



HAL
open science

Les effets du changement climatique sur les émissions volatiles des grandes cultures et forêts du Sud de la France

Juliane Daussy

► **To cite this version:**

Juliane Daussy. Les effets du changement climatique sur les émissions volatiles des grandes cultures et forêts du Sud de la France. Sciences agricoles. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONTG010 . tel-03136981

HAL Id: tel-03136981

<https://theses.hal.science/tel-03136981>

Submitted on 10 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Ecologie Fonctionnelle

École doctorale GAIA – n°584

Unité de recherche CEFE, UMR 5175 CNRS

LES EFFETS DU CHANGEMENT CLIMATIQUE SUR LES EMISSIONS VOLATILES DES GRANDES CULTURES ET FORETS DU SUD DE LA FRANCE

Présentée par **Juliane DAUSSY**

Le 16 juin 2020

Sous la direction de **Michael STAUDT**

Devant le jury composé de

Valérie GROS, Dr., LSCE, Gif-sur-Yvette
Juliette LEYMARIE, Pr., UPEC, Créteil
Elena ORMENO LAFUENTE, CR, IMBE, Marseille
Romain LARBAT, CR, INRA, Nancy
Christian JAY-ALLEMAND, Pr., Université de Montpellier
Michael STAUDT, CR, CNRS, Montpellier

Rapporteuse
Rapporteuse
Examinatrice
Examineur
Président du jury
Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

C'est sûrement la partie de ma thèse la plus difficile à écrire tant j'ai de personnes à remercier et trop peu de mots pour exprimer ma reconnaissance. Je vais tenter d'être exhaustive et de n'oublier personne.

~

La thèse c'est avant tout un encadrement, des échanges scientifiques et des conseils...

Je souhaite remercier mon directeur de thèse Michael Staudt de m'avoir accordé sa confiance et de m'avoir encadrée tout au long de ma thèse. Merci pour ta patience et pour ton aide.

Je remercie les membres de mon jury de thèse Juliette Leymarie, Valérie Gros, Elena Ormeño-Lafuente, Romain Larbat et Christian Jay-Allemand d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse et particulièrement Christian pour son aide précieuse dans l'organisation de la soutenance.

Un grand merci aux membres de mon comité de thèse : Christian Jay-Allemand, Benjamin Loubet, Christopher Viot, Magali Proffit et Jean-Marc Limousin pour leurs conseils et leur bienveillance au cours de ces trois dernières années et particulièrement Magali pour son accompagnement scientifique tout au long de ma thèse.

Je souhaite adresser mes remerciements à l'Agence Nationale de la Recherche pour son soutien financier ainsi que les partenaires du projet ANR Odorscape pour les échanges enrichissants.

Merci également à Luis Leitao, Boris Parent, Pauline Sidawy, Cyril Bauland, Neil Villard et Cyrille Violle pour leur aide dans l'obtention du matériel végétal et pour leurs conseils scientifiques.

Je souhaite également remercier Florence Nicolè pour m'avoir initiée au domaine des COVs. Merci de m'avoir proposé ce stage sur la lavande et d'avoir été une si bonne encadrante.

~

... mais aussi des personnes qui vous forment et vous aident...

Un immense merci aux membres des plateformes techniques de la PACE et du TE et en particulier Nicolas Barthes, Thierry Mathieu, Pauline Durbin, David Degueldre et Pierrick Aury sans qui le bon déroulement des expériences n'aurait pu se faire. Une mention spéciale à Bruno Buatois : merci pour ton temps, ta patience et ton aide, c'est toujours un plaisir de travailler avec toi.

Merci Benoit Lapeyre pour ton encadrement sur les manip d'*Agrotis*. Même si le début était teinté d'appréhension ("Attends faut vraiment couper leurs antennes ?") j'ai finalement beaucoup apprécié cette partie de ma thèse. C'était chouette de travailler à tes côtés et il faut le dire, on a quand même bien rigolé.

Je souhaite également remercier Mélanie Colombier et Joseph Ingabire que j'ai eu le plaisir d'encadrer et co-encadrer. Merci pour votre travail et votre investissement.

~

... ainsi que du partage, du soutien et des rires...

Il n'existe pas de mot pour exprimer toute la gratitude que j'ai pour les membres de l'Equipe FORECAST. Vous avez été d'un soutien sans faille et ma dose de bonne humeur chaque jour de ces quatre dernières années. Echanger avec chacun d'entre vous fut un réel enrichissement aussi bien sur le plan professionnel que sur le plan personnel et je tiens à remercier chacun d'entre vous comme il se doit (cependant afin de respecter la dignité de chacun, les noms de famille ne seront pas révélés).

Merci tout d'abord à Florent, ancien chef d'équipe mais à jamais "big boss" en conseil mode et cosmétique, je te dirai des nouvelles de la crème anti-âge que tu m'as recommandée ! Vu que j'entends d'ici le "Super, encore des remerciements gratinés...", je me dois de rassurer le peu de personnes qui liront ce manuscrit en précisant que tes qualités humaines ET scientifiques ont été précieuses pendant ces quatre années de doute.

Un grand merci à Xavier pour l'ajout du mot "déglingue" à mon vocabulaire et pour l'enrichissement (si on peut appeler ça comme ça...) de mon historique YouTube Dailymotion en vidéos de chats et d'OVPMI (Objets Volants Plus ou Moins Identifiés, NDLR). Plus

sérieusement merci Xavier pour ta bonne humeur, ton écoute, ton soutien et surtout tes imitations de très grande qualité. Vvvvv...

Merci beaucoup Jean-Marc L., d'une part pour tes looongues relectures pointilleuses de mes documents de comités de thèse (j'étais obligée) et d'autre part pour tes fous-rires communicatifs. Toi et Daphné avez le don d'illuminer une journée (et surtout de rigoler sur le même sujet pendant quatre ans), donc c'est promis, je vous initierai dès que possible à ma technique infallible de pêche d'étang.

Jean-Marc O., merci pour ton accueil chaleureux, tes paroles rassurantes bien que trop optimistes ("Mais si Juju tu es encore jeune !") et toutes les discussions enrichissantes du midi. Je te charrie beaucoup pour toutes tes anecdotes culturelles, mais en réalité ce fut vraiment chouette d'échanger avec toi sur tous les sujets possibles et inimaginables sans jamais s'ennuyer.

Merci Julie pour les pauses thés, pour ton oreille attentive et tes conseils toujours précieux. Nos sorties sportives en vélo (même si à écouter Florent on aurait presque été plus rapides à pied) et nos mojitos à 16 heures me manquent. Maintenant que je suis libre comme l'air je compte bien venir t'embêter à Edimbourg (et cette fois ce sera bières au petit-déj', faut bien s'adapter au rythme de vie écossais) !

Merci Marion pour nos débats passionnés, nos commérages, nos sorties culturelles mais aussi celles qui l'étaient un peu moins (mais qui étaient tout aussi cools !). J'espère avoir l'occasion de refaire le monde avec toi prochainement.

Marianne merci pour ta gentillesse, ton écoute et nos discussions pleines d'étoiles et de planètes. Puissent les astres nous réunir bientôt !

Merci Daphné pour ta bonne humeur et ton optimisme sans faille. Les grillons et moi-même attendons avec impatience ton retour sur Montpellier.

Un grand merci Iris pour ton soutien en fin de thèse, pour tes relectures et surtout pour toutes les fois où je débarquais dans ton bureau et que tu prenais le temps de m'écouter malgré ton emploi du temps de ministre (et ton immennse to-do list). Nos discussions m'ont beaucoup aidée à dédramatiser et à évacuer le stress, alors merci beaucoup (et encore désolée !).

Merci Nafissa pour ta gentillesse, pour nous avoir supportées Maude et moi dans le bureau ("C'est quiii ?") et pour les regards entendus. Merci de m'avoir accompagnée lors des soirées boulot/déprime/boite magique.

Merci Isabelle, Florence, Jordane, Swanni et Morine pour votre gentillesse et pour tous nos échanges. Merci Karim pour ton aide. Merci Jean pour tes anecdotes de soirées (et oui, tu ne pensais tout de même pas y échapper). Pas merci Mickaël pour le surnom qui m'a suivie les années qui ont suivi ton départ, mais merci pour tous les rires.

Merci également aux "Forecastiens par affiliation", je pense notamment à Louise, Salomé et Matthias pour leur gentillesse et les moments partagés. Merci aussi à toutes les personnes avec qui j'ai pu partager (même ponctuellement) le bureau et des moments de vie : Valentin, Daniel, Briec, Alice, Julien, Bertrand, Camille, Célia...

Enfin, je ne peux évidemment pas terminer les remerciements de l'équipe FORECAST sans remercier grandement mes deux acolytes de (nombreuses) pauses café et mes irremplaçables compagnons de comptoir : les fameux Maude et Thomas L. ! Merci d'avoir toujours allégé l'atmosphère et de m'avoir fait oublier (enfin ça c'était plutôt l'alcool...) les moments pesants et stressants. C'est connu que les derniers mois d'une thèse ne sont jamais faciles, j'ai la chance de pouvoir dire que les miens l'étaient grâce à vous. Merci pour votre soutien, votre patience et enfin, merci pour votre amitié.

~

... et surtout un entourage présent et bienveillant.

Il s'en est écoulé du temps depuis la licence, mais si j'en suis là aujourd'hui c'est en grande partie grâce à votre entraide et vos encouragements dans une période charnière, alors merci beaucoup Jessica, Lucie et Nicolas pour votre amitié et tous les bons moments partagés à Caen.

Merci à Tiffany, Maxime, Olivier et Baptiste de m'avoir accompagnée pendant toute la durée du master et même après. Merci Maxime pour cette année de coloc' à Montpellier, tu m'as supportée avec brio et j'en suis admirative ! Merci également d'avoir refait ma culture cinématographique, même s'il y a clairement du relâchement depuis que tu es parti (promis je vais trouver le temps maintenant). Merci Tiffany d'être toujours aussi présente malgré les années qui passent, que ce soit à Saint-Etienne, à Montpellier, à Nevers ou à Clermont-Ferrand

je peux toujours compter sur toi et j'espère que tu sais que l'inverse sera toujours vrai également.

On a commencé et vécu notre thèse ensemble jusqu'à la fin (littéralement puisqu'on a soutenu le même jour), merci Kévin pour le partage artistique, les discussions dystopiques, et le soutien "à distance" pendant ces quatre dernières années.

Rencontrés à Montpellier mais normands tous les deux, fallait le faire ! Merci Dimitri d'avoir été présent à toutes les étapes de ma thèse et de continuer à l'être tous les jours depuis.

Un grand merci à Thomas D. d'avoir débarqué dans ma vie ce premier jour de stage de master 2 à Montpellier et de n'en être jamais parti. Vous rencontrer Joséphine et toi fut une chance incroyable, alors merci à vous deux, pour tout.

Enfin, je souhaite terminer ces remerciements par ma famille, sans qui rien n'aurait été possible. Merci à mes parents d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours soutenue tout au long de mon parcours et dans mes nombreux déménagements. Enfin, merci Laurine d'être la meilleure sœur du monde et d'être la personne que tu es, tu restes sans aucun doute ma plus belle rencontre.

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	7
Introduction	11
1. Les COVs : définition, types et sources de COVs	11
2. Concentrations atmosphériques et répartition	11
3. Les COVs biogéniques	12
<i>a. Principales classes et voies biochimiques</i>	12
<i>b. COVs constitutifs/induits et COVs de novo-synthétisés/stockés</i>	15
4. Rôle des COVs dans l'écologie des plantes	16
5. Rôle des COVs dans les processus déterminant le climat : gaz à effet de serre (O₃, CH₄), AOS et nuages	18
6. Effets du changement climatique sur les plantes et sur les émissions de COVs	19
<i>a. Définition et principaux facteurs</i>	19
<i>b. Effet de l'augmentation de la température sur les COVs</i>	20
<i>c. Effet de l'augmentation du dioxyde de carbone (CO₂) sur les COVs</i>	23
7. Résumé des effets individuels et combinés des différents paramètres	25
Contexte de la thèse et objectifs	28
Matériel et méthodes	31
1. Matériel végétal	31
<i>a. Etude de la variabilité intraspécifique des COVs : choix des variétés de Zea mays</i>	31
<i>b. Expériences sur le changement climatique : choix et obtention du matériel végétal</i>	32
2. Conditions de culture des plantes	32
3. Traitements de croissance (long-terme)	33
<i>a. Etude de la variabilité intraspécifique des COVs</i>	33
<i>b. Expériences sur le changement climatique</i>	33
4. Induction du traitement au méthyl jasmonate chez Zea mays L.	34
5. Prélèvement des COVs de Zea mays et d'Artemisia annua	35
<i>a. Description du système de prélèvement</i>	35
<i>b. Protocoles et traitements de mesure (court-terme)</i>	39
6. Prélèvement des COVs de Quercus ilex et mesure des courbes de réponse au CO₂	42
7. Mesure de la chlorophylle de feuille de Quercus ilex	43
8. Analyse des COVs	43
9. Quantification et identification des COVs	44
10. Traitement des données et calculs	44

11. Analyses statistiques.....	46
<i>a. Etude de la variabilité intraspécifique des COVs de Zea mays</i>	<i>47</i>
<i>b. Expériences sur le changement climatique</i>	<i>47</i>
I. Etude de la variabilité intraspécifique des émissions volatiles du maïs (Zea mays).....	50
1. Contexte	50
2. Résultats.....	52
<i>a. Le maïs émet une large variété de COVs</i>	<i>52</i>
<i>b. Il existe des différences quantitatives constitutives et induites entre les bouquets de COVs émis par les variétés.....</i>	<i>52</i>
<i>c. Il existe des différences qualitatives constitutives et induites entre les bouquets de COVs émis par les variétés.....</i>	<i>56</i>
<i>d. Le traitement au MeJA entraîne une diminution de la photosynthèse et de la conductance stomatique</i>	<i>60</i>
<i>e. Le traitement au MeJA entraîne une modification du métabolisme secondaire des plantes.....</i>	<i>62</i>
3. Discussion.....	65
4. Conclusion	69
II. Effets court- et long-terme de la température et du CO₂ sur les émissions du maïs (Zea mays).....	72
1. Contexte	72
2. Résultats.....	75
<i>a. Identité des COVs.....</i>	<i>75</i>
<i>b. Effet long-terme du CO₂ et de la température sur le maïs.....</i>	<i>75</i>
<i>c. Effet court-terme du CO₂ et de la température sur le maïs</i>	<i>80</i>
3. Discussion	86
4. Conclusion	90
III. Effets court- et long-terme du CO₂ et de la température sur les émissions de l'armoise annuelle (Artemisia annua)	92
1. Résumé.....	92
2. Abstract	93
<i>a. Highlights.....</i>	<i>94</i>
<i>b. Graphical abstract</i>	<i>94</i>
3. Introduction.....	95
4. Material and methods.....	99
<i>a. Plant material and long-term treatments</i>	<i>99</i>
<i>b. Plant exposure system.....</i>	<i>100</i>
<i>c. VOC sampling and measurement protocol.....</i>	<i>101</i>
<i>d. Solvent extraction of stored VOCs</i>	<i>103</i>

e. VOC analysis	103
f. Calculations and statistics	104
5. Results	106
a. Volatiles stored and emitted by <i>A. annua</i>	106
b. Emission responses to changes in assay temperature and CO ₂	109
c. Acclimation effects of growth conditions on VOC production	110
d. Acclimation effects of growth conditions on primary metabolism	112
6. Discussion	112
7. Acknowledgements.....	117
IV. Effets court- et long-terme du CO₂ et de la température sur les émissions du chêne vert (<i>Quercus ilex</i>).....	119
1. Contexte	119
2. Résultats.....	122
a. Identité des COVs.....	122
b. Effet long-terme du CO ₂ et de la température sur le chêne vert	122
c. Effet court-terme du CO ₂ et de la température sur le chêne vert.....	127
3. Discussion	132
4. Conclusion	134
Discussion générale et perspectives.....	137
1. Impact de la variété intraspécifique des COVs du maïs sur les insectes ravageurs.....	137
2. Relation plante-insecte dans un contexte de changement climatique : intégration des COVs induits dans les modèles d'émissions	139
3. Résumé et bilan des effets température et CO₂ sur les émissions de COVs	140
a. La réponse court-terme des émissions dépend du type d'émetteur et de la classe de COV	141
b. Il n'y a pas d'effet majeur du changement climatique sur la capacité d'émissions des végétaux.....	142
c. Limites de l'étude et perspectives.....	145
Bibliographie	148
Annexes.....	170
Résumé.....	186
Abstract	187

Introduction

1. Les COVs : définition, types et sources de COVs

Les Composés Organiques Volatiles (COVs) sont des molécules organiques constituées au minimum d'un élément carbone, possédant une pression de vapeur saturante élevée (0.01 kPa) à température ambiante (20 °C = 293.15 °K) et une température d'ébullition faible, ce qui leur confère une grande volatilité : ils émanent de leur source, se diffusent et se propagent facilement dans le milieu environnant (Directive 1999/13/CE, Article 2, Paragraphes 16 et 17). Les COVs peuvent être d'origine anthropique, résultant ainsi de l'activité humaine ou bien d'origine biogénique, et être émis par les végétaux. On estime que 90 % des COVs émis dans l'atmosphère provient de la végétation (Guenther et al., 1995). Les COVs biogéniques (COVB) comprennent tous les gaz organiques autres que le dioxyde de carbone (CO₂) et le monoxyde. Il est fréquent de distinguer le méthane (CH₄), gaz à effet de serre naturellement présent dans l'air des autres COVs biogéniques : on parle alors de COVs non méthaniques (NMVOC). On différencie également les hydrocarbures non méthaniques (NMHC), qui regroupent les hydrocarbures mais exclut le méthane. Au total, c'est plus de 1700 composés qui ont été identifiés et classés dans les grandes catégories suivantes : les terpénoïdes, les alcanes, alcènes, les carbonyles, les alcools, les esters, les éthers, et les acides (Kesselmeier & Staudt, 1999 ; Knudsen et al., 2006).

2. Concentrations atmosphériques et répartition

Les concentrations atmosphériques des COVs biogéniques varient de quelques ppt à plusieurs ppb et leurs temps de vie chimique de quelques minutes à plusieurs heures (Kesselmeier & Staudt, 1999). L'isoprène, les monoterpènes et les sesquiterpènes sont les COVB les plus réactifs dans l'atmosphère et ont donc des temps de vie très courts (**Tableau 1**). Ils représentent la grande majorité des composés organiques volatils émis par la biosphère terrestre (Guenther et al., 2012). L'isoprène est le composé le plus largement émis dans l'atmosphère puisqu'il représente 70 % des composés biogéniques (soit 594 Tg/an), suivi ensuite par les monoterpènes qui contribuent à 11 % des émissions de COVs totales (soit 95

Tg/an). Les sesquiterpènes quant à eux, ne représentent que 2,5 % des émissions (soit 20 Tg/an) (Sindelarova et al., 2014).

Tableau 1 : Temps de vie et concentrations atmosphériques des principaux COVs biogéniques avec ORVOC : autres COVs réactifs, OVOC : autres COVs (d'après Kesselmeier & Staudt, 1999).

Name	Chemical lifetimes ^a		Example	Atmospheric concentrations
	Day	Night		
Isoprene	3 hrs	1.5 hrs	isoprene	ppt to several ppb
Monoterpenes	2–3 hrs	5–30 min	α -pinene; β -pinene, sabinene	ppt to several ppb
	40–80 min	5–20 min	limonene, t- β -ocimene, myrcene	
	15–20 min	<1 min	terpinolene, α -phellandrene	
	<5 min	<2 min	α -terpinene	
Sesquiterpenes	<4 min	<2 min	β -caryophyllene	not detectable due to high reactivity
ORVOC	<1 day		2-methyl-3-buten-2-ol	1–3 ppb
OVOC	>1 day		methanol, acetone	2–30 ppb

^a Lifetimes are estimated in relation to $[\text{NO}_3] = 10 \text{ ppt}$, $[\text{O}_3] = 20 \text{ ppb}$ for night; and to $[\text{OH}] = 10^6 \text{ molecules/cm}^3$, $[\text{O}_3] = 20 \text{ ppb}$ for daylight conditions.

3. Les COVs biogéniques

a. Principales classes et voies biochimiques

La grande majorité des COVs biogéniques sont synthétisés par l'une des trois voies biochimiques suivantes : la voie des terpénoïdes/isoprénoïdes, qui rassemble la voie du méthylérythritol phosphate (MEP) et la voie de l'acide mévalonique (MVA), la voie lipoxygénase (LOX) et la voie de l'acide shikimique (Laothawornkitkul et al., 2009 ; Dudareva et al., 2013) (Figure 1).

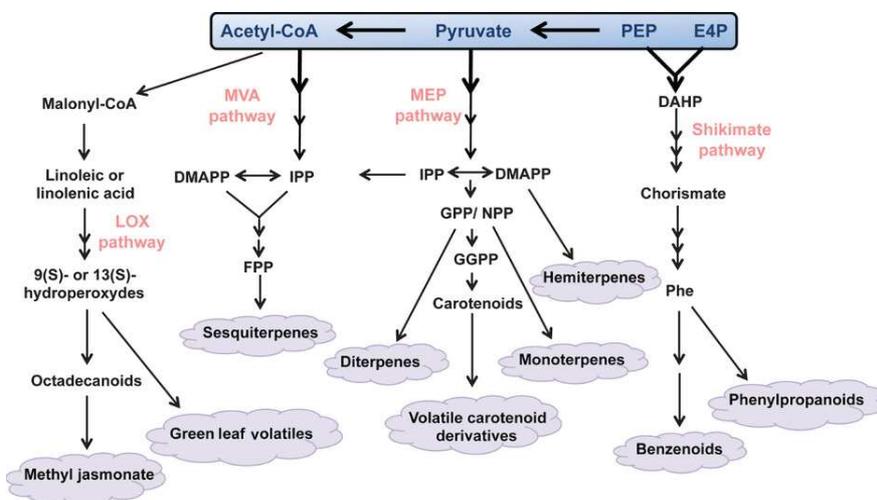


Figure 1 : Principales voies biochimiques de synthèse des COVs chez les plantes (d'après Dudareva et al., 2013).

i. Les terpénoïdes

Les terpénoïdes sont des molécules dont le squelette de carbones est composé d'unités de C5 (McGarvey & Croteau, 1995). Selon le nombre d'unités, ils sont subdivisés en hémiterpènes (C5), monoterpènes (C10), sesquiterpènes (C15), diterpènes (C20), triterpènes (C30), tétraterpènes (C40) et prénols et polyterpènes (>C45). Tous les terpénoïdes sont synthétisés via un précurseur commun en C5, l'isopentenyl pyrophosphate (IPP) (Ruzicka, 1953 ; McGarvey & Croteau, 1995).

Il existe deux voies de biosynthèse pour l'IPP : la voie classique qui utilise l'acide mévalonique (MVA) dans le cytosol, présente chez tous les eucaryotes supérieurs et une grande partie des bactéries et la seconde voie, appelée voie de Rohmer ou voie non-mévalonique, utilise le méthylérythritol phosphate (MEP) dans les plastes. Cette seconde voie a été découverte dans un premier temps chez les organismes procaryotes et son existence a ensuite été prouvée par diverses études chez les plantes supérieures (Flesch & Rohmer, 1988 ; Sharkey et al., 1991 ; Rohmer et al., 1993).

L'IPP une fois produit peut être transformé en son isomère le diméthylallyl pyrophosphate (DMAPP) par l'isopentenyl-PP isomérase, puis en présence de l'isoprène synthase, le DMAPP est transformé en isoprène. Cette enzyme n'est active que dans les chloroplastes matures chez à peu près 30 % des plantes vasculaires. En ajoutant une nouvelle unité IPP au DMAPP, on obtient le monoterpène geranylpyrophosphate (GPP), qui va être à l'origine de la formation de monoterpènes et ainsi de suite (farnesylpyrophosphate (FPP) à l'origine de la formation des sesquiterpènes et le géranylgéranylpyrophosphate (GGPP) à l'origine de la formation des diterpènes) (**Figure 2**).

Les réactions chimiques des deux voies de synthèse de l'IPP nécessitent une énergie de phosphorylation, l'adénosine triphosphate (ATP), un pouvoir de réduction, la forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (NADPH), ainsi qu'un substrat carboné tel que le pyruvate et le glycéraldéhyde-3-phosphate (Kesselmeier & Staudt, 1999).

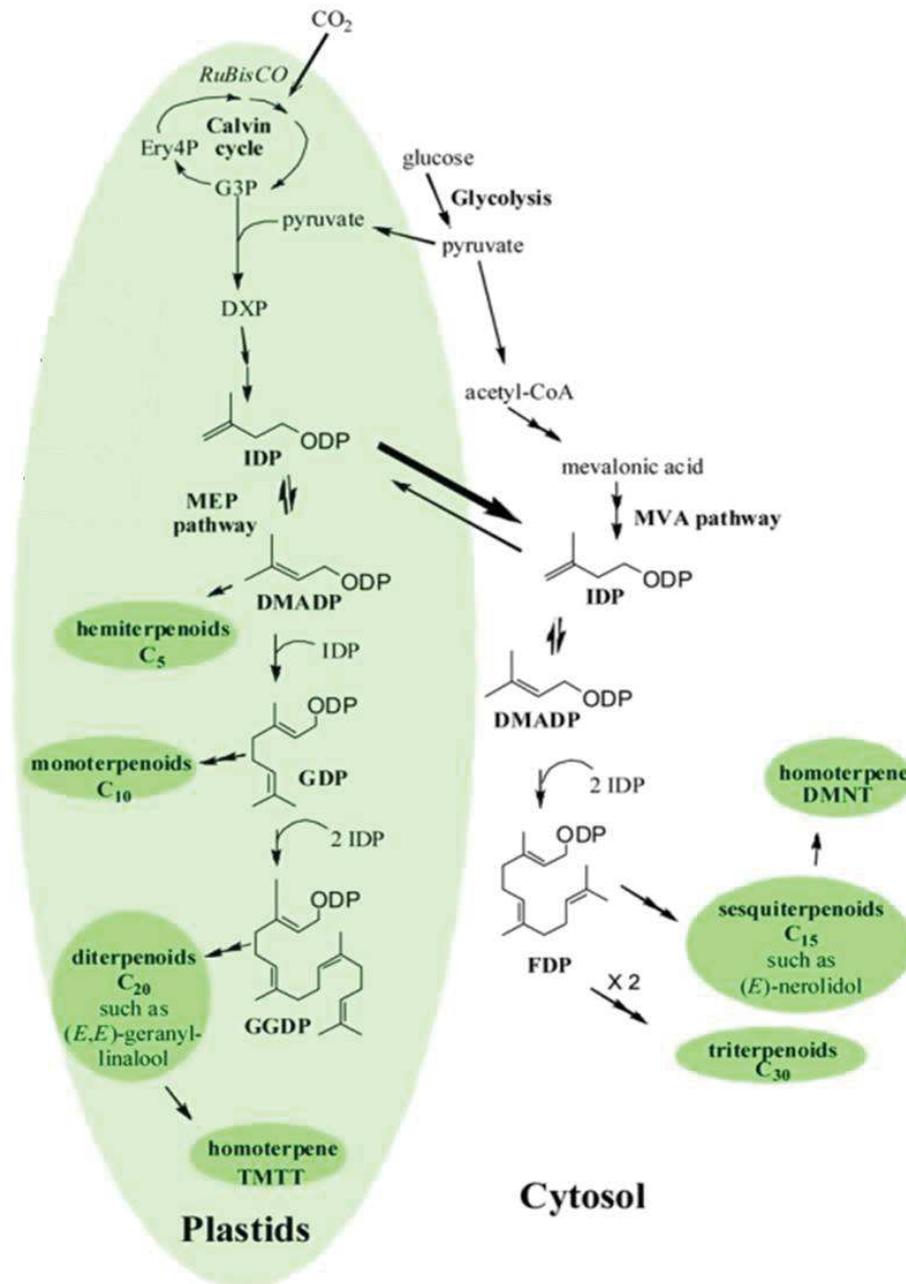


Figure 2 : Schéma simplifié des voies de biosynthèse des terpénoïdes chez les plantes (modifié d'après Niinemets et al., 2013).

ii. Les phénylpropanoïdes, benzenoïdes, le méthyl salicylate et l'Indole

La deuxième plus grande classe de COV végétaux comprend les phénylpropanoïdes et benzénoïdes, ainsi que le méthyl salicylate et l'indole (non-indiqués sur la **Figure 1**) (Knudsen et al., 2006 ; Dudareva et al., 2013). Ces composés sont formés à partir des précurseurs le phosphoénolpyruvate (PEP) et le d-érythrose 4-phosphate (E4P). Le PEP est également un des précurseurs pour la voie du MEP, engendrant ainsi une compétition pour l'allocation de

carbone (Razal et al., 1996 ; Dudareva et al., 2013). Ces précurseurs vont former à leur tour l'intermédiaire le chorismate, qui va former l'indole (Laothawornkitkul et al., 2009) et l'acide aminé aromatique phénylalanine (Phe), à l'origine entre autres de la formation du phenylacetaldehyde et du methyl salicylate.

iii. Le methyl jasmonate et les substances volatiles des feuilles (GLVs)

La troisième grande voie de biosynthèse est la voie LOX qui permet la synthèse des substances volatiles des feuilles (« Green Leaf Volatiles », GLVs) tels que le cis-3-hexénal et le methyl jasmonate (MeJA) (**Figure 1**). La biosynthèse de ces composés est réalisée à partir des deux intermédiaires 9(S)-hydroperoxyde et 13(S)-hydroperoxyde, synthétisés à partir d'acides gras insaturés issus eux-même du précurseur l'acétyl-CoA. Seul l'intermédiaire 13-hydroperoxy conduit à la formation de l'acide jasmonique (JA) et du MeJA mais la synthèse des aldéhydes et des alcools du groupe des GLVs nécessite à la fois le 9(S)-hydroperoxyde et le 13(S)-hydroperoxyde (Delcarte et al., 2000).

b. COVs constitutifs/induits et COVs de novo-synthétisés/stockés

Les COVs peuvent être synthétisés et émis par les tissus végétaux des plantes exposées à un stress biotique, un stress mécanique ou un stress abiotique (Guidolotti et al., 2019), on parle alors de COVs « induits ». Les COVs peuvent être également « constitutifs » lorsqu'ils ne sont pas synthétisés et émis à la suite d'un stress, leur émission est alors essentiellement contrôlée par des facteurs environnementaux (lumière, température, concentration en CO₂, etc.). Ces COVs qu'ils soient constitutifs ou induits, peuvent être stockés après leur synthèse dans des cellules ou organes spécialisés tels que les trichomes glandulaires (ex : *Solanaceae*), les canaux résinifères (ex : *Pinaceae*), les cavités à huile (ex : *Myrtaceae*) ou bien directement émis dans l'atmosphère. Les plantes n'émettent pas le même type de COVs selon la présence ou l'absence de structures de stockage : Les arbres émettent plutôt de l'isoprène (Owen et al., 2001 ; Keeling & Bohlmann, 2006). L'isoprène se volatilise rapidement après sa synthèse, il n'est jamais stocké. Les forts émetteurs d'isoprène sont notamment les arbres du genre *Picea* et *Quercus*, même si on retrouve quelques exceptions (*Quercus ilex* est uniquement émetteur

de monoterpènes). Les plantes herbacées relâchent essentiellement des COVs oxygénés, des monoterpènes et des sesquiterpènes (Kirstine et al., 1998 ; Keeling & Bohlmann, 2006).

4. Rôle des COVs dans l'écologie des plantes

Dans la biosphère, Les COVs ont de nombreux rôles divers et variés. L'éthylène par exemple joue un rôle dans le contrôle de la croissance et du développement des plantes, la germination des graines, la floraison, la maturation des fruits, l'inhibition de l'élongation de la tige et des racines et dans le contrôle de la senescence des feuilles et fleurs (Fall, 1999). Les COVs sont également les médiateurs de plusieurs interactions écologiques entre les plantes et d'autres organismes, tels que les insectes pollinisateurs (**Figure 3**). L'établissement d'une telle interaction repose sur la production d'indices chimiques olfactifs par la plante, qui peuvent être facilement identifiés par les pollinisateurs et permettre la localisation à courte et longue distance de la plante. Ces COVs peuvent fournir diverses informations aux pollinisateurs, telle que l'espèce, la disponibilité et la qualité de la récompense (Howell & Alarcon, 2007 ; Wright & Schiestl, 2009), ou le stade de développement de la fleur ou de pollinisation (Mactavish & Menary ; 1997, Negre et al., 2003 ; Goodrich et al., 2006). Certains COVs ont également un rôle de défense contre les pathogènes grâce à leurs activités antimicrobiennes et antifongiques, ou contre les herbivores grâce à leurs propriétés dissuasives, répulsives ou même toxiques (Dudareva et al., 2006, 2013). On sait également que certains composés peuvent servir de « molécule signal » entre les organes d'une même plante et entre les plantes d'une même espèce ou d'espèces différentes. Ces molécules activent chez les plantes et organes receveurs les mécanismes de défense contre les herbivores ou peuvent amorcer un ensemble de gènes liés à la défense pour une induction plus forte et plus rapide lors de futures attaques (Kessler et al., 2006). Les COVs peuvent également intervenir dans des interactions tritrophiques en attirant les ennemis des insectes herbivores, les insectes parasitoïdes (Loivamaki et al., 2008). Enfin, les COVs pourraient avoir des rôles dans la protection contre les stress abiotiques (Laothawornkitkul et al., 2009 ; Holopainen & Gershenzon, 2010). Plusieurs hypothèses sont émises sur le rôle de l'émission de l'isoprène : l'émission servirait simplement de valve de dissipation de l'énergie (Sanadze et al., 2004) mais Sharkey et al., (2007) soutiennent l'hypothèse que les plantes qui émettent de

l'isoprène tolèrent mieux le réchauffement rapide des feuilles provoqué par le soleil et tolèrent également mieux l'ozone et les autres espèces réactives d'oxygène que les plantes non émettrices. Dans ce domaine il reste encore beaucoup d'incertitudes et le rôle exact des COVs reste à déterminer.

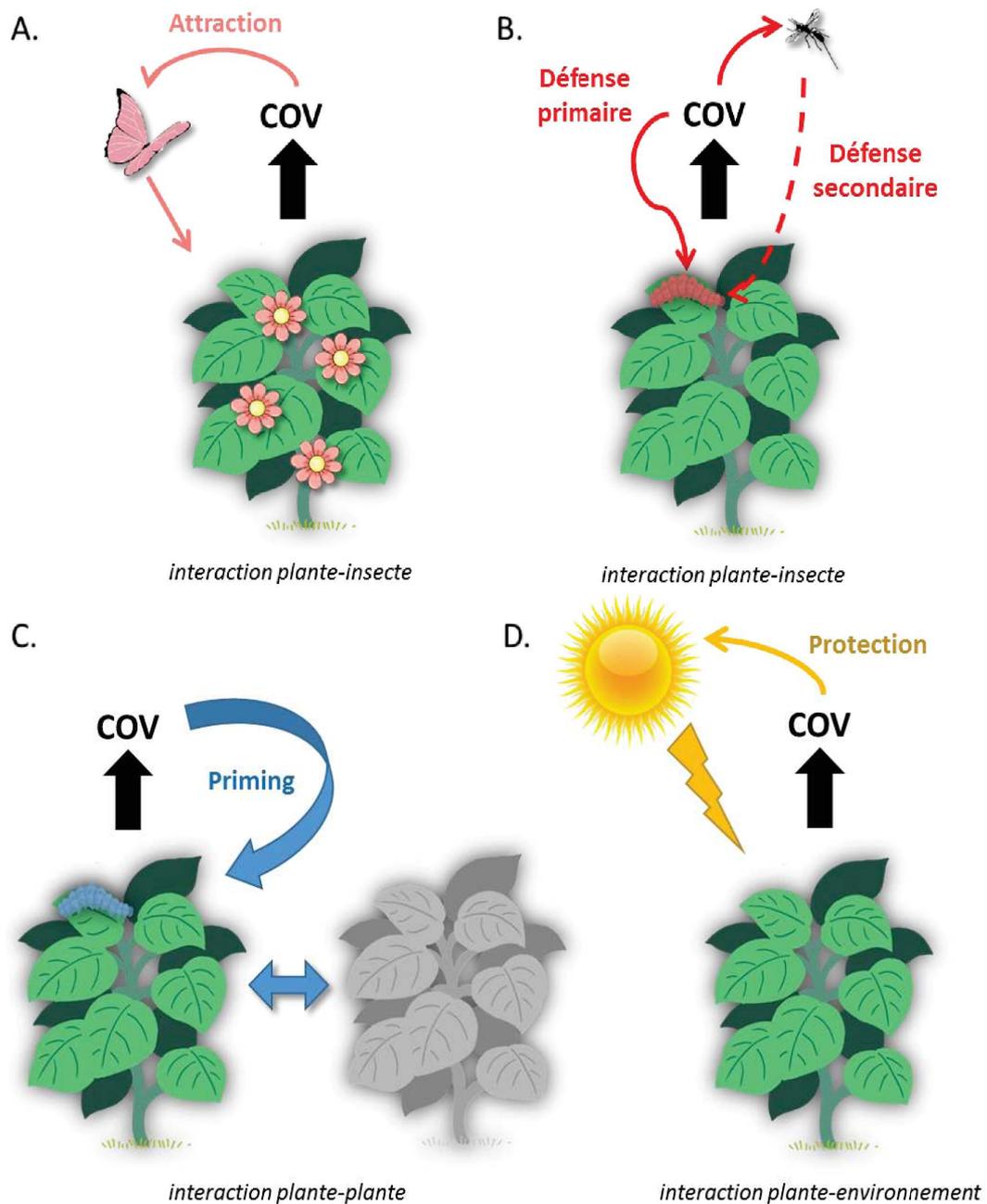


Figure 3 : Schéma des principaux rôles des COVs dans la biosphère : A, attraction des pollinisateurs B, défense contre les prédateurs C, priming entre parties aériennes d'une même plante et avec les plantes voisines et D, protection contre les stress abiotiques.

5. Rôle des COVs dans les processus déterminant le climat : gaz à effet de serre (O₃, CH₄), AOS et nuages

Outre leurs nombreuses fonctions écologiques, les COVs et en particulier les terpénoïdes interviennent à plusieurs niveaux dans les réactions atmosphériques. Dans la troposphère, ils vont contribuer à la formation d'ozone, qui à cette altitude, a de nombreuses répercussions sur la santé humaine ainsi que sur les espèces animales et végétales (Laothawornkitkul et al., 2009 ; Fuks et al., 2019 ; Feng et al., 2019b).

La formation d'ozone intervient principalement à l'échelle régionale sous l'action du rayonnement solaire en présence de terpénoïdes et des principaux oxydants atmosphériques, les radicaux hydroxyles (OH) et les oxydes d'azote (NO_x), qui résultent en partie de phénomènes de combustion provoqués par les activités humaines. De part ces réactions, les terpénoïdes impactent les processus climatiques puisqu'ils contribuent à l'augmentation des concentrations de gaz à effets de serre, directement en participant à la formation d'ozone et indirectement en augmentant la durée de vie du méthane via la diminution de radicaux OH libres pour sa dégradation. Enfin, la dégradation des terpénoïdes dans l'atmosphère peut amener à la formation finale de CO₂ et d'H₂O (Laothawornkitkul et al., 2009).

Les terpénoïdes et leurs produits d'oxydation vont également impacter les propriétés optiques de l'atmosphère en intervenant dans la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) qui vont absorber le rayonnement solaire et modifier les propriétés des nuages (durée de vie, degré de couvert) entraînant un potentiel refroidissement de la surface terrestre (Sartelet et al., 2012 ; Ziemann & Atkinson, 2012).

D'autres composés que les terpenoïdes peuvent jouer un rôle dans l'atmosphère, c'est par exemple le cas des acides organiques émis par les forêts et les cultures responsables de 30 à 60 % de l'acidité des précipitations (Kesselmeier et al., 1997). Les aldéhydes émis directement par la végétation à la suite d'un stress sont aussi impliqués dans les réactions atmosphériques puisqu'ils peuvent intervenir dans la formation de radicaux hydroperoxyde (HO₂) et OH (Kesselmeier & Staudt, 1999).

Les COVs sont donc des acteurs potentiels du changement climatique qui peut à son tour affecter leurs émissions (Harper & Unger, 2018 ; Sporre et al., 2019). Afin de prédire au mieux l'évolution du climat, il est nécessaire de mieux comprendre l'influence des facteurs

majeurs du changement climatique et de leurs interactions sur les émissions (Lerdau & Slobodkin, 2002 ; Osborne et al., 2010).

6. Effets du changement climatique sur les plantes et sur les émissions de COVs

a. Définition et principaux facteurs

Le changement global est défini comme le changement de l'état du climat via la modification de la moyenne et/ou de la variabilité de ses propriétés pendant une période prolongée. Il fait donc référence à tout changement climatique dans le temps, qu'il soit dû à la variabilité naturelle ou à l'activité humaine (Pachauri et al., 2014).

La Terre a toujours connu des changements cycliques de climat, avec une alternance de périodes glacières avec des périodes plus chaudes, mais les changements observés depuis le début de l'ère industrielle sont sans précédents. De par l'action anthropique, les deux composants majeurs du climat à savoir la température et le dioxyde de carbone, n'ont cessés d'augmenter depuis 150 ans et connaissent depuis les années 1950 des niveaux jamais égalés (Pachauri et al., 2014). En effet, l'utilisation massive de combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole), la déforestation et l'agriculture intensive produisent de grandes quantités de gaz polluants, appelés gaz à effets de serre, qui vont capter et retenir la chaleur dans l'atmosphère. Le gaz le plus abondamment émis et expliquant à lui seul les deux tiers de l'effet de serre est le dioxyde de carbone, mais d'autres gaz ont également un impact sur le climat, on peut citer par exemple le méthane, l'ozone, le protoxyde d'azote et les gaz fluorés.

Les conséquences de ce changement climatique sont nombreuses : l'augmentation des températures moyennes de l'atmosphère terrestre et des océans, la multiplication et l'intensification des événements climatiques extrêmes (sécheresses, pluies diluviennes, tempêtes...), l'élévation du niveau de la mer (provoquée par la fonte des glaces), ou encore l'acidification des océans (par l'absorption du CO₂). Ces conséquences ont directement un impact sur les populations humaines et animales (migrations, conflits liés à la baisse de disponibilité des ressources...) mais aussi végétales : le changement climatique impacte non seulement la structure des communautés de plantes (aire de répartition des espèces, richesse spécifique...) mais aussi et surtout les interactions des végétaux avec leur environnement via la modification des émissions de COVs. Les facteurs de la température et du CO₂ sont

notamment les moteurs clés du métabolisme végétal (Peñuelas & Staudt, 2010) et malgré de nombreuses études, leur impact à court- et à long-terme sur les émissions de COVs sont associés à de grandes incertitudes (Jiang et al., 2019).

b. Effet de l'augmentation de la température sur les COVs

La température moyenne globale a augmenté de 0.76 °C pendant les cent-cinquante dernières années et une augmentation future de 1.4 à 4.8 °C est prévue au cours du vingt-et-unième siècle (Scénarios RCP6.0 et RCP8.5 ; Pachauri et al., 2014).

i. Effet court-terme direct de la température sur les émissions de COVs

La température et la lumière sont depuis longtemps reconnues comme étant les principaux facteurs environnementaux qui influent sur les taux d'émissions (Monson et al. 2012). Les réponses des émissions à la température et la lumière diffèrent selon la catégorie de COVs considérée (Guenther et al., 1993) : l'isoprène est principalement émis par des plantes dépourvues de structures de stockage tels que le chêne, le peuplier et le saule (Kesselmeier & Staudt, 1999 ; Staudt & Lhoutellier, 2011) et ne s'accumule jamais en grande quantité dans les feuilles (Staudt et al., 2017a). Son émission est donc liée à sa biosynthèse et est régulée par la lumière et la température (Grote & Niinemets, 2008 ; Laothawornkitkul et al. 2009 ; Guidolotti et al., 2019). L'augmentation de la température à court terme augmente exponentiellement les émissions d'isoprène jusqu'à un optimum d'environ 40 °C, à partir duquel les émissions diminuent. La réponse lumineuse à l'isoprène suit la forme d'une hyperbole qui se stabilise sous une lumière forte (Grote & Niinemets, 2008) (**Figure 4**).

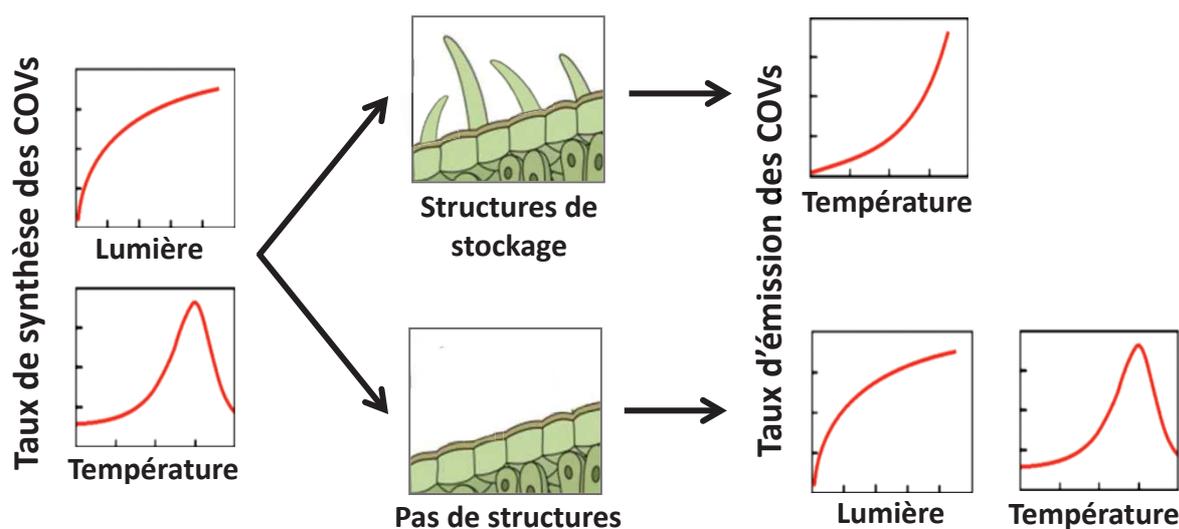


Figure 4 : Schéma illustrant les courbes de réponse des émissions volatiles à la température et à la lumière en fonction de la présence ou de l'absence de structures de stockage (modifié d'après Grote & Niinemets, 2008).

Les monoterpènes et les sesquiterpènes sont principalement émis par des plantes dotées de structures de stockage spécialisées telles que des conduits de résine, des trichomes glandulaires ou des cavités à huile (Turner et al., 2000 ; Franceschi et al., 2005) et sont accumulés dans ces espaces de stockage avant d'être émis (Tissier et al., 2017). Leur émission est donc découplée de la biosynthèse et résulte des processus de volatilisation et de diffusion à partir des pools (Guenther et al., 1993). Contrairement à l'isoprène, la modélisation des émissions de monoterpènes a été remise en question par des études récentes montrant l'existence dans les plantes de pools de monoterpènes de novo synthétisés (donc non stockés) qui pourraient répondre de la même façon que l'isoprène à la lumière et à la température. Enfin, la réponse des sesquiterpènes à ces deux paramètres est la plus incertaine en raison du faible nombre d'études dans des conditions environnementales contrôlées (Staudt & Lhoutellier, 2011). A l'instant, la réponse des émissions des sesquiterpènes est supposée la même que celle des monoterpènes stockés.

ii. Effet long-terme direct de la température sur la capacité d'émission de COVs

A l'échelle de la plante, il est attendu chez les espèces ne stockant pas les composés organiques volatils qu'une température élevée stimule la voie de synthèse des isoprénoïdes

et augmente les émissions d'isoprène chez *Populus nigra* (Fortunati et al., 2008), des monoterpènes chez *Quercus ilex* (Staudt et al., 2017a) et des sesquiterpènes chez *Daucus carota* (Ibrahim et al., 2006). Chez les espèces stockant les COVs, il a été montré qu'une température de croissance élevée augmente les émissions et le contenu en monoterpènes et en sesquiterpènes (Litvak et al., 2002 ; Sallas et al., 2003), mais certaines études ont montré un effet plus nuancé de la température sur les émissions, en fonction du génotype, de la saison et du type de COVs (Hartikainen et al., 2009 ; Llusà et al., 2009 ; Feng et al., 2019a).

iii. Effet long-terme indirect de la température sur les émissions de COVs

Une augmentation sur le long-terme de la température allonge la durée de la saison de croissance (Peñuelas et al., 2001) et peut impacter la distribution des espèces à l'échelle globale (Niinemets & Peñuelas, 2008) et donc la qualité de l'air à l'échelle locale.

La sensibilité de la photosynthèse à la température est depuis longtemps reconnue chez les plantes (Yamori et al., 2014). La réponse de la photosynthèse à la température prend la forme d'une courbe parabolique atteignant un optimum à une température donnée, en-deçà et au-delà duquel la photosynthèse est inhibée (Berry & Björkman, 1980). Cette inhibition se traduit par le fait que le taux de respiration augmente de façon exponentielle et plus rapidement que le taux de photosynthèse car la spécificité de la Rubisco pour le CO₂ par rapport à l'O₂ diminue et que la solubilité du CO₂ diminue plus rapidement que la solubilité de l'O₂ à des températures plus élevées (Ku & Edwards, 1977a, 1977b ; Long, 1991 ; Dusenge et al., 2018). Les plantes sont cependant capables d'ajuster leur température optimale à leur température de croissance (Berry & Björkman, 1980 ; Yamori et al., 2014). Les plantes en C4 ont des températures optimales de photosynthèse plus élevées que les plantes en C3 mais leur capacité d'adaptation est généralement considérée comme plus faible. L'augmentation de la température sur le long-terme peut donc limiter l'absorption nette de carbone et donc la croissance des plantes.

c. Effet de l'augmentation du dioxyde de carbone (CO₂) sur les COVs

La concentration de CO₂ dans l'atmosphère a augmenté d'environ 35 % depuis l'époque préindustrielle jusqu'à nos jours, et devrait doubler au cours du vingt-et-unième siècle (Scénarios RCP6.0 et RCP8.5 ; Pachauri et al., 2014).

iv. Effet court-terme du CO₂ sur les émissions de COVs

L'effet à court terme de la concentration en CO₂ est relativement bien étudié et connu pour l'isoprène : l'augmentation de la concentration en CO₂ inhibe l'émission et donc la synthèse d'isoprène. Cette inhibition est due à la réduction de la taille du pool du Dimethylallyl diphosphate (DMADP) chloroplastique (Rasulov et al., 2009 ; Wilkinson et al., 2009 ; Sun et al., 2013 ; Li & Sharkey, 2013). L'effet inhibiteur d'une concentration élevée de CO₂ est compensé à forte température (environ 35°C), ce qui implique que le DMADP est à nouveau disponible lorsque les deux paramètres sont élevés. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'effet inhibiteur d'une concentration élevée de CO₂ sur la disponibilité du pool de DMADP.

