



## Els compostos orgànics volàtils del sòl

Dolores Asensio, Joan Llusà, Romà Ogaya, Jordi Sardans,  
Marcos Fernández-Martínez, Josep Peñuelas

Unitat d'Ecologia Global, CREAM-CSIC-UAB, Cerdanyola del Vallès

*BIOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN SOIL. – The soil is a huge reservoir and source of biogenic volatile organic compounds (bVOCs), which are synthesized by underground living organisms and plant roots, or formed from decomposing litter and dead organic material. This article reviews the scarce available data on the exchange of VOCs between soil and atmosphere and the biological and physical processes allowing diffusion of volatiles in the soil. Soil can function either as a sink or as a source of bVOCs. Microorganisms and the plant root system are the major sources for bVOCs, in particular, the microbial decomposition of plant litter is one of the most important contributions to soil VOC emissions. Soil VOC emissions into the atmosphere are often 1-2(0-3) orders of magnitude lower than those from aboveground vegetation. The current methodology for detecting belowground volatiles is described. Characterization of bVOC emission patterns—i.e., VOCs profiling—is discussed as is a non-destructive fingerprint for the detection of soil microorganisms. Finally, root VOCs and their role in plant defense strategies against pathogens are summarized.*

### Introducció

Els compostos orgànics volàtils (COVs) biogènics són compostos químics gasosos produïts naturalment per les plantes, els animals i els microorganismes. També es generen COVs antropogènics com a resultat de les activitats humanes (combustió de biomassa, fòssil fuel, indústria). Els COVs es caracteritzen per tenir una elevada pressió de vapor a temperatura ambient. Aquesta alta pressió de vapor és el resultat d'una baixa temperatura d'ebullició, per la qual cosa un gran nombre de molècules pot evaporar-se o sublimar des de la forma líquida o sòlida del compost i entrar en l'aire que l'envolta, d'aquí la seva característica "volatilitat". Els COVs són molt nombrosos, variats i omnipresents.

La majoria d'estudis que han explorat l'intercanvi de COVs biogènics entre els ecosistemes terrestres i l'atmosfera s'han centrat en la producció i emissió de COVs de les plantes i en els factors abiòtics (principalment temperatura, intensitat de la llum, limitacions hídriques, nutrients) que controlen aquests processos (Peñuelas i Staudt, 2010). Com a resultat, malgrat que els COVs del sòl podrien tenir una influència important en els processos abiòtics i en les interaccions biòtiques en el sòl, encara se sap relativament poc sobre els tipus i quantitats de COVs intercanviats entre el sòl i l'atmosfera, les seves fonts de producció i embornals, els factors que controlen la seva

emissió i els seus efectes en l'ecologia del sòl i l'ambient.

Els bacteris i els fongs són presents en tots els tipus de sòls. Es troben en la superfície i el nucli central del sòl, en la matèria orgànica derivada de la mort de plantes i animals al sòl i també associats a les parts subterrànies de les plantes vives. Un dels ecosistemes més complexos de la Terra és la rizosfera, l'estreta regió del sòl que està directament influenciada per les secrecions de les arrels i els seus microorganismes associats. Les arrels de les plantes traspuen contínuament una barreja de sucres, polisacàrids, exoenzims i àcids que afecta el microhabitat que els envolta. És en aquesta zona rica en nutrients on es formen els "biofilms" bacterians, que són comunitats de microorganismes que creixen embegudes en una matriu d'exopolisacàrids i adherides a un teixit viu (també poden formar-se en superfícies inerts). La gran majoria de bacteris del sòl es troben en aquests biofilms. Si ens fixem només en les comunitats de microorganismes de la rizosfera, es calcula que els exsudats de les arrels poden donar suport fins a  $10^8$  cèl·lules bacterianes per gram fresc d'arrel (Berg *et al.*, 2002). Però també la fullaraca i les partícules de sòl contenen una gran quantitat de microorganismes (Burmølle *et al.*, 2007). De fet, a causa de l'elevada heterogeneïtat de microambients al sòl, la quantitat de cèl·lules bacterianes per gram de sòl pot excedir

fàcilment  $10^{11}$ . Per tot plegat, els microorganismes del sòl representen el més gran reservori de diversitat biològica coneguda: s'estima que la biodiversitat de bacteris i fongs al sòl pot arribar a  $10^5$  i  $10^6$  espècies, respectivament (Gans *et al.*, 2005; Egamberdieva *et al.*, 2008).

A banda de les comunitats bacterianes als biofilms de les arrels, més del 95% de les arrels fines de la majoria de les plantes terrestres estan colonitzades per fongs simbiòtics (concretament s'estableix un tipus de simbiosi anomenada simbiosi micorízica) els quals estan també envoltats per comunitats microbianes complexes compostes per bacteris "ajudants" de les micorizes (Rigamonte *et al.*, 2010). Aquestes xarxes de comunitats microbianes tenen un paper fonamental en el funcionament de les plantes (Mendes *et al.*, 2013). De fet, els microbis del sòl tenen un efecte en el creixement, la salut i les malalties de les plantes, i són responsables de la descomposició i el reciclatge de la biomassa. Això dóna una idea de l'enorme connexió que hi ha entre els processos "sobre terra" i "sota terra" i de l'important paper que aconsegueixen els microbis del sòl en l'ecosistema.

Alguns compostos químics i senyals que tenen un paper en les interaccions inter- i intraespecífiques en la rizosfera són coneguts des de fa temps. No obstant això, el creixent interès per conèixer el paper dels COVs biogènics en les comunicacions soterrànies és molt més recent. Les interaccions entre organismes dintre del seu ambient biòtic, com ara les interaccions planta-planta, planta-animals/microbi i microbi-microbi, es donen universalment mitjançant els COVs. Els COVs biogènics juguen un paper important en el desenvolupament i formació dels ecosistemes. Les comunicacions mitjançant els COVs ajuden a mantenir l'equilibri de l'ecosistema (Gao *et al.*, 2005) i el desenvolupament de la comunitat d'una manera cooperativa (Kai *et al.*, 2009). Els COVs biogènics poden funcionar com a compostos químics transmissors d'informació en les comunicacions inter- i intra-organismes i com a molècules bioactives promotores del creixement o agents inhibidors del creixement (Wenke *et al.*, 2010; Falik *et al.*, 2011; Efmert *et al.*, 2012; Hung *et al.*, 2012).

En aquesta revisió, esbossem la complexitat dels COVs biogènics en l'ecosistema del sòl i els impactes coneguts de les interaccions soterrànies entre els múltiples grups d'organismes. Proporcionem una idea dels reptes metodològics associats amb l'anàlisi dels processos soterranis i de l'enorme biodiversitat dels sòls, que segueix inexplorada. També examinem l'origen múltiple dels COVs al sòl, de les arrels de les plantes, fongs i bacteris i resumim com els factors biòtics i abiòtics els regulen. En general, el nostre objectiu és augmentar l'interès científic pels COVs biogènics del sòl i per la seva importància, fins ara desconeguda, en una gran part dels ecosistemes.

## Els COVs biogènics del sòl

### *El sòl actua com a font i embornal de COVs*

Els COVs biogènics del sòl (sense incloure el metà, que per definició seria també un COV biogènic, tot i que per la seva rellevància s'estudia separatament) presenten emissions o immissions en el sòl com a resultat de múltiples processos biòtics i abiòtics. Dins dels processos biòtics, la descomposició microbiana de la matèria orgànica és una de les contribucions més importants a les emissions de COVs del sòl (Leff i Fierer, 2008). Molts COVs d'origen microbià són productes intermedis o finals de rutes metabòliques fermentatives i respiratòries alliberats al medi. Els inputs de material derivat de la planta (fullaraca, branques, branquillons, restes d'arrels i altres parts vegetals subterrànies, exsudats de les arrels) contribueixen de forma ingent a la matèria orgànica del sòl, per això, una gran part dels COVs del sòl resulten de la degradació microbiana d'aquests substrats derivats de les plantes.

