

Análisis de compuestos orgánicos volátiles biogénicos en el Parque Natural Valderejo (España)

Analysis of biogenic volatile organic biogenic volatile organic compounds in Valderejo Natural Park (Spain)

Jarol Derley Ramón Valencia¹ Dino Carmelo Manco-Jaraba² Belcy Hernández Tabaco³

¹PhD. En Ingeniería Ambiental, Universidad de Pamplona. Grupo de Investigación Agua, Aire y Suelo (GIAAS), Pamplona, Colombia.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4929-8544>

Email: jarol.ramon@unipamplona.edu.co

²M. Sc. Gestión Ambiental y Energética en las Organizaciones, Universidad de La Guajira. Email: dinomancojaraba@gmail.com,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8506-094X>

Email: dinomancojaraba@gmail.com o dcmancoj@uniguajira.edu.co

³Ingeniera Ambiental, Universidad de Pamplona, Grupo de Investigación Agua, Aire y Suelo (GIAAS), Pamplona, Colombia.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2326-2332>

Email: belsy.hernandez@unipamplona.edu.co

Cite this article as: J. D. Ramón, D. C. Manco-Jaraba, B. Hernández, "Análisis de compuestos orgánicos volátiles biogénicos en el Parque Natural Valderejo (España)", *Prospectiva*, Vol 22, N° 2 2024.

Recibido: 15/05/2024 / Aceptado: 07/10/2024

<http://doi.org/10.15665/rp.v22i2.3666>

RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son una amplia gama de sustancias químicas que contienen carbono y se caracterizan por tener alta volatilidad generados por diferentes tipos de fuente. Esta investigación tiene como objetivo analizar los compuestos orgánicos volátiles biogénicos en el parque natural Valderejo (España). Metodológicamente inicialmente se realizó revisión en las diferentes bases de datos académicas y científicas; posteriormente, salidas de campo, 45 tomas de muestras, descripción, registros e información general. Se implementó la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de llama para la monitorización de los COV permitiendo operación durante largos periodos de tiempo de forma automática y semidesatendida, accediendo una toma directa e instalación de estaciones de vigilancia con operación por control remoto. Para el muestro directo y análisis en línea se utilizó Turbomatrix, diseñado para introducir patrón de calibración o muestra de aire ambiente al sistema de desorción térmica. Entre los años 2010 y 2012 el 90% de las muestras analizadas presentaron dos señales cromatográficas al final del canal B, permitiendo identificar monoterpenos 1 y 2, asociados con la respiración de las plantas.

Palabras clave: Fotoquímica, Ozono troposférico, Compuestos Orgánicos Volátiles Biogénicos (COVB), Adsorbente Tenax TA, CG-FID.

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) are a wide range of carbon-containing chemicals characterized by high volatility generated by different types of sources. This research aims to analyze biogenic volatile organic compounds in the Valderejo Natural Park (Spain). Methodologically, a review was initially carried out in the different academic and scientific databases; subsequently, field trips, 45 sample collections, description, records and general information were carried out. The gas chromatography technique with a flame ionization detector was implemented for VOC monitoring, allowing operation for long periods of time in an automatic and semi-unattended manner, accessing a direct intake and installing monitoring stations with remote control operation. For direct sampling and on-line analysis, Turbomatrix was used, designed to introduce a calibration standard or ambient air sample to the thermal desorption system. Between 2010 and 2012, 90% of the samples analyzed showed two chromatographic signals at the end of channel B, allowing the identification of monoterpenes 1 and 2, associated with plant respiration.

Keywords: Photochemistry, Tropospheric ozone, Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC), Tenax TA Adsorbent, CG-FID.

1. INTRODUCCIÓN

A escala global, los compuestos orgánicos volátiles (COV) son generados por fuentes móviles o fijas, tanto de origen antropogénico como natural y tienen un impacto significativo en los niveles máximos permisibles en la atmósfera [1]–[5]; destacando que las principales fuentes de emisión de hidrocarburos a la atmósfera son naturales emitiéndose 1000 Tg a⁻¹ [6]. Los hidrocarburos emitidos como consecuencia de la actividad humana constituyen aproximadamente entre una séptima y décima parte de los hidrocarburos totales en la atmósfera [7]. Sin embargo, cuando se considera una zona concreta, principalmente urbana, industrial o rural la proporción en la que contribuyen las fuentes naturales y antropogénicas puede verse alterada debido a que existen fuentes estacionarias específicas que emiten diversos COV [8], [9].