La première hypothèse avance que la diminution du pool de DMADP serait due à la diminution du pool de son précurseur, le pyruvate. Il a en effet été proposé que la PEP carboxylase a une plus grande affinité avec le CO₂ que la ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygénase (Rubisco), et que la quantité de phosphoenol pyruvate (PEP) cytosolique et son transport vers le chloroplaste seraient donc réduits (Rosenstiel et al., 2003). Cependant cette hypothèse n'explique pas l'effet compensatoire de la forte température à fort CO₂. En effet, l'activité de la PEP carboxylase devrait continuer d'augmenter avec l'augmentation de la température et le pool de DMADP devrait continuer de réduire, or ce n'est pas ce qui est observé (Sun et al., 2013 ; Monson et al., 2016).

La seconde hypothèse proposée est que le DMADP est moins disponible à fort CO₂ à cause de la diminution du Pi chloroplastique. Les taux de libération de Pi à partir de la synthèse du saccharose et de l'amidon seraient plus lents que le taux de l'assimilation du CO₂ qui lie Pi aux sucres-phosphates. La communauté scientifique propose deux explications possibles sur la façon dont la réduction du Pi impacte la synthèse de l'isoprène. La première avance que la réduction de Pi entraîne une réduction de la production d'ATP par phosphorylation, et donc

par rétroaction la diminution du taux de transport des électrons photosynthétiques (Rasulov et al., 2009). La seconde propose que la réduction de Pi soit liée à la diminution de l'importation du PEP dans le chloroplaste depuis le cytosol via la protéine membranaire PEP:Pi (Li & Sharkey, 2013). Les mécanismes sous-jacents restent à l'instant toujours inconnus (Rasulov et al., 2018 ; Lantz et al., 2019).

Contrairement à l'isoprène, aucun effet à court terme du CO₂ sur les monoterpènes et les sesquiterpènes n'est attendu, principalement car ces composés sont majoritairement stockés et que leur émission est découplée de leur synthèse. L'incertitude est encore plus grande pour les sesquiterpènes puisqu'ils ne sont pas synthétisés par la même voie de biosynthèse que l'isoprène et les monoterpènes (Loreto et al., 2001 ; Niinemets et al., 2010 ; Niinemets, 2018).

v. Effet long-terme direct du CO₂ sur la capacité d'émissions de COVs

Les effets à long terme d'une concentration élevée de CO₂ restent incertains. Les émissions d'isoprène provenant de plantes cultivées avec une concentration de CO₂ élevée sont inférieures à celles produites avec une concentration de CO₂ ambiante (Peñuelas & Staudt, 2010). Certaines études décrivent le fait que les émissions de monoterpènes d'espèces sans structures de stockage ont tendance à diminuer (Loreto et al., 2010), mais d'autres soulignent une augmentation avec une concentration élevée de CO₂ à long terme (Staudt et al., 2001). L'émission et le contenu de monoterpènes chez les espèces dotées de structures de stockage ne semblent pas réagir à une concentration élevée de CO₂ (Constable et al., 1999 ; Räisänen et al., 2008b), même si certaines études ont rapporté une diminution de l'accumulation de monoterpènes (Snow et al., 2003 ; Nowak et al., 2010).

vi. Effet long-terme indirect du CO₂ sur les émissions de COVs

Une concentration élevée de CO₂ peut, en agissant sur différents processus physiologiques, affecter directement ou indirectement la croissance et le développement des plantes, et donc à l'échelle de la plante ou d'un couvert végétal affecter la quantité totale de COVs émis.

Un des processus stimulés par l'augmentation de la concentration en CO₂ est la photosynthèse (Ainsworth & Rogers, 2007). La photosynthèse est catalysée par la Rubisco, une enzyme qui réagit à la fois avec le CO₂ et l'oxygène (O₂), et qui permet la réduction et l'oxydation du carbone photosynthétique. La Rubisco ayant une affinité plus élevée pour le CO₂ que pour l'O₂, l'augmentation de la concentration de CO₂ augmentera le rapport CO₂/O₂ et favorisera l'efficacité de carboxylation de la Rubisco, notamment chez les plantes en C3 (Gamage et al., 2018). Les plantes en C4 étant capables de concentrer le CO₂ sur le site de la carboxylation, elles ne sont généralement pas ou peu impactées par l'augmentation de la concentration en CO₂ à court- et à long-terme (Arp et al., 1991). L'augmentation du taux de photosynthèse à CO₂ élevé n'est cependant pas toujours maintenue sur le long-terme dans de nombreuses études il a même été montré que les plantes cultivées sous CO₂ élevé ont un taux de photosynthèse inférieur aux plantes cultivées sous CO₂ ambiant (Tissue et al., 1993).

L'augmentation de la concentration en CO₂ peut également diminuer la conductance stomatique des plantes via 2 processus : la diminution de l'ouverture stomatique (Ainsworth & Rogers, 2007), la diminution de la densité stomatique des feuilles (Casson & Hetherington, 2010). L'ouverture des stomates est principalement déterminée par la pression de turgescence des cellules de garde, qui est elle-même contrôlée par les concentrations d'ions et de solutés organiques. L'augmentation de la concentration en CO₂ modifie les concentrations en ions et dépolarise le potentiel membranaire des cellules de garde, provoquant ainsi la fermeture des stomates (Ainsworth & Rogers, 2007). Il a été également montré que l'augmentation de la concentration en CO₂ contrôle et inhibe génétiquement le développement stomatique, résultant en la diminution du nombre de stomates par unité de surface (Casson & Hetherington, 2010).

7. Résumé des effets individuels et combinés des différents paramètres

L'analyse bibliographique sur les vingt dernières années des effets individuels et combinés de la température et de la concentration en CO₂ sur les végétaux (**Tableau 2**) montre un manque de connaissances sur l'effet de la combinaison des facteurs sur les émissions de monoterpènes et de sesquiterpènes et la nécessité d'augmenter le nombre d'études sur l'effet de l'interaction de ces deux facteurs.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des effets individuels à court- et à long-terme des principaux facteurs du changement climatique sur l'émission et le stockage de terpénoïdes (Iso : isoprène, MT : monoterpènes, SQ : sesquiterpènes) et les paramètres photosynthétiques (Photo. : taux de photosynthèse, Cond. : conductance stomatique) et physiologiques (Biom. : biomasses sèche et fraîche, Nb feuilles : nombre de feuilles). La flèche verte indique une augmentation, la flèche rouge une diminution, le signe égal aucun effet et le point d'interrogation indique un nombre insuffisant d'études ou des effets contradictoires. Les références bibliographiques annotées d'un astérisque sont des revues.

Echelle de temps	Type	Catégories	Facteurs		
			Température 	CO ₂ 	Temp. x CO ₂ 
Court-terme	Emissions	Iso	↑ Peñuelas & Staudt, 2010* Rasulov et al., 2010 Li et al., 2011 Potosnak et al., 2014	↓ Rapparini et al., 2004 Peñuelas & Staudt, 2010* Rasulov et al., 2010 Potosnak et al., 2014	↑↓ Rasulov et al., 2010 Velikova & Loreto, 2005 Potosnak et al., 2014 Austen et al., 2019
		MT	↑ = Gouinguéné & Turlings, 2002 Tarvainen et al., 2005 Helmig et al., 2007 Peñuelas & Staudt, 2010* Kask et al., 2016	= ↓ Staudt et al., 2001 Rapparini et al., 2004 Peñuelas & Staudt, 2010*	?
		SQ	↑ = Gouinguéné & Turlings, 2002 Tarvainen et al., 2005 Helmig et al., 2007 Peñuelas & Staudt, 2010*	= Peñuelas & Staudt, 2010*	?
	Paramètres photosynthétiques	Photo.	↑ = Rasulov et al., 2010 Kask et al., 2016 Urban et al., 2017	↑ Rapparini et al., 2004 Del Pozo et al., 2005 Ainsworth & Rogers, 2007 Li et al., 2011	↑ Morison & Lawlor, 1999 Potosnak et al., 2014
		Cond.	↑ = Bunce, 2000 Kask et al., 2016 Urban et al., 2017	↓ Rapparini et al., 2004 Del Pozo et al., 2005 Ainsworth & Rogers, 2007 Urban et al., 2017	= ↓ Velikova & Loreto, 2005 Urban et al., 2017
	Long-terme	Emissions	Iso	↑ Peñuelas & Staudt, 2010* Fortunati et al., 2008 Centritto et al., 2011 Rasulov et al., 2015 Holopainen et al., 2018* Feng et al., 2019*	= ↓ Rapparini et al., 2004 Calfapietra et al., 2007 Wilkinson et al., 2009 Peñuelas & Staudt, 2010* Holopainen et al., 2018* Feng et al., 2019*
MT			↑ = Vuorinen et al., 2004 Vuorinen et al., 2005 Raisänen et al., 2008b Peñuelas & Staudt, 2010* Staudt et al., 2017a Holopainen et al., 2018* Feng et al., 2019*	= ↓ Rapparini et al., 2004 Raisänen et al., 2008b Nowak et al., 2010 Peñuelas & Staudt, 2010* Bustos-Segura et al., 2017 Holopainen et al., 2018* Feng et al., 2019*	?
SQ			↑ Ibrahim et al., 2006 Peñuelas & Staudt, 2010* Hartikainen et al., 2012 Holopainen et al., 2018*	= ↓ Peñuelas & Staudt, 2010* Block et al., 2017 Bustos-Segura et al., 2017 Holopainen et al., 2018*	?
Stockage		MT	↑ = Litvak et al., 2002 Sallas et al., 2003 Raisänen et al., 2008a Duan et al., 2019	= ↓ Sallas et al., 2001 Litvak et al., 2002 Sallas et al., 2003 Snow et al., 2003 Raisänen et al., 2008a Nowak et al., 2010 McKiernan et al., 2012	↑↓ Snow et al., 2003 Sallas et al., 2003 Raisänen et al., 2008a
		SQ	↑ = Sallas et al., 2003 Duan et al., 2019	= ↓ Sallas et al., 2003 McKiernan et al., 2012	= Sallas et al., 2003
Paramètres photosynthétiques		Photo.	↑ = Hartikainen et al., 2012 Thinh et al., 2017 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019	↑ Thinh et al., 2017 Balasooriya et al., 2018 Feng et al., 2019* Fauset et al., 2019	↑ = Lewis et al., 1999 Thinh et al., 2017 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019
		Cond.	↑↓ Maherali & Delucia, 2000 Hartikainen et al., 2012 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019	= ↓ Maherali & Delucia, 2000 Shoor et al., 2012 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019	= ↓ Del Pozo et al., 2005 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019
Paramètres physiologiques		Biom.	↑ = Maherali & Delucia, 2000 Veteli et al., 2002 Raisänen et al., 2008a Thinh et al., 2017	↑ = Maherali & Delucia, 2000 Veteli et al., 2002 Raisänen et al., 2008a Shoor et al., 2012 Thinh et al., 2017	↑ = Veteli et al., 2002 Raisänen et al., 2008a Thinh et al., 2017
		Nb feuilles	↑ = Thinh et al., 2017 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019	↑ = Thinh et al., 2017 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019	= Thinh et al., 2017 Balasooriya et al., 2018 Fauset et al., 2019

Contexte de la thèse et objectifs

Le projet ANR « ODORSCAPE » (ANR15-CE02-010-01) a été mis en place en 2016 dans le but d'étudier l'impact des principaux facteurs du changement climatique sur les émissions volatiles des plantes et les conséquences sur la perception de ces signaux olfactifs par les insectes. Le projet est plus particulièrement ciblé sur les émissions volatiles des plantes de cultures et des plantes associées dans des agroécosystèmes typiques de deux conditions climatiques différentes présentes en France : un climat tempéré sec (DT) et un climat tempéré humide (HT). Chaque mini-écosystème comprends une plante cultivée (le maïs, *Zea mays*), un arbre (le peuplier grisard, *Populus x canescens*) pour HT ou le chêne vert, *Quercus ilex* pour DT) et une adventice (l'armoise annuelle, *Artemisia annua*). Ces plantes ont été cultivées dans des conditions contrôlées de concentration en CO₂, de concentration en O₃, de sécheresse et de température représentatives des futurs changements globaux. Les effets de ces environnements odorants modifiés ont ensuite été étudiés sur deux insectes ravageurs du maïs la Noctuelle baignée (*Agrotis ipsilon*) et la Spodoptère littorale (*Spodoptera littoralis*) à travers deux comportements : le choix du site de ponte chez la femelle et la détection de la phéromone sexuelle par le mâle.

Dans ce projet, mon rôle s'est focalisé sur les effets individuels et croisés de la température et de la concentration en CO₂ sur les émissions volatiles des espèces constituant le mini-écosystème sous climat tempéré sec, à savoir le maïs (*Zea mays*), le chêne vert (*Quercus ilex*) et l'adventice l'armoise annuelle (*Artemisia annua*). Avant l'étude des effets abiotiques, j'ai réalisé dans un premier temps un criblage des COVs de différentes variétés de maïs en conditions normales et après traitement au méthyl jasmonate (MeJA), afin d'évaluer la variabilité présente en champs. Ce criblage m'a permis de sélectionner une variété pour laquelle j'ai étudié l'impact à court- et long-terme de la température et du CO₂ sur les COVs constitutifs et induits. J'ai ensuite regardé l'impact des deux facteurs sur les plantes associées, le chêne vert et l'armoise annuelle. Ces trois espèces modèles représentent différents types d'émetteurs de COVs : l'armoise est une herbacée aromatique et un fort émetteur constitutif de COVs issus de structures de stockage tels que les trichomes ; le chêne vert est un ligneux à feuilles persistantes et également un fort émetteur constitutif de COVs mais ne possède pas de structures de stockage, les COVs émis sont donc de-novo synthétisés. Enfin, le maïs est

une graminée C4 et un faible émetteur de COVs constitutifs mais un fort émetteur de COVs induits par MeJA et ne possède pas de structures de stockage.

J'ai donc cherché à travers cette thèse à répondre aux questions suivantes :

- Existe-t-il des différences quantitatives et qualitatives d'émissions volatiles entre les variétés de maïs ? Le traitement au MeJA entraîne-t-il la même réponse chez les différentes variétés ?
- Comment les paramètres de température et de [CO₂] affectent à court- et à long-terme les émissions constitutives et induites du maïs (*Zea mays*) ?
- Comment les paramètres de température et de [CO₂] affectent à court- et à long-terme les concentrations foliaires et les émissions constitutives de l'armoise annuelle (*Artemisia annua*) ?
- Comment les paramètres de température et de [CO₂] affectent à court- et à long-terme les émissions constitutives du chêne vert (*Quercus ilex*) ?

Dans ma thèse, le traitement « court-terme » correspond à l'étude de la réponse rapide des émissions de COVs à différents traitements de mesure (prélèvement des COVs environ 45 minutes après le changement d'un ou de plusieurs des facteurs de CO₂ et de température). Le traitement « long-terme » quant à lui cherche à déterminer un effet persistant des conditions de croissance sur les émissions (lié à des acclimations métaboliques indépendantes des effets court-terme). Dans ce cas, les émissions des plantes provenant de différentes conditions de croissance sont prélevées sous les mêmes conditions de mesure de CO₂ et température.

Mon travail de thèse a permis dans un premier temps d'établir un constat de la variabilité des émissions volatiles de maïs et dans un second temps d'apporter de nouvelles connaissances sur l'impact des combinaisons de facteurs abiotiques à différents temps d'exposition sur la réponse des différents types de sources de COVs.

Matériel et méthodes

1. Matériel végétal

a. Etude de la variabilité intraspécifique des COVs : choix des variétés de *Zea mays*

Le criblage des COVs s'est effectué sur différentes variétés de maïs réparties en deux grands groupes : les cultivars qui sont des variétés hybrides cultivées en champs et les lignées qui sont des variétés pures non-commerciales. On dispose de six cultivars : les graines des cultivars Ronaldinio, P0725, Enterprice et Overland ont été obtenues auprès du fournisseur ARVALIS, le cultivar Delprim a été fourni par l'équipe de Ted Turlings (Université de Neuchâtel, Suisse) et le cultivar DEA par le LEPSE (Laboratoire d'Ecophysiologie des Plantes sous Stress Environnementaux), INRA Montpellier. Parmi ces six cultivars, quatre sont des variétés de maïs grains (Delprim, Ronaldinio, P0725, DEA), destinées à l'alimentation animale et deux sont des variétés de maïs doux *Zea mays saccharata* (Enterprice et Overland), destinées à l'alimentation humaine.

On dispose également de quinze lignées pures non-commerciales de maïs fournies par le LEPSE. Afin de maximiser et de représenter au mieux la diversité existante, nous avons échantillonné des lignées pures de trois des groupes génétiques précédemment définis par Camus-Kulandaivelu et al., (2006) : les lignées tropicales (Trop) caractérisées par un long cycle de vie, les lignées européennes (UE), caractérisées par un cycle de vie court et un grain « corné » avec un important albumen vitreux et les lignées nord-américaines (US) caractérisées par un cycle de vie intermédiaire et un grain « denté » long, plat avec un important albumen farineux qui lui donne la forme d'une incisive. Notre panel comprend 2 lignées tropicales, 8 lignées américaines et 5 lignées européennes et leurs caractéristiques ont été résumées dans le tableau ci-après (**Tableau 3**).

Tableau 3 : Noms, types, et origines des lignées pures étudiées, US : origine américaine, UE : origine européenne, Trop : origine tropicale (Source : Pauline SIDAWI, LEPSE).

VARIETE	TYPE	ORIGINE	TEXTURE DU GRAIN
B73	Lignée	US	Denté
PH207	Lignée	US	Denté
FV252	Lignée	US	Denté
KY21	Lignée	US	Denté
MO17	Lignée	US	Denté
W117U	Lignée	US	Denté
A188	Lignée	US	Denté
W64A	Lignée	US	Denté
CH10	Lignée	UE	Corné
EP1	Lignée	UE	Corné
FC16	Lignée	UE	Corné
FV2	Lignée	UE	Corné
FV76	Lignée	UE	Corné
SCMALAWI	Lignée	Trop	Intermédiaire
ZN6	Lignée	Trop	Intermédiaire

b. Expériences sur le changement climatique : choix et obtention du matériel végétal

L'étude de la variabilité intraspécifique des COVs des 21 variétés de maïs a permis de sélectionner le cultivar Overland pour l'étude de l'effet de la température et du CO₂ sur les émissions. Ce cultivar doux est un fort émetteur de terpènes et notamment de sesquiterpènes. Les grains de cultivars ont été obtenus auprès de Syngenta au début de l'année 2017.

Les graines de l'armoise annuelle (*Artemisia annua*) ont été obtenues auprès du fournisseur ChilternSeeds (UK) et ont été cultivées d'avril à août 2018.

Les glands de chêne vert (*Quercus ilex*) ont été échantillonnés sur 15 arbres adultes poussant sur un site proche du site expérimental de Puéchabon (34), durant 4 campagnes de récolte les 09, 16, 22 et 30 novembre 2017 et ont été cultivées d'avril à septembre 2018.

2. Conditions de culture des plantes

Les graines de *Zea mays* ont été plantées dans des pots en PVC cylindriques (2,8 L de volume, 15 cm de diamètre, 16 cm de hauteur). Le fond de chaque pot a été recouvert d'une

couche de gravier pour permettre un meilleur drainage avant d'être rempli avec un substrat constitué à 75 % de terreau et 25 % de sable grossier.

Les graines d'*Artemisia annua* ont été mélangées avec du sable fin avant d'être dispersées à la surface du substrat. Environ 8 semaines après le semis, des plantules individuelles et bien développées ont été transplantées dans les mêmes pots cylindriques que ceux utilisés pour le maïs.

Les pots utilisés pour le maïs et l'armoise étaient doublés à l'intérieur d'une feuille de Téflon (FEP, épaisseur 50 μm) qui, du côté du pot ouvert supérieur, était pliée deux fois sur la bordure et fixée avec une bague d'étanchéité en silicone en prenant soin de laisser environ 10 cm de feuille de Téflon s'étendre au-delà de la bordure de pot.

Les glands de *Quercus ilex* ont été identifiés et pesés après leur récolte avant d'être stockés dans des boîtes avec de la vermiculite humidifiée. Les glands ont été placés dans une chambre froide à 4 °C après leur récolte et jusqu'à leur germination en début du printemps 2018. Les glands en germination ont ensuite été mis en pot dans des tuyaux en PVC (diamètre 16 cm, hauteur 1 m) contenant un mélange de sable et de terre.

3. Traitements de croissance (long-terme)

a. Etude de la variabilité intraspécifique des COVs

Les plantes de maïs ont été gardées dans un compartiment de serre à environnement contrôlé au CEFE-CNRS Montpellier sous les conditions suivantes : 15-17 °C la nuit et 20-22 °C le jour, avec une humidité relative de 60 % et une photopériode J12:N12. Les plantes ont été arrosées quotidiennement et ont été utilisées pour les expériences environ 10 jours après la germination (stade 4-5 feuilles).

b. Expériences sur le changement climatique

Quatre compartiments de serre identiques à l'institut du CEFE-CNRS Montpellier ont été mobilisés et deux régimes de température ont été associés à deux régimes de CO₂ : température et CO₂ ambiant (« Témoin », température : 25/15 °C jour/nuit, [CO₂] = 400 ppm), température élevée et CO₂ ambiant (« +T », température : 30/20 °C, [CO₂] = 400 ppm), température ambiante et CO₂ élevée (« +CO₂ », température : 25/15 °C, [CO₂] = 800 ppm),

ainsi que température et CO₂ élevés (« +T+CO₂ », température : 30/20 °C, ([CO₂] = 800 ppm). Le traitement « Témoin » est considéré comme les conditions climatiques actuelles avec des températures jour/nuit typiques de la fin du printemps et du début de l'été dans la région de Montpellier. Le traitement « +T+CO₂ » représente les conditions climatiques futures possibles attendues à la fin du siècle selon les scénarios de changement climatique publiés par Pachauri et al. (2014). Pendant toute la période, les plantes ont été régulièrement déplacées à l'intérieur des compartiments de serre ainsi qu'entre les compartiments de serre après avoir changé au préalable les températures de croissance et les régimes de CO₂ (**Figure 5**).

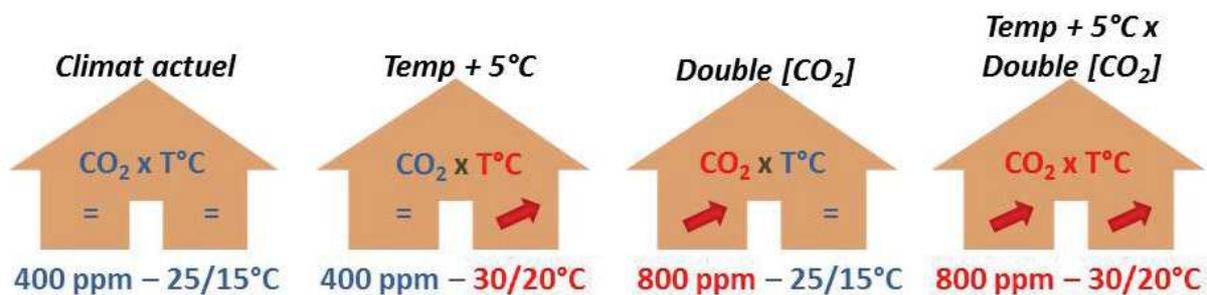


Figure 5 : Illustration des quatre traitements de croissance.

4. Induction du traitement au methyl jasmonate chez *Zea mays* L.

La méthode d'induction de stress choisie a été l'application d'une phytohormone. L'acide jasmonique (JA) ou son méthylester, le methyl jasmonate (MeJA) sont des membres importants de la famille des jasmonates. Ils sont synthétisés via les voies de biosynthèse d'octadécanoïdes et d'hexadécanoïdes lors d'une attaque d'herbivores et activent une réponse de défense. Ils sont connus pour éliciter la réponse au stress contre des herbivores, mais sont aussi connus pour avoir des rôles dans le développement de la plante comme la senescence des feuilles ou l'inhibition de croissance et du développement floral. Thaler et al., (1996) ont montré que l'application de jasmonates en faibles concentrations sur les feuilles de jeunes plants de tomate (*Lycopersicon esculentum*) induisait de manière dose-dépendante la même réponse que lors d'une consommation par l'insecte. Dans notre étude, il a donc été choisi d'induire un stress simulé de type herbivorie chez les plantes de maïs par vaporisation de 2,5 mL d'une solution 10 mM de MeJA (95% [w/w] pure, Sigma-Aldrich) dissolue dans de l'eau déminéralisée (Martin et al., 2002) (**Figure 6**). La concentration de MeJA choisie est la concentration couramment utilisée dans la littérature pour l'induction d'un stress et le volume

vaporisé est le volume pour lequel les feuilles sont saturées (Boughton et al., 2005). La partie aérienne a été gardée ensachée après la vaporisation de la solution pendant 30 minutes pour garantir un traitement homogène puis mise à évaporation jusqu'à l'analyse des COVs des plantes 24 heures après le traitement au MeJA, pour laisser suffisamment de temps pour l'induction d'une *de-novo* synthèse des monoterpènes et sesquiterpènes (Turlings et al., 1998 ; Halitschke et al., 2000).

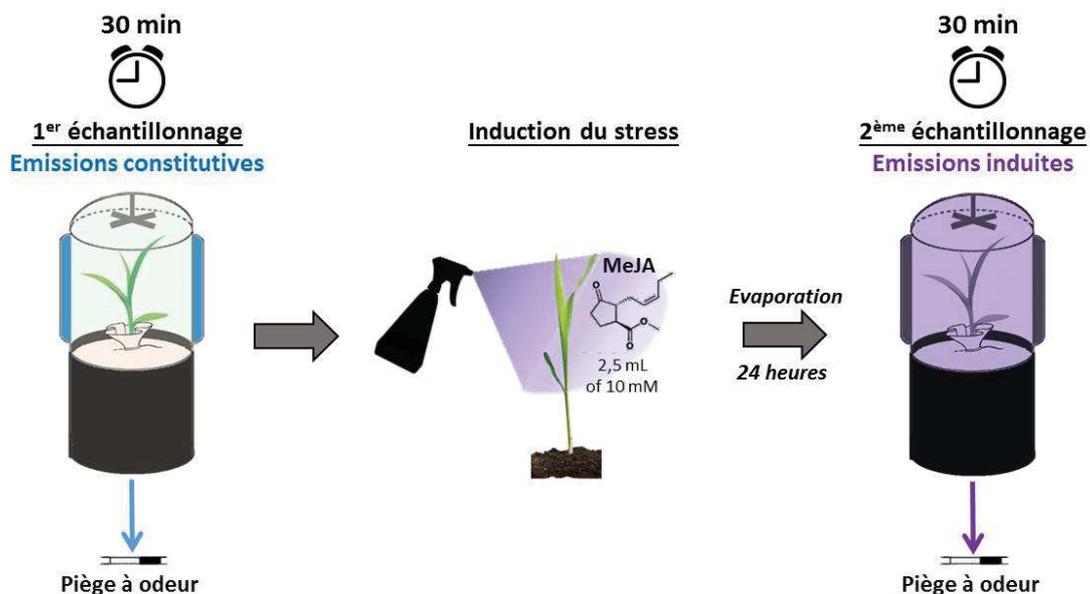


Figure 6 : Schéma simplifié du design expérimental de l'induction du stress à l'aide d'une phytohormone végétale (MeJA) chez *Zea mays*.

5. Prélèvement des COVs de *Zea mays* et d'*Artemisia annua*

a. Description du système de prélèvement

Les COVs de *Zea mays* et d'*Artemisia annua* ont été déterminés par la technique de l'headspace dynamique à l'aide d'un système permettant d'étudier les émissions de COVs de l'ensemble du feuillage de plantes entières vivantes dans des conditions environnementales contrôlées. Le système est composé de deux chambres en verre à double paroi installées côte à côte, fermées sur le dessus par un couvercle en verre amovible et ouvertes en dessous pour permettre l'installation des plantes en pot (**Figure 7**). Le volume intérieur des chambres est d'environ 5 L. Le brassage et l'homogénéisation de l'air dans les chambres est maintenu par de petits ventilateurs en téflon fixés sur les couvercles des chambres. Avant l'installation des plantes à l'intérieur des chambres, la feuille de téflon dépassant la bordure supérieure du pot a été doucement serrée autour de la base de la tige avec un ruban de téflon pour séparer le

sol avec le système racinaire des parties aériennes. Le diamètre des chambres correspond au diamètre des pots cylindriques en PVC, si bien qu'une fois le système installé, les rebords des chambres reposent sur ceux des pots formant ainsi un ensemble étanche.

Les chambres ont été alimentées en continu avec de l'air ambiant filtré au charbon via des tubes en PFA à des débits constants contrôlés par des régulateurs de débit massique (Mass Stream, M + W Instruments GmbH, Leonhardsbuch, Allemagne). Du CO₂ pur a été injecté à partir d'une bouteille de 5 L via des régulateurs de débit massique de haute précision (EI-Flow Select, Bronkhorst France S.A.S., Montigny-les-Cormeilles, France) pour atteindre les concentrations de CO₂ voulues à l'intérieur des chambres. Les concentrations de CO₂ ont été ajustées avant et pendant les phases d'acclimatation des plantes aux conditions court-terme et ont généralement peu changé une fois que la photosynthèse a atteint son état d'équilibre. Les concentrations de CO₂ de l'air entrant et sortant des chambres ont été mesurées et enregistrées en continu par des analyseurs de gaz infrarouges (Li-COR 840 combiné au Li-COR 7000, LI-COR Inc., Lincoln, Nebraska, USA). Les deux appareils ont été interconnectés en série de manière à ce que le Li-COR 840 servait au Li-COR 7000 comme valeur de référence en mesurant les concentrations de CO₂ et H₂O absolues de la voie A en amont. Ce mode permet de mesurer l'échange de gaz plus précisément qu'avec un seul appareil. Les deux Li-COR ont été régulièrement calibrés avec de l'air artificiel sans CO₂ pour réaliser le zéro, et occasionnellement pour les valeurs « span » en utilisant du gaz étalon de CO₂ et un générateur de point de rosée (Li-COR 610).

Le contrôle de la température dans les chambres a été effectué en faisant circuler de l'eau depuis un bain-marie dans l'espace de la double paroi des chambres en verre. Le contrôleur de température du bain-marie est programmable et a régulé en permanence la température de l'eau de manière à réchauffer ou refroidir les chambres en fonction de la température mesurée par un thermocouple du bain-marie placé à l'intérieur d'une des chambres. Deux thermocouples supplémentaires (Chrom-Constantan, OMEGA) ont été placés dans chacune des chambres pour surveiller la régulation effectuée par le bain-marie. La densité de flux de photons photosynthétiques (PPFD) a été contrôlée à l'aide d'un capteur (LiCor, PAR-SB 190, Lincoln, NE, USA) situé à l'extérieur des chambres à mi-hauteur des plantes. Une lampe à LED programmable (LX60 Heliospectra AB, Göteborg, Suède) a éclairé tout le long de l'expérience les chambres avec un PPFD d'env. $600 \pm 4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. La température et les valeurs PPFD ont été enregistrées par un enregistreur de données (21x;

Campbell Scientific Ltd., Shepsherd, UK). L'air des chambres contenant les COVs a été aspiré à un débit fixe pendant une durée déterminée par des pompes reliées à des régulateurs de débit massique. Les COVs dans l'air des chambres ont été piégés sur des cartouches absorbantes (acier inoxydable, Perkin Elmer, Villebon, France) remplies de deux polymères d'absorption (Tenax TA et Carbotrap).

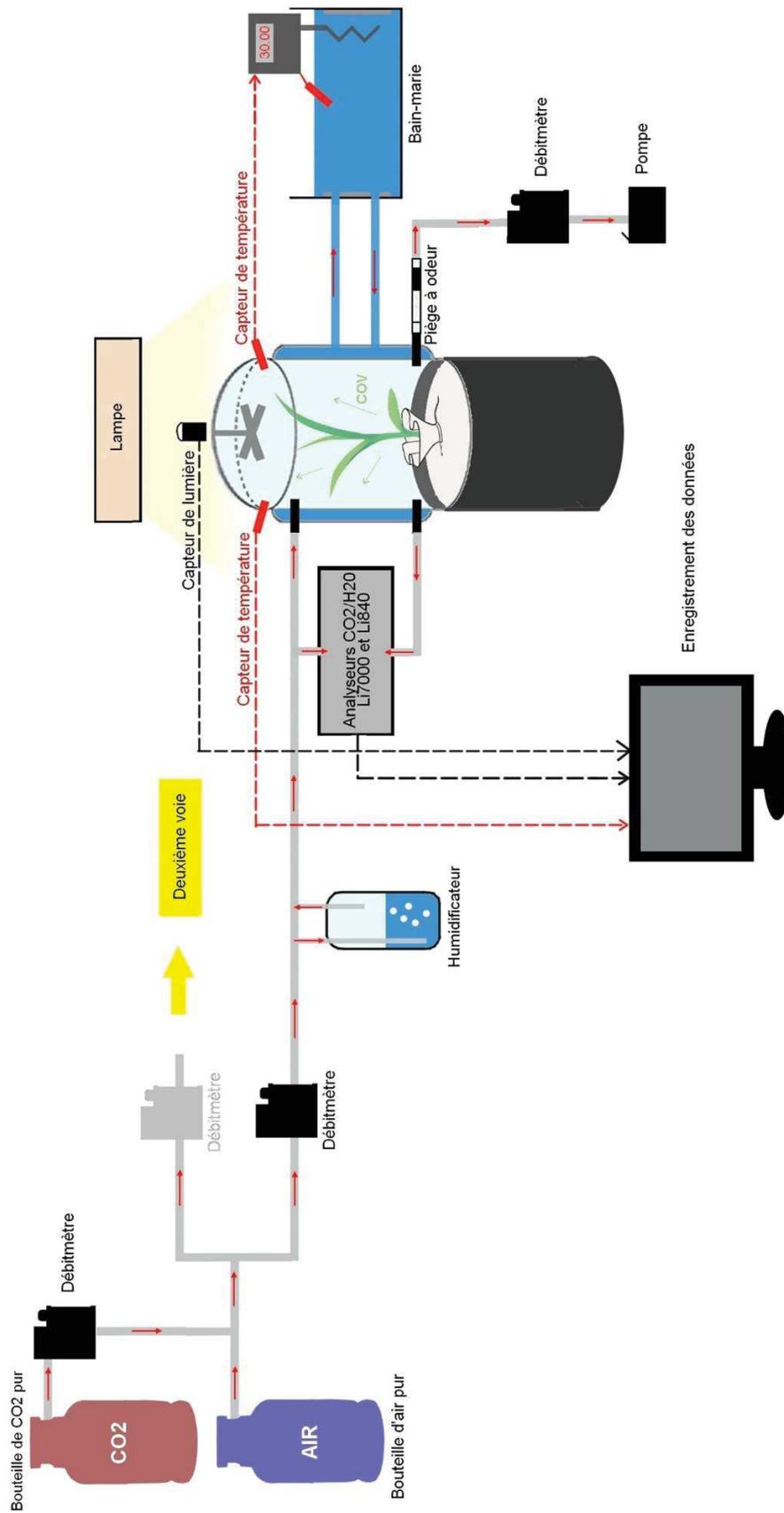


Figure 7 : Schéma annoté du dispositif expérimental. Les flèches rouges en trait plein représentent la direction du flux d'air et de CO₂ et les flèches en pointillés représentent la transmission des informations récoltées. La deuxième voie de prélèvement identique à la première n'est pas représentée pour plus de clarté.

b. Protocoles et traitements de mesure (court-terme)

i. Etude de la variabilité intraspécifique des COVs du maïs : protocole de prélèvement

Les plantes ont été adaptées pendant 30 minutes avant le début des mesures. L'air extérieur purifié a été injecté dans les cloches à un débit de 1 L min^{-1} et a été enrichi en eau à l'aide d'un humidificateur de façon à obtenir une humidité relative à l'intérieur des chambres d'environ $47 \pm 1 \%$. La concentration de CO_2 à l'intérieur des cloches était en moyenne de $423 \pm 9 \mu\text{mol mol}^{-1}$, la température moyenne était de $30.9 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, valeur proche de la température standard de 30°C utilisée dans le domaine de recherche de COVs (Kesselmeier & Staudt, 1999). L'air des chambres avec ou sans plantes (mesure du bruit de fond) a été prélevé pour la mesure des COVs à un débit de 0.2 L min^{-1} pendant 30 minutes.

Après les deux prélèvements de COVs (avant et après traitement au MeJA), les parties aériennes des pousses de maïs ont été coupées puis mises à l'étuve à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Les plantes ont été ensuite pesées afin de déterminer la biomasse sèche.

ii. Expériences sur le changement climatique

❖ Traitements de mesure (court-terme) et prélèvement des COVs du maïs

Les émissions de COVs ont été mesurées sous quatre conditions différentes : la concentration de CO_2 dans la chambre et la température de l'air ont été réglées de la façon suivante : température et CO_2 standards ($30^\circ\text{C}/400 \text{ ppm}$, désigné ci-après par « 30x400 »), température élevée et CO_2 standard ($37^\circ\text{C}/400 \text{ ppm}$, « 37x400 »), température standard et CO_2 élevé ($30^\circ\text{C}/800 \text{ ppm}$, « 30x800 »), et température et CO_2 élevés ($37^\circ\text{C}/800 \text{ ppm}$, « 37x800 »). Une même plante de maïs était soit mesurée aux deux conditions de CO_2 à une température de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ou de $37 \text{ }^\circ\text{C}$, l'ordre des traitements ont été inversés de manière aléatoire afin d'éviter un biais potentiel. Les plantes ont été adaptées à chaque condition de test pendant au moins 30 minutes avant le début des mesures. Les COVs dans l'air de la chambre étaient piégés dans des cartouches d'adsorbant (acier inoxydable, Perkin Elmer, Villebon, France) contenant deux polymères d'absorption (Tenax TA et Carbotrap). 6 L d'air (plantes avant traitement au MeJA, prélèvement de 30 minutes) et 2 L d'air (plantes après traitement au MeJA, prélèvement de 10 minutes) des chambres avec ou sans plantes (c'est-à-

dire, mesure du bruit de fond) ont été aspirés à travers les cartouches à 0.2 L min^{-1} au moyen de pompes et de régulateurs de débit massique (**Figure 8**). Après les prélèvements, les parties aériennes des maïs ont été coupées puis la surface foliaire a été estimée en utilisant le logiciel Image J. Les poids frais et secs (24 heures à 60°C) ont été mesurés sur une microbalance (Mettler, modèle AE 100).

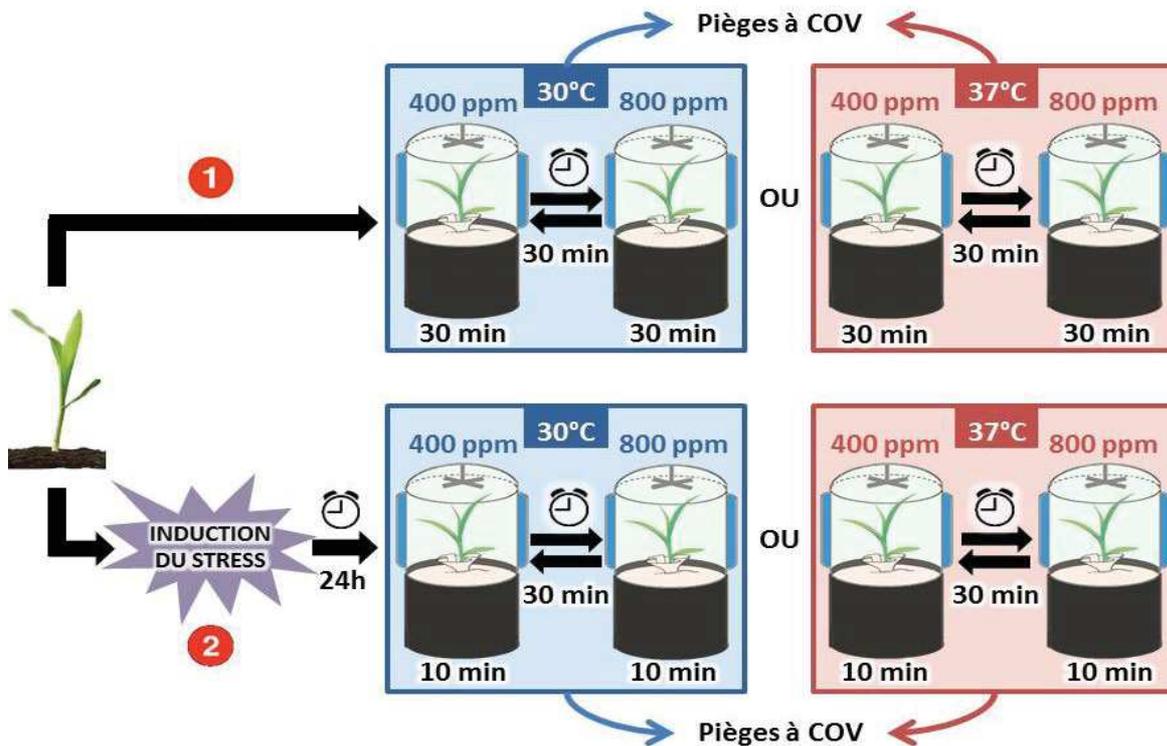


Figure 8 : Schéma des quatre conditions de prélèvement des COVs avant traitement au MeJA (1) et après (2).

- ❖ Traitements de mesure (court-terme) et prélèvement des COVs de l'armoise annuelle

Les plantes ont été installées dans le dispositif expérimental la nuit avant le début de l'expérience (en moyenne 17 heures) et de l'air ambiant filtré a été envoyé dans les cloches toute la nuit à un débit élevé pour éliminer les COVs émis pendant l'installation des plantes à l'intérieur du système (Niinemets et al., 2011). En effet, des tests préliminaires ont montré que la simple mise en marche des ventilateurs provoquait l'augmentation exponentielle des émissions, qui pouvaient être encore détectables plusieurs heures après. Les plantes ont été adaptées à chaque condition d'essai pendant au moins 30 minutes avant le début des mesures.

Les émissions de COVs ont ensuite été mesurées dans les quatre conditions du test décrites précédemment sans changement de plantes entre les conditions court-terme. L'ordre des conditions a été inversé de manière aléatoire pour éviter un biais potentiel.

❖ Extraction par solvant des COVs stockés de l'armoise annuelle

Après la mesure des émissions de COV, cinq folioles de la plante ont été coupées, pesées sur une microbalance (Mettler, modèle AE 100) et plongées dans 10 mL de dichlorométhane (**Figure 9**). Le tube d'extraction a été placé pendant dix minutes dans un bain à ultrasons, puis vortexé pendant 1 min et laissé pendant 1 heure à température ambiante. Après macération, le matériel végétal a été retiré. Un standard interne de 4 mL de biphényl (0.1 mg mL^{-1}) a été ajouté à l'extrait avant concentration à un volume de 225 μL dans un flux d'azote modéré. L'échantillon concentré a été stocké à -20°C jusqu'à l'analyse. Le poids frais des folioles utilisées et le rapport poids frais/sec a été déterminé et estimé sur les folioles adjacentes. Après les prélèvements, l'ensemble des parties aériennes ont été coupées puis la surface foliaire a été estimée en utilisant le logiciel Image J. Les poids frais et secs (24 heures à 60°C) ont été mesurés sur une microbalance (Mettler, modèle AE 100).

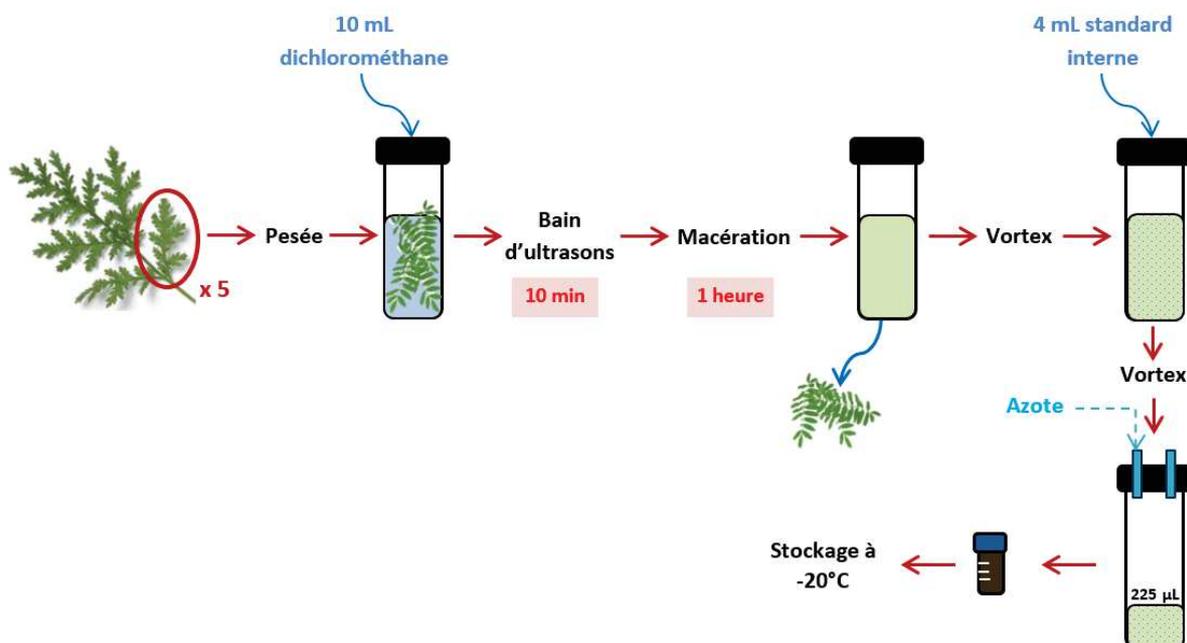


Figure 9 : Schéma du protocole d'extraction par solvant des COVs d'*Artemisia annua*.

6. Prélèvement des COVs de *Quercus ilex* et mesure des courbes de réponse au CO₂

Les émissions foliaires de monoterpènes, les échanges CO₂/H₂O ainsi que la fluorescence de la chlorophylle ont été mesurés en utilisant deux systèmes de photosynthèse portables LI-6400 identiques (LI-COR Biosciences, Lincoln, NE, USA). Les mesures ont été effectuées avec la petite chambre à feuilles Li6400-40 de 2 cm² équipée d'une source de lumière LED et d'un fluorimètre intégré.

Pour mesurer la réponse au CO₂ des émissions de COVs en fonction de la température, une feuille mature et saine d'un jeune arbre a été placée dans la chambre et a ensuite été exposée à sept niveaux ambiants de CO₂ dans l'ordre suivant : 400, 200, 100, 800, 1200, 1600, 2000 μmol mol⁻¹. Le débit d'air a été réglé à 300 μmol s⁻¹ (environ 450 mL min⁻¹), PPFD à 1000 μmol m⁻² s⁻¹ (LED 10 % bleu, 90 % rouge) et la température à 30 ou 35 °C. Différentes feuilles et différents chênes ont été utilisés pour chaque courbe de réponse. Les feuilles ont été adaptées à chaque niveau de CO₂ pendant au moins 20 minutes avant de commencer l'enregistrement des données et l'échantillonnage des COVs. Les COVs ont été échantillonnés avec un échantillonneur d'air programmable (Gillian GilAir Plus, Sensidyne LP, USA) prélevant 2.4 L d'air des chambres à 150 mL min⁻¹ à travers des cartouches d'adsorption contenant environ 180 mg de Tenax TA et 130 mg de Carbotrap B.

L'air de la chambre était prélevé sur le tuyau d'air en sortie de la chambre via un branchement à 3 voies en Téflon (Bola, Bohlender GmbH, Allemagne). L'échange de gaz CO₂/H₂O et la fluorescence (rendement) de la chlorophylle ont été enregistrés avant et après l'échantillonnage des COVs et les valeurs moyennes ont été utilisées pour une évaluation plus approfondie des données. Dans l'ensemble, une courbe de réponse au CO₂ a duré environ 6 heures. Afin de vérifier si les émissions de COVs des feuilles de *Q. ilex* ont changé au cours de la journée indépendamment des facteurs externes, nous avons mesuré les émissions de COVs des feuilles de *Q. ilex* selon le même protocole mais sans changement de CO₂. L'air du LiCOR a été prélevé de l'extérieur de la serre et a été filtré avec du charbon pour minimiser les fluctuations de CO₂ et la contamination par les COVs ambiants.

7. Mesure de la chlorophylle de feuille de *Quercus ilex*

La pigmentation foliaire peut varier d'un individu à un autre et peut être modifiée par le traitement de croissance. Pour tenir compte de ces différences, nous avons estimé la teneur en chlorophylle au moyen d'un compteur de chlorophylle Minolta SPAD-502 (Minolta Camera Co. Ltd., Japon). Cinq mesures répétées ont été effectuées sur chaque feuille utilisées pour les mesures de COVs immédiatement après l'échantillonnage.

8. Analyse des COVs

Toutes les analyses de COVs ont été effectuées sur la Plateforme d'Analyses Chimiques en Ecologie (PACE) de l'institut du CEFÉ. Les composés volatils piégés sur des cartouches d'adsorption ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) à l'aide d'un système de désorption thermique automatique (TD-20, Shimadzu France, Marne-la-Vallée, France) couplé à un Shimadzu GC-MS QP2010 Plus équipé d'une colonne DB5 (30 m x 0.25 mm de diamètre intérieur, épaisseur de film de 0.25 μm). Avant l'analyse, les cartouches ont été pré-purgées pendant 1 min avec un flux d'azote sec pour éliminer l'excès d'eau.

Les COVs émis de *Zea mays* et d'*Artemisia annua* ont été injectés en mode Splitless (dans le cas des émissions de plantes non-traitées au MeJA) ou avec un Split ratio de 4 (dans le cas des émissions de plantes traitées au MeJA) dans la colonne avec le programme de température suivant : désorption 15 min à 230 °C, préconcentration à -30 °C sur un piège froid Tenax TA, injection 5 min à 230 °C, ligne de transfert 200 °C. Le programme du four GC était : 40 °C pendant 2 min, 5 °C min⁻¹ à 200 °C, 10 °C min⁻¹ à 270 °C et 270 °C maintenu pendant 6 min. Les COVs émis par *Quercus ilex* ont été injectés avec un Split ratio de 4 dans la colonne avec le programme de température suivant : désorption 10 min à 250 °C, préconcentration à -10 °C sur un piège froid Tenax TA, injection 5 min à 240 °C, ligne de transfert 200 °C. Le programme du four GC était le même que décrit précédemment.