Les arrels de les plantes, les quals presenten una biomassa entre un (arrels fines) i dos (arrels totals) ordres de magnitud més gran que la biomassa microbiana en la majoria de biomes, també contribueixen a l'alliberament de COVs amb diferents orígens químics (Steeghs *et al.*, 2004; Lin *et al.*, 2007).

Dels processos abiòtics que contribueixen a l'emissió de COVs del sòl, s'han descrit l'evaporació de COVs emmagatzemats en les estructures vegetals de la fullaraca o la solució del sòl (Gray *et al.*, 2010; Greenberg *et al.*, 2012) i altres processos físics (per exemple, reaccions tipus de Maillard, Warneke *et al.*, 1999). Aquests processos físics contribueixen, per exemple, a les típiques ràfegues de COVs que s'alliberen des del sòl sec després d'una pluja o una rosada. Alguns COVs que es troben als porus del sòl poden ser ràpidament dissolts en rebre les primeres gotes d'aigua (particularment els COVs oxigenats que són polars). Posteriorment, els COVs dissolts s'evaporen amb facilitat de la solució del sòl, passant cap a l'atmosfera i donant lloc a una onada de COVs, el típic "olor de terra" que percebem després d'una pluja (Warneke *et al.*, 1999). Per una altra banda, després d'una pluja també hi ha una ràpida activació de l'activitat microbiana, que produeix un augment de les emissions de COVs i contribueix a aquest fenomen.

El sòl també pot actuar com un embornal de COVs. Un dels mecanismes que expliquen aquesta activitat del sòl com a embornal de COVs és el consum microbià de COVs com a font de carboni, és a dir, com una font d'energia (Owen *et al.*, 2007).

També hi ha processos abiòtics que contribueixen a l'activat embornal del sòl, per exemple la degradació fisicoquímica dels COVs a causa de l'acció dels radicals  $\text{NO}_3$  i  $\text{OH}$ , de l'ozó i el peròxid d'hidrogen. Altres processos físics que poden

“atrapar” COVs en el sòl són l’adsorció a les superfícies de les partícules minerals i les substàncies húmiques.

#### *Intensitat de les fonts i embornals de COVs al sòl*

A casa de la complexitat intrínseca dels sòls i a la diversitat dels processos implicats en la producció, consum i acumulació de COVs al sòl, és difícil avaluar la importància relativa de cada font i embornal en els fluxos totals de COVs observats en el camp.

Les arrels representen una font important de COVs, especialment els terpens, compostos volàtils de la família dels isoprenoides (Lin *et al.*, 2007). La quantificació de la contribució de les emissions de les arrels als fluxos totals de COVs del sòl és molt difícil perquè les arrels tenen un estret lligam amb els microbis. Els exsudats i les restes d’arrels mortes poden augmentar l’activitat microbiana en el sòl, la qual cosa es pot traduir en canvis en la producció o el consum de COVs per part dels microorganismes.

Molts estudis han destacat la importància de la fullaraca com a font de COVs del sòl. Per exemple, s’ha determinat que la major part de COVs del sòl en boscos de coníferes es generen a partir de les acícules en descomposició (especialment els terpens, taula 1) (Hayward *et al.*, 2001; Schade and Goldstein, 2001; Greenberg *et al.*, 2012).

La mesura de la contribució dels processos biòtics versus els abiòtics en condicions de camp també és complicada i, fins on sabem, cap estudi ha abordat encara aquesta qüestió. No obstant això, un estudi ha aportat proves indirectes de la gran quantitat de COVs (metanol específicament) d’origen abiòtic alliberats pels sòls agraris (Schade i Custer, 2004). La fullaraca i altres fonts de COVs que trobem naturalment al camp poden experimentar canvis ambientals forts, per exemple, una elevada irradiació, amb ràpids increments de temperatura, seguits per una pluja. Això fa que la contribució dels processos abiòtics a les emissions de COVs del sòl prengui una forma de “polsos”.

Hi ha molt poca informació disponible sobre la magnitud de la capacitat d’embornal de COVs del sòl i els pocs resultats que hi ha són contradictoris. El més destacable és que alguns experiments de laboratori han mostrat que els sòls poden absorbir fins a un 80% dels COVs produïts per la fullaraca (Ramirez *et al.*, 2009). Malgrat això, la importància de l’activitat del sòl com a embornal en condicions de camp requereix més investigació.

#### *Difusió i emissió dels COVs en el sòl*

Així doncs, els fluxos de COVs del sòl són bidireccionals, això és, del sòl cap a l’atmosfera (emissió) i de l’atmosfera cap al sòl (captació o immissió). L’intercanvi de COVs entre el sòl i l’atmosfera és degut a mecanismes físics de difusió i advecció.

La difusió dels COVs al sòl està impulsada pels gradients de concentració. Després que un gradient de concentració s’hagi establert entre el sòl i l’atmosfera, els gasos es mouen des de les regions amb concentració més elevada cap a les regions de menor concentració. Els moviments d’advecció són impulsats per gradients de pressió que es desenvolupen a causa de canvis en la pressió baromètrica, la temperatura o el contingut d’aigua al sòl, o bé pel vent que bufa a través de la superfície del sòl.

D’acord amb la llei de difusió de Fick, la difusió d’un gas dintre del sòl està governada pel coeficient de difusió  $D_p$  ( $m^2 s^{-1}$ ), el qual és altament dependent de les propietats físiques del sòl, com la porositat total o la tortuositat del sistema de porus. Les propietats físiques del sòl depenen en última instància de la textura del sòl (llim, argila i sorra) i contingut de matèria orgànica. Les variacions en la difusivitat del gas poden afectar els processos d’emissió i emmagatzematge dels COVs en el sòl. La matèria orgànica del sòl que contribueix a la formació de l’estructura dels porus del sòl pot, per tant, augmentar la difusivitat dels gasos en el sòl.

#### *Tècniques i mesures dels COVs en el sòl*

En el camp, els fluxos de COVs del sòl es poden mesurar puntualment utilitzant cambres de sòl. També es poden obtenir mesures a nivell d’ecosistema mitjançant tècniques micrometeorològiques.

La tècnica de la cambra de sòl és la més emprada a causa de la seva adequació a tot tipus de terreny i per la seva especificitat per als sòls. Consisteix en una cambra, inserida uns centímetres al sòl, amb una entrada i sortida per l’aire. Dos mètodes són freqüentment emprats per mesurar els fluxos de COVs: mesures estàtiques i dinàmiques. En les mesures estàtiques, amb la cambra tancada (cap flux d’entrada o sortida), es mesura l’augment de la concentració de COVs amb el temps, i es calcula el flux de COVs a partir d’aquestes dades. En el mètode dinàmic, es genera un flux estable i suau a través de la cambra, amb una bomba d’aire, i es prenen les mesures dels COVs en el flux de sortida de la cambra.

El mètode de la cambra de sòl proporciona una mesura directa dels fluxos de COVs, però presenta limitacions. Ja que els fluxos de COVs del sòl són generalment difusius, les concentracions de COVs al volum lliure de la cambra poden afectar el gradient que impulsa el flux. Les perturbacions en la pressió de la cambra en relació a la pressió del sòl poden induir influx de COVs. També, els augments en la temperatura i la humitat a l’interior de la cambra poden tenir efectes oposats en els fluxos de COVs. Finalment, és pràcticament impossible no danyar les arrels en el procés d’instal·lació de la cambra al sòl. Les arrels ferides alliberen COVs que poden

Taula 1. Fluxos de COVs biogènics màxims o mitjans mesurats al camp.

