiento de los cartuchos, aunque esta causa es poco probable debido a que los estándares se analizaron en menos de 24 horas después de su preparación. Además, no hay evidencias experimentales que demuestren la

presencia de otros productos (artefactos) en los cromatogramas obtenidos, tal y como se observa en la figura 4 (Cao y Hewitt, 1994). El factor de respuesta promedio de los monoterpenos fue de $3,2 \times 10^{-4}$ ng CH₄/μV s, con un desvío relativo de 28 %.

En general los factores de respuesta calculados para el isopreno y los monoterpenos difieren significativamente con respecto al factor de respuesta calculado con el n-pentano, por lo que la cuantificación de estos compuestos debe ser evaluada mediante el cálculo del porcentaje de recuperación para cada analito y comparando estos porcentajes de recuperación con los valores de referencia establecidos, para concentraciones en el ámbito de partes por billón.

Otros autores han reportado exactitudes entre un 2% y 20%, aunque estudios de comparación entre laboratorios han reportado que porcentajes de recuperación iguales o menores a 50% no son extraños durante los análisis de hidrocarburos biogénicos utilizando cartuchos de adsorción y sistemas de desorción térmica (Larsen *et al.*, 1997; Blake *et al.*, 2001).

3.3. Control de calidad: Parámetros analíticos evaluados para el análisis de hidrocarburos biogénicos por GC-FID

Como se mencionó anteriormente, los factores de respuesta obtenidos para el isopreno y los monoterpenos demuestran que la transferencia de los analitos durante la desorción térmica no se realiza en un 100%. Esto significa que es necesario determinar los porcentajes de recuperación de cada analito, y estimar si estos porcentajes se encuentran dentro del ámbito permitido para los niveles de concentración determinados. Al mismo tiempo se estimaron los límites de detección y cuantificación, así como la repetibilidad (precisión) para cada compuesto. Los resultados obtenidos se muestran en el cuadro 3.

Los factores de respuesta de los monoterpenos estuvieron entre el 41% y el 77%, siendo el d-limoneno el hidrocarburo con el porcentaje de recuperación más bajo y el β-pineno con el valor más alto.

Cuadro 3. Criterios analíticos utilizados para controlar la calidad de los análisis de hidrocarburos biogénicos por GC-FID.

Analito	Porcentaje de recuperación ¹	Porcentaje de desvío relativo	Límite de detección (pptv) ²	Límite de cuantificación (pptv) ³	Índice de retención ⁴
Isopreno	23%	7,5%	6	16	504 (503,3)
α -pineno	46%	4,2%	2	6	934 (933,1)
β -pineno	77%	8,6%	2	6	971 (970,3)
Δ^3 -careno	59%	5,6%	2	6	1011 (1009,4)
d-limoneno	41%	8,2%	2	6	1026 (1026,9)
γ -terpineno	55%	11%	2	6	1046

¹. Calculados a partir del factor de respuesta individual de cada analito y tomando como valor teórico del factor de respuesta promedio del n-pentano ($5,6 \times 10^{-4}$ ng CH₄/μV s).

^{2,3}. Calculados para un volumen de aire muestreado de 23,9 L.

⁴. Entre paréntesis se muestran los valores teóricos según Helmig *et al.*, 1998.

El cálculo de los porcentajes de recuperación se realizó tomando como valor teórico el factor de respuesta del n-pentano, y asumiendo los factores de respuesta de cada monoterpeno como los valores experimentales. Esta metodología está basada en el hecho de que los factores de respuesta obtenidos a partir del n-pentano se comportan linealmente en el tiempo, además que mostraron una variación pequeña entre marzo y octubre. De acuerdo con lo establecido por la AOAC y la IUPAC, los porcentajes de recuperación pueden variar entre un 40% y un 120%, cuando se determinan concentraciones en el orden de partes por billón (Lauwaars y Anklam, 1998; Alder *et al.*, 1999). Esto significa que la transferencia de los monoterpenos desde el inyector hasta la columna analítica puede considerarse cuantitativa. En el caso del isopreno, el porcentaje de recuperación obtenido demuestra que la transferencia de este analito no se realizó cuantitativamente. Es muy

probable que la volatilidad del isopreno, el cual tiene una presión de vapor de 560 mm Hg a 20 °C (Merck, 1996), provocara que el 77% del analito se perdiera en esta fase del análisis. Por lo tanto la cuantificación del isopreno debe considerarse semicuantitativa.

Como se muestra en el cuadro 3, la precisión obtenida para el análisis del isopreno fue 7,5%, mientras que la de los monoterpenos estuvo entre 4,2% y 11%, obteniéndose la mejor precisión para el α -pineno, y la precisión más baja para el γ -terpineno. De acuerdo con los lineamientos establecidos por la AOAC y la IUPAC, el porcentaje de desvío relativo no debe superar el 30% cuando se determinan analitos en el ámbito de partes por billón, por lo que la precisión de los análisis, tanto del isopreno como de los monoterpenos, está dentro del ámbito permitido. Se puede concluir que el isopreno no es transferido cuantitativamente a la columna analítica, pero al mismo tiempo no hay una dispersión considerable en la pérdida del analito durante la desorción térmica.

Para el cálculo del límite de detección y cuantificación se utilizó el procedimiento descrito por la AOAC y la IUPAC (Lauwaars y Anklam, 1998; Alder *et al.*, 1999), el cual establece que el límite de detección de un sistema cromatográfico es igual a la cantidad o concentración de analito que produce una señal tres veces mayor al ruido de la línea de base, es decir que la relación señal – ruido (S/R) es igual a 3, mientras que el límite de cuantificación se calcula para una relación S/R igual a 10. En ambos casos la concentración del isopreno y de los monoterpenos reportada se calculó con un volumen de 23,9 L de aire. El límite de detección del isopreno se estimó en 6 pptv, mientras que el de los monoterpenos fue de 2 pptv. De acuerdo con varios autores, los límites de detección para análisis por GC-FID son cercanos a 30 pptv, para el isopreno en muestras de 4 L de aire, mientras los límites de detección estimados, para los monoterpenos varían entre 2,8 pptv y 10 pptv, en muestras con volúmenes entre 0,6 L y 4 L (Lee *et al.*, 2004; Bartenbach *et al.*, 2007; Saxton *et al.*, 2007; Kuhn *et al.*, 2002).

Lo anterior demuestra que los límites de detección mostrados en el cuadro 3 se encuentran dentro del ámbito establecido por otros autores, aunque en el caso

del presente trabajo se utilizó un volumen promedio de aire seis veces mayor, con el fin de mejorar los límites de detección y cuantificación.

En relación con los límites de cuantificación, en aquellas muestras en las que un analito se encontraba por debajo de 16 (isopreno) y 6 pptv (monoterpenos), se le asignó una concentración igual a la mitad del límite de cuantificación, para efectos de los cálculos estadísticos y de los análisis gráficos (Karl *et al.*, 2001; Blake *et al.*, 2001)

Por último, en el cuadro 3 se muestran los índices de retención calculados para cada analito. Si se comparan los datos experimentales con los reportados por Helmig y colaboradores (1998), los valores medidos en el laboratorio concuerdan con los reportados por los autores mencionados. En el anexo 3 se muestra el cálculo realizado, para estimar los índices de retención de cada analito.

3.4. Condiciones meteorológicas: Época seca y lluviosa

La figura 7 muestra la velocidad y dirección del viento promedio que imperaron en la Reserva Biológica Monteverde durante los muestreos de la época seca y lluviosa, específicamente entre el 10 y 11 de marzo, del 24 al 26 de octubre y entre el 8 y 9 de noviembre. La velocidad del viento promedio horaria entre el 10 y 11 marzo fue de $1,9 \pm 0,1$ m/s, y se registró una velocidad mínima horaria de $1,4 \pm 0,1$ m/s, con una máxima de $2,2 \pm 0,1$ m/s. Como se muestra en la figura 7, la dirección del viento predominante durante esta época fue de este a oeste. De acuerdo con Muñoz y colaboradores (2002), la zona de Monteverde se ve influenciada, al igual que el resto del país, por los vientos alisios del este noreste, además que existe la presencia de vientos de ondas de montaña, debido a la orografía del sitio. Las condiciones imperantes durante marzo y abril en la zona de Monteverde se pueden considerar típicos de la época seca (Muñoz *et al.*, 2002). La velocidad del viento promedio horaria entre el 24 y 26 de octubre fue de $8,9 \pm 0,1$ m/s y varió entre $5,4 \pm 0,1$ y $13,0 \pm 0,1$ m/s.

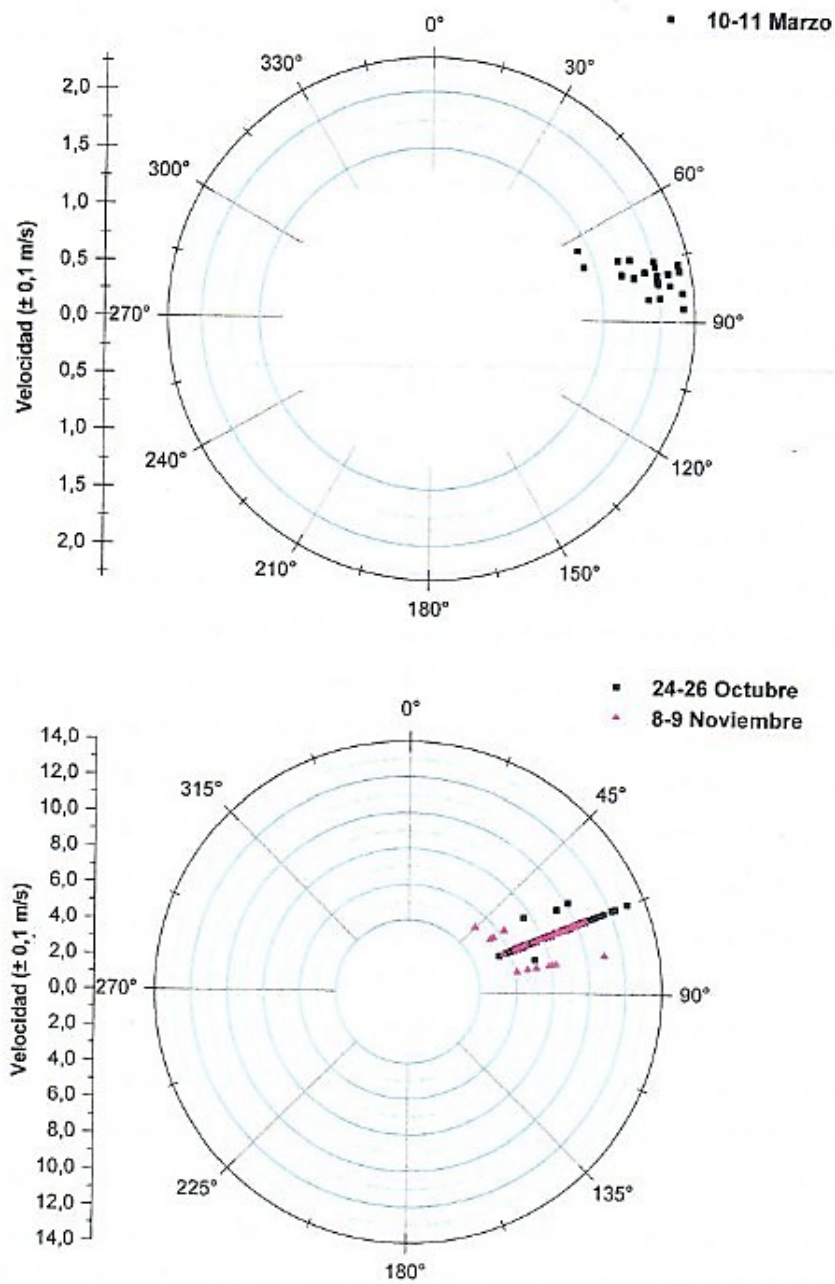


Figura 7. Velocidad y dirección del viento promedio imperantes en los muestreos de marzo, abril, octubre y noviembre en la Reserva Biológica Monteverde.

Entre el 8 y 9 de noviembre la velocidad del viento estuvo entre $5,2 \pm 0,1$ y $11,0 \pm 0,1$ m/s, con un valor promedio de $8,3 \pm 0,1$ m/s. Como se observa en la figura 7, la dirección predominante en ambos meses fue de este noreste a oeste suroeste. Al igual que durante la época seca, en la época lluviosa la dirección del viento en esta zona está influenciada por la llegada de los vientos alisios del este noreste. Sin embargo, el aumento observado en la velocidad del viento pudo deberse a la ubicación de la estación meteorológica, la cual se situó sobre la deriva continental en el sendero La Ventana de la Reserva. En esta zona se registran vientos con velocidades considerables durante el todo el día.

La figura 8 muestra la humedad relativa y la temperatura promedio registradas en la Reserva en marzo, abril, octubre y noviembre. Se muestran los datos correspondientes al 29 y 30 de marzo, 13 al 27 de abril, al 24 y 26 de octubre, y el 8 y 9 de noviembre. Entre el 29 y 30 de marzo la temperatura horaria promedio fue de $16,3 \pm 0,1$ °C, con una temperatura mínima de $14,3 \pm 0,1$ °C y una máxima de $19,6 \pm 0,1$ °C. Entre el 13 y 27 de abril la temperatura horaria promedio fue $16,4 \pm 0,1$ °C, con una temperatura mínima de $14,3 \pm 0,1$ °C y una máxima de $19,8 \pm 0,1$ °C. El porcentaje de humedad relativa promedio horario entre el 29 y 30 de marzo fue de $87,1 \pm 0,1$ %, con un valor mínimo de $76,3 \pm 0,1$ % y uno máximo de $99,8 \pm 0,1$ %. Entre el 13 y 27 de abril el porcentaje de humedad relativa horario estuvo entre $81,4 \pm 0,1$ % y $97,4 \pm 0,1$ %, y tuvo un valor promedio de $91,9 \pm 0,1$ %. En general, y como se muestra en la figura 8, las temperaturas más altas en la época seca se presentaron alrededor del mediodía, mientras que los porcentajes de humedad relativa se observaron durante las noches. Entre el 24 y 26 de octubre la temperatura promedio horaria fue de $19,4 \pm 0,1$ °C, registrándose una temperatura mínima de $18,2 \pm 0,1$ °C y una máxima de $21,9 \pm 0,1$ °C. Entre el 8 y 9 de noviembre la temperatura promedio horaria fue de $18,3 \pm 0,1$ °C, con un valor mínimo de $16,8 \pm 0,1$ °C y uno máxima de $21,3 \pm 0,1$ °C.