Les COVs stockés dans les feuilles d'*Artemisia annua* ont été analysés par un deuxième instrument Shimadzu GC-MS QP2010 Plus équipé de la même colonne DB5. 1 μL de solution a été injecté avec un split ratio de 4. Le programme de température du four GC était : 40 °C pendant 1 min, 3.2 °C min⁻¹ à 100 °C, 2.90 °C min⁻¹ à 170 °C, 10 °C min⁻¹ à 250 °C et 250 °C

maintenu pendant 6 min. Les deux GC-MS ont utilisé l'hélium comme gaz vecteur à un débit constant de 1 mL min⁻¹.

9. Quantification et identification des COVs

Les données GC-MS ont été traitées à l'aide du logiciel GC-MS Solution, version 4.11 (Shimadzu Corporation 2013). Chaque molécule possède un temps de rétention et un spectre de masse spécifique (Gohlke et al., 1993). Afin d'identifier les COVs de nos échantillons, des indices de rétention ont été calculés après passage d'une gamme d'alcane (C8-C20) et ont été comparés aux bases de données existantes (Wiley 9, Nist 11 et Adams). Pour la quantification, nous avons utilisé des solutions standards de (Z)-3-Hexenylacetate, de Linalool, de methyl salicylate et de β -Caryophyllene en trois concentrations différentes, qui ont été préparées à partir d'étalons purs authentiques (Fluka, Sigma) en utilisant du méthanol comme solvant. Chaque substance représente une classe de COVs que l'on trouve fréquemment dans les émissions des végétaux, à savoir les LOX, monoterpènes, les composés phénoliques et les sesquiterpènes. Les étalonnages multipoints pour tous les standards ont révélé une bonne dépendance linéaire de la surface du pic à la concentration respective du composé. Pour chaque COV standard, la pente de la relation linéaire a été utilisée comme facteur d'étalonnage (aire du pic ng⁻¹) pour toutes les molécules de la même classe de COVs.

10. Traitement des données et calculs

Le taux d'émission d'un COV donné a été calculé comme la différence entre la concentration de COVs dans la chambre avec la plante et la concentration de COVs dans la chambre vide (zéro dans de nombreux cas), multipliée par le débit d'air de la chambre et divisée par le poids sec ou la surface foliaire. Le taux d'émission a donc été calculé comme suivant :

$$\text{Taux d'émission} = ([COV]_{\text{Cloche avec plante}} - [COV]_{\text{Cloche vide}}) * \frac{\text{débit cloche}}{\text{poids sec plante}}, (\mu\text{g COV h}^{-1} \text{ g}^{-1})$$

Ou :

$$\text{Taux d'émission} = [COV]_{\text{Cloche avec plante}} - [COV]_{\text{Cloche vide}} * \frac{\text{débit cloche}}{\text{surface foliaire}}, (\mu\text{g COV h}^{-1} \text{ cm}^2)$$

Avec :

- [COV], la concentration d'un composé dans l'air de la cloche (ng L⁻¹)
- débit cloche, l'échange d'air (L s⁻¹)
- poids sec plante, le poids sec de la partie aérienne de la plante enfermée dans la cloche (g)
- surface foliaire, la surface foliaire de la partie aérienne de la plante enfermée dans la cloche (cm²)

Les taux de la photosynthèse A, de transpiration E et de conductance stomatique G, ont été calculés à partir des concentrations de CO₂ et d'H₂O de l'air entrant et sortant des cloches selon la méthode décrite par von Caemmerer & Farquhar (1981) et Ball et al., (1987) :

$$A = \frac{u_e}{s} \times \left[c_e - c_o \times \left(\frac{1-w_e \times 10^{-3}}{1-w_o \times 10^{-3}} \right) \right], (\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$$

$$E = \frac{u_e}{s} \times \frac{w_o - w_e}{1 - w_o \times 10^{-3}}, (\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1})$$

$$G = \frac{10^3 \times E \left(1 - \frac{w_o + w_i}{2 \times 10^3} \right)}{w_i - w_o}, (\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1})$$

Avec :

- u_e , le flux molaire d'air entrant dans la cloche en verre (mol s⁻¹)
- s, la surface foliaire (m²)
- c_e/c_o , la fraction molaire de CO₂ entrant/quittant les cloches en verre (μmol mol⁻¹)
- w_e/w_o , la fraction molaire de vapeur d'eau entrant/quittant les cloches en verre (mmol mol⁻¹)
- E, taux de transpiration (mmol m⁻² s⁻¹)
- w_i , la fraction molaire de vapeur d'eau à l'intérieur de la feuille (mmol mol⁻¹)

A forte température, la condensation de l'eau se produit parfois à la sortie de la chambre et du tuyau de prélèvement. Par conséquent, les données de transpiration et de conductance stomatique n'ont pas été prises en compte dans l'étude des COVs d'*Artemisia*

annua. La sous-estimation de W_o due à la condensation de l'eau ne provoque cependant que de petites erreurs dans le calcul des taux de photosynthèse (erreur relative < 5 %).

Lors des courbes de CO_2 chez *Quercus ilex*, la température des feuilles a fréquemment augmenté pendant l'augmentation du CO_2 , parfois de plus de 1 °C à cause de la baisse de la conductance stomatique. Pour éviter que les effets potentiels du CO_2 sur les émissions soient biaisés par les changements de température des feuilles, nous avons normalisé le taux d'émissions à une température commune (30 °C ou 35 °C) en utilisant l'algorithme de température MEGAN standard pour l'émission d'isoprénoïdes dépendant de la lumière (Guenther et al., 1993).

Le transport d'électrons photosynthétiques (ETR) a été calculé comme suivant :

$$ETR = 0.88 \times PFD \times 0.5 \times \phi_{PSII}, (\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1})$$

Avec :

- PFD, la lumière incidente
- ϕ_{PSII} , le rendement du photosystème PSII dans les feuilles adaptées à la lumière
- 0.88 et 0.5, les facteurs de correction pour la lumière incidente absorbée par la feuille et pour le partage de la lumière entre les deux photosystèmes

11. Analyses statistiques

Les analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel R (3.5.2). Tous les échantillons sont compilés en un seul tableau avec les variables en colonnes et les individus en lignes. Les variables ont été log-transformées après l'analyse graphique et statistique de la normalité (test de Shapiro) et l'homoscédasticité des résidus (test de Levene). Chez *Zea mays* et *Artemisia annua*, seules les molécules représentant plus de 2 % des émissions totales ont été sélectionnées pour la quantification. Chez *Quercus ilex*, nous nous sommes concentrés sur les cinq monoterpènes principalement émis, à savoir l' α -pinène, le sabinène, le β -pinène, le myrcène et le limonène.

a. Etude de la variabilité intraspécifique des COVs de *Zea mays*

La comparaison des quantités d'émission entre les variétés avant et après traitement au MeJA a été effectuée avec une Anova suivie de tests post-hoc de Tukey. Pour étudier l'effet global du traitement sur les quantités d'émission, l'effet de la variété sur la réponse au MeJA, la photosynthèse et la conductance stomatique, des modèles linéaires mixtes avec répétition comme effet aléatoire ont été effectués.

Enfin, les données de COVs ont été rapportées en pourcentage du total pour l'analyse multivariée adaptée. Les comparaisons de la quantité et du pourcentage de COVs dans les profils d'émissions des différentes variétés ont été réalisées à l'aide d'analyses discriminantes réalisées sur les coordonnées de l'analyse en composante principale (DAPC Discriminant Analysis of Principal Component). Des tests de cross-validation basée sur la distance Mahalanobis ont ensuite été effectués afin d'évaluer la fiabilité de chaque modèle d'analyse discriminante. Les molécules analysées ont ensuite été classées en fonction de leur score « Variable Importance in Projection » (VIP) qui estime l'importance de chaque molécule dans le modèle discriminant. Une molécule avec un score VIP proche ou supérieur à 1 est considérée comme molécule discriminante.

b. Expériences sur le changement climatique

L'interaction entre le traitement court-terme et le traitement long-terme a été testée à l'aide de modèles linéaires mixtes sur données log-transformées et avec la répétition comme effet aléatoire et a montré qu'il n'existait pas d'effet significatif de l'interaction entre les traitements sur les émissions du maïs ($F = 0.59$, degrés de liberté (df) = 9, $P = 0.62$), sur les émissions de l'armoise annuelle ($F = 0.84$; df = 9 ; $P = 0.58$) et sur les émissions du chêne vert ($F = 1.15$, df = 39, $P = 0.26$). De la même façon, l'interaction entre le traitement court-terme et le traitement long-terme a été testée sur les données de photosynthèse et la conductance stomatique et ont montré l'absence d'interactions chez le maïs ($F = 1.52$, df = 9, $P = 0.15$ et $F = 1.21$, df = 9, $P = 0.30$ respectivement), chez l'armoise annuelle ($F = 0.97$; df = 9 ; $P = 0.52$) et chez le chêne vert ($F = 0.99$; df = 39 ; $P = 0.49$).

Les effets court-terme et long-terme ont donc été traités séparément dans nos études et les données ont soit été poolées soit moyennées avant analyse. L'effet court-terme sur les

émissions de COVs, sur la photosynthèse et sur la conductance stomatique a été étudié sur l'ensemble ou sur la moyenne des données long-terme. L'effet long-terme sur les émissions de COVs, la proportion de COVs, la photosynthèse et la conductance stomatique a été étudié sur l'ensemble des données ou sur la moyenne des données court-terme. Les données ont été analysées à l'aide de modèles linéaires mixtes sur données log-transformées avec répétition comme effet aléatoire. Les différences entre les traitements court-terme et entre les traitements long-terme sur les émissions et sur les données de photosynthèse et de conductance stomatique ont été testées avec des tests post-hoc de Tukey de comparaisons multiples en utilisant la méthode de Satterthwaite. Pour décrire la relation entre les variables photosynthétiques chez le chêne vert, des droites de regressions ont été tracées et des coefficients de corrélation (R^2) ont été calculés après avoir au préalable vérifié les conditions d'application.

Les effets long-terme sur la biomasse sèche, fraîche, le nombre de feuilles, le nombre de branches, la hauteur, les données SPAD, la surface foliaire, le Leaf Mass Area (LMA) et la teneur en eau ont été étudiés à l'aide d'une Anova à un facteur suivi de tests post-hoc de Tukey.

I. Etude de la variabilité intraspécifique des émissions volatiles du maïs (*Zea mays*)

1. Contexte

Le maïs (*Zea mays*), herbacée tropicale de la famille des Poacées est présent sur tous les continents, et constitue la plante la plus cultivée au monde. La France fait partie des principaux producteurs et exportateurs de maïs en Europe. On le retrouve principalement en agroalimentaire mais également en chimie verte (papeterie, plastiques biodégradables) ou dans le domaine médical (antibiotiques, vitamines, vaccins) (Maiz'Europ'). En outre, le maïs est de plus en plus utilisé pour la production de bioéthanol en tant que source d'énergie renouvelable et alternative aux combustibles fossiles (Putnam et al., 1991 ; Torney et al., 2007). Le maïs résulte de la domestication du téosinte qui est proche génétiquement du maïs mais cependant différent sur le plan morphologique : l'épi est de plus petite taille et présente une sensibilité à l'égrenage plus accrue (Doebley & Stec, 1991). Les premiers maïs sont datés de 7 000 ans avant J.-C. et ont été découverts au Mexique et domestiqués par les indiens d'Amérique qui ont sélectionné parmi les ancêtres du maïs les individus possédant les épis les plus grands et les plus coriaces (Doebley, 1990). Importé dans le sud de l'Europe en 1492 par Christophe Colomb, les premiers maïs sont semés à Séville et sa culture se développe sur le continent jusqu'à former progressivement les populations européennes. Ces dernières seront ensuite croisées aux populations américaines au début du XX^{ème} siècle, donnant ainsi pour la première fois des hybrides (Paliwal, 2002) (**Figure 10**).

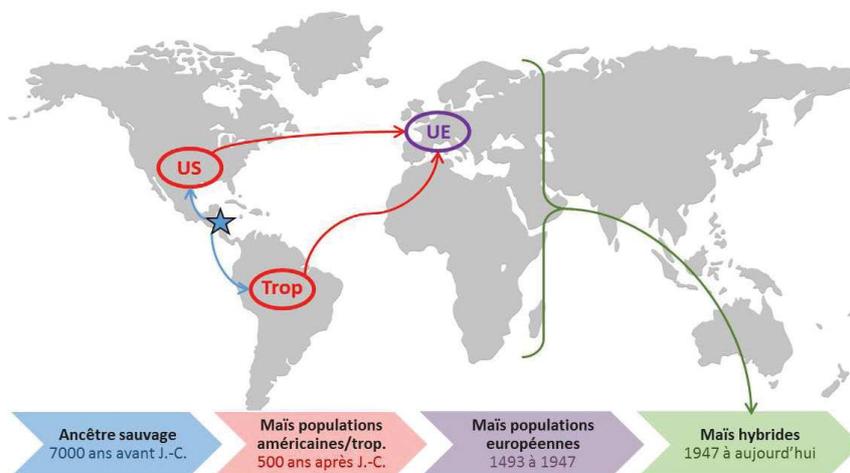


Figure 10 : Schéma simplifié de l'histoire de la domestication du maïs (d'après Gnis Pédagogie).

La maîtrise progressive des croisements a permis de diriger la sélection vers un ensemble de critères bien définis, qui seront volontairement conservés au fil des générations, aboutissant à la création de variétés de plus en plus homogènes et fixées. Les critères de sélection sont nombreux, on peut citer notamment la productivité, la résistance aux maladies et parasites, la qualité des récoltes (aptitude des lots à la conservation et à la transformation). Cependant la sélection et le maintien de certains caractères primaires à travers les générations se fait au détriment de certains caractères secondaires, notamment les composés organiques volatils (COVs) émis par des plantes (Loughrin et al., 1995). Les COVs sont des petites molécules organiques à grande volatilité qui se diffusent et se propagent facilement dans le milieu. Ils peuvent être constitutifs et être émis par la plante en conditions physiologiques optimales ou bien être induits, et être synthétisés et émis par les tissus végétaux des plantes à la suite d'un stress biotique, mécanique ou abiotique (Guidolotti et al., 2019). Ces composés permettent entre autres à la plante de se défendre contre les pathogènes grâce à leurs activités antimicrobiennes et antifongiques, et contre les herbivores grâce à leurs propriétés dissuasives, répulsives ou même toxiques (Dudareva et al., 2006, 2013). Les COVs peuvent également intervenir dans des interactions tritrophiques en attirant les ennemis des insectes herbivores, les insectes parasitoïdes (Loivamaki et al., 2008).

Il a été montré que l'émission de ces COVs peut varier quantitativement et qualitativement selon les génotypes (Takabayashi et al., 1991 ; Turlings et al., 1998 ; Krips et al., 2001). Beaucoup d'études ont montré que la composition et la quantité totale de COVs émise après induction du stress variaient considérablement chez le maïs entre différentes lignées pures (Degen et al., 2004), entre différents cultivars hybrides (Oluwafemi et al., 2012) et entre les cultivars hybrides et l'ancêtre sauvage (Gouinguéné et al., 2002), mais du fait que le maïs soit un faible émetteur de COVs, peu de papiers se sont intéressés à la variabilité des émissions constitutives et à l'effet de la variété sur la réponse au stress de type herbivorie. Le but de notre étude est donc d'apporter des informations sur la variabilité des émissions volatiles constitutives et induites chez le maïs. Les émissions de six cultivars hybrides et de quinze lignées de maïs ont été collectées avant et 24 heures après l'induction d'un stress simulé de type herbivorie à l'aide d'une phytohormone, le methyl jasmonate (MeJA).

2. Résultats

a. Le maïs émet une large variété de COVs

Les analyses se sont portées sur 87 plantes. Sur les volatils détectés dans nos échantillons, seules les molécules représentant plus de 2 % des émissions ont été retenus pour quantification, ie 22 composés chez nos plantes sans traitement au MeJA et 38 composés avec traitement au MeJA, dont 21 molécules communes. Le seul composé présent dans les émissions des plantes non-traitées et pas dans les émissions des plantes traitées est le methyl salicylate.

La majorité de ces composés sont issus de la voie des isoprénoïdes : on retrouve 3 monoterpènes, 2 homoterpènes, 12 sesquiterpènes et 1 Apo caroténoïde, le 6-methyl-5-hepten-2-one, un dérivé de la dégradation des pigments photosynthétiques. Les autres molécules trouvées sont des dérivés de la peroxydation des lipides (LOX) et acétates (10 au total), 2 composés phénoliques et 8 molécules inconnues (**voir Annexe 1 et 2**).

En moyenne, les molécules les plus émises chez les maïs non-traités sont l'1H-Indole ($0.29 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$), le Linalool ($0.24 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$), le (E)- β -Farnesene ($0.09 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$), l' α -Ylangene ($0.09 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) et le 6-methyl-5-Hepten-2-one ($0.08 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$). Les molécules les plus émises chez les maïs traités au MeJA sont le (E)- β -Farnesene ($2.57 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$), l'1H-Indole ($1.79 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$), le Linalool ($1.11 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$), l' α -Bergamotene ($0.97 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) et le (E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene (DMNT) ($0.91 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$).

b. Il existe des différences quantitatives constitutives et induites entre les bouquets de COVs émis par les variétés

En conditions physiologiques normales, les cultivars émettent significativement plus que les lignées (Anova sur données log-transformées : $F = 8.69$, $df = 85$, $P = 0.004$) (**Figure 11**). Les cultivars grains émettent plus que les lignées tropicales, européennes et américaines ($P = 1.68\text{e-}05$, 0.047 et 0.027 respectivement) mais ne sont pas différents des cultivars doux ($P = 0.48$) (**Figure 11**). Les cultivars doux, les lignées européennes et les lignées américaines ne sont pas significativement différents entre eux mais émettent tous plus que les lignées tropicales ($P = 0.0007$, 0.0018 , 0.0014).

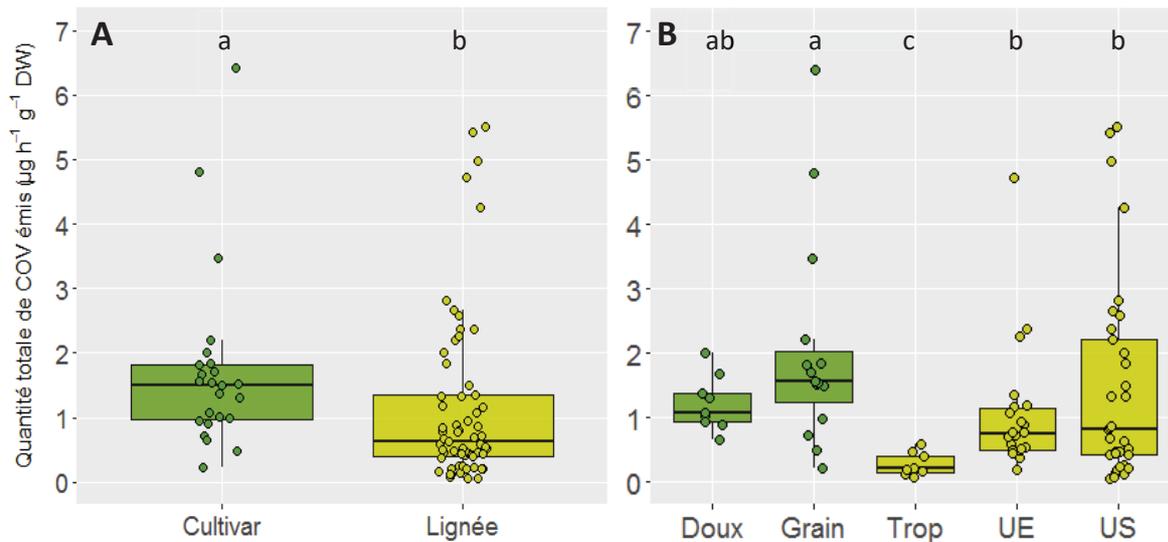


Figure 11 : A, quantité de COVs émis par les cultivars et les lignées en conditions physiologiques normales, B, quantité de COVs émis par les différentes sous-catégories de cultivars et lignées en conditions physiologiques normales. Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.05. Chaque point représente une mesure.

Les cultivars émettent également un plus grand nombre de COVs que les lignées (Anova sur données normales : $t = 3.875$, $df = 1$, $P = 0.0001$) (**Figure 12**). Les cultivars grains et doux émettent le même nombre de COVs ($P = 0.93$) mais émettent plus de COVs que les lignées tropicales ($P = 1.22e-05$) et que les lignées américaines ($P = 0.014$) mais ne sont pas différents des lignées européennes ($P = 0.12$). Les lignées américaines et européennes ne sont pas différentes entre elles ($P = 0.21$) et émettent plus de COVs que les lignées tropicales ($P = 0.001$) (**Figure 12**).

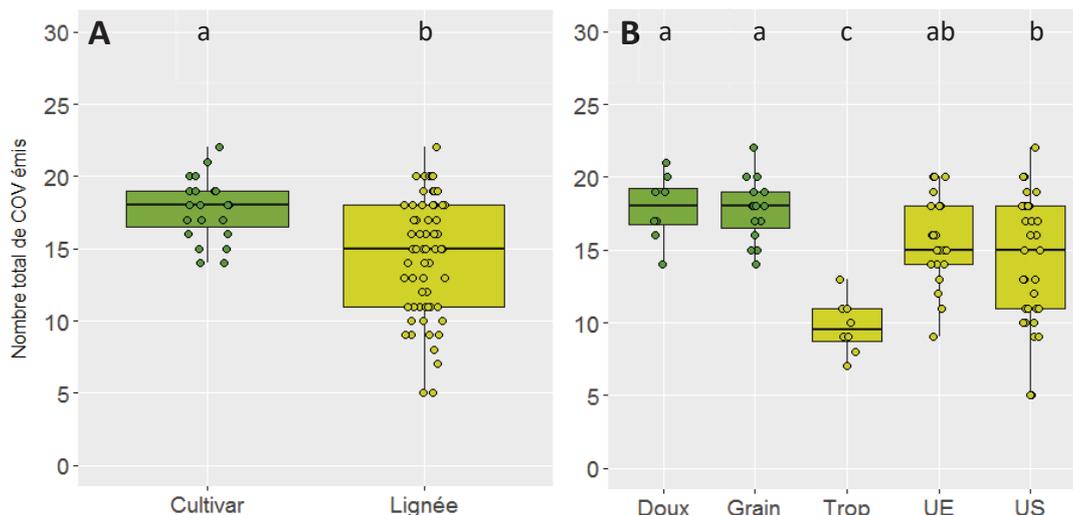


Figure 12 : A, nombre de COVs émis par les cultivars et les lignées en conditions physiologiques normales, B, nombre de COVs émis par les différentes sous-catégories de cultivars et lignées en conditions physiologiques normales. Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.05. Chaque point représente une mesure.

Des différences quantitatives entre les variétés sont également retrouvées après traitement au MeJA (**Figure 13**). Les lignées émettent significativement moins que les cultivars (Anova sur données log-transformées : $F = 22.85$, $df = 85$, $P = 7.27e-06$). Les cultivars doux émettent marginalement plus que les cultivars grains ($P = 0.07$), et significativement plus que les lignées tropicales, européennes et américaines ($P = 0.0006$, $2.81e-05$ et $9.95e-05$ respectivement) (**Figure 13**). Les cultivars grains émettent également plus que les lignées ($P = 0.033$, 0.004 et 0.02 respectivement). Aucune différence significative n'est trouvée entre les différentes catégories de lignées.

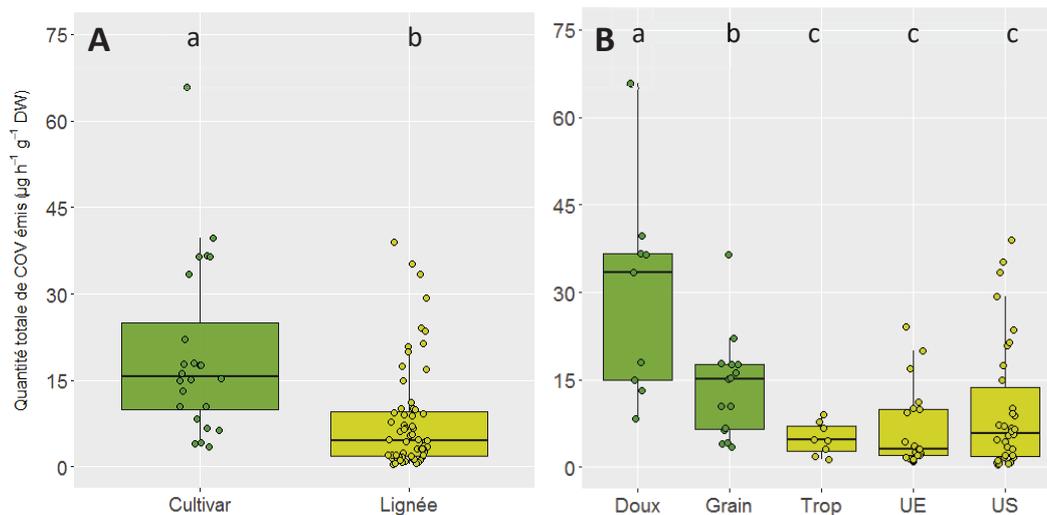


Figure 13 : A, quantité de COVs émis par les cultivars et les lignées après traitement au MeJA et B, quantité de COVs émis par les différentes sous-catégories de cultivars et lignées après traitement au MeJA. Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.05. Chaque point représente une mesure.

Après traitement au MeJA, les cultivars émettent toujours significativement plus en termes de nombre de COVs que les lignées (Anova sur données normales : $F = 14.51$, $df = 4$, $P = 5.62e-09$) (**Figure 14**). Les cultivars doux émettent le même nombre de COVs que les cultivars grains ($P = 0.33$), et émettent significativement plus que les lignées tropicales, européennes et américaines ($P = 5.07e-06$, 0.009 et 0.001 respectivement) (**Figure 14**). Les cultivars grains émettent également plus que les 3 lignées ($P = 2.44e-09$, $1.53e-05$ et $1.16e-07$ respectivement). Aucune différence significative n'est trouvée entre les lignées européennes et tropicales ($P = 0.42$). Les lignées américaines et européennes émettent plus que la lignée tropicale ($P = 0.002$ et 0.008 respectivement).

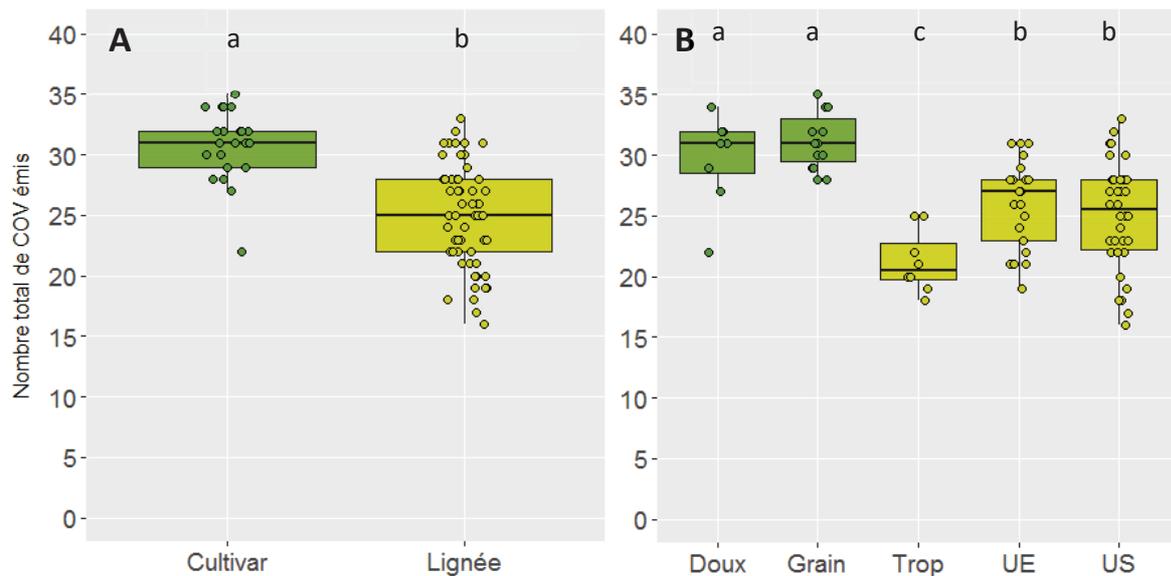


Figure 14 : A, nombre de COVs émis par les cultivars et les lignées après traitement au MeJA et B, nombre de COVs émis par les différentes sous-catégories de cultivars et lignées après traitement au MeJA. Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.05. Chaque point représente une mesure.

Les 21 variétés de maïs varient significativement dans la quantité totale de composés émis (Anova sur données log-transformées : $F = 5.26$, $df = 20$, $P = 1.47e-07$) (**Tableau 4**). Les variétés les plus émettrices sont les lignées KY21 et B73 et le cultivar Ronaldinio, les moins émettrices sont les 3 lignées ZN6, W117U et W64. Après le traitement au MeJA, les 21 variétés varient toujours dans leurs quantités d'émission (Anova sur données log-transformées : $F = 10.53$, $df = 20$, $P = 1.22e-13$) (**Tableau 4**). Les variétés les moins émettrices sont des lignées (W64A, FV2, KY21) et les variétés les plus émettrices sont les cultivars Overland et Enterprize ainsi que la lignée FV252. La différence de quantités de molécules émises entre les cultivars et les lignées observée précédemment est donc plus nuancée : certaines lignées émettent tout autant voire plus que les cultivars.

Tableau 4 : Quantité moyenne de COVs émis (en $\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{dry weight} \pm \text{SEM}$) par les différents cultivars et lignées A, en conditions physiologiques normales et B, après traitement au MeJA. Des lettres différentes indiquent une différence significative au seuil de 0.05 (Test des comparaisons multiples de Tukey).

A				B			
VARIÉTÉ	TYPE	CATÉGORIE	MOYENNE \pm SEM	VARIÉTÉ	TYPE	CATÉGORIE	MOYENNE \pm SEM
KY21	Lignée	US	3.9 \pm 0.8 a	OV	Cultivar	Doux	31.9 \pm 4.8 a
RON	Cultivar	Grain	3.2 \pm 1.1 ab	FV252	Lignée	US	29.9 \pm 3.0 a
B73	Lignée	US	2.0 \pm 0.3 ab	ENT	Cultivar	Doux	26.8 \pm 13.2 ab
PH207	Lignée	US	1.8 \pm 0.4 ab	PO725	Cultivar	Grain	19.9 \pm 5.7 ab
Delprim	Cultivar	Grain	1.6 \pm 0.1 abc	Delprim	Cultivar	Grain	17.2 \pm 0.5 abc
P0725	Cultivar	Grain	1.6 \pm 0.3 abc	MO17	Lignée	US	16.3 \pm 3.0 abc
FV252	Lignée	US	2.2 \pm 0.9 abc	CH10	Lignée	UE	16.3 \pm 3.4 abc
OV	Cultivar	Doux	1.4 \pm 0.2 abc	DEA	Cultivar	Grain	10.7 \pm 4.0 abcd
FC16	Lignée	UE	1.3 \pm 0.4 abcd	FV76	Lignée	UE	9.6 \pm 3.0 abcd
CH10	Lignée	UE	1.6 \pm 1.0 abcd	B73	Lignée	US	6.5 \pm 1.0 abcde
EP1	Lignée	UE	1.1 \pm 0.4 abcd	RON	Cultivar	Grain	7.4 \pm 2.7 abcde
ENT	Cultivar	Doux	1.0 \pm 0.1 abcd	SCMALAWI	Lignée	Trop	5.4 \pm 1.6 bcdef
DEA	Cultivar	Grain	1.6 \pm 1.1 abcd	W117U	Lignée	US	5.6 \pm 2.0 bcdef
FV2	Lignée	UE	0.8 \pm 0.1 abcd	ZN6	Lignée	Trop	4.4 \pm 1.3 bcdef
FV76	Lignée	UE	0.6 \pm 0.2 bcd	PH207	Lignée	US	4.3 \pm 1.2 bcdef
A188	Lignée	US	0.7 \pm 0.3 bcd	EP1	Lignée	UE	3.1 \pm 1.0 cdef
MO17	Lignée	US	0.5 \pm 0.1 bcd	FC16	Lignée	UE	2.7 \pm 0.3 cdef
SCMALAWI	Lignée	Trop	0.3 \pm 0.1 cd	A188	Lignée	US	3.5 \pm 1.6 def
ZN6	Lignée	Trop	0.3 \pm 0.1 cd	KY21	Lignée	US	1.8 \pm 0.2 def
W117U	Lignée	US	0.2 \pm 0.1 cd	FV2	Lignée	UE	1.6 \pm 0.2 ef
W64A	Lignée	US	0.3 \pm 0.2 d	W64A	Lignée	US	1.4 \pm 0.7 f

c. Il existe des différences qualitatives constitutives et induites entre les bouquets de COVs émis par les variétés

En plus des différences trouvées entre les variétés sur la quantité totale de COVs émis, des différences qualitatives ont pu être mises en évidence grâce à l'analyse discriminante réalisées sur les données en pourcentage. La première analyse discriminante réalisée sur les cultivars montre des différences entre les cultivars et les lignées avant et après traitement au MeJA, validées par la cross-validation avec un pourcentage de bonne assignation de 76 % et 82 % respectivement (**Figure 15**). Avant le traitement au MeJA, les émissions des cultivars sont caractérisées par une plus grande proportion de Linalool et d' α -Ylangene tandis que les émissions des lignées par le 2-Ethylhexyl acetate. Après MeJA, les cinq molécules les plus discriminantes sont le Geranyl acetate, l'1H-Indole et le methyl anthranilate retrouvés en plus

grandes proportions chez les cultivars, et le Phenethyl acetate et le γ -Cadinene retrouvés en plus grandes proportions chez les lignées.

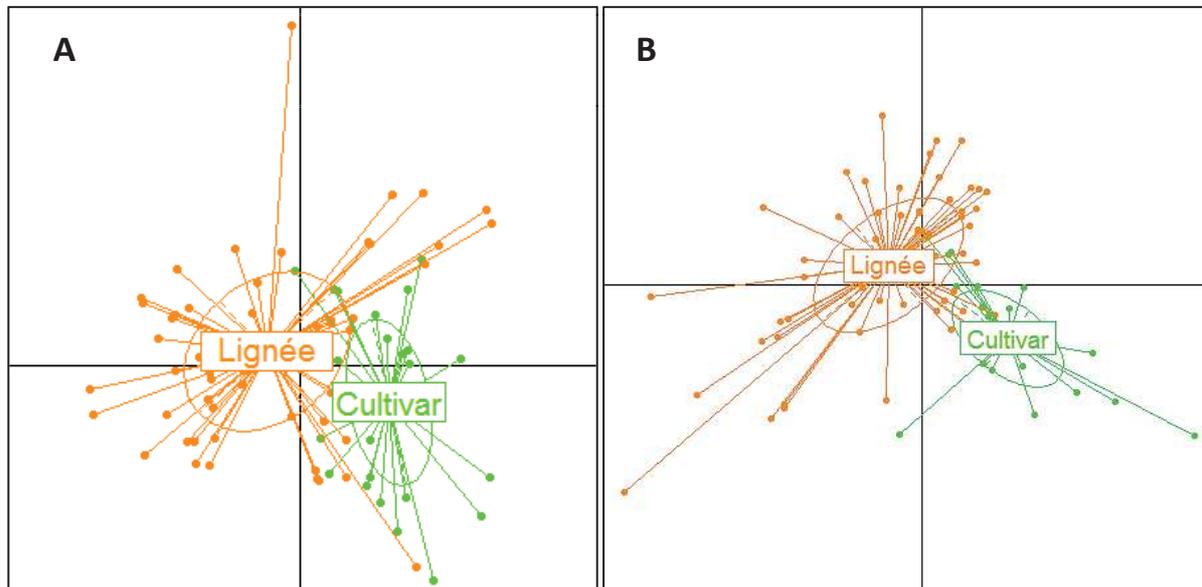


Figure 15 : Analyse discriminante réalisée sur A, les bouquets volatils des cultivars et lignées de maïs avant traitement au MeJA (6 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 55.89 %) et B, les bouquets volatils des cultivars et lignées de maïs après traitement au MeJA (6 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 55.51 %). Les données sont exprimées en pourcentage du total. Les noms représentent les barycentres du nuage de points et chaque point représente une plante.

La deuxième analyse discriminante montre que les cultivars peuvent être également bien discriminés par la sous-espèce (maïs doux ou grain) auxquels ils appartiennent, la cross-validation donne un pourcentage de bonne assignation de 75.2 % en conditions physiologiques optimales et 95.8 % après MeJA (**Figure 16**).

Que ce soit avant ou après le traitement au MeJA, les cultivars grains sont caractérisés par un plus grand pourcentage de (E)- β -Caryophyllène dans leurs émissions tandis que les émissions des cultivars doux contiennent entre autres une plus grande proportion de DMNT. L'analyse détaillée des données montre que les six différentes variétés de maïs peuvent être difficilement distinguées par leurs émissions constitutives (Cross-validation avec un pourcentage de 50.6 %) et induites (Cross-validation avec un pourcentage de 52.3 %) (**Figure 16**). Après traitement au MeJA le cultivar Enterprice (ENT) se distingue par le méthyl anthranilate, le cultivar Overland (OV) par l'1H-Indole et l'Isobutyl acetate. Les cultivars P0725 et Delprim ont une plus grande proportion de Geranyl acetate et (E)- β -Farnesène. Le profil de COVs du cultivar Ronaldinio est caractérisé par le (E)- β -Caryophyllène et l' α -Humulène. Les émissions du cultivar DEA sont quant à elles difficilement caractérisables.

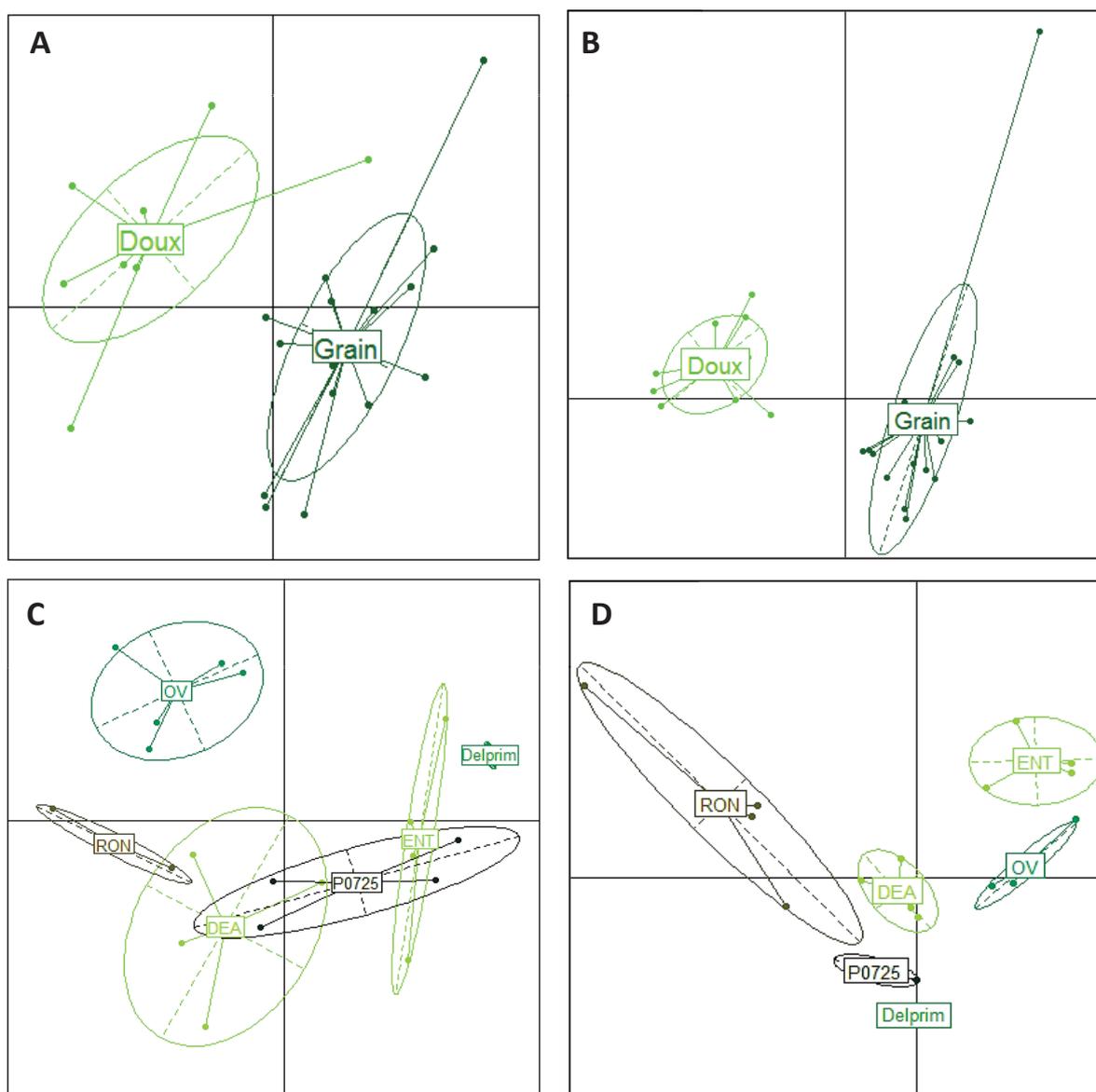


Figure 16 : Analyse discriminante réalisée sur les bouquets volatils A, des deux types de cultivars de maïs avant traitement au MeJA (4 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 58.66 %) B, des deux types de cultivars de maïs après MeJA (3 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 55.51 %) C, des six différents cultivars de maïs avant MeJA (4 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 58.66 %) et D, des six différents cultivars de maïs après MeJA (3 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 53.93 %). Les données sont exprimées en pourcentage du total. Les noms représentent les barycentres du nuage de points et chaque point représente une plante.

L'analyse discriminante réalisée sur les émissions de volatils par les lignées permet de mettre en évidence les différences qualitatives existantes selon les origines de celle-ci avant MeJA (Cross-validation avec un pourcentage de bonne assignation de 84 %) et après (Cross-validation avec un pourcentage de bonne assignation de 86.7 %) (**Figure 17**).

Les lignées américaines (US) émettent un plus grand pourcentage de (E)- β -Farnesene et Phenethyl acetate tandis que les lignées européennes (UE) sont caractérisées par le (E)- β -

Caryophyllene et l' α -Humulene. Les lignées tropicales émettent quant à elles un plus grand pourcentage de (E,E)-4,8,12-triméthyltridéca-1,3,7,11-tétraène (TMTT) et de Linalool.

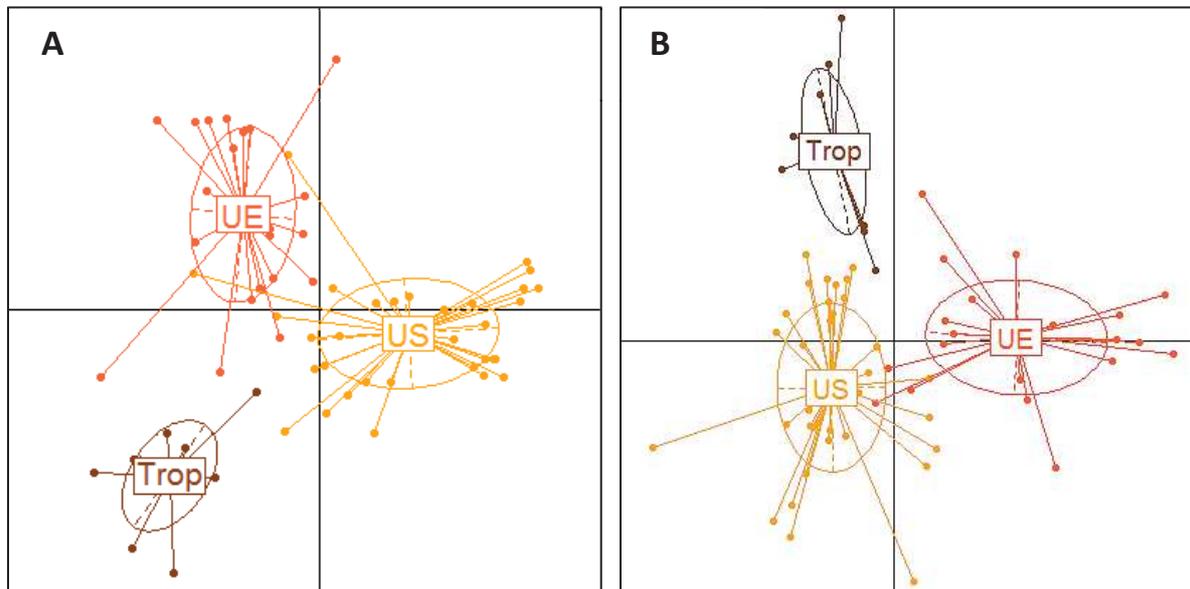


Figure 17 : Analyse discriminante réalisée sur les bouquets volatils A, des quinze lignées de maïs réparties selon leur origine avant traitement au MeJA (5 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 51.22 %) et B, des quinze lignées de maïs réparties selon leur origine après traitement au MeJA (5 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 52.61 %). Les données sont exprimées en pourcentage du total. Les noms représentent les barycentres du nuage de points et chaque point représente une plante.

Enfin, l'analyse discriminante sur les lignées montrent que certaines d'entre-elles se distinguent des autres comme par exemple le génotype EP1, qui est caractérisé par le gamma-Cadinene et KY21 par l' α -Ylangene et le Cyclosativene. L'analyse met également en évidence des groupes de lignées : A188, CH10 et ZN6 émettent toutes les trois un plus grand pourcentage d'homoterpènes (DMNT et TMTT), et enfin les lignées FV2, W117U et FV76 des sesquiterpènes ((E)- β -Caryophyllene, α -Humulene, α -Farnesene). Le reste des lignées est faiblement différenciable par le profil chimique (Cross-validation avec un pourcentage de bonne assignation de 53.9 %) (**Figure 18**).

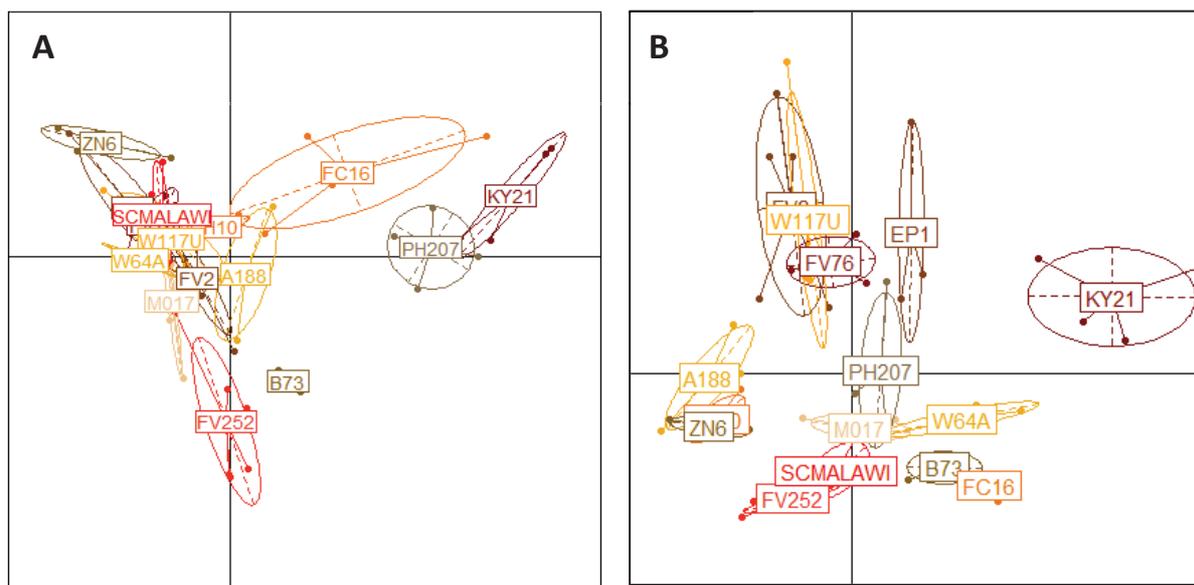


Figure 18 : Analyse discriminante réalisée sur les bouquets volatils A, des quinze lignées de maïs avant traitement au MeJA et B, des quinze lignées de maïs après traitement au MeJA (5 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 52.61 %). Les données sont exprimées en pourcentage du total. Les noms représentent les barycentres du nuage de points et chaque point représente une plante.

d. Le traitement au MeJA entraîne une diminution de la photosynthèse et de la conductance stomatique

L'assimilation du CO₂ (ou photosynthèse) ainsi que la conductance stomatique ont été mesurées à deux reprises chez la même plante, en conditions physiologiques optimales et 24 heures après le traitement au MeJA.

L'analyse des résultats a montré que les lignées tropicales ont toujours une assimilation de CO₂ significativement plus élevée que les lignées américaines et européennes que ce soit avant ou après le traitement (Anova sur données appariées sqrt-transformées : $F = 2.85$, $df = 4$, $P = 0.012$ et 0.066 respectivement). La conductance stomatique des lignées tropicales est également supérieure à celles des lignées américaines et européennes indépendamment du traitement au MeJA (Anova sur données appariées sqrt-transformées : $F = 3.09$, $df = 4$, $P = 0.093$ et 0.052 respectivement). Il n'y a pas de différence dans l'assimilation du CO₂ ou la conductance stomatique entre les cultivars grains et les cultivars doux ($P = 0.274$) et entre les cultivars et les lignées (Anova sur données appariées sqrt-transformées : $F = 0.31$, $df = 87$, $P = 0.578$) (**Figure 19**).

Le traitement au MeJA diminue significativement l'assimilation du CO₂ (Anova sur données appariées sqrt-transformées : $t = -5.41$, $df = 88$, $P = 5.39e-07$) et provoque également

une diminution significative de la conductance stomatique (Anova sur données appariées sqrt-transformées : $t = -6.15$, $df = 88$, $P = 2.14e-08$) chez tous les cultivars et les lignées (**Figure 19**).