Ecosistema	Estació	Font o embornal de COVs	Tipus COV	Taxa d'emissió ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	Temperatura d'emissió ( $^{\circ}\text{C}$ )	Taxa d'emissió ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	Temperatura d'emissió ( $^{\circ}\text{C}$ )	Taxa d'emissió ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	Temperatura d'emissió ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mètode	Contribució fluxos ecosistema o capçada (%)	Referència
Bosc pi roig	primavera fins tardor	sòl forestal <sup>a</sup>	monoterpens, ( $\alpha$ -pinè)	938 <sup>b</sup>	28 <sup>c</sup>	-61 <sup>b</sup>	15 <sup>c</sup>	cambra dinàmica/PTR-MS	10-variable		Aailtonen <i>et al.</i> 2013	
Plantació pi ponderosa	estiu i tardor	sòl forestal pols de COVs després pluja	acetona	806 <sup>b</sup>	40 <sup>d</sup>	NR	NR	cambra dinàmica/GC-FID	30-45		Schade i Goldstein 2001	
Agrícola (cereal)	estiu	sòl nu	metanol	533 <sup>b</sup>	31 <sup>e</sup>	NR	NR	EC/PTR-MS	NR		Schade i Custer 2004	
Rodal pi roig	estiu fins tardor	sòl forestal	monoterpens totals	423 <sup>b</sup>	8 <sup>f</sup>	NR	NR	variant de cambra dinàmica/HSGC-FID	NR		Ketola <i>et al.</i> 2011	
Bosc pi roig	primavera fins tardor	sòl forestal <sup>a</sup>	monoterpens	373 <sup>b</sup>	NR	NR	NR	cambra estàtica/GC-MS and FID	NR		Hellén <i>et al.</i> 2006	
Plantació pi ponderosa	estiu i tardor	sòl forestal	metanol	267 <sup>b</sup>	36 <sup>d</sup>	NR	NR	cambra dinàmica/GC-FID	20-40		Schade i Goldstein 2001	
Plantació pi ponderosa	estiu i tardor	sòl forestal	acetona	258 <sup>b</sup>	55 <sup>d</sup>	NR	NR	cambra dinàmica/GC-FID	30-45		Schade i Goldstein 2001	
Bosc pi roig	primavera fins tardor	sòl forestal <sup>a</sup>	monoterpens (55% $\alpha$ -pinè, 29% $\Delta$ 3-carè, 15% camfè)	232 <sup>b</sup>	10 <sup>c</sup>	NR	NR	cambra estàtica/GC-ITD	20-40		Janson 1993	
Bosc pi roig	primavera fins tardor	sòl forestal <sup>a</sup>	metanol	194 <sup>b</sup>	30 <sup>c</sup>	-31 <sup>b</sup>	16 <sup>c</sup>	cambra dinàmica/PTR-MS	10-variable		Aailtonen <i>et al.</i> 2013	
Matollar mediterrani	hivern fins estiu	sòl matollar	metanol	144 <sup>g</sup>	24 <sup>e,h</sup>	-6 <sup>g</sup>	15 <sup>e,h</sup>	cambra dinàmica/PTR-MS	NR		Asensio <i>et al.</i> 2008	
Clapa pi roig	primavera fins tardor	sòl forestal	monoterpens totals	112 <sup>i</sup>	NR	NR	NR	variant de cambra dinàmica/HSGC-FID	NR		Smolander <i>et al.</i> 2006	
Bosc pi roig	primavera fins tardor	sòl forestal <sup>a</sup>	acetaldehid	101 <sup>b</sup>	NR	-7 <sup>b</sup>	NR	cambra dinàmica/PTR-MS	10-variable		Aailtonen <i>et al.</i> 2013	
Matollar mediterrani	hivern fins estiu	sòl matollar	acetaldehid	82 <sup>g</sup>	24 <sup>e,h</sup>	-2.4 <sup>g</sup>	15 <sup>e,h</sup>	cambra dinàmica/PTR-MS	NR		Asensio <i>et al.</i> 2008	
Agrícola (cereal)	estiu	sòl nu	acetona	81 <sup>b</sup>	29.5 <sup>e</sup>	~ -32 <sup>b</sup>	29 <sup>e</sup>	EC/PTR-MS	NR		Schade i Custer 2004	
Bosc pi roig	primavera fins tardor	sòl forestal <sup>a</sup>	acetona	79 <sup>b</sup>	NR	-14(1)	NR	cambra dinàmica/PTR-MS	10-variable		Aailtonen <i>et al.</i> 2013	
Matollar mediterrani	hivern fins estiu	sòl matollar	C3 i C4 carbonils, MEK	78 <sup>g</sup>	25 <sup>e,h</sup>	-2.6 <sup>g</sup>	15 <sup>e,h</sup>	cambra dinàmica/PTR-MS	NR		Asensio <i>et al.</i> 2008	
Plantació pi ponderosa	estiu i tardor	sòl forestal	acetaldehid	73 <sup>b</sup>	50 <sup>d</sup>	NR	NR	cambra dinàmica/GC-FID	20-65		Schade i Goldstein 2001	
Matollar mediterrani	hivern fins estiu	sòl matollar	àcid acètic	43 <sup>g</sup>	25 <sup>e,h</sup>	-2.2 <sup>g</sup>	15 <sup>e,h</sup>	cambra dinàmica/PTR-MS	NR		Asensio <i>et al.</i> 2008	

Rodal avet	roig	estiu	fins tardor	sòl forestal	monoterpens totals	47 <sup>i</sup>	NR	NR	NR	NR	variant de cambra dinàmica/HSGC-FID	NR	Smolander et al. 2006
Plantació picea de Sitka	estiu			sòl forestal	monoterpens (~30% limonè ~20% α-pinè ~20% mircè ~20% camfè)	~ 38 <sup>b</sup>	18 <sup>c</sup>	NR	NR	NR	cambra dinàmica/GC-FID	~ 3	Hayward et al. 2001
Alzinar	primavera hivern	fins hivern		sòl forestal	hexenal	20 <sup>g</sup>	22.5 <sup>e,h</sup>	-10 <sup>g</sup>	8 <sup>e,h</sup>	NR	cambra dinàmica/PTR-MS	NR	Asensio et al. 2007
Matollar mediterrani	hivern	fins estiu		sòl matollar	formaldehid	5.4 <sup>g</sup>	24 <sup>e,h</sup>	-2.2 <sup>g</sup>	15 <sup>e,h</sup>	NR	cambra dinàmica/PTR-MS	NR	Asensio et al. 2008
Bosc pi roig	primavera tardor	fins tardor		sòl forestal <sup>a</sup>	monoterpens totals	6.6 <sup>g</sup>	7.5 <sup>e,h</sup>	NR	NR	~ 10	cambra dinàmica/GC-MS	~ 10	Aaltonen et al. 2011
Plantació pi ponderosa	estiu			sòl forestal	acetona	4 <sup>b</sup>	42 <sup>d</sup>	NR	NR	~ 1	cambra estàtica/PTR-MS	~ 1	Greenberg et al. 2012
Plantació pi ponderosa	estiu			sòl forestal	metanol	3 <sup>b</sup>	38 <sup>d</sup>	NR	NR	~ 1	cambra estàtica/PTR-MS	~ 1	Greenberg et al. 2012
Alzinar	primavera hivern	fins hivern		sòl forestal	monoterpens	2 <sup>g</sup>	8 <sup>e,h</sup>	~ -5 <sup>g</sup>	6 <sup>e,h</sup>	NR	cambra dinàmica/PTR-MS	NR	Asensio et al. 2007
Bosc pi roig	primavera tardor	fins tardor		sòl forestal <sup>a</sup>	etilè, propà, propè, 2-metil-propè, cis-2-butè, pentà, hexà, hepta	< 2 <sup>b</sup>	NR	NR	NR	NR	cambra estàtica/GC-MS and FID	NR	Hellén et al. 2006
Rodal bedoll comú	estiu tardor	fins tardor		sòl forestal	monoterpens totals	1.6 <sup>i</sup>	NR	NR	NR	NR	variant de cambra dinàmica/HSGC-FID	NR	Smolander et al. 2006
Plantació pi ponderosa	estiu			sòl forestal	acetaldehid	1.7 <sup>b</sup>	42 <sup>d</sup>	NR	NR	~ 1	cambra estàtica/PTR-MS	~ 1	Greenberg et al. 2012
Plantació pi ponderosa	estiu			sòl forestal	terpens	0.35 <sup>b</sup>	32 <sup>d</sup>	NR	NR	~ 1	cambra estàtica/PTR-MS	~ 1	Greenberg et al. 2012

Els fluxos no estan normalitzats per la temperatura.