El porcentaje de humedad promedio horario entre el 24 y 26 de octubre varió entre 85 ± 1 % y 91 ± 1 %, y se calculó un valor promedio de 90 ± 1 %. Entre el 8 y 9 de noviembre el porcentaje de humedad relativo promedio fue de 91 ± 1

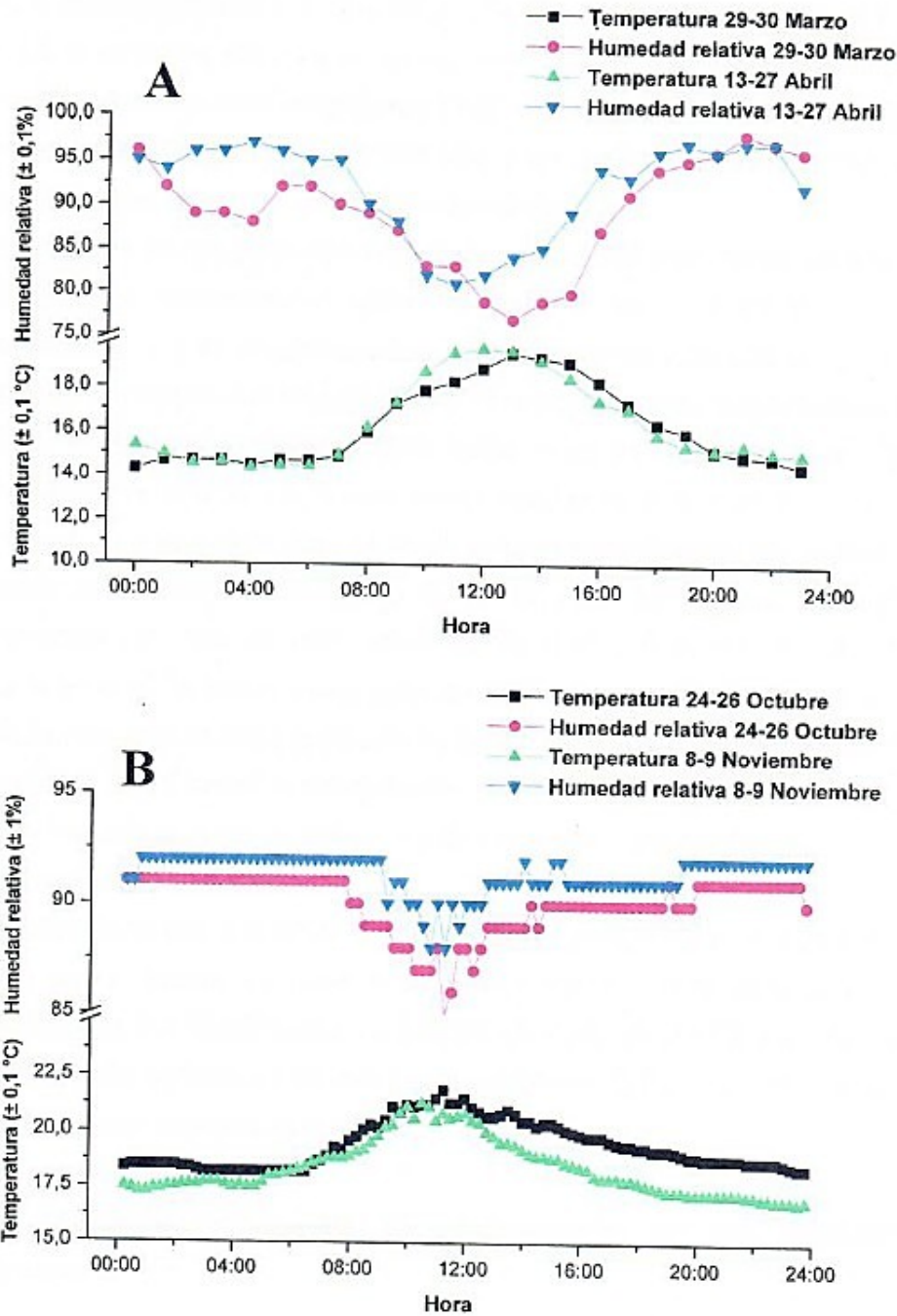


Figura 8. Humedad relativa y temperatura promedio imperantes en los muestreos de a) marzo y abril, b) octubre y noviembre en la Reserva Biológica Monteverde.

%, y estuvo entre 88 ± 1 % y 92 ± 1 %. Similar a lo observado en la época seca, y como se observa en la figura 8, durante estos días la temperatura máxima diaria se observó entre las 11:00 horas y las 13:00 horas, mientras que entre las 00:00 horas y las 08:00 horas, y las 20:00 horas y las 00:00 horas se registró el porcentaje de humedad máximo diario.

Los valores de precipitación registrados en la estación meteorológica de La Ventana se contabilizaron cada 15 minutos. El 25 y 26 de octubre se registraron 11 y 17 precipitaciones, respectivamente; mientras que el 8 y 9 de octubre se registró una precipitación y 17 precipitaciones, respectivamente.

El 25 de octubre, entre las 18:00 horas y las 21:15 horas, la precipitación promedio fue de $0,99 \pm 0,01$ mm, con un valor mínimo de $0,25 \pm 0,01$ mm y uno máximo de $3,81 \pm 0,01$ mm. El 26 de octubre se registraron precipitaciones en cuatro momentos del día. Entre las 01:45 y las 03:30 horas se registraron precipitaciones con un valor constante de $0,25 \pm 0,01$ mm. Entre las 07:45 horas y las 10:15 horas la precipitación promedio varió entre $0,25 \pm 0,01$ y $0,51 \pm 0,01$ mm, con un valor promedio de $0,29 \pm 0,01$ mm. Luego desde las 17:00 y hasta las 19:15 horas la precipitación tuvo un valor constante de $0,25 \pm 0,01$ mm. Por último, a las 22:00 se registró una precipitación con valor de $0,25 \pm 0,01$ mm.

El 8 de noviembre, a la 01:45 horas, hubo una precipitación de $0,25 \pm 0,01$ mm. El 9 de noviembre se registraron precipitaciones continuamente desde las 09:30 hasta las 15:00 horas. La precipitación fue de $0,37 \pm 0,01$ mm, con un valor mínimo de $0,25 \pm 0,01$ mm y uno máximo de $0,76 \pm 0,01$ mm. A las 19:30 hubo una precipitación de $0,25 \pm 0,01$ mm.

3.5. Variación horaria de la concentración de los hidrocarburos biogénicos

En las muestras recolectadas en Monteverde se identificaron seis hidrocarburos biogénicos: el isopreno, el α -pineno, β -pineno, el Δ^3 -careno, el d-limoneno y el γ -terpineno. La figura 9 muestra la variación horaria de la concentración de los hidrocarburos biogénicos durante la época seca. En los

gráficos se muestran las series de datos recolectados el 15, 16, 29 y 30 de marzo y el 13, 14, 26 y 27 de abril. Los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el d-limoneno, mientras que el α -pineno y el γ -terpineno fueron los hidrocarburos menos abundantes. La concentración promedio horaria del isopreno fue de $4,41 \pm 0,02$ ppbv, con una concentración mínima menor a $0,016$ ppbv y una mayor de $30,09 \pm 0,02$ ppbv. La concentración promedio horaria del d-limoneno varió entre menos de $0,006$ y $32,59 \pm 0,02$ ppbv, con una concentración promedio de $3,74 \pm 0,02$ ppbv. Con respecto al α -pineno y el γ -terpineno, la concentración promedio fue de $0,37 \pm 0,02$ y $0,32 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente; y sus concentraciones variaron entre menos de $0,006$ y $2,90 \pm 0,02$ ppbv y $2,13 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente.

Como se muestra en la figura 9, las concentraciones mayores se registraron a las 02:00 horas, 06:00 horas, 10:00 horas, 18:00 horas y 22:00 horas. Para explicar estas observaciones se debe tomar en consideración la influencia de las condiciones ambientales sobre las emisiones de COVBs. En el caso del isopreno, este hidrocarburo es emitido fácilmente desde las plantas hacia la atmósfera durante la fotosíntesis, además debido a que tiene una presión de vapor relativamente alta, sus emisiones aumentan con la temperatura (Atkinson y Arey, 1998; Kuhn *et al.*, 2002; Kuhn *et al.*, 2007). El efecto de la temperatura también se ha observado sobre la producción de los monoterpenos (Bartenbach *et al.*, 2007). El aumento de las concentraciones del isopreno cerca del amanecer entre las 06:00 horas y las 10:00 horas, cuando comienza a aumentar la temperatura, como se muestra en la figura 9, se puede deber a estos dos factores. Otro factor que se ha relacionado con el aumento de las emisiones de hidrocarburos biogénicos es la humedad relativa (Schade *et al.*, 1999; Kesselmeier y Staudt, 1999). Se ha demostrado que un aumento de la humedad relativa produce un aumento de las emisiones de los COVBs, debido a que el aumento del contenido de agua en la atmósfera produce stress en las plantas. Este stress parece estar relacionado con la disminución de la capacidad de intercambio gaseoso entre los estomas y la atmósfera, lo cual conlleva a un aumento de la liberación de los hidrocarburos en las plantas

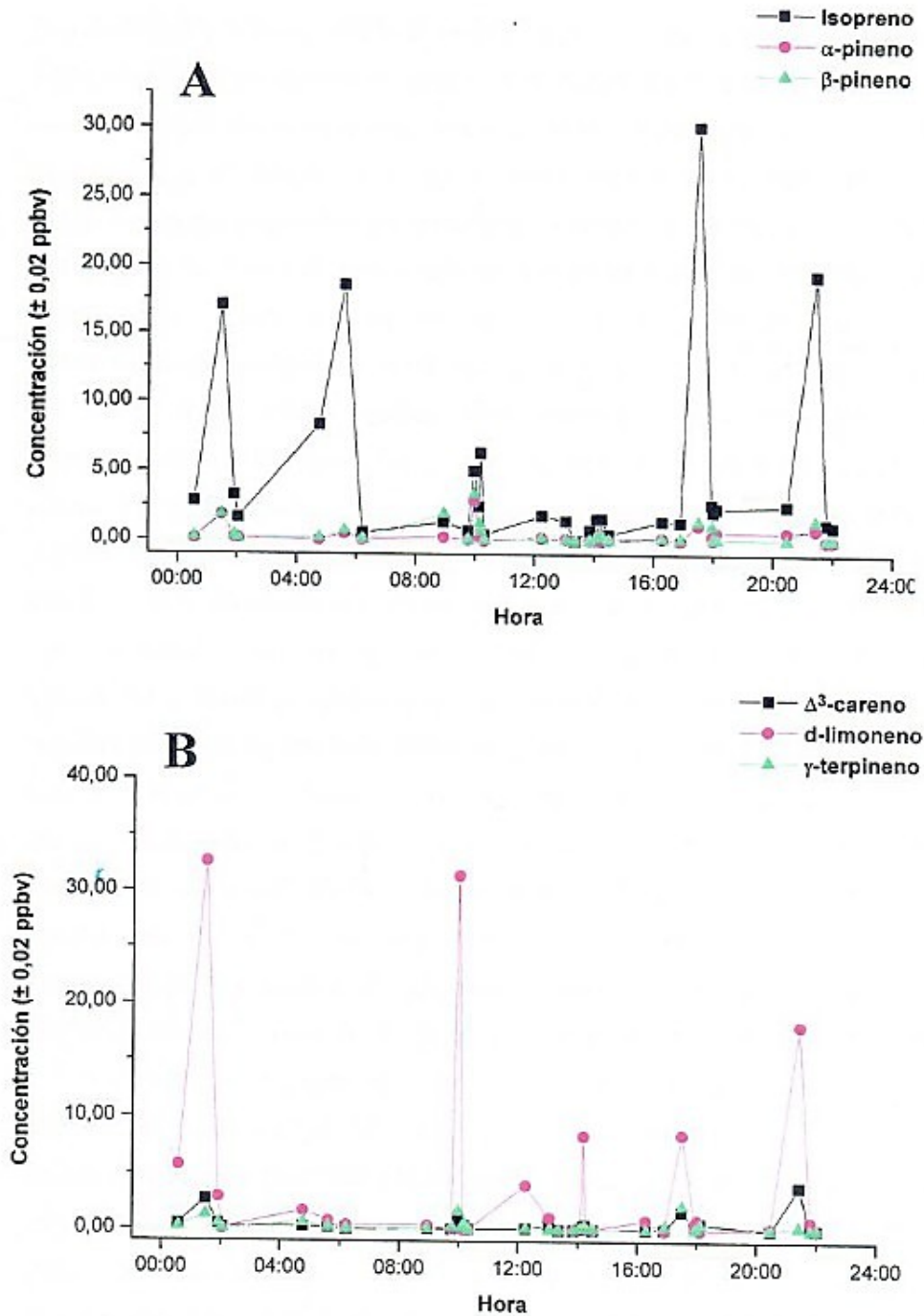


Figura 9. Variación horaria de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos a) isopreno, α -pineno, β -pineno y b) Δ^3 -careno, d-limoneno, γ -terpineno, durante la época seca en la Reserva Biológica Monteverde.

(Kesselmeier y Staudt, 1999). Similar a esto, la lluvia ha demostrado aumentar súbitamente las emisiones de estos compuestos (Helmig *et al.*, 1998). El efecto de estos dos factores se puede observar en el aumento de las concentraciones registradas a las 18:00 y a las 22:00 horas. Varios de los datos graficados en estas horas corresponden al muestreo realizado entre el 13 y 14 de abril, y aunque no se cuentan con datos cuantitativos sobre las precipitaciones en Monteverde durante esta época, entre el 13 y 14 de abril se registraron precipitaciones moderadas entre las 16:04 y las 19:57 horas, así como entre las 20:00 y la media noche. Esto explica el aumento súbito de las concentraciones del isopreno y los monoterpenos medidos durante estas horas. En forma similar, el aumento de las concentraciones alrededor de las 02:00 horas se pudo deber a un evento de lluvia no registrado. Aunque cambios en la dirección del viento puede provocar también efectos similares a los discutidos anteriormente, estos cambios no se observaron durante esta época, tal y como se observa en la figura 7. En la figura 10 se muestra la variación horaria de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos en la época lluviosa en Monteverde. Los datos graficados corresponden a un periodo comprendido entre el 26 y 28 de septiembre, el 24 y 26 de octubre, y el 8 y 9 de noviembre del 2008. Durante esta época del año, los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el α -pineno, mientras que el β -pineno y el Δ^3 -careno fueron los menos abundantes. La concentración promedio horaria del isopreno fue de $3,11 \pm 0,02$ ppbv, con una concentración mínima menor a $0,016$ ppbv y una máxima de $16,47 \pm 0,02$ ppbv. La concentración promedio horaria del α -pineno fue de $1,02 \pm 0,02$ ppbv. Se registró una concentración mínima de menos de $0,006$ ppbv y una máxima de $4,79 \pm 0,02$ ppbv. Para los hidrocarburos menos abundantes, el β -pineno y el Δ^3 -careno se registraron concentraciones promedio de $0,27 \pm 0,02$ y $0,32 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente; las concentraciones de ambos hidrocarburos estuvieron entre menos que $0,006$ y $3,52 \pm 0,02$ ppbv y $3,72 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente. En comparación con la época seca, la variación horaria de las concentraciones del isopreno y los monoterpenos fue mayor durante la época lluviosa. Esto se debió posiblemente a dos factores: una mayor influencia de la humedad relativa y de las