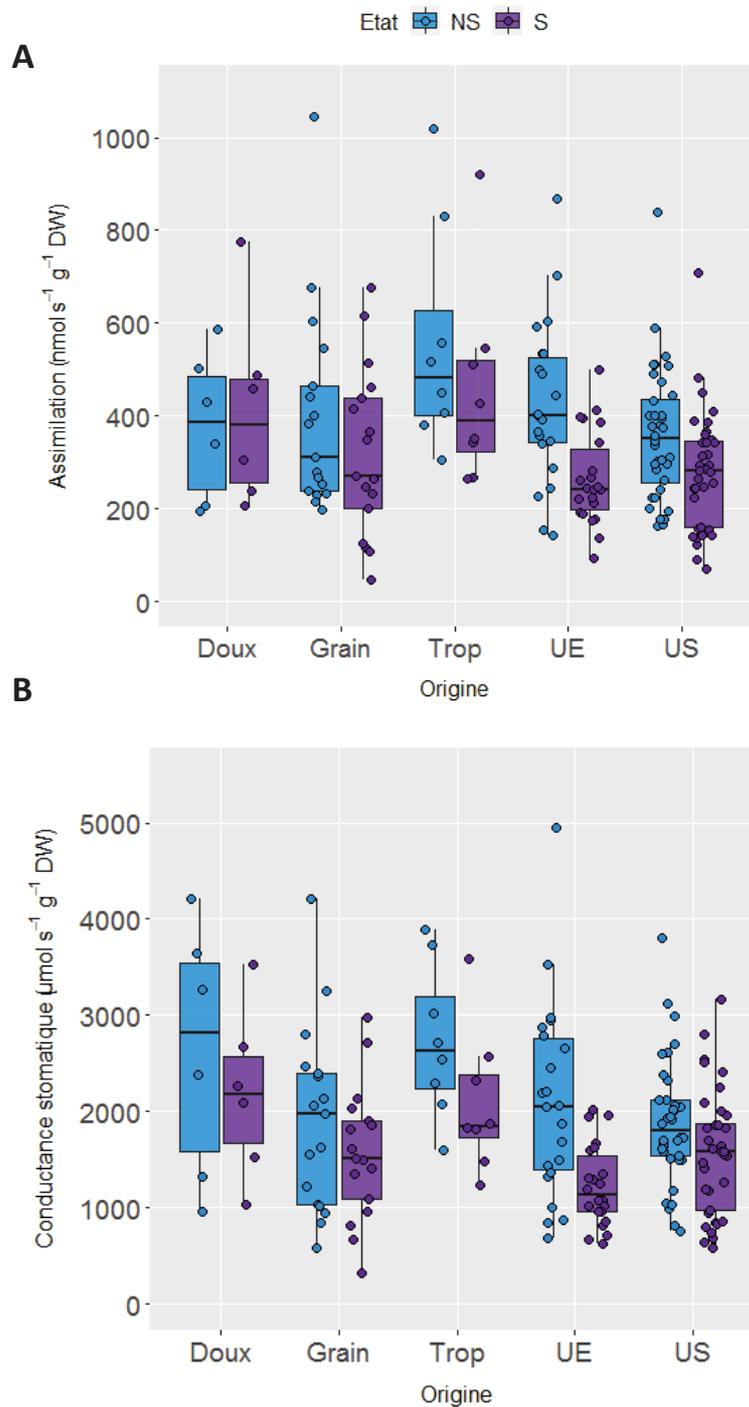


Figure 19 : A, assimilation du CO₂ en nmol s⁻¹ g⁻¹ dry weight et B, conductance stomatique en μmol s⁻¹ g⁻¹ dry weight chez les différents types de cultivars (doux ou grain) et lignées (Trop = tropicales, UE = européennes, US = américaines) de maïs. En bleu l'assimilation et la conductance en conditions normales et en violet après traitement au MeJA. Chaque point représente une mesure.

e. Le traitement au MeJA entraîne une modification du métabolisme secondaire des plantes

Le MeJA augmente significativement la quantité totale de COVs émis chez les cultivars (Anova sur données log-transformées appariées : $t = 8.81$, $df = 1$, $P = 1.38e-13$) ainsi que chez les lignées (Anova sur données log-transformées appariées : $t = 11.91$, $df = 1$, $P < 2.2e-16$). Il n'y a pas d'interaction entre l'effet du traitement et le type de maïs (cultivar ou lignée) (Anova sur données log-transformées appariées : $F = 1.88$, $df = 1$, $P = 0.17$) (**Figure 20**).

Toutes les catégories de maïs émettent significativement plus après le traitement au MeJA (Anova sur données log-transformées appariées : $F = 220.83$, $df = 1$, $P < 2.2e-16$) et on observe un effet de la catégorie sur la réponse au MeJA (Anova sur données log-transformées appariées : $F = 3.08$, $df = 4$, $P = 0.02$). Les cultivars doux ($t = 6.86$, $P = 1.26e-09$) sont les maïs qui augmentent le plus leurs émissions suite au traitement, suivis ensuite par les cultivars grains ($t = 6.38$, $P = 1.02e-08$), les lignées américaines ($t = 8.85$, $P = 1.4e-13$), les lignées européennes ($t = 6.04$, $P = 4.2e-08$) et les lignées tropicales ($t = 6.80$, $P = 1.60e-09$) (**Figure 20**).

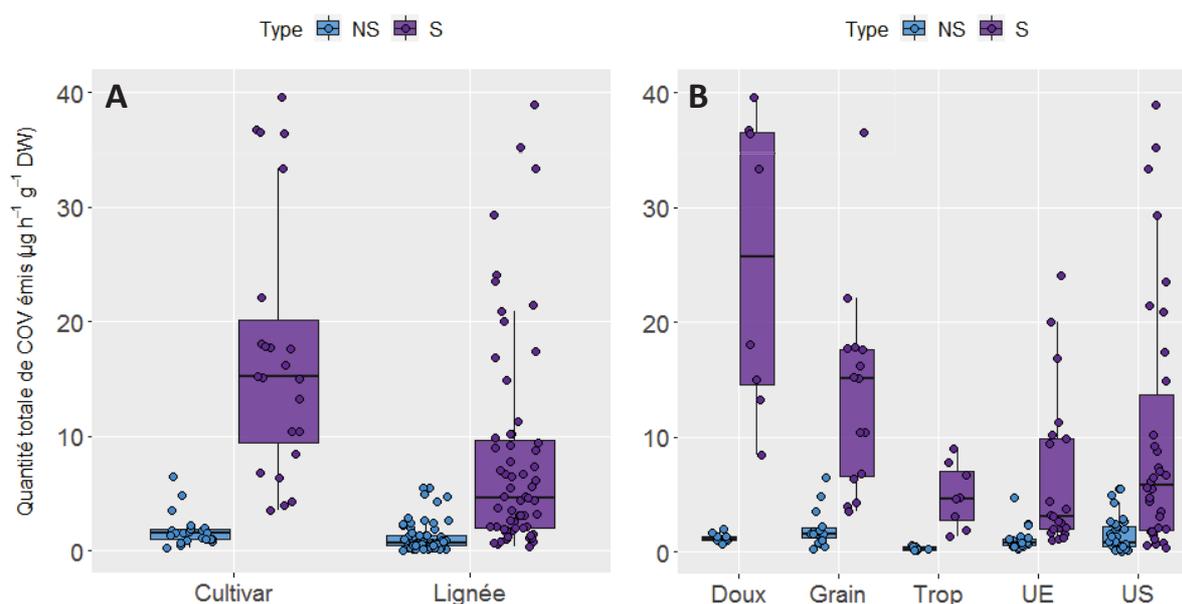


Figure 20 : A et B, quantité totale de COVs émis ($\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{DW}$ avant (NS) et après traitement au MeJA (S) entre les cultivars et les lignées.

Après le traitement au MeJA, le nombre de molécules émis augmente également significativement chez les cultivars (Anova sur données normales appariées : $t = 16.93$, $df = 1$,

$P < 2.2e-16$) et chez les lignées (Anova sur données normales appariées : $t = 22.91$, $df = 1$, $P < 2.2e-16$) (**Figure 21**).

Les cultivars doux émettent significativement plus de COVs après MeJA ($t = 9.070$, $P = 6.74e-14$) tout comme les cultivars grains ($t = 14.154$, $P < 2e-16$) ainsi que les lignées tropicales ($t = 8.783$, $P = 2.45e-13$), européennes ($t = 12.779$, $P < 2e-16$) et américaines ($t = 16.658$, $P < 2e-16$). Il existe un effet du type de maïs (cultivar/lignée) sur la réponse au MeJA (Anova sur données normales appariées : $F = 6.71$, $df = 1$, $P = 0.011$) mais seulement un effet marginalement significatif de la sous-catégorie de maïs (Anova sur données normales appariées : $F = 2.05$, $df = 4$, $P = 0.09$) (**Figure 21**).

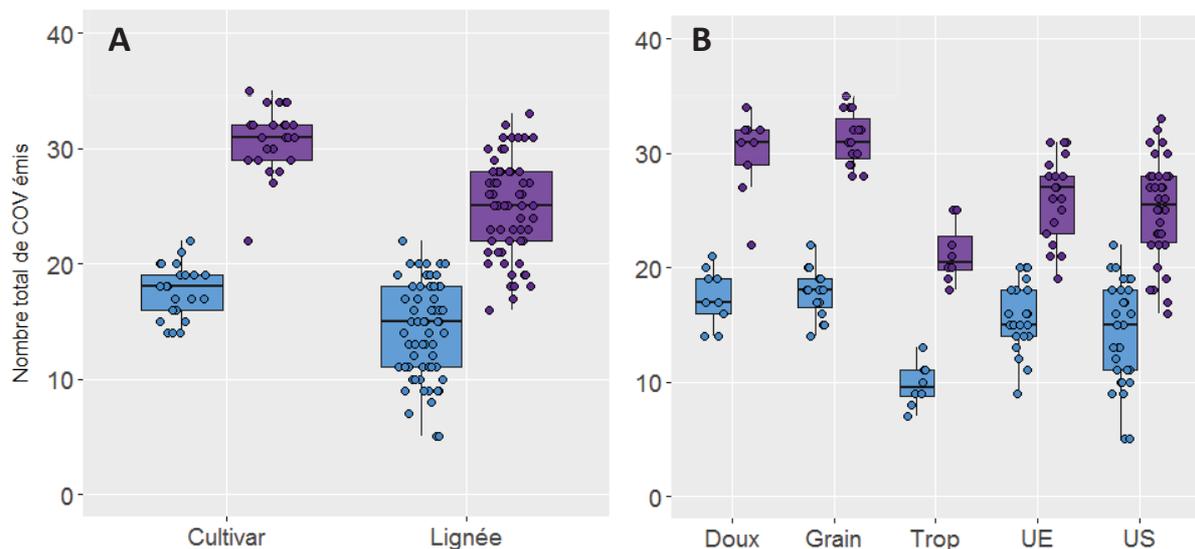


Figure 21 : A et B, nombre total de COVs émis avant (NS en bleu) et après traitement au MeJA (S en violet) entre les cultivars et les lignées. Chaque point représente une mesure.

La catégorie de COVs impactée par le MeJA diffère selon la variété de maïs (Anova sur données log-transformées appariées : $F = 9.92$, $df = 20$, $P = 6.29e-13$) (**Figure 22**). Les sesquiterpènes, les homoterpènes, et la catégorie des LOX/acétates sont toujours plus émis après traitement au MeJA sauf chez les variétés les moins émettrices (A188, KY21, EP1, FC16, et FV2). Les cultivars grains excepté la variété Delprim n'augmentent pas leurs émissions de composés phénoliques. Les émissions de molécules non-identifiées ne changent pas chez la variété RON et diminuent chez les variétés FC16 et KY21. Les monoterpènes augmentent chez les deux variétés de cultivars doux et chez les deux lignées tropicales.

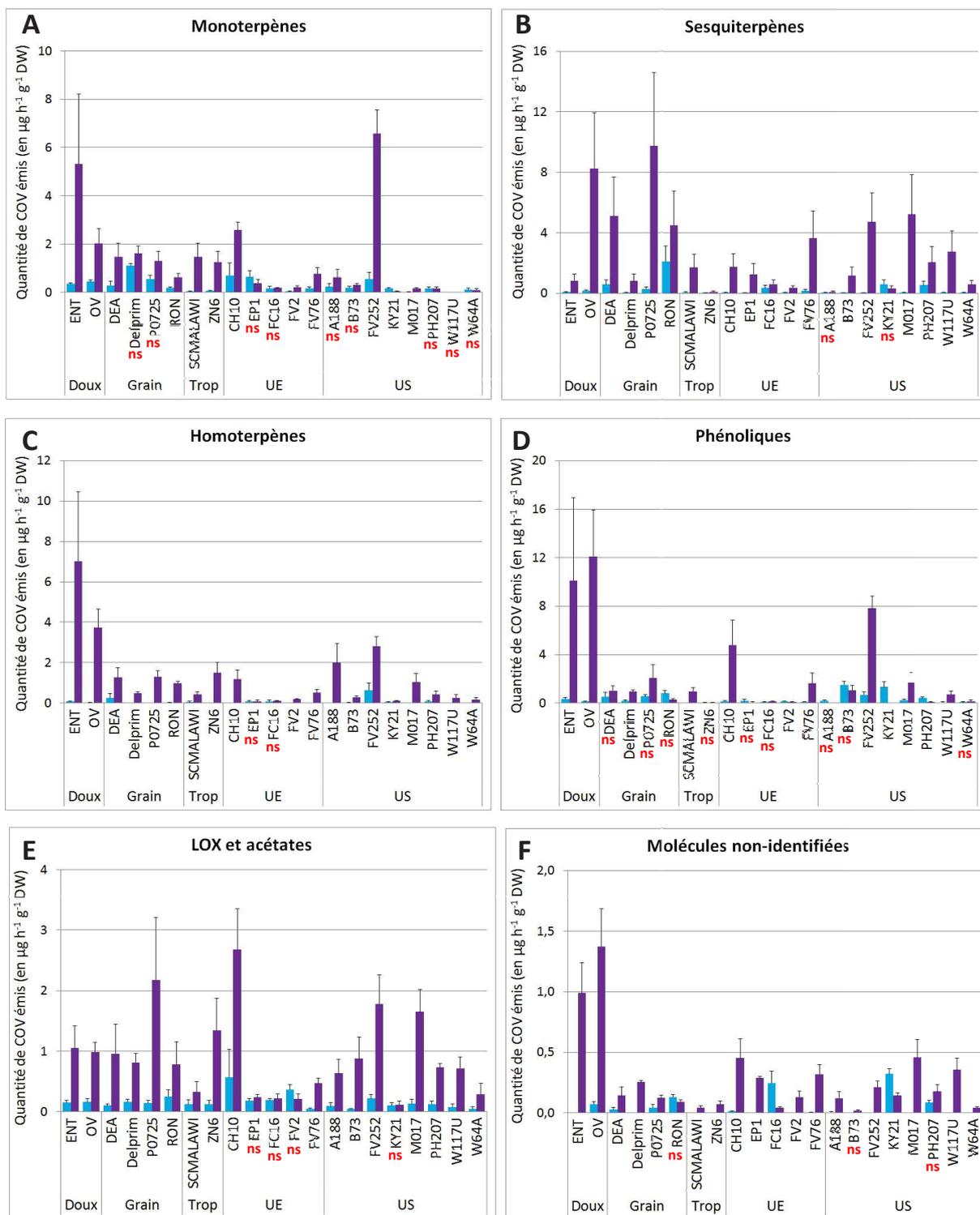


Figure 22 : Graphiques des quantités d'émissions par variétés de maïs ($\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$ dry weight \pm SEM) avant traitement au MeJA (en bleu) et après (en violet). A/ Quantité totale de monoterpènes. B/ Quantité totale de sesquiterpènes. C/ Quantité totale d'homoterpènes. D/ Quantité totale de composés phénoliques. E/ Quantité totale de LOX et d'acétates. F/ Quantité totale de molécules non-identifiées. Les lettres « ns » indique une différence non-significative au seuil α de 0.05.

La **Figure 23** montre que ces différences quantitatives s'accompagnent de très fortes différences qualitatives entre les bouquets volatils des plantes avant et après traitement au MeJA (Cross-validation avec un pourcentage de bonne assignation de 97 %).

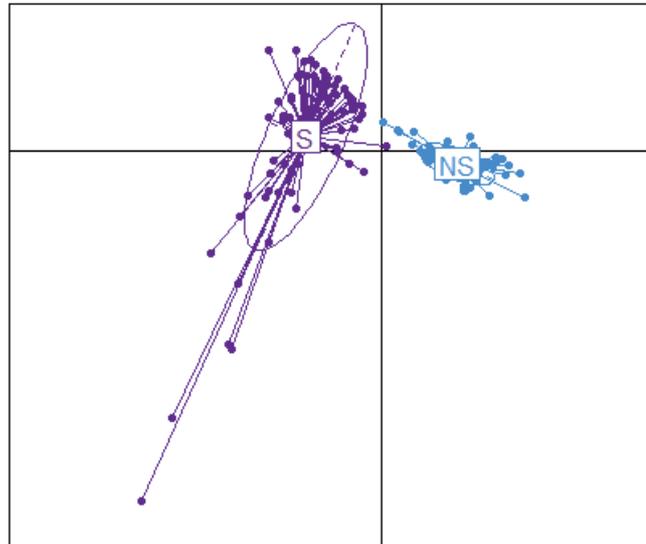


Figure 23 : Analyse discriminante réalisée sur les bouquets volatils des lignées et cultivars de maïs confondus sous deux conditions : NS, non traitées au MeJA et S, traitées au MeJA (7 axes, pourcentage d'inertie cumulée = 51.34). Les noms représentent les barycentres du nuage de points. Les données sont en pourcentage du total.

L' α -Bergamotene, le (E)- β -Farnesene et l'Isobutyraldehyde oxime sont retrouvées en plus grandes proportions dans les émissions de plantes après MeJA. Le β -Myrcene et le Methyl salicylate sont quant à eux retrouvés en plus grandes proportions chez les plantes en conditions physiologiques normales.

3. Discussion

Au cours de cette étude les émissions constitutives et induites de 21 génotypes de maïs, 6 cultivars et 15 lignées, ont été criblées avec un dispositif expérimental permettant une quantification précise des COVs dans des conditions environnementales réalistes.

Dans un premier temps, un des enjeux de ce travail était d'identifier et de quantifier les COVs émis par le maïs, tous génotypes confondus. Au total, 22 composés ont été trouvés chez les plantes non traitées au MeJA et 38 composés chez les plantes traitées au MeJA, dont 21 molécules communes. Le methyl salicylate est le seul composé présent dans les émissions constitutives et absent des émissions induites. Ce COVs est, au même titre que le MeJA, un dérivé d'hormone végétale capable d'induire et de moduler les défenses chimiques des

végétaux (Thaler et al., 2012). Le methyl salicylate est plutôt émis en réponse à une attaque de pathogènes biotrophes tandis que le MeJA en réponse à une attaque de pathogènes nécrotrophes et d'insectes herbivores (Kessler and Baldwin, 2002, Glazebrook, 2005). Il a été mis en évidence dans la littérature scientifique l'existence d'interactions entre les deux voies de signalisation et que le type d'interaction dépend de la concentration relative de chaque hormone : l'interaction est synergique à faible concentration d'une des deux molécules, et antagoniste à forte concentration (Mur et al., 2006 ; Leon-Reyes et al., 2010). Il a été démontré chez le maïs que l'application exogène de 0.5 mM d'acide salicylique sur les racines était nécessaire pour inhiber l'accumulation d'acide jasmonique (Engelberth et al., 2011). L'application exogène de 10 mM de MeJA dans notre étude confirme l'antagonisme de ce composé avec le methyl salicylate à forte concentration.

La majorité des COVs identifiés chez nos variétés de maïs sont des terpénoïdes et des dérivés de la peroxydation des lipides et acétates. Dans l'ensemble, la composition en COVs et le nombre de molécules identifiées sont cohérents avec la littérature, même s'il est difficile d'homogénéiser les résultats des études scientifiques tant le matériel et les méthodes des études diffèrent. Le choix de la variété, de la méthode d'induction de stress, ainsi que des conditions de criblage peuvent être des facteurs décisifs sur les émissions des COVs (Takabayashi et al., 1991 ; Turlings et al., 1998). Malgré cette hétérogénéité, l'1H-Indole, le Linalool et le (E)- β -Farnesene sont toujours identifiés comme les principales molécules émises par le maïs. Sont ensuite couramment retrouvés le (Z)-3-Hexenyl acetate, le (Z)- β -Ocimene, le β -Myrcène, le DMNT, le TMTT, le Phenetyl acetate, et le β -Caryophyllene (Gouinguéné et al., 2001 ; Degen et al., 2004, 2012 ; Oluwafemi et al., 2012 ; von Mérey et al., 2012). Tous les composés précédemment cités sont retrouvés dans les émissions des maïs de notre étude **(voir Annexe 3)**.

L'analyse plus approfondie des profils chimiques des différentes variétés de maïs a mis en évidence une grande variabilité intraspécifique. Les cultivars émettent en moyenne une plus grande quantité et un plus grand nombre de COVs que les lignées avant et après traitement au MeJA, même si les différences au sein des groupes sont plus nuancées : certaines lignées émettent tout autant voire plus que certains cultivars **(voir Tableau 4)**. De nombreuses études ont montré que la production de COVs constitutifs et induits était en partie contrôlée génétiquement et donc spécifique à l'espèce (Niederbacher et al., 2005) mais également au génotype (*Datura wrightii* Regel, Hare et al., 2007 ; *Arabidopsis thaliana* L.,

Snoeren et al., 2010 ; *Asclepias syriaca* L., Wason & Hunter, 2014). Chez le maïs, la variabilité génétique des émissions induites par un stress a déjà été mis en évidence chez les cultivars hybrides (Gouinguene et al., 2001 ; Oluwafemi et al., 2012) ainsi que chez un large panel de lignées pures (Degen et al., 2004, 2012) mais à notre connaissance aucune étude n'a démontré l'existence de différences constitutives entre plusieurs génotypes de cette espèce. En effet, le maïs étant naturellement un faible émetteur de COVs (en moyenne $1.33 \mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$), l'étude de ces COVs sans induction de stress nécessite une méthode de prélèvement précise dans un environnement contrôlé. Notre système d'analyse spécialement conçu pour la quantification de faibles émissions a permis de montrer que les différences observées après traitement au MeJA entre variétés peuvent être en partie attribuées aux différences constitutives (**voir Figure 11**).

Les différences quantitatives observées entre les 21 variétés s'accompagnent également de différences qualitatives constitutives et induites. Les analyses discriminantes réalisées sur les données en pourcentage du total ont montré une bonne différenciation des profils odorants entre les groupes de maïs. Les tests de cross-validation effectués pour évaluer la fiabilité des modèles ont montré que la différenciation des groupes était meilleure sur les émissions induites, suggérant que le MeJA renforce les différences préexistantes. Nos résultats ont mis en avant que les lignées européennes émettent un plus grand pourcentage de (E)- β -Caryophyllène que les lignées américaines et tropicales avant et après traitement au MeJA (**voir Annexe 4**). Il a été montré dans la littérature que la terpène synthase qui produit ce composé est présente chez l'ancêtre sauvage du maïs et les espèces européennes mais est majoritairement absente chez les lignées américaines, résultant en la perte de la synthèse de trans- β -Caryophyllène (Köllner et al., 2008). Les variétés de maïs n'émettant pas ce composé ont plus de difficulté à attirer les parasitoïdes de son insecte ravageur (Hiltpold et al., (2010), cependant la restauration de la production de trans- β -Caryophyllène dans des lignées de maïs non-productrices semblerait diminuer leur résistance à des pathogènes fongiques (Fantaye et al., 2015), suggérant que la perte de la synthèse de ce composé dans la sélection variétale ne s'accompagne pas forcément d'une perte de l'efficacité des défenses chimiques.

L'analyse de nos résultats a révélé de fortes corrélations positives et négatives entre certains composés émis, reflétant ainsi l'action des différentes voies de biosynthèses chez le maïs (**voir Annexe 5**). Le maïs possède une trentaine de terpène synthases (TPS) qui peuvent chacune catalyser des réactions à partir de plusieurs substrats et produire plusieurs composés

à partir d'un même précurseur (Block et al., 2019). La terpène synthase TPS2 produit le Linalool, le Geranylinalool et le Nerolidol à partir de leurs trois précurseurs respectifs et ces deux derniers composés sont ensuite dégradés en DMNT et en TMTT (Richter et al., 2016), ce qui explique la corrélation positive de ces composés dans nos émissions (**voir Annexe 6**). Le β -Farnesene ainsi que l' α -Bergamotene sont également corrélés positivement et sont quant à eux produits par la TPS10 ainsi que les TPS4 et TPS5. Ces deux dernières enzymes sont très proches et produisent les mêmes sesquiterpènes mais dans des proportions différentes et sont responsables de la diversité de sesquiterpènes émis par les différentes variétés (Köllner et al., 2004 ; Richter et al., 2016). La corrélation négative entre les deux groupes de composés peut en partie s'expliquer par l'action de la TPS1, qui synthétise le Nerolidol ainsi que le β -Farnesene à partir du même substrat. Il a été montré que cette terpène synthase est régulée par l'herbivorie, les dommages mécaniques et l'induction du stress par un éliciteur, et que son expression variait selon les génotypes (Schnee et al., 2002 ; Block et al., 2019).

Le traitement au MeJA augmente jusqu'à 6 fois le nombre de COVs émis et jusqu'à 35 fois la quantité de COVs émis par nos variétés de maïs. Les analyses ont également montré que l'amplitude de la réponse des émissions au MeJA dépend de la catégorie de maïs : les cultivars doux augmentent le plus leurs émissions en quantité et en nombre à la suite du traitement. Parallèlement il a récemment été démontré que l'émission d'Indole chez le maïs survient plus tôt que celle des autres COVs induits et que ce composé est essentiel pour l'induction des mono- et homoterpènes dans les parties aériennes de la plante (Erb et al., 2015). Dans notre étude les plus grandes quantités d'Indole ont été observées chez les deux cultivars de maïs doux après traitement au MeJA, contribuant jusqu'à 2/3 de la quantité totale de COVs émis. Nos résultats ont également mis en évidence que la catégorie de COVs impactée par le MeJA diffère selon la variété de maïs considérée (**voir Figure 22**). Il a déjà été montré dans la littérature que les accessions d'*Arabidopsis thaliana* L. diffèrent par leur réponse à l'induction de COVs par l'acide jasmonique en quantité et en mélange de COVs (Snoeren et al., 2010). Plusieurs études ont également montré que les émissions induites de COVs répondent à la sévérité du stress de manière dose-dépendante et que cette relation dose-dépendante peut varier entre autres en fonction du génotype de la plante (Ninimets, 2013). Malgré ces différences variétales, les émissions de maïs traités au MeJA sont globalement marquées par une plus grande proportion d' α -Bergamotene, d'(E)- β -Farnesene et d'Isobutyraldehyde oxime.

Enfin, notre étude montre que le métabolisme primaire des différentes variétés de maïs est impacté après le traitement au MeJA. En effet, le MeJA diminue l'assimilation de CO₂ par la plante. Cette diminution est notamment provoquée par la diminution de la conductance stomatique : les plants de maïs ferment leurs stomates en réaction au traitement. Ces résultats sont en concordance avec ceux trouvés dans la littérature : Janoudi et Flore, 2003 ont étudié les effets de l'application de MeJA sur le pommier à fleurs (*Malus baccata*) et chez le pêcher jaune (*Prunus persica* var. Redhaven). Ils ont démontré que chez le pommier, l'application de 10 mM réduisait significativement la conductance stomatique et le taux de photosynthèse et que ces effets inhibiteurs persistaient jusqu'à vingt-quatre heures après le traitement. Cependant aucun effet n'a été trouvé chez le pêcher, indiquant ainsi que la fermeture des stomates par le MeJA n'est pas universelle et nos résultats montrent qu'il existe également un effet génotype. A notre connaissance, cette baisse de la conductance stomatique n'avait encore jamais été démontrée chez le maïs suite à un traitement par le MeJA.

4. Conclusion

Le criblage des différentes variétés de maïs aura donc permis de mettre en évidence des différences de profils chimiques et de quantités émises entre les lignées et cultivars mais également au sein même de ces groupes. Nos résultats confirment l'existence des différences nettes entre les lignées américaines et européennes et reflètent une partie de l'histoire de la domestication du maïs et des processus de sélection associés. Ils montrent également des différences très contrastées quantitatives et qualitatives dans la réponse des variétés au MeJA. Le nombre de COVs et la composition en COVs du bouquet volatil étant des facteurs décisifs pour la répulsion de l'insecte ravageur et l'attraction des parasitoïdes (Hoballah et al., 2002 ; Degen et al., 2012), il serait intéressant de tester la détection et l'attraction des émissions volatiles des 21 variétés de l'étude par les insectes ravageurs du maïs *Agrotis ipsilon* et *Spodoptera littoralis*. Enfin, Il a été montré chez d'autres espèces que l'emploi d'une solution de MeJA augmentait la production de la plupart des COVs de la même façon que l'utilisation des insectes ravageurs, mais que les dommages causés par les insectes donnent généralement lieu à un mélange plus complexe de composés volatils que l'induction avec

MeJA ou JA seul (Degenhardt & Lincoln, 2006 ; Hare et al., 2007). Il serait donc intéressant de comparer la méthode d'induction du stress choisie dans la présente étude avec l'induction par l'herbivorie des insectes chez le maïs.

II. Effets court- et long-terme de la température et du CO₂ sur les émissions du maïs (*Zea mays*)

1. Contexte

Le changement global est le phénomène d'augmentation de la température moyenne de la basse atmosphère, provoqué principalement par l'émission de dioxyde de carbone (CO₂), gaz le plus abondamment émis et expliquant à lui seul les deux tiers de l'effet de serre. La concentration mondiale de CO₂ atmosphérique n'a cessé d'augmenter depuis la fin de l'ère pré-industrielle et devrait doubler d'ici la fin du XXI^e siècle, entraînant de surcroît une augmentation de la température moyenne de 2-6 °C avant 2100 (Pachauri et al., 2014).

La température et la concentration en CO₂ sont depuis longtemps reconnues comme les facteurs clés régulant le métabolisme primaire et secondaire des végétaux (Peñuelas et Staudt, 2010). La végétation terrestre relâche dans l'atmosphère une grande variété de petites molécules appelées Composés Organiques Volatils (COVs). Les COVs diffèrent par leur taille et les propriétés physicochimiques, mais ont en commun une pression de vapeur élevée à température ambiante et une température d'ébullition basse (Kesselmeier & Staudt, 1999). De ce fait, les COVs diffusent des tissus végétaux et se dispersent facilement dans le milieu environnant. Les isoprénoides volatiles représentent la plus grande classe de COVs relâchés par la végétation dans l'atmosphère, et sont des molécules carbonnées composées d'unités de C₅, tels que l'isoprène (C₅), les monoterpènes (C₁₀) et les sesquiterpènes (C₁₅) (McGarvey and Croteau, 1995 ; Kesselmeier & Staudt, 1999). Ces COVs peuvent être constitutifs et être émis par la plante dans des conditions physiologiques normales ou être induits par des stress environnementaux, et en particulier biotiques (Guidolotti et al., 2019). Ces COVs induits émis permettent entre autres d'assurer à la plante une défense directe contre les agents pathogènes grâce à leurs propriétés antimicrobiennes, antifongiques et contre les herbivores grâce à leurs propriétés répulsives et toxiques (Dudareva et al., 2006, 2013) ou indirecte en attirant les ennemis des herbivores (Heil et al., 2008).

En plus de leur rôle dans la biosphère, ces COVs interviennent dans la chimie atmosphérique en influençant la formation d'ozone et la durée de vie du méthane dans la troposphère et modifient les propriétés optiques de l'atmosphère en favorisant la formation d'aérosols organiques secondaires et de noyaux de condensation nucléiques (Sartelet et al.,

2012 ; Ziemann & Atkinson, 2012). Les monoterpènes et les sesquiterpènes ont notamment été démontré comme étant les précurseurs majeurs de la formation d'aérosols dans les zones forestières et rurales (Jokinen et al., 2015 ; Zhang et al., 2018 ; McFiggans et al., 2019). A ce jour, le degré d'implication des COVs dans le changement global et l'importance du feed-back de ce dernier sur les émissions volatiles restent encore à déterminer.

Un certain nombre d'études se sont penchées sur l'effet de la température et du CO₂ sur les émissions de COVs, mais il reste encore de nombreuses zones d'ombres. Globalement les effets des deux paramètres à court-terme sont relativement bien connus chez l'isoprène. Ce composé n'étant jamais stocké dans les tissus végétaux, son taux d'émission est étroitement lié à son taux de biosynthèse (Sharkey et al., 2007) et augmente de manière exponentielle en réponse à la température jusqu'à un optimum d'environ 40 °C, au-delà duquel elle diminue (Grote & Niinemets, 2008 ; Laothawornkitkul et al., 2009 ; Guidolotti et al., 2019). L'augmentation à court-terme de la concentration en CO₂ inhibe la synthèse et donc l'émission d'isoprène. Cette inhibition est due à la réduction de la taille du pool de DMADP des chloroplastes (Rasulov et al., 2009 ; Wilkinson et al., 2009 ; Li et Sharkey, 2013). L'effet inhibiteur d'une concentration élevée de CO₂ est compensé à une température élevée, ce qui implique que le DMADP est à nouveau disponible lorsque les deux paramètres sont élevés. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'effet inhibiteur d'une concentration élevée de CO₂ sur la disponibilité du pool de DMADP, mais pour le moment, les mécanismes sous-jacents restent inconnus (Sharkey & Monson, 2014). L'effet long-terme des paramètres du changement climatique et notamment celui du CO₂ reste à ce jour le plus incertain. La croissance sous température élevée augmente la capacité d'émissions d'isoprène (Hanson et al., 2001 ; Wiberley et al., 2008) tandis que la croissance sous CO₂ élevé la diminue (Pegoraro et al., 2004 ; Wilkinson et al., 2009) même si quelques études ne trouvent pas d'effets (Loreto et al., 2007 ; Calfapietra et al., 2007) et d'autres au contraire une augmentation (Sharkey et al., 1991 ; Tognetti et al., 1998).

La réponse des émissions des monoterpènes et sesquiterpènes à la température et au CO₂ est considérée similaire à celle de l'isoprène, même si plusieurs études montrent des effets contraires des facteurs, suggérant que les effets du changement climatique sur les COV sont spécifiques à l'espèce (Peñuelas & Staudt, 2010). De plus, les études existantes se sont focalisées principalement sur les COVs constitutifs émis par les arbres ou les plantes

aromatiques et peu d'informations existe sur la réaction des COVs induits sur les plantes de culture (Holopainen et al., 2018).

Le maïs (*Zea mays* L.) est la troisième culture dans le monde en termes de production après le blé et le riz (Tiwari & Yadav, 2018) et son utilisation couvre de nombreux secteurs tels que l'agroalimentaire, la chimie verte, le domaine médical et les énergies renouvelables (Putnam et al., 1991, Torney et al., 2007). La production mondiale de maïs s'étale sur 184 millions d'hectares en 2018 (AGPM, <http://www.maizeurop.com/structure/agpm/chiffres/>) et constitue donc une composante importante de la végétation mondiale (Leppik and Frérot, 2014). L'effet des modifications des facteurs environnementaux sur le maïs a surtout été étudié sur la productivité et sur le rendement en grain (Badu-Apraku et al., 1983 ; Leakey et al., 2006), mais les études portant sur l'effet du changement climatique sur les émissions de COVs constitutifs et induits sont plus rares. L'objectif de cette étude est de caractériser l'effet court- et long-terme de la température et du CO₂ sur les émissions constitutives et induites de *Zea mays* L.

2. Résultats

a. Identité des COVs

Les analyses se sont portées sur un total de 124 plantes composé de 84 plantes traitées au MeJA et 40 non-traitées. Sur les volatils détectés dans nos échantillons, seules les molécules représentant plus de 2 % des émissions ont été retenues pour quantification, ie 20 composés chez nos plantes non-traitées et 30 composés chez nos plantes traitées au MeJA, dont 20 molécules communes. La majorité de ces composés sont issus de la voie des isoprénoïdes : on retrouve 3 monoterpènes, 1 homoterpène, 12 sesquiterpènes. Les autres molécules trouvées sont des dérivés de la peroxydation des lipides (LOX) et acétates (3 au total), 1 composé phénolique et 10 molécules inconnues (**voir Annexe 7**).

En conditions standards ($T = 30\text{ °C}$ et $[\text{CO}_2] = 400\text{ ppm}$) et sur la moyenne des 4 traitements long-terme, les molécules les plus émises chez les maïs sont essentiellement des composés de la classe des terpénoïdes : les sesquiterpènes représentent 57.6 % des émissions des plantes non-traitées et 72.3 % des émissions des plantes traitées au MeJA, les monoterpènes représentent 20.9 % des émissions des plantes non-traitées et 0.6 % des émissions des plantes traitées au MeJA. Le seul homoterpène identifié, le (E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene (DMNT) représente quant à lui 1.0 % des émissions des plantes traitées au MeJA et 4.7 % des émissions des plantes non-traitées.

Chez les plantes non-traitées les terpènes les plus émis sont le Linalool ($0.24\ \mu\text{g h}^{-1}\ \text{g}^{-1}$), le (E)- β -Farnesene ($0.06\ \mu\text{g h}^{-1}\ \text{g}^{-1}$) et le Cyclosativene ($0.06\ \mu\text{g h}^{-1}\ \text{g}^{-1}$). Les terpènes les plus émis chez les maïs traités au MeJA sont le (E)- β -Farnesene ($11.94\ \mu\text{g h}^{-1}\ \text{g}^{-1}$), le sesquiterpène inconnu 2 ($4.83\ \mu\text{g h}^{-1}\ \text{g}^{-1}$) et le DMNT ($0.88\ \mu\text{g h}^{-1}\ \text{g}^{-1}$).

b. Effet long-terme du CO₂ et de la température sur le maïs

i. Effet sur le métabolisme primaire du maïs

Les conditions de croissance ont affecté marginalement le taux de photosynthèse ($F = 2.68$, $df = 3$, $P = 0.05$) et la conductance stomatique des plantes ($F = 2.26$, $df = 3$, $P = 0.08$). Seules les plantes issues du traitement témoin ont un taux de photosynthèse et une conductance stomatique marginalement inférieurs aux plantes issues du traitement +T+CO₂

($P = 0.04$ et $P = 0.06$) mais aucune autre différence n'est trouvée entre les autres traitements ($P > 0.1$ pour toutes les comparaisons) (Figure 24).

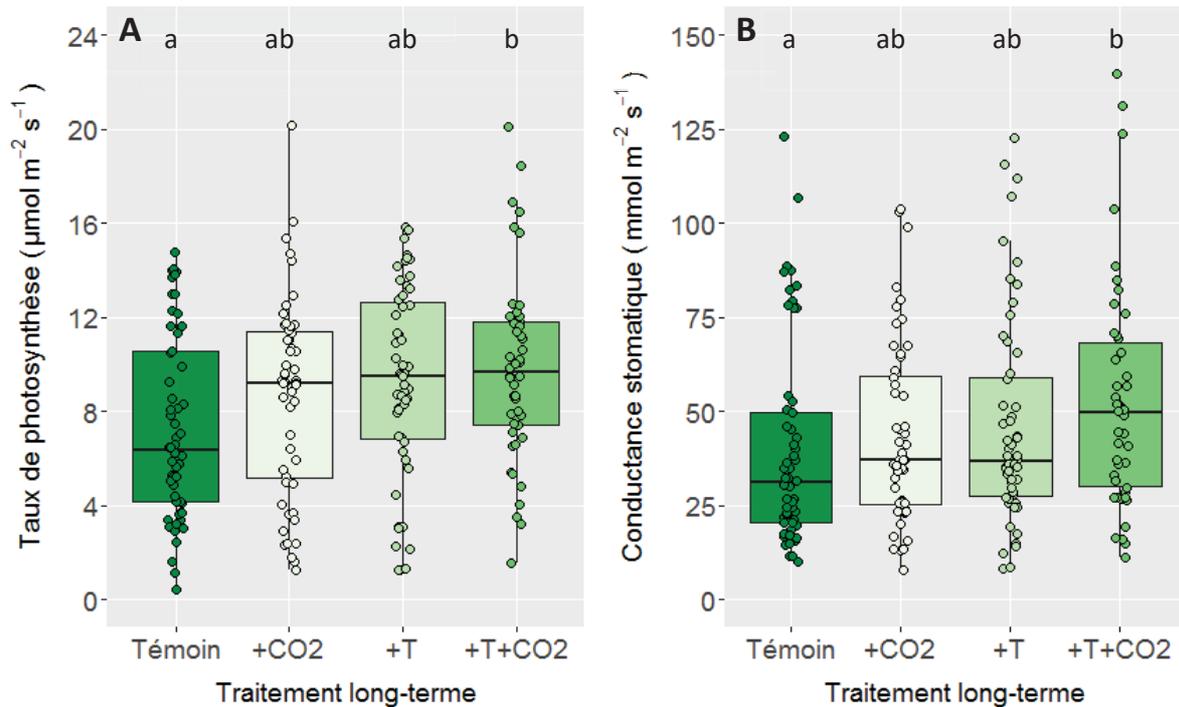


Figure 24 : Effet du traitement long-terme sur A, le taux de photosynthèse ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) et B, la conductance stomatique ($\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de *Zea mays* ($n = 23-26$). Chaque point représente une mesure. Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09.

Les conditions de croissance n'ont pas affecté significativement la teneur en eau ($F = 0.45$, $df = 3$, $P = 0.72$), la surface foliaire ($F = 0.91$, $df = 3$, $P = 0.46$) ou le LMA ($F = 0.94$, $df = 3$, $P = 0.45$) (Tableau 5). On observe cependant qu'en moyenne la biomasse sèche et fraîche des plantes du traitement long-terme +T+CO₂ sont plus élevées que celle des plantes issues du traitement témoin ($F = 5.57$, $df = 3$, $P = 0.008$ et $F = 5.32$, $df = 3$, $P = 0.007$ respectivement) (Tableau 5).

Tableau 5 : Effet du traitement long-terme sur la biomasse sèche, la biomasse fraîche, la surface foliaire, la teneur en eau et le LMA de *Zea mays*. Les moyennes \pm SEM ($n = 4$) annotées avec différentes lettres sont significativement différentes au seuil $\alpha = 0.05$. Toutes les mesures ont été réalisées sur les plantes sans traitement au MeJA.

Traitement long-terme	Biomasse sèche (g)	Biomasse fraîche (g)	Surface foliaire (cm ²)	LMA (g m ²)	Teneur en eau (%)
Témoin	0.21 \pm 0.02 a	2.54 \pm 0.19 a	94.88 \pm 5.09 a	22.23 \pm 0.76 a	91.68 \pm 0.04 a
+CO ₂	0.25 \pm 0.01 ab	2.95 \pm 0.11 ab	99.74 \pm 3.48 a	25.54 \pm 1.80 a	91.40 \pm 0.41 a
+T	0.24 \pm 0.01 ab	3.11 \pm 0.22 ab	98.46 \pm 5.21 a	24.43 \pm 0.46 a	92.10 \pm 0.80 a
+T+CO ₂	0.29 \pm 0.01 b	3.57 \pm 0.20 b	107.49 \pm 7.43 a	26.93 \pm 1.62 a	91.95 \pm 0.20 a

ii. Effet sur le total d'émissions de COVs

Les analyses ont montré un effet long-terme marginalement significatif sur les émissions de plantes non-traitées ($F = 2.55$, $df = 3$, $P = 0.07$). Les plantes issues du traitement long-terme +T+CO₂ ($T = 30$ °C, [CO₂] = 800 ppm) émettent marginalement moins que les plantes issues du traitement témoin ($P = 0.08$). Aucun effet du traitement de croissance n'a été trouvé sur les émissions des plantes traitées au MeJA ($F = 1.91$, $df = 3$, $P = 0.14$) (**Figure 25**). Plus aucun effet du traitement long-terme n'est observé lorsque les émissions sont exprimées non plus par gramme de masse sèche mais par plante entière, que ce soit avant traitement au MeJA ($F = 1.73$, $df = 3$, $P = 0.18$) ou après ($F = 2.25$, $df = 3$, $P = 0.10$), ce qui suggère que l'effet négatif du traitement +T+CO₂ sur la capacité d'émission foliaire est compensé par l'effet positif de celui-ci sur la croissance des plantes (**Tableau 5**).

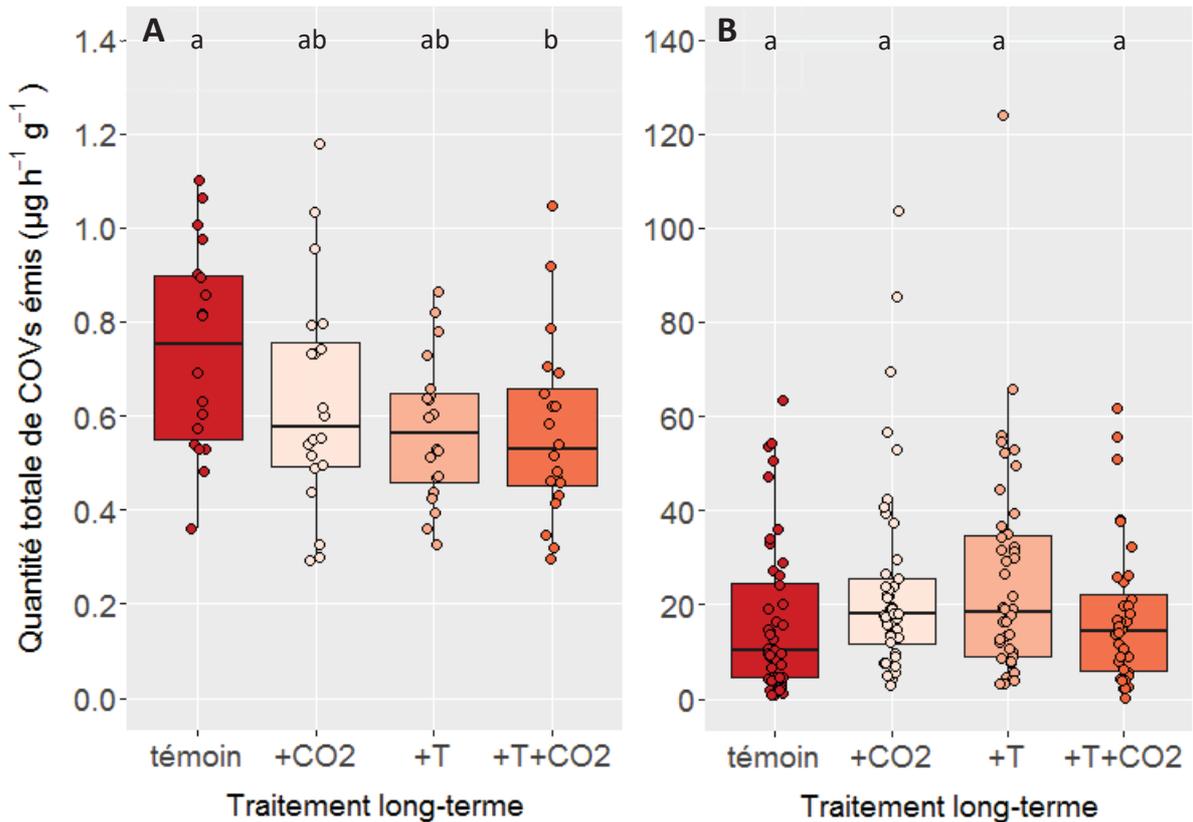


Figure 25 : Quantité totale de COVs émis (en $\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) en fonction du traitement long-terme A, avant traitement au MeJA ($n = 9-10$) et B, après ($n = 18-22$). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

iii. Effet sur les grandes catégories de COVs

Aucun effet long-terme n'a été trouvé sur les émissions des grandes catégories de COVs, que ce soit sur les émissions de sesquiterpènes constitutifs ($F = 1.87$, $df = 3$, $P = 0.15$), de monoterpènes constitutifs ($F = 1.49$, $df = 3$, $P = 0.23$), de sesquiterpènes induits ($F = 1.88$, $df = 3$, $P = 0.14$) et des monoterpènes induits ($F = 2.21$, $df = 3$, $P = 0.1$) (**Figures 26 et 27**). Comme observé pour le total d'émission, il n'y a aucun effet du traitement long-terme sur les émissions des grandes catégories de COVs lorsqu'elles sont exprimées par plante entière (sesquiterpènes constitutifs : $F = 0.51$, $df = 3$, $P = 0.68$; sesquiterpènes induits : $F = 1$, $df = 3$, $P = 0.40$; monoterpènes constitutifs : $F = 1.21$, $df = 3$, $P = 0.34$; monoterpènes induits : $F = 0.56$, $df = 3$, $P = 0.65$).