<sup>a</sup> Incloent vegetació del sòl (herbàcies etc.).

<sup>b</sup> Màxim valor mesurat al llarg del període estudiat.

<sup>c</sup> Temperatura de l'aire dins de la cambra.

<sup>d</sup> Temperatura part superior del sòl.

<sup>e</sup> Temperatura del sòl als 5-10 cm

<sup>f</sup> Temperatura de la capa orgànica del sòl

<sup>g</sup> Mitjana màxima estacional al llarg del període estudiat

<sup>h</sup> Temperatura mitjana del dia de mostreig

<sup>i</sup> Valor mitjà durant el període estudiat

EC, covariància de turbulències (tècnica micrometeorològica); GC-FID, cromatografia de gasos amb detector ionitzador de flama; GC-MS, cromatografia de gasos amb espectrometria de masses; HSGC-FID, cromatografia de headspace (volum lliure) amb detector ionitzador de flama; ITS, detector de trampa de ions; MEK, metil etil cetona; NR, no reportat; NS, no significant; PTR-MS, espectrometria de masses amb transferència de protons.

perjudicar les mesures dels fluxos reals de COVs dels sòl.

L'ús de tècniques micrometeorològiques per quantificar els fluxos de COVs de l'ecosistema ha augmentat en els darrers anys. No obstant això, fins on sabem, només dos estudis han aplicat aquestes tècniques per mesurar els fluxos de COVs del sòl (Schade i Custer 2004; Greenberg *et al.*, 2012)

Els mètodes d'anàlisi "en línia" inclouen les tècniques d'espectroscòpia de masses amb reaccions de transferència de protons (PTR-MS, en anglès) i l'espectrometria de membrana a l'entrada (MIMS). Una altra tècnica de monitoratge és el "nas electrònic". La característica més important d'aquesta tècnica és la baixa especificitat del sensor i l'alta selectivitat, la qual cosa resulta en una "empremta olfactiva" representativa que inclou (quasi) tots els COVs percebuts concurrentment (DeCesare *et al.*, 2011).

Les tècniques de mesura de COVs que no són directes, com la cromatografia de gasos amb espectrometria de masses (GC-MS) o amb detector de flama (GC-FID), requereixen la preconcentració dels COVs en trampes absorbents, les quals són generalment adsorbent d'hidrocarburs embalats en petits tubs d'acer inoxidable o vidre. Així, la mostra d'aire es fa passar a través del tub ple d'adsorbents i els COVs són atrapats a l'interior. Després de la recollida, els tubs mostrejats són desorbitats a altes temperatures emprant un instrument específic per fer termodesorcions, o desorbitats amb productes químics. Posteriorment els COVs són analitzats amb GC-MS, GC-FID o altres tècniques similars.

Respecte a les eines disponibles per l'anàlisi d'alt rendiment de mesclures complexes de COVs i les corresponents eines estadístiques, molts estudis han intentat obtenir dades d'alta qualitat, millorar la mineria de dades i la seva normalització. Per obtenir més coneixements sobre la complexitat de les emissions de COVs del sòl i la seva biosíntesi, cal aprofundir en l'estudi dels patrons d'emissió, els "bouquets" de COVs, que ens permetin desenvolupar empremtes olfactivas característiques, les quals ens permetran identificar marcadors microbians, fúngics o de plantes (Insam i Seewald, 2010).

#### *Contribució dels COVs del sòl a les emissions de l'ecosistema*

En general, els COVs oxigenats i els terpenoides dominen les emissions dels sòls en el camp (taula 1). El metanol, acetaldehid, acetona i l'àcid acètic són generalment els COVs més emesos per exemple en plantacions de pi ponderosa (Schade i Goldstein 2001; Greenberg *et al.* 2012), sòl nu agrari (Schade i Custer, 2004) i ecosistemes mediterranis com els boscos d'alzina (Asensio *et al.*, 2007) o matollars (Asensio *et al.*, 2008). Les emissions de monoterpens i els sesquiterpens

(del grup dels terpenoides) són també elevades en boscos de coníferes (taula 1), tot i que els fluxos d'aquests terpenoides són normalment menors que els dels principals COVs (Greenberg *et al.*, 2012). També s'han descrit altres fluxos de COVs menys abundants, però molt típics al sòl, com propanal, pentanal i altres isòmers del pentanal, carbonils de 3 i 4 carbonis, metil-2-etilhexanoate i 2-metilfuranmetifuran (Asensio *et al.*, 2008; Greenberg *et al.*, 2012; Rinnan *et al.*, 2013).

Quasi tots els estudis indiquen que l'emissió de COVs del sòl és menor que la de les parts aèries de les plantes. Malgrat això, existeixen algunes discrepàncies respecte a la rellevància de la contribució dels COVs del sòl als fluxos totals de l'ecosistema (que es mesuren per sobre de les capçades dels arbres). Per exemple, dins del mateix tipus d'ecosistema, com una plantació de pi ponderosa, alguns autors (Schade and Goldstein 2001) han estimat que la contribució del sòl al fluxos de COVs mesurats en la capçada era relativament alta, concretament per metanol, acetona i acetaldehid (20-40, 30-45 i 20-65% respectivament). Per contra, altres autors (Greenberg *et al.*, 2012) han trobat fluxos molt baixos per als mateixos COVs (menys de l'1%). Les diferències entre els estudis poden ser degudes a la metodologia (mètode de cambres versus tècniques micrometeorològiques), les condicions ambientals (temperatura i humitat) i/o estacionalitat.

Hi ha pocs estudis que hagin trobat emissions de COVs del sòl de similar magnitud que les de capçades (Schade i Goldstein 2001). Concretament aquest estudi es va dur a terme utilitzant la tècnica de la cambra de sòl, i els fluxos elevats es van trobar sota condicions específiques tal com després d'una pluja. En resum, les dades disponibles actualment ens mostren que les emissions de COVs del sòl són 1-2 (0-3 de rang) ordres de magnitud més baixos que les emissions de les capçades (total de l'ecosistema), però poden arribar a tenir el mateix ordre de magnitud sota condicions específiques, depenent del tipus d'ecosistema, estació de l'any, condicions ambientals o tipus de COV.

És remarcable que la majoria dels estudis sobre els fluxos de COVs del sòl en el camp s'han dut a terme en ecosistemes temperats, boreals i mediterranis. No hi ha informació sobre els fluxos de COVs en altres ecosistemes com per exemple els boscos tropicals. Aquests ecosistemes són altament productius i per tant l'activitat font/embornal dels sòls podria tenir un impacte més gran en els fluxos de COVs en la capçada.