Las fuentes naturales emiten compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVB) derivado de alta reactividad con radicales de •OH, ozono y nitrato, permitiendo su participación activa para la formación de smog fotoquímico [10] y otros oxidantes en la atmósfera como radicales hidropéroxilo (HO₂•) y alquilperóxilo (RO₂•), así como en la formación de partículas secundarias finas [11], [12]. Las principales fuentes naturales que emiten compuestos biogénicos son la degradación bacteriana de materia orgánica y vegetación, océanos, emisiones de las plantas y árboles, y los incendios forestales. De ellas, las más importantes y frecuentemente estudiadas son las emisiones de COV procedentes de la vegetación: isopreno y terpenos [13]–[17], además de otros compuestos oxigenados, sobre todo compuestos carbonílicos y alcoholes. El isopreno (C₅H₈), es una sustancia emitida fundamentalmente por árboles de hoja caduca, mientras que las coníferas emiten principalmente por monoterpenos (C₁₀H₁₆) [18]–[21]. Además del tipo de compuestos emitidos por las plantas, hay que tener en cuenta que los niveles de concentración de COVB en aire ambiente están influenciados por diversos factores ambientales que no son fáciles de controlar: intensidad de radiación solar, temperatura, humedad, composición del suelo, etc., [22]–[24]. La reactividad con oxidantes fotoquímicos de los COVB es muy alta y presentan, por tanto, tiempos de vida muy cortos [25], [26]. Sin embargo, algunos estudios han detectado concentraciones de isopreno que se correlacionan con otros compuestos de origen antropogénico [27]–[30], fuentes como los generados por los humos de los combustibles de vehículos [31], [32].

Este estudio tiene como objetivo analizar los compuestos orgánicos volátiles biogénicos en el parque natural Valderejo (España), con la finalidad de estudiar los compuestos biogénicos para identificar sus fuentes y evaluar su densidad e intensidad en entornos rurales, con el fin de desarrollar estrategias de monitoreo y mitigación. Estos compuestos son precursores del ozono troposférico, el cual actúa como un forzador climático al contribuir al calentamiento global [7], [34]. El ozono, además de ser perjudicial para los seres

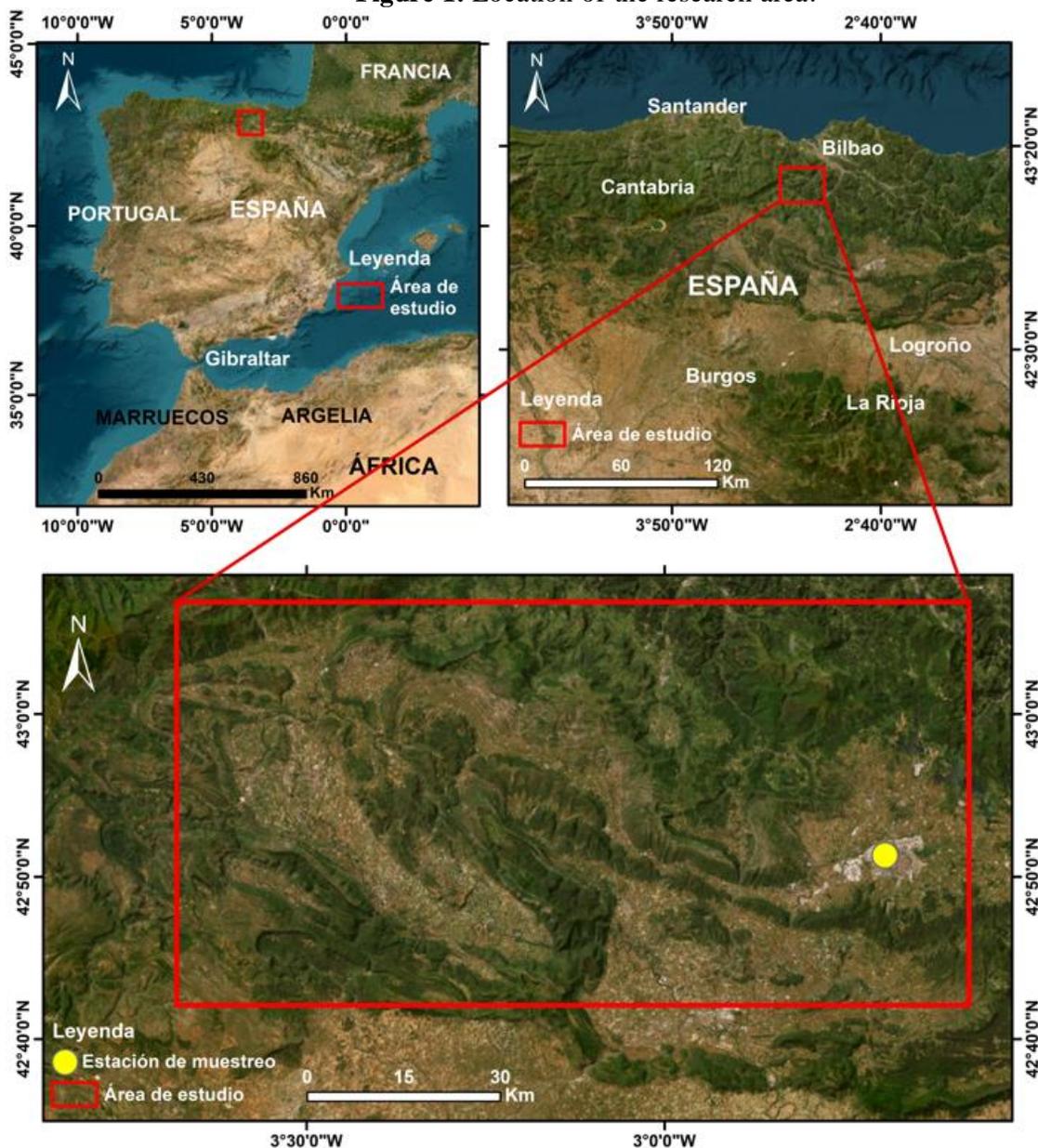
humanos y las plantas, es un contaminante atmosférico generado por los COVB, capaz de causar graves daños a la salud, como afecciones respiratorias [2]. Aunque el ozono no es un objetivo principal en el Acuerdo de París, la implementación de políticas para reducir las emisiones de sus precursores está alineada con los esfuerzos globales para alcanzar los objetivos climáticos y mejorar la salud ambiental y humana.

