

Compuestos orgánicos volátiles biogénicos: estado del arte sobre metodologías de muestreo y cuantificación de sus emisiones gaseosas

Volatile biogenic organic compounds: state of the art on sampling methodologies and quantification of their gas emissions

Jose Carlos Mora-Barrantes¹

Fecha de recepción: 22 de septiembre, 2023

Fecha de aprobación: 6 de febrero, 2024

Mora-Barrantes, J. C. Compuestos orgánicos volátiles biogénicos: estado del arte sobre metodologías de muestreo y cuantificación de sus emisiones gaseosas. *Tecnología en Marcha*. Vol. 37, Nº 4. Octubre-Diciembre, 2024. Pág. 74-88.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v37i4.6907>

¹ Laboratorio de Química de la Atmósfera, Escuela de Química. Universidad Nacional. Costa Rica.

 jose.mora.barrantes@una.cr

 <https://orcid.org/0000-0002-0409-5276>



Palabras claves

Compuestos orgánicos volátiles biogénicos; técnicas analíticas; cromatografía; espectrometría; plantas.

Resumen

Los compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVB) son producidos por una gran diversidad de fuentes en los ecosistemas terrestres (flores, tallos, troncos, raíces, hojarasca, entre otros). Entre los diferentes tipos de COVB están los compuestos; terpenoides, oxigenados, alcanos, alquinos, haluros orgánicos, entre otros. La presente investigación realiza una descripción del estado del arte en relación con las diferentes metodologías aplicadas para el muestreo y cuantificación de los compuestos orgánicos volátiles biogénicos. El presente proyecto evaluó 20 diferentes investigaciones para las cuales se analizaron los COVB en diferentes ambientes (bosques, ciudades, plantas específicas, zonas agrícolas, flores, patógenos, ecosistemas mediterráneos, entre otros). Los resultados indican que existen varias técnicas utilizadas en la cuantificación de los COVB, siendo las dos técnicas analíticas que se utilizan mayormente las técnicas basadas en cromatografía de gases (GC), como cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), GC con detector de ionización de llama (GC-FID) y desorción térmica-cromatografía de gases-espectrometría de masas (TD-GC-MS); y las técnicas fundamentadas en espectrometría de masas basada en ionización química suave, como espectrometría de masas de tubo de flujo de iones seleccionados (SIFT-MS) y espectrometría de masas de reacción de transferencia de protones (PTR-MS). Se concluye que la elección de las técnicas analíticas adecuadas para el análisis de COVB depende de los objetivos específicos del estudio, las características de la muestra y la sensibilidad requerida. Las técnicas basadas en GC, como GC-MS, GC-FID y TD-GC-MS, se utilizan para la identificación y cuantificación precisa de COVB en muestras complejas, mientras que la espectrometría de masas basada en ionización química suave, como SIFT-MS y PTR-MS, se utiliza en situaciones que requieren una respuesta en tiempo real y una alta sensibilidad.

Keywords

Biogenic volatile organic compounds; analytical techniques; chromatography; spectrometry; plants.

Abstract

Volatile Organic Biogenic Compounds (VOBC) are produced by a wide variety of sources in terrestrial ecosystems (flowers, stems, trunks, roots, leaf litter, among others). Among the different types of VOBC are compounds such as terpenoids, oxygenated compounds, alkanes, alkynes, organic halides, among others. The current research provides a description of the state of the art regarding the various methodologies applied for the sampling and quantification of biogenic volatile organic compounds (BVOCs). The present project evaluated 20 different studies in which BVOCs were analysed in various environments (forests, cities, specific plants, agricultural areas, flowers, pathogens, Mediterranean ecosystems, among others). The results indicate that there are several techniques used in the quantification of BVOCs, with the two analytical techniques most commonly used being gas chromatography-based techniques, such as gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID), and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS); and techniques based on soft chemical ionization mass spectrometry, such as selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) and proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-

MS). It is concluded that the choice of suitable analytical techniques for the analysis of BVOCs depends on the specific objectives of the study, sample characteristics, and required sensitivity. Gas chromatography-based techniques, such as GC-MS, GC-FID, and TD-GC-MS, are used for the precise identification and quantification of BVOCs in complex samples, while soft chemical ionization mass spectrometry techniques, such as SIFT-MS and PTR-MS, are employed in situations that require real-time response and high sensitivity.

Introducción

Los compuestos orgánico volátiles biogénicos (COVB) son producidos por una variedad de fuentes en los ecosistemas terrestres, que incluyen flores, tallos, troncos, raíces, hojarasca, microbios del suelo, insectos y animales [1]. Existe una enorme variedad de COVB que se sintetizan y emiten a la atmósfera, los cuales participan en el crecimiento, desarrollo, reproducción y defensa de las plantas. Los COVB se pueden clasificar en varios grupos, como se reporta en las investigaciones de *Fuentes et al.* [2], Guenther [1] y Kesselmeier y Staudt [3], así como Speight [4]. Estos investigadores clasifican los COVB en compuestos como; terpenoides, compuestos oxigenados, alcanos y alquenos, haluros orgánicos, compuestos sulfuros orgánicos, compuestos derivados del benceno, entre otros.

Compuestos terpenoides

Los compuestos terpenoides se consideran el COVB dominante a escala mundial. Este grupo increíblemente diverso incluye miles de especies químicas que pueden clasificarse como hemiterpenoides (isopreno), monoterpenoides (α -pineno), sesquiterpenoides (β -cariofileno), entre otros. Particularmente el isopreno es reconocido como el compuesto biogénico global dominante emitido a la atmósfera [1],[5]. La distribución taxonómica de la emisión de isopreno es amplia, siendo las especies emisoras de isopreno particularmente comunes en las familias *Salicaceae*, *Fagaceae* y *Palmae*, así como en el género *Picea* (píceas) y diversos helechos [6]. Sin embargo, las emisiones de isopreno son menos comunes entre las plantas herbáceas y de cultivo [5].

Compuestos oxigenados

Las plantas emiten varios compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO). El metanol y la acetona se encuentran entre los COV más abundantes en la atmósfera mundial y representan el 6% y el 3%, respectivamente, de la emisión global anual de COVB. Se estima que los ecosistemas terrestres son responsables del 42-78% de la producción mundial anual de metanol [7],[8]. Mientras que la acetona proveniente de la vegetación contribuye entre un 22% y un 35 % a la emisión global anual de acetona [7]. Otros compuestos orgánicos volátiles oxigenados incluyen compuestos de carbonilo y ácidos orgánicos. Las plantas pueden producir una gran cantidad de compuestos de carbonilo, incluidos formaldehído, acetaldehído, propanal, acetona, butanal, i-butanal, butenal, i-butenal, 2-butanona, crotonaldehído, 2-pentanona, 2-metil-2-pentanona, hexanal, (E)-2-hexenal, (Z)-3-hexenal, benzaldehído y metil-vinil-cetona (MVK) [2],[3],[9].