#### **Els COVs dels microorganismes del sòl**

El sòl és un cofre del tresor (encara desconegut) de COVs microbians perquè els microorganismes produeixen una gran quantitat de compostos volàtils molt diversos. No obstant això, els patrons de COVs microbians detectables depenen de la pre-

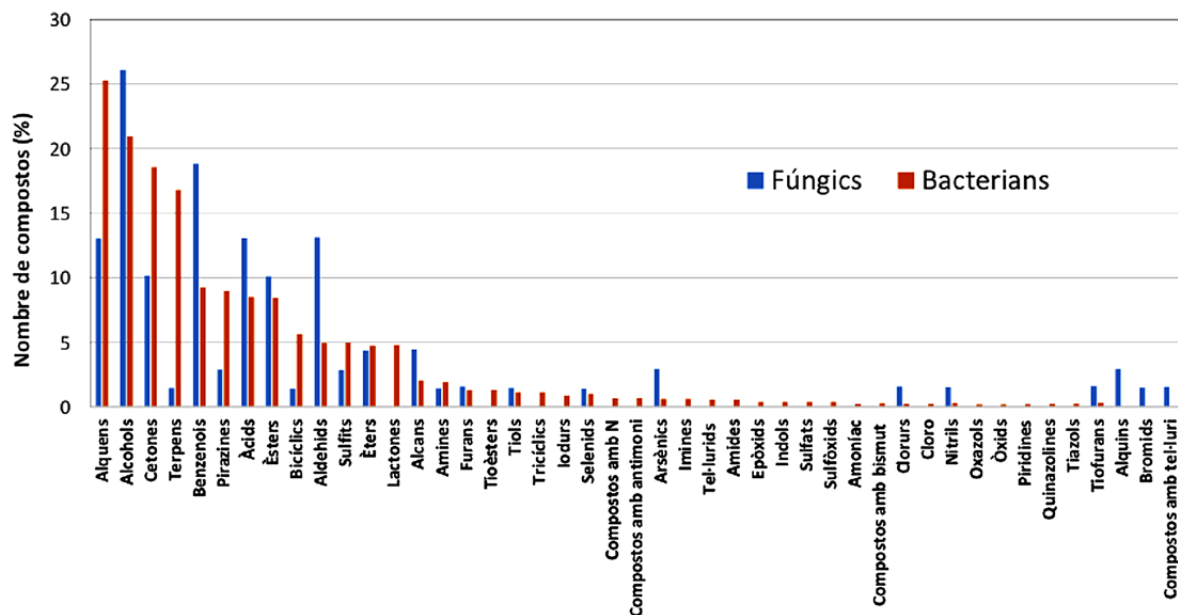


Figura 1. Distribució dels compostos orgànics volàtils microbians (mCOVs). Compostos volàtils emesos per bacteris (columnes taronja) i fongs (columnes blaves). Les classes químiques estan endreçades segons el nombre de compostos diferents dins d'una classe. Els perfils de COVs bacterians són rics en alquens, alcohols, cetones i terpens; els COVs fúngics estan dominats per alcohols, benzenoides, aldehids, cetones i arsènics (en ordre descendent).

sència de substrat i condicions de creixement i de les tècniques de detecció emprades. Conseqüentment, un determinat patró de COVs mesurat podria no reflectir de manera completa la complexitat de les emissions de COVs dels microorganismes, més aviat seria una fotografia instantània. A més a més, la identificació dels COVs microbians seria limitada per la informació disponible a les llibreries més utilitzades per identificar els compostos volàtils: NIST, Wiley i altres. Aquestes llibreries eren originalment una compilació de volàtils principalment obtinguts de plantes i animals. Així doncs, els COVs dels bacteris i fongs més inusuals encara han de ser identificats mitjançant altres mètodes analítics (per exemple, ressonància magnètica nuclear). Com a exemple, tenim el *sodorifen*, un dels COVs majoritaris emès pel rizobacteri *Serratia plymuthica*, un compost amb una estructura nova per a la ciència (Weise *et al.*, 2014). Per tant, es pot predir que encara ens queden per descobrir noves i interessants estructures en el futur.

Per ara, les cerques bibliogràfiques de compostos amb una massa molecular baixa, una elevada pressió de vapor (>0.01 KPa), baix punt d'ebullició i baixa polaritat, les quals són propietats que mantenen l'evaporació i la difusió a través dels espais d'aire en l'habitat del sòl, ha resultat en la compilació d'aproximadament 1.000 COVs microbians alliberats de 350 i 80 espècies aproximadament de bacteris i fongs, respectivament. Aquesta compilació s'ha inclòs en una base de dades de COVs microbians (Lemfack *et al.*, 2014). Considerant el nombre d'espècies microbianes conegudes que existeixen a la terra, es pot imagi-

nar fàcilment que el nombre de COVs microbians en la base de dades augmentarà ràpidament en el futur. En aquesta base de dades els COVs microbians estan organitzats en 45 categories químiques, que permeten una ràpida cerca dels COVs alliberats per bacteris i fongs. La figura 1 mostra la distribució de les classes de compostos produïts pels bacteris (columnes taronges) i fongs (columnes blaves). En general, els patrons de COVs bacterians contenen més alquens, cetones, pirazines i terpens que els patrons de COVs obtinguts d'espècies fúngiques. Per altra banda els fongs emeten més benzenoides, aldehids, arsènics, clorurs, nitrils, tiofens, alquins i bromurs que els bacteris. Malgrat això, s'ha de tenir en compte també que les diferències en els perfils d'emissió poden ocórrer a partir de gènere, espècie/soca. Aquesta observació aplanar el camí cap a una manera d'observar les poblacions microbianes i la seva composició (McNeal i Herbert, 2009).

El concepte d'empremta digital basada en els COVs com a eina per a detectar o identificar els microbis no és recent. Al 1956, Hunt i col·laboradors varen treballar en la taxonomia del gènere *Ceratocystis* spp. i varen descriure diferents olors dins d'aquest gènere. Anys més tard, Sprecher i Hanssen (1983) varen analitzar 34 soques de 10 espècies de *Ceratocystis* spp., conclouent que les mesclades de volàtils fúngics podrien servir com a marcadors taxonòmics *in vitro* sota condicions estandarditzades. De manera similar, els COVs bacterians s'han emprat com a marcadors quimiotaixonòmics. Així, tal com mostra la figura 1, els COVs bacterians i fúngics mostren ca-

racterístiques diferents, per la qual cosa es poden fer servir per caracteritzar i identificar diferents grups microbians d'espècie o fins i tot soca.

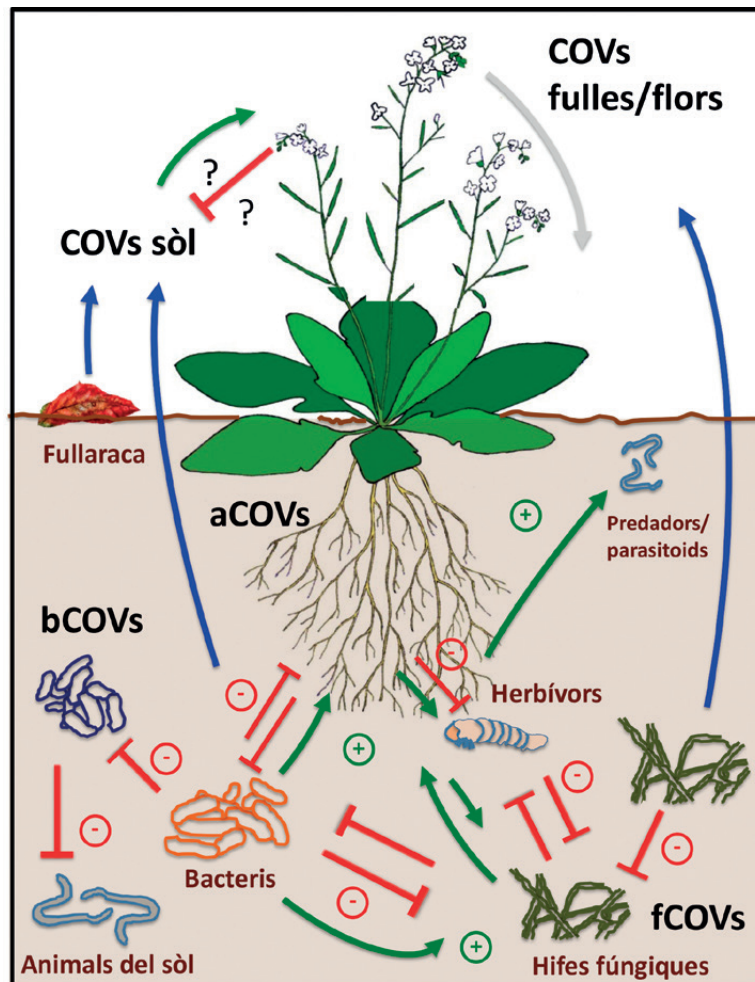
La detecció de traces de COVs pot ser molt valuosa i útil per problemes aplicats com el diagnòstic precoç de malalties microbianes in situ, per exemple, la detecció de les infeccions pulmonars a través de l'anàlisi de l'alè (Zhu *et al.*, 2013), la detecció de contaminació microbiana en productes alimentaris i aigua potable (Falasconi *et al.*, 2012), detecció de fongs (Joblin *et al.*, 2010), discriminació de patògens de plantes (com *Erwinia amylovora*) d'altres bacteris no patògens associats a les plantes (Spinelli *et al.*, 2012). Molts dels microorganismes patògens que es transmeten per terra, com *Phytophthora infestans*, *Pythium ultimum*, *Botrytis cinerea*, *Erwinia carotova* i *Fusarium oxysporum* són responsables d'immenses pèrdues en els cultius durant l'emmagatzematge de les fruites i verdures (per exemple, les creïlles i cebes) per això una diagnosi anticipada i una dis-