2. LOCALIZACIÓN

El área de estudio se encuentra ubicada en el Parque Natural Valderejo al extremo occidental de Álava España, con un área aproximada de 3500 hectáreas, altitudes entre 900 y 1235 metros.

Figura 1. Localización del área de investigación.

Figure 1. Location of the research area.



3. METODOLOGÍA

Inicialmente se realizó una revisión en las diferentes bases de datos académicas y científicas; posteriormente, salidas de campo, descripción, registros e información general. Para el muestro directo y análisis en línea se utilizó Turbomatrix TMX, diseñado para introducir patrón de calibración o muestra de aire ambiente al sistema de desorción térmica para el periodo de muestreo del 2010 a 2012 obteniendo 23.371 muestras procesadas y validadas. Se implementó la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de llama para la monitorización de COV debido a que permite la operación durante largos periodos de tiempo de forma automática semidesatendida, toma directa e instalación de estaciones de vigilancia con operación por control remoto.

El equipo analizador de COV, que determina los compuestos precursores de ozono, consta de un sistema de muestreo continuo, un cromatógrafo de gases CLARUS 500 con detectores de ionización de llama FID. Para el procesamiento de las muestras, se utilizó el software TotalChrom, el cual permitió programar secuencial y ordenadamente los cromatogramas obtenidos cada hora. Este método de procesamiento programado facilitó la identificación y medición de los COVB registrados en la botella de calibración, con el objetivo de verificar el grado de confianza de las muestras analizadas.

La toma de muestra con adsorbentes inició preparando previamente los tubos de acero inoxidable con el fin de prevenir la contaminación del adsorbente y muestra de aire, a través del control de condicionantes de temperatura (300°C), flujo de gas (100 mL/min) y tiempo de análisis (20 minutos) preparando 45 tubos adsorbentes con Tenax TA. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) recomienda utilizar muestreo con tubos adsorbentes rellenos de Tenax TA para el análisis de COVB debido a su alta volatilidad [9], [33]. Seguidamente, se procedió a la toma de muestras y blancos a través de los equipos de muestreo secuencial (STS-25) de Perkin Elmer y dispositivo portátil diseñado específicamente para el muestreo continuo de aire, mediante un aspirador ambiental de aire utilizando una bomba de vacío. Luego, se procedió a desordenar los tubos adsorbentes para extraer los COVB y transferirlos a la trampa criogénica, donde se separaron utilizando la columna cromatográfica BP1, identificando compuestos cuyo número de átomos de carbono varía entre 5 y 12. La rampa de temperaturas en el horno cromatográfico alcanza los 250 °C durante un periodo de 10 minutos.

Se empleó estándares de calibración certificada por el National Physical Laboratory, la cual alberga patrones biogénicos como α -pineno, 3-careno, limoneno y 1,8-cineol, además de compuestos BTEX como benceno, tolueno, etilbenceno, m/p-xileno y o-xileno (Tabla 1). Antes de iniciar las pruebas con los tubos adsorbentes, se acondicionaron a 300°C durante 20 minutos. Luego, se suministró el gas que contiene los estándares biogénicos durante 20 minutos, manteniendo un caudal controlado de 30 mL/min, y posteriormente se desorbió durante 20 minutos a una temperatura de 300°C en el turbomatrix. Finalmente, se procedió a analizar en el cromatógrafo de gases en la columna BP-1, aplicando las medidas cromatográficas de las muestras de aire ambiente analizadas previamente.

Tabla. 1. Patrones biogénicos de la botella de calibración.

Table 1. Biogenic patterns of the calibration bottle.