Alcanos y alquenos

Investigaciones han reportado una variedad de emisiones de alcanos de árboles, cultivos y pastizales y pantanos. Los líquenes, musgos y brezos también se discutieron como fuentes potencialmente relevantes [2]. Sin embargo, según *Guenther et al.*[1], su contribución global de la vegetación terrestre al balance atmosférico es baja. En cuanto a los alquenos, se conocen

importantes fuentes biogénicas terrestres de eteno, propeno y buteno de bosques. No obstante, los cultivos de uso agrícola muestran un mayor porcentaje de emisiones de eteno y propeno que los árboles forestales con emisión de una gran cantidad de isoprenoides [2]-[3],[9].

Haluros orgánicos

Los haluros orgánicos, incluidos el bromuro de metilo, el cloruro de metilo y el yoduro de metilo, pueden ser producidos por la vegetación. Aunque los flujos de haluros de metilo son pequeños en comparación con las emisiones de terpenoides, estos representan una fuente importante de halógenos en la estratosfera, donde juegan un papel importante en el agotamiento del ozono estratosférico. Los ecosistemas terrestres son tanto una fuente como un sumidero de estos compuestos [2],[3],[9].

Compuestos orgánicos de azufre

Las emisiones de azufre orgánico biogénico de los ecosistemas marinos y terrestres representan una fuente importante de compuestos de azufre atmosférico en ambientes limpios. Los microbios del suelo y las plantas son fuentes de compuestos que incluyen metil mercaptano, sulfuro de etilo y disulfuro de dimetilo. Investigaciones han estimado que la contribución de los ecosistemas terrestres es de aproximadamente el 15% del flujo global de sulfuro de dimetilo, y el resto proviene de los océanos [2],[3],[9].

Compuestos derivados de benceno

Es ampliamente reconocido que hay varios compuestos bencenoides emitidos como aromas florales, como benzaldehído, anisol y alcohol bencílico, etc. Se cree que estas emisiones de bencenoides florales hacen una pequeña contribución a las emisiones regionales anuales de COVB, pero pueden ser una emisión importante en lugares específicos [2],[3],[9]. Entre los compuestos biogénicos, el isopreno y los monoterpenos son los más estudiados, con una serie de publicaciones que cubren; su síntesis y factores de emisión [10], los flujos del dosel [11], sus proporciones de mezcla atmosférica [12] y su papel atmosférico [2]. Esto fue confirmado por Guenther [9], cuya revisión mostró que la mayoría de los estudios en todo el mundo se centraron en los ecosistemas forestales, ricos en isopreno y monoterpenos, y que había poco interés en los COVB de la agricultura, dadas sus bajas emisiones de terpenoides. Sin embargo, las investigaciones de la década de 1990 destacaron la emisión de cantidades sustanciales de COVB oxigenados de los cultivos [13].

Análisis de compuestos orgánicos volátiles biogénicos

Se han utilizado varias técnicas para el seguimiento en línea de los COVB en la atmósfera. Entre las dos técnicas analíticas que se utilizan mayormente para la cuantización de los COVS emitidos por plantas están; (1) técnicas basadas en cromatografía de gases (GC), como cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), GC con detector de ionización de llama (GC-FID) y desorción térmica-cromatografía de gases-espectrometría de masas (TD-GC-MS); y (2) espectrometría de masas basada en ionización química suave, como espectrometría de masas de tubo de flujo de iones seleccionados (SIFT-MS) y espectrometría de masas de reacción de transferencia de protones (PTR-MS) [14].

Métodos basados en cromatografía de gases (GC)

La cromatografía de gases es un método bien establecido de separación química continua de uno o más compuestos individuales entre dos fases: una fase fija llamada fase estacionaria y una fase móvil que consiste en un gas portador que fluye sobre la fase estacionaria. Cuando

se inyecta a través de una entrada calentada, los componentes entran en la fase estacionaria simultáneamente, pero se mueven a diferentes velocidades, dependiendo de la presión de vapor de cada compuesto y su solubilidad en la fase estacionaria. Al final de la columna, los compuestos se detectan e identifican en función del tiempo de retención, sabiendo que un tiempo de retención es característico para un compuesto y la fase estacionaria a una temperatura dada [14].

En la técnica de GC, la temperatura de la columna se controla para obtener una buena separación y resolución de los analitos. Dado que la concentración de COV emitidos por las plantas puede ser bastante baja, el monitoreo en línea de los COV con GC generalmente requiere una concentración previa de la muestra en la que la muestra de aire pasa a través de un tubo enfriado que contiene material de empaque. Los detectores de cromatografía de gases más comunes para la investigación de COV en plantas son los detectores de ionización de llama (FID) y los espectrómetros de masas [14].

Los FID son detectores simples y de bajo costo para compuestos orgánicos. Cuando se utiliza un espectrómetro de masas como detector, el análisis de los patrones de fragmentación de los iones en cada punto del cromatograma de iones totales permite la identificación de compuestos. Los detectores se calibran específicamente para cada compuesto orgánico volátil presente usando estándares conocidos, para desarrollar factores de respuesta y rangos operativos lineales para el método [14]-[17].

Espectrometría de masas con tubo de flujo de iones seleccionados (SIFT-MS)

La espectrometría de masas con tubo de flujo de iones seleccionados (SIFT-MS) es una técnica de ionización química blanda que utiliza la ionización química de los COV con H_3O^+ , NO^+ y O_2^+ como iones reactivos. SIFT-MS es un instrumento sensible adecuado para el monitoreo en tiempo real de los COV de la planta [18]. Los iones precursores se generan a través del agua y el aire en un resonador de microondas, produciendo muchos iones diferentes. Un filtro de masas de cuadrupolo permite la selección del ion precursor deseado (H_3O^+ , NO^+ u O_2^+) [14].

Los iones precursores ingresan al tubo de flujo que consiste en un cilindro de metal, donde se usa helio como gas portador. La muestra se introduce en el tubo de flujo a través de un capilar de muestreo calentado con un flujo constante (generalmente 30 mL min^{-1}). Más abajo en el tubo de flujo, los iones precursores reaccionan con los COV de la muestra y los ionizan. Los COV ionizados son filtrados por el cuadrupolo de detección y detectados por el detector de iones [14]. Basado en el recuento de iones precursores y en una biblioteca cinética bien establecida para el tubo de flujo, es posible calcular las concentraciones de gases traza sin más calibración del instrumento. SIFT-MS presenta la ventaja de proporcionar mediciones en tiempo real, hasta ppbv, con diferentes iones precursores disponibles, lo que aumenta la selectividad y la identificación de gases [14].