criminació de les malalties mitjançant l'empremta olfactiva que ens ofereixen els COVs, pot portar a la reducció de les pèrdues en les collites.

### Els COVs de les arrels de les plantes i els rizomes

Els teixits subterranis de les plantes produeixen COVs amb una diversitat similar a la dels òrgans que creixen per sobre de la terra, però han estat molt menys estudiats. Típicament, els COVs de les arrels han estat documentats com a constituents dels olis essencials extrets de les arrels i rizomes, però de fet, només uns pocs estudis han mesurat les emissions reals de COVs d'aquests teixits, i encara menys en condicions de camp, a causa de les dificultats per aïllar l'activitat productora de COVs de les arrels de la resta de processos biològics i físics interrelacionats.

Un dels COVs més petits emès per les plantes és el metanol. Les emissions de metanol en les



**Figura 2.** Esquema simplificat de les emissions de compostos volàtils orgànics (COVs) biogènics i interaccions biòtiques en el sòl. COVs (fletxes blaves) emesos per bacteris (bCOVs), fongs (fCOVs), arrels (aCOVs) i fullaraca. Els efectes negatius directes (per exemple, inhibició del creixement, toxicitat) dels COVs estan indicats per fletxes vermelles. Els efectes positius directes (promoció del creixement) i indirectes (atracció de predadors en interaccions tritròfiques, és a dir, interaccions que inclouen a la planta, l'herbívor i el seu enemic natural) estan indicats per fletxes verdes.



plantes són en gran part associades als processos d'expansió de les fulles i l'elongació de les arrels. Tant en les fulles com en les arrels, l'emissió de metanol pot ser induïda per factors externs com l'herbivoria. El metanol produït per les arrels pot tenir també efectes en els microorganismes del sòl, per exemple, alguns microorganismes simbiòtics, els quals indueixen la formació de nòduls en les arrels, poden utilitzar el metanol com a font de carboni (Sy *et al.*, 2005). Aquests microorganismes simbiòtics viuen "protegits" formant nòduls dins del teixit radicular de la planta, mentre que la planta es beneficia del nitrogen fixat pels bacteris (fig. 2).

Les barreges de COVs emeses per les arrels contenen freqüentment compostos oxigenats i no oxigenats derivats dels àcids grassos, com per exemple els aldehids, les cetones i els alcohols. Dos aldehids, l'hexadecanal i el tetradecanal són alliberats juntament amb terpens volàtils per les arrels del blat de moro en resposta a les ferides causades per la larva herbívora del cuc de les arrels *Diabrotica virgifera*. També, alguns volàtils de cadena curta s'han detectat en la barreja de COVs emesa per arrels infestades amb fil·loxera (*Daktulosphaira vitifoliae*) i en les arrels del trèvol *Trifolium pratense* en resposta a l'atac d'insectes barrinadors de les arrels. La funció d'aquests COVs que han estat induïts per les ferides és bactericida i fungicida, i a més, també poden actuar com a senyals internes de la planta per activar les seves defenses (Frost *et al.*, 2008). Es fa palès que les plantes necessiten constantment defensar i fer front a moltes espècies de microbis patògens. Possiblement, aquesta és una de les raons per les quals molts COVs produïts a les arrels tenen un paper defensiu, i poden actuar directament com agents antimicrobians o inhibir la propagació dels patògens.

Els terpens són el grup de COVs més prominent emès per les parts subterrànies de les plantes. Els terpens volàtils són components comuns de les coníferes i dels extractes i olis essencials de moltes plantes aromàtiques. Per exemple, una gran varietat de monoterpens i sesquiterpens es produeixen en les arrels de l'herba de Vetiver (*Vetiveria zizanioides*) i en els rizomes del gingebre (*Zingiber officinale*) i la cúrcuma (*Curcuma longa*).

Altres tipus de COVs menys nomenats, com els fenilpropanoides i els benzenoides, són també constituents comuns de les arrels i els rizomes. Les arrels de plantes del gènere *Asclepias* o *Vitis* emeten compostos com l'eugenol (fenilpropanoides) i el benzaldehid (benzenoide) en ser atacades per insectes (Rasmann *et al.*, 2011).

Els COVs derivats del metabolisme del glucosinolat i que contenen sofre són compostos defensius, molt característics de les plantes de la família de les crucíferes. Com altres COVs amb funcions defensives, s'ha observat que els COVs amb sofre augmenten en les arrels després de l'atac d'herbívors, i tenen activitat nematicida, tòxica i dissuasiva (fig. 2).

Les arrels de les plantes de la família de les Asteràcies produeixen altres tipus de compostos sulfurats anomenats tiofens. Els tiofens són coneguts per la seva activitat fototòxica (és a dir, són compostos químics que esdevenen tòxics quan són exposats a la llum) i nematicida en les arrels. Les arrels de les hortalisses medicinals en la família de les Asteràcies, com l'enciam, la carxofera o la xicoira, són també conegudes per acumular pirazins, COVs amb un aroma terrós.

Finalment, altres tipus de COVs derivats de les arrels de les plantes de la família de les Apiàcies (entre d'altres), amb activitat defensiva coneguda són els COVs que pertanyen als grups de les metil cetones, els poliacetilens alifàtics i els ftalids volàtils. Aquests COVs han mostrat la seva activitat antibacteriana i antifúngica i són potents defenses contra diverses plagues.

### Perspectives de futur

Ens manca encara molta informació per poder entendre el paper del sòl com a font i embornal de COVs, per quantificar el bescanvi de COVs entre el sòl i l'atmosfera i, finalment, per avaluar correctament la rellevància dels COVs del sòl en els fluxos totals de carboni en l'ecosistema. Per tant, més mesures, qualitatives, quantitatives i més extensives estan clarament justificades en tots els ecosistemes, especialment en els tropicals, ja que són els més desconeguts, altament productius i diversos.

No obstant això, gràcies a l'enorme progrés en les tècniques analítiques, ara és possible esbrinar la diversitat estructural, les concentracions i les emissions de COVs, fins i tot en quantitats molt petites, en el sòl, arrels aïllades, bacteris i fongs.

De fet, les baixíssimes taxes d'emissió d'alguns COVs, junt amb la baixa concentració als espais del sòl d'aquests COVs, és el que, de fet, facilita el seu paper com a "senyals" entre els organismes dintre del sistema del sòl.