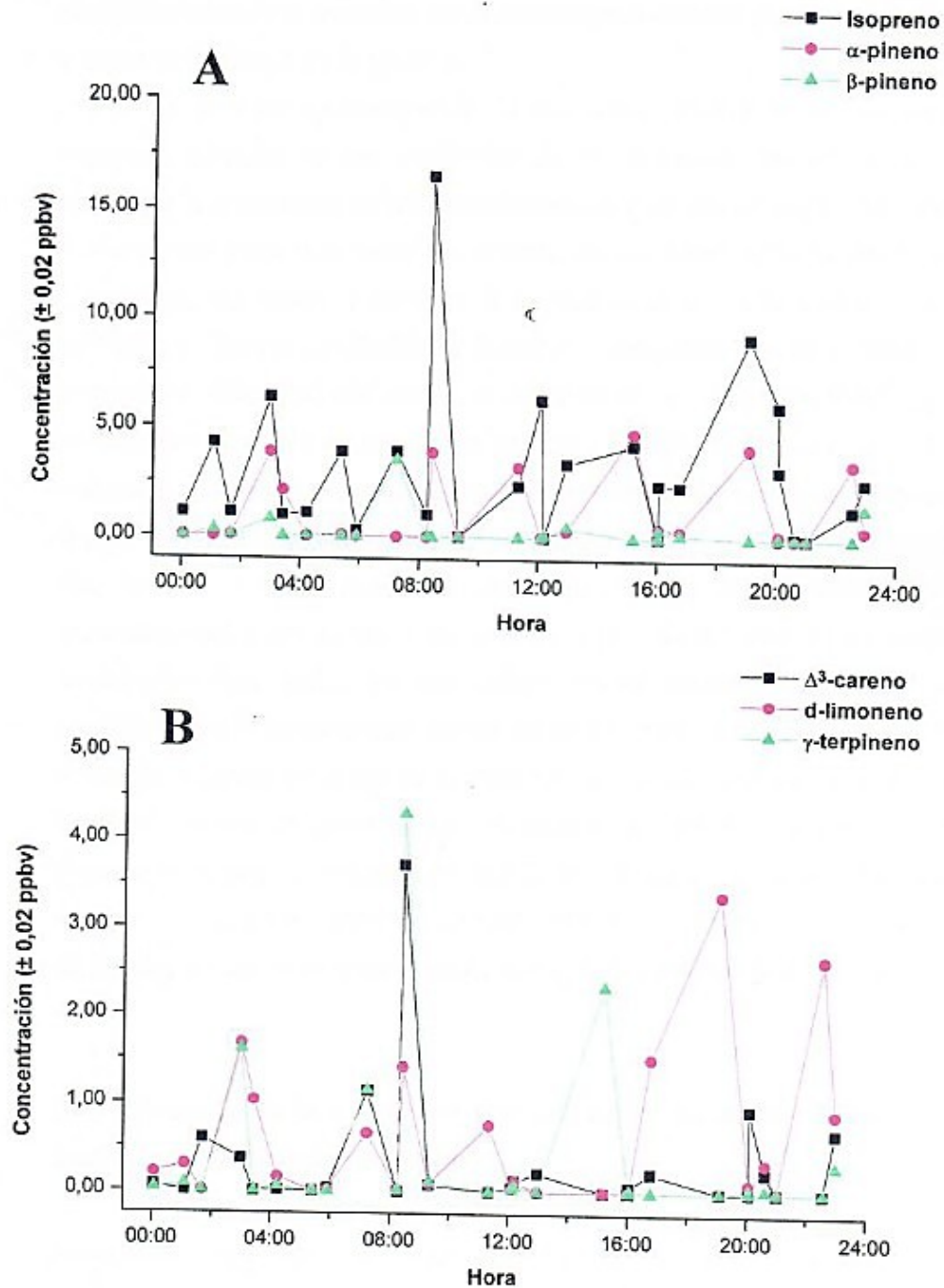


Figura 10. Variación horaria de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos a) isopreno, α -pineno, β -pineno y b) Δ^3 -careno, d-limoneno, γ -terpineno, durante la época lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde.

precipitaciones, y al aumento de la velocidad del viento durante esta época, tal y como se muestra en la figura 8.

Como se discutió anteriormente, la humedad relativa y las precipitaciones provocan cambios en las emisiones de los hidrocarburos en las plantas. Al aumentar la frecuencia de las precipitaciones y de los periodos con porcentajes de humedad altos, las tasas de emisión de los hidrocarburos pudieron haber aumentado en forma directamente proporcional, lo cual produjo una mayor variación en las concentraciones de estos compuestos. De igual forma, cuando aumenta la velocidad del viento, la capa límite se hace más inestable, lo que provoca un aumento de la mezcla vertical y horizontal en esta capa, así como una mayor variación en las concentraciones de los hidrocarburos. Sin embargo, similar a lo observado en la época seca, la figura 10 muestra tres periodos del día, en los cuales hubo un aumento de las concentraciones de los hidrocarburos: a las 09:00, a las 15:00 y a las 19:00 horas. El aumento de las concentraciones cerca de las 09:00 horas concuerda con el aumento progresivo de la temperatura desde las 08:00 horas y hasta el medio día, tal y como se muestra en la figura 8, mientras que el aumento observado cerca de las 15:00 horas se debe a las precipitaciones del 9 de noviembre; ya que durante este día se registraron lluvias en horas de la tarde. Por último, las concentraciones más altas registradas en la noche se debieron posiblemente a las lluvias del 25 de octubre, donde se registró una precipitación de $3,81 \pm 0,01$ mm.

3.6. Influencia de la concentración del ozono sobre la concentración de los hidrocarburos biogénicos

Frecuentemente se ha observado una correlación negativa entre la concentración de los monoterpenos reactivos, por ejemplo el d-limoneno, y la concentración de ozono (Hoffmann *et al.*, 1993). Sin embargo, durante el día esta variación puede estar controlada por el grosor y estabilidad de la capa límite del sitio de muestreo, es decir, la correlación arriba mencionada puede deberse a fenómenos de transporte, en vez de a las reacciones químicas entre

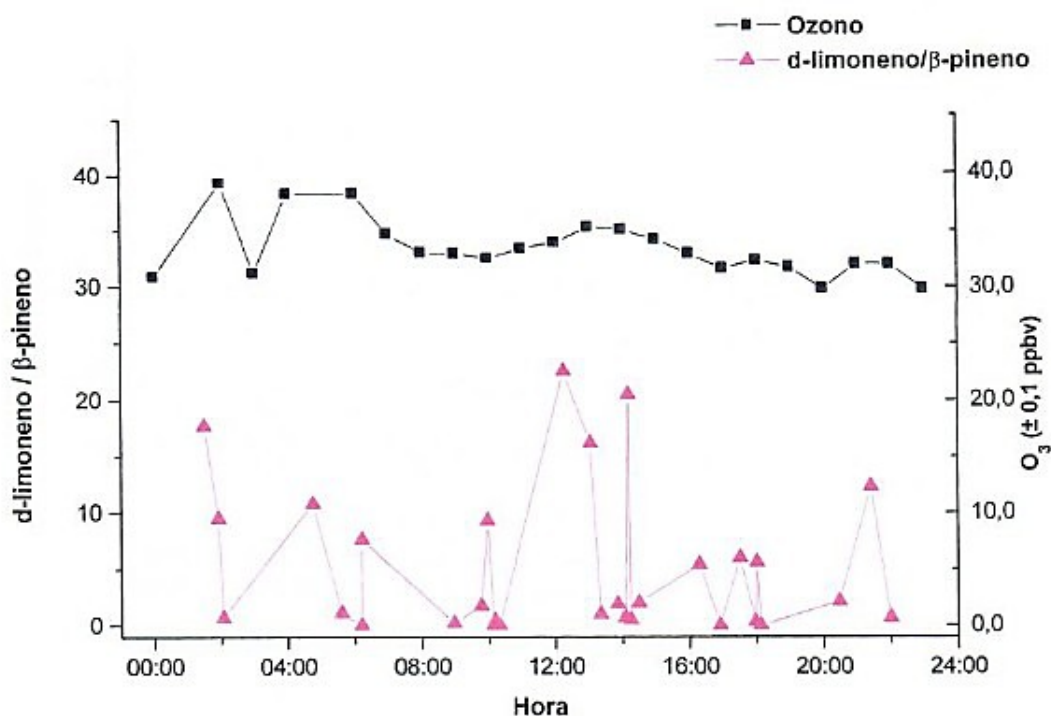


Figura 11. Degradación atmosférica del d-limoneno y el β -pineno por el ozono durante la época seca en la Reserva Biológica Monteverde.

el ozono y los monoterpenos. Con el fin de excluir esta posibilidad, y basándose en lo reportado por Hoffmann y colaboradores (1993), se determinó el cociente entre la concentración del d-limoneno y el β -pineno a lo largo del día, junto con la variación horaria de la concentración de ozono. La selección de los hidrocarburos se basó en su reactividad con el ozono, donde el d-limoneno es el hidrocarburo más reactivo de los seis analizados, con un tiempo de vida media de 49 minutos a una concentración de 60 ppbv de ozono. El β -pineno es el menos reactivo, y en presencia de la misma concentración de ozono, tiene un tiempo de vida media de 11,65 horas (Atkinson *et al.*, 2006).

La figura 11 muestra la variación horaria del cociente d-limoneno/ β -pineno con respecto a la concentración de ozono durante la época seca. En marzo y abril la concentración de ozono promedio fue $33,0 \pm 0,1$ ppbv, la cual varió entre

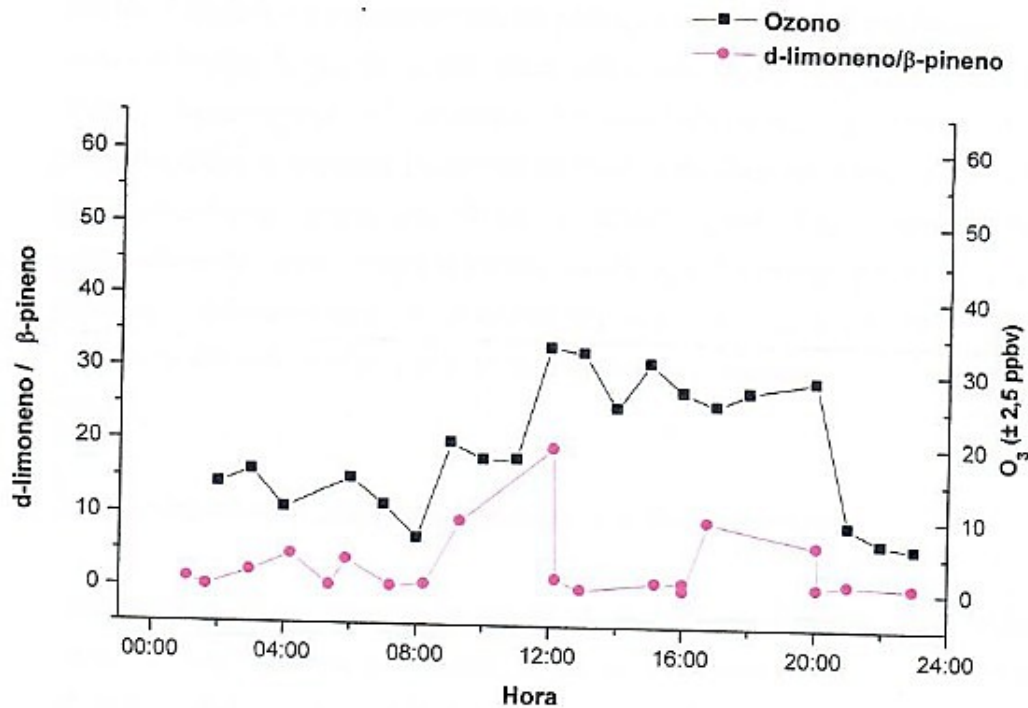


Figura 12. Degradación atmosférica del d-limoneno y el β -pineno por el ozono durante la época lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde.

24,1 y $41,3 \pm 0,1$ ppbv. En general, los valores más bajos se registraron durante la noche y los valores más altos alrededor del medio día.

Como se muestra en esta figura, en aquellos periodos del día en los cuales hubo concentraciones más bajas de ozono hubo aumentos del cociente d-limoneno/ β -pineno, mientras que en los periodos del día, con concentraciones altas de ozono, el cociente calculado a partir de las concentraciones de estos dos monoterpenos fue pequeño. Esto indica que las concentraciones de los monoterpenos más reactivos se ven influenciadas por reacciones químicas de oxidación.

Similar a la figura 11, la figura 12 muestra la variación horaria de la concentración de ozono y del cociente d-limoneno/ β -pineno durante la época lluviosa. Como se observa en esta figura, hubo una mayor variación en la concentración de ozono durante el día, con una concentración promedio de

19,5 ± 2,5 ppbv. La concentración de este gas varió entre 3,3 y 57,5 ± 2,5 ppbv. Las concentraciones de ozono altas registradas entre las 12:00 y las 18:00 horas disminuyeron el cociente d-limoneno/ β -pineno a menos de 10, observándose solamente cocientes relativamente altos en horas de la mañana, específicamente entre las 08:00 y 12:00 horas. Tal y como discutió anteriormente, estas observaciones evidencian la presencia de fenómenos químicos que disminuyen la concentración de los hidrocarburos biogénicos más reactivos durante el día, y que al mismo tiempo, controlan la concentración del ozono.

3.7. Comparación entre la época-seca y la época lluviosa

En la figura 13 se muestra la variación de la concentración diaria promedio durante la época seca y la época lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde. Como se observa en esta figura, los hidrocarburos más abundantes durante la época seca fueron el isopreno y el d-limoneno, con una concentración diaria promedio de 4,43 y 3,72 ± 0,02 ppbv, respectivamente. Las concentraciones del isopreno variaron entre 0,74 y 16,60 ± 0,02 ppbv, mientras que las del d-limoneno estuvieron entre 0,04 y 14,79 ± 0,02 ppbv. Durante la época lluviosa, los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el α -pineno, con concentraciones diarias promedio de 3,31 y 0,83 ± 0,02 ppbv, respectivamente. En el caso del isopreno, las concentraciones durante esta época estuvieron entre 0,55 y 8,73 ± 0,02 ppbv y las del α -pineno variaron entre menos de 0,006 y 2,98 ± 0,02 ppbv.