Reacción de transferencia de protones: espectrometría de masas (PTR-MS)

La espectrometría de masas con reacción de transferencia de protones (PTR-MS) es una técnica en línea relativamente nueva para la medición y el control de una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles (COV) de fuentes y procesos muy diferentes, en bajas concentraciones en muestras gaseosas. Utilizando ionización química de baja energía, combina los atributos deseables de alta sensibilidad (10-100 pptv) y tiempo de respuesta rápido (1-10 s) con buena precisión y exactitud [19]. PTR-MS utiliza una fuente de descarga de cátodo hueco combinada con una región de deriva de la fuente para generar iones de hidronio con una pureza superior al 99,5 %. El aire por analizar se bombea continuamente a través de un reactor de tubo de deriva,

y una fracción de los COV, aquellos con una afinidad de protones superior a la del agua ($\approx 697 \text{ kJmol}^{-1}$), se ioniza mediante reacciones de transferencia de protones a partir de moléculas de agua protonadas. (H_3O^+) [14].

Los iones resultantes se separan posteriormente de acuerdo con su relación masa/carga mediante un cuadrupolo (QUAD) o un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF) y se detectan cuantitativamente aguas abajo. El instrumento brinda datos sin procesar en conteos por segundo (cps), que deben convertirse para obtener concentraciones en partes por mil millones (ppb) [14].

PTR-MS presenta varias ventajas, incluida la mayor sensibilidad para la investigación de COVB en tiempo real en comparación con las otras técnicas disponibles. Puede equiparse para tener diferentes iones precursores, que aumentan la potencia analítica del instrumento. Además, la energía de colisión ion-molécula en un tubo de deriva, conocida como E/N, se puede cambiar fácilmente modificando los parámetros del campo eléctrico en los electrodos y, por lo tanto, mejorando el poder analítico del instrumento. Sin embargo, dado que PTR-MS da la concentración de todos los compuestos del mismo peso molecular, no permite un análisis cualitativo de los isómeros [20],[21].

Por lo tanto, las técnicas de medición establecidas para el monitoreo de COVB in situ generalmente ofrecen una compensación entre la frecuencia de muestreo (PTR-MS) y la especiación (GC-FID, GC-MS). En el intento de combinar estas dos características complementarias en un solo instrumento, se han desarrollado sistemas de GC rápidos y se han acoplado a instrumentos PTR-TOF-MS. Estos sistemas muestran resultados prometedores ya que permiten la separación de compuestos isoméricos en corridas espectrales rápidas. Mediante el uso de una columna bastante corta recubierta con una fase polar baja y la aplicación de un gradiente de temperatura muy rápido, el análisis de mezclas de COV y la separación de isómeros se pueden realizar en menos de un minuto. Sin embargo, los métodos basados en Fast-GC conservan la capacidad de separación de la cromatografía de gases convencional, pero ofrecen una frecuencia de medición significativamente mejorada [22]-[24].

Investigaciones relativas sobre el uso de métodos analíticos para la cuantificación y análisis de COVB

Kännaste et al. [25] determinaron mediante un método de cromatografía de gas (GC) diferentes isoprenoides emitidos por plantas, entre ellos isopreno, monoterpeno, homoterpenos y sesquiterpenos. La técnica se fundamentó en la adsorción de los diferentes compuestos de interés en cartuchos absorbentes de multicapa seguido de termodesorción y detección y posterior análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Los autores recomiendan el uso de un gas de arrastre con una pureza mínima del 99.999%, caso contrario la impurezas del gas pueden contaminar los absorbentes en el tubo de adsorción, pudiendo esta situación interferir en la identificación y medida de las áreas de los picos de los compuestos a determinar.

Alcaraz et al. [26] al igual que *Kännaste et al.* [25] se basaron principalmente en la técnica de cromatografía de gases para llevar a cabo sus estudios. Los autores monitorearon los COVB del *Eucalyptus Citriodora* mediante técnicas analíticas distintas a las anteriores. *Alcaraz et al., 2001* utilizaron el método analítico denominado SPME (Solid Phase Microextracción o Microextracción en Fase Sólida), el cual es una técnica de preconcentración y extracción del COVB. La técnica utiliza fibra de sílica o polimérica que se recubre con el material de extracción y se introduce en la muestra a analizar. Los compuestos de interés fueron adsorbidos en la fibra durante un periodo de tiempo determinado y posteriormente se analizaron mediante cromatografía

de gases. De acuerdo con *Alcaraz et al.* [26] las mejores fibras para monitorear los COVB producidos por *E. Citriodora* fueron las recubiertas con los adsorbentes sólidos de polímero poroso. Las cantidades extraídas utilizando la fibra recubierta con polímero líquido (PDMS) fueron menores en comparación con las fibras recubiertas con sólidos, y la mayoría de los picos de COVB no se pudieron discriminar de la señal de fondo.

Otra investigación que utilizó la cromatografía de gases combinada con la espectrometría de masas (GC-MS) fue la llevada a cabo por *González et al.* [27]. En este estudio se analizaron los compuestos orgánicos volátiles (COV) presentes en las flores sin aroma de 14 especies de *Tillandsia*. El sistema de muestreo utilizado fue la microextracción en fase sólida de cabeza espacial (HS-SPME) en combinación con GC-MS para identificar y cuantificar los COV en las muestras. Los resultados del estudio identificaron un total de 72 COV de las 14 especies de estudiadas, incluyendo hidrocarburos alifáticos, monoterpenos, sesquiterpenos, alcoholes, aldehídos y ésteres. Los compuestos más abundantes fueron α -pineno, β -myrceno, γ -terpineno, β -pineno y limoneno. Se encontraron diferencias significativas en la composición de los COV entre las especies, lo que sugiere que la producción de COV puede ser un rasgo importante en la diferenciación y evolución de estas especies. En general, los resultados del estudio destacan la presencia de una amplia variedad de COV en flores sin aroma de *Tillandsia* y sugieren que la producción de COV puede ser un rasgo importante en la diferenciación y evolución de estas especies. El uso de HS-SPME/GC-MS como técnica de análisis también demostró ser una herramienta efectiva para la identificación y cuantificación de COV en muestras de flores sin aroma de *Tillandsia* [27].

Al igual que *González et al.* [27], *Fajardo et al.* [28] utilizó un cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas (GC/MS) durante su investigación. *Fajardo et al.* [28] estimó las emisiones biogénicas urbanas en Bogotá de COV en la especie *Eucalyptus globulus* Labill. Se utilizó un equipo de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS) para identificar y cuantificar los COV emitidos por la especie. *Fajardo et al.*, (2021) determinó que el isopreno es el compuesto químico predominante en la ciudad, por encima de los monoterpenos. Se indica además que las emisiones de COV de la especie varían según la hora del día y la temporada del año, lo que sugiere que las condiciones ambientales pueden influir en la producción de COV por parte de la especie. Finalmente, los autores indican que las emisiones de COV biogénicos en áreas urbanas es una fuente de información valiosa que se debe considerar en la gestión de la calidad del aire urbano y en la planificación urbana.