En els propers anys, el progrés en el cultiu de bacteris i fongs encara no cultivables avui en dia, en combinació amb les diferents eines moleculars i recursos genòmics, de ben segur augmentarà dràsticament el nombre conegut de COVs emesos pels microorganismes del sòl. Aquest progrés en la identificació d'estructures, junt amb els marcadors moleculars i genètics accelerarà el desenvolupament de la identificació dels fenotips (conjunt de caràcters visibles que un organisme presenta com a resultat de la interacció entre el seu genotip i el medi ambient) microbians segons els perfils de COVs emesos. Aquest avenç possiblement comportarà múltiples aplicacions en l'ecologia, biotecnologia i el control dels aliments i la salut. En aquest moment només veiem la punta de l'iceberg pel que fa a la diversitat de les interaccions biològiques actives en el sistema del sòl i la rizosfera entre plantes, microbis i artròpodes. S'ha fet un gran progrés en la determinació

de les funcions dels COVs derivats de les arrels com a defenses o atraients en interaccions amb herbívors del sòl i els seus paràsits. No obstant això, encara ens queda molt per aprendre sobre el paper que els diferents COVs produïts per les arrels tenen en les relacions arrel-microbi colonitzador. Alguns dels exemples més desafiants ara per ara es troben en els bacteris promotors del creixement i les micorizes i nòduls dels microorganismes fixadors de nitrogen.

## Referències

- Aaltonen H., Pumpanen J., Pihlatie M., Hakola H., Hellén H., Kulmala L., *et al.* (2011). Boreal pine forest floor biogenic volatile organic compound emissions peak in early summer and autumn. *Agricultural and Forest Meteorology* 151: 682-691.  
doi: [10.1016/j.agrformet.2010.12.010](https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2010.12.010)
- Aaltonen H., Aalto J., Kolari P., Pihlatie M., Pumpanen J., Kulmala M., *et al.* (2013) Continuous VOC flux measurements on boreal forest floor. *Plant and Soil* 369: 241-256.  
doi: [10.1007/s11104-012-1553-4](https://doi.org/10.1007/s11104-012-1553-4)
- Asensio D., Peñuelas J., Llusà J., Ogaya R. i Filella I. (2007). Interannual and interseasonal soil CO<sub>2</sub> efflux and VOC exchange rates in a Mediterranean holm oak forest in response to experimental drought. *Soil Biology and Biochemistry* 39: 2471-2484.  
doi: [10.1016/j.soilbio.2007.04.019](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.04.019)
- Asensio D., Peñuelas J., Prieto P., Estiarte M., Filella I. i Llusà J. (2008). Interannual and seasonal changes in the soil exchange rates of monoterpenes and other VOCs in a Mediterranean shrubland. *European Journal of Soil Science* 59: 878-891  
doi: [10.1111/j.1365-2389.2008.01057.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01057.x)
- Berg G., Roskot N., Steidle A., Eberl L., Zock A. i Smalla K. (2002). Plant-dependent genotypic and phenotypic diversity of antagonistic rhizobacteria isolated from different *Verticillium* host plants. *Applied and Environmental Microbiology* 68: 3328-3338.  
doi: [10.1128/AEM.68.7.3328-3338.2002](https://doi.org/10.1128/AEM.68.7.3328-3338.2002)
- Burmølle M., Hansen L.H. i Sørensen S.J. (2007). Establishment and Early Succession of a Multispecies Biofilm Composed of Soil Bacteria. *Microbial Ecology* 54: 352-362.  
doi: [10.1007/s00248-007-9222-5](https://doi.org/10.1007/s00248-007-9222-5)
- De Cesare F., Mattia E.D., Pantalei S., Zampetti E., Vinciguerra V., Canganella F. i Macagnano A. (2011). Use of electronic nose technology to measure soil microbial activity through biogenic volatile organic compounds and gases release. *Soil Biology and Biochemistry* 43: 2094-2107.  
doi: [10.1016/j.soilbio.2011.06.009](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.06.009)
- Effmert U., Kaldéras J., Warnke R. i Piechulla B. (2012). Volatile mediated interactions between bacteria and fungi in the soil. *Journal of Chemical Ecology* 38: 665-703.  
doi: [10.1007/s10886-012-0135-5](https://doi.org/10.1007/s10886-012-0135-5)
- Egamberdieva D., Kamilova F., Validov S., Gafurova L., Kucharova Z. i Lugtenberg B. (2008). High incidence of plant-growth stimulating bacteria associated with the rhizosphere of wheat grown on salinated soil Uzbekistan. *Environmental Microbiology* 10: 1-9.
- Falasco M., Concina I., Gobbi E., Sberveglieri V., Pulvirenti A. i Sberveglieri G. (2012). Electronic nose for microbiological quality control of food products. *International Journal of Electrochemistry*, Article ID 715763.  
doi: [10.1155/2012/715763](https://doi.org/10.1155/2012/715763)
- Falik O., Mordoch Y., Quansah L., Fait A. i Novoplansky A. (2011). Rumor has it...: Relay communication of stress cues in plants. *PLoS One* 6: e23625.  
doi: [10.1371/journal.pone.0023625](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0023625)
- Frost C.J., Appel H.M., Carlson J.E., De Moraes C.M., Mescher M.C., i Schultz J.C. (2007). Within-plant signalling via volatiles overcomes vascular constraints on systemic signalling and primes responses against herbivores. *Ecology Letters* 10: 490-498.  
doi: [10.1111/j.1461-0248.2007.01043.x](https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01043.x)
- Gans J., Wolinsky M. i Dunbar J. (2005). Computational improvements reveal great bacterial diversity and high metal toxicity in soil. *Science* 309: 1387-1390.  
doi: [10.1126/science.1112665](https://doi.org/10.1126/science.1112665)
- Gao Y., Jin Y.-J., Li H.-D., Chen H.-J. (2005). Volatile organic compounds and their roles in bacteriostasis in five conifer species. *Journal of Integrative Plant Biology* 47: 499-507.  
doi: [10.1111/j.1744-7909.2005.00081.x](https://doi.org/10.1111/j.1744-7909.2005.00081.x)
- Gray C.M., Monson R.K. i Fierer N. (2010). Emissions of volatile organic compounds during the decomposition of plant litter. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 115, G3: 2156-2202  
doi: [dx.doi.org/10.1029/2010JG001291](https://doi.org/10.1029/2010JG001291)
- Greenberg J.P., Asensio D., Turnipseed A., Guenther A. B., Karl T. i Gochis D. (2012). Contribution of leaf and needle litter to whole ecosystem BVOC fluxes. *Atmospheric Environment* 59: 302-311.  
doi: [10.1016/j.atmosenv.2012.04.038](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.038)
- Hayward S., Muncey R.J., James A.E., Halsall C.J. i Hewitt C.N. (2001). Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest. *Atmospheric Environment* 35: 4081-4087.  
doi: [10.1016/S1352-2310\(01\)00213-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00213-8)
- Hellen H., Hakola H., Pystynen K.-H., Rinne J. i Haapanala S. (2006). C-2-C-10 hydrocarbon emissions from a boreal wetland and forest floor. *Biogeosciences* 3: 167-174.  
doi: [10.5194/bg-3-167-2006](https://doi.org/10.5194/bg-3-167-2006)
- Hung R., Lee S. i Bennet J.W. (2012). Arabidopsis thaliana as a model system for testing the effect of *Trichoderma* volatile organic compounds. *Fungal Ecology* 6: 19-26.  
doi: [10.1016/j.funeco.2012.09.005](https://doi.org/10.1016/j.funeco.2012.09.005)
- Insam H. i Seewald M.S.A. (2010). Volatile organic compounds (VOCs) in soils. *Biology and Fertility of Soils* 46: 199-213.  
doi: [10.1007/s00374-010-0442-3](https://doi.org/10.1007/s00374-010-0442-3)
- Janson R.W. (1993) Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce. *Journal of Geophysical Research* 98: 2839-2850.  
doi: [10.1029/92JD02394](https://doi.org/10.1029/92JD02394)
- Joblin Y., Moularat S., Anton R., Bousta F., Oriol G., Robine E., Picon O., Bourouina T. (2010). Detection of moulds by volatile organic compounds: Application to heritage conservation. *International Biodeterioration and Biodegradation* 64: 210-217.  
doi: [10.1016/j.ibiod.2010.01.006](https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.01.006)
- Kai M., Hauste M., Molina F., Petri A., Scholz B. i Piechulla B. (2009). Bacterial volatiles and their action potential. *Applied Microbiological Biotechnology* 81: 1001-1012.  
doi: [10.1007/s00253-008-1760-3](https://doi.org/10.1007/s00253-008-1760-3)
- Ketola R.A., Kiuru J.T., Kotiaho T., Kitunen V. i Smolander A. (2011). Feasibility of membrane inlet mass spectrometry for on-site screening of volatile monoterpenes and monoterpene alcohols in forest soil atmosphere. *Boreal Environment Research* 16: 36-46.
- Leff J.W. i Fierer N. (2008). Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples. *Soil Biology and Biochemistry* 40: 1629-1636.  
doi: [10.1016/j.soilbio.2008.01.018](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.01.018)
- Lemfack M.C., Nickel J., Dunkel M., Preissner R. i Piechulla B. (2013). mVOC: a database of microbial volatiles. *Nucleic Acid Research*, 42(D1): D744-D748.  
doi: [10.1093/nar/gkt1250](https://doi.org/10.1093/nar/gkt1250)