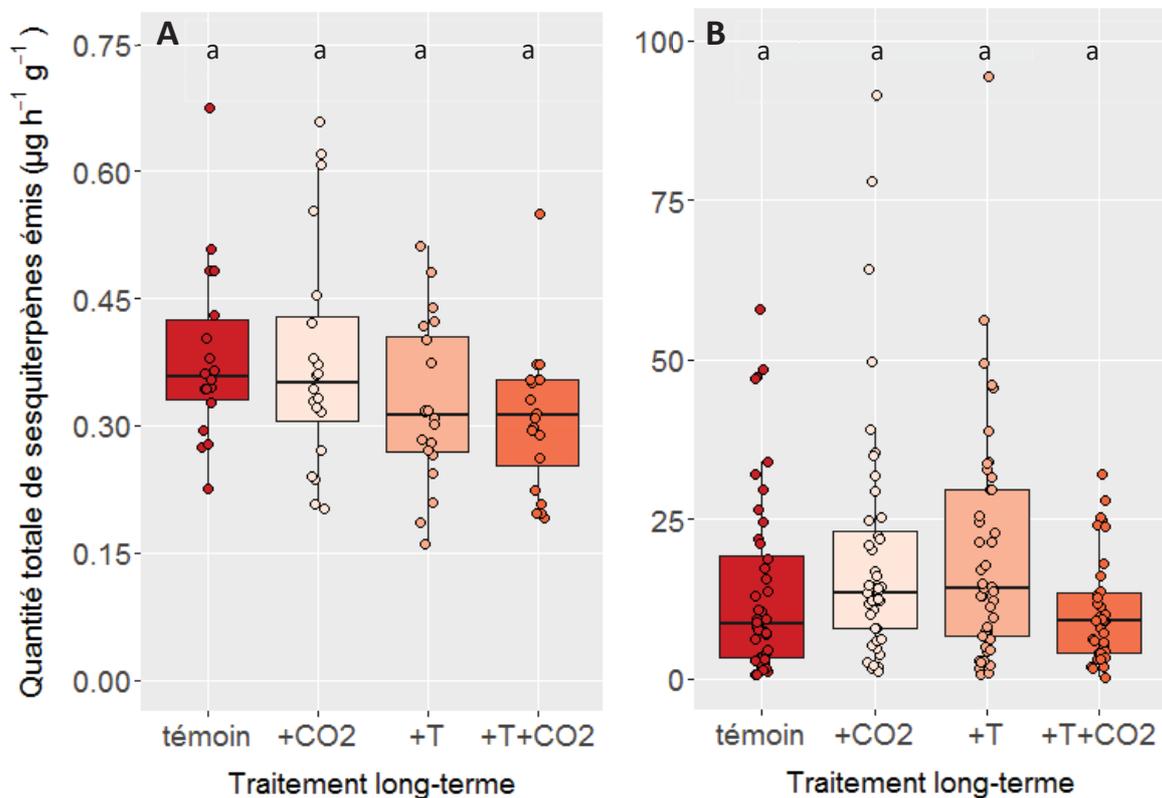


Figure 26 : Effet du traitement long-terme sur la quantité (en µg h⁻¹ g⁻¹) de A, des sesquiterpènes constitutifs (n = 9-10); B, des sesquiterpènes induits (n = 18-22). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

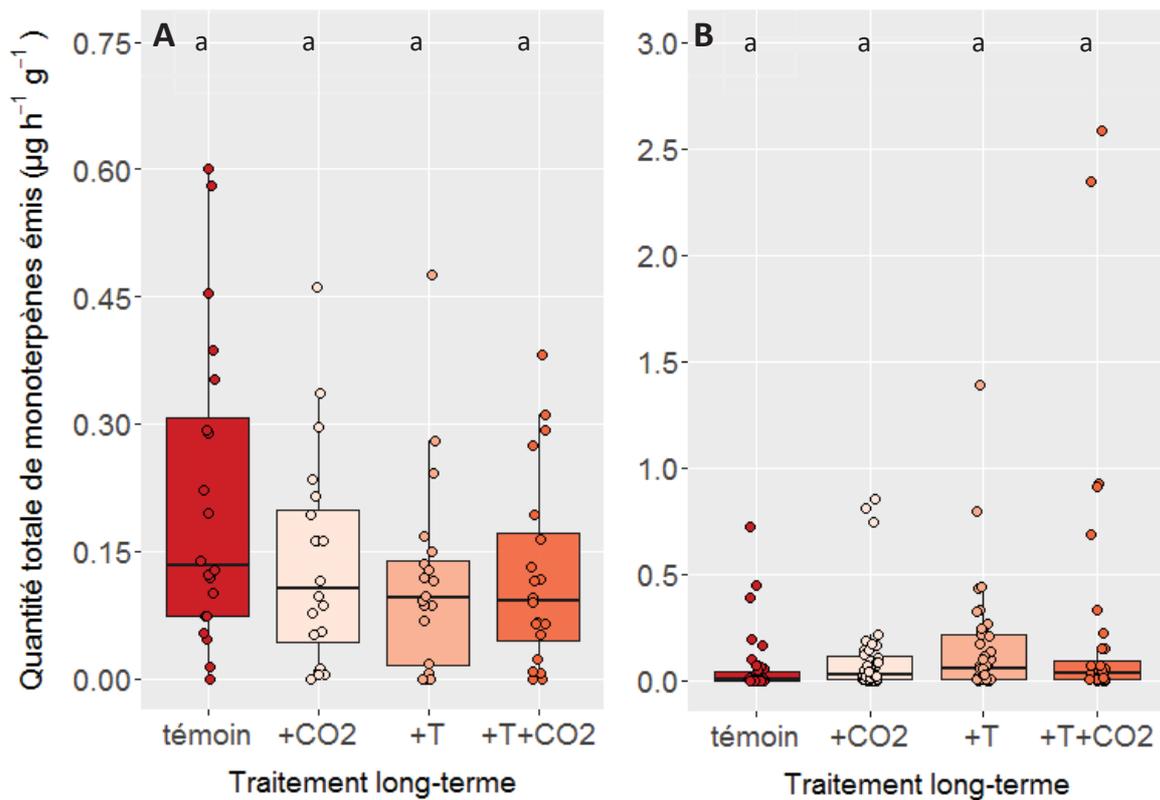


Figure 27 : Effet du traitement long-terme sur la quantité (en $\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) de A, des monoterpènes constitutifs (n = 9-10) et B, des monoterpènes induits (n = 18-22). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

iv. Effet sur les COVs majeurs

Les analyses n'ont révélé aucun effet du traitement long-terme sur les trois COVs constitutifs principaux ($P > 0.1$ pour tous). Cependant des effets long-terme ont été trouvés chez les composés majeurs induits tels que le β -Farnesene ($F = 3.21$, $df = 3$, $P = 0.03$) et le DMNT ($F = 2.5$, $df = 3$, $P = 0.07$). Les émissions du β -Farnesene sont significativement plus faible chez les plantes ayant grandi sous le traitement +T+CO₂ que les plantes du traitement +CO₂ ($P = 0.03$) et +T ($P = 0.08$) mais pas du traitement témoin ($P = 0.63$). Les émissions du DMNT sont significativement plus élevées chez les plantes issues du traitement +T+CO₂ que chez les plantes du traitement témoin ($P = 0.049$) (**Figure 28**). Les effets sont toujours observés lorsque les émissions sont exprimées par plante entière (β -Farnesene, +CO₂/+T+CO₂ = 0.02 et +T/+T+CO₂ = 0.07 ; DMNT : témoin/+T+CO₂ = 0.03). Aucun effet long-terme n'a été trouvé sur les émissions du Sesquiterpène inconnu 2 ($F = 1.62$, $df = 3$, $P = 0.19$).

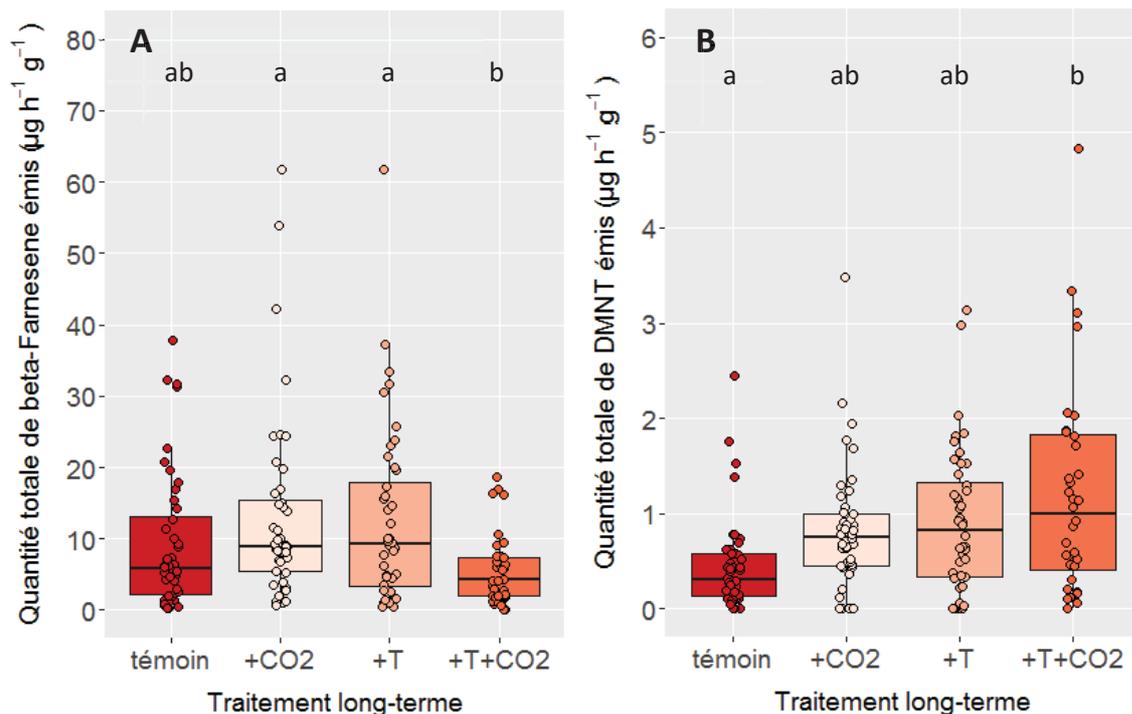


Figure 28 : Effet du traitement long-terme sur la quantité (en µg h⁻¹ g⁻¹) de A, du β-Farnesene émis après traitement au MeJA (n = 18-22) et B, du DMNT émis après traitement au MeJA (n = 18-22). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

c. Effet court-terme du CO₂ et de la température sur le maïs

i. Effet court-terme sur le métabolisme primaire du maïs

Le traitement court-terme impacte significativement le taux de photosynthèse ($F = 10.55$, $df = 3$, $P = 3.717e-06$) ainsi que la conductance stomatique ($F = 46.52$, $df = 3$, $P < 2.2e-16$) indépendamment du traitement au MeJA (**Figure 29**).

L'augmentation de la concentration en CO₂ de 400 à 800 ppm augmente significativement le taux de photosynthèse (T = 30 °C, $P < 0.0001$; T = 37 °C, $P = 0.02$) et diminue significativement la conductance stomatique (T = 30°C, $P < 0.0001$; T = 37 °C, $P < 0.0001$). L'augmentation de la température de 30 °C à 37 °C n'impacte pas significativement le taux de photosynthèse ([CO₂] = 400 ppm, $P = 0.92$; [CO₂] = 800 ppm, $P = 0.51$) et la conductance stomatique à 400 ppm ($P = 0.93$) mais augmente la conductance stomatique à 800 ppm ($P = 0.02$).

Il existe également des effets croisés entre les paramètres de la température et de la concentration en CO₂ : les plantes soumises au traitement court-terme 30x800 ont un plus grand taux photosynthétique et une plus faible conductance stomatique que les plantes

soumises au traitement 37x400 ($P = 0.04$ et $P < 0.0001$ respectivement). Aucun effet significatif n'est trouvé entre le taux photosynthétique des plantes exposées aux traitements 30x400 et 37x800 ($P = 0.92$), mais la conductance stomatique est significativement plus faible sous traitement 37x800 que sous traitement 30x400 ($P = 0.005$).

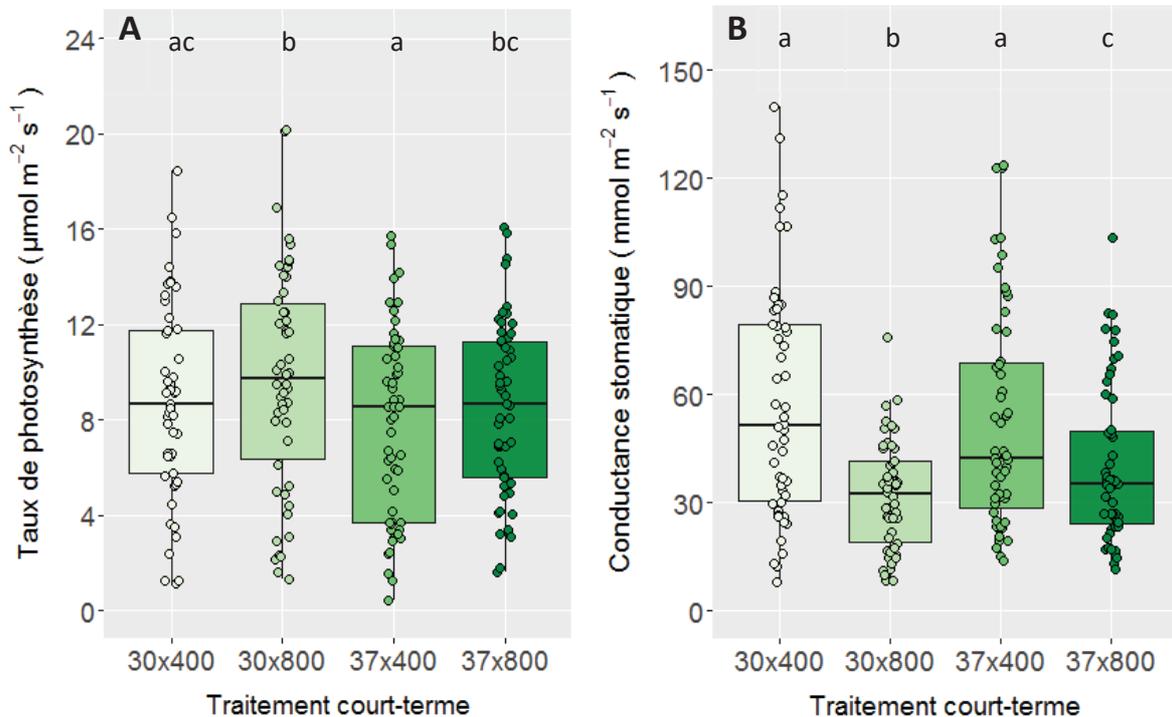


Figure 29 : Effet du traitement court-terme sur A, le taux de photosynthèse ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) et B, la conductance stomatique ($\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de *Zea mays* ($n = 23-26$). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

ii. Effet court-terme sur le total d'émissions

L'augmentation de la température et du CO_2 à court-terme n'a pas d'effet significatif sur le total d'émission de COVs constitutifs ($F = 1.43$, $df = 3$, $P = 0.25$) mais il existe un effet significatif sur les COVs induits ($F = 3.48$, $df = 3$, $P = 0.02$). A 30 °C, l'augmentation de la concentration en CO_2 diminue la quantité de COVs induits par les plantes ($P = 0.02$). A 37 °C il n'y plus d'effet négatif du CO_2 ($P = 0.68$). Il n'y pas d'effet de la température, que ce soit à 400 ppm ou à 800 ppm ($P = 0.96$ et $P = 0.95$) (**Figure 30**).

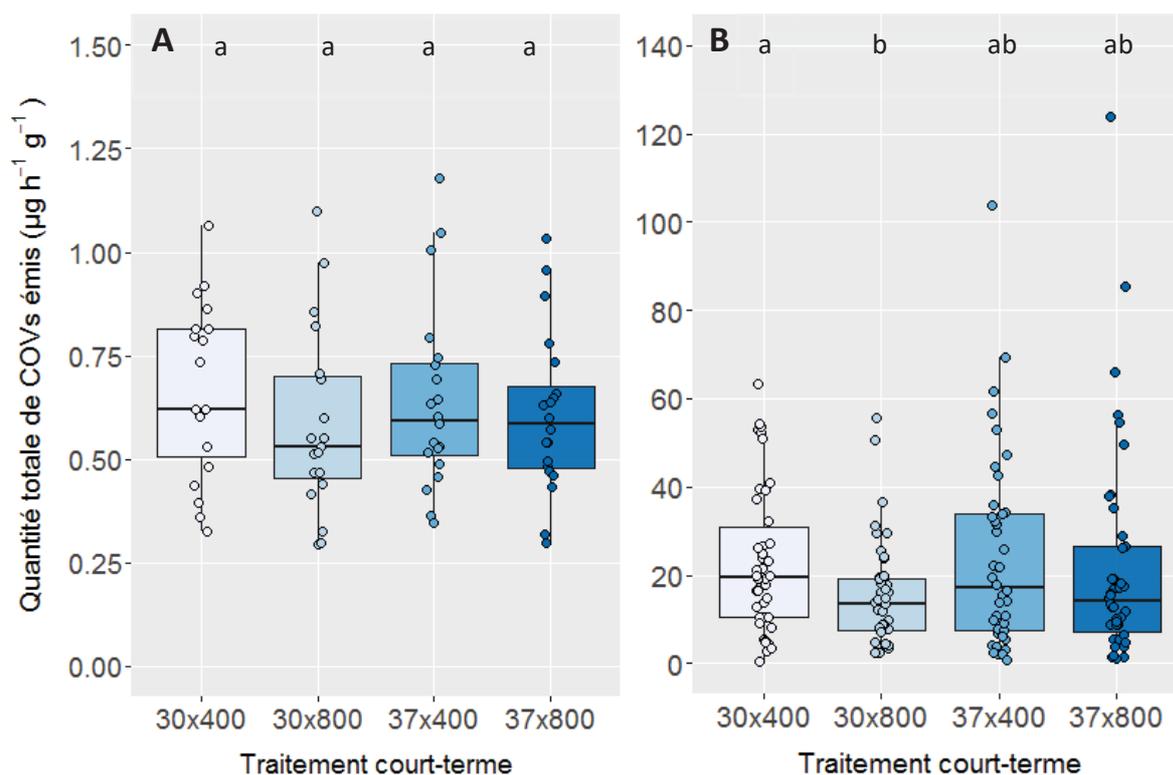


Figure 30 : Effet du traitement court-terme sur la moyenne de COVs émis (en $\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) : A, avant traitement au MeJA ($n = 19-20$) et B, après traitement au MeJA ($n = 42$). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.05. Chaque point représente une mesure.

iii. Effet sur les grandes catégories de COVs

L'analyse des résultats montre qu'il existe un effet significatif de la classe du COV sur la réponse au traitement court-terme ($F = 18.7$, $df = 3$, $P = 2.68e-11$).

Les monoterpènes et les sesquiterpènes constitutifs répondent de façon opposée à la température. L'augmentation de la température à 37 °C diminue significativement les émissions de monoterpènes constitutifs ($[\text{CO}_2] = 400 \text{ ppm}$, $P = 0.001$; $[\text{CO}_2] = 800 \text{ ppm}$, $P = 0.04$) et de monoterpènes induits ($[\text{CO}_2] = 400 \text{ ppm}$, $P = 0.041$; $[\text{CO}_2] = 800 \text{ ppm}$, $P = 0.008$) (**Figure 31**). L'augmentation de la température augmente marginalement les émissions de sesquiterpènes constitutifs à 400 ppm ($P = 0.09$) et significativement à 800 ppm ($P = 0.022$) mais cet effet n'est plus observé chez les sesquiterpènes induits ($[\text{CO}_2] = 400 \text{ ppm}$, $df = 3$, $P = 0.999$; $[\text{CO}_2] = 800 \text{ ppm}$, $df = 3$, $P = 0.724$) (**Figure 31**).

L'augmentation de la concentration en CO_2 de 400 à 800 ppm n'a pas d'effet sur les émissions de monoterpènes constitutifs ($T = 30 \text{ °C}$, $P = 0.42$ et $T = 37 \text{ °C}$, $P = 0.96$) et induits ($T = 30 \text{ °C}$, $P = 1.00$ et $T = 37 \text{ °C}$, $P = 0.8130$). L'augmentation de la concentration en CO_2 n'a pas

non plus d'effet sur les sesquiterpènes constitutifs ($T = 30\text{ °C}$, $P = 0.58$ et $T = 37\text{ °C}$, $P = 0.97$) mais diminue la quantité de sesquiterpènes induits à 30 °C ($P = 0.011$) mais pas à 37 °C ($P = 0.683$).

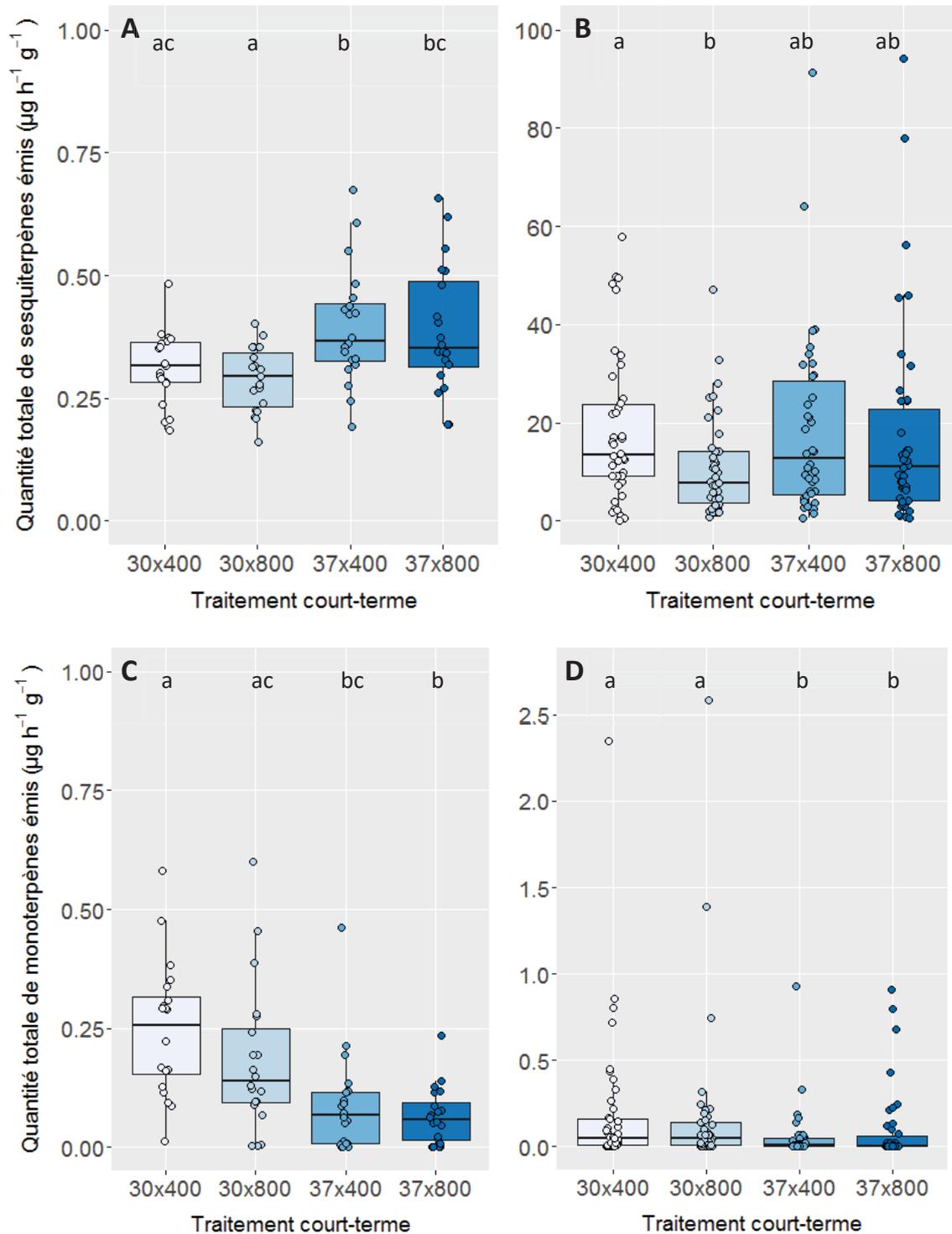


Figure 31 : Effet du traitement court-terme sur la quantité (en $\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) des : A, sesquiterpènes constitutifs ($n = 19-20$; $F = 2.8$, $df = 3$, $P = 0.02$) ; B, sesquiterpènes induits ($n = 42$; $F = 3.84$, $df = 3$, $P = 0.013$) ; C, monoterpènes constitutifs ($n = 19-20$; $F = 9.93$, $df = 3$, $P = 3.825e-05$) et D, monoterpènes induits ($n = 42$; $F = 3.97$, $df = 3$, $P = 0.011$). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

iv. Effet court-terme sur les COVs constitutifs et induits majeurs

Certains des COVs principaux constitutifs montrent le même schéma de réponse que précédemment (**Figure 32**). Les émissions du Linalool diminuent avec la température ($[\text{CO}_2] = 400 \text{ ppm}$, $P = 0.0007$; $[\text{CO}_2] = 800 \text{ ppm}$, $P = 0.026$ mais ne varient pas avec le CO_2 ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0.30$ et $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0.99$). Les émissions du β -Farnesene et du Cyclosativene ne varient pas avec les conditions court-terme ($F = 0.21$, $df = 3$, $P = 0.89$ et $F = 0.93$, $df = 3$, $P = 0.44$ respectivement) suggérant un effet du composé sur la réponse aux conditions environnementales (**Figure 32**).

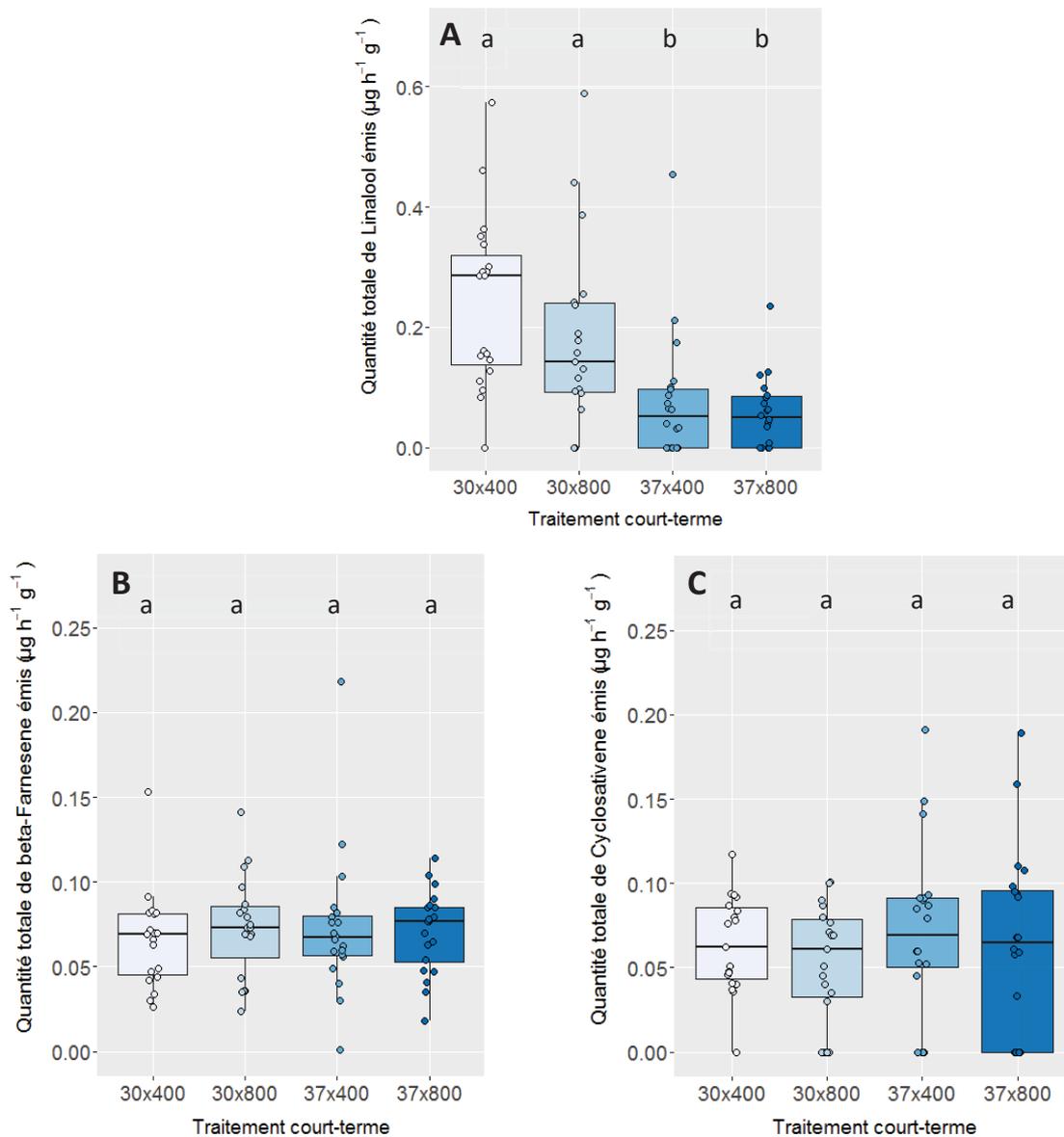


Figure 32 : Effet du traitement court-terme sur les quantités émises (en $\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) des composés constitutifs : A, le Linalool ($n = 19-20$; $F = 4.77$, $df = 3$, $P = 0.006$), B, le β -Farnesene ($n = 19-20$; $F = 0.21$, $df = 3$, $P = 0.89$) et C, le Cyclosativene ($n = 19-20$; $F = 0.93$, $df = 3$, $P = 0.44$). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

De la même façon que pour les COVs constitutifs, certains des sesquiterpènes induits réagissent de la même façon que les émissions des grandes catégories. Les émissions du β -Farnesene et du sesquiterpène inconnu 2 diminuent avec l'augmentation de la concentration en $[\text{CO}_2]$ mais uniquement à 30 °C ($P = 0.07$ et 0.006 respectivement). Aucun effet court-terme n'est observé sur les émissions du DMNT (**Figure 33**).

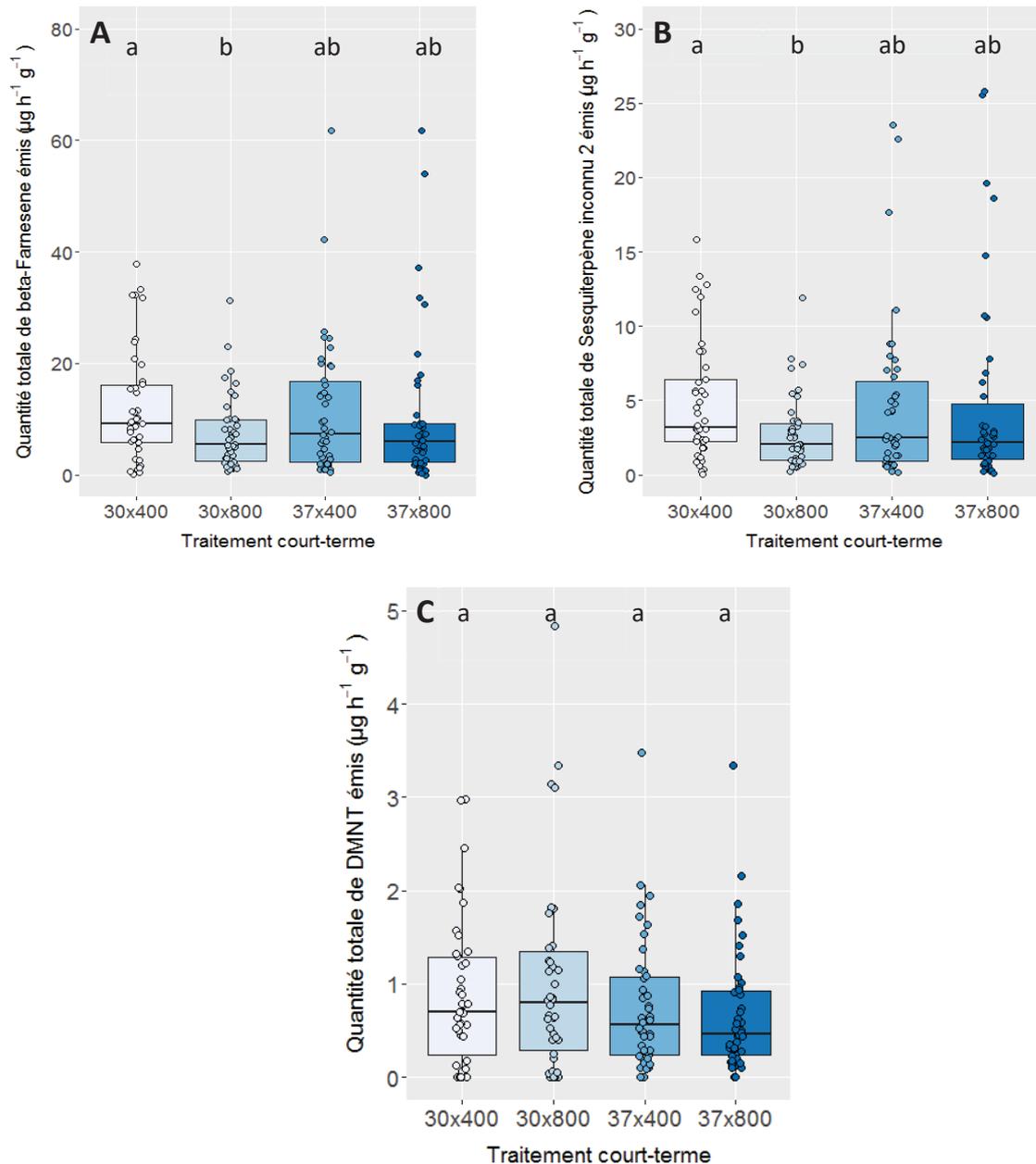


Figure 33 : Effet du traitement court-terme sur les quantités émises (en $\mu\text{g h}^{-1} \text{g}^{-1}$) des composés induits : A, le β -Farnesene ($n = 42$; $F = 2.55$, $df = 3$, $P = 0.06$), B, le sesquiterpène inconnu 2 ($n = 42$; $F = 3.84$, $df = 3$, $P = 0.01$) et C, le DMNT ($n = 42$; $F = 1.37$, $df = 3$, $P = 0.25$). Les lettres indiquent les différences significatives au seuil α de 0.09. Chaque point représente une mesure.

3. Discussion

Le but de cette étude était de combler les lacunes existantes sur la réponse des émissions volatiles du maïs (*Zea mays* L.) aux deux principaux facteurs du changement climatique, la température et la concentration en CO₂.

Le premier enjeu de ce travail était de caractériser l'effet long-terme de la modification des paramètres de température et de CO₂ sur la capacité d'émission et les paramètres photosynthétiques du maïs. Nos résultats ont montré que la croissance dans des conditions climatiques modifiées a peu d'effet sur la capacité totale d'émission des plantes et n'impacte pas la réponse court-terme des émissions aux variations de [CO₂] et de température. En effet, seules les plantes du traitement +T+CO₂ émettent moins de COVs constitutifs par poids sec de feuille que les plantes du traitement témoin, mais cet effet n'est plus observé lorsque la quantité de COVs est exprimée par plante. L'effet négatif observé est donc compensé par des biomasses fraîches et sèches en moyenne plus élevées sous conditions climatiques futures (**Tableau 5**). La quantité totale de COVs induits émis quant à elle n'est pas impactée par les conditions long-terme, mais nos résultats ont cependant montré des variations dans la réponse des composés induits majeurs volatiles, et donc un potentiel changement de profil odorant du maïs sous climat futur plutôt qu'une vraie modification de la quantité totale de COVs émis (**Figure 28**). La différence de comportement entre les différents composés volatiles induits pose la question de l'attractivité du maïs sur les insectes ravageurs dans des conditions climatiques futures. Il est probable qu'un changement dans les ratios de composés modifie l'odeur perçue par les insectes, alors que de simples différences dans la quantité totale de COVs émis n'affecteront que la détectabilité du signal sur de longues distances. Il a déjà été montré dans la littérature que les paramètres de température et de CO₂ pouvaient impacter les profils odorants des plantes : la croissance sous température élevée n'a pas modifié la quantité totale de COVs émis mais a changé le profil d'émissions en augmentant les émissions de monoterpènes oxygénés chez *Picea abies* (ambient + 1.3 °C, Kivimäenpää et al., 2013). La croissance sous CO₂ élevé diminue les émissions constitutives chez *Betula pendula* et chez *Brassica oleracea*, ne diminue pas les émissions induites chez *Brassica oleracea* (Vuorinen et al., 2004, 2005) et diminue les émissions induites du β-Caryophyllène, du DMNT et du TMTT chez *Zea mays* (Block et al., 2017). L'effet de la température et du CO₂ élevés a été surtout étudié chez les arbres possédant des structures de stockage. Il a notamment été montré chez

Pseudotsuga menziesii que les pools de monoterpènes dans les aiguilles diminuaient (Snow et al., 2003) mais que chez *Pinus sylvestris* le traitement croisé augmentait la concentration de monoterpènes dans les aiguilles et donc les émissions (Räsänen et al., 2008a, 2008b). A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour d'étude montrant les changements de profils des émissions du maïs à la suite d'une croissance sous température et CO₂ élevés. On stipule que les effets observés sont le reflet de l'action long-terme des paramètres de la température et du CO₂ sur les voies de biosynthèse et notamment sur les terpènes synthases plutôt que sur les paramètres photosynthétiques.

En effet, seules les plantes du traitement +T+CO₂ ont une capacité photosynthétique et une conductance stomatique significativement plus élevées que les plantes du traitement témoin (**Figure 24**). La photosynthèse est depuis longtemps reconnue comme étant l'un des processus les plus sensibles à la température chez les plantes (Yamori et al., 2014). La réponse de la photosynthèse à la température prend la forme d'une courbe parabolique atteignant un optimum à une température donnée, en-deçà et au-delà duquel la photosynthèse est inhibée (Berry and Björkman, 1980). Il a été montré que les plantes sont capables d'ajuster leurs caractéristiques photosynthétiques à leurs températures de croissance, en changeant notamment de température optimale et que cette capacité d'adaptation dépendait de la voie photosynthétique utilisée (C3, C4, CAM) (Berry & Björkman, 1980 ; Yamori et al., 2014). Les plantes en C4 ont des températures optimales de photosynthèse plus élevées mais leur capacité d'adaptation est généralement considérée comme plus faible que les plantes C3 et CAM. Tollenaar et al., (1991) ont cependant montré que la croissance sous températures élevées (16/7 vs 23/14 et 33/24 °C) augmentait la capacité photosynthétique de *Zea mays*. Dans notre étude nous n'avons pas trouvé d'adaptation de la photosynthèse des plantes de maïs grandies sous température plus élevée. L'effet de l'augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique est attendu minime sur la photosynthèse des plantes en C4 en raison du mécanisme qui maintient le [CO₂] environ 1 à 10 fois supérieur à celui de l'atmosphère actuelle sur le site actif de la Rubisco dans les cellules du faisceau vasculaire (Jenkins et al., 1989 ; Yamori et al., 2014). Cependant, il existe une incohérence entre les études expérimentales n'observant aucune réponse chez le maïs (Kim et al., 2006) et d'autres décrivant des effets significatifs sur la photosynthèse et la croissance à [CO₂] élevé : par exemple, *Z. mays* a montré des augmentations du taux d'assimilation allant de 5 – 10 % (Ziska & Bunce, 1997 ; Leakey et al., 2004). Cependant, il a été montré que la croissance à [CO₂] élevé n'impactait pas la

photosynthèse et la croissance de *Zea mays* en l'absence de stress (Leakey et al., 2006), et que la réponse était graduelle avec la sévérité du stress, jusqu'à des taux de 15 %, 19 % et 47 % (Kang et al., 2002). Enfin, l'effet de l'interaction long-terme entre les paramètres de température et de CO₂ sur la capacité photosynthétique de *Zea mays* reste le plus incertain. Dans notre étude, les traitements long-terme individuels +CO₂ et +T n'ont pas eu d'effet sur le taux de photosynthèse et sur la conductance stomatique. La variabilité des résultats sur les études sur la réponse photosynthétique de *Z. mays* à une augmentation long-terme de la concentration en [CO₂] et de la température rend la prévision de la productivité future des cultures extrêmement incertaine (Leakey et al., 2004).

Le deuxième enjeu de ce travail était d'étudier la réponse des émissions volatiles aux changements court-terme soudains de la température et de la concentration en CO₂. Nos résultats ont montré l'absence d'effet court-terme de la température sur le total d'émissions constitutives mais ont mis en avant des différences de comportement entre les différentes catégories de COVs : avec l'augmentation de la température, la quantité totale de sesquiterpènes augmente tandis que la quantité totale de monoterpènes diminue. Nous n'observons pas d'effet de la température sur le total d'émission induites mais comme pour les émissions constitutives, la quantité totale de monoterpènes induits diminue avec l'augmentation de la température de 30 °C à 37 °C. La quantité totale de sesquiterpènes induits n'est quant à elle pas impactée par la température court-terme. Gouinguéné et Turlings, (2002) ont montré que la quantité totale de COVs induits du maïs augmentait avec la température jusqu'à 22 °C et 27 °C mais que les émissions diminuaient au-delà (37 °C). Cependant les émissions de sesquiterpènes n'étaient globalement pas non plus impactées par une augmentation de la température de 27 °C à 37 °C. Bien que les enzymes végétales soient généralement stables à la chaleur jusqu'à 50 °C, il a été montré dans la littérature que la température optimale de l'isoprène synthase variait plutôt entre 45 et 50 °C (Monson et al., 1992) et que les optima de température des terpènes synthases étaient généralement inférieurs à ceux de l'isoprène synthase et spécifiques à l'espèce (Fischbach et al., 2000 ; Niinemets et al., 2002a, 2002b). On peut émettre l'hypothèse que les terpènes synthases du maïs ont un optimum de température plus bas que 37 °C. Une autre hypothèse est que l'augmentation de la température au sein des cloches en verre provoque une plus grande chance de dépôt des volatiles sur les parois et sur les feuilles. Les monoterpènes oxygénés peuvent notamment adhérer aux surfaces internes des systèmes de prélèvement et des tubes,

en fonction des matériaux de l'enceinte, l'humidité de l'atmosphère et des propriétés physicochimiques du COV (Staudt et al., 2017b). De plus, pour les COVs généralement émis à des traces telles que les monoterpènes chez le maïs, les taux d'émission sont tellement proches des limites de détection que la quantification peut être d'autant plus imprécise. Deuxièmement, les pressions de vapeur, les vitesses de diffusion et les taux d'accumulation des COVs dans les pools intermédiaires dépendent des propriétés physicochimiques du composé considéré et de la température et affectent les réponses d'émission (Staudt et al., 2017b). L'augmentation de la concentration en CO₂ court-terme n'impacte pas la quantité totale et les quantités des grandes catégories de COVs constitutifs. Cependant on constate une diminution de la quantité totale de COVs induits émis à 30 °C, mais cet effet négatif n'est plus observé à 37 °C. L'effet observé peut être imputé à la baisse de la conductance stomatique avec l'augmentation de la concentration en CO₂ à 30 °C. L'augmentation de la température à 37 °C diminue l'effet négatif d'une forte concentration en CO₂ sur la conductance stomatique mais ne le compense pas entièrement (**Figure 29**). Les plantes régulent l'ouverture stomatique en réponse aux modifications de la concentration de CO₂ : à faible concentration intracellulaire de CO₂, les stomates s'ouvrent pour constituer l'apport nécessaire au maintien de la photosynthèse et se ferment en réponse à une concentration élevée en CO₂ pour conserver l'eau (Block et al., 2017). Il a été montré que chez le maïs les émissions des sesquiterpènes induits par un éliciteur étaient régulées par l'ouverture stomatique (Seidl-Adams et al., 2015) mais que tous les COVs ne dépendaient pas de l'action des stomates (Niinemets et al., 2014). Une dernière hypothèse est que l'augmentation court-terme de la concentration en CO₂ inhibe la synthèse et donc l'émission des sesquiterpènes de la même façon que pour l'isoprène, soit via la réduction de la taille du pool de DMADP des plastides (Rasulov et al., 2009 ; Wilkinson et al., 2009 ; Li & Sharkey, 2013) soit éventuellement par la réduction du pool de DMADP du cytosol. L'absence d'effet du CO₂ élevé sur les émissions constitutives et sur les monoterpènes peut être expliquée comme pour l'effet de la température par de faibles taux d'émission.

4. Conclusion

En conclusion, les plantes de maïs cultivées sous climat futur ont une plus grande biomasse, une plus grande capacité photosynthétique et une plus grande conductance stomatique mais nous n'observons pas d'effet majeur long-terme de l'augmentation de la température et de la concentration en CO₂ sur la capacité d'émission constitutive et induite des plantes de *Zea mays*. Nos résultats ont cependant mis en avant des variations dans la réponse des composés majeurs volatiles, et reflètent de potentiels changements de profils odorants plutôt qu'une modification significative de la quantité totale de COVs émis. Nos résultats ont également montré que le total d'émissions du maïs était peu impacté par des changements court-terme de température et que seule l'augmentation court-terme soudaine de la concentration en CO₂ diminuait la quantité totale de sesquiterpènes induits émis à 30 °C, mais pas à 37 °C. Nous émettons l'hypothèse que l'effet observé peut résulter de la baisse de la conductance stomatique et donc de la libération de volatiles ou comme pour l'isoprène, de la diminution de la taille du pool de DMADP le précurseur pour la formation des terpènes. Pour confirmer ou infirmer ces hypothèses, davantage d'études sur la réaction des émissions du maïs aux deux principaux facteurs du changement climatique sont nécessaires.

III. Effets court- et long-terme du CO₂ et de la température sur les émissions de l'armoise annuelle (*Artemisia annua*)

Cette étude a fait l'objet d'un article soumis dans Atmospheric Environment: X le 6 novembre 2019 et accepté le 1 juin 2020 sous l'intitulé « Do future climate conditions change volatile organic compound emissions from Artemisia annua? Elevated CO₂ and temperature modulate actual VOC emission rate but not its emission capacity. ».

1. Résumé

L'augmentation de la température et de la [CO₂] atmosphérique peut modifier les émissions de COVs des plantes, pouvant ainsi entraîner une rétroaction sur le changement climatique en modifiant la formation de particules et de gaz à effet de serre. Bien que les données recueillies sur les émissions d'isoprène indiquent généralement un effet inhibiteur d'un CO₂ élevé sur les émissions à température modérée, il reste encore des incertitudes sur la réaction des autres composés volatils. Dans une étude réalisée sous serre, nous avons cultivé des plantes d'*Artemisia annua* sous deux régimes de [CO₂] combinés à deux régimes de température et déterminé les émissions de COVs à deux [CO₂] de mesure (400/800 ppm) combinés à deux températures de mesure (30/37 °C). Les concentrations foliaires en COVs n'étaient pas affectées par les conditions de croissance et étaient cohérentes avec les émissions, constituées principalement de monoterpènes (> 92 %) et de sesquiterpènes (> 7 %). Les taux d'émission moyens déterminés à 30 °C et 400 ppm [CO₂] variaient entre 1.2 et 2.5 µg g⁻¹ h⁻¹ (11 – 26 ng m⁻² s⁻¹), les valeurs les plus faibles étant observées pour les plantes ayant grandi sous [CO₂] élevée. Cependant, cet effet long terme du CO₂ élevé était compensé par une augmentation de la croissance moyenne des plantes. Indépendamment des conditions de croissance, le doublement de la [CO₂] de mesure a considérablement réduit les émissions à 37 °C d'environ 30 % et n'a eu aucun effet à 30 °C. Les émissions ont toujours augmenté avec l'augmentation de la température de mesure, avec les émissions de monoterpènes répondant plus fortement que les sesquiterpènes (augmentation moyenne en % de 17.5 et 12.5 °C⁻¹ respectivement). Nos résultats suggèrent que l'évolution future des émissions de COVs d'A.

annua dépend principalement de la réponse antagoniste des émissions à la température et à la [CO₂], alors que l'acclimatation long-terme joue un rôle mineur.

Mots-clés : changement climatique, CO₂ élevé, température élevée, composé organique volatil, armoise annuelle, isoprénoides

2. Abstract

Increasing temperature and atmospheric [CO₂] can change plant VOC emissions, thereby providing a possible feedback to climate change by altering particle and greenhouse gas formation. While evidence gathered on isoprene emission generally indicated an inhibitory effect of elevated CO₂ on emission at moderate temperature, it is unclear whether the emissions of other volatiles respond in a similar way. In a greenhouse study, we grew *Artemisia annua* plants under two [CO₂] regimes (400/800 ppm) combined with two temperature regimes (25/15 and 30/20 °C) and determined emissions at two assay [CO₂] (400/800 ppm) combined with two assay temperatures (30/37 °C). Foliar VOC concentrations were unaffected by growth conditions and resembled emissions consisting mainly of monoterpenes (>92%) and sesquiterpenes (>7%). Mean emission rates determined at 30 °C and 400 ppm [CO₂] ranged between 1.2 and 2.5 µg g⁻¹ h⁻¹ (11–26 ng m⁻² s⁻¹) with lowest values observed for elevated-[CO₂]-grown plants. However, this apparent negative effect of growth [CO₂] was compensated by increased plant growth. Irrespective of growth conditions, doubling assay [CO₂] significantly reduced emissions at 37 °C by about 30% and had no effect at 30 °C. Emissions always increased on the increase in assay temperature, with monoterpenes responding more strongly than sesquiterpenes (mean %-increase of 17.5 and 12.5 °C⁻¹). Our results suggest that the future evolution of VOC release from *A. annua* depends mainly on the antagonistic emission responses to temperature and [CO₂], while long-term acclimations play a minor role.

Keywords: climate change, elevated CO₂, elevated temperature, volatile organic compound, sweet wormwood, isoprenoids

a. Highlights

- Temperature strongly increased emissions while high CO₂ inhibited emissions.
- High CO₂ inhibited emissions at high assay temperature but not at standard temperature.
- Growth at elevated CO₂ and/or temperature had no effect on VOC production.
- Growth at elevated CO₂ increased plant biomass and leaf dry mass per area.

b. Graphical abstract

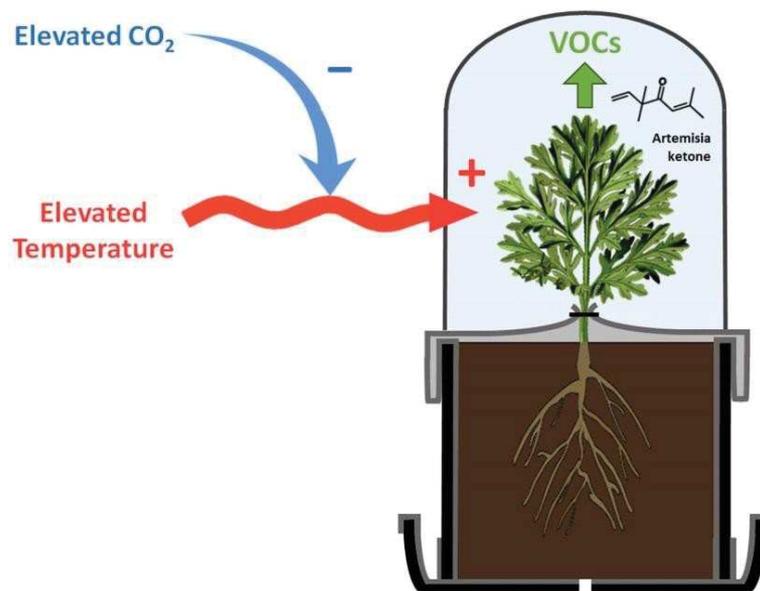


Figure 34 : Interactive effects of elevated assay CO₂ and temperature on VOCs emitted by *Artemisia annua*.

3. Introduction

Terrestrial vegetation releases into the atmosphere a large variety of organic molecules commonly called Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC). BVOCs differ in size and physicochemical properties but have all in common a relative high vapor pressure at ambient temperature and a low boiling temperature (Kesselmeier and Staudt, 1999). Hence all BVOCs potentially evaporate out of the plant tissues and spread in the surrounding environment, where they may encounter other organisms. Many BVOCs are known to mediate interactions between plants and other organisms: they are involved in plant reproduction by attracting pollinators (Wright and Schiestl, 2009), have defense functions against pathogens and herbivores directly through their antimicrobial and repellent properties (Dudareva et al., 2013) or indirectly by attracting enemies of herbivores (Heil, 2008). Furthermore, certain compounds may confer protection against abiotic stresses and/or serve as “airborne phytohormones” signaling stress between the organs of a same plant, and between plants of a same or different species (Kessler et al., 2006).