Esta técnica analítica de GC/MS también fue aplicada para evaluar el papel de los COVB como mecanismo de defensa para las plantas ante el ataque de patógenos. De acuerdo con *Castorina et al.* [29] ante el ataque de patógenos, las plantas experimentan rápidamente cambios fisicoquímicos complejos, como la producción de nuevas sustancias químicas o alteraciones en las propiedades de la membrana y la pared celular, para reducir los daños causados por las enfermedades. Una amenaza subestimada está representada por los nematodos parásitos de las raíces. *Castorina et al.* [29] se enfocaron en estudiar los COVB y el marcador molecular PR1 en la vid *Vitis vinifera* L., después de ser inoculada con el nematodo *Xiphinema index*. El estudio utilizó una metodología de muestreo y análisis que implicó la recolección de muestras de hojas y raíces de las plantas de vid inoculadas con el nematodo y de plantas de control que no habían sido inoculadas. Las muestras se analizaron mediante GC/MS. Los resultados de la investigación mostraron que la inoculación con el nematodo *Xiphinema index* aumentó la emisión de ciertos COVB por parte de las plantas de vid, lo que sugiere que estos compuestos pueden estar involucrados en la respuesta de la planta al estrés provocado por la presencia del nematodo

Las técnicas cromatográficas de gases y espectrometría de masas les permitieron a Wouter y Pierik [30] estudiar la influencia de los COVB en la interacción entre plantas. De acuerdo con Wouter y Pierik [30] uno de los factores más importantes para dar forma a las comunidades de plantas es la competencia entre plantas, que afecta a la disponibilidad de factores ambientales como la luz, los nutrientes y el agua. En respuesta a estos parámetros ambientales, las plantas ajustan la emisión de muchos compuestos orgánicos volátiles biogénicos diferentes. Los COVB también pueden provocar respuestas en las plantas vecinas, constituyendo así una plataforma para las interacciones entre plantas. Wouter y Pierik [30] analizaron la relación entre la emisión de COVB y la competencia entre plantas vecinas. La investigación indica que los COVB pueden actuar tanto como aleloquímicos y como señales de detección de vecinos. La investigación indica además que estos compuestos proporcionan información sobre los competidores vecinos, como su identidad o tasa de crecimiento.

Kesselmeir et al.[31] investigaron el efecto que los COVB presentan sobre el balance de compuestos oxidantes y en la formación de material particulado en la atmósfera. Se examinaron las emisiones de COV naturales de las plantas y su papel en el equilibrio oxidante y la formación de partículas. El estudio se centró en comprender cómo las emisiones de COV por parte de las plantas afectan la composición química de la atmósfera y cómo esto puede influir en la calidad del aire y en la formación de aerosoles. Los investigadores recopilaron y analizaron datos de emisiones de COVB provenientes de diversas especies de plantas. Utilizaron técnicas de muestreo de aire y análisis químico GC-MS para medir y cuantificar los VOC emitidos. Además, llevaron a cabo experimentos en laboratorio para investigar los efectos de las emisiones de COVB en la formación de aerosoles y en el equilibrio oxidante de la atmósfera. *Kesselmeir et al.*[31] resaltan como principales resultados que las plantas emiten una amplia variedad de COVB, incluyendo terpenos, aldehídos y alcoholes. Estas emisiones de COVB tienen un impacto significativo en la composición química de la atmósfera. Los COVB emitidos por las plantas pueden reaccionar con otros compuestos presentes en el aire, como óxidos de nitrógeno y radicales hidroxilos, para formar ozono y aerosoles orgánicos secundarios.

El análisis de COVB mediante GC-MS también se utilizó en la investigación Zhaobin [32]. Esta pesquisa valoró la emisión de COVB en ecosistemas mediterráneos, incluyendo las emisiones de las plantas, así como en el intercambio y las concentraciones de los suelos y sus posibles conductores. Las especies de interés estudiadas fueron *Erica multiflora* y tres especies de *Quercus ilex L.*, estas últimas son predominantes en el bosque mediterráneo. La principal conclusión es que las mayores emisiones de COVB se pueden esperar debido a; al incremento de las emisiones foliares, al intercambio y concentración de los suelos, y a la deposición de nitrógeno. Esta deposición puede estimular a futuras emisiones de isoprenoides en condiciones de clima seco en la región del mediterráneo [32].

Otros estudios han implementado variantes en la técnica de espectrometría de masas para la identificación y cuantificación de COVB. Por ejemplo, *Lin et al.* [33] investigaron las características y la reactividad química de los COVB emitidos por las especies forestales dominantes en el área de Jing-Jin-Ji, China. El estudio se centró en comprender la composición química de los COVB emitidos por las especies forestales y evaluar su potencial impacto en la calidad del aire y la formación de contaminantes atmosféricos. Los investigadores realizaron mediciones de campo en áreas forestales seleccionadas en la región de Jing-Jin-Ji, recolectaron muestras de aire en diferentes estaciones del año. Como método analítico se utilizó TCT-GC-MS, que se refiere a la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) con detección por tiempo de vuelo (TOF). La TCT (Time-Of-Flight Chemical Ionization) es una variante de la espectrometría de masas que se utiliza para identificar y cuantificar compuestos químicos presentes en una muestra. En la TCT-GC-MS, la muestra se introduce en un cromatógrafo de gases, donde los componentes se separan en función de

sus propiedades físicas y químicas. Posteriormente, los compuestos separados se introducen en el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. En este tipo de espectrómetro, los iones generados a partir de los compuestos se aceleran hacia un detector en función de su masa y carga eléctrica. La medida del tiempo que tarda cada ion en llegar al detector proporciona información sobre la masa del compuesto y, por lo tanto, su identidad. Los investigadores además llevaron a cabo experimentos de laboratorio para evaluar la reactividad química de los COV y su capacidad para formar contaminantes atmosféricos.

El estudio anterior reveló que las especies forestales dominantes en el área de Jing-Jin-Ji emiten una amplia variedad de COVB, entre estos isoprenos, monoterpenos y compuestos aromáticos. La composición variaba entre las diferentes especies forestales y también mostraba variaciones estacionales. Además, se encontró que los COVB emitidos por las especies forestales tenían una alta reactividad química y eran capaces de reaccionar con otros contaminantes atmosféricos, como los óxidos de nitrógeno, para formar contaminantes secundarios, como el ozono y las partículas finas. Estos hallazgos sugieren que las emisiones de COV de las especies forestales pueden contribuir significativamente a la formación de contaminantes atmosféricos en el área de Jing-Jin-Ji. También se observó que las emisiones de COV eran más altas durante las estaciones cálidas, lo que indica que las condiciones ambientales, como la temperatura y la radiación solar, pueden influir en la producción y emisión de COV por parte de las especies forestales [33].