- Lin C., Owen S.M. i Peñuelas J. (2007). Volatile organic compounds in the roots and rhizosphere of *Pinus* spp. *Soil Biology and Biochemistry* 39: 951-960.  
doi: [10.1016/j.soilbio.2006.11.007](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.11.007)
- McNeal K.S. i Herbert B.E. (2009). Volatile organic metabolites as indicators of soil microbial activity and community composition shifts. *Soil Science Society of America Journal* 73: 579-588.  
doi: [10.2136/sssaj2007.0245](https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0245)
- Mendes R., Garbeva P. i Raaijmakers J.M. (2013). The rhizosphere microbiome: significance of plant beneficial, plant pathogenic, and human pathogenic microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews* 37: 634-663.  
doi: [10.1111/1574-6976.12028](https://doi.org/10.1111/1574-6976.12028)
- Owen S.M., Clark S., Pompe M. i Semple K.T. (2007). Biogenic volatile organic compounds as potential carbon sources for microbial communities in soil from the rhizosphere of *Populus tremula*. *FEMS Microbiology Letters* 268: 34-39.  
doi: [10.1111/j.1574-6968.2006.00602.x](https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2006.00602.x)
- Peñuelas J. i Staudt M. (2010) BVOCs and global change. *Trends in Plant Science* 15: 133-144.  
doi: [10.1016/j.tplants.2009.12.005](https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.005)
- Ramirez K.S., Lauber C.L. i Fierer N. (2009). Microbial consumption and production of volatile organic compounds at the soil-litter interface. *Biogeochemistry* 99: 97-107.  
doi: [10.1007/s10533-009-9393-x](https://doi.org/10.1007/s10533-009-9393-x)
- Rasmann S., Erwin A.C., Halitschke R. i Agrawal A.A. (2011). Direct and indirect root defences of milkweed (*Asclepias syriaca*): thropic cascades, trade-offs and novel methods for studying subterranean herbivory. *Journal of Ecology* 99: 16-25.  
doi: [10.1111/j.1365-2745.2010.01713.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2745.2010.01713.x)
- Rigamonte T.A., Pylro V.S. i Duarte G.F. (2010). The role of mycorrhization helper bacteria in the establishment and action of ectomycorrhizae associations. *Brazilian Journal of Microbiology* 41: 832-840.  
doi: [10.1590/S1517-83822010000400002](https://doi.org/10.1590/S1517-83822010000400002)
- Rinnan R., Gierth D., Bilde M., Rosenørn T. i Michelsen A. (2013). Off-season biogenic volatile organic compound emissions from heath mesocosms: responses to vegetation cutting. *Frontiers in Microbiology* 4: 1-10.  
doi: [10.3389/fmicb.2013.00224](https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00224)
- Schade G.W. i Custer T.G. (2004). OVOC emissions from agricultural soil in northern Germany during the 2003 European heat wave. *Atmospheric Environment* 38: 6105-6114.  
doi: [10.1016/j.atmosenv.2004.08.017](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.017)
- Schade G.W. i Goldstein A.H. (2001). Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from a ponderosa pine plantation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106: 3111-3123.  
doi: [10.1029/2000JD900592](https://doi.org/10.1029/2000JD900592)
- Smolander A., Ketola R.A., Kotiaho T., Kanerva S., Suominen K. i Kitunen V. (2006). Volatile monoterpenes in soil atmosphere under birch and conifers: Effects on soil N transformations. *Soil Biology and Biochemistry* 38: 3436-3442.  
doi: [10.1016/j.soilbio.2006.05.019](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.05.019)
- Spinelli F., Cellini A., Vanneste J.L., Rodriguez-Estrada M.T., Costa G., Savioli S., Harren F.J.M. i Cristescu S.M. (2012). Emission of volatile compounds by *Erwinia amylovora*: biological activity in vitro and possible exploitation for bacterial identification. *Trees* 26: 141-152.  
doi: [10.1007/s00468-011-0667-2](https://doi.org/10.1007/s00468-011-0667-2)
- Steeghs M., Bais H.P., de Gouw J., Goldan P., Kuster W., Northway M., Fall R. i Vivanco J.M. (2004). Proton-transfer-reaction mass spectrometry as a new tool for real time analysis of root-secreted volatile organic compounds in arabidopsis. *Plant Physiology* 135: 47-58.  
doi: [10.1104/pp.104.038703](https://doi.org/10.1104/pp.104.038703)
- Sprecher E. i Hanssen H.P. (1983). Distribution and strain-dependent formation of volatile metabolites in the genus *Ceratocystis*. *Antonie van Leeuwenhoek* 49: 493-499.
- Sy A., Timmers A.C.J., Knief C. Vorholt J.A. (2005). Methylo-trophic metabolism is advantageous for *Methylobacterium extorquens* during colonization of *Medicago truncatula* under competitive conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 71: 7245-7252.  
doi: [10.1128/AEM.71.11.7245-7252.2005](https://doi.org/10.1128/AEM.71.11.7245-7252.2005)
- Warneke C., Karl T., Judmaier H., Hansel A., Jordan A., Lindinger W., et al. (1999). Acetone, methanol, and other partially oxidized volatile organic emissions from dead plant matter by abiological processes: Significance for atmospheric HOx chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* 13: 9-17.  
doi: [10.1029/98GB02428](https://doi.org/10.1029/98GB02428)
- Weise T., Thürmer A., Brady S., Kai M., Daniel R., Gottschalk G., Piechulla B. (2014). VOC emission of various *Serratia* species and isolates and genome analysis of *Serratia plymuthica* 4Rx13. *FEMS Microbiology Letters* 352: 45-53.  
doi: [10.1111/1574-6968.12359](https://doi.org/10.1111/1574-6968.12359)
- Wenke K., Kai M. i Piechulla B. (2010). Belowground volatiles facilitate interactions between plant roots and soil organisms. *Planta* 231: 499-506.  
doi: [10.1007/s00425-009-1076-2](https://doi.org/10.1007/s00425-009-1076-2)
- Zhu J., Bean H.D., Wargo M.J., Leclair L.W., Hill J.E. (2013). Detecting bacterial lung infections: in vivo evaluation of in vitro volatile fingerprints. *Journal of Breath Research* 7: 1-7.  
doi: [10.1088/1752-7155/7/1/016003](https://doi.org/10.1088/1752-7155/7/1/016003)