Species Amount Fraction

(nmol/mol)

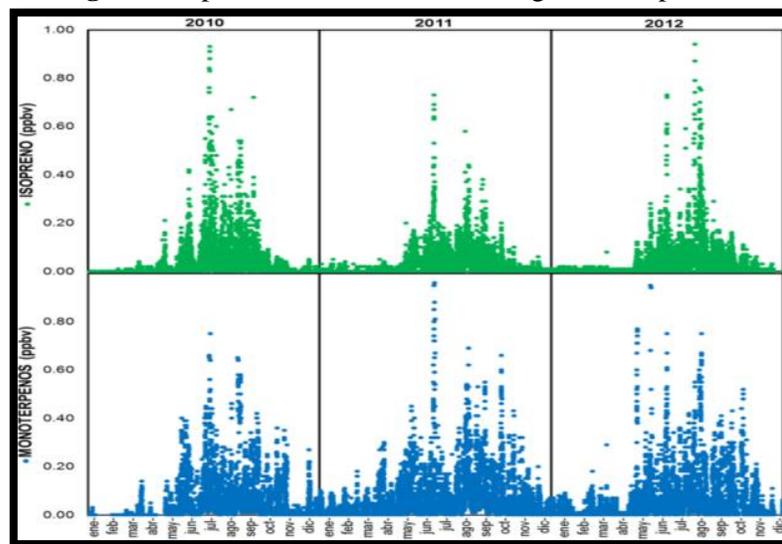
(+/-)- α -pinene*	1.95±0.06
+3-carene*	1.96±0.06
1,8-cineol*	1.96±0.14
Limonene*	1.98±0.06

4. GEOLOGÍA REGIONAL

4.1 Evolución de monoterpenos

Durante los años 2010 a 2012, se observó que el 90% de las muestras presentaron dos señales cromatográficas al final del canal B, permitiendo identificar el monoterpeno 1 y 2 originados por la respiración de las plantas [34]. El comportamiento anual de las concentraciones de isopreno y monoterpenos (Figura 2), evidencian aumento en los niveles de COVB durante los meses de mayo a octubre, que corresponden a la época de verano. Este aumento se atribuye a la mayor actividad respiratoria de las plantas, que asimilan carbono en mayor proporción durante este período.

Figura 2. Evolución espacio temporal de los compuestos biogénicos.
Figure 2. Space-time evolution of biogenic compounds.



Debido a alta reactividad los compuestos biogénicos poseen tiempos de vida reducido en la atmósfera facilitando ser eliminados por reacciones químicas, transformándose en ozono troposférico y partículas finas [2], [35], [36] indican que la concentración del monoterpeno 1 (3.26 ppbv) y monoterpeno 2 (9.47 ppbv) en el ambiente suelen ser reducidos, especialmente durante los días de mayor irradiación solar. Las áreas distantes de los centros urbanos exhiben concentraciones más altas de COVB (Figura 6).

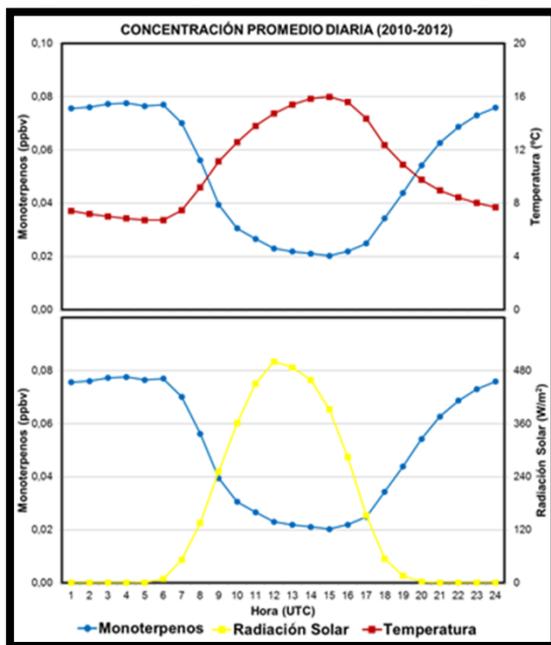
Los monoterpenos presentaron comportamientos inversamente proporcional a la temperatura e irradiación solar, implicando reducción en las concentraciones de los COVB a medida que aumenta el calor [7], [37], [41] (Figura 3). Durante la noche, las temperaturas son más bajas, permitiendo registros de concentraciones máximas de monoterpenos, mientras que durante el día se observan las concentraciones mínimas debido al aumento de las reacciones fotoquímicas [20].

La característica principal de los compuestos biogénicos emitidos en entornos rurales como parques naturales, es su corto tiempo de vida. En la familia de monoterpenos comunes en los ecosistemas forestales típicos de zonas montañosas en Europa se encuentran α -pineno, β -pineno y Δ^3 -careno [38], [39]. Sin embargo, si alteramos las condiciones normales de la planta, como exposición a la luz, desarrollo de hojas, variabilidad de humedad, temperatura, estrés o lesiones, las concentraciones de COVB tienden a aumentar [21].