However, once in the atmosphere BVOCs become part of the chemical processes that regulate several radiative forcing components and hence the earth’s climate. Notably, they alter greenhouse gas concentrations by influencing the formation of ozone and the lifetime of methane in the troposphere and modify the optical properties of the atmosphere by favoring the formation and growth of secondary organic aerosols and cloud condensation nuclei (Sartelet et al., 2012; Ziemann and Atkinson, 2012). In particular larger molecules such as mono-terpenes (C₁₀) and sesquiterpenes (C₁₅) are efficient precursors for aerosol formation over rural, forested areas, while smaller BVOCs such as isoprene (C₅) - which is globally the most emitted BVOC - has rather a modest productivity of particles (Jokinen et al., 2015; Zhang et al., 2018; McFiggans et al., 2019). The emissions of these terpenes are therefore potential actors to be considered in global climate change research, because climate change factors may affect their fluxes, which in turn could feedback on climate evolution (e.g. Harper and Unger, 2018; Sporre et al., 2019).

Global climate change is characterized by an increase in mean temperature and the concentrations of greenhouse gases such as carbon dioxide, methane and ozone but also by the increase in the frequency and intensity of precipitation, drought and extreme weather events in general. Temperature and CO₂ concentration have been continuously rising since

the end of the 19th century. Climate models predict that mean global surface temperature further rises up to 2–6 °C and mean global [CO₂] to 800 ppm by 2100 with no or relative moderate regional differences compared to other climate factors such as precipitation (Pachauri et al., 2014). Therefore and because both factors are key drivers of the plant's metabolism, rising temperature and [CO₂] may substantially change the BVOC fluxes from all vegetation cover over the world (Kulmala et al., 2004; Peñuelas and Staudt, 2010). However, estimates of BVOC fluxes at large scales and how they evolve in a warmer CO₂-enriched world are associated with large uncertainties (Jiang et al., 2019).

Studies that investigate and model the influence of environmental factors on isoprenoid emissions typically dissociate between short-term and long-term effects (Grote and Niinemets., 2008; Niinemets et al., 2010; Guenther et al., 2012; Monson et al., 2012). Short-term effects imply fast changes of emission in response to changes of environmental drivers that come rapidly to a new steady state, usually within tenths of minutes (e.g. Monson et al., 1991; Staudt et al., 2003). By contrast long-term acclimation effects describe slow changes in the steady state emission rate at standard environmental conditions (30 °C temperature, 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ incident photosynthetic photon flux density and 400 ppm atmospheric [CO₂]) also called basal emission rate or emission capacity. Long-term changes typically proceed over hours, days or months and may involve gene activation, metabolic adjustments, phenological changes and leaf anatomical acclimations (Harrison et al., 2013; Staudt et al., 2017a). So far, the effects of temperature are better known and described than CO₂ effects, and in both, the short-term influences better than their longer-term influences on emissions (for overview see Peñuelas and Staudt, 2010; Holopainen et al., 2018; Feng et al., 2019). Furthermore, the emissions of isoprene has been widely studied by the scientific community and its response to environmental factors is relatively well simulated, while there is more variability and uncertainty in the emission responses of higher isoprenoids. The foliar emission rate of isoprene is closely related to its biosynthesis rate, because in isoprene producing tissues the pool sizes of isoprene and its direct precursors are small and sustain emission only few minutes (Sharkey et al., 2007). Its emission is regulated on the short-term by both light and temperature (Grote and Niinemets, 2008; Harrison et al., 2013). Isoprene emission increases in response to temperature exponentially to an optimum around 40 °C, above which the emission decreases. In response to light, isoprene emission increases in a hyperbola shape similar to that of photosynthesis. As regards the short-term CO₂ effect, many

studies revealed that isoprene emission decreases with increasing [CO₂] (Sharkey and Monson, 2014; Monson et al., 2016; Rasulov et al., 2018; Lantz et al., 2019 and references therein). The reported degrees of isoprene inhibition at elevated [CO₂] depended on the applied CO₂ levels (e.g. Monson and Fall, 1989), but also on the actual leaf temperature (e.g. Loreto and Sharkey, 1990). Generally, the short-term inhibitory effect of high CO₂ on isoprene emission becomes reduced with increasing temperature and is completely offset at temperatures around 35 °C or higher. The CO₂ responsiveness of isoprene emissions can also vary among plant species and be modulated by the plant's growth conditions (e.g. Sharkey et al., 1991; Wilkinson et al., 2009).

Monoterpenes and sesquiterpenes are typically emitted by plants that store these BVOCs inside specialized secretory organs like resin ducts, glandular trichomes or oil cavities, where they are synthesized and accumulated during the leaf development (Turner et al., 2000; Franceschi et al., 2005; Tissier et al., 2017). Buffered by large storage pools, the release of terpenes from these organs is uncoupled from biosynthesis. It is essentially driven by the vapor pressure and the resistances along the diffusion paths (Staudt et al., 2017b). The emissions are not light dependent and the temperature response has no apparent temperature optimum. Emissions increase exponentially with temperature, where the slope of the log-linear relationship (β -value) is used to describe and model the emission responsiveness to temperature (Guenther et al., 2012). However, numerous studies have questioned this paradigm by showing that terpene storing species also emit de-novo-synthesized terpenes that can be the same or different isomers with respect to their storage-derived emissions (e.g. Ghirardo et al., 2010; Staudt et al., 2019; Huang et al., 2018). It is therefore possible that a fraction of their emissions are also inhibited by elevated CO₂ and show a response pattern similar to that of isoprene as indicated by studies conducted on non-storing monoterpene emitters (e.g., Loreto et al., 1996; Rapparini et al., 2004). To our knowledge only seven studies have investigated the effects of elevated CO₂ (alone or along with other factors) on constitutive terpene emissions from ten terpene storing plants, nine of which were diverse coniferous species and one the aromatic shrub rosemary. Of the ten investigated species, two showed decreased emissions (*Taxodium distichum* (Llorens et al., 2009), hybrid larch (Mochizuki et al., 2017)), two increased emissions (*Metasequoia glyptostroboides* (Llorens et al., 2009), *Cryptomeria japonica* (Mochizuki et al., 2018)), and five unchanged emissions of terpenes in response to elevated CO₂ (*Pinus radiata* (Juuti et

al., 1990), Rosemary (Peñuelas and Llusà, 1997), *Pinus ponderosa* and *Pseudotsuga menziesii* (Constable et al., 1999), *Pinus sylvestris* (Räisänen et al., 2008; Llorens et al., 2009)). The experiments of Constable et al. (1999) and Räisänen et al. (2008) combined growth CO₂ treatments with two growth temperature treatments, but only in the latter study emissions were reported for all treatments. Based on temperature normalized emission rates, Räisänen et al. (2008) observed significantly increased terpene emissions from Scots pine grown under both elevated CO₂ and elevated temperature, whereas growth under elevated CO₂ alone had no significant effect, and growth under elevated temperature alone significantly decreased the emission rate. However, neither this work on Scots pine nor any other above cited studies on terpene emissions, dissociated experimentally long-term acclimation effects of growth under elevated CO₂ from the fast responses of emissions to CO₂, and its possible modulation by temperature as evidenced for isoprene emission. Thus, according to our literature survey, much more experimental work on terpene storing plants is needed to understand and predict how their BVOC emissions respond to future climate conditions.

In order to contribute filling this gap, we designed an experiment, in which we grew Sweet wormwood plants (*Artemisia annua* L., Asteraceae) under two CO₂ regimes combined with two temperature regimes and determined emissions at two assay [CO₂] (400 and 800 ppm) combined with two assay temperatures (30 and 37 °C). More specifically, we addressed the following questions:

- Which VOCs are released at what rates from *A. annua* foliage under environmentally controlled conditions and how do emissions compare with the foliar VOC concentrations?
- Does the actual emission rate of BVOCs respond to changes in assay CO₂ and if so, does the CO₂ responsiveness depend on the actual assay temperature?
- Does growth under warmer and/or CO₂ enriched atmospheres modulate the fast emission responses to CO₂?
- Do growth conditions affect the overall VOC emission capacity and/ or foliar VOC concentrations?

We chose *A. annua* in the present study, because it is a widely distributed, strongly aromatic herb. Native to Asia, it was naturalized throughout the world and is cropped in many countries under warm temperate climates. In fact, *A. annua* is the only source of artemisinin, a non-volatile endoperoxide sesquiterpene lactone, identified as the compound active against protozoan parasites of the genus *Plasmodium* responsible for malaria (Gershenzon and Dudareva, 2007; Xiao et al., 2016). *A. annua* culture involves environmental risks due to the toxicity of artemisinin leached in soil and groundwater (Herrmann et al., 2013). *A. annua* is also considered as an invasive weed species, whose distribution has continuously expanded in Europe, and is expected to further increase with global climate warming (Follak et al., 2013). Its essential oil, which is also used in perfumery and cosmetics, is produced and stored in peltate glandular trichomes and contains mainly monoterpenes and sesquiterpenes (Woerdenbag et al., 1993; Tissier et al., 2017; Desrosiers et al., 2019).

4. Material and methods

a. Plant material and long-term treatments

A. annua seeds were obtained from the supplier ChilternSeeds (UK). They were grown from end of April to beginning August 2018 in four identical glasshouse compartments at the Center for Functional and Evolutionary Ecology under two temperature regimes combined with two CO₂ regimes: normal temperature and ambient CO₂ (25/15 °C day/ night temperature and 400 ppm CO₂ concentration, referred to hereafter as: “Ambient”), elevated temperature and ambient CO₂ (30/20 °C, 400 ppm [CO₂], “+T”), normal temperature and elevated CO₂ (25/15 °C, 800 ppm [CO₂], “+CO₂”), and both elevated temperature and CO₂ (30/ 20 °C, 800 ppm [CO₂], “+T +CO₂”). Plants were repeatedly sown during the period in order to have tests plants of similar size and development stage at any time of the experiment. For sowing, seeds were mixed with fine sand and then scattered on the surface of a mixture of compost and sand. Individual, well developed seedlings were transplanted into homemade cylindrical pots (2.8 L volume, 15 cm diameter, 16 cm height) containing the same substrate mixture used previously. The pots were inside lined with a Teflon sheet (FEP, 50 µm thickness), which at the upper open pot side was double folded over the border and fixed with a silicon sealing ring taking care to let about 10 cm of Teflon sheet extending beyond the pot border.

b. Plant exposure system

Volatile emissions were determined by dynamic headspace technique using a system allowing to study VOC emissions from the whole foliage of small plants under environmentally controlled conditions. The system was composed of two double walled glass chambers settled side by side, closed on top by a removable glass lid and open underside to enable the installation of the potted plants (**Figure 35**). The inner headspace volume of the chambers was about 5 L. Homogenous mixing of the air in the chambers was maintained by small Teflon fans fixed at the chamber lids (motor outside). Temperature control of the chambers was carried out by circulating water from a water-bath around the double walled chamber section. A programmable temperature controller regulated constantly the temperature of the water bath to achieve the target air temperature measured by a thermocouple inside the chamber headspace. Additional thermocouples (Chrom-Constantan, OMEGA) were inserted to survey the chamber air temperatures. Photosynthetic Photon Flux Density (PPFD) was monitored with two quantum sensors (LI-COR, PAR-SB 190, Lincoln, NE, USA) located outside the chambers at middle height of the plants. A programmable LED lamp (LX60 Heliospectra AB, Göteborg, Sweden) illuminated the chambers with a PPFD of approx. $600 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Temperature and PPFD values were recorded by a data logger (21x; Campbell Scientific Ltd., Shepshed, UK).

The chambers were continuously flushed with charcoal filtered ambient air via PFA tubing at constant rates regulated by mass flow controllers (Mass Stream, M + W Instruments GmbH, Leonhardsbuch, Germany). Pure CO₂ was injected from a 5 L tank via high precision mass flow regulators (El-Flow Select, Bronkhorst France S.A.S., Montigny-les-Cormeilles, France) to achieve the warranted CO₂ concentrations inside the chambers. CO₂ concentrations were manually adjusted before and during the acclimation phases of the plants to assay conditions and generally changed little once photosynthesis had reached steady state. The CO₂ concentrations of the air entering and leaving the chambers were continuously measured and recorded by infrared gas analyzers (LI-COR 840 combined with LI-COR 7000, LI-COR Inc., Lincoln, Nebraska, USA).

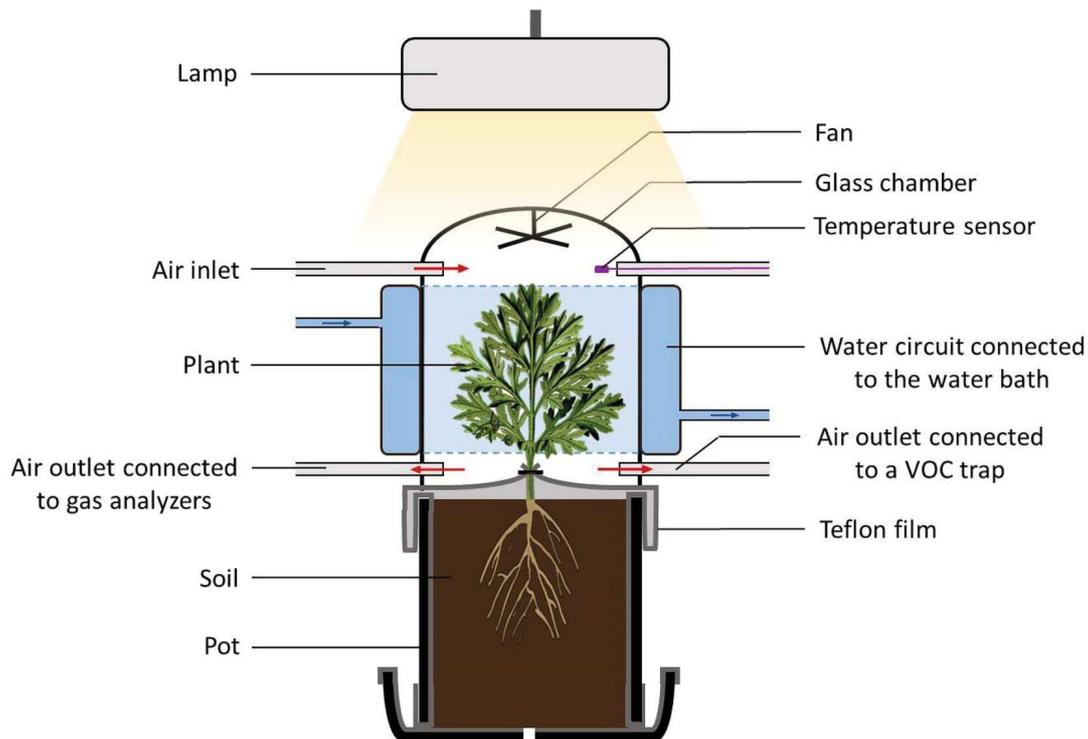


Figure 35 : Enclosure system used for the measurement of VOC emissions from the entire foliage of *Artemisia annua* plants. The red arrows indicate the direction of the airflow. The double walled middle section of the chamber with the temperature-regulated water circuit is shown in blue.

c. VOC sampling and measurement protocol

Prior installation of the plants inside the chambers, the Teflon sheet protruding the upper pot border was gently wrapped around the stem basis and loosely sealed with a Teflon tape to separate the soil with the root system from the above ground organs (**Figure 35**). The glass chambers having the same diameter as the pots were then carefully placed on the pots with plants and sealed outside with a sealing ring to improve the air tightness of the system. The plants were mounted in the experimental device the night before the experiment started (on average 17 h) and flushed with charcoal filtered ambient air at a high rate ($\sim 3 \text{ L min}^{-1}$) to remove any residuals of VOC bursts that potentially occurred during plant installation (Niinemets et al., 2011). Indeed, preliminary tests showed that even tiny movements of the leaves caused for example by switching on the enclosure fan triggered temporary emission increases that were still detectable after 1 h.

The measurements were started in the next morning around 9 a.m. To measure VOC emissions, the chamber flow rate was reduced to 1 L min^{-1} (chamber flushing half-time ca. 3.4 min) and CO_2 concentration and air temperature were set to one of the following four assay

conditions: Standard temperature and normal CO₂ (30 °C, 400 ppm [CO₂], referred to hereafter as: “30 x 400”), high temperature and normal CO₂ (37 °C, 400 ppm [CO₂], “37 x 400”), standard temperature and high CO₂ (30 °C, 800 ppm [CO₂], “30 x 800”), and both high temperature and high CO₂ (37 °C, 800 ppm [CO₂], “37 x 800”). These assay temperatures were chosen to detect the possible interaction of temperature on CO₂ responsiveness as shown for isoprene emissions. At 37°C, which lies in the range of temperatures optimal for VOC emissions and supra-optimal for net-photosynthesis, the inhibitory effect of high CO₂ on emissions typically disappears (Sharkey and Monson, 2014; and other references cited above). Furthermore, 30°C is the standard temperature commonly applied to determine the plant’s emission capacity for emission modelling (Guenther et al., 2012). VOC emissions of each replicate plant were subsequently measured at the four assay conditions, whereby the order of the assay conditions was randomly reversed to avoid a potential bias associated with potential intrinsic diel variation in emissions. Before VOC sampling plants were maintained at target assay conditions for at least 30 min after photosynthesis had reached a new steady-state. After the last measurement around 3 p.m., plants were removed and the foliage was harvested for the determination of surface area and dry weight and the extraction of stored VOCs. On the whole, six replicate plants per growth treatment were measured at the 4 assay conditions, whereby the order of growth treatments was randomly changed throughout the duration of the experiment.

VOCs in the chamber air were trapped on adsorbent cartridges (stainless steel, Perkin Elmer, Villebon, France) packed with two absorption polymers (Tenax TA and Carbotrap). 2 L of air from the chambers with or without plants (i.e., background measurement) was drawn through the tubes at 0.2 L min⁻¹ by mean of pumps and mass flow regulators. Background measurements were made approx. 50 min after plants were removed from the chambers while continuously flushed with clean air at the same rate. To close the open bottom of the chambers, two pots filled with substrate and lined with Teflon sheets (identical to the pots with plants) were fitted under the chambers. Additional empty chamber measurements were made at extra days without any plant measurements to check temporal variations of background concentrations and memory effects in the device.

d. Solvent extraction of stored VOCs

After VOC emission measurements, five leaflets of the plant were cut, rapidly weighed on a microbalance (on average 0,52 g) and plunged into 10 mL of dichloromethane. The extraction tube was placed for 10 minutes in an ultrasonic bath, then vortexed for 1 min and left for 1 hour at room temperature. After maceration, the plant material was removed. An internal standard of 4 mL biphenyl (0.1 mg mL^{-1}) was added to the extract before concentration to a volume of 225 μL in a moderate nitrogen flow. The concentrated sample was stored at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ until analysis.

e. VOC analysis

All VOC analysis were carried out at the Ecological Chemical Analysis Platform of the CEFÉ institute. Volatiles trapped on adsorption cartridges were analyzed by GC-MS using an automatic thermal desorption system (TD-20, Shimadzu France, Marne-la-Vallée, France) coupled to a Shimadzu GC-MS QP2010 Plus equipped with a DB5 column (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness). Trapped VOCs were thermally desorbed and injected in splitless mode into the column after pre-concentration in a cold trap with the following temperature program: desorption 15 min at $230 \text{ }^\circ\text{C}$, preconcentration at $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ on a Tenax TA cold trap, injection 5 min at $230 \text{ }^\circ\text{C}$, transfer-line $200 \text{ }^\circ\text{C}$. The GC oven program was: 2 min at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to $270 \text{ }^\circ\text{C}$ held for 6 min. Leaf extracts were analyzed by a second Shimadzu GC-MS QP2010 Plus instrument equipped with the same DB5 column. An aliquot of 1 μL of the concentrated leaf extracts was injected with a split ratio of 4. The GC oven temperature program was: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 min, $3.2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $2.90 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to $170 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ held for 6 min. Both GC-MS used helium as carrier gas at a constant flow of 1 mL min^{-1} . The MS ion sources were operated at 70 eV and $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

GC-MS data were processed using the GC-MS Solution package, Version 4.11 (Shimadzu Corporation 2013). Identification of the compounds was realized by comparing mass spectra and retention indices with those of databases (Wiley 9, Nist 11, Adams) and alkane standards. For quantification, we used standard solutions of (*Z*)-3-hexenylacetate, linalool, methyl salicylate and β -caryophyllene in three different concentrations (approximately 100, 10 and $1 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ each compound), which were prepared from authentic

pure standards (Fluka, Sigma) using methanol as solvent. Each substance represents a class of VOCs typically found in *A. annua*. Multipoint calibrations for all standards revealed a good linear dependency of peak area to the respective compound concentration. For each standard VOC, the slope of the linear relationship was used as calibration factor (peak area ng⁻¹) for all molecules of the same VOC class (i.e. LOX, monoterpenes, phenolic compounds, sesquiterpenes). On average, the calibration factors of the four selected standard VOCs diverged by 30 % with the lowest sensibility observed for methyl salicylate and the highest for β -caryophyllene.

f. Calculations and statistics

The emission rate of a given VOC was calculated as the difference between the VOC concentration in the chamber with plant and the concentration in the empty chamber (zero in many cases), multiplied by the chamber air flow rate and divided by either the dry weight or the projected leaf area of the enclosed foliage. VOC amounts in the leaf extracts were calculated from the amount of internal standard weighed for differences in the calibration factors of the VOC classes. Foliar VOC concentrations were expressed per leaf dry weight, which was estimated from the fresh weight of the measured leaflets and the ratio of fresh weight to dry weight determined on adjacent leaflets. Fresh and dry weights (24 h at 60 °C) were measured on a microbalance (Mettler, model AE 100) and leaf area from scans using the Image J software. It should be noted that losses of stored VOCs occurring during foliage harvest, leaf area determination and oven drying have likely lead to a slight underestimation of the foliage dry weight (<1%, cf. **Tableau 6**, see also Portillo-Estrada et al. (2015) on this issue).

The photosynthesis rate A was calculated according to Von Caemmerer and Farquhar, 1981 (equation (1)):

$$A = \frac{u_e}{s} \times \left[c_e - c_o \times \left(\frac{1 - w_e \times 10^{-3}}{1 - w_o \times 10^{-3}} \right) \right], (\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

where u_e , the molar flows of air entering the glass chambers (mol s⁻¹), s is the leaf area (m²), c_e/c_o the mole fractions of CO₂ entering/leaving the glass chambers (μmol mol⁻¹), and w_e/w_o

the mole fraction of water vapor entering/leaving the glass chambers (mmol mol^{-1}). It should be noted that water condensation occasionally occurred at high assay temperature in the chamber outlet and tubing. Therefore, transpiration and stomatal conductance data were not considered in this study. The underestimation of w_o due to water condensation causes however only small errors in the calculation of the photosynthesis rates (relative error < 5 %).

Statistical analyses were performed using R Software (version 3.5.2.). Variables were log transformed after testing the normality and homoscedasticity of residuals. Differences were considered as significant at a probability level of $P < 0.05$ and as marginally significant at a probability level of $P < 0.1$. For VOC emission and photosynthesis data, no interactions between the effects of assay conditions and growth conditions were found (Linear mixed model fit by REML with log-transformed values: $F = 0.842$; degrees of freedom (df) = 9; $P = 0.58$ and $F = 0.916$; df = 9; $P = 0.52$). The effects of assay conditions and growth treatments were therefore treated independently in our study. The effect of assay treatments on VOC emission (total and single compound classes) and photosynthesis rate were tested with a linear mixed model with repetition as a random effect and growth condition as a fixed effect. Differences between assay treatments were tested with post-hoc t-tests using Satterthwaite's method and the rates of increase and decrease in emissions were compared using paired Wilcox test. The effect of growth conditions on VOC emission (total and single compound classes) and photosynthesis rate measured at standard conditions was tested with a one-way Anova followed by a Tukey post-hoc test, and further on the pooled emission or photosynthesis data measured at the four different assay conditions with a linear mixed model with repetition as a random effect and assay conditions as a fixed effect. The effect of growth conditions on foliar VOC concentration, leaf dry mass per projected leaf area (LMA), leaf water content and plant biomass was tested with a one-way Anova, followed by a Tukey post-hoc test.

5. Results

a. Volatiles stored and emitted by *A. annua*

Overall, 29 compounds were found in *A. annua* leaf extracts and 23 in the emissions, of which 21 were common (**Figure 36, Tableau 6**, see also supplementary data **Annexe 8**). The great majority of VOCs were isoprenoids, mostly non-oxygenated and oxygenated monoterpenes (MTs) and non-oxygenated sesquiterpenes (SQs). In addition, one alkene and several non-identified compounds could be detected. Artemisia ketone was by far the most emitted compound accounting for about the half of the total VOC release (42.5-52.3%). The second major emitted VOCs were α -pinene (4.0-14.9%) and 1.8-cineole (8.3-12.1%) followed by camphor (5.0-8.2 %), β -pinene (2.6-5.2%), artemisia alcohol (2.3-4.8%) and the SQ (E)- β -caryophyllene (3.6-5.2%). The other compounds found in the emissions represented less than 4% of the total VOC release.

Among the emitted VOCs, geranyl acetone and one non-identified compound (RT 22.89) were not detected in the leaf extracts but almost regularly in the emissions albeit at trace level. All other emitted VOCs were also observed in the leaf extracts with relative abundances similar to those of the emissions. However, the second major stored compound, a highly oxygenated SQ tentatively identified as arteannuin B, as well as a MT alcohol tentatively identified as verbenol and six non-identified compounds were exclusively found in the leaf extracts. Except verbenol, these stored but apparently non-emitted VOCs eluted all very late on our analytical column, hence were compounds having a very low volatility.

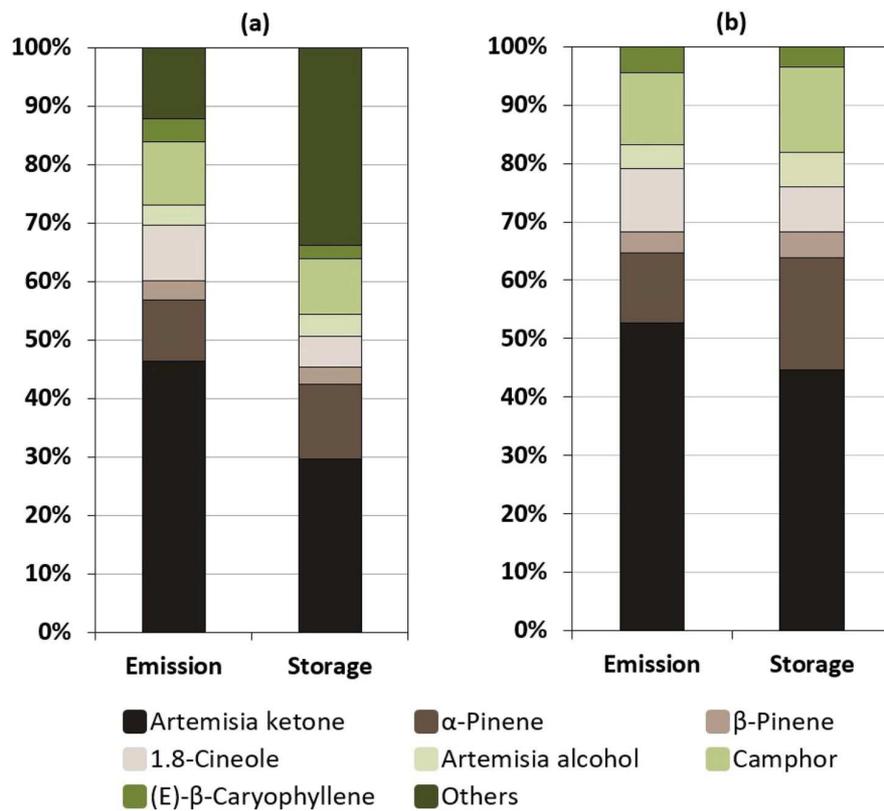


Figure 36 : Comparison of the composition of emitted and stored VOCs of *Artemisia annua* foliage. (a) Percentage contributions of the seven major compounds plus the sum of all other detected VOCs and (b) Percentage contributions of the seven main only. Values are means of n = 24.

Tableau 6 : Mean \pm SEM (n = 6) VOC emission rates and foliar VOC concentrations of *Artemisia annua* plants grown under four temperature and CO₂ regimes: Ambient: 25 °C and 400 ppm, +T: 30 °C and 400 ppm, +CO₂: 25 °C and 800 ppm, +T +CO₂: 30 °C and 800 ppm. All emissions were determined at standard assay conditions (30 °C and 400 ppm [CO₂]). Emissions and contents are expressed per g foliage dry weight. Tr, Trace amounts (<0.01 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$); -, not detected in the samples. NI = Non-Identified peaks with retention Time (RT); oxMT: oxygenated MT; MTs, SQs, Other semi-volatiles = Sum of monoterpenes, sesquiterpenes and other non-emitted, non-identified compounds, *: tentative identification (for more details see supplementary data Annexe 8).

VOC	Ambient		+T		+CO ₂		+T+CO ₂	
	Emission [$\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$]	Content [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Emission [$\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$]	Content [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Emission [$\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$]	Content [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Emission [$\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$]	Content [$\mu\text{g g}^{-1}$]
α -Pinene	0.13 \pm 0.07	17.82 \pm 10.2	0.20 \pm 0.07	26.95 \pm 6.14	0.16 \pm 0.02	29.42 \pm 3.75	0.41 \pm 0.13	31.24 \pm 9.2
Camphene	0.03 \pm 0.01	5.83 \pm 1.74	0.02 \pm 0.01	3.91 \pm 1.29	0.02 \pm 0.01	4.26 \pm 0.89	0.06 \pm 0.02	4.15 \pm 1.16
β -Pinene	0.06 \pm 0.02	10.87 \pm 3.68	0.03 \pm 0.01	4.05 \pm 0.62	0.06 \pm 0.02	6.84 \pm 1.77	0.10 \pm 0.04	4.41 \pm 1.15
1,8-Cineole	0.26 \pm 0.06	17.68 \pm 5.06	0.17 \pm 0.04	13.36 \pm 5.06	0.11 \pm 0.04	11.78 \pm 5.32	0.20 \pm 0.09	5.94 \pm 2.73
Artemisia ketone	1.32 \pm 0.39	100.03 \pm 22.04	0.58 \pm 0.12	55.71 \pm 19.88	0.62 \pm 0.07	50.36 \pm 8.95	0.99 \pm 0.25	59.64 \pm 7.07
Sabinene hydrate	0.02 \pm 0.01	1.39 \pm 0.57	tr	1.93 \pm 0.70	tr	1.79 \pm 0.47	0.01 \pm 0.01	1.96 \pm 0.43
Artemisia alcohol	0.08 \pm 0.02	11.1 \pm 3.23	0.03 \pm 0.01	8.00 \pm 2.64	0.03 \pm 0.01	6.84 \pm 1.51	0.10 \pm 0.03	9.05 \pm 1.95
(E)-Pinocarveol	0.02 \pm 0.01	2.26 \pm 1.49	0.01 \pm 0.01	4.39 \pm 1.6	0.01 \pm 0.004	3.82 \pm 0.43	0.02 \pm 0.01	4.93 \pm 1.32
Camphor	0.17 \pm 0.05	26.06 \pm 9.35	0.08 \pm 0.04	20.18 \pm 6.54	0.06 \pm 0.02	16.9 \pm 4.1	0.27 \pm 0.17	20.94 \pm 7.18
(Z)-Verbenol*	-	1.04 \pm 0.34	-	1.24 \pm 0.29	-	0.94 \pm 0.16	-	0.93 \pm 0.14
Pinocarvone	0.01 \pm 0.01	3.72 \pm 2.35	0.02 \pm 0.01	6.26 \pm 2.36	0.01 \pm 0.003	5.39 \pm 0.83	0.04 \pm 0.01	7.53 \pm 1.61
Myrtenal	tr	1.86 \pm 0.5	tr	0.89 \pm 0.28	tr	1.09 \pm 0.07	0.01 \pm 0.003	1.10 \pm 0.28
Myrtenol	-	1.35 \pm 0.33	tr	0.81 \pm 0.22	tr	0.85 \pm 0.09	tr	1.09 \pm 0.29
Tridec-1-ene*	0.04 \pm 0.01	0.66 \pm 0.19	0.03 \pm 0.01	0.59 \pm 0.19	0.03 \pm 0.01	0.33 \pm 0.09	0.04 \pm 0.01	0.64 \pm 0.14
OxMT*	-	0.28 \pm 0.24	-	0.52 \pm 0.25	tr	0.48 \pm 0.21	tr	0.19 \pm 0.1
NI:22.89	tr	-	0.01 \pm 0.01	-	tr	-	-	-
α -Copaene	tr	0.98 \pm 0.43	tr	0.44 \pm 0.08	tr	0.84 \pm 0.1	tr	1.34 \pm 0.51
(E)- β -Caryophyllene	0.09 \pm 0.03	4.48 \pm 2.35	0.06 \pm 0.02	2.53 \pm 0.45	0.04 \pm 0.01	3.99 \pm 0.7	0.11 \pm 0.05	7.31 \pm 2.13
Geranyl acetone	tr	-	0.01 \pm 0.01	-	tr	-	tr	-
α -Humulene	tr	0.3 \pm 0.2	tr	0.14 \pm 0.04	tr	0.24 \pm 0.05	0.01 \pm 0.004	0.46 \pm 0.14
(E)- β -Farnesene	0.03 \pm 0.02	3.32 \pm 1.05	tr	0.37 \pm 0.13	tr	3.13 \pm 0.85	tr	2.52 \pm 1.02
β -Chamigrene*	tr	0.09 \pm 0.09	tr	0.04 \pm 0.04	tr	0.01 \pm 0.01	tr	0.03 \pm 0.03
Germacrene-D	0.02 \pm 0.01	6.96 \pm 3.75	tr	2.52 \pm 0.45	tr	5.22 \pm 0.79	0.01 \pm 0.002	7.62 \pm 1.97
β -Selinene	0.04 \pm 0.01	5.76 \pm 1.74	0.04 \pm 0.03	8.11 \pm 5.21	tr	0.14 \pm 0.03	0.03 \pm 0.02	1.84 \pm 1.47
Arteannuin b*	-	33.28 \pm 8.91	-	31.22 \pm 8.82	-	15.28 \pm 2.4	-	24.95 \pm 6.77
Other semi-volatiles	-	18.66 \pm 4.90	-	18.00 \pm 5.14	-	10.31 \pm 1.56	-	13.55 \pm 4.03
MTs	2.12 \pm 0.54	201.27 \pm 45.50	1.15 \pm 0.27	148.20 \pm 42.37	1.11 \pm 0.14	140.76 \pm 25.18	2.23 \pm 0.62	153.08 \pm 20.55
SQs	0.19 \pm 0.07	55.16 \pm 13.19	0.13 \pm 0.04	45.37 \pm 13.47	0.06 \pm 0.02	28.85 \pm 2.75	0.18 \pm 0.07	46.07 \pm 11.07
Total	2.35 \pm 0.52	275.75 \pm 60.41	1.34 \pm 0.29	212.16 \pm 60.91	1.20 \pm 0.15	180.25 \pm 26.71	2.45 \pm 0.68	213.35 \pm 29.31

b. Emission responses to changes in assay temperature and CO₂

Changing assay [CO₂] and/or temperature significantly changed total VOC emission rates ([CO₂]: $F = 6.30$; $df = 1$; $P = 0.014$; temperature: $F = 239.95$; $df = 1$; $P < 0.001$) (**Figure 37**) regardless of the climate conditions where plants were grown ($F = 0.84$; $df = 9$; $P = 0.58$). The effect of assay [CO₂] on emissions depended on assay temperature (CO₂-temperature interaction: $F = 2.79$; $df = 1$; $P = 0.09$). At 30 °C, switching assay [CO₂] from 400 to 800 ppm had no significant effect on VOC emission rates, whereas at 37 °C it significantly decreased volatile emissions by about a third. The inhibitory CO₂ effect on emissions at 37 °C was significant for both VOC classes (MTs, SQs) and all individual major compounds with the exception of β -pinene and artemisia alcohol. Increasing assay temperature from 30 to 37 °C always significantly increased emission rates of the individual compounds and the sum of VOCs. On average, the total VOC release of *A. annua* was about 3 times higher at 37 °C than at 30 °C (17% increase per °C). Assuming a log-linear relationship between temperature and emission as applied in emission models for storage-derived VOCs (Guenther et al., 2012), the resulting global slope β is 0.16 °C⁻¹ (see supplementary data **Annexe 9 and 10**). Due to the negative CO₂ effect on emission at 37 °C, the apparent rate of emission increase with temperature increase was marginally significantly greater at 400 ppm (19% °C⁻¹, $\beta = 0.17$) than at 800 ppm (15% °C⁻¹, $\beta = 0.14$) ($V = 204$, $P = 0.07$). Among compound classes, MT emissions responded more strongly to temperature than SQ emissions ($F = 8.14$, $df = 1$, $P = 0.005$). However, this compound specific difference in the temperature responses was very similar at both assay [CO₂] ($F = 0.22$, $df = 1$, $P = 0.64$; MTs: 20%- and 15%- increase °C⁻¹; SQs: 15%- and 10%-increase °C⁻¹ at 400 and 800 ppm assay [CO₂], respectively; see also supplementary data **Annexe 9** for β -values and **Annexe 10**).

Switching assay temperature from 30 °C to 37 °C consistently decreased photosynthesis rates (**Figure 37**). The rate of decrease was significantly greater at 400 ppm than at 800 ppm (respectively 15.6% and 9.4%. $V = 38$, $P = 0.0007$). On the contrary, the photosynthesis rates of *A. annua* plants significantly increased when assay CO₂ concentration was doubled from 400 to 800 ppm. The rate of increase was significantly greater at 37 °C than at 30 °C (respectively 29.8% and 20.9%. $V = 32$, $P = 0.0003$).

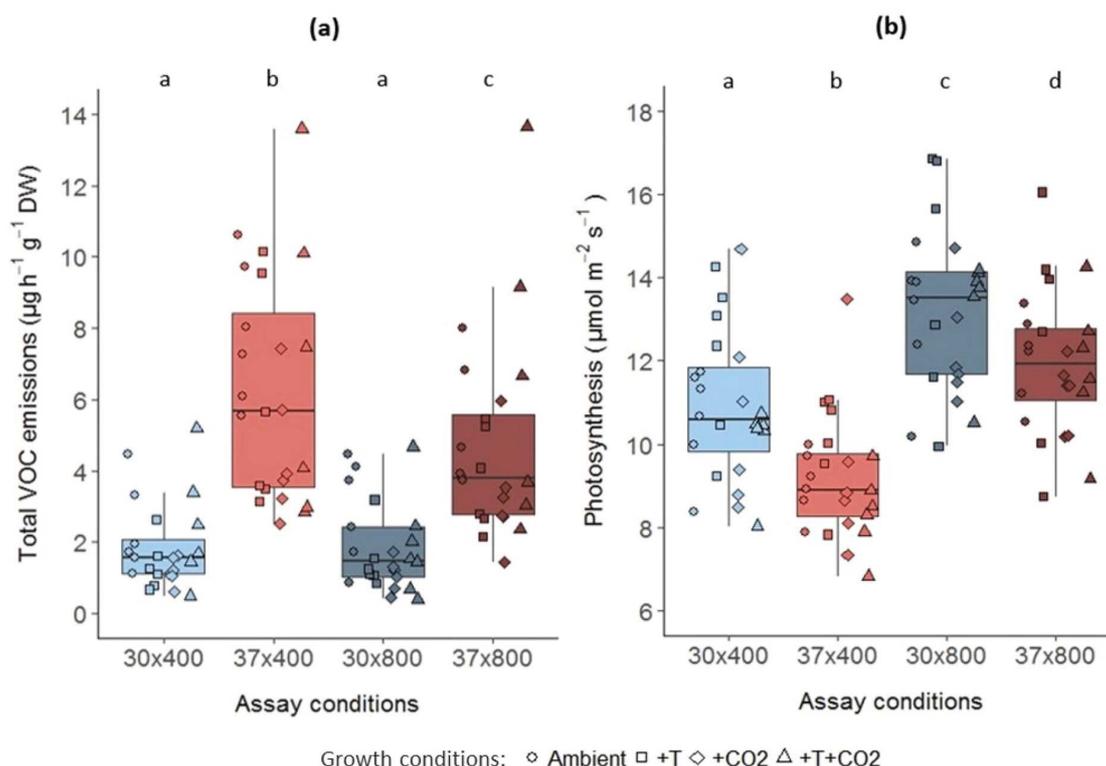


Figure 37 : VOC emissions (a) and photosynthesis (b) of whole *Artemisia annua* foliage measured at two assay [CO₂] (400, 800 ppm) combined with two assay temperatures (30, 37°C). Boxes display the medians (central lines), the first and third quartiles (bottom and top borders of the box) respectively. The whiskers extend to the most extreme data points. Symbols indicate the different CO₂ and temperature conditions, in which the plant were grown. Superscript letters denote significant differences between the means of the pooled data (n = 24, VOC emissions: F = 85.69; df = 3; P<0.0001; photosynthesis: F = 51.99; df = 3; P<0.0001).

c. Acclimatation effects of growth conditions on VOC production

Growth conditions had only minor effects on the VOC production of *A. annua* foliage. The mean emission rates measured at the standard assay conditions of 30 °C and 400 ppm CO₂ ranged between 1.2 and 2.5 µg g⁻¹ h⁻¹ (11-26 ng m⁻² s⁻¹) of the four populations with the lowest and highest value observed for the plants grown under elevated CO₂ and normal temperature and under elevated CO₂ and elevated temperature respectively (**Tableau 6**).

This apparent acclimation effect on the foliage emission capacities was however not significant for the sum of VOC emissions, for the sum of MTs and SQs emissions and for the majors VOCs except for artemisia alcohol that was marginally higher in emissions of plants from the +T +CO₂ treatment than emissions of plants from “+T” and “+CO₂” treatments (P = 0.05 and P = 0.09 respectively) (see supplementary data **Annexe 11**). Using the pooled emission data from the measurements made at the four different assay conditions, our

statistical analysis indicated reduced VOC emissions of the plants grown at elevated CO₂ and normal temperature with respect to plants grown at normal CO₂ and temperature (**Figure 38**).

This negative acclimation effect of elevated growth CO₂ on total mean VOC emission rates was also marginally significant for the emissions of the main compound artemisia ketone ($F = 1.21$, $df = 3$, $P = 0.055$), but not significant for the emissions of the other major VOCs or the sum of MTs and SQs. However, there was no more significant effect of growth CO₂ when Anova analyses were run with emission rates expressed per leaf area. Likewise, average VOC emissions per plant were not different among growth treatments suggesting that at whole plant scale any negative effect of elevated CO₂ on the foliar emission capacity was compensated by the CO₂ fertilization effect on plant growth. Total or individual VOC emission rates per dry weight or leaf area from plants grown under elevated temperature with either normal or elevated CO₂ were not significantly different from all others. Growth conditions had also no significant effect on the foliar concentration of individual VOCs or VOC classes (**Figure 38**). In fact, foliar VOC concentrations were highly variable among replicate plants, especially within the population grown under ambient conditions.

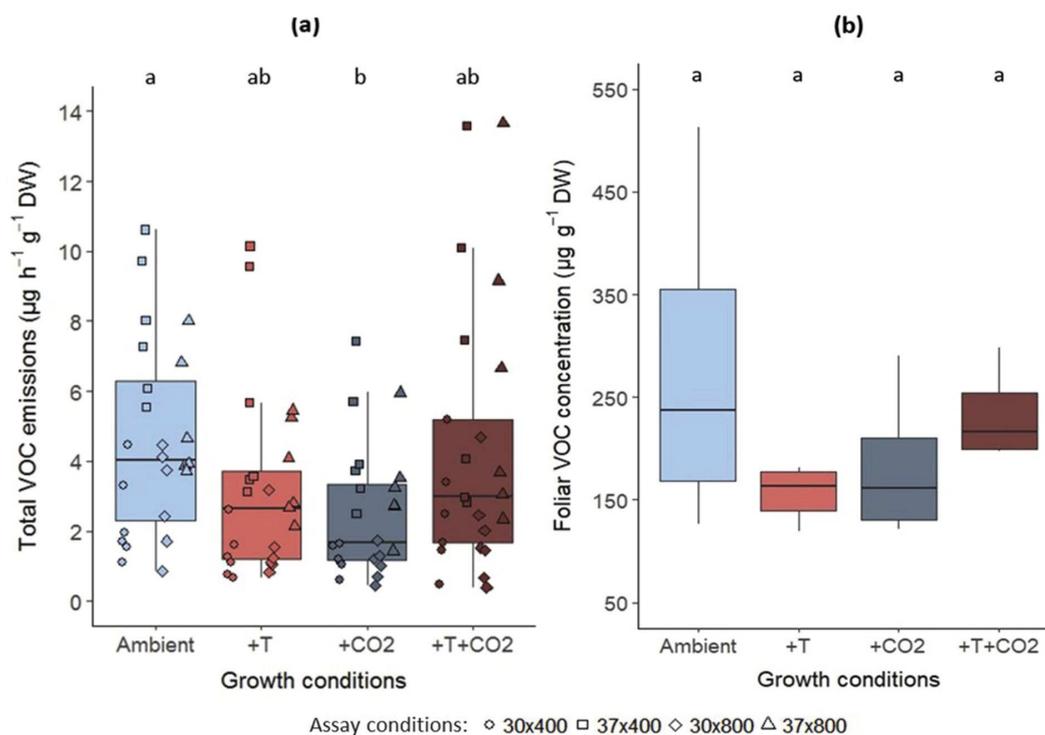


Figure 38 : Effect of growth under different temperature and CO₂ regimes on (a), total amount of VOCs emitted under the four assay conditions (symbols) and (b), total foliar VOC concentration ($\mu\text{g g}^{-1} \text{DW}$) of *Artemisia annua* plants. Boxes display the medians (central lines), the first and third quartiles (bottom and top borders of the box) respectively. The whiskers extend to the most extreme data points. Superscript letters denote significant differences between the means of $n = 6$ replicate plants per growth treatment (VOC emissions: $F = 2.60$; $df = 3$; $P = 0.08$; foliar VOC concentration: $F = 0.66$; $df = 3$; $P = 0.59$).

d. Acclimation effects of growth conditions on primary metabolism

Growth conditions did not significantly affect the mean photosynthesis rate ($F = 1.44$, $df = 3$, $P = 0.26$, measured at same assay conditions), plant height ($F = 0.80$, $df = 3$, $P = 0.51$) and total leaf area ($F = 0.69$, $df = 3$, $P = 0.57$) of *A. annua* plants (**Tableau 7**). However, growth under elevated CO₂ had a global positive effect on the mean dry and fresh biomass of the plants (dry biomass: $F = 6.91$, $df = 1$, $P = 0.02$; fresh biomass: $F = 4.25$, $df = 1$, $P = 0.05$). Consequently, the leaf mass per area (LMA) and the relative water content were respectively higher and lower in the +T +CO₂ treatment than in the ambient treatment (LMA: $F = 5.05$, $df = 3$, $P = 0.01$; water content: $F = 2.83$, $df = 3$, $P = 0.06$).

Tableau 7 : Effect of growth under elevated temperature (T) and/or CO₂ concentration on photosynthesis rate, plant height, foliage dry, fresh weight and leaf area, LMA and water content of *Artemisia annua*. Means +/- SEM (n = 24) annotated with different letters are significantly different and * indicate an effect of elevated CO₂ as a single factor. Mean photosynthesis rates were calculated from the measurements made at standard conditions (30 °C and 400 ppm [CO₂]).

Growth conditions	Photosynthesis ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Height (cm)	Dry weight (g)	Fresh weight (g)
Ambient	10.62 ± 0.52	12.83 ± 0.79	0.82 ± 0.08	5.47 ± 0.61
+CO ₂	10.75 ± 0.97	11.83 ± 0.85	1.05 ± 0.12 *	6.58 ± 0.70 *
+T	12.16 ± 0.79	11.50 ± 0.48	0.82 ± 0.13	5.08 ± 0.83
+T+CO ₂	10.07 ± 0.41	12.33 ± 0.49	1.15 ± 0.12 *	6.33 ± 0.34 *
Growth conditions	Leaf area (cm ²)	LMA (g m ²)	Water content (%)	
Ambient	293.59 ± 24.04	27.96 ± 0.66 a	84.80 ± 0.36 a	
+CO ₂	326.64 ± 44.70	31.88 ± 1.16 ab	84.05 ± 0.32 ab	
+T	281.79 ± 34.61	29.36 ± 1.52 ab	84.01 ± 0.52 ab	
+T+CO ₂	320.66 ± 15.83	35.49 ± 2.22 b	81.93 ± 1.29 b	

6. Discussion

One purpose of our study was to identify the VOCs emitted by *A. annua* plants and to quantify the emission rates under undisturbed, environmentally controlled conditions. The relative composition we observed in the foliar VOC emissions closely resembled that of the foliar VOC contents, especially when considering that some asymmetry between the compositions is expected due to differences in the volatility of the individual VOCs and due to limitations in the VOC extraction method, notably unaccounted losses of light VOCs during the concentration step of leaf extracts (Ormeno et al., 2011). The compositional similarity of foliar VOC emissions and extract suggests that

the great majority of the emitted VOCs came from the essential oil stored at the tip of the glandular trichomes covering foliage and stems. However, two minor emitted compounds were not detected in the leaf extracts, perhaps because our extraction method was not sensitive enough. Alternatively, these emissions are not part of the essential oil but derive from other small VOC pools. Geranyl acetone for example might be secondary formed from the breakdown of non-volatile metabolites such as carotenoids (Fruekilde et al., 1998; Kask et al., 2016). On the whole, the VOC composition we observed in the emissions as well as in the leaf extract agrees with the results of previous studies on *A. annua*. Artemisia ketone was always identified as the main compound (Woerdenbag et al., 1993; Rapparini et al., 2008; Nibret and Wink, 2010), though its proportion may vary with the chemotype (Woerdenbag et al., 1993), the season and the method of VOC extraction (Ormeno et al., 2011; Nekoei et al., 2012).