Cuando se comparan las concentraciones registradas en la época seca y en la época lluviosa, las concentraciones altas de isopreno y d-limoneno registradas en marzo y abril se pudieron deber a la influencia de la temperatura y la luz sobre la tasa de emisión de estos compuestos desde las plantas. Aunque no existen diferencias significativas en la temperatura promedio horaria máxima entre ambas épocas del año, la cantidad de radiación fotosintéticamente efectiva que llega a Monteverde en la época seca puede ser mayor en este

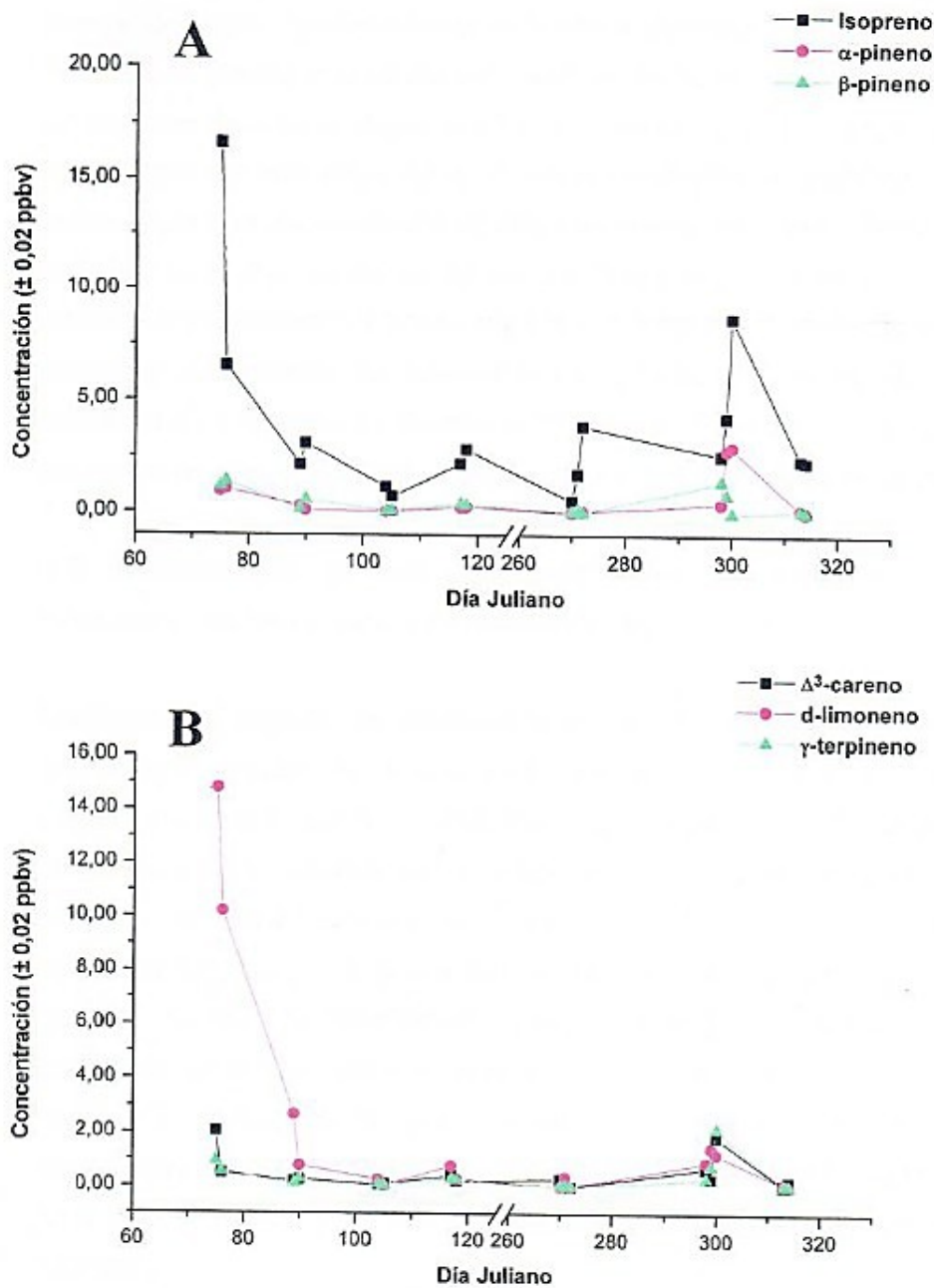


Figura 13. Variación diaria y estacional de la concentración de los hidrocarburos biogénicos a) isopreno, α-pineno, β-pineno y b) Δ³-careno, d-limoneno, γ-terpineno, en la Reserva Biológica Monteverde.

periodo del año que en la estación lluviosa, lo cual explicaría el comportamiento observado en las concentraciones del isopreno (Atkinson y Arey, 1998).

Además, es posible que en ciertas especies del bosque nuboso haya cambios en las tasas de emisión dependiendo de la época del año, lo cual podría haber influenciado las emisiones del d-limoneno registradas en Monteverde en esta época. Este tipo de cambios han sido reportados por otros autores en varios estudios realizados alrededor del planeta (Kesselmeier y Staudt, 1999). Como se discutió anteriormente, y ha sido estudiado por Helmig, la lluvia ha demostrado aumentar súbitamente las emisiones de COVBs (Helmig *et al.*, 1998). La influencia de este factor se observó el 25 y 26 de octubre, donde el aumento de las concentraciones se debió a las precipitaciones registradas en Monteverde.

3.8. Comparación de las concentraciones del isopreno y de los monoterpenos en los sitios de muestreo ubicados en la Reserva

La figura 14 muestra la distribución de los hidrocarburos biogénicos en Monteverde en cada sitio de muestreo, de acuerdo con la época del año. En el Laboratorio de la Reserva la concentración promedio total en la época seca fue $9,84 \pm 0,05$ ppbv, mientras que en la época lluviosa fue de $5,85 \pm 0,05$ ppbv. En este sitio de muestreo el isopreno contribuyó con un 45% (4,425 ppbv) de la concentración total en la época seca y con un 57% (3,313 ppbv) en la época lluviosa, siendo el hidrocarburo más abundante. El monoterpeno más abundante en el Laboratorio en la época seca fue el d-limoneno, el cual aportó el 38% (3,724 ppbv) de la concentración total, mientras que el α -pineno fue el monoterpeno más abundante durante la época lluviosa, contribuyendo con un 14% (0,832 ppbv) a la concentración total registrada en este punto de muestreo.

En la Quebrada Quecha (Quebrada), la concentración promedio total fue $8,04 \pm 0,05$ ppbv en la época seca, mientras que en la época lluviosa fue $19,55 \pm 0,05$ ppbv. El isopreno fue el hidrocarburo más abundante en ambas épocas del año, contribuyendo con un 74% del total en la época seca y con un 67% del total en la época lluviosa.

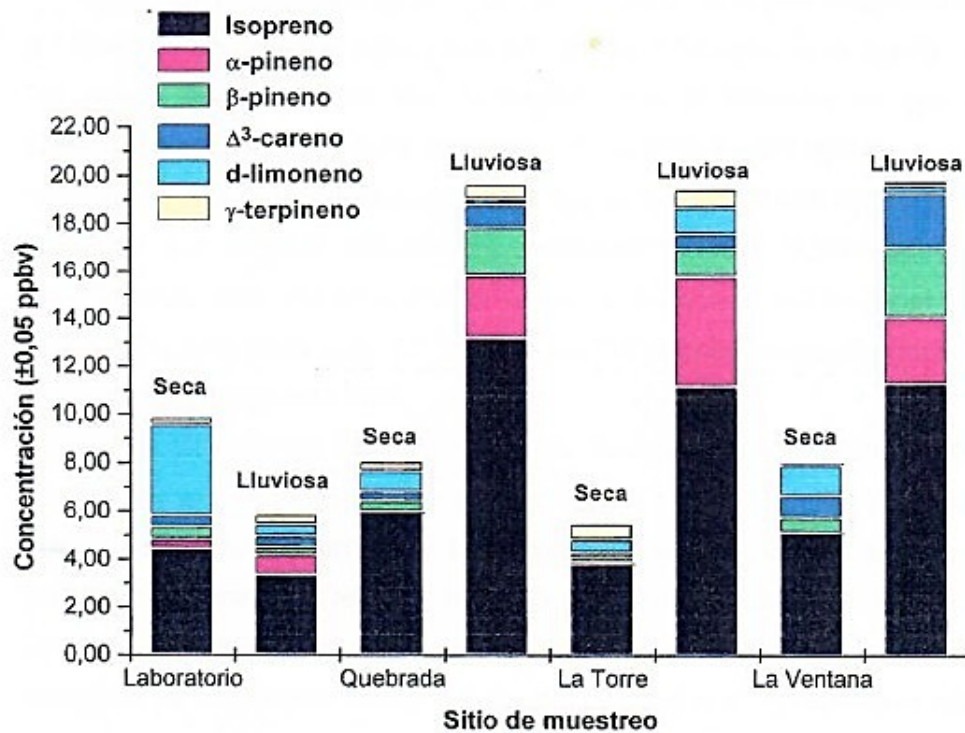


Figura 14. Distribución de los hidrocarburos biogénicos en Monteverde en los cuatro sitios de muestreo.

En el caso de los monoterpenos, en la época seca el d-limoneno fue el más abundante, aportando el 11% (0,866 ppbv) del total en la época seca, mientras que en la época lluviosa el α-pineno fue el más abundante y aportó el 13% (2,591 ppbv) del total. En el sitio de muestreo ubicado en La Torre del Sendero de Investigación, la concentración promedio total registrada en la época seca fue $5,45 \pm 0,05$ ppbv, mientras que en la época lluviosa fue $19,31 \pm 0,05$ ppbv. En este punto de muestreo el hidrocarburo más abundante fue el isopreno, el cual contribuyó con un 69 % (3,756 ppbv) de la concentración promedio total de la época seca, y con un 58% (11,146 ppbv) en la época lluviosa. El d-limoneno fue el hidrocarburo más abundante en la época seca, aportando un 10% (0,554 ppbv) a la concentración promedio total, mientras que en la época lluviosa el α-pineno fue el más abundante y contribuyó con el 24% (4,574 ppbv) de la concentración total registrada.

Por último, en La Ventana se registró una concentración promedio total de $8,04 \pm 0,05$ ppbv en la época seca y una de $19,63 \pm 0,05$ ppbv en la época lluviosa. En ambas estaciones del año, el isopreno fue el hidrocarburo que tuvo la concentración más alta, contribuyendo con el 63% (5,076 ppbv) en la época seca y con el 57% (11,276 ppbv) en la época lluviosa. En la época seca el d-limoneno fue el más abundante, aportando el 16% (1,281 ppbv) de la concentración total, mientras que en la época lluviosa el α -pineno y el β -pineno con el 28%, 14% cada uno (2,777 ppbv y el 2,802 ppbv, respectivamente) de la concentración promedio total.

Como se muestra en la figura 14, con excepción de las concentraciones registradas en el Laboratorio de la Reserva, las concentraciones medidas en la época lluviosa superaron por un factor igual a tres las concentraciones medidas en la época seca. Una razón que podría explicar esta observación es el hecho que los muestreos en estos tres sitios se llevaron a cabo en zonas con alta densidad de vegetación dentro del bosque nuboso, y en las cuales la influencia de la temperatura y la humedad relativa pudo haber aumentado las emisiones de los COVBs. Por ejemplo, en el punto de muestreo de La Torre las muestras se recolectaron directamente sobre el dosel del bosque y a una distancia no mayor a cinco metros de los árboles circundantes.

Como se indicó anteriormente, en todos los puntos de muestreo los hidrocarburos más abundantes que se encontraron en la época seca, fueron el isopreno y el d-limoneno, mientras que en la época lluviosa el isopreno y el α -pineno fueron los más abundantes. Una razón para esta observación puede ser la predominancia de las emisiones de ciertas especies en la época seca, mientras que en la época lluviosa esta situación cambia, y las mayores emisiones provienen de especies diferentes a las de la época seca. Este cambio estacional en la actividad de las plantas se puede desencadenar por cambios en las condiciones ambientales durante el año, entre los que se pueden citar el porcentaje de humedad relativa, las precipitaciones, la radiación solar y la temperatura ambiental tal y como ha sido reconocido por Kesselmeier y Staudt (1999).

3.9. Variación de la concentración de los hidrocarburos biogénicos y su relación con los tiempos de vida atmosféricos

Las concentraciones de los COVs se ven irreversiblemente afectadas por la presencia de varios agentes oxidantes, como el radical OH, el radical NO₃ y el ozono (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Como ha sido descrito por otros autores anteriormente, utilizando la ecuación 1, $\sigma(\ln(X))=A\tau^{-b}$, es posible estimar la concentración de cada uno de estos oxidantes, si se conoce la concentración de uno de ellos, siempre que se haga la suposición que en el día los COVs son oxidados principalmente por el radical OH y el ozono, mientras que, en la noche estos compuestos son oxidados por el radical NO₃ y el ozono (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001; Blake *et al.*, 2001). Este procedimiento se aplicó para estimar las concentraciones de los radicales OH y NO₃ durante la época seca y la época lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde, así como para estimar la influencia de las fuentes de emisión sobre la variación de las concentraciones de estos COVBs; ya que como se mencionó anteriormente, la proximidad de las mediciones a la fuente de emisión se puede evaluar a través del exponente *b* de la ecuación 1, pudiendo estimar si las concentraciones están influenciadas por una fuente cercana o si existe influencia de una fuente remota, y que la variación de las concentraciones se encuentra influenciada fuertemente por los procesos químicos atmosféricos.

De acuerdo con las figuras 15 y 16, las masas de aire que llegan a Monteverde se pueden clasificar en dos tipos. Durante la época seca, las masas de aire provienen del Mar Caribe y se comportan básicamente como vientos alisios. Durante la época lluviosa, las masas de aire varían en algunos momentos su trayectoria, ya que son de tipo ecuatorial y, como se muestra en la figura 16, se originan en el Valle Central o atraviesan el país de sur a norte. Esto significa que las masas de aire están influenciadas por fuentes de emisión diferentes, ya que las provenientes del Caribe se podrían considerar más limpias que las que vienen del Valle Central, ya que en esta zona del país la densidad de población es menor y no hay zonas industriales establecidas.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 06 UTC 16 Mar 08
 GDAS Meteorological Data

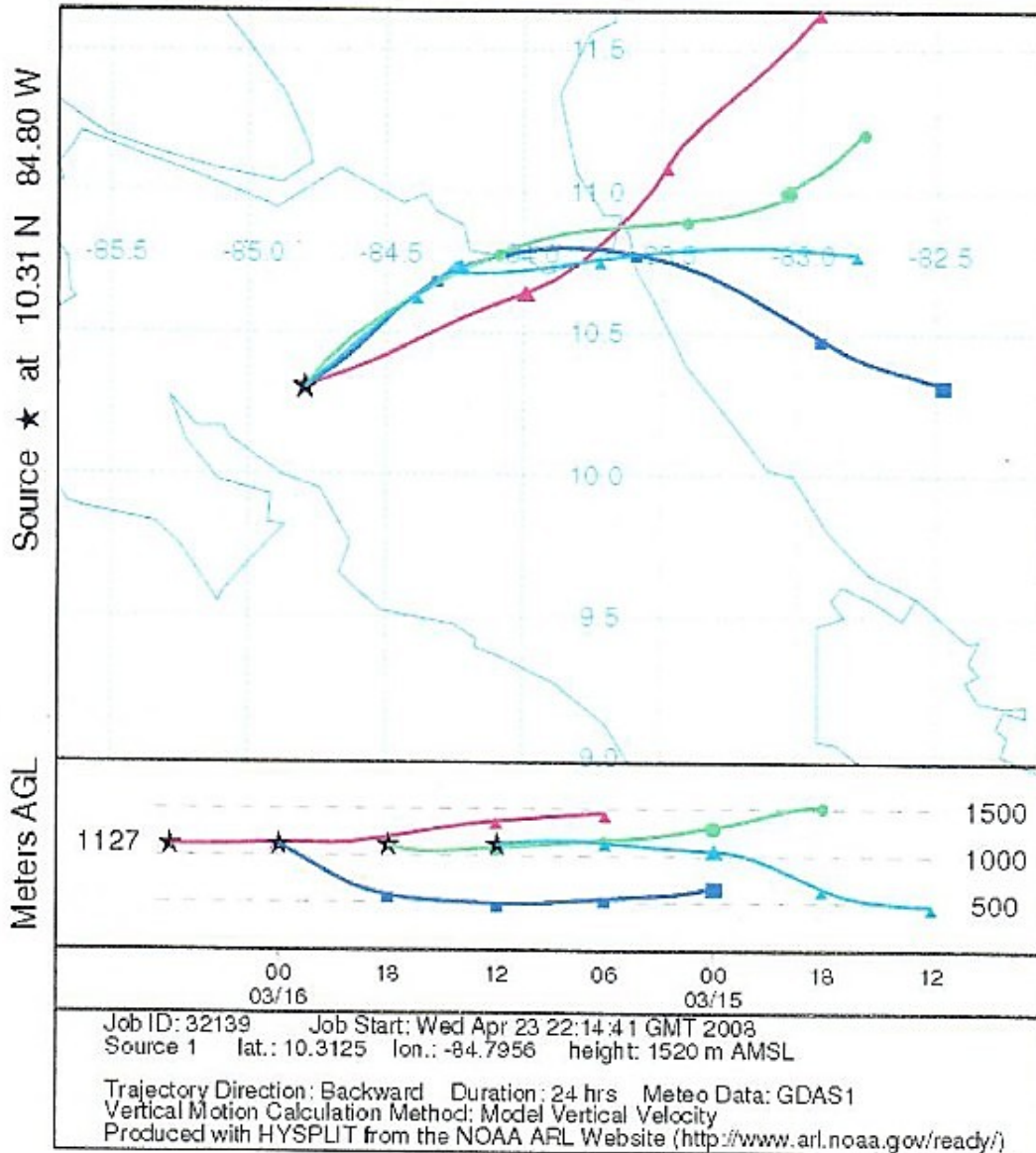


Figura 15. Trayectoria del viento 24 horas antes de ingresar a Monteverde el 16 de marzo según el modelo de velocidad vertical (Draxler y Rolph, 2003).