Durante la noche el limoneno (monoterpeno) experimenta rápida reacción con el radical nitrato [40], [41]. En el Parque Natural de Valderejo, las emisiones de COVB especialmente de monoterpenos son menores debido a su corto tiempo de vida, lo que facilita su eliminación a través de los radicales [35].

Figura 3. Evolución diaria de los monoterpenos.

Figure 3. Daily evolution of monoterpenes.



4.2 Distribución cromatográfica de los monoterpenos

El α -pineno presenta en el GD-FID dos señales cromatográficas, distribuidas según su factor de respuesta en un 69% para monoterpeno 1 y 31% monoterpeno 2, determinando el valor real para su cuantificación (Figura 4). Así mismo, el 3-careno, limoneno y 1,8-cineol presentaron comportamientos similares, pero distinto al α -pineno, especie que abunda según las familias de las pináceas (Pinaceae) en el Parque Natural de Valderejo (Figura 5) distribuyéndose completamente en el segundo pico cromatográfico denominado monoterpeno 2.

Figura 4. Evolución cromatográfica para el α -pinene.

Figure 4. Chromatographic evolution for α -pinene.

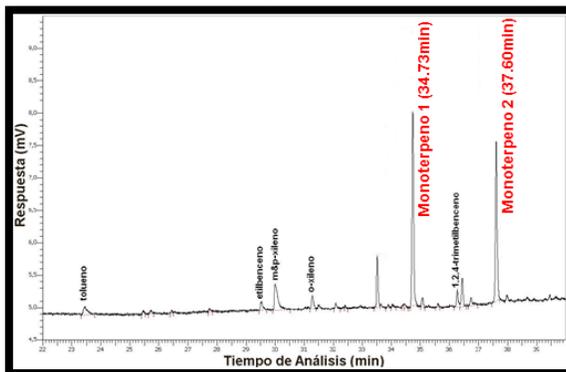
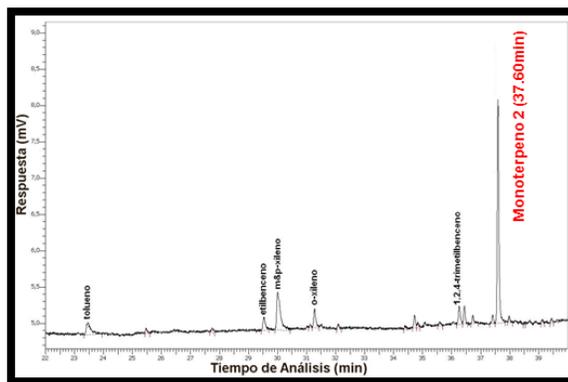


Figura 5. Evolución cromatográfica de los monoterpenos (Δ 3-careno, limoneno y 1,8 cineol).
Figure 5. Chromatographic evolution of monoterpenes (Δ 3-carene, limonene and 1,8 cineole).

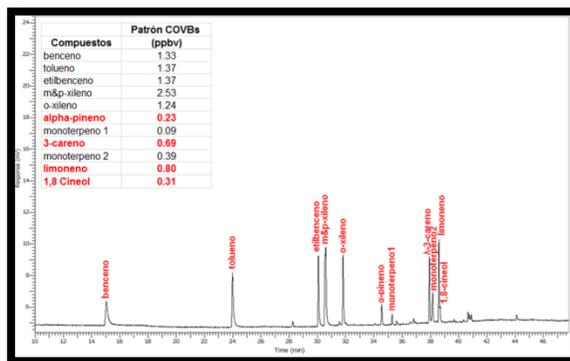


Los monoterpenos desempeñan un papel crucial en la dinámica atmosférica y ecológica de los ecosistemas forestales de Europa, siendo los principales compuestos emitidos y presentes en mayores concentraciones α -pineno, β -pineno y Δ 3-careno. Estos compuestos son particularmente relevantes debido a su abundancia e influencia en procesos como la formación de aerosoles orgánicos secundarios que impactan el clima local y global. Además, el limoneno se encuentra en concentraciones significativas en algunas zonas rurales, indicando la importancia e interacción entre vegetación y atmósfera, así como en la calidad del aire en áreas naturales. Por este motivo, se seleccionó la caracterización de estos compuestos en el Parque Natural de Valderejo, junto con 1,8-cineol (eucaliptol) y monoterpeno oxigenado de origen biogénico que resulta de la oxidación de los compuestos previamente mencionados. Asimismo, el patrón de relación señal/ruido en el canal B de los compuestos orgánicos volátiles pesados (mediante el uso de la columna BP-1) para monoterpenos en las muestras de aire ambiente presentan similitudes con el patrón observado en las calibraciones realizadas con los cuatro patrones biogénicos y analizadas en el GC-FID [40].