Otro estudio realizado por *Aydin et al.* [34], que al igual que los investigadores anteriores [33] analizaron muestras de COVB mediante desorción térmica (TD, Thermal Desorption) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS). En su estudio se compara la emisión de COVB tanto de árboles con hojas anchas con respecto a las emisiones de especies de árboles coníferos de Turquía. En esta investigación el sistema de muestreo utilizado consistió en la instalación de cámaras de cuarzo cerradas alrededor de las ramas de los árboles, lo que permitió la recogida de muestras de aire para su análisis químico. Las muestras se recogieron durante el día y la noche en diferentes estaciones del año, y se analizaron las muestras mediante desorción térmica y GC/MS. Las principales conclusiones fueron que las emisiones de COV de los árboles de hoja ancha eran significativamente más altas que las de los árboles coníferos, tanto en términos de cantidad total como de variedad de compuestos. Los árboles de hoja ancha emitieron una amplia gama de compuestos, incluyendo isoprenoides, terpenos y compuestos aromáticos, mientras que los árboles coníferos emitieron principalmente monoterpenos. Además, se encontró que la emisión de COVB variaba según la estación del año, con los árboles de hoja ancha emitiendo más COV en primavera y verano y los árboles coníferos emitiendo más COV en otoño e invierno. Según *Aydin et al., 2014*, se demostró que los árboles de hoja ancha emiten mayores cantidades y variedades de COV que los árboles coníferos, y que la emisión de COV varía según la estación del año. Estos hallazgos pueden ser útiles para la gestión de la calidad del aire y la planificación urbana en áreas con diferentes tipos de cobertura forestal [34].

La investigación realizada por Corada [35] también utilizó el método de desorción térmica combinado con otras técnicas como la cromatografía de gases con detección de llama (FID). Este autor realizó estudios sobre las emisiones de los COVB con el fin de evaluar el impacto que estas tienen sobre la química de la troposfera. Sobre este tema Corada (2012) caracterizó las emisiones y determinó los factores de emisión de los COVB en distintas etapas de crecimiento de dos especies arbóreas de la Región Metropolitana: una nativa, *Quillaja saponaria* (Quillay) y otra exótica, *Quercus suber* (Alcornoque), con el fin de contribuir al conocimiento de las reacciones radicalarias y fotoquímicas que generan contaminantes secundarios en la atmósfera. El muestreo se realizó en una cámara de encierro estático por adsorción en tubos TENAX incorporando sensores de control de temperatura, humedad relativa

y radiación fotosintéticamente activa. Las muestras fueron desorbidas y concentradas mediante un equipo de desorción térmica automático (DTA) y se cuantifican mediante GC-FID. Entre otros resultados se indican que factores meteorológicos como: la radiación fotosintéticamente activa, la humedad relativa y la temperatura afectan a la emisión de los COVB.

El detector de ionización de llama (FID) también fue utilizado en la investigación de Peralta [36], el cual determinó los factores de emisión de COVB para especies arbóreas nativas y estimó su aporte a la descontaminación atmosférica, con fin de mejorar los inventarios de emisión y las estrategias de descontaminación del aire en la Región Metropolitana de Santiago de Chile. El estudio identificó y cuantificó mediante técnicas analíticas experimentales de campo (muestreo en tubos Tenax TA, polímero poroso de óxido de 2,6-difenileno) y laboratorio (La desorción y el análisis del isopreno y los terpenos se realizó utilizando un equipo de desorción térmica Perkin Elmer ATD-400, conectado, vía una línea de transferencia, a un cromatógrafo de gases HP 5890 II, con detector de ionización de llama (FID), las emisiones biogénicas de compuestos orgánicos volátiles, particularmente isopreno y monoterpenos en las siguientes especies nativas: *Cryptocaria alba* (peumo), *Schinus molle* (pimiento), *Acacia caven* (espino) y *Maytenus boaria* (maitén). Entre los principales hallazgos están que el isopreno es, en general, la especie química emitida mayoritariamente, la cual reacciona más rápidamente con el radical OH, pudiendo eventualmente generar ozono.

Compuestos orgánicos volátiles biogénicos también fueron analizados mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama por Valencia *et al.* [37]. En la investigación se estudiaron la variabilidad en los perfiles de emisión de COVB en plantas de papa y trigo como respuesta a pesticidas para el control de plagas. Se recopilaron muestras de aire en cámaras de crecimiento controladas, donde las plantas se expusieron a diferentes plagas o se mantuvieron libres de plagas como control. Las muestras de aire se analizaron utilizando técnicas analíticas avanzadas (GC-FID) para identificar y cuantificar los COV emitidos por las plantas en presencia y ausencia de plagas. Los resultados de la investigación revelaron que las plantas emiten diferentes perfiles de COV en respuesta a la presencia de plagas. Se observaron aumentos significativos en la emisión de ciertos COV en las plantas infestadas con plagas en comparación con las plantas no infestadas. Estos perfiles de emisión proporcionaron una señal distintiva que permitió la detección temprana de la presencia de plagas en las plantas. Además, Valencia *et al.*, 2002, encontraron que los perfiles de emisión de COV variaban dependiendo del tipo de plaga y la interacción específica con la planta. Cada planta-plaga mostró un patrón único de emisión de COV, lo que sugiere que estos perfiles podrían utilizarse para la fenotipificación y caracterización de las interacciones planta-plaga.

El método anterior (GC/FID) se combinó con detector selectivo de masas (GC/MS) por Limonchi [38]. En su investigación Limonchi [38] evaluó las emisiones de COVB en bosques tropicales. Limonchi (2010) implementó un sistema de monitoreo y análisis de COVB en campo, que permitió la caracterización de su perfil de emisión y su cuantificación. De acuerdo con el investigador estas emisiones pueden ser utilizadas, a largo plazo, como un indicador rápido del estado fisiológico del bosque, y del posible cambio en la biodiversidad de éste. Entre los compuestos elegidos para el monitoreo se encuentran los terpenoides, que son los principales COVB emitidos por bosques tropicales. En la primera etapa de este trabajo, se diseñó un sistema de captura de compuestos volátiles que permitió la caracterización y cuantificación de estos en escala de laboratorio. El método empleado fue la extracción gas-sólido. Para realizar la captura de los COVB en las matrices, se utilizó un sistema de captura dinámico, mediante el uso de bombas volumétricas de muestreo. Los análisis de estas muestras fueron realizados mediante GC utilizando para ellos dos distintos equipos: cromatógrafo de gases equipado con detector por ionización de llama (GC/FID), y uno equipado con un detector selectivo de masas (GC/MS). Según Limonchi [38], los sistemas de muestreo dinámico o de captura por arrastre,

son métodos cuantitativos adecuados para la detección de COVB tanto en laboratorio como en campo. Sin embargo, si bien el sistema de procesamiento de muestras vía elución por solvente demostró ser válido para los análisis en laboratorio, no lo fue así para el trabajo de campo, presumiblemente debido a la baja concentración de COVB en la zona de monitoreo elegida.