La concentración promedio mensual, calculada tomando como base la concentración medida en marzo, abril, septiembre, octubre y noviembre, del isopreno fue de $4,40 \pm 0,02$ ppbv, la del α -pineno $0,58 \pm 0,02$ ppbv, la del β -pineno $0,46 \pm 0,02$ ppbv, la del Δ^3 -careno $0,52 \pm 0,02$ ppbv, la del d-limoneno $2,76 \pm 0,02$ ppbv y la del γ -terpineno de $0,38 \pm 0,02$ ppbv.

La probabilidad de que aparezcan episodios de alta concentración de ozono en Monteverde, en la época lluviosa, debería ser mayor que en la época seca, ya que las masas de aire que llegan están influenciadas por las emisiones antropogénicas. Sin embargo, esta afirmación no se puede generalizar al caso de Monteverde, ya que la Reserva Biológica Monteverde se extiende considerablemente hacia el noreste del área abierta al público, y las emisiones biogénicas generadas en esta área boscosa natural podrían controlar las concentraciones altas de ozono. Interesante es que las concentraciones de ozono más altas en Monteverde se registraron en la época lluviosa, tal y como se muestra en las figuras 11 y 12, lo cual podría significar que existe influencia de las masas de aire provenientes del Valle Central. Si se comparan las concentraciones promedio de ozono medidas en Monteverde durante la época seca y lluviosa (33,0 ppbv y 19,5 ppbv, respectivamente) con las concentraciones promedio reportadas en zonas rurales (20 a 40 ppbv), las concentraciones medidas en Monteverde están dentro de este ámbito (Graedel y Crutzen; Harrison, 1999).

Por otra parte, la influencia de las masas de aire sobre la variación de la concentración de los hidrocarburos biogénicos estaría determinada por los niveles de emisión en las inmediaciones de los sitios de muestreo, ya que niveles altos de emisión regularían la influencia de estas masas de aire sobre la variación de las concentraciones locales, resultando en valores de b cercanos a cero en la ecuación 1.

La figura 17 muestra la variación diurna de la concentración del isopreno y los monoterpenos, así como los tiempos de vida media correspondientes, calculados para marzo y septiembre en el Laboratorio de la Reserva. Como se observa en esta figura, en marzo el hidrocarburo que tuvo la mayor variación en su concentración fue el d-limoneno, lo cual se debe a que este compuesto

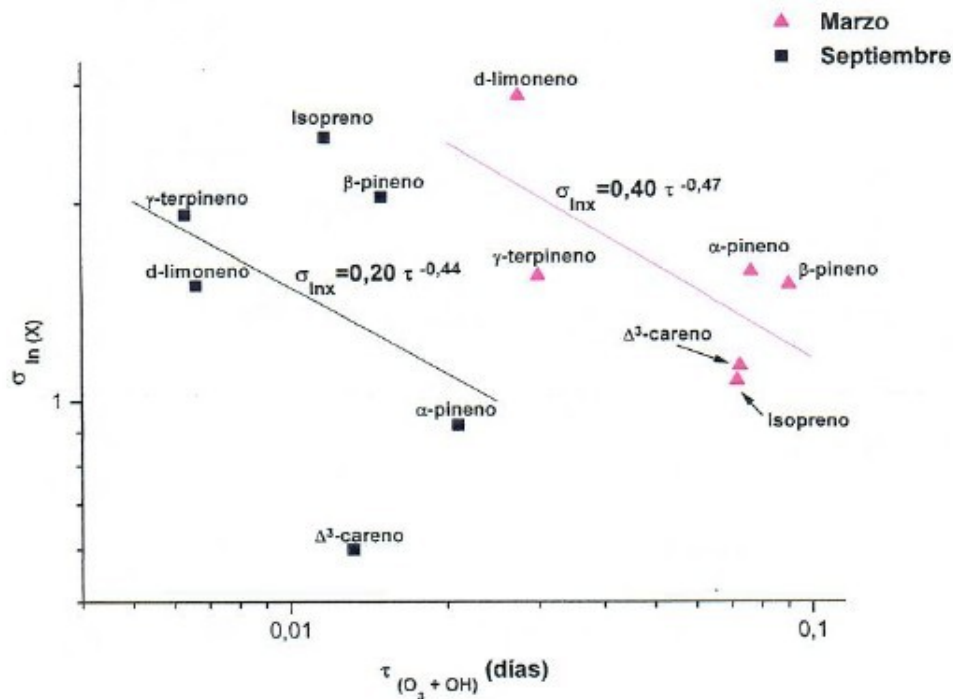


Figura 17. Variación diurna de la concentración de los hidrocarburos biogénicos y los tiempos de vida media en marzo y septiembre en el Laboratorio de la Reserva. La línea de mejor ajuste roja corresponde a marzo y la línea negra a noviembre.

es el más reactivo, durante el día, de los seis hidrocarburos estudiados, y por lo tanto, es más oxidado por el ozono y el radical OH. En septiembre, el isopreno y el β -pineno fueron los hidrocarburos que presentaron la mayor variación en sus concentraciones. Esta observación es interesante, ya que siendo el β -pineno menos reactivo que los otros hidrocarburos, aporta solamente el 5,6% de la concentración total en este punto de muestreo, lo cual podría explicar la variabilidad observada para este compuesto. En el caso del isopreno, otros autores han demostrado que la concentración del isopreno se puede ver influenciada por procesos heterogéneos, principalmente en fase acuosa (Barnes y Rudzinski, 2006). Estos procesos de degradación del isopreno están sustentados en la aparición de sustancias similares a los ácidos húmicos en aerosoles atmosféricos, tanto en zonas rurales como urbanas. En el agua, se

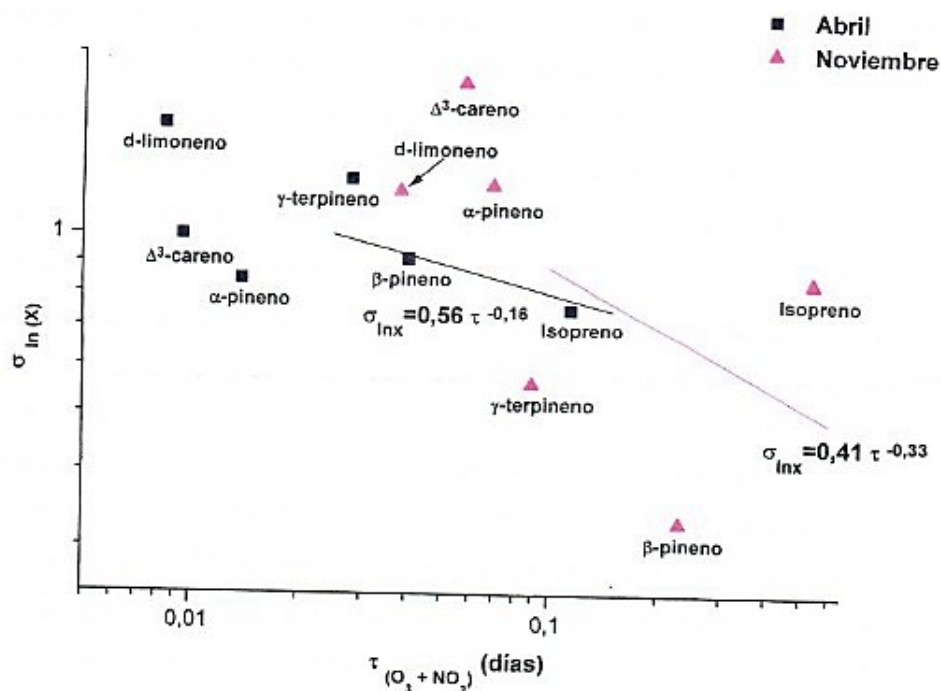


Figura 18. Variación nocturna de la concentración de los hidrocarburos biogénicos y los tiempos de vida media en abril y noviembre en el Laboratorio de la Reserva. La línea de mejor ajuste roja corresponde a noviembre y la línea negra a de abril.

cree que el principal oxidante del isopreno es el peróxido de hidrogeno, un subproducto de la oxidación de los hidrocarburos en el aire (Barnes y Rudzinski, 2006). Debido a que durante la época lluviosa se presentaron precipitaciones importantes en Monteverde, esta situación podría explicar la variabilidad observada para este compuesto, ya que durante episodios de humedad relativa alta o durante las precipitaciones, el isopreno pudo haber sido removido por deposición húmeda y oxidado al mismo tiempo.

En relación con lo anterior, los exponentes b calculados para marzo y septiembre fueron 0,47 y 0,44, respectivamente. Estos valores demuestran que la variación de la concentración de los hidrocarburos en marzo y septiembre depende significativamente del tiempo de vida media de cada compuesto, y por lo tanto, las reacciones químicas con el ozono y el radical OH controlan las

concentraciones de estos compuestos, contrario al hecho de que estas concentraciones fueran controladas únicamente por el transporte de las masas de aire que llegan a Monteverde. En general, los resultados obtenidos suponen que las masas de aire mostradas en la figura 15 y 16 están influenciadas por las emisiones del bosque, al noreste del Laboratorio de la Reserva, y que las concentraciones medidas en este punto de muestreo dependen de los fenómenos químicos iniciados kilómetros atrás en el bosque en mención.

La figura 18 muestra la variación nocturna de la concentración del isopreno y los monoterpenos, así como los tiempos de vida media correspondientes, calculados para abril y noviembre en el Laboratorio de la Reserva. Como se observa en esta figura, en abril los hidrocarburos que presentaron una mayor variación en sus concentraciones fueron el d-limoneno, el Δ^3 -careno y el γ -terpineno. En el caso del d-limoneno y el Δ^3 -careno, estos hidrocarburos tienen las constantes de reacción más altas con el radical NO_3 de los seis hidrocarburos analizados, con valores de $9,4 \times 10^{-12}$ y $9,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente; lo que hace suponer que las concentraciones de estos hidrocarburos están controladas en la noche por este radical (Martínez *et al.*, 1999). Con respecto al γ -terpineno, las concentraciones bajas encontradas en Monteverde podrían explicar la variabilidad nocturna observada. Similar a lo observado en abril, los hidrocarburos que en noviembre tuvieron una mayor variabilidad en las concentraciones fueron el d-limoneno, el Δ^3 -careno y el α -pineno. En el caso del α -pineno, su concentración estuvo influenciada probablemente por la reacción con el radical NO_3 ($5,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Como se muestra en la figura 18, los exponentes b calculados para abril y noviembre fueron 0,16 y 0,33. Si se comparan los exponentes obtenidos para la variación diurna con los obtenidos para la variación nocturna, la influencia de la química atmosférica sobre la concentración de los hidrocarburos es menor, lo cual se puede atribuir a que los procesos nocturnos son generalmente más débiles que los que ocurren durante el día, tal y como ha sido reportado por otros autores (Bartenbach *et al.*, 2007; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Cuadro 4. Concentraciones promedios de ozono y estimaciones de la concentración de los radicales OH y NO₃ en la época seca y lluviosa en el Laboratorio de la Reserva Biológica Monteverde.

Mes	O ₃ ppbv	OH ¹ x 10 ⁶ moléculas cm ⁻³	NO ₃ ¹ x 10 ⁸ moléculas cm ⁻³
Marzo	33,9	1,50	7,50
Abril	30,9	8,33	1,31
Septiembre	9,2	10,0	2,67
Noviembre	27,8	7,14	0,197 ²
Promedio	25,5 ± 2,5	6,73 ± 0,17 ³	2,93 ± 0,09 ³

¹. Calculados a partir de un promedio de muestras n= 10.

². Debido a problemas con el GC-FID, se analizaron únicamente seis muestras para estimar este valor.

³. La incertidumbre del promedio se calculó a partir de la desviación estándar de los exponentes *b* de la ecuación 1. (Bartenbach *et al.*, 2007)

La influencia de las reacciones químicas con el ozono y el radical NO₃ sobre la concentración de los hidrocarburos fue menor en abril que en noviembre, posiblemente debido a la influencia de las masas de aire provenientes del sur y sureste, mostradas en la figura 16. Estas masas de aire pueden transportar concentraciones importantes de NO_x y O₃, los cuales durante la noche son precursores del radical NO₃.

3.10. Estimación de la concentración de los radicales OH y NO₃ en la época seca y lluviosa en la Reserva Biológica Monteverde

El cuadro 4 muestra las concentraciones de ozono promedio medidas en la época seca y lluviosa en Monteverde, así como la concentración del radical OH y el radical NO₃, estimadas en este sitio, utilizando la metodología descrita por

varios autores (Bartenbach *et al.*, 2007; Karl *et al.*, 2001; Johnston *et al.*, 2002). En el anexo 4 se adjunta una muestra de cálculo de las estimaciones realizadas para ambos radicales. Para calcular las concentraciones de los radicales mostrados en el cuadro 4, los datos recolectados en cada mes se dividieron en dos subgrupos: en uno se incluyeron los datos obtenidos entre las 06:00 y las 18:00 horas, mientras que en el otro se agruparon los datos obtenidos entre las 19:00 y las 05:00 horas. Esta clasificación tiene la ventaja de minimizar los cambios producidos en la altura de la capa límite, los cuales pueden influenciar las concentraciones medidas debido a la mezcla vertical que ocurre a inicios de la mañana y a comienzos de la noche (Bartenbach *et al.*, 2007).

La concentración de ozono promedio fue de $25,5 \pm 2,5$ ppbv, con una concentración mínima de $9,2 \pm 0,1$ ppbv y una máxima de $33,9 \pm 0,1$ ppbv. Las concentraciones más altas se registraron en la época seca, aunque el valor reportado en septiembre no se puede considerar representativo de las concentraciones imperantes durante la época lluviosa, ya que durante esta campaña de muestreo es muy probable que la lámpara del medidor de ozono no hubiese funcionado adecuadamente. Al mismo tiempo no se pueden descartar cambios en la dirección del viento, los cuales pudieron alejar las masas de aire del sitio de muestreo.