4.3 Identificación de monoterpenos aplicando la técnica de absorción activa

La Figura 6 presenta señales cromatográficas que corresponden a los estándares de botella de calibración, especialmente los compuestos biogénicos con los tiempos de retención para α -pinene de 34.55 minutos, β -carene de 37.93 minutos, limoneno de 38.60 minutos y por último 1,8-cineol 36.68 minutos, indicando que los picos cromatógrafos observados en la técnica GC-FID se distribuyen en el monoterpeno 1 a 35.28 minutos y monoterpeno 2 a 38.16 minutos. Es importante señalar que el proceso de toma de muestras en tubos adsorbentes puede presentar pérdidas debido a factores como la alta sensibilidad a la luz y la reactividad fotoquímica de los compuestos. Estas condiciones pueden alterar la estabilidad de las sustancias capturadas, afectando la precisión de los análisis posteriores.

Figura 6. Cromatograma de COV aplicando la técnica de absorción activa.
Figure 6. VOC chromatogram applying the active absorption technique.



los seis compuestos aromáticos presentaron recuperación promedio de 68% de las 2 ppbv certificadas. Esta pérdida de muestra puede atribuirse al proceso de transferencia desde la botella de calibración hasta el tubo adsorbente Tenax TA. Asimismo, se identificaron cuatro compuestos biogénicos presentes en el patrón gaseoso, junto con dos picos cromatográficos adicionales (santolina trieno y o-cimeno), que se manifestaron al pasar la muestra por el secador Nafion y preconcentrarse en la trampa fría (-30 °C). Estos resultados sugieren que el uso de tubos adsorbentes puede provocar la degradación de los compuestos biogénicos, generando nuevos compuestos con la misma cantidad de átomos de carbono [10]. Con las áreas registradas y concentración teórica en ppbv de la botella de calibración, se calculó el factor de respuesta (F.R.) para cada uno de los compuestos biogénicos (α -pinene: $4292.9\mu V \cdot s^{-1}$; +3-carene: $13043.9\mu V \cdot s^{-1}$; limoneno: $15245.0\mu V \cdot s^{-1}$ y 1,8-cineol: $5078.8\mu V \cdot s^{-1}$) el cual se aplica en las mediciones realizadas con tubos de acero inoxidable cargados con Tenax TA.

6. CONCLUSIONES

Durante los años 2010 y 2012 el 90% de las muestras analizadas presentaron dos señales cromatográficas al final del canal B, permitiendo identificar monoterpenos 1 y 2, asociados con la respiración de las plantas. El análisis anual de las concentraciones de isopreno y monoterpenos exhibieron aumento de los compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVB) entre los meses de mayo a octubre, (temporada de verano), atribuido a la mayor actividad respiratoria de las plantas, que asimilan carbono en mayor proporción durante este periodo. Se recomienda para grupos sensibles, como niños, ancianos, personas con enfermedades respiratorias y aquellos con problemas cardíacos, el aumento de los niveles de ozono en la atmósfera representa un riesgo significativo especialmente en los meses de verano donde se emite altas concentraciones de COVB que en presencia de luz solar generan ozono por reacciones químicas.

El compuesto biogénico más abundante de los monoterpenos es el α -pineno que se emite en dos señales cromatográficas separados, mientras que el Δ^3 -careno, limoneno y 1,8-cineol son emitidos totalmente en una señal cromatografica presentando niveles bajos de concentración.

La recuperación promedio del 68% de los seis compuestos aromáticos evaluados indicaron pérdida significativa de muestra, probablemente atribuida al proceso de transferencia desde la botella de calibración

al tubo adsorbente Tenax TA. Además, la identificación de los compuestos biogénicos en el patrón gaseoso, junto con la aparición de picos cromatográficos adicionales (santolina trieno y o-cimeno), sugiere que el uso de tubos adsorbentes puede provocar degradación de estos compuestos, generando otros con la misma cantidad de átomos de carbono. A partir de los datos obtenidos y cálculo de los factores de respuesta (F.R.) para cada compuesto biogénico permitieron mejorar la precisión y fiabilidad de los resultados en estudios posteriores.

7. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar agradecimientos al personal del Centro del Parque Natural de Valderejo por su amable colaboración durante la realización de las mediciones de campo, así como al Departamento de Medio Ambiente, Planificación Territorial, Agricultura y Pesca del Gobierno Vasco por proporcionar acceso a los datos meteorológicos y calidad del aire. Asimismo, se extiende un sincero agradecimiento al Grupo de Investigación Atmosférica de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Bilbao por su apoyo constante y su invaluable asistencia durante el desarrollo de esta investigación. Finalmente, se agradece al Grupo de Investigaciones Ambientales Agua, Aire y Suelo (GIAAS) de la Universidad de Pamplona por su valiosa colaboración y respaldo en este proyecto

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] C. Alves *et al.*, “Organic compounds in aerosols from selected European sites – Biogenic versus anthropogenic sources,” *Atmos. Environ.*, vol. 59, pp. 243–255, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.013>.
- [2] M. Navazo *et al.*, “Tres años de medida continua de precursores de ozono con alta resolución temporal en un área de fondo rural,” in *Actas X Congreso de Ingeniería Ambiental-Proma*, Ed. BEC - ETSI/UPV-EHU, Ed., Bilbao, 2006, pp. 325–340.
- [3] J. Llusà, J. Peñuelas, A. Guenther, and F. Rapparini, “Seasonal Variations in Terpene Emission Factors of Dominant Species in Four Ecosystems in NE Spain,” *Atmos. Environ.*, vol. 70, pp. 149–158, 2013.
- [4] P. V. Doskey, J. A. Porter, and P. A. Scheff, “Source Fingerprints for Volatile Nonmethane Hydrocarbons,” *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 42, pp. 1437–1445, 1992.
- [5] M. Tanaka, Y. Tsujimoto, T. Miyazaki, M. Warashina, and S. Wakamatsu, “Peculiarities of Volatile Hydrocarbon Emissions from several Types of Vehicles in Japan,” *Chemosph. - Glob. Chang. Sci.*, vol. 3, pp. 185–197, 2001.
- [6] R. Atkinson, “Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x,” *Atmos. Environ.*, vol. 34, pp. 2063–2101, 2000.
- [7] J. Ramón Valencia, M. Navazo, N. Durana, I. Uria, L. Alonso, and M. Gómez, “Determinación de fuentes de contaminantes del aire en un zona rural de fondo UNIX mediante modelos medidas PMF aplicadas al tiempo en 3 años 64 covs,” *Rev. Ambient. Agua, Aire y Suelo*, vol. 4, no. 2, pp. 40–55, May 2013, doi: 10.24054/aaas.v4i2.2025.
- [8] N. Yassaa, B. Meklati, E. Brancaleoni, M. Frattoni, and P. Ciccioli, “Polar and Non-Polar Volatile Organic Compounds (VOCs) in Urban Algiers and Saharian Sites of Algeria,” *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 787–801, 2001.

- [9] C. Murphy and D. Allen, "Hydrocarbon Emissions from Industrial Release Events in the Houston-Galveston Area and their Impact on Ozone Formation," *Atmos. Environ.*, vol. 39, pp. 3785–3798, 2005.
- [10] F. Geng, X. Tie, A. Guenther, G. Li, J. Cao, and P. Harley, "Effect of isoprene emissions from major forests on ozone formation in the city of Shanghai, China," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 20, pp. 10449–10459, 2011, doi: 10.5194/acp-11-10449-2011.
- [11] J. Fiala, L. Cernikovskiy, F. de Leeuw, and P. Kurfuerst, *Air pollution by ozone in europe in summer 2003. Overview of exceedances of EC ozone threshold values during April-September 2005*, no. 3. 2003.
- [12] E. Liakakou, B. Bonsang, J. Williams, N. Kalivitis, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, "C2–C8 NMHCs over the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 35, pp. 5611–5621, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.067>.
- [13] A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Weidinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron, "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)," *Atmos. Chem. Phys.*, no. 6, pp. 3181–3210, 2006.
- [14] C. Wiedinmyer *et al.*, "Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas," *Atmos. Environ.*, vol. 35, no. 6, pp. 1001–1013, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00406-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00406-4).
- [15] S. Owen, C. Boissard, and C. Hewitt, "Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from 40 Mediterranean Plant Species: VOC Speciation and Extrapolation to Habitat Scale," *Atmos. Environ.*, vol. 35, pp. 5393–5409, 2001.
- [16] J. Llusà, J. Peñuelas, and B. S. Gimeno, "Seasonal and species-specific response of VOC emissions by Mediterranean woody plant to elevated ozone concentrations," *Atmos. Environ.*, vol. 36, no. 24, pp. 3931–3938, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00321-7).
- [17] D. Helmig, R. W. Daly, J. Milford, and A. Guenther, "Seasonal trends of biogenic terpene emissions," *Chemosphere*, vol. 93, no. 1, pp. 35–46, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.04.058>.
- [18] P. Simeonidis, G. Sanida, I. Ziomas, and K. Kourtidis, "An estimation of the spatial and temporal distribution of biogenic non-methane hydrocarbon emissions in Greece," *Atmos. Environ.*, vol. 33, no. 23, pp. 3791–3801, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00073-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00073-4).
- [19] S. Moukhtar, C. Couret, L. Rouil, and V. Simon, "Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) emissions from *Abies alba* in a French forest," *Sci. Total Environ.*, vol. 354, no. 2, pp. 232–245, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.044>.
- [20] S. Sauvage, H. Plaisance, N. Locoge, A. Wroblewski, P. Coddeville, and J. C. Galloo, "Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 15, pp. 2430–2441, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.001>.