Otros métodos analíticos para la determinación de COV emitidos por plantas es la espectrometría de masas de tiempo de vuelo con transferencia de protones (PTR-TOF-MS), *técnica de alta resolución y sensibilidad para el análisis in situ* de COVB oxigenados conocido como volátiles foliares verdes (GLV, Green Leaf Volatiles), no obstante, su rendimiento está influenciado de manera dramática por la humedad y el campo eléctrico. Sobre el uso de este método Pang [39] realizó una evaluación de la calibración, el efecto de la humedad y la dependencia del campo eléctrico reducido para el análisis de COVB usando esta técnica PTR-TOF-MS. Pang, X [39] utilizó un sistema de muestreo de flujo constante en el que se inyectaron diferentes concentraciones de mezclas de gases de calibración y se midieron las señales de PTR-TOF-MS. Además, se realizaron experimentos con diferentes niveles de humedad y voltajes de campo eléctrico para evaluar la sensibilidad y la estabilidad de la técnica. Los resultados del estudio demostraron que el PTR-TOF-MS es un método preciso y sensible para el análisis de COVB, pero que su rendimiento puede verse afectado por la humedad y la dependencia del campo eléctrico. Además, se encontró que la calibración adecuada y la selección cuidadosa del campo eléctrico pueden mejorar significativamente la precisión y sensibilidad de la técnica. En general, Pang, X [39], destaca la importancia de considerar el efecto de la humedad y la dependencia del campo eléctrico en la calibración y el análisis de PTR-TOF-MS para la medición precisa de COVB en el aire.

Estudios muy recientes, como el llevado a cabo por *Vermeuel et al.* [40] investigaron y caracterizaron los COVB emitidos por un bosque templado mixto durante el período de transición entre el verano y el otoño. Los investigadores también utilizaron la técnica de -TOF-MS. Se estudiaron y relacionaron los efectos de estos compuestos para comprender los efectos estacionales en las condiciones del bosque (temperatura, luz solar, área foliar y estado de la hoja de las plantas). Los COVB estudiados corresponden a los terpenoides isopreno monoterpenos y sesquiterpenos, así como un subconjunto de otros óxidos de monoterpenos y sulfuro de dimetilo. Los resultados revelaron que el bosque templado mixto emite una variedad de COVB durante la transición del verano al otoño, se identificaron compuestos como; terpenos, aldehídos y alcoholes, entre otros. Además, se encontró una correlación entre las emisiones de COVB y los factores ambientales, como la temperatura y la radiación solar.

Indicar que las emisiones de COV no solamente se han enfocado en su evaluación y cuantificación mediante métodos y técnicas analíticas, sino que también se han estimado sus concentraciones e impactos sobre los sistemas atmosféricos mediante modelos de estimación y modelos matemáticos como GloBEIS [41-43]. Hernández [41] realizó estudios preliminares en relación con emisiones de COV en Colombia, en el cual determinó las emisiones de COV generadas por especies vegetales mediante el uso del modelo GloBEIS (Global Biosphere Emission and Interaction System), como primer paso para tener una idea aproximada del orden de magnitud y de la importancia de los aportes de las emisiones biogénicas en ciudades urbanas. Las estimaciones de las emisiones fueron basadas en el modelo de emisiones e interacciones en la biosfera (BEIS, Biosphere Emissions and Interactions System), modelo que adecua una lista de especies vegetales presentes en su dominio y las asocia a especies vegetales definidas en el modelo usando como criterio la pertenencia a la misma familia o presencia de características similares. De la investigación de Hernández [41] se concluye que las emisiones calculadas con el modelo están sobreestimadas con respecto a las emisiones elaboradas previamente para contaminantes en la ciudad de estudio.

Manso *et al.* [42] también se basó en el modelo GLoBEIS para la cuantificación de las emisiones de COVB de plantaciones cítricas, que son terrenos destinados específicamente al cultivo de árboles frutales cítricos, tales como naranjas, limones, toronjas, mandarinas, limas, entre otros. Manso *et al.* [42] realizaron una estimación de las emisiones biogénicas de COV y monóxido de carbono en plantaciones cítricas de Cuba con el fin de relacionar los resultados con el impacto en el sistema atmosférico. Se aplicó el modelo, el cual fue alimentado con datos del índice de área foliar y de la radiación fotosintéticamente activa, así como con otras variables ambientales como; temperatura, nubosidad (cobertura nubosa), humedad, y velocidad del viento. Como principal resultado Manso *et al.* [42] indicaron que las emisiones biogénicas correspondieron casi en su totalidad a las emisiones de COVB (99.1%), siendo las principales las correspondientes a los monoterpenos (40.45%).

Al igual que Manso *et al.* [42] investigaciones preliminares también se han enfocado en evaluar el comportamiento de variables meteorológicas y su influencia en la emisión de COV de origen vegetal, tal es el caso de Viteri [43] que también aplicó modelos matemáticos para estimar la cantidad de estas emisiones en el Ecuador, basándose tanto en factores meteorológicos, biomasa foliar, radiación, uso del suelo, así como en factores e inventario de emisiones de años anteriores. Del estudio se obtuvo que las emisiones totales ascienden a 1855 kilotoneladas anuales, de las cuales al isopreno le corresponden cerca del 69% de las emisiones.

Conclusiones

El uso de diferentes técnicas analíticas para la cuantificación de COVB ha sido fundamental en diversos campos de investigación y aplicaciones prácticas. La aplicación de métodos basados en GC-MS, GC-FID, TD-GC-MS, SIFT-MS y PTR-MS ha sido fundamental para el estudio y cuantificación de compuestos orgánicos volátiles biogénicos. Estas técnicas proporcionan información valiosa sobre la presencia, concentración y estructura química de los COVB, lo que contribuye al avance en campos como la investigación científica, el monitoreo ambiental y la evaluación de riesgos asociados a estos compuestos

Particularmente técnicas como la cromatografía de gases y la espectrometría de masas han demostrado ser eficaces en la identificación y cuantificación precisa estos compuestos. Por lo tanto, la cromatografía de gases, en combinación con la espectrometría de masas (GC-MS), es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de COVB, permitiendo la separación de los compuestos en una muestra y su detección precisa y selectiva. La GC-MS proporciona información valiosa sobre la estructura química de los COVB y su presencia en diferentes matrices ambientales. Además, técnicas específicas dentro de la GC-MS, como la desorción térmica-cromatografía de gases-espectrometría de masas (TD-GC-MS) y la GC con detector de ionización de llama (GC-FID), también se utilizan para la cuantificación de COVB en diferentes aplicaciones.