As a highly aromatic plant that stores large amounts of VOCs in its glandular trichomes, *A. annua* emissions may essentially contribute to the atmospheric VOC load in rural landscapes where it is cultivated or commonly appears as ruderal or weed species. However, VOC emission rates of aromatic plants determined by enclosure techniques might be easily overestimated, since any mechanical stress leads to the rupture of trichomes, which causes large emission bursts (Niinemets et al., 2011). To avoid such artifacts we used large enclosures avoiding any contact between foliage and chamber wall and flushed chambers overnight after installation of the plants. Proceeding in this way, we observed that the whole foliage of individual *A. annua* plants released VOCs at rates of 1–5 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ under standard assay temperature. This is in the range of those reported by other terpene storing plants (Kesselmeier and Staudt, 1999; Biogenic VOC emission database http://www.es.lancs.ac.uk/cnh_group/download.html; Šimpraga et al., 2019) but 1–2 orders of magnitude lower than those reported by Rapparini et al. (2008) for the same species. The aforementioned emission enhancement by mechanical stress might be the main reason for this discrepancy in addition to other methodological and biological sources of variation such as the choice of cultivar, measurement scale and conditions.

Growing *A. annua* under warmer and/or CO₂-enriched atmospheres hardly affected their overall BVOC emission capacities and had no significant effect on the short-term responses of emissions to assay CO₂ and temperature. Nevertheless, elevated-[CO₂]-grown plants tended to have a lower BVOC emission capacity per foliage dry weight, although this

emission capacity was attributed to an increase in LMA (**Tableau 7**) rather than to a true change of the emission source strength. The increase in LMA was mostly due to an increase in the leaf's dry matter density (for example due to increased starch accumulation under elevated [CO₂]) as indicated by the significant decrease in leaf water content. Changes in leaf structure and composition are commonly observed in plants grown under elevated CO₂ (Zvereva and Kozlov, 2006; Poorter et al., 2009; Sun et al., 2012).

However, growth conditions had no significant effect on VOC contents of *A. annua* foliage that largely varied among individual plant replicates. Intraspecific chemical diversity in VOC production commonly exists in VOC storing plants (see e.g. Woerdenbag et al., 1993; Wu et al., 2011), which could have also increased the data variability in our study of both, VOC contents and emissions. In addition, sporadic losses of VOCs during the extraction might have been contributed to data scattering, most likely some inevitable rupture of trichomes during the leaf sample preparation (i.e. the dissection, weighing and transfer of leaflets to the solvent). Finally as for emissions, variation in foliar VOC contents based on concentrations may not necessarily reflect changes in VOC production but can also result from dilution or concentration effects (Koricheva, 1999) thus further increasing the inconsistency of results within and among studies. Indeed, previous studies examining changes in the yield and composition of essential oils of aromatic herbs or oleoresin of conifers grown under elevated CO₂ and/or elevated temperature reported contrasting effects, of which the majority found no or negative effects of elevated CO₂ (**Tableau 8**).

Tableau 8 : Overview of the effects of growth under elevated CO₂ concentrations or elevated temperature on foliar VOC concentrations of aromatic herbs or conifers reported in the present and previous studies.

CO ₂ effect	Plant species	References	
↗	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Peñuelas and Llusà, (1997)	
	<i>Thymus vulgaris</i>	Vurro et al. (2009)	
	<i>Valeriana jatamansi</i>	Kaundal et al. (2018)	
↘	<i>Salvia officinalis</i>	Nowak et al. (2010)	
	<i>Melissa officinalis</i>	Shoor et al. (2012)	
	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Litvak et al., 2002; Snow et al., 2003	
	<i>Pinus sylvestris</i>	Sallas et al. (2003)	
	<i>Picea abies</i>	Sallas et al. (2003)	
	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Bustos-Segura et al. (2017)	
	<i>Artemisia annua</i>	Present study	
=	<i>Artemisia tridentata</i>	Johnson and Lincoln, (1990)	
	<i>Pinus sylvestris</i>	Kainulainen et al., 1998, Heyworth et al., 1998 ^a ; Sallas et al., 2001	
	<i>Pinus ponderosa</i>	Constable et al. (1999)	
	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Constable et al. (1999)	
	<i>Eucalyptus globulus</i>	McKiernan et al. (2012)	
	<i>Eucalyptus pauciflora</i>	McKiernan et al. (2012)	
	Temperature effect	Plant species	References
	↗	<i>Picea abies</i>	Sallas et al. (2003)
<i>Pinus sylvestris</i>		Sallas et al. (2003)	
<i>Pseudotsuga menziesii</i>		Litvak et al. (2002)	
↘	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Snow et al., 2003; Duan et al., 2019 ^b	
	<i>Valeriana jatamansi</i>	Kaundal et al. (2018)	
=	<i>Artemisia annua</i>	Present study	
	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Duan et al., 2019 ^b	

^a No effect except an increase in α -pinene.

^b Depending on the tree's provenance.

Regarding the short-term influences of [CO₂] and temperature, doubling [CO₂] decreased emissions at high assay temperature but not at standard temperature, whereas switching temperature from 30 to 37 °C always strongly increased emissions, though the degree of increase was apparently higher at low assay [CO₂] than at high assay [CO₂]. Thus, our results revealed a possible interaction in the temperature and CO₂ responses of emissions, suggesting that either the positive effect of temperature is attenuated by high [CO₂] or the inhibitory effect of [CO₂] is enhanced by high temperature. This observation discords with the aforementioned conclusion of storage derived emissions. If *A. annua* VOC emissions are sustained by the large preformed reservoirs in the tips of its glandular trichomes, they should be insensitive to changes of [CO₂] and any temporary variation in the plant's metabolism. Even changes in stomatal aperture should not affect the emission rate, because it is unlikely that the VOCs stored in the extracellular subcuticular cavity of the apical trichome cells diffuse back inside and along the subapical, stalk and basal trichome cells into the leaf parenchyma to leave the leaf via the stomata. Hence, emissions should depend solely on temperature driving the volatilization and diffusion through the cuticle of the trichome

tips. A possible explanation for this apparent discrepancy is that a second, CO₂-responsive de-novo synthesis VOC pool exists in the photosynthetic leaf parenchyma, which fuels a fraction of the total *A. annua* VOC release. Indeed, Tellez et al. (1999) found small amounts of SQs in the foliage extracts of glandless *A. annua* phenotypes and traces of ocimene indicating that isoprenoids are also produced outside trichomes. However, we found no ocimene emission in our study and there was no difference between the apparent CO₂ responses of compound classes. Furthermore, high-CO₂ inhibition of de-novo synthesized isoprenoid emissions in photosynthesizing tissues occurs typically at low temperatures and not at high temperatures (Sharkey and Monson, 2014), which is the opposite what we have observed in the present study on *A. annua* emissions. An alternative explanation is that the CO₂ sensitive part of the emissions stemmed from the young growing leaves and apex of the enclosed foliage. Räisänen et al. (2008) observed that elevated CO₂ and temperature affects terpene emissions from Scots pine saplings only during the period of shoot growth indicating that the responsiveness of emissions could be associated with oleoresin synthesis in the growing tissues. In *A. annua* as for many other VOC storing plants (e.g. Turner et al., 2000; Vendemiatti et al., 2017), the production of essential oil takes place in developing trichomes and ceases when the reservoirs are filled and foliage becomes mature (Towler and Weathers, 2015; Tan et al., 2015). There, large amounts of isoprenoids are de-novo synthesized in the non-green apical trichome cells and subsequently actively excreted into the subcuticular space (Olsson et al., 2009; Tissier et al., 2017), during which a fraction could leak out in the air. Indeed, Lu et al. (2002) observed that the transcript level of a terpene synthase is much higher in juvenile than in mature leaves of *A. annua* and that the temporal variations in transcript levels correlates with those of foliar emissions and contents. This suggests that some terpenes produced in juvenile foliage are not entirely sequestered and stored in glandular trichomes, but are released directly after synthesis (Lu et al., 2002). Given that the isoprenoid production there relies at least partly on photosynthate imports via phloem transport (Schuurink and Tissier, 2019), is influenced by stress hormones (Hao et al., 2017) and cross talks with other secondary metabolite pathways (Ma et al., 2018), it is plausible that it respond differently to CO₂ than the constitutive synthesis of isoprene in photosynthetic source tissues.

To conclude, we observed no relevant long-term, acclimation effect of elevated temperature and CO₂ on the overall VOC production capacity of *A. annua* plants, apart from

a general CO₂ fertilization effect on plant growth and leaf structure. Thus our results suggest that considering short-term responses of emissions is sufficient to predict their future evolution. Contrary to isoprene emissions, *A. annua* emissions became CO₂-inhibited at high temperature and not at moderate temperature thus reducing the apparent temperature response of 19% emission increase per °C to 15% °C⁻¹. More in deep studies over larger CO₂ and temperature ranges are needed to corroborate and precise the antagonistic interaction between these two factors and the underlying mechanisms. Furthermore, we need to know whether this phenomena is common in BVOC storing plant species and whether it is constrained to the growing vegetative phase. If so, the release of VOCs from *A. annua* and possibly other aromatic plants would increase less rapidly in a warmer and more CO₂-enriched world due to the more frequent negative feedback of CO₂ on their emissions.

7. Acknowledgements

This study was funded by the project “ODORSCAPE” of the French National Research Agency (ANR15-CE02-010-01) with support of the LabEx CeMEB, an ANR "Investissements d'avenir" program (ANR-10-LABX-04-01). We thank Mélanie Colombier for carrying out preliminary tests and Dr. Maude Toigo for her valuable advices on statistical analyses. We are grateful to all members of the PACE and TE platform staffs for their technical assistance, and in particular to Bruno Buatois and David Degueldre.

IV. Effets court- et long-terme du CO₂ et de la température sur les émissions du chêne vert (*Quercus ilex*)

1. Contexte

Les terpénoïdes volatiles émis par la végétation terrestre représentent la classe la plus importante et la plus diversifiée de Composés Organiques Volatils (COVs) libérés dans l'atmosphère (Kesselmeier & Staudt, 1999). Les terpénoïdes sont des composés dont le squelette de carbones est composé d'unités de C5. Selon le nombre d'unités, ils sont subdivisés en isoprène (C5), monoterpènes (C10), sesquiterpènes (C15) et plus (> C15). Tous les terpénoïdes sont synthétisés via un précurseur commun, l'isopentenyl pyrophosphate (IPP) (McGarvey & Croteau, 1995). L'IPP une fois produit peut être transformé en son isomère, le diméthylallyl pyrophosphate (DMAPP) par l'isopentenyl-PP isomérase, puis en présence de l'isoprène synthase, le DMAPP est transformé en isoprène. En ajoutant une nouvelle unité IPP au DMAPP, on obtient le geranylpyrophosphate (GPP), qui va être à l'origine de la formation de monoterpènes et en ajoutant deux unités au DMAPP on obtient le farnesylpyrophosphate (FPP) à l'origine de la formation des sesquiterpènes. Outre leurs fonctions écologiques dans la reproduction végétale et dans la défense des plantes contre les stress biotiques et abiotiques (Holopainen et al., 2010), les terpénoïdes et principalement les monoterpènes et les sesquiterpènes sont impliqués dans des processus chimiques qui régulent plusieurs composants de l'atmosphère terrestre (Laothawornkitkul et al., 2009). Ils modifient notamment les concentrations de gaz à effet de serre en influençant la formation d'ozone et la durée de vie du méthane dans la troposphère et modifient les propriétés optiques de l'atmosphère en favorisant la formation et la croissance d'aérosols organiques secondaires et de noyaux de condensation des nuages (Sartelet et al., 2012 ; Ziemann & Atkinson, 2012). Les terpénoïdes sont donc des acteurs potentiels du changement global, qui se caractérise par une augmentation de la température moyenne et de la concentration des gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, le méthane et l'ozone mais aussi par un changement de fréquence et d'intensité des événements extrêmes. La température et la concentration de CO₂ n'ont cessés d'augmenter depuis la fin du XIX^e siècle et les modèles prévoient que la température moyenne devrait augmenter de 2 à 6 °C et que le niveau de CO₂ moyen devrait

doubler pour atteindre 800 ppm d'ici 2100 (Pachauri et al., 2014). Le degré d'implication des COV dans le changement global et l'importance du feedback de ce dernier sur les émissions volatiles restent à clarifier. Pour comprendre comment le climat évoluera dans les prochaines décennies, la quantification et la compréhension des mécanismes déterminant leurs émissions est d'un grand enjeu.

Les mécanismes d'émission de l'isoprène ont été largement étudiés par la communauté scientifique et sont donc relativement bien connus (Guenther et al., 1991, 1993 ; Sharkey & Yeh, 2001 ; Sharkey et al., 2007). L'isoprène est principalement émis par les plantes sans structures de stockage spécialisées comme les chênes, les peupliers et les saules (Kesselmeier & Staudt, 1999 ; Staudt & Lhoutellier, 2011) et n'est jamais accumulé en grandes quantités dans les feuilles. Il est synthétisé à partir du carbone photosynthétique à l'intérieur des chloroplastes et est directement relâché dans l'environnement par les stomates (Fall & Monson, 1992 ; Loreto et al., 2001). Son émission est donc liée à sa biosynthèse et régulée par la lumière et la température (Grote & Niinemets, 2008 ; Laothawornkitkul et al., 2009 ; Guidolotti et al., 2019). Une température élevée à court terme augmente de façon exponentielle l'émission d'isoprène jusqu'à un optimum autour de 40 °C à partir duquel l'émission diminue. La réponse de la lumière à l'isoprène suit la forme d'une hyperbole qui se stabilise sous une forte lumière (Grote & Niinemets, 2008). De par leur origine photosynthétique, les émissions d'isoprénoides sont également dépendantes de la concentration en CO₂ et sont limitées à de trop faibles apports en CO₂ (Loreto & Sharkey, 1990) mais inhibées à de trop hautes concentrations. Il a notamment été montré chez l'isoprène que l'augmentation court-terme de la concentration en CO₂ inhibe l'émission et donc la synthèse d'isoprène via la réduction de la taille du pool de DMAPP chloroplastique (Rasulov et al., 2009 ; Wilkinson et al., 2009 ; Li & Sharkey, 2013 ; Sun et al., 2013). L'effet inhibiteur d'une concentration élevée de CO₂ cesse à de fortes températures (environ 35 °C), ce qui implique que le DMAPP est à nouveau disponible lorsque les deux paramètres sont élevés. Les effets individuels à long terme d'une concentration en CO₂ et d'une température élevée sur l'isoprène ont fait également l'objet de nombreuses études et sont similaires aux effets observés à court-terme (voir Peñuelas et Staudt, 2010). La croissance sous température élevée augmente les émissions d'isoprène (Fortunati et al., 2008), la croissance sous CO₂ les diminue (Rosenstiel et al., 2003) même si certaines études ne trouvent aucun effet des deux facteurs (Monson et al., 2007 ; Loreto et al., 2007 ; Calfapietra et al., 2007).

Il a été montré dans la littérature que la réponse court- et long-terme à la température et au CO₂ des émissions de monoterpènes chez les espèces ne possédant pas de structures de stockage est similaire à celle de l'isoprène. Cependant, certaines études ont montré que de par la plus grande solubilité de certains monoterpènes oxygénés tels que le Linalool, la réponse des monoterpènes pouvait différer de celle observée pour l'isoprène (Loreto et al., 1996a). De plus, de récentes revues méta-analytiques sur les effets des facteurs abiotiques sur les terpénoïdes ont montré que les émissions d'isoprène seraient globalement plus affectées que les émissions de monoterpènes et qu'il existait notamment un manque d'informations sur les effets combinés des deux facteurs (Holopainen et al., 2018 ; Feng et al., 2019a).

Le chêne vert (*Quercus ilex*) est un chêne feuillu sempervirent retrouvé principalement dans la partie centre-ouest du bassin méditerranéen, couvrant une surface allant du Maroc jusqu'au nord de l'Italie et de la France (Reille, 1992 ; De Rigo et al., 2016). Les chênes ne possèdent pas de structures de stockage et la grande majorité d'entre eux sont de forts émetteurs d'isoprène, à l'image de *Quercus alba*, *Quercus pubescens*, *Quercus rubra* (voir Kesselmeier & Staudt, 1999) mais *Quercus ilex* est l'un des rares à émettre une grande quantité de monoterpènes (Staudt & Bertin, 1998 ; Staudt et al., 2003). Comprendre l'impact des facteurs abiotiques sur les émissions de *Quercus ilex* est donc essentiel pour modéliser et prévoir le climat futur de la région méditerranéenne et de l'Europe.

Le but de cette étude a été de répondre aux questions suivantes : est-ce que la croissance sous climat enrichi en CO₂ et/ou en température affecte la capacité d'émission de *Quercus ilex* ? Est-ce que les monoterpènes individuels répondent de la même façon que le total des émissions ? Est-ce que la réponse court-terme des monoterpènes du chêne vert dépend des conditions de croissance ? Enfin, quel est l'impact des facteurs du changement climatique sur les paramètres photosynthétiques et physiologiques du chêne ? Pour répondre à ces questions, des chênes verts ont été cultivés sous quatre régimes de température et de CO₂ (2 niveaux de température associés à 2 niveaux de CO₂) et la réponse court-terme des émissions à l'augmentation progressive de la concentration en CO₂ a été étudiée à deux températures de mesure.

2. Résultats

a. Identité des COVs

Les analyses se sont portées sur un total de 18 arbres. Sur les volatils détectés dans nos échantillons, seules l' α -Pinene, le Sabinene, le β -Pinene, le Myrcene et le Limonene ont été quantifiés. Parmi ces 18 chênes verts, 13 sont de type Pinene et 5 sont de type Limonene. En conditions standards ($T = 30\text{ °C}$ et $[\text{CO}_2] = 400\text{ ppm}$) et sur la moyenne des 4 traitements long-terme des 2 chémotypes, les molécules les plus émises sont l' α -Pinene ($10.6 \pm 1.4\ \mu\text{g g}^{-1}\text{ h}^{-1}$), le β -Pinene ($9.2 \pm 1.3\ \mu\text{g g}^{-1}\text{ h}^{-1}$), le Limonene ($8.0 \pm 2.1\ \mu\text{g g}^{-1}\text{ h}^{-1}$), le Myrcene ($5.1 \pm 0.9\ \mu\text{g g}^{-1}\text{ h}^{-1}$) et le Sabinene ($2.7 \pm 0.5\ \mu\text{g g}^{-1}\text{ h}^{-1}$) (**Tableau 9**).

Tableau 9 : Effet du traitement long-terme sur les moyennes d'émissions ($\mu\text{g g}^{-1}\text{ h}^{-1}$) +/- SEM des cinq composés majeurs chez *Quercus ilex* ($n = 4-5$) mesurés en conditions standards ($T = 30\text{ °C}$ et $[\text{CO}_2] = 400\text{ ppm}$).

Traitement long-terme Composé	Témoin $n = 4$	+CO ₂ $n = 4$	+T $n = 5$	+T+CO ₂ $n = 5$	Moyenne $n = 18$
α -Pinene	6.92 ± 1.98	10.91 ± 4.1	12.81 ± 2.93	11.79 ± 1.76	10.61 ± 1.36
Sabinene	1.24 ± 0.35	1.88 ± 0.63	3.6 ± 1.21	3.95 ± 0.93	2.67 ± 0.50
β -Pinene	5.41 ± 1.47	10.53 ± 4.32	10.15 ± 2.05	10.76 ± 2.22	9.21 ± 1.29
β -Myrcene	2.7 ± 0.41	6.81 ± 2.45	4.44 ± 0.61	6.4 ± 2.34	5.09 ± 0.88
Limonene	13.53 ± 6.43	11.07 ± 4.91	5.23 ± 2.84	2.16 ± 0.15	8.00 ± 2.07
Total	29.8 ± 9.39	41.2 ± 6.87	36.23 ± 4.84	35.06 ± 5.63	35.57 ± 3.13

b. Effet long-terme du CO₂ et de la température sur le chêne vert

i. Effet sur le métabolisme primaire du chêne vert

Les conditions de croissance ont affecté significativement le taux de photosynthèse ($F = 16.39$, $df = 3$, $P < 0.0001$) et la conductance stomatique des chênes ($F = 13.36$, $df = 3$, $P < 0.0001$). Les plantes issues du traitement +T ont un taux de photosynthèse inférieur aux plantes issues du traitement témoin, +CO₂ et +T+CO₂ ($P < 0.0001$ pour tous) mais aucune autre différence n'est trouvée entre les autres traitements ($P > 0.1$ pour toutes les comparaisons) (**Figure 39**). La conductance stomatique des plantes du traitement +T+CO₂ est significativement plus grande que celles des traitements témoin, +CO₂ et +T ($P = 0.002$, 0.02 et < 0.0001 respectivement) et la conductance stomatique des arbres du traitement +CO₂ est plus élevée que celles du traitement +T ($P = 0.02$). La conductance stomatique du traitement témoin n'est pas différente de celles des traitements +CO₂ et +T ($P > 0.1$) (**Figure 39**).

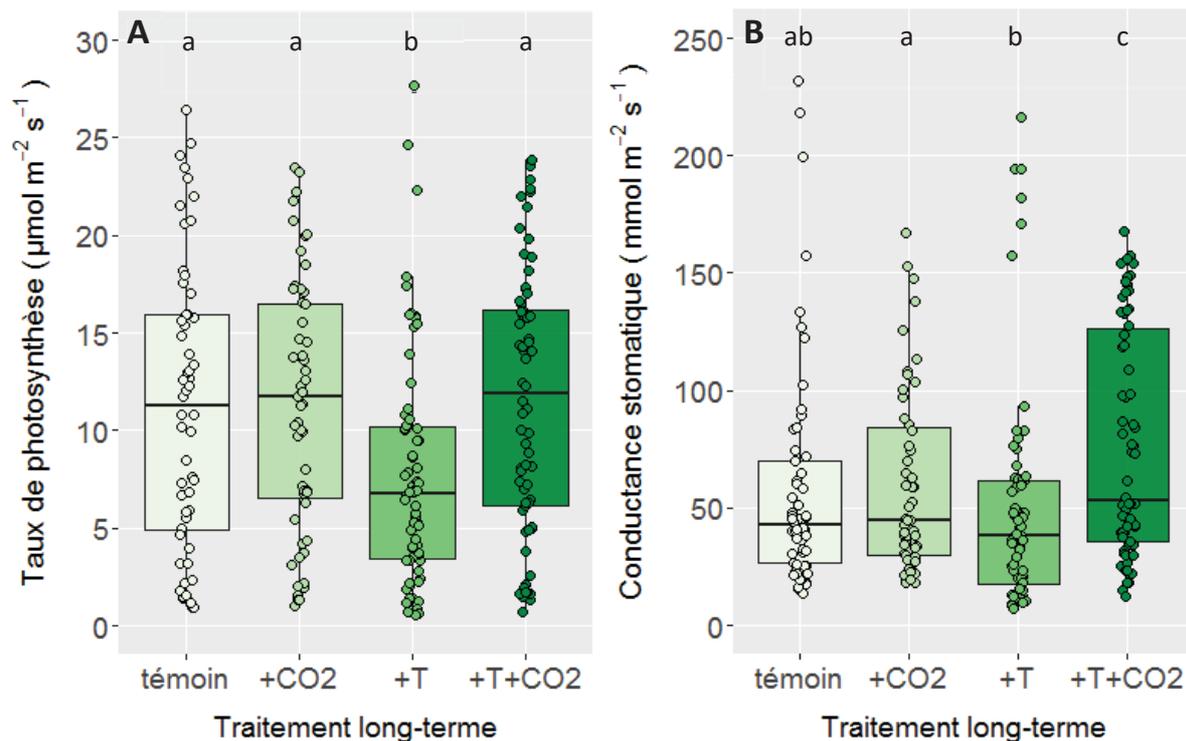


Figure 39 : Effet du traitement long-terme sur A, le taux de photosynthèse ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) et B, la conductance stomatique ($\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de *Quercus ilex* ($n = 4-5$). Chaque point représente une mesure. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil α de 0.05.

La surface foliaire moyenne des feuilles de mesures a considérablement varié entre les traitements ($F = 6.38$, $df = 3$, $P = 0.006$). Les feuilles du traitement +T sont significativement plus petites que les feuilles des traitements témoin ($P = 0.01$) et +CO₂ ($P = 0.02$) et les feuilles du traitement +T+CO₂ sont marginalement plus petites que les feuilles du traitement témoin ($P = 0.09$). Le traitement long-terme a impacté significativement le poids frais ($F = 9.15$, $df = 3$, $P = 0.001$) et le poids sec des feuilles ($F = 8.57$, $df = 3$, $P = 0.002$). Le poids frais et sec des feuilles des arbres du traitement +T étaient significativement inférieurs aux poids frais et sec du traitement témoin ($P = 0.003$ et 0.002 respectivement) et du traitement +CO₂ ($P = 0.003$ et 0.006 respectivement) (**Tableau 10**).

Les arbres des différents traitements long-terme ne diffèrent pas dans le nombre de feuilles ($F = 2.03$, $df = 3$, $P = 0.16$) et dans la hauteur ($F = 2.35$, $df = 3$, $P = 0.12$), seul un effet global positif d'une forte concentration en CO₂ a été trouvé dans les deux cas ($P = 0.02$ et 0.015 respectivement). Aucun effet du traitement long-terme a été trouvé sur le nombre de branches ($F = 2.06$, $df = 3$, $P = 0.15$), sur les mesures SPAD ($F = 0.94$, $df = 3$, $P = 0.45$) et sur le LMA ($F = 1.49$, $df = 3$, $P = 0.26$) (**Tableau 10**).

Tableau 10 : Effet du traitement long-terme sur le nombre de feuilles, le nombre de branches, la hauteur, les mesures SPAD, la surface foliaire, le poids frais, le poids sec et le LMA chez *Quercus ilex*. Les mesures SPAD, de surface foliaire, de poids frais, de poids sec et de LMA ont été uniquement réalisées sur les feuilles de mesure des COVs (deux par arbre). Les moyennes +/- SEM annotées avec différentes lettres sont significativement différentes au seuil $\alpha = 0.09$, les astérisques indiquent un effet individuel du facteur du CO₂.

Traitement long-terme	Nombre de feuilles n = 4 - 5	Nombre de branches n = 4 - 5	Hauteur (cm) n = 4 - 5	SPAD n = 8 - 10
témoin	32.25 ± 7.11 a	1.75 ± 0.75 a	18.45 ± 1.74 a	46.59 ± 3.07 a
+CO ₂	46.75 ± 11.09 a*	1.50 ± 0.50 a	35.73 ± 8.61 a*	40.73 ± 0.61 a
+T	25.20 ± 1.88 a	1.00 ± 0.00 a	18.92 ± 1.33 a	42.43 ± 1.33 a
+T+CO ₂	51.00 ± 14.14 a*	2.40 ± 0.51 a	32.38 ± 10.01 a*	45.10 ± 1.40 a

Traitement long-terme	Surface foliaire (cm ²) n = 8 - 10	Poids frais (g) n = 8 - 10	Poids sec (g) n = 8 - 10	LMA (g cm ²) n = 8 - 10
témoin	7.00 ± 0.87 a	0.21 ± 0.02 a	0.12 ± 0.01 a	168.40 ± 7.79 a
+CO ₂	6.37 ± 0.36 ac	0.20 ± 0.01 a	0.11 ± 0.01 a	170.34 ± 5.88 a
+T	3.95 ± 0.29 b	0.10 ± 0.01 b	0.06 ± 0.01 b	152.85 ± 4.59 a
+T+CO ₂	4.64 ± 0.30 bc	0.14 ± 0.01 ab	0.08 ± 0.01 ab	171.39 ± 4.56 a

ii. Effet sur les quantités totales de COVs émis par le chêne vert

Le traitement long-terme n'impacte pas significativement la quantité totale de COVs émis par *Quercus ilex* sur l'ensemble des données court-terme ($F = 0.44$, $df = 3$, $P = 0.73$), et il n'existe pas d'effet individuels des facteurs de la température ($F = 0.009$, $df = 1$, $P = 0.92$) et de la concentration en CO₂ ($F = 0.18$, $df = 1$, $P = 0.68$) et pas d'interaction entre les deux facteurs ($F = 0.19$, $df = 1$, $P = 0.67$) (**Figure 40**).

Aucune différence entre les quatre traitements long-terme n'a été trouvée sur les émissions des COVs individuels (α -Pinene : $F = 0.12$, $df = 3$, $P = 0.95$; β -Pinene : $F = 0.19$, $df = 3$, $P = 0.90$; Sabinene : $F = 0.73$, $df = 3$, $P = 0.55$; β -Myrcene : $F = 0.94$, $df = 3$, $P = 0.45$; Limonene : $F = 2.50$, $df = 3$, $P = 0.11$). Aucun effet individuel du CO₂ ou de la température n'a été trouvé sur les 5 COVs majeurs ($P > 0.1$ pour tous).

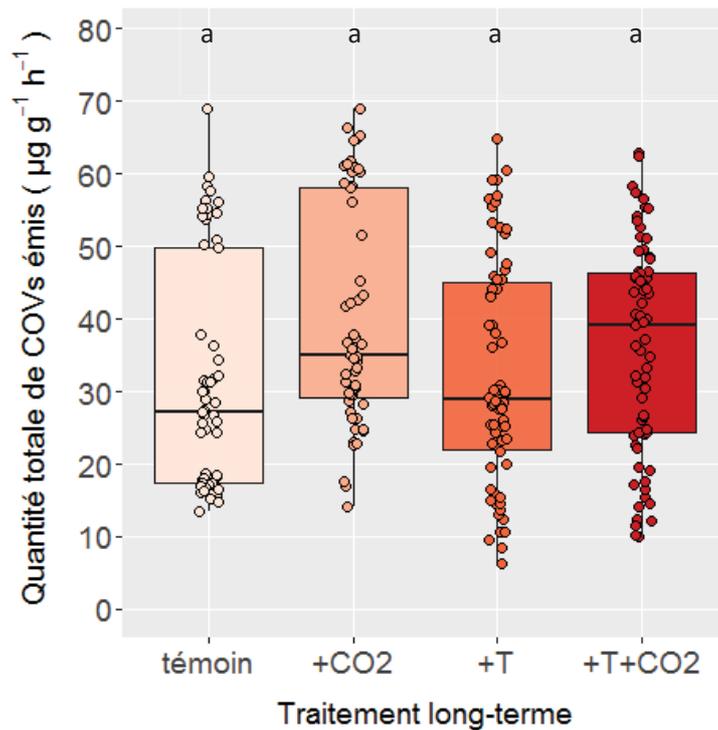
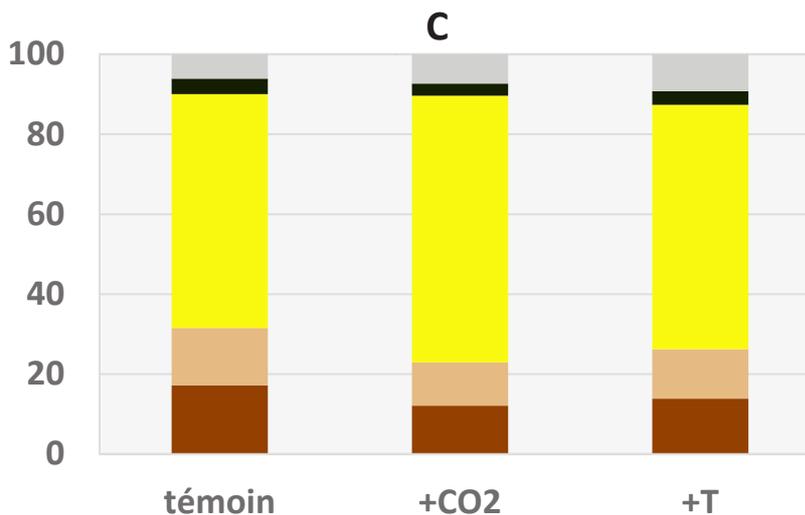
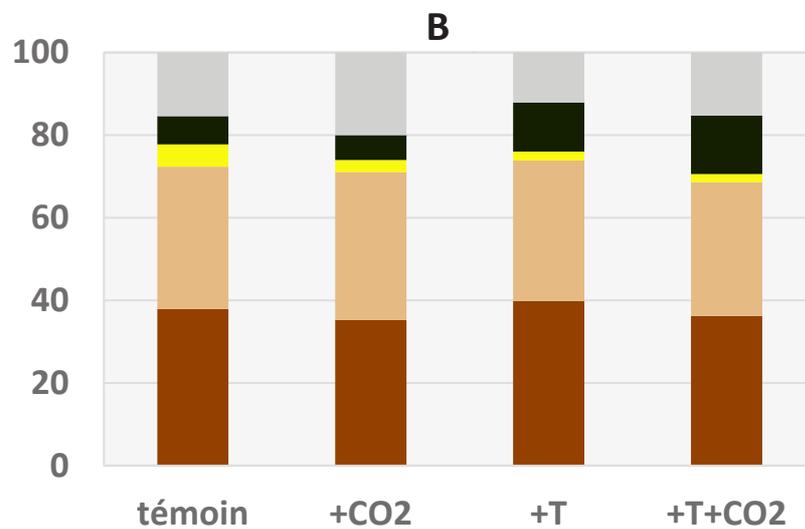
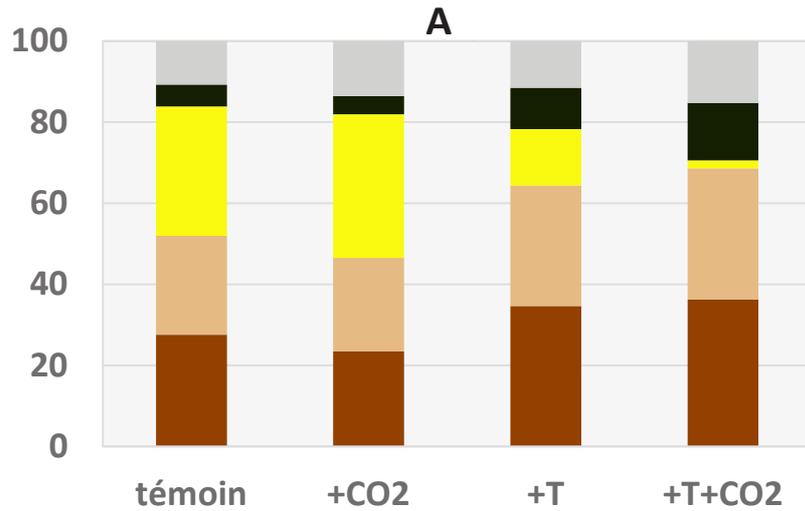


Figure 40 : Effet du traitement long-terme sur la quantité totale de COVs émis ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) par *Quercus ilex* (n = 4-5). Les différentes lettres indiquent une différence significative au seuil $\alpha = 0.05$. Chaque point représente une mesure.

iii. Effet sur les proportions de COVs dans les émissions du chêne vert

Les quantités de chaque COV individuel ont été rapportées en pourcentage du total. Les conditions long-terme n'ont pas affectées significativement les proportions d'aucun des composés (α -Pinene : $F = 1.46$, $df = 3$, $P = 0.27$; β -Pinene : $F = 0.76$, $df = 3$, $P = 0.53$; Sabinene : $F = 1.96$, $df = 3$, $P = 0.17$; β -Myrcene : $F = 0.49$, $df = 3$, $P = 0.69$; Limonene : $F = 2.41$, $df = 3$, $P = 0.12$). Les variations de proportions entre les traitements long-terme observées sur la **Figure 41.A** sont uniquement dû à un effet chémotype significatif sur les proportions d' α -Pinene ($F = 52.15$, $df = 1$, $P = 3.10\text{e-}09$), de β -Pinene ($F = 48.4$, $df = 1$, $P = 1.68\text{e-}10$), de β -Myrcene ($F = 3.46$, $df = 1$, $P = 0.07$) et de Limonene ($F = 3.99$, $df = 1$, $P = 0.047$). Il n'y a pas d'effet du chémotype sur les proportions de Sabinene ($F = 2.83$, $df = 1$, $P = 0.10$).



■ beta-Myrcene ■ Sabinene ■ Limonene ■ beta-Pinene ■ alpha-Pinene

Figure 41 : Composition en pourcentage du total des profils des émissions de *Quercus ilex* en fonction du traitement long-terme et du chémotype. A, tous les chémotypes, B, uniquement les chênes chémotype Pinene, C, uniquement les chênes chémotype Limonene.

c. Effet court-terme du CO₂ et de la température sur le chêne vert

i. Effet sur le métabolisme primaire du chêne vert

La réponse court-terme de la photosynthèse et de la conductance stomatique aux paramètres de température et de CO₂ n'a pas été impactée par le traitement long-terme ($F = 0.72$; $df = 39$; $P = 0.88$ et $F = 0.32$; $df = 39$; $P = 0.99$ respectivement).

Le taux de photosynthèse des feuilles des chênes est significativement impacté par les conditions court-terme ($F = 127.92$; $df = 13$; $P < 2.2e-16$). Le taux moyen augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en CO₂ quelle que soit la température court-terme ($F = 275.27$; $df = 6$; $P < 2.2e-16$) jusqu'à atteindre un palier à 800 ppm au-delà duquel les différences entre les traitements ne sont plus significatives ($P > 0.1$). Le taux de photosynthèse n'augmente pas avec l'augmentation de la température de 30 à 35 °C sauf à une concentration en CO₂ de 2000 ppm ($P = 0.03$) (**Figure 42**).

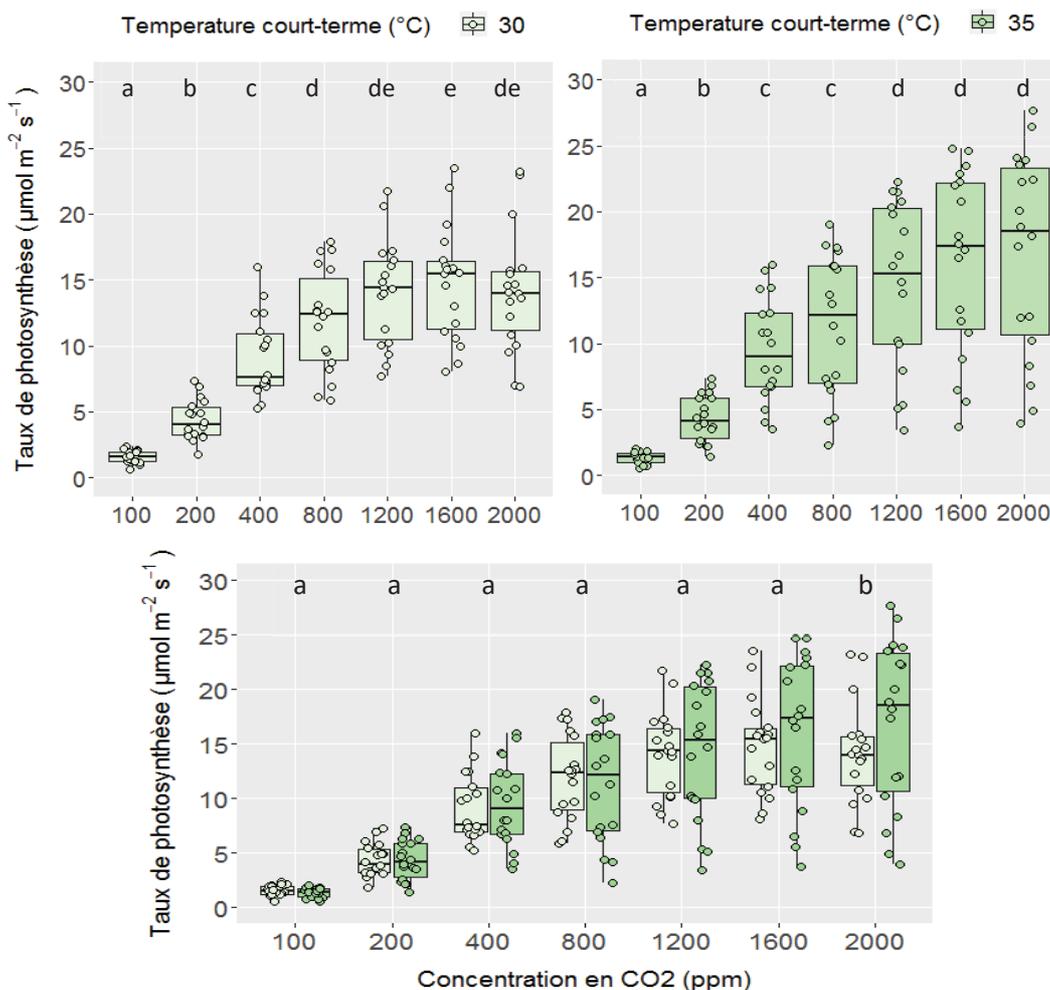


Figure 42 : Effet de l'augmentation graduelle de la concentration en CO₂ court-terme sur le taux de photosynthèse (µmol m⁻² s⁻¹) en fonction de deux températures court-terme (30 et 35°C). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil α = 0.05. Chaque point représente une mesure.

La conductance stomatique des feuilles des chênes est également significativement impactée par les conditions court-terme ($F = 90.84$; $df = 13$; $P < 2.2e-16$). A l'inverse de la photosynthèse, la conductance diminue avec l'augmentation de la concentration en CO_2 à partir de 800 ppm indépendamment de la température court-terme ($F = 199.34$; $df = 6$; $P < 2.2e-16$). Aucun effet de la température n'a été trouvé sur la conductance stomatique ($P > 0.1$ pour toutes les concentrations en CO_2) (**Figure 43**).

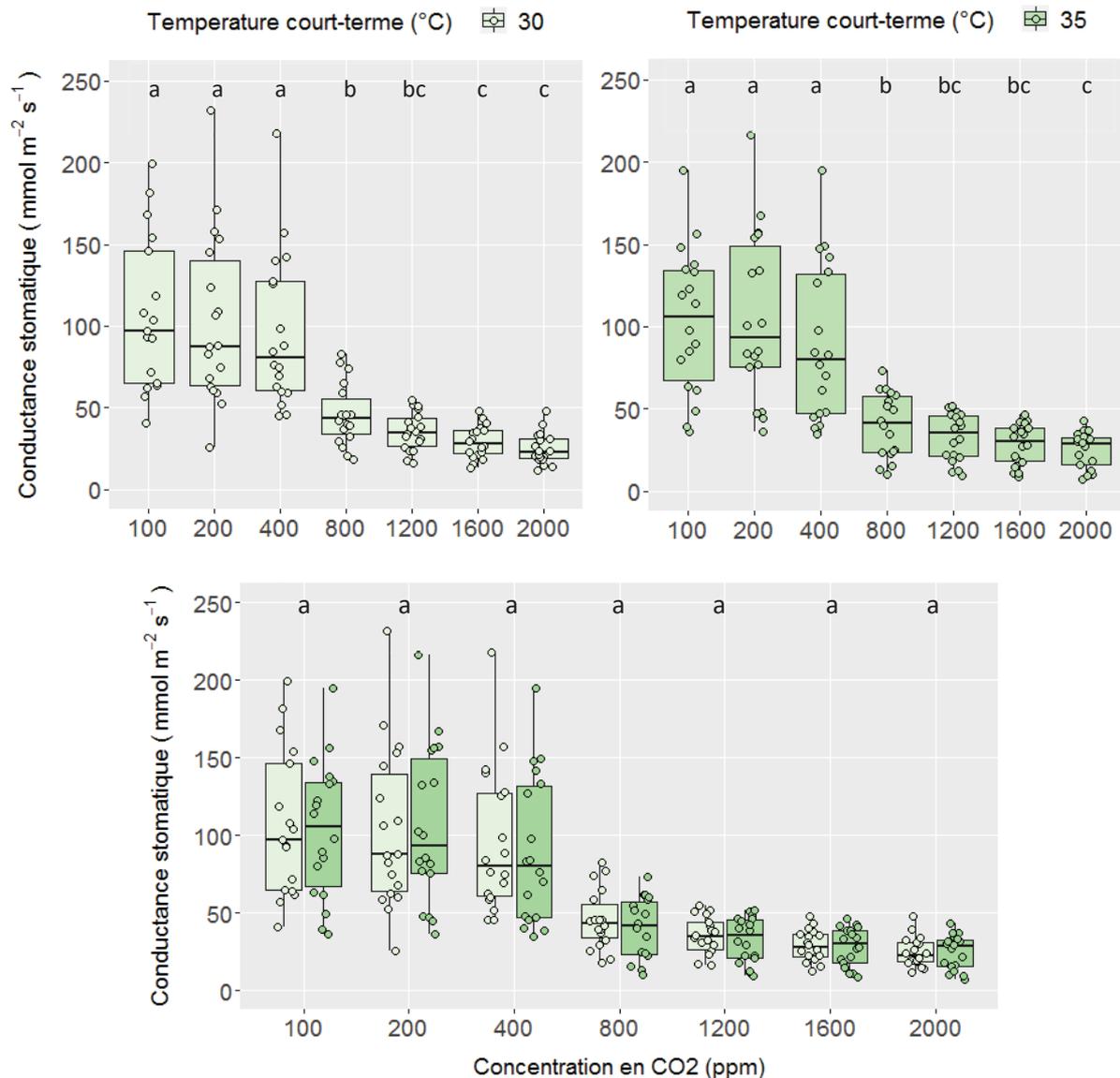


Figure 43 : Effet de l'augmentation graduelle de la concentration en CO_2 court-terme sur la conductance stomatique ($\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) en fonction de deux températures court-terme (30 et 35°C). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0.05$. Chaque point représente une mesure.

Le taux de photosynthèse est positivement corrélé au taux de transport d'électrons photosynthétiques à une température de mesure de 30°C ($P = 0.002$, $R^2 = 0.47$) et à une température de mesure de 35°C ($P < 0.0001$, $R^2 = 0.72$) (**Figure 44**).

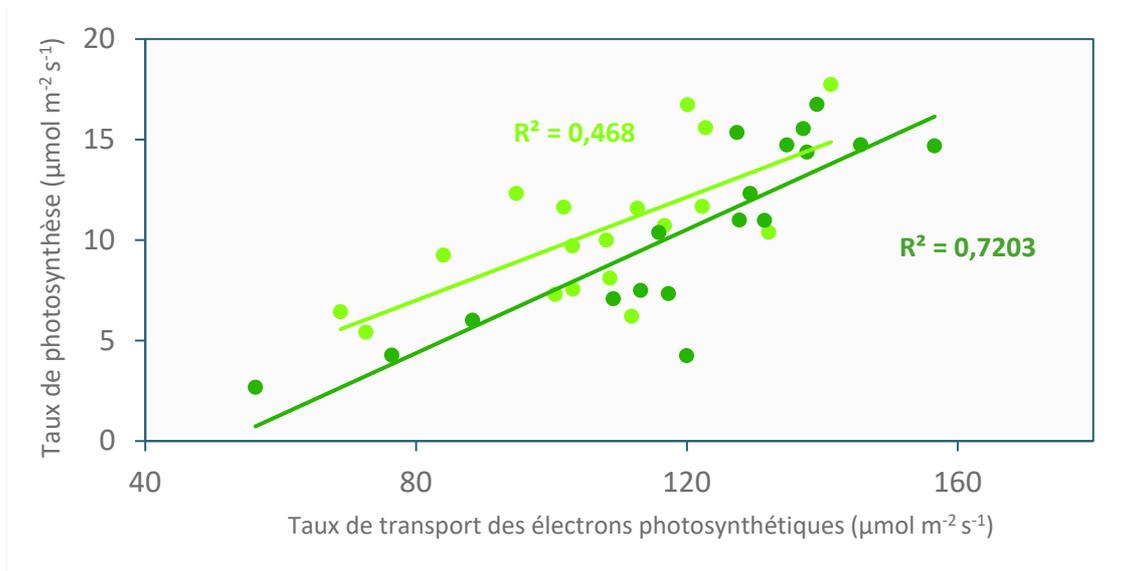


Figure 44 : Corrélation entre le taux de photosynthèse ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) et le taux de transport d'électrons photosynthétiques ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) chez *Quercus ilex* mesurés à 30°C (vert clair) et à 35°C (vert foncé). Chaque point représente la moyenne des mesures sous différents CO_2 pour un même arbre.

ii. Effet sur le total de COVs et les COVs individuels du chêne vert

La réponse court-terme des émissions de COVs aux paramètres de température et de CO_2 n'a pas été impactée par le traitement long-terme ($F = 1.19$; $df = 39$; $P = 0.22$).

La quantité totale de COVs émis est significativement modifiée par le traitement court-terme ($F = 6.09$, $df = 13$, $P = 2.25\text{e-}09$) (**Figure 45**). L'effet de la concentration en CO_2 dépend de la température court-terme ($F = 4.10$, $df = 6$, $P = 0.0006$) : A 30°C, la quantité de COVs émis ne varie pas avec l'augmentation de la concentration en CO_2 jusqu'à 800 ppm mais diminue progressivement au-delà. A 35°C, l'effet négatif d'une forte concentration en CO_2 n'est plus observé ($P > 0.1$ pour toutes les comparaisons). A forte concentration en CO_2 , les émissions de COVs sont significativement plus faibles à 30°C qu'à 35°C ($[\text{CO}_2] = 800$ ppm, $P = 0.04$; $[\text{CO}_2] = 1200$ ppm ; $P = 0.08$; $[\text{CO}_2] = 1600$ ppm ; $P < 0.0001$; $[\text{CO}_2] = 2000$ ppm ; $P < 0.0001$).