La concentración promedio estimada para el radical OH fue de $(6,73 \pm 0,17) \times 10^6$ moléculas cm^{-3} , con un valor mínimo estimado en marzo de $1,50 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} y uno máximo de $1,00 \times 10^7$ moléculas cm^{-3} estimado en septiembre. El alto valor estimado en septiembre se pudo deber a la baja concentración de ozono medida en este mes, ya que como se ha demostrado anteriormente, la variabilidad diurna observada en las concentraciones, pudo haber sido en estos caso a una concentración más alta de lo usual del radical OH (Karl *et al.*, 2001). Cuando se compara el valor promedio estimado para Monteverde con otros valores reportados en áreas tropicales, $(6,73 \pm 0,17) \times 10^6$ moléculas cm^{-3} , se observa que este es aproximadamente tres veces más alto que los valores estimados en otros estudios, igual a 2×10^6 moléculas cm^{-3} (Kuhn *et al.*, 2002; Kuhn *et al.*, 2007; Saxton *et al.*, 2007). Sin embargo los

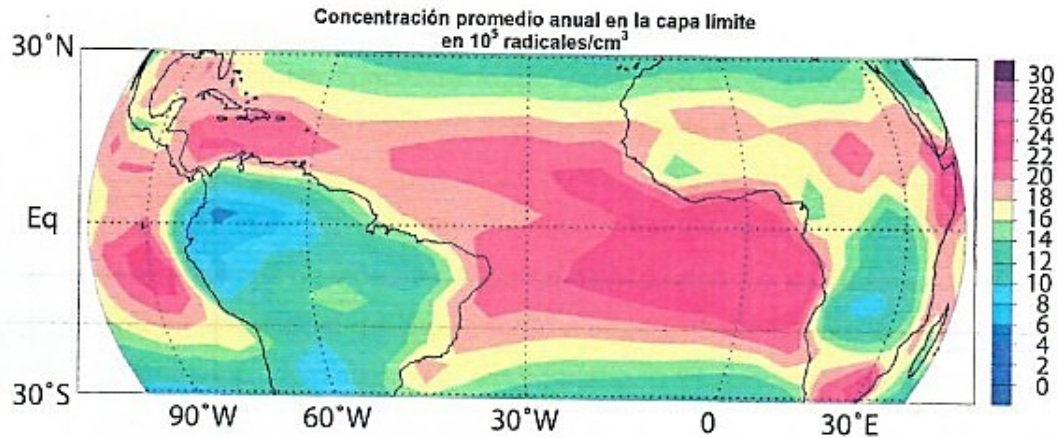


Figura 19. Concentración anual promedio en la capa límite del radical OH (Lelieveld, 2003).

valores reportados por Kuhn y colaboradores en ambos trabajos, fueron determinados en las mediciones realizadas en el Amazonas, y en esta área se ha estimado que las concentraciones de este radical pueden ser en promedio 10 veces menores a las existentes en otras áreas tropicales, lo anterior debido a las considerables emisiones de COVBs que ahí se producen (Lelieveld, 2003). La concentración promedio de este radical alrededor del planeta se muestra en la figura 19.

Como se muestra en el cuadro 4, la concentración promedio estimada para el radical NO_3 fue de $(2,93 \pm 0,09) \times 10^8$ moléculas cm^{-3} , con un valor mínimo de $1,97 \times 10^7$ moléculas cm^{-3} , estimado durante noviembre, y uno máximo de $7,50 \times 10^8$ moléculas cm^{-3} . Cuando se compara la concentración estimada de este radical en Monteverde con otros valores publicados, el valor aquí reportado está dentro del ámbito esperado. Bartenbach y colaboradores (2007) estimaron una concentración en Hohenpeissenberg, Alemania de $(1,47 \pm 0,02) \times 10^8$ moléculas cm^{-3} , mientras que en mediciones realizadas con DOAS en la costa británica, Allan y colaboradores (1997) midieron una concentración de 10 pptv de este radical, un valor equivalente a $2,37 \times 10^8$ moléculas cm^{-3} . Debido a la

carencia de información, no es posible comparar el valor estimado en Monteverde con otros medidos en zonas tropicales.

De acuerdo con las concentraciones mostradas en el cuadro 4, el tiempo de vida media diurno del isopreno durante la época seca fue 2,4 horas, el del α -pineno 2,2 horas, el del β -pineno 2,9 horas, el del Δ^3 -careno 2,2 horas, el del d-limoneno 48 minutos y el del γ -terpineno fue 54 minutos. Durante la época lluviosa el tiempo de vida media diurno del isopreno fue de 20 minutos, el del α -pineno 34 minutos, el del β -pineno 26 minutos, el del Δ^3 -careno 22 minutos, el del d-limoneno 11 minutos y el del γ -terpineno 11 minutos. La influencia de las masas de aire provenientes del Valle Central durante la época lluviosa pudo haber aumentado la velocidad de las reacciones de oxidación en esta época del año en Monteverde.

En este mismo sentido, el tiempo de vida media nocturno del isopreno durante la época seca fue de 1,6 horas, el del α -pineno 12 minutos, el del β -pineno 34 minutos, el del Δ^3 -careno 8 minutos, el del d-limoneno 7 minutos y el del γ -terpineno 25 minutos. En la época lluviosa los tiempos de vida media fueron mayores a los calculados en la época seca, siendo el tiempo de vida media del isopreno 7,3 horas, el del α -pineno 55 minutos, el del β -pineno 3 horas, el del Δ^3 -careno 45 minutos, el del d-limoneno 31 minutos y el del γ -terpineno 2,1 horas. El aumento en los tiempos de vida media durante la época lluviosa pudo haber estado relacionado con el valor estimado durante noviembre, el cual influyó estadísticamente en los tiempos de vida media calculados. Sin embargo no se puede descartar el hecho que hayan aparecido otros fenómenos de remoción, además de los químicos, tales como la deposición húmeda o la seca (Lelieveld, 2003), lo cual explicaría la variación nocturna de las concentraciones observadas en esta época.

3.11. Muestreo y análisis de COVs utilizando canisters y GC-MS

Las concentraciones promedio de metano, monóxido de carbono, los hidrocarburos biogénicos, y dos hidrocarburos antropogénicos determinadas en febrero en Monteverde se muestran en el cuadro 5. No se incluyen en este

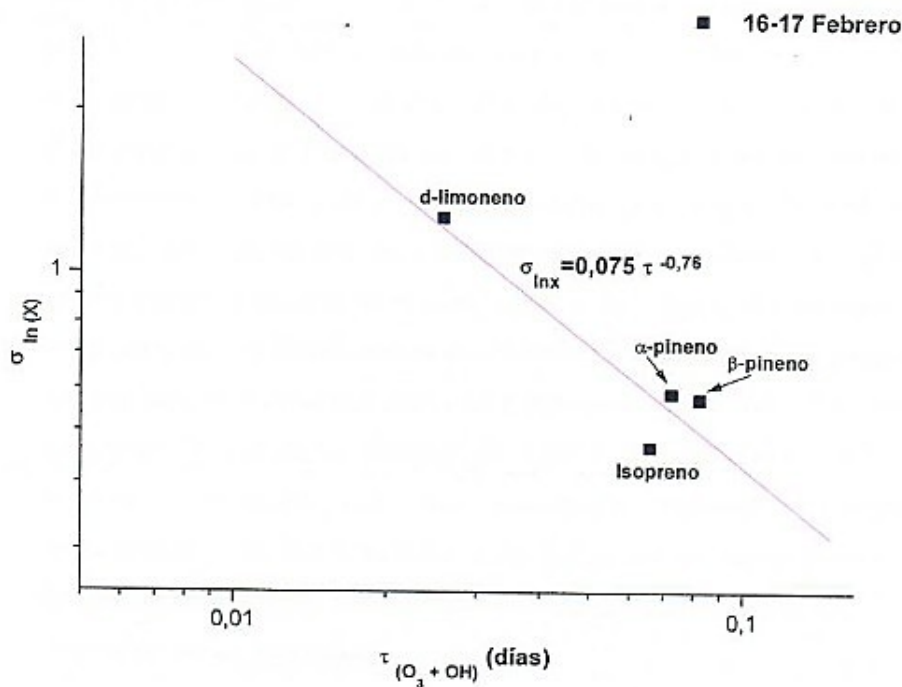


Figura 20. Variación diurna de la concentración del isopreno, del α -pineno, del β -pineno y del d-limoneno y los tiempos de vida media entre el 16 y 17 de febrero en la Reserva Biológica Monteverde.

del ozono y el radical OH, sobre los hidrocarburos biogénicos utilizando la ecuación 1.

La figura 20 muestra la variación diurna de la concentración de los cuatro hidrocarburos biogénicos analizados en febrero y los tiempos de vida, calculados utilizando la ecuación 1.

Similar a lo mostrado en la figura 17, el d-limoneno fue el hidrocarburo que presentó la mayor variación en su concentración, mientras que el isopreno, el α -pineno y el β -pineno mostraron variaciones muy similares en febrero y marzo. Al mismo tiempo, el exponente b calculado en febrero fue de 0,76, lo cual indica que, al igual que en marzo, los hidrocarburos analizados dependen significativamente del tiempo de vida media atmosférico, y por lo tanto, las reacciones químicas con el ozono y el radical OH, controlan las concentraciones de estos compuestos. Las diferencias entre los exponentes

calculados en febrero y marzo pueden deberse a dos causas: las muestras analizadas por GC-MS en febrero fueron recolectadas en los cuatro puntos de muestreo, mientras que las muestras de marzo se recolectaron únicamente en el Laboratorio de la Reserva. La otra causa es que durante febrero no se midió la concentración de ozono en Monteverde, por lo que para el cálculo de los tiempos de vida media de los hidrocarburos se utilizó la concentración de ozono diurna promedio de marzo, igual a 34,7 ppbv. Sin embargo, cuando se comparan las concentraciones del radical OH estimadas en ambos meses, los valores son muy similares, con una concentración de $1,67 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} en febrero y una concentración de $1,50 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} en marzo. Lo anterior demuestra que los resultados obtenidos utilizando ambas metodologías son representativos de los procesos atmosféricos de oxidación imperantes en Monteverde, y que los datos obtenidos por GC-FID tienen una validez analítica aceptable.

Otra evidencia de que la Reserva Biológica Monteverde se puede considerar como un área remota, son las concentraciones del n-pentano y del benceno mostradas en el cuadro 5. Estos hidrocarburos son emitidos por fuentes antropogénicas, principalmente durante la quema de combustibles fósiles. Las concentraciones del n-pentano, en el ámbito de 8 y 12 pptv, y de benceno, en el ámbito de 33 y 41 pptv, sugieren que las fuentes de estas emisiones antropogénicas no son locales, aún cuando existe tránsito de vehículos durante el día y la noche en la Reserva. Esta aseveración se puede sustentar en el hecho que el cociente benceno/n-pentano decrece durante las horas de la tarde, pasando de 3,6 a las 14:30 horas a 2,9 a las 17:30 horas, pero se incrementa entre las 9:00 horas y el medio de 3,8 a 6,4. Esto sugiere que existe transporte de este tipo de compuestos hacia Monteverde desde zonas aledañas, ya sea por el tráfico vehicular que circula por la zona, o por las masas de aire que ingresan a la Reserva. Sin embargo, las concentraciones medidas en el aire de Monteverde no están en el ámbito de concentraciones esperadas, para este tipo de emisiones, donde las concentraciones normalmente están en el ámbito de ppbv.

De acuerdo con la variación horaria de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos, en la época seca los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el d-limoneno, con concentraciones horarias promedio de $4,41 \pm 0,02$ ppbv y $3,74 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente. En la época lluviosa los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el α -pineno, los cuales tuvieron concentraciones horarias promedios de $3,11 \pm 0,02$ ppbv y $1,02 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente. En ambas épocas del año las concentraciones de los hidrocarburos fueron afectadas por las condiciones ambientales, tales como la temperatura, el porcentaje de humedad relativa y las precipitaciones; factores que provocaron un aumento directamente proporcional de las concentraciones de los hidrocarburos en el aire. La variación de las concentraciones en la época lluviosa fue mayor que durante la época seca, lo cual se atribuyó a la influencia de las precipitaciones y al aumento de la velocidad del viento. Se demostró también que la concentración del ozono influencia negativamente la concentración de los hidrocarburos más reactivos en el aire. En la época seca la concentración promedio del ozono fue $33,0 \pm 0,1$ ppbv, mientras que en la época lluviosa la concentración promedio fue $19,5 \pm 2,5$ ppbv; observándose en ambas épocas del año una disminución del cociente d-limoneno/ β -pineno al aumentar la concentración del ozono, lo cual demostró una relación inversamente proporcional entre este gas y los hidrocarburos más reactivos.

La comparación entre las concentraciones diarias promedio reportadas en la época seca y lluviosa confirmó que los hidrocarburos más abundantes en la época seca fueron el isopreno y el d-limoneno, con concentraciones diarias promedio de $4,43 \pm 0,02$ ppbv y $3,72 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente, mientras que en la época lluviosa los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el α -pineno, con concentraciones diarias promedio de $3,31 \pm 0,02$ ppbv y $0,83 \pm 0,02$ ppbv, respectivamente. En general las concentraciones más altas se reportaron en marzo y abril, aunque se observó un aumento de las concentraciones a finales de octubre, que se atribuyó a la influencia de las precipitaciones. Cuando se comparan las concentraciones entre los cuatro sitios de muestreo, la concentración

promedio más alta en la época seca se registró en el Laboratorio de la Reserva ($9,84 \pm 0,05$ ppbv), mientras que en la época lluviosa la concentración promedio total más alta se registró en la Quebrada Quecha ($19,55 \pm 0,05$ ppbv). En la época seca el isopreno y el d-limoneno fueron los hidrocarburos más abundantes, los cuales contribuyeron en promedio con el 63% y el 19% de la concentración total, respectivamente. En la época lluviosa los hidrocarburos más abundantes fueron el isopreno y el α -pineno, los cuales aportaron en promedio el 60% y el 16% de la concentración total, respectivamente. La diferencia observada entre ambas épocas se puede atribuir a la predominancia de las emisiones de ciertas especies en la época seca, mientras que en la época lluviosa esta situación cambia, y las mayores emisiones provienen de especies diferentes a las de la época seca.

Los resultados obtenidos demuestran que Monteverde se ve influenciado por dos tipos de masas de aire: unas de tipo alisio, provenientes del Caribe, y otras provenientes del sur y suroeste, de tipo ecuatorial. Tanto en la época seca, como en la lluviosa, estas masas de aire son responsables de la variación diurna de la concentración de los hidrocarburos biogénicos, mientras que durante la época lluviosa la variación nocturna de las concentraciones es similar a la variación diurna, posiblemente debido a la influencia de las emisiones provenientes del Valle Central. En la época seca la variación de las concentraciones en la noche depende más bien de la estabilidad de la capa límite y de fenómenos de transporte. En general, la Reserva Biológica Monteverde se clasifica como un área remota, donde los exponentes calculados con la ecuación 1 variaron entre 0,44 y 0,47 durante el día y entre 0,16 y 0,33 en la noche. De acuerdo con estos resultados la concentración promedio del radical OH en Monteverde es igual de $6,73 \pm 0,17 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} y la del radical NO_3 es de $2,93 \pm 0,09 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} . La concentración del radical OH en Monteverde es aproximadamente tres veces más alta que la calculada para el Amazonas, mientras que la concentración del radical NO_3 es similar a la reportada en Europa Central. Con base en las concentraciones anteriores de ozono y de los radicales OH y NO_3 , los tiempos de vida media diurnos de los hidrocarburos en la época

seca estuvieron entre 48 minutos (d-limoneno) y 2,9 horas (β -pineno), mientras que en la época lluviosa oscilaron entre 11 (d-limoneno) y 34 minutos (α -pineno). En la época seca los tiempos de vida nocturnos variaron entre 7 minutos (d-limoneno) y 16 minutos (isopreno), y entre 31 minutos (d-limoneno) y 7,3 horas (isopreno) en la época lluviosa.