- [21] C. Calfapietra, S. Fares, and F. Loreto, "Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone," *Environ. Pollut.*, vol. 157, no. 5, pp. 1478–1486, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.048>.
- [22] H. J. I. Rinne, A. B. Guenther, J. P. Greenberg, and P. C. Harley, "Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature," *Atmos. Environ.*, vol. 36, no. 14, pp. 2421–2426, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00523-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00523-4).
- [23] S. M. Owen, P. Harley, A. Guenther, and C. N. Hewitt, "Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species," *Atmos. Environ.*, vol. 36, no. 19, pp. 3147–3159, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00235-2).
- [24] H. S. Amin *et al.*, "Monoterpene emissions from bark beetle infested Engelmann spruce trees," *Atmos. Environ.*, vol. 72, pp. 130–133, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.025>.
- [25] R. Atkinson and J. Arey, "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review," *Atmos. Environ.*, vol. 37, no. 2, pp. 197–219, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1).
- [26] J. E. Saxton *et al.*, "Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 15, pp. 4095–4106, 2007, doi: [10.5194/acp-7-4095-2007](https://doi.org/10.5194/acp-7-4095-2007).
- [27] R. McLaren *et al.*, "Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the Southern Ontario oxidants study," *Atmos. Environ.*, vol. 30, no. 12, pp. 2219–2232, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00178-6](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00178-6).
- [28] A. Borbon, H. Fontaine, M. Veillerot, N. Locoge, J. C. Galloo, and R. Guillermo, "An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location," *Atmos. Environ.*, vol. 35, no. 22, pp. 3749–3760, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4).
- [29] N. Durana *et al.*, "Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources," *Atmos. Environ.*, vol. 40, no. 16, pp. 2860–2872, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.005>.
- [30] P. Wagner and W. Kuttler, "Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere — A case study in Essen, Germany," *Sci. Total Environ.*, vol. 475, pp. 104–115, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.026>.
- [31] B. Barletta *et al.*, "Volatile organic compounds in 43 Chinese cities," *Atmos. Environ.*, vol. 39, no. 32, pp. 5979–5990, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.029>.
- [32] A. Borbon, H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot, and J. C. Galloo, "Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air—Part I: source identification," *Atmos. Environ.*, vol. 37, no. 29, pp. 4051–4064, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00525-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00525-9).
- [33] K. N. Sartelet, F. Couvidat, C. Seigneur, and Y. Roustan, "Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America," *Atmos. Environ.*, vol. 53, pp. 131–141, 2012, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.046>.

- [34] M. C. Gómez, N. Durana, M. Navazo, L. Alonso, J. A. García, and J. L. Ilardia, “Application of validation data tests from an on-line volatile organic compound analyser to the detection of air pollution episodes in urban areas,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 524, no. 1, pp. 41–49, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.06.025>.
- [35] R. Seco *et al.*, “Springtime ecosystem-scale monoterpene fluxes from Mediterranean pine forests across a precipitation gradient,” *Agric. For. Meteorol.*, vol. 237–238, pp. 150–159, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.02.007>.
- [36] S. Hantson, W. Knorr, G. Schurgers, T. A. M. Pugh, and A. Arneth, “Global isoprene and monoterpene emissions under changing climate, vegetation, CO₂ and land use,” *Atmos. Environ.*, vol. 155, pp. 35–45, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.010>.
- [37] M. de Blas *et al.*, “Atmospheric carbon tetrachloride in rural background and industry surrounded urban areas in Northern Iberian Peninsula: Mixing ratios, trends, and potential sources,” *Sci. Total Environ.*, vol. 562, pp. 26–34, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.177>.
- [38] H. Yu *et al.*, “Airborne measurements of isoprene and monoterpene emissions from southeastern U.S. forests,” *Sci. Total Environ.*, vol. 595, pp. 149–158, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.262>.
- [39] A. E. de M. A. EEA, “Air pollution by ozone in Europe in summer 2005. Overview of exceedances of EC ozone threshold values during April-September 2005,” *Tech. Rep. No 3/2005*, 2005.
- [40] S. Fares, R. Schnitzhofer, X. Jiang, A. Guenther, A. Hansel, and F. Loreto, “Observations of Diurnal to Weekly Variations of Monoterpene-Dominated Fluxes of Volatile Organic Compounds from Mediterranean Forests: Implications for Regional Modeling,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 19, pp. 11073–11082, Oct. 2013, doi: 10.1021/es4022156.
- [41] A. Guenther, T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron, “Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, no. 11, pp. 3181–3210, 2006, doi: 10.5194/acp-6-3181-2006.