Con respecto a posibles combinaciones de las diferentes técnicas analíticas para la cuantificación de COVB se indica lo siguiente;

- GC-MS: Ampliamente utilizada debido a su capacidad para separar y detectar una amplia gama de COVB en muestras complejas. La cromatografía de gases separa los compuestos y la espectrometría de masas los identifica, proporcionando información sobre la estructura y concentración de los COVB.
- GC-FID: Se utiliza cuando se necesita una cuantificación precisa de los COVB sin necesidad de identificar la estructura química específica. El detector de ionización de llama (FID) es altamente sensible a los COVB y proporciona una respuesta lineal en función de la concentración.

- TD-GC-MS: Especialmente útil en el análisis de muestras sólidas o semisólidas, ya que permite la desorción térmica de los compuestos volátiles antes de su separación y detección mediante GC-MS. Esta técnica es valiosa en el análisis de muestras como suelos, alimentos, productos naturales, entre otros.
- La espectrometría de masas basada en ionización química suave también es recomendada en el análisis de COVB, especialmente en situaciones que requieren una respuesta en tiempo real y la capacidad de detectar compuestos en niveles bajos de concentración
- SIFT-MS: Es una técnica rápida y sensible que permite la identificación y cuantificación en tiempo real de los COVB. Se utiliza ampliamente en aplicaciones como el monitoreo ambiental, la evaluación de la calidad del aire y el control de la calidad en la industria.
- PTR-MS: Es una técnica altamente sensible que utiliza reacciones de transferencia de protones para ionizar los COVB. Es adecuada para el análisis de muestras gaseosas y líquidas, y se utiliza en campos como la investigación atmosférica, la detección de compuestos volátiles en el aliento humano y el control de la calidad en la industria alimentaria.

Indicar finalmente, que la elección de las técnicas analíticas adecuadas para el análisis de COVB depende de los objetivos específicos del estudio, las características de la muestra y la sensibilidad requerida. Las técnicas basadas en GC, como GC-MS, GC-FID y TD-GC-MS, se utilizan para la identificación y cuantificación precisa de COVB en muestras complejas, mientras que la espectrometría de masas basada en ionización química suave, como SIFT-MS y PTR-MS, se utiliza en situaciones que requieren una respuesta en tiempo real y una alta sensibilidad.

Referencias

- [1] A. Guenther, C.Hewitt, D.Erickson, R.Fall, C.Geron, T.Graedel, P. Harely, L.Klinger, M. Lerdau, W. Mackay, T.Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R.Tallamraju, J.Taylor, and P.Zimmerman, "A global model of natural volatile organic compound emissions". *J. Geophys.Res. Atmos.*, 100(D5), 8873–8892 1995. doi:10.1029/94JD02950/abstract.
- [2] J.D.Fuentes, M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, D. Sharkey, and W. Stockwell, " Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer". *A Review, Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 81(7), 1537–1575. 2002. doi:10.1175/1520-0477(2000)081<1537:bhitab>2.3.co;2
- [3] J. Kesselmeier, and M. Staudt, " Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology". *J. Atmos. Chem.*, 33(1), 23–88. 1999. doi:10.1023/A:1006127516791
- [4] J. Speight, "Environmental Organic Chemistry for Engineers". 2016.
- [5] 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)". *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11), 3181–3210.2006. doi:10.5194/acp-6-3181-2006
- [6] T. Sharkey, A. Wiberlet, and A. Donohue, "Isoprene Emission from Plants : Why and How". *Ann. Bot.*, 101, 5–18. 2007. doi:10.1093/aob/mcm240
- [7] D. J Jacob, B. D Field, Q.Li, D. R.Blake, J. de Gouw, C. Warneke, A. Hansel, A. Wisthaler, H. B. Singh, and A. Guenther, " Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations". *J. Geophys. Res. D Atmos.*, 110(8), 1–17.2005. doi:10.1029/2004JD005172
- [8] T. Stavrou, A. Guenther, A. Razavi, L. Clarisse, C. Clerbaux, P.F. Coheur, D. Hurtmans, F. Karagulian, M. DeMazière, C. Vigouroux, C.Amelynck, N. Schoon, Q. Laffineur, B. Heinesch, M. Aubinet, C. Rinsland, and J.F. Müller, "First space-based derivation of the global atmospheric methanol emission fluxes". *Atmos. Chem. Phys.*, 11(10), 4873–4898.2011. doi:10.5194/acp-11-4873-2011
- [9] A. Guenther, " Biological and Chemical Diversity of Biogenic Volatile Organic Emissions into the Atmosphere". *ISRN Atmos. Sci.*, 2013, 1–27.2013. doi:10.1155/2013/786290
- [10] J. Laothawornkitkul, J.E. Taylor, N.D. Paul, and C.N. Hewitt, "Biogenic volatile organic compounds in the Earth system". *Tansley review, New Phytol.*, 183(1), 27–51. 2009. doi:10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x, 2009.