Las muestras recolectadas y analizadas con canisters y GC-MS confirmaron que las concentraciones de hidrocarburos calculadas en la época seca dependen significativamente del tiempo de vida media atmosférico, y por lo tanto, las reacciones químicas con el ozono y el radical OH controlan las concentraciones de estos compuestos durante el día. Al mismo tiempo, los exponentes de la ecuación 1 calculados con ambas metodologías analíticas son muy similares, por lo que los datos obtenidos por GC-FID tienen una validez analítica aceptable. Las concentraciones de dos hidrocarburos antropogénicos, el n-pentano y el benceno, así como su variación durante el día, confirman la aseveración que la Reserva Biológica Monteverde es un área remota.

Se recomienda realizar estudios *in situ* para medir las tasas de emisión de compuestos volátiles orgánicos biogénicos en el bosque nuboso Monteverde, lo cual permitirá caracterizar e identificar las especies que emiten cantidades grandes de estos compuestos, así como la influencia de factores como la época del año, la humedad relativa, la temperatura, la radiación solar y la concentración de otros gases, como el dióxido de carbono. El uso de cubetas para encerrar las plantas y medir las emisiones de las plantas en su estado natural ha sido usado ampliamente para este fin. Sin embargo se recomienda utilizar métodos como la acumulación controlada Eddy, conocido como REA por sus siglas en inglés (Lee *et al.*, 2004). La torre de muestreo ubicada en el Sendero de Investigación podría ser el lugar idóneo para medir estas emisiones.

Otro estudio importante es la caracterización de la composición de las partículas formadas durante la oxidación de los hidrocarburos biogénicos, denominadas aerosoles orgánicos secundarios. Esta caracterización permitirá elucidar los mecanismos más efectivos para oxidar los hidrocarburos, al mismo tiempo que

aumentará la capacidad analítica debido al uso de sistemas analíticos como HPLC-MS y GC-PTR-MS. En este tipo de estudios las determinaciones de otros gases como el peróxido de hidrógeno y los compuestos carbonilos (aldehídos y cetonas) son necesarias, y deberían incluirse rutinariamente en estudios en áreas con densidades de vegetación altas.

Por último, las determinaciones analíticas realizadas en este trabajo deben mejorarse mediante el uso de sistemas analíticos más específicos, como el uso rutinario de GC-MS. Al mismo tiempo, las metodologías analíticas empleadas deberían someterse a pruebas de comparación entre laboratorios, lo cual podría mejorar las capacidades de los laboratorios participantes y establecer la validez de los datos obtenidos en este tipo de estudios.

V. REFERENCIAS

- Alder, L. A., Hill, P.T., Holland, J., Lantos, S. M., Lee, J. D., MacNeil, J., O'Rangers, P., van Zoonen, A., Ambrus. Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations of organic chemicals. AOAC/FAO/IAEA/IUPAC, 1999. pp. 1-8.
- Allan, B. J., N., Carslaw, H., Coe, R. A., Burgess, J. M. C., Plane. 1999. Observations of the Nitrate Radical in the Marine Boundary Layer. *J. Atmos. Chem.* 33:129-154.
- Atkinson, R., J. Arey. 1998. Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds. *Acc. Chem. Res.*, 31:574 -583.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe. 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 3625–4055.
- Atlas, E., S. Schauffer. 1991. Analysis of Alkyl Nitrates and Selected Halocarbons in the Ambient Atmosphere Using a Charcoal Preconcentration Technique. *Environ. Sci. Technol.*, 25:61-67.
- Barnes, I., K. J. Rudzinski. 2006. Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes. Springer Verlag, Netherlands, pp. 261-277.
- Bartenbach, S., J. Williams, C. Plass-Dülmer, H. Berresheim, J. Lelieveld. 2007. In-situ measurement of reactive hydrocarbons at Hohenpeissenberg with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC-FID): use in estimating HO and NO₃. *Atmos. Chem. Phys.*, 7: 1-14.
- Bermúdez, F., C. Hernández, J. J. Castro. 2005. Plan de manejo de la Reserva Biológica Monteverde. Monteverde, Puntarenas, Costa Rica, pp. 26-59.

- Blake, N., D.R. Blake, I.J., Simpson, J.P., Lopez, N.A., Johnston, A.L., Swanson, A.S., Katzenstein, S. Meinardi, B.C., Sive, J.J., Colman, E., Atlas, F., Flocke, S.A., Vay, M.A., Avery, F.S., Rowland. 2001. Large-scale latitudinal and vertical distributions of NMHCs and selected halocarbons in the troposphere over the Pacific Ocean during the March-April 1999 Pacific Exploratory Mission (PEM-Tropics B). *J. Geophys. Res.*, 106: 32627-32644.
- Bonn, B. 2002. Bestimmung der Grössenverteilung von sekundären organischen Aerosolen aus der Photooxidation biogener Terpene. Tesis de Doctorado en Ciencias Naturales, Facultad de Física, Universidad Johannes Gutenberg, Mainz, Alemania, pp. 10-27.
- Boy, M., T. Petäjä 1, M. Dal Maso, Ü. Rannik, J. Rinne, P. Aalto, A. Laaksonen, P. Vaattovaara, J. Joutsensaari, T. Hoffmann, J. Warnke, M. Apostolaki, E. G. Stephanou, M. Tsapakis, A. Kouvarakis, C. Pio, A. Carvalho, A. Römpp, G. Moortgat, C. Spirig, A. Guenther, J. Greenberg, P. Ciccioli, and M. Kulmala. 2003. Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 3769-3831.
- Brancaleoni, E., M. Scovarenti, M. Frattoni, R. Mabilia, P. Ciccioli. 1999. Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. *J. Chromatogr. A.*, 845:317-328.
- Cao, X.L., N. Hewitt. 1994. Study of the Degradation by Ozone of Adsorbents and of Hydrocarbons Adsorbed during the Passive Sampling of Air. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 757-762.
- Ciccioli, P., E. Brancaleoni, M. Frattoni, S. Marta, A. Brachetti, M. Vitullo, G. Tirone, R. Valentini. 2003. Relaxed eddy accumulation, a new technique for measuring emission and deposition fluxes of volatile organic compounds by capillary gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 985:283-296.

- Committee on the Atmosphere and the Biosphere, Board on Agriculture and Renewable Resources, Commission on Natural Resources, National Research Council. 1981. Atmosphere-Biosphere Interactions: Toward a Better Understanding of the Ecological Consequences of Fossil Fuel Combustion. National Academy of Sciences, EE.UU., pp. 64-70.
- Criegee, R. 1975. Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.*, 87: 765-771.
- Dettmer, K., W., Engewald. 2003. Ambient Air Analysis of Volatile Organic Compounds Using Adsorptive Enrichment. *Chrom. Suppl.*, 57:339-347.
- Draxler, R.R., G.D., Rolph, 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Dreyfus, G. B., G. W. Schade, A. H. Goldstein. 2002. Observational constraints on the contribution of isoprene oxidation to ozone production on the western slope of the Sierra Nevada, California, *J. Geophys. Res.*, 107: 4365.
- Esquivel, G.; J., Valdés. Implementación de la metodología analítica para la determinación de metil tert-butil éter (MTBE) en aire. II Congreso Iberoamericano y IV Congreso Argentino de Química Analítico, Buenos Aires, Argentina, Agosto 2007.
- Finlayson-Pitts, B. J., J. N., Pitts Jr. 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, San Diego, EE.UU. pp. 56-75.
- Fuentes, F.D., D. Wang, D. R. Bowling, M. Potosnak, R. K. Monson, W. S. Goliff, W. R., Stockwell. 2006. Biogenic Hydrocarbon Chemistry within and Above a Mixed Deciduous Forest. *J. Atmos. Chem.*, DOI 10.1007/s10874-006-9048-4.
- Graedel, T.E., P.J., Crutzen. 1993. Atmospheric Change: An Earth System Perspective. AT&T, EE.UU., pp. 257, 306.

- Hallquist, M., I. Wängberg, E., Ljungström, I. Barnes, K., H., Becker. 1999. Aerosol and product yields from NO₃ radical-initiated oxidation of selected monoterpenes. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 553-559.
- Harrison, R. M. 1999. El medio ambiente: Introducción a la Química Medioambiental y a la Contaminación. Editorial Acribia S.A., Zaragoza, España. pp. 57-61.
- Helmig, D., J., Greenberg. 1994. Artifact formation from the use of potassium-iodide-based ozone traps during atmospheric sampling of trace organic gases. *J. High Resol. Chrom.* 18:15-18.
- Helmig, D., L., Vierling. 1995. Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases. *Anal. Chem.*, 67:4380-4386.
- Helmig, D. 1997. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic compounds trace gases. *Atmos. Environ.*, 21:3635-3651.
- Helmig, D., J. Greenberg, A. Guenther, P. Zimmerman. 1998. Volatile organic compounds and isoprene oxidation products at a temperate deciduous forest site. *J. Geophys. Res.*, 103:23397-22414.
- Hoffmann, T. P. Jacob, M. Linscheid, K. Klockow. 1993. Measurements of biogenic hydrocarbons and their atmospheric degradation in forests. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 52:29-37.
- Hoffmann, T. 1995. Adsorptive preconcentration technique including oxidant scavenging for the measurement of reactive natural hydrocarbons in ambient air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351:41-47.
- Holzinger, R., A. Lee, M. McKay, A. H. Goldstein. 2006. Seasonal variability of monoterpene emission factors for a Ponderosa pine plantation in California. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 1267-1274.

- Johnston, N. A., J.J., Colman, D.R. Blake, M. J. Prather, F. S., Rowland. 2002. On the variability of tropospheric gases: Sampling, loss patterns, and lifetime. *J. Geophys. Res.*, 107:ACH 4.1-4.11
- Junge, C. E. 1974. Residence time and variability of tropospheric trace gases, *Tellus*, 26: 477-488.
- Jüttner, F. 1988. A cryotrap technique for the quantitation of monoterpenes in humid and ozone-rich forest air. *J. Chromatogr.*, 442:157-163.
- Kalabokas, J.G. Bartzis, T. Bomboi, P., Ciccioli, S., Cieslik, R. Dlugi, P. Foster, D. Kotzias, R. Steinbrecher. 1997. Ambient atmospheric trace gas concentrations and meteorological parameters during the first BEMA measuring campaign on May 1994 at Castelporziano, Italy. *Atmos. Environ.*, 31:67-77.
- Karl, T., P. J. Crutzen, M. Mandl, M. Staudinger, A. Guenther, A. Jordan, R. Fall, W., Lindinger. 2001. Variability-lifetime relationship of VOCs observed at the Sonnblick Observatory 1999: Estimation of HO-densities. *Atmos. Environ.*, 35:5287-5300.
- Karl, T., M. Potosnak, A., Guenther, E. Nemitz, A., Turnipseed, B. Baker, C. Geron. 2003. Fine-scale Source Distribution of Biogenic VOCs Measured by Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. *Eos Trans. AGU*, 84:46, *Fall Meet. Suppl.*, Abstract A21F.
- Kesselmeier, J., M. Staudt. 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *J. Atmos. Chem.*, 33: 23-88.
- Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M.O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, Telles de Oliva, T. Tavares, P. Artaxo. 2000. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.*, 34:4063-4072.
- Kesselmeier, J., P. Ciccioli, U. Kuhn, P. Stefani, T. Biesenthal, S. Rottenberger, A. Wolf, M. Vitullo, R. Valentini, A. Nobre, P. Kabat, M.O.

- Andreae. 2002. Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget. *Global Biogeochem. Cycles.*, 16:1126-1134.
- Koch, S., R., Winterhalter, A., Koloff, E., Uherek, P., Neeb, G. K., Moortgat: Formation of carboxylic acids in the gas phase ozonolysis of monoterpenes. Proceedings of the EC/Eurotrac-2 Joint Workshop "Chemical Processes and Mechanisms", and "Chemical Mechanism Development" Aachen, Alemania, 1999.
 - Kuhn, U., S. Rottenberger, T. Biesenthal, A. Wolf, G. Schebeske, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, T. M. Tavares, J. Kesselmeier. 2002. Isoprene and monoterpene emissions of Amazonian tree species during the wet season: Direct and indirect investigations on controlling environmental functions. *J. Geophys. Res.*, 107:8071-8083
 - Kuhn, U., M. O. Andreae, C. Ammann, A. C. Araújo, E. Brancaleoni, P. Ciccioli, T. Dindorf, M. Frattoni, L. V. Gatti, L. Ganzeveld, B. Kruijt, J. Lelieveld, J. Lloyd, F. X. Meixner, A. D. Nobre, U. Pöschl, C. Spirig, P. Stefani, A. Thielmann, R. Valentini, and J. Kesselmeier. 2007. Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 641-708.
 - Lamb, B., A. Guenther, D. Gay, H. Westberg. 1987. A national inventory of biogenic hydrocarbons emissions. *Atmos. Environ.*, 21:1695-1705.
 - Larsen, B., T. Bomboi, E. Brancaleoni, A. Calogirou, A. Cencinato, C. Coeur, I. Chatzianestis, M. Duane, M. Frattoni, J. L. Fugit, U. Hansen, V. Jacob, N. Mimikos, T. Hoffmann, S. Owen, R. Pérez-Pastor, A. Reichmann, G. Seufert, M. Staudt, R. Steinbrecher. 1997. Sampling and analysis of terpenes in air. An interlaboratory comparison. *Atmos. Environ.*, 31:35-49.
 - Larsen, B. D., Di Bella, M., Glasius, R., Winterhalter, N.R., Jensen, J., Hjorth. 2001. Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, 38:231-276.

- Lauwaars, M., E., Anklam. 1998. Method validation and reference materials. *Accred. Qual. Assur.* 9:253–258
- Lee, A., G. W. Schade, R. Holzinger, A. H. Goldstein. 2004. A comparison of new measurements of total monoterpene flux with improved measurements of speciated monoterpene flux. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4: 7819-7835.
- Lee, A. A. H. Goldstein, M. D. Keywood, S. Gao, V. Varutbangkul, R. Bahreini, N. L. Ng, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld. 2006. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *J. Geophys. Res.*, 111:443-460.
- Lelieveld, J. Atmospheric Chemistry. SOLAS Summer School. Cargèse, Corsica. Junio-Julio, 2003.
- Lerdau, M., A. Guenther. 1997. Plant production and emission of volatile organic compounds. *Bioscience*, 47: 373-383.
- Lodge, J.P. 1989. Methods of Air Sampling and Analysis. Lewis Publishers Inc., Michigan, EE.UU. pp.403-405.
- Löfgren L. 1992. Determination of Volatile Hydrocarbons in Urban air. Tesis de Doctorado. Department of Chemical Environmental Science, Chalmers University of Technology, Göteborg, Suecia, pp. 3-5.
- Martínez, E., B., Cabañas, A. Aranda, P. Martín, S. Salgado. 1999. Absolute Rate Coefficients for the Gas-Phase Reactions of NO₃ Radical with a Series of Monoterpenes at T = 298 to 433 K. *J. Atmos. Chem.*, 33:265-282.
- Muñoz, A.C., W., Fernández, J. A., Gutiérrez, E., Zárate. 2002. Variación estacional del viento en Costa Rica y su relación con los regímenes de lluvia. *Top. Meteor. Oceanog.* 9: 1-13.
- Ng, N. L., A. J., Kwan, J. D., Surratt, A. W. H., Chan, P. S., Chhabra, A., Sorooshian, H. O. T., Pye, J. D., Crouse, P. O., Wennberg, R. C., Flagan, J. H., Seinfeld. 2008. Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO₃). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8: 3163-3226.

- Purves, D.W., J.P. Caspersenw, P. R. Moorcroftz, G.C. Hurtt, S. W. Pacala. 2004. Human-induced changes in US biogenic volatile organic compound emissions: evidence from long-term forest inventory data. *Global Change Biol.*, 10: 1737-1755.
- Rodríguez-Harrison, F.A. 2001. Desarrollo de un Sistema para el Análisis de Hidrocarburos diferentes al Metano en Aire. Tesis de Maestría. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, pp. 34-62.
- Röckmann, Th., C.A.M., Brenninkmeijer, P., Neeb, P.J., Crutzen. 1998. Ozonolysis of nonmethane hydrocarbons as a source of the observed mass independent oxygen isotope enrichment in tropospheric CO. *J. Geophys. Res.*, 103: 1463-1470.
- Sandoval-Soto, L. 2002. Der Austausch von Carbonylsulfid (COS) zwischen Vegetation un Atmosphäre unter erhöhter CO₂-Umgebungskonzentration. Tesis de Doctorado en Ciencias Naturales, Facultad de Biología, Universidad Johannes Gutenberg, Mainz, Alemania, pp. 9-14.
- Schade, G.W., A.H., Goldstein, M.S., Lamanna. 1999. Are Monoterpenes Emissions Influenced by Humidity? *Geophys. Res. Letters*, 26: 2187-2190.
- Slemr, J., F., Slemr, H., D'Souza, R. Partridge. 2004. Study of the relative response factors of various gas chromatograph-flame ionisation detector systems for measurement of C₂-C₉ hydrocarbons in air. *J. Chromatogr.*, 1061:75-84.
- Saxton, J. E., A. C., Lewis, J. H., Kettlewell, M. Z., Ozel, F., Gogus, Y., Boni, S. O. U., Korogone, D.. Serça. 2007. Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:4095-4106.
- Seinfeld, J., S. Pandis. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change. Wiley Interscience Publication, USA, pp. 234-292.

- Strömvall, A.M., G. Petersson. 1992. Protection of terpenes against oxidative and acid decomposition on adsorbent cartridges. *J. Chromatogr.*, 589:385-389.
- The National Risk Management Research Laboratory. 1999. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Method TO-1, Second Edition. EPA/625/R-96/010b, U.S. EPA, Washington D.C.
- The United States Federal Register. 2001. Code of Federal Regulations, 40 CFR – Chapter 1 – Part 136, Appendix B: Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit. The United States of America Federal Register, USA, pp. 1-4.
- Van den Dool, H., P.D., Kratz. 1963. A generalization of the retention index system including liner temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatogr.*, 11:463-467
- Williams J., N. Yassaa, S. Bartenbach, J. Lelieveld. 2006. Mirror image hydrocarbons from Tropical and Boreal forests. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 6: 9583-9602.
- www.cct.or.cr/reserva_monteverde. 25 de Julio de 2007.

VI. ANEXOS

6.1 Constantes de reacción del isopreno y de los monoterpenos con el ozono y los radicales OH y NO₃ a 298 K.

Cuadro 6. Constantes de reacción del isopreno y de los monoterpenos con el ozono y los radicales OH y NO₃ a 298 K.

Analito	O ₃ ¹ x 10 ¹⁷ cm ³ molecula ⁻¹ s ⁻¹	OH ¹ x 10 ¹¹ cm ³ molecula ⁻¹ s ⁻¹	NO ₃ ² x 10 ¹² cm ³ molecula ⁻¹ s ⁻¹
Isopreno	1,3	9,9	0,70 ³
α-pineno	8,7	5,3	5,9
β-pineno	1,5	7,7	2,1
Δ ³ -careno	3,7	8,7	9,1
d-limoneno	20	17	9,4
γ-terpineno	14	18	2,4

¹. Seinfeld y Pandis, 1998; Atkinson *et al.*, 2006.

². Martínez *et al.*, 1999.

³. Ng *et al.*, 2008.

6.2 Muestra de cálculo para la determinación de la concentración de un hidrocarburo biogénico en aire.

El cálculo de la concentración de isopreno en una muestra de aire recolectada en la Reserva Biológica Monteverde se llevó a cabo mediante la siguiente ecuación:

6.3 Cálculo del límite de detección y cuantificación del método de análisis del isopreno y de los monoterpenos en aire.

Para el cálculo del límite de detección y cuantificación del método de análisis utilizado para la determinación de los hidrocarburos biogénicos en aire se siguieron los lineamientos recomendados por la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC) y la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Lauwaars y Anklam, 1998; Adler *et al.*, 1999), así como el método recomendado por The United States Federal Register (2001). En esta metodología se establece que el límite de detección de un sistema cromatográfico es igual a la cantidad o concentración de analito que produce una señal tres veces mayor al ruido de la línea de base, es decir que la relación señal-ruido (S/N) es igual a 3, mientras que el límite de cuantificación se establece cuando la relación S/N es igual a 10.

Se determinó el ruido promedio de la línea de base del GC-FID mensualmente entre marzo y octubre. En promedio el ruido medido fue $229,53 \pm 0,01 \mu\text{V}^*\text{s}$ ($n=10$), por lo que el límite de detección se estableció en $688,59 \pm 0,03 \mu\text{V}^*\text{s}$ y el límite de cuantificación en $2295,3 \pm 0,1 \mu\text{V}^*\text{s}$. El límite de detección y cuantificación promedio del isopreno corresponden a 6 pptv y 16 pptv, respectivamente; mientras que el límite de detección y cuantificación promedio de los monoterpenos corresponden a 2 pptv y 6 pptv, respectivamente. Estos valores se estimaron con un 95% de confianza y para $n= 10$. Los límites de detección y cuantificación se calcularon para un volumen de muestreo promedio igual a 23,9 L.

6.4 Cálculo de los índices de retención del isopreno y de los monoterpenos en una columna capilar de metil silicona, tipo DB-1.

Para el cálculo de los índices de retención de los hidrocarburos biogénicos estudiados se utilizó la metodología descrita por Van den Dool y Kratz (1963). Estos autores demostraron que el índice de retención de un compuesto en una

Cuadro 7. Tiempos de retención del propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-undecano, del isopreno y de los monoterpenos determinados por GC-FID.

Analito	Tiempo de retención ($\pm 0,001$ minutos)
Propano	3,197
n-butano	3,653
n-pentano	4,783
Isopreno	6,915
n-hexano	7,208
α -pineno	21,345
β -pineno	22,580
Δ^3 -careno	23,952
d-limoneno	24,431
γ -terpineno	25,125
n-undecano	28,545

fase estacionaria específica, y sobre la cual se separó utilizando un programa de temperatura, se puede calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I = 100 \frac{X - M_n}{M_{n+1} - M_n} + 100n \quad (5)$$

donde:

I es el índice de retención del compuesto de interés,

X es el tiempo de retención del compuesto de interés,

M_n es el tiempo de retención del n-alcano que eluye antes que el compuesto de interés,

M_{n+1} es tiempo de retención que eluye después del compuesto de interés, y

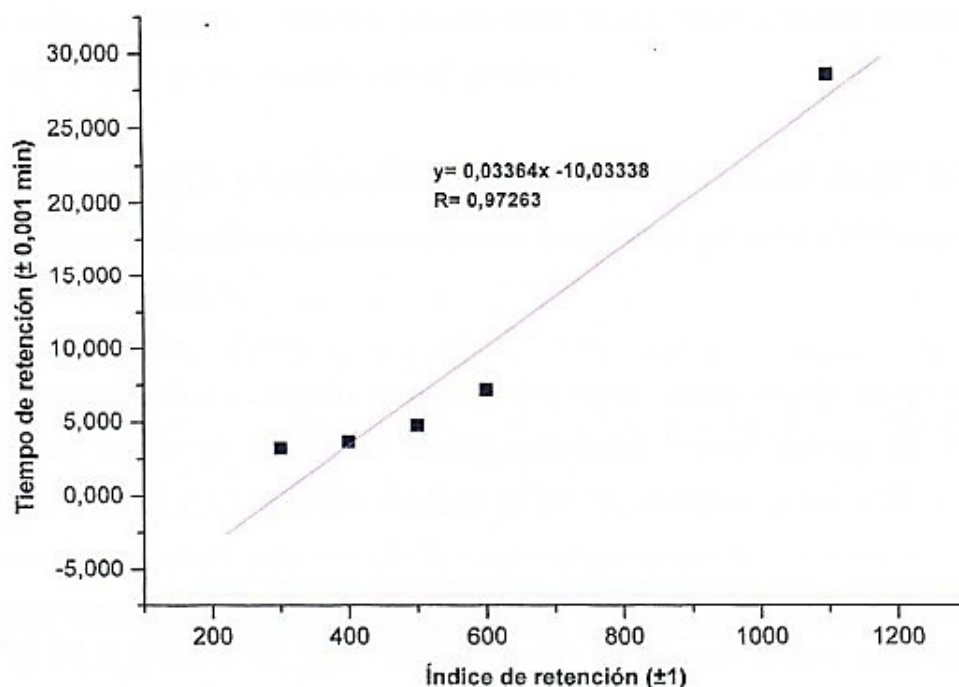


Figura 21. Variación de los tiempos de retención de los n-alcenos con respecto a los índices de retención en una columna tipo DB-1.

n es el número de átomos del n-alceno que eluye primero que el compuesto de interés.

De acuerdo con la ecuación 5, los índices de retención de los n-alcenos varían linealmente con el tiempo de retención de cada uno de ellos, por lo que es posible obtener una curva de calibración que permita estimar los índices de retención de varios compuestos si se conocen los tiempos de retención de varios n-alcenos en una columna específica. En el cuadro 7 se muestran los tiempos de retención de cinco n-alcenos, así como los tiempos de retención de los hidrocarburos biogénicos analizados. Si se grafican los tiempos de retención de los n-alcenos contra sus índices de retención, los cuales son iguales a 100 veces el número de átomos de carbono presentes en la molécula por definición, se obtiene una línea recta, tal y como se muestra en la figura 21. A partir de la ecuación lineal obtenida

se pueden calcular los índices de retención de los hidrocarburos biogénicos. Los valores obtenidos se muestran en el cuadro 3.

6.5 Estimación de la concentración del radical OH a partir de la variación de la concentración de los hidrocarburos biogénicos en aire y el tiempo de vida media atmosférico.

De acuerdo con la ecuación 1, la variación de la concentración de un compuesto orgánico volátil en el aire se puede relacionar con el tiempo de vida media atmosférico, el cual depende durante el día de la concentración del ozono y del radical OH, mientras que durante la noche depende de la concentración del ozono y del radical NO₃. Si se calcula esta variación para varios compuestos presentes en la misma masa de aire, la ecuación 1 se puede utilizar para estimar las concentraciones de los dos radicales en cuestión, siempre y cuando se conozca la concentración de ozono en el sitio de muestreo. Con el fin de ejemplificar los cálculos involucrados en este proceso, se estimará la concentración del radical OH entre el 16 y 17 de febrero en Monteverde, utilizando las concentraciones del isopreno, del α-pineno, del β-pineno y del d-limoneno que se obtuvieron a partir de ocho muestras recolectadas con canisters.

En el cuadro 8 se muestran las concentraciones de los cuatro hidrocarburos, así como el logaritmo natural de cada una de las concentraciones (lnX) y la desviación estándar (σlnX) del logaritmo natural de las ocho concentraciones. De acuerdo a la ecuación 1, los valores de σlnX obtenidos para cada hidrocarburo se grafican contra el tiempo de vida media de cada especie.

Para calcular el tiempo de vida media atmosférico se deben conocer las concentraciones del radical OH y del ozono en el sitio de muestreo. El tiempo de vida media de cada especie se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$\tau_{\text{día}} = \frac{1}{(K_{\text{ozono}} \times O_3) + (K_{\text{OH}} \times OH)} \times 3600 \times 24 \quad (6)$$

Cuadro 8. Cálculo de la desviación estándar del logaritmo natural de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos analizados en Monteverde.

Isopreno pptv	ln X	α -pineno pptv	ln X	β -pineno pptv	ln X	d-limoneno pptv	ln X
214	5,365	11	2,429	7	2,011	12	2,515
92	4,519	7	1,921	3	1,130	66	4,186
173	5,151	5	1,662	3	0,926	2	0,501
180	5,196	3	1,237	2	0,546	1	0,341
77	4,345	10	2,264	4	1,328	2	0,771
270	5,598	23	3,145	8	2,106	6	1,774
84	4,432	5	1,674	2	0,847	4	1,334
160	5,076	10	2,323	6	1,773	6	1,720
$\sigma \ln X$	0,467		0,589		0,575		1,260

donde $T_{\text{días}}$ es el tiempo de vida media atmosférico en días,

K_{ozono} es la constante de reacción del hidrocarburo con el ozono,

O_3 es la concentración diurna promedio medida en Monteverde,

K_{OH} es la constante de reacción del hidrocarburo con el radical OH, y

OH es la concentración promedio del radical OH en Monteverde.

Se asumió que en febrero la concentración de ozono en Monteverde fue $8,26 \times 10^{11}$ moléculas cm^{-3} . Debido a que la concentración del radical OH se desconoce, su concentración se puede estimar utilizando el coeficiente de correlación de la ecuación 1, el cual varía de acuerdo al tiempo de vida de cada especie. El valor óptimo de la concentración del radical OH se obtiene cuando el coeficiente de correlación alcanza un valor máximo. La variación del coeficiente de correlación de

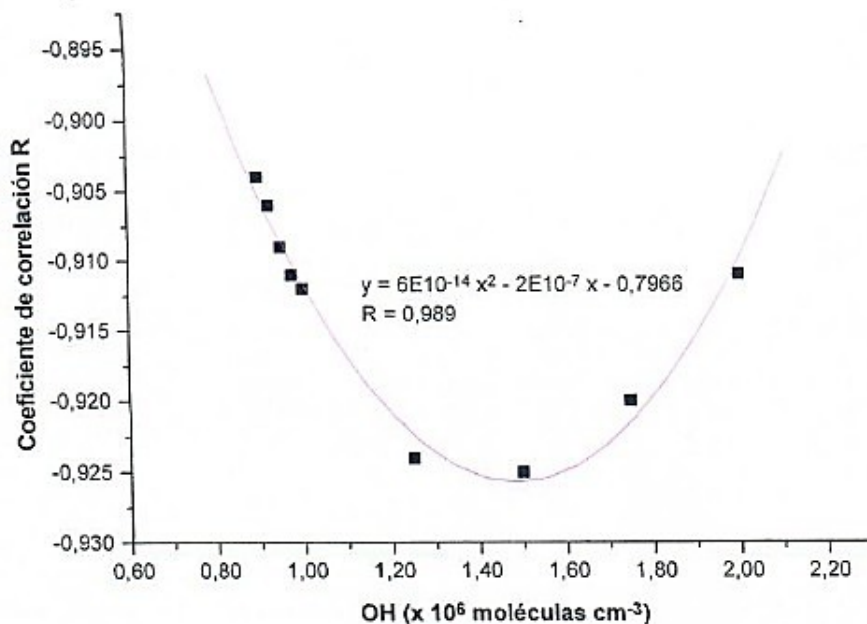


Figura 22. Optimización de la concentración del radical OH utilizando el coeficiente de correlación de la ecuación utilizada para relacionar el tiempo de residencia y la variación de las concentraciones de los hidrocarburos biogénicos

la ecuación 1 con respecto a la concentración del radical OH se muestra en la figura 22.

A partir de la regresión cuadrática mostrada en la figura 22, la concentración óptima del radical OH se obtiene calculando el mínimo de esta curva. La concentración del radical OH estimada en febrero fue $1,67 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} .