- [11] T. Karl, A. Guenther, R.J. Yokelson, J. Greenberg, M. Potosnak, D.R. Blake, and P. Artaxo, "The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia". *J. Geophys. es. Atmos.*, 112(18), 1–17.2007. doi:10.1029/2006JD008539.
- [12] de Gouw, Joost and C.Warneke, "Measurements of Volatile Organic Compounds in the earth's atmosphere using Proton- Transfer- reaction Mass Spectrometry, Mass Spectrom". *Rev.*, 26, 223–257- 2007. doi:10.1002/mas
- [13] G. König, M. Brunda, H. Puxbaum, C.N. Hewitt, S.C. Duckham, and J. Rudolph," Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species". *Atmos. Environ.*, 29(8), 861–874. 1995. doi:10.1016/1352-2310(95)00026-U
- [14] S. Bsabies, "Characterization of biogenic volatile organic compounds and their OH reactivity in various agoecosystems". Doctoral thesis. Université De Versailles, Paris, 2019. France. NNT:2016SACLV093
- [15] J. Driscoll, "Gas chromatography in environmental analysis - Aims and challenges". in *Environmental Instrumentation Handbook*, edited by Wiley, 2004, pp. 1–17
- [16] L. K Sahu, "Volatile organic compounds and their measurements in the troposphere". 2012. (12),2012.
- [17] A. Srivastava, and D. Majumdar, "Monitoring and Reportin VOCS in Ambient Air". In book: *Air Quality Monitoring, Assessment and Management*. DOI:[10.5772/16774](https://doi.org/10.5772/16774)
- [18] D. Smith, and P. Španěl, "Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas análisis". *Mass Spectrom. Rev.*, 24(5), 661–700. 2002. doi:10.1002/mas.20033,
- [19] W. Lindinger, A. Hansel, and A. Jordan, "On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research". *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 173(3)-1998. 191–241
- [20] R.S. Blake, P.S Monks, and A.M Ellis, "Proton-transfer reaction mass spectrometry", *Chem. Rev.*, 109(3), 861–896. 2009. doi:10.1021/cr800364q.
- [21] A.M. Ellis, C.A. Mayhew, "Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry: Principles and Applications". Wiley., 2014.
- [22] C.E. Jones, S. Kato, Y. Nakashima, and Y. Kajii,"A novel fast gas chromatography method for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air". *Atmos. Meas. Tech.*, 7(5), 1259–1275. 2014. doi:10.5194/amt-7-1259-2014.
- [23] E. Pallozzi, G. Guidolotti, P. Ciccioli, F. Brilli, S. Feil, and C. Calfapietra, "Does the novel fast-GC coupled with PTR-TOF-MS allow a significant advancement in detecting VOC emissions from plants?". *Agric. For. Meteorol.*, 216, 232–240. 2016. doi:10.1016/j.agrformet.2015.10.016.
- [24] A. Romano, L. Fischer, J. Herbig, H. Campbell-Sills, J. Coulon, P. Lucas, L. Cappellin, L. and F. Biasioli, "Wine analysis by FastGC proton-transfer reaction-time-of-flight-mass spectrometry". *Int. J. Mass Spectrom.*, 369, 81–86. 2014. doi:10.1016/j.ijms.2014.06.006.
- [25] A. Kännaste, L. Copolovic, Ü. Niinemets, "Gas Chromatography–Mass Spectrometry Method for Determination of Biogenic Volatile Organic Compounds Emitted by Plants". Manuel Rodríguez-Concepción (ed.), *Plant Isoprenoids: Methods and Protocols*, Methods in Molecular Biology, vol. 1153. 2014. DOI 10.1007/978-1-4939-0606-2_11.
- [26] Alcaraz, et al, "Monitoring Biogenic Volatile Compounds Emitted by Eucalyptus citriodora Using SPME", *Anal. Chem.* 2001, 73, 4729-4735. DOI: 10.1021/ac0103219.
- [27] González et al, "Extraction and Identification of Volatile Organic Compounds in Scentless Flowers of 14 Tillandsia Species Using HS-SPME/GC-MS". *Metabolites* 2022, 12, 628. <https://doi.org/10.3390/metabo12070628>
- [28] Fajardo et al, "Estimación de las emisiones biogénicas urbanas en Bogotá de compuestos orgánicos volátiles. Caso de estudio especie Eucalyptus globulus Labill". *Gestión y Ambiente* 24(2),93916, 2021, DOI: <https://doi.org/10.15446/ga.v24n2.93916>
- [29] Castorina, et al, "Characterization of the biogenic volatile organic compounds (BVOCs) and analysis of the PRQ1 molecular marker in *Vitis viner* L. Inoculated with the Nematode *Xiphinema index*". *International Journal of Molecular Sciences*, *Int. J. Mol. Sci.* 21, 4485.2020. doi:10.3390/ijms21124485.
- [30] K.Wouter, and R. Pierik, "Biogenic volatile organic compounds and plant competition, see front matter". Elsevier Ltd. All rights reserved.2009. doi:10.1016/j.tplants.2009.11.00
- [31] Kesselmeir et al, "Natural volatile organic compound emissions from plants and their roles in oxidant balance and particle formation". *Amazonia and Global Change Geophysical Monograph Series 186* Copyright by the American Geophysical Union. 2009. DOI: 10.1029/2008GM000717

- [32] M. Zhaobin, "Volatile organic compounds (VOCs) in plants and soils of Mediterranean ecosystems". 2021. Doctoral Thesis, Universidad Autónoma de Barcelona, Spain.
- [33] Lin *et al*, "Characteristics and chemical reactivity of biogenic volatile organic compounds from dominant forest species in the Jing-Jin-Ji area, China". *Forest Ecosystems*, 8:52, 2021. <https://doi.org/10.1186/s40663-021-00322-y>
- [34] Aydin *et al*, " Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species". *Science of the Total Environment* 490 (2014) 239–253
- [35] A. Corada, "Estudio de compuestos orgánicos volátiles biogénicos de especies arbóreas: Crecimiento de incidencia en la química troposférica". 2012, Doctoral Thesis, Universidad de Chile.
- [36] H. Peralta, "Contribución a las estrategias de descontaminación atmosférica, considerando el aporte de Compuestos Orgánicos Volátiles Biogénicos emitidos por especies arbóreas nativas en la Región Metropolitana". 2009. Tesis de doctorado, Universidad de Chile.
- [37] Valencia *et al*, "Biogenic VOCs emission profiles associated with plant-pest-interaction for phenotyping applications". *Sensors*, 22, 4870. 2022. <https://doi.org/10.3390/s22134870>.
- [38] F. Limochini, "Análisis de emisiones de compuestos orgánicos volátiles de origen biogénico(BVOCs) en bosque tropical amazónico". 2010. Tesis de grado, Pontificia Universidad Católica del Perú
- [39] X. Pang, X, "Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency". *Journal of Environmental Sciences*, 32, 196–206. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.013>.
- [40] M,P Vermuel, "Observations of biogenic volatile organic compounds over a mixed temperate forest during the summer to autumn transition". *Atmos. Chem. Phys.*, 23, 4123–4148, 2023, <https://doi.org/10.5194/acp-23-4123-2023>
- [41] D. Hernandez, "Inventario de emisiones biogénicas de compuestos orgánicos volátiles de la vegetación en Cundinamarca y Bogotá" 2005. Tesis de Grado, Universidad de los Andes.
- [42] R. Manso, "Estimación de emisiones biogénicas de componentes orgánicos volátiles y monóxido de carbono en plantaciones cítricas de Cuba". *Revista Cubana de Meteorología*, Vol. 27, No. 3, Julio-Septiembre 2021, ISSN: 2664-0880, <http://rcm.insmet.cu>.
- [43] M.Viteri, "Estimación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles de la vegetación del Ecuador durante el año 2010". 2012. Tesis de Grado. Universidad San Francisco de Quito.

Declaración sobre uso de Inteligencia Artificial (IA)

Para la revisión gramatical y ortográfica de este artículo, empleamos la herramienta de IA *ChatGPT*. Esta nos permitió identificar errores y mejorar la fluidez del texto. No obstante, realizamos una revisión final para garantizar que el artículo cumpliera con los estándares de calidad de la revista.

Además, utilizamos la herramienta de inteligencia artificial *ChatGPT* para traducir textos de este artículo. La herramienta nos ayudó a agilizar el proceso de traducción, pero realizamos una revisión exhaustiva para asegurar la calidad y precisión de las traducciones.