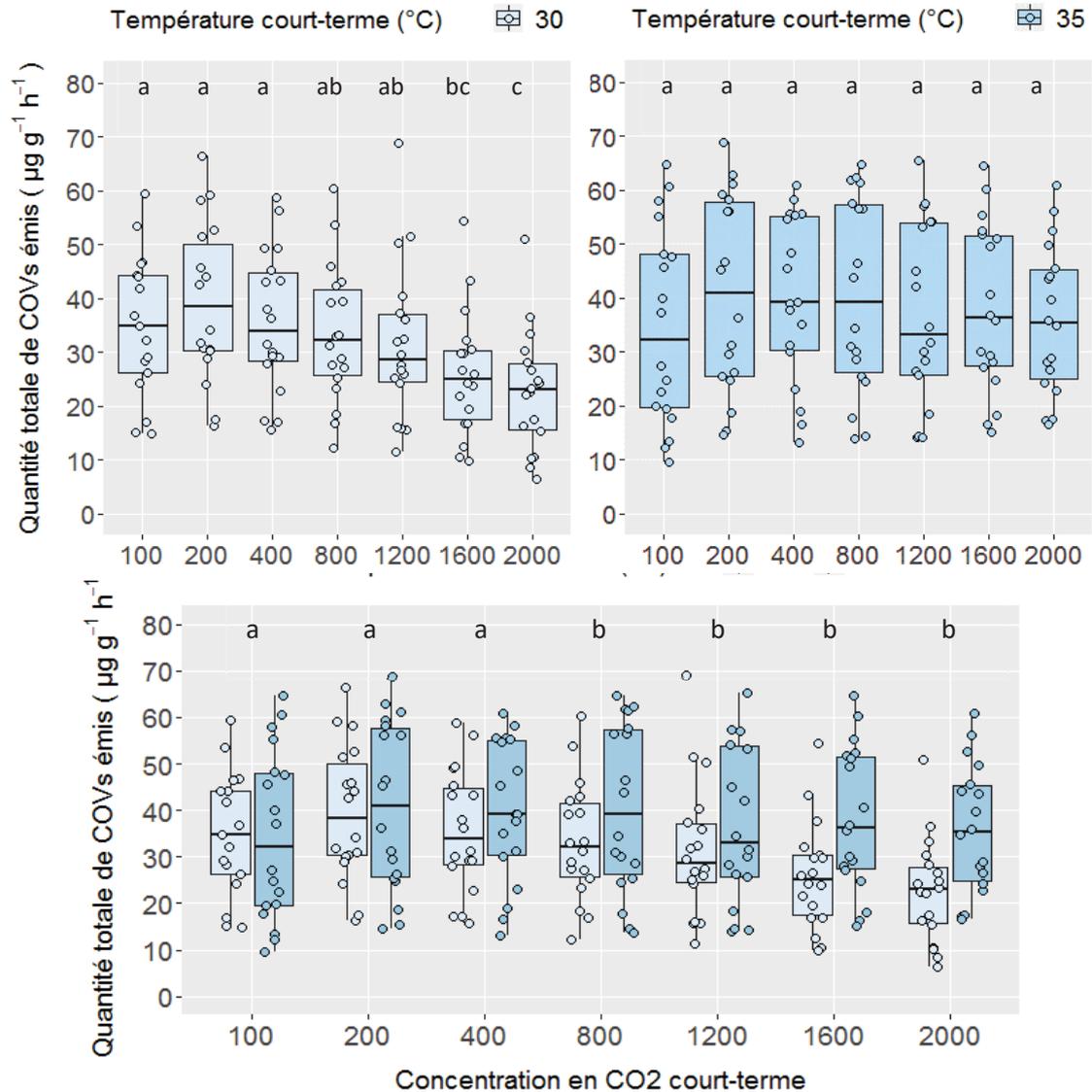


Figure 45 : Effet de l'augmentation graduelle de la concentration en CO₂ court-terme sur la moyenne de COVs émis (µg g⁻¹ h⁻¹) en fonction de deux températures court-terme (30 et 35°C). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil α = 0.09. Chaque point représente une mesure.

Les quantités de COVs individuels sont significativement modifiées par le traitement court-terme (α -Pinene : $F = 5.96$, $df = 13$, $P = 3.67e-09$; β -Pinene : $F = 5.57$, $df = 13$, $P = 1.72e-08$; Sabinene : $F = 6.12$, $df = 13$, $P = 1.99e-09$; β -Myrcene : $F = 6.39$, $df = 13$, $P = 6.77e-10$; Limonene : $F = 10.20$, $df = 13$, $P = 5.72e-16$). De la même façon que pour le total de COVs, la quantité de chaque COVs émis ne varie pas avec l'augmentation de la concentration en CO₂ à 30°C jusqu'à 800 ppm mais diminue progressivement au-delà. A 35°C, l'effet négatif d'une forte concentration en CO₂ n'est plus observé ($P > 0.1$ pour toutes les comparaisons).

iii. Corrélation de l'émission de COVs avec les paramètres photosynthétiques

La quantité totale de COVs émis est positivement corrélée au taux de photosynthèse à une température de mesure de 30°C ($P = 0.0004$, $R^2 = 0.55$) et à une température de mesure de 35°C ($P = 0.001$, $R^2 = 0.49$) ainsi qu'au taux de transport d'électrons photosynthétiques à une température de mesure de 30°C ($P = 0.001$, $R^2 = 0.48$) et à une température de mesure de 35°C ($P = 0.0006$, $R^2 = 0.53$) (Figure 46).

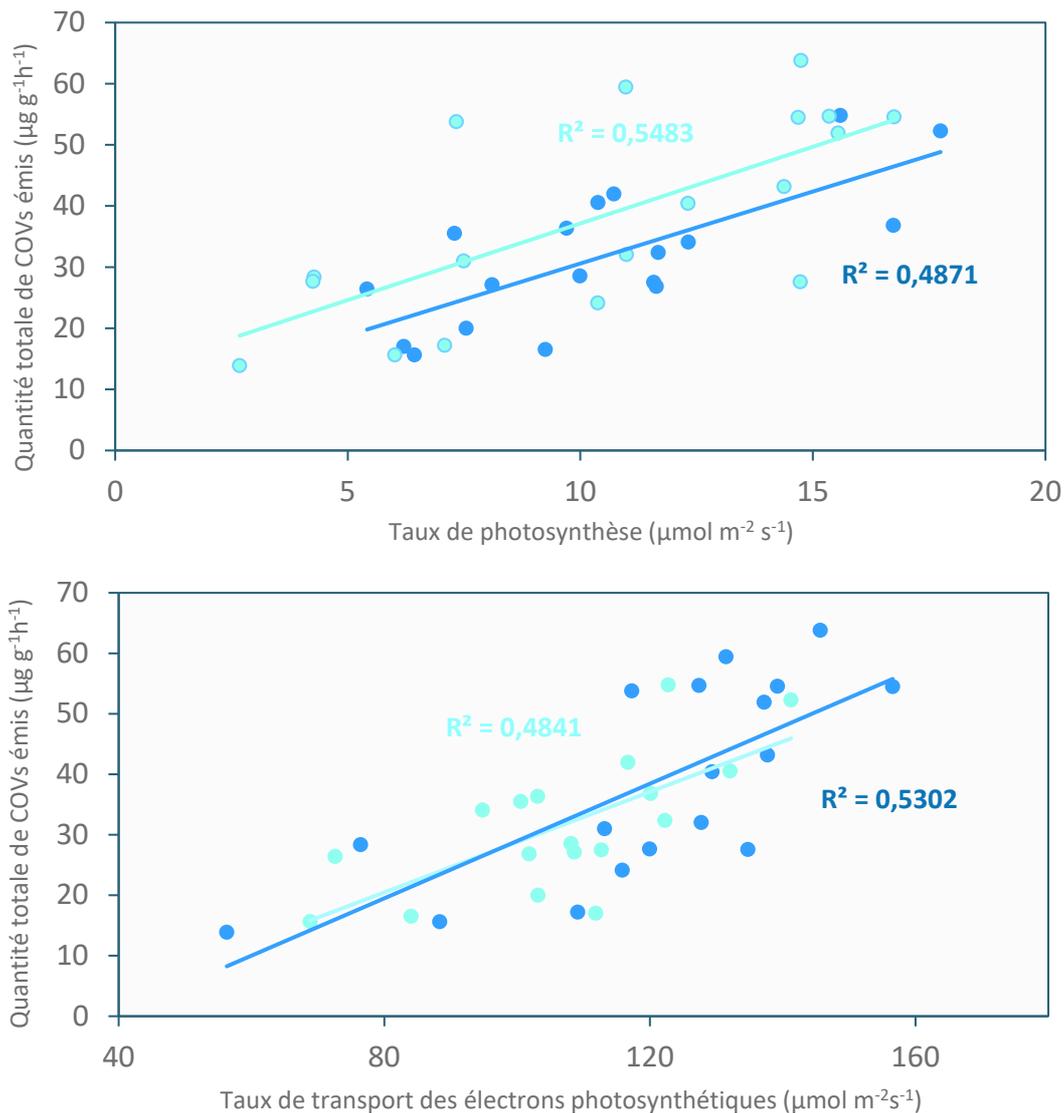


Figure 46 : Corrélation entre A, la quantité totale de COVs émis ($\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$) et le taux de photosynthèse ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) et B, la quantité totale de COVs émis ($\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$) et le taux de transport d'électrons photosynthétiques ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) chez *Quercus ilex* mesurés à 30°C (bleu clair) et à 35°C (bleu foncé). Chaque point représente la moyenne des mesures sous différents CO_2 pour un même arbre.

3. Discussion

Nos résultats ont montré l'absence d'effet d'une croissance sous CO₂ et température élevés sur la capacité d'émission de *Quercus ilex* à l'échelle de la feuille. En effet, dans notre étude le traitement long-terme n'a affecté ni le total d'émission ni les émissions de COVs individuels.

Chez les arbres, la croissance à des niveaux élevés de CO₂ a été régulièrement montré comme inhibant les émissions d'isoprène de *Populus deltoides* (Rosenstiel et al., 2003 ; Pegoraro et al., 2004 ; Wilkinson et al., 2009) de *Populus tremuloides* (Monson et al., 2007 ; Wilkinson et al., 2009) de *Quercus robur* (Possell et al., 2004) et de *Quercus pubescens* (Rapparini et al., 2004). L'effet long-terme d'une forte concentration en CO₂ sur les émissions de monoterpènes est cependant moins clair. Aucun effet n'a été trouvé chez les émissions de monoterpènes issus de structures de stockage comme *Pinus ponderosa* ou *Pseudotsuga menziesii* (Constable et al., 1999 ; Holopainen et al., 2018) mais chez les arbres dont l'émission de monoterpènes est couplée à leur biosynthèse des effets variables ont été trouvés, notamment chez *Quercus ilex*. Loreto et al., (2001) ont notamment montré que la croissance sous CO₂ élevé diminue globalement la capacité d'émissions mais que des variations entre les différents composés étaient notamment observées. Les émissions d' α -Pinene, de Sabinene et de β -Pinene ont été inhibées tandis que l'émission de Limonene a au contraire augmenté. Les auteurs ont montré que l'augmentation long-terme de la concentration en CO₂ inhibait ou stimulait les activités enzymatiques des monoterpènes synthases responsables de la synthèse de ces COVs. Rapparini et al., (2004) ont montré que les émissions n'ont pas été réduites par la croissance à des niveaux élevés de CO₂ lorsque les plantes étaient soumises à un stress hydrique. Staudt et al., (2001) ont montré que les émissions de monoterpènes chez *Quercus ilex* avaient augmenté de manière significative lors d'une croissance sous [CO₂] élevé mais que les émissions étaient sensibles à la saison, indépendamment du traitement au CO₂. La croissance à une température élevée augmente les émissions d'isoprène de *Quercus rubra* et *Quercus alba* (Hanson & Sharkey, 2001), mais diminue les émissions de monoterpènes stockés chez *Pinus sylvestris* (Räisänen et al., 2008a) et augmente les monoterpènes non-stockés chez *Quercus ilex* (Staudt et al., 2003). Comme pour notre étude, il a été montré que la croissance sous température élevée ne changeait ni la quantité totale de COVs émis ni le profil d'émission et que les différences observées entre les individus entre les traitements sont imputables aux

différences génétiques dans la synthèse des monoterpènes. L'absence d'effet long-terme des paramètres du changement climatique sur les émissions à l'échelle de la feuille ne signifie pas cependant une absence d'effet global à l'échelle du couvert végétal. Nos résultats montrent en effet que la croissance sous concentration en CO₂ élevée augmente significativement le nombre de feuilles et la hauteur des arbres. Cet effet fertilisant de la concentration en CO₂ sur les chênes a déjà été rapporté dans la littérature (Norby, 1996 ; Staudt et al., 2001) mais il a également été montré que la réponse était spécifique à l'espèce (Chae et al., 2016). Les chênes de notre étude grandis sous une température long-terme élevée ont une surface foliaire, une biomasse fraîche et une biomasse sèche significativement réduites par rapport aux autres traitements. Ces changements morphologiques peuvent à l'échelle de la plante entière ou du couvert végétal augmenter ou diminuer le total d'émission.

Dans notre étude, nous n'avons pas trouvé d'effet significatif de la concentration en CO₂ long-terme sur la photosynthèse et la conductance stomatique des chênes, mais nos résultats ont mis en évidence un effet inhibiteur d'une croissance sous température élevée sur le taux de photosynthèse et la conductance stomatique des plantes. La combinaison des deux facteurs augmente la conductance stomatique, ce qui suggère que l'inhibition d'une forte température est compensée par une concentration en CO₂ élevé. Les effets individuels et interactifs de la concentration en CO₂ et de la température sur la physiologie et la croissance des plantes ont été couramment étudiés dans la littérature (Wang et al., 2012 ; Yamori et al., 2014). La croissance sous une concentration en CO₂ élevée augmente la photosynthèse et diminue la conductance stomatique chez une grande partie des plantes (Gamage et al., 2018). Cependant, d'autres études ont mis en évidence l'absence d'adaptation de la photosynthèse des plantes lors d'une croissance sous des paramètres environnementaux modifiés (Sage et al., 1995). Il a été montré dans la littérature que les plantes étaient capables d'ajuster leurs caractéristiques photosynthétiques à leurs températures de croissance, mais que la capacité d'acclimatation dépendait du type de photosynthèse de la plante. En moyenne, les plantes en C3 ont une plus faible capacité d'acclimatation photosynthétique lors d'une croissance sous forte température (Yamori et al., 2014). Cependant cela n'explique pas l'inhibition de la photosynthèse et de la conductance stomatique des chênes de notre étude. Une des hypothèses est que le début de la croissance de *Quercus ilex* se produit habituellement à des températures moyennes quotidiennes allant de 7°C à 13°C (Gratani et al., 2000). Il est possible

que l'exposition à des températures diurnes et nocturnes élevées ait eu l'effet d'un stress thermique sur les semis.

La quantité totale de COVs émis par *Quercus ilex* a été significativement impactée par le traitement court-terme. A une température standard, la quantité de COVs émis diminue à partir d'une concentration en CO₂ de 800 ppm. L'augmentation de la température à 35°C compense l'effet négatif d'une forte concentration en CO₂. Nous n'avons pas trouvé de différence de comportement entre les COVs individuels dans la réponse à la température et la concentration en CO₂. Ces résultats montrent que les monoterpènes réagissent de la même façon que l'isoprène et vont dans le sens des études préexistantes (Rapparini et al., 2004). Il a déjà été montré dans la littérature que les émissions de tous les COVs augmentaient exponentiellement entre 5 et 35 °C (Loreto et al., 1996b, Staudt & Bertin, 1998). Le taux de photosynthèse et le transport d'électrons photosynthétiques ont montré une bonne corrélation entre eux et avec la quantité totale de monoterpènes émis. Cette corrélation entre les paramètres photosynthétiques et les émissions de composés a été mise en évidence chez *Quercus ilex* dans plusieurs études (Kesselmeier et al., 1996 ; Peñuelas & Llusà, 1999 ; Niinemets et al., 2002a, 2002b).

4. Conclusion

En conclusion, la quantité totale de monoterpènes émis par *Quercus ilex* a été significativement impactée par le traitement court-terme. A une température standard, la quantité de monoterpènes émis diminue avec l'augmentation de la concentration en CO₂. Cet effet négatif est compensé par l'augmentation de la température à 35°C. Nous n'avons pas trouvé de différence de comportement entre les COVs individuels dans la réponse à la température et la concentration en CO₂. Nos résultats ont montré l'absence d'effet d'une croissance sous CO₂ et température élevés sur la capacité d'émission de *Quercus ilex*, le traitement long-terme n'a affecté ni le total d'émission ni les émissions de COVs individuels. Nos résultats montrent cependant que la croissance sous concentration en CO₂ élevée augmente significativement le nombre de feuilles et la hauteur des arbres et que la croissance sous une température long-terme élevée diminue la surface foliaire, la biomasse fraîche et la

biomasse sèche. Dans un contexte de changement climatique, il est possible que ces changements morphologiques impactent à l'échelle globale ou régionale la qualité de l'air.

Discussion générale et perspectives

1. Impact de la variété intraspécifique des COVs du maïs sur les insectes ravageurs

Un des premiers enjeux de cette thèse a été d'étudier la variabilité intraspécifique des émissions de COVs constitutifs et induits du maïs (*Zea mays*) (**Chapitre 1**). Le criblage des 21 géotypes de maïs a révélé d'importantes différences constitutives à la fois qualitatives et quantitatives, pouvant refléter l'impact de la sélection variétale sur les terpènes synthèses du maïs. Nos résultats ont également mis en évidence que le traitement par une phytohormone, le méthyl jasmonate (MeJA) augmentait à la fois le nombre et la quantité de COVs émis et que l'amplitude de la réponse des émissions au traitement par le MeJA dépendait du géotype. Dans l'ensemble, les cultivars doux (Enterprise et Overland) sont les variétés augmentant le plus leurs émissions à la suite du traitement au MeJA.

Le projet ANR dans lequel s'inscrit ma thèse s'intéresse à la perception des COVs du maïs par un de ces principaux ravageurs, la Noctuelle baignée (*Agrotis ipsilon*) et à l'impact des COVs sur la détection de la phéromone sexuelle par le mâle. *Agrotis ipsilon* est un papillon de nuit migrateur de l'ordre des Lépidoptères et de la famille des Noctuidae, présent dans le sud de la France de mars à mai et de juillet à septembre. Les femelles pondent préférentiellement sur un sol humide récemment travaillé et la croissance larvaire dure en moyenne vingt-cinq jours. Les chenilles appelées « vers gris » grignotent les feuilles et sectionnent les jeunes plants de maïs à la base de la tige (Harris et al., 1962). Une fois établies, il est difficile de traiter les larves et de limiter les dégâts sur les cultures, d'où l'intérêt d'empêcher la rencontre entre les partenaires et la ponte des femelles sur les plantes hôtes. Les papillons utilisent principalement les COVs pour s'orienter dans leur environnement et trouver un partenaire, une source de nourriture et/ou un site de ponte. Les COVs sont détectés par des neurones récepteurs olfactifs situés sur les sensilles des antennes et les informations sont envoyées et traitées au niveau des lobes antennaires. Il a été montré dans la littérature qu'il existait des neurones récepteurs olfactifs spécifiques aux phéromones, cependant de plus en plus d'études montrent que ces récepteurs peuvent être également sensibles à un arrière-plan riche en COVs et entraîner la modification des réponses neurales et comportementales des papillons aux phéromones (voir Conchou et al., 2019).

Suite à l'étude de la variabilité intraspécifique des émissions de maïs, les émissions de COVs constitutifs et induits des cinq cultivars (Delprim, Enterprice, P0725, Ronaldinio et Overland) ont été testées sur la réponse antennaire des mâles *Agrotis ipsilon* (**Annexe 12**). Nos résultats ont montré qu'en moyenne les papillons détectaient entre 6 et 13 COVs constitutifs et entre 18 et 27 COVs induits (**Annexe 13**). Les deux cultivars ayant entraîné le plus de réponses antennaires sont les cultivars doux Overland et Enterprice. Les antennes des papillons ont répondu quasiment systématiquement au (Z)-3-Hexenyl acetate, au Linalool, à l'Indole et au TMTT et n'ont réagi au DMNT, au (E)- β -Farnesene et à l' α -Humulene que dans les émissions des plantes traitées au MeJA (**Annexe 14 et 15**).

L'interaction entre les phéromones et les COVs peut être synergique : l'environnement olfactif peut agir comme une source d'information, les COVs émis par les plantes hôtes facilitent alors la localisation du partenaire lorsqu'ils sont mélangés aux phéromones (Deng et al., 2004 ; Yang et al., 2004). D'autres études montrent au contraire que l'ajout d'un COV à la phéromone diminue la perception de celle-ci et la réponse comportementale de l'insecte. Dupuy et al., (2017) ont notamment montré que l'Heptanal et le Linalool élicitaient une réponse des neurones spécifiques à la phéromone chez *Agrotis ipsilon* et provoquaient un retard dans les réponses de ces mêmes neurones à la phéromone sexuelle. Il a été également montré que les papillons discriminaient les émissions induites des émissions constitutives de leurs plantes hôtes. Chez *Spodoptera littoralis*, l'attraction des papillons mâles par la phéromone sexuelle est réduite par les émissions de COVs induits d'une de ses plantes hôtes, le coton, et en particulier par les émissions de DMNT (Hatano et al., 2015). Dans notre étude, les plus grandes émissions de ce composé ont été retrouvées chez les cultivars doux. Nos résultats montrent que les émissions induites des cultivars Enterprice et Overland élicitent une forte réponse antennaire chez les papillons mâles *Agrotis* et pourraient masquer la phéromone et/ou repousser les insectes. Il serait intéressant de pouvoir confirmer ou infirmer ces hypothèses en testant l'attractivité des émissions constitutives et induites des différents cultivars de maïs sur les mâles *Agrotis ipsilon* en présence et en absence de la phéromone. Ces tests complémentaires pourraient apporter des éléments décisifs pour optimiser le choix de la variété à cultiver et pour améliorer la protection des cultures à l'aide de pièges olfactifs ou des stratégies push-pull comme alternative aux pesticides.

2. Relation plante-insecte dans un contexte de changement climatique : intégration des COVs induits dans les modèles d'émissions

Le changement climatique risque d'influencer la présence et l'abondance des insectes nuisibles sur l'ensemble de la planète. L'augmentation des températures et l'allongement des saisons peuvent notamment provoquer un développement plus rapide d'un certain nombre d'espèces tels que les lépidoptères migrants (Sparks et al., 2007 ; Zeng et al., 2020) et entraîner une augmentation du nombre et des dommages causés par ces ravageurs (Laštůvka, 2009). Enfin, l'augmentation de la température associée à une concentration atmosphérique de CO₂ plus élevée peut modifier la structure et la qualité des feuilles, diminuant ou augmentant leur appétence (Laštůvka, 2009). Avec l'augmentation des populations de ravageurs, on peut donc s'attendre à une augmentation de la fréquence et de l'intensité du stress biotique sur les végétaux. Nos résultats ont montré que les émissions de COVs induits peuvent être jusqu'à 30 fois supérieures aux émissions constitutives, suggérant que les COVs induits pourraient avoir un impact important sur les processus climatiques. A l'instant, il existe plusieurs modèles d'émissions conçus avec différentes approches pour prédire les émissions des principaux COVs, mais les émissions de COVs issus d'un stress biotique sont à ce jour peu représentées et difficilement modélisées. Le modèle d'émissions le plus utilisé est le modèle MEGAN qui simule l'effet de plusieurs variables environnementales (la lumière, la température, le CO₂, l'âge des feuilles, l'humidité du sol et l'indice de surface foliaire) sur les taux d'émissions de COVs stockés et non-stockés (Guenther et al., 2006). La version la plus récente, MEGAN2.1, inclut quinze composés typiques de stress biotiques et abiotiques, dont le DMNT, le TMTT et l'Indole (Guenther et al., 2012). Cependant, l'estimation de leurs émissions est basée sur un nombre limité d'études et est donc calculée de manière simplifiée : les COVs induits ne sont pas considérés individuellement et le modèle suppose les facteurs d'émission identiques entre les composés induits et entre les différentes catégories de plantes. Récemment, Grote et al., (2019) ont proposé un modèle pour prédire les émissions de COVs induits par herbivorie et par l'ozone en fonction de la durée du stress, de l'intensité du stress et de la voie de biosynthèse. Cependant, ce modèle présente également des limites puisqu'il n'inclut aucune dépendance des émissions des COVs induits à la température. Pourtant, il a été largement montré dans la littérature que la température influence les taux d'émissions de COVs constitutifs puisqu'elle affecte entre autres la pression de vapeur de

saturation du composé et les taux de diffusion (Guenther et al., 1993). Il est donc attendu que la température influence également les taux d'émission de COVs induits, même s'il n'y a aucune preuve claire que les émissions induites seraient modulées par la température et par les autres facteurs environnementaux de la même manière que les émissions constitutives (Staudt & Lhoutellier, 2007). Notre étude sur l'effet de la température et du CO₂ sur les émissions constitutives et induites du maïs a mis en évidence l'interaction entre les paramètres climatiques et le traitement au MeJA, aussi bien à court-terme qu'à long-terme (**Chapitre 2**). Nos résultats suggèrent que l'augmentation de la température à court-terme affecte différemment les grandes catégories de COVs induits, et que l'augmentation de la concentration en CO₂ à court-terme affecte différemment les émissions constitutives et les émissions induites (**Tableau 11**). Ces résultats vont dans le sens de certaines études publiées montrant une interaction entre le stress par herbivorie et les stress abiotiques (Kivimäenpää et al., 2016 ; Ghimire et al., 2016) et soulignent l'importance de multiplier les études des effets des paramètres climatiques sur les émissions induites pour pouvoir mieux les modéliser (Faiola & Taipale, 2020). Il serait notamment intéressant d'étudier les effets individuels et combinés d'une température et d'une concentration en CO₂ élevées sur la cinétique des COVs induits par un stress ponctuel ou prolongé dans le temps de type herbivorie.

3. Résumé et bilan des effets température et CO₂ sur les émissions de COVs

L'étude des effets individuels et croisés de la température et du CO₂ sur les émissions de COVs a été réalisée sur trois espèces végétales typiques du sud de la France représentant différents types d'émetteurs de COVs : le maïs, fort émetteur de COVs induits par une phytohormone, l'armoise annuelle, forte émettrice de COVs constitutifs stockés dans des trichomes, et le chêne vert, fort émetteur de COVs constitutifs de-novo synthétisés. En 2017, les mesures se sont concentrées sur les émissions induites et constitutives du maïs (**Chapitre 2**) et en 2018, sur celles de l'armoise annuelle et du chêne vert (**Chapitre 3 et 4**). Les effets à court- et à long-terme du CO₂ et de la température ont été dissociés. Les plantes ont été cultivées sous serre sous quatre scénarios climatiques avec des niveaux croisés de CO₂ et de température. Chez le maïs et l'armoise, les émissions ont été déterminées sur l'ensemble des feuilles à une concentration de CO₂ ambiant (400 ppm) et double (800 ppm) associés à un

niveau de température ambiante (30 °C) et élevé (37 °C). Chez le chêne vert, des courbes de réponse au CO₂ avec 7 concentrations (100, 200, 400, 800, 1200, 1600, 2000 ppm) associés à un niveau de température ambiante (30 °C) et élevé (35 °C) ont été réalisées à l'échelle de la feuille.

a. La réponse court-terme des émissions dépend du type d'émetteur et de la classe de COV

Les résultats montrent des réponses à court-terme au CO₂ et à la température complexes avec des effets compensatoires (**Tableau 11**).

L'augmentation de la température à court-terme augmente les émissions de COVs chez le chêne vert et l'armoise. Chez le maïs, il n'y a pas d'effet de la température sur le total d'émission de COVs constitutifs et induits mais uniquement un effet de la classe de COVs. Dans le cas des émissions constitutives, les taux d'émissions sont beaucoup plus faibles et il est donc possible que ces COVs soient sujets à des erreurs. Dans le cas des émissions induites, la production de COVs par le MeJA a sa propre dynamique qui peut interagir ou masquer l'effet des variables environnementales.

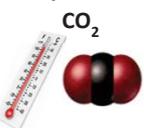
L'effet à court-terme du CO₂ sur les émissions dépend de la température : A 30 °C et à une forte concentration de CO₂ (> 1600 ppm), les émissions de monoterpènes du chêne vert diminuent. Chez le maïs, l'émission induite des sesquiterpènes diminue avec l'augmentation du CO₂ à 800 ppm, mais les émissions de certains composés tels que le Linalool ou le DMNT n'ont pas été significativement impactées. Cette différence de comportement peut résulter de l'action de différentes voies métaboliques localisées dans différents compartiments cellulaires qui ne sont pas forcément soumis aux mêmes mécanismes de contrôle. Chez les deux espèces, l'effet inhibiteur d'un fort CO₂ disparaît à de hautes températures. La réponse au CO₂ et son interaction avec la température des monoterpènes et des sesquiterpènes ressemble à celle de l'isoprène, et peut donc s'expliquer par la baisse de disponibilité des métabolites précurseurs dans la voie de synthèse d'isoprénoïdes. En effet, les données acquises montrent que la diminution d'émission sous fort CO₂ était souvent corrélée avec une rétro-inhibition des processus primaires de la photosynthèse (**Tableau 12**). Cependant, les résultats montrent que dans l'ensemble l'effet inhibiteur de l'augmentation de la concentration en CO₂ de 400 à 800 ppm à une température ambiante sur les émissions reste relativement faible : les émissions du chêne vert diminuent d'environ 8 % mais la différence

n'est pas significative et celles du maïs diminuent de 18 %. Enfin chez l'armoise, on observe une interaction entre le CO₂ et température inverse à celle observée pour le chêne vert et le maïs : les émissions étaient diminuées à fort CO₂ uniquement à haute température et pas à température ambiante. L'armoise stocke de grandes quantités de COVs dans des trichomes glandulaires, qui sont synthétisés pendant la croissance et maturation des feuilles (Tissier et al., 2017 ; Desrosiers et al., 2019). En conséquence, l'émission dépend essentiellement de la pression de vapeur et de la diffusion à travers la cuticule et ne devrait pas répondre au CO₂ atmosphérique. Il a été montré dans la littérature que les plantes possédant des structures de stockage pouvaient également contenir des pools de COVs de-novo-synthétisés temporaires (Staudt et al., 2017b). Cependant, il est attendu que ces pools temporaires réagissent à la concentration en CO₂ et à la température de la même façon que l'isoprène (voir plus haut). La réponse au CO₂ atypique observée dans notre étude peut être expliquée par le fait que le feuillage juvénile d'*Artemisia annua* produit de larges quantités de terpènes, dont une partie pourrait être directement émise dans l'atmosphère sans être stockée dans les trichomes glandulaires (Lu et al., 2002).

b. Il n'y a pas d'effet majeur du changement climatique sur la capacité d'émissions des végétaux

Concernant les effets à long-terme d'un changement climatique sur l'émission de COVs, nos résultats ont montré que la croissance sous un climat plus chaud et plus riche en CO₂ a peu d'effet sur le potentiel d'émission mesuré sous les mêmes conditions standards ou sur la moyenne de toutes les conditions. De manière générale, la croissance sous température élevée ne modifie pas la capacité d'émissions des plantes, en revanche la croissance sous CO₂ double associée ou non à une température élevée diminue les émissions de COVs. Cet effet semble cependant plutôt lié à une modification de la structure de la feuille qu'à une réelle modification de la capacité à produire des COVs. De plus, cet effet est complètement compensé par l'effet positif du CO₂ sur la croissance. Les résultats observés sur les COVs induits du maïs suggèrent un potentiel changement de proportions des COVs dans le profil d'émission plutôt que de vraies modifications quantitatives.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des effets de la température, du CO₂ et de l'interaction des deux paramètres à court- et à long-terme sur les COVs stockés d'*Artemisia annua* et chez les COVs émis d'*Artemisia annua*, de *Quercus ilex* et de *Zea mays*. Tous les effets indiqués sont en comparaison du traitement témoin. Les cases grisées indiquent les paramètres non-calculés ou non-calculables. SQ : sesquiterpènes, MT : monoterpènes.

Facteur	Temps	COVs constitutifs				COVs induits	
		Stockage	Emissions		Emissions		
 Température	Court-terme	=	↑	↑	SQ ↑ ↓ MT	= ↓ MT	
	Long-terme	=	=	=	=	=	
 CO ₂	Court-terme	=	=	↓	=	= ↓ SQ	
	Long-terme	=	↓	=	=	=	
 Température x CO ₂	Court-terme	=	↑**	↑	=	=	
	Long-terme	=	=	=	↓	↑ ↓ *	

* Effet composé

** Effet positif TxCO₂ en comparaison du témoin mais négatif en comparaison du CO₂ seul

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des effets de la température, du CO₂ et de l'interaction des deux paramètres à court- et à long-terme sur la photosynthèse (Ph), la conductance stomatique (Cond) et la biomasse (Biom, comprends biomasse fraîche, biomasse sèche et nombre de feuilles) d'*Artemisia annua*, de *Quercus ilex* et de *Zea mays*. Tous les effets indiqués sont en comparaison du traitement témoin. Les cases grisées indiquent les paramètres non-calculés ou non-calculables.

Facteur	Echelle de temps	Structures de stockage			Pas de structures			Pas de structures		
		Ph	Cond	Biom	Ph	Cond	Biom	Ph	Cond	Biom
 Température	Court-terme	↓			=	=		=	=	
	Long-terme	=		=	↓	↓	↓	=	=	=
 CO ₂	Court-terme	↑			↑	↓		↑	↑	
	Long-terme	=		↑	=	=	↑	=	=	=
 Température x CO ₂	Court-terme	↑			↑	↓		=	↑	
	Long-terme	=		=	=	↑	↑↓*	↑	↑	↑

* Augmentation du nombre de feuilles mais baisse de la biomasse fraîche et sèche

c. Limites de l'étude et perspectives

L'étude de l'effet court-terme du CO₂ sur la réponse des émissions de COVs a montré que l'inhibition des émissions à température ambiante était relativement faible voire nulle sur certains COVs. Au contraire, l'effet inhibiteur du CO₂ sur les émissions de COVs issus de structures de stockage est inattendu et n'a jamais été pris en compte dans les modèles car jusqu'à présent il est considéré comme inexistant sur les composés stockés (Guenther et al., 1991, 1993, 2012). Nos résultats montrent la complexité de modéliser avec fiabilité les effets des paramètres climatiques tant les résultats varient selon le composé, le type d'émetteur, le type de photosynthèse et la présence ou de l'absence d'un stress simulé par phytohormone. Afin de clarifier l'effet du CO₂ sur les émissions de l'armoise et du maïs, il serait intéressant de mesurer la réponse des COVs à un plus grand nombre de niveaux de CO₂. Il est possible que l'effet inhibiteur du CO₂ s'intensifie à plus de 800 ppm, comme observé pour le chêne vert.

L'interprétation des effets à court- et long-terme dans notre étude est à prendre avec prudence. En effet, les plantes ont été utilisées à des stades relativement jeunes pour les expériences (10 jours pour le maïs, 8 semaines pour l'armoise, et 5 mois pour le chêne vert) en comparaison de la durée de vie de chacune de ces espèces. Il est donc possible que les périodes de manipulations ne soient pas assez longues pour permettre d'observer une acclimatation à une température et à une concentration en CO₂ élevée et il serait donc intéressant de réitérer les expériences sur une durée plus longue et d'évaluer par la même occasion l'effet de la saison sur les émissions (Staudt et al., 2001 ; Llusà et al., 2009). Pour comprendre les mécanismes sous-jacents des effets de la température et du CO₂ sur la synthèse et les émissions des différents composés, il pourrait être pertinent de coupler l'analyse des émissions de COVs à l'analyse des activités enzymatiques de leurs terpènes synthèses respectives (Loreto et al., 2001).

Enfin, les facteurs de température et de CO₂ à eux seuls ne peuvent pas représenter le changement climatique dans sa globalité. La prise en considération des autres facteurs majeurs tels que la sécheresse et l'ozone semble inévitable pour une meilleure compréhension et une meilleure prédiction de l'effet du changement climatique sur les émissions de COVs et du rétro-effet de ces derniers. Les modèles climatiques prédisent l'augmentation de la fréquence, de l'intensité et de la durée des épisodes de sécheresse dans les prochaines années ainsi que l'augmentation de la concentration d'ozone troposphérique

(O₃), un des principaux polluants atmosphériques pouvant provoquer des dommages cellulaires sur les végétaux (Pachauri et al., 2014 ; Yuan et al., 2016). Comme pour les facteurs de température et de concentration en CO₂, plusieurs études ont été réalisées sur les effets individuels et combinés de l'O₃ et de la sécheresse et ont montrés des interactions complexes et pas toujours bien comprises, notamment sur les monoterpènes et sesquiterpènes qui semblent être moins affectés que l'isoprène par les modifications des paramètres climatiques (Vuorinen et al., 2005 ; Hartikainen et al., 2009 ; Kivimäenpää et al., 2013 ; Feng et al., 2019a). De plus, les études scientifiques prennent souvent en compte les effets interactifs de deux ou trois facteurs, mais rarement plus (Tiiva et al., 2017) et certaines catégories de plantes restent sous-représentées (Holopainen et al., 2018). Il semble donc important de combler dans les années à venir les lacunes existantes dans le domaine des COVs, en multipliant les études portant sur les effets combinés à court- et à long-terme des différents facteurs du changement climatique.

Bibliographie

- Ainsworth, E. A., & Rogers, A. (2007). The response of photosynthesis and stomatal conductance to rising [CO₂]: mechanisms and environmental interactions. *Plant, Cell & Environment*, 30(3), 258-270.
- Arp, W. J. (1991). Effects of source-sink relations on photosynthetic acclimation to elevated CO₂. *Plant, Cell & Environment*, 14(8), 869-875.
- Badu-Apraku, B., Hunter, R. B., & Tollenaar, M. (1983). Effect of temperature during grain filling on whole plant and grain yield in maize (*Zea mays* L.). *Canadian Journal of Plant Science*, 63(2), 357-363.
- Balasoorya, H. N., Dassanayake, K. B., Seneweera, S., & Ajlouni, S. (2018). Interaction of elevated carbon dioxide and temperature on strawberry (*Fragaria × ananassa*) growth and fruit yield. *International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering, World Academy of Science, Engineering and Technology, International Science Index*, 12(9), 279-87.
- Ball, J. T., Woodrow, I. E., & Berry, J. A. (1987). A model predicting stomatal conductance and its contribution to the control of photosynthesis under different environmental conditions. In *Progress in Photosynthesis Research*, 221-224.
- Berry, J., & Bjorkman, O. (1980). Photosynthetic response and adaptation to temperature in higher plants. *Annual Review of Plant Physiology*, 31(1), 491-543.
- Block, A., Vaughan, M. M., Christensen, S. A., Alborn, H. T., & Tumlinson, J. H. (2017). Elevated carbon dioxide reduces emission of herbivore-induced volatiles in *Zea mays*. *Plant, Cell & Environment*, 40(9), 1725-1734.
- Block, A. K., Vaughan, M. M., Schmelz, E. A., & Christensen, S. A. (2019). Biosynthesis and function of terpenoid defense compounds in maize (*Zea mays*). *Planta*, 249(1), 21-30.
- Boughton, A. J., Hoover, K., & Felton, G. W. (2005). Methyl jasmonate application induces increased densities of glandular trichomes on tomato, *Lycopersicon esculentum*. *Journal of Chemical Ecology*, 31(9), 2211-2216.
- Bunce, J. A. (2000). Responses of stomatal conductance to light, humidity and temperature in winter wheat and barley grown at three concentrations of carbon dioxide in the field. *Global Change Biology*, 6(4), 371-382.
- Bustos-Segura, C., Dillon, S., Keszei, A., Foley, W. J., & Külheim, C. (2017). Intraspecific diversity of terpenes of *Eucalyptus camaldulensis* (Myrtaceae) at a continental scale. *Australian Journal of Botany*, 65(3), 257-269.
- Calfapietra, C., Wiberley, A. E., Falbel, T. G., Linskey, A. R., Mugnozza, G. S., Karnosky, D. F., ... & Sharkey, T. D. (2007). Isoprene synthase expression and protein levels are reduced under elevated O₃ but not under elevated CO₂ (FACE) in field-grown aspen trees. *Plant, Cell & Environment*, 30(5), 654-661.
- Calfapietra, C., Scarascia Mugnozza, G., Karnosky, D. F., Loreto, F., & Sharkey, T. D. (2008). Isoprene emission rates under elevated CO₂ and O₃ in two field-grown aspen clones differing in their sensitivity to O₃. *New Phytologist*, 179(1), 55-61.

- Calfapietra, C., Pallozzi, E., Lusini, I., & Velikova, V. (2013). Modification of BVOC emissions by changes in atmospheric [CO₂] and air pollution. In *Biology, Controls and Models of Tree Volatile Organic Compound Emissions* (pp. 253-284). Springer, Dordrecht.
- Camejo, D., Rodríguez, P., Morales, M. A., Dell'Amico, J. M., Torrecillas, A., & Alarcón, J. J. (2005). High temperature effects on photosynthetic activity of two tomato cultivars with different heat susceptibility. *Journal of Plant Physiology*, *162*(3), 281-289.
- Camus-Kulandaivelu, L., Veyrieras, J. B., Madur, D., Combes, V., Fourmann, M., Barraud, S., ... & Charcosset, A. (2006). Maize adaptation to temperate climate: relationship between population structure and polymorphism in the Dwarf8 gene. *Genetics*, *172*(4), 2449-2463.
- Casson, S. A., & Hetherington, A. M. (2010). Environmental regulation of stomatal development. *Current Opinion in Plant Biology*, *13*(1), 90-95.
- Centritto, M., Brilli, F., Fodale, R., & Loreto, F. (2011). Different sensitivity of isoprene emission, respiration and photosynthesis to high growth temperature coupled with drought stress in black poplar (*Populus nigra*) saplings. *Tree Physiology*, *31*(3), 275-286.
- Chae, H. M., Lee, S. H., Cha, S., Shin, J. H., Choi, M. J., & Shim, J. K. (2016). Effects of elevated CO₂ on aboveground growth in seedlings of four dominant *Quercus* species. *Applied Ecology and Environmental Research*, *14*(3), 597-611.
- Conchou, L., Lucas, P., Meslin, C., Proffit, M., Staudt, M., & Renou, M. (2019). Insect odorscapes: from plant volatiles to natural olfactory scenes. *Frontiers in Physiology*, *10*, 972.
- Constable, J. V., Litvak, M. E., Greenberg, J. P., & Monson, R. K. (1999). Monoterpene emission from coniferous trees in response to elevated CO₂ concentration and climate warming. *Global Change Biology*, *5*(3), 252-267.
- Copolovici, L., & Niinemets, Ü. (2016). Environmental impacts on plant volatile emission. In *Deciphering Chemical Language of Plant Communication* (pp. 35-59). Springer, Cham.
- De Rigo, D., & Caudullo, G. (2016). *Quercus ilex* in Europe: Distribution, habitat, usage and threats. *European Atlas of Forest Tree Species; European Union: Luxembourg*, 130-131.
- Degen, T., Dillmann, C., Marion-Poll, F., & Turlings, T. C. (2004). High genetic variability of herbivore-induced volatile emission within a broad range of maize inbred lines. *Plant Physiology*, *135*(4), 1928-1938.
- Degen, T., Bakalovic, N., Bergvinson, D., & Turlings, T. C. (2012). Differential performance and parasitism of caterpillars on maize inbred lines with distinctly different herbivore-induced volatile emissions. *PLoS One*, *7*(10), e47589.
- Degenhardt, D. C., & Lincoln, D. E. (2006). Volatile emissions from an odorous plant in response to herbivory and methyl jasmonate exposure. *Journal of Chemical Ecology*, *32*(4), 725-743.
- Delcarte, J., Fauconnier, M. L., Hoyaux, P., Jacques, P., Thonart, P., & Marlier, M. (2000). Revue bibliographique: l'hydroperoxyde lyase. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, *4*(3), 157-167.

- Del Pozo, A., Pérez, P., Morcuende, R., Alonso, A., & Martínez-Carrasco, R. (2005). Acclimatory responses of stomatal conductance and photosynthesis to elevated CO₂ and temperature in wheat crops grown at varying levels of N supply in a Mediterranean environment. *Plant Science*, *169*(5), 908-916.
- Deng, J. Y., Wei, H. Y., Huang, Y. P., & Du, J. W. (2004). Enhancement of attraction to sex pheromones of *Spodoptera exigua* by volatile compounds produced by host plants. *Journal of Chemical Ecology*, *30*(10), 2037-2045.
- Desrosiers, M. R., Towler, M. J., & Weathers, P. J. (2019). *Artemisia annua* and *Artemisia afra* Essential Oils and Their Therapeutic Potential. In *Essential Oil Research* (pp. 197-209). Springer, Cham.
- Dieleman, W. I., Vicca, S., Dijkstra, F. A., Hagedorn, F., Hovenden, M. J., Larsen, K. S., ... & King, J. (2012). Simple additive effects are rare: a quantitative review of plant biomass and soil process responses to combined manipulations of CO₂ and temperature. *Global Change Biology*, *18*(9), 2681-2693.
- Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999. Journal officiel N°L085 du 29/03/1999, 0001-0022.
- Doebley, J. (1990). Molecular evidence and the evolution of maize. *Economic Botany*, *44*(3), 6-27.
- Doebley, J., & Stec, A. (1991). Genetic analysis of the morphological differences between maize and teosinte. *Genetics*, *129*(1), 285-295
- Duan, Q., Kleiber, A., Jansen, K., Junker-Frohn, L.V., Kammerer, B., Han, G., Zimmer, I., Rennenberg, H., Schnitzler, J.-P., Ensminger, I., Gessler, A., Kreuzwieser, J., 2019. Effects of elevated growth temperature and enhanced atmospheric vapour pressure deficit on needle and root terpenoid contents of two Douglas fir provenances. *Environmental and Experimental Botany*, *166*, 103819.
- Dudareva, N., Negre, F., Nagegowda, D. A., & Orlova, I. (2006). Plant volatiles: recent advances and future perspectives. *Critical Reviews in Plant Sciences*, *25*(5), 417-440.
- Dudareva, N., Klempien, A., Muhlemann, J. K., & Kaplan, I. (2013). Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds. *New Phytologist*, *198*(1), 16-32.
- Dusenge, M. E., Duarte, A. G., & Way, D. A. (2019). Plant carbon metabolism and climate change: elevated CO₂ and temperature impacts on photosynthesis, photorespiration and respiration. *New Phytologist*, *221*(1), 32-49.
- Dupuy, F., Rouyar, A., Deisig, N., Bourgeois, T., Limousin, D., Wycke, M. A., ... & Renou, M. (2017). A background of a volatile plant compound alters neural and behavioral responses to the sex pheromone blend in a moth. *Frontiers in Physiology*, *8*, 79.
- Engelberth, J., Viswanathan, S., & Engelberth, M. J. (2011). Low concentrations of salicylic acid stimulate insect elicitor responses in *Zea mays* seedlings. *Journal of Chemical Ecology*, *37*(3), 263-266.
- Erb, M., Veyrat, N., Robert, C. A., Xu, H., Frey, M., Ton, J., & Turlings, T. C. (2015). Indole is an essential herbivore-induced volatile priming signal in maize. *Nature Communications*, *6*, 6273.

- Faiola, C., & Taipale, D. (2020). Impact of insect herbivory on plant stress volatile emissions from trees: A synthesis of quantitative measurements and recommendations for future research. *Atmospheric Environment: X*, 100060.
- Fall, R., & Monson, R. K. (1992). Isoprene emission rate and intercellular isoprene concentration as influenced by stomatal distribution and conductance. *Plant Physiology*, 100(2), 987-992.
- Fall, R. (1999). Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* (pp. 41-96). Academic press.
- Feng, Z., Yuan, X., Fares, S., Loreto, F., Li, P., Hoshika, Y., & Paoletti, E. (2019a). Isoprene is more affected by climate drivers than monoterpenes: A meta-analytic review on plant isoprenoid emissions. *Plant, Cell & Environment*.
- Feng, Z., De Marco, A., Anav, A., Gualtieri, M., Sicard, P., Tian, H., ... & Paoletti, E. (2019b). Economic losses due to ozone impacts on human health, forest productivity and crop yield across China. *Environment International*, 131, 104966.
- Fauset, S., Oliveira, L., Buckeridge, M. S., Foyer, C. H., Galbraith, D., Tiwari, R., & Gloor, M. (2019). Contrasting responses of stomatal conductance and photosynthetic capacity to warming and elevated CO₂ in the tropical tree species *Alchornea glandulosa* under heatwave conditions. *Environmental and Experimental Botany*, 158, 28-39.
- Fischbach, R. J., Zimmer, I., Steinbrecher, R., Pfichner, A., & Schnitzler, J. P. (2000). Monoterpene synthase activities in leaves of *Picea abies* (L.) Karst. and *Quercus ilex* L. *Phytochemistry*, 54(3), 257-265.
- Flesch, G., & Rohmer, M. (1988). Prokaryotic hopanoids: the biosynthesis of the bacteriohopane skeleton: Formation of isoprenic units from two distinct acetate pools and a novel type of carbon/carbon linkage between a triterpene and d-ribose. *European Journal of Biochemistry*, 175(2), 405-411.
- Follak, S., Dullinger, S., Kleinbauer, I., Moser, D., & Essl, F. (2013). Invasion dynamics of three allergenic invasive Asteraceae (*Ambrosia trifida*, *Artemisia annua*, *Iva xanthiifolia*) in central and eastern Europe. *Preslia*, 85(1), 41-61.
- Fortunati, A., Barta, C., Brilli, F., Centritto, M., Zimmer, I., Schnitzler, J. P., & Loreto, F. (2008). Isoprene emission is not temperature-dependent during and after severe drought-stress: a physiological and biochemical analysis. *The Plant Journal*, 55(4), 687-697.
- Franceschi, V. R., Krokene, P., Christiansen, E., & Krekling, T. (2005). Anatomical and chemical defenses of conifer bark against bark beetles and other pests. *New Phytologist*, 167(2), 353-376.
- Fruekilde, P., Hjorth, J., Jensen, N. R., Kotzias, D., & Larsen, B. (1998). Ozonolysis at vegetation surfaces: a source of acetone, 4-oxopentanal, 6-methyl-5-hepten-2-one, and geranyl acetone in the troposphere. *Atmospheric Environment*, 32(11), 1893-1902.
- Fuks, K. B., Woodby, B., & Valacchi, G. (2019). Skin damage by tropospheric ozone. *Der Hautarzt*, 1-5.
- Gamage, D., Thompson, M., Sutherland, M., Hirotsu, N., Makino, A., & Seneweera, S. (2018). New insights into the cellular mechanisms of plant growth at elevated atmospheric carbon dioxide concentrations. *Plant, Cell & Environment*, 41(6), 1233-1246.

- Gershenson, J., & Dudareva, N. (2007). The function of terpene natural products in the natural world. *Nature Chemical Biology*, 3(7), 408.
- Ghimire, R. P., Kivimäenpää, M., Blomqvist, M., Holopainen, T., Lyytikäinen-Saarenmaa, P., & Holopainen, J. K. (2016). Effect of bark beetle (*Ips typographus* L.) attack on bark VOC emissions of Norway spruce (*Picea abies* Karst.) trees. *Atmospheric Environment*, 126, 145-152.
- Ghirardo, A., Koch, K., Taipale, R., Zimmer, I. N. A., Schnitzler, J. P., & Rinne, J. (2010). Determination of de novo and pool emissions of terpenes from four common boreal/alpine trees by ¹³CO₂ labelling and PTR-MS analysis. *Plant, Cell & Environment*, 33(5), 781-792.
- Glazebrook, J. (2005). Contrasting mechanisms of defense against biotrophic and necrotrophic pathogens. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 43, 205-227.
- Gohlke, R. S., & McLafferty, F. W. (1993). Early gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 4(5), 367-371.
- Goodrich, K. R., Zjhra, M. L., Ley, C. A., & Raguso, R. A. (2006). When flowers smell fermented: the chemistry and ontogeny of yeasty floral scent in pawpaw (*Asimina triloba*: Annonaceae). *International Journal of Plant Sciences*, 167(1), 33-46.
- Gouinguéné, S., Degen, T., & Turlings, T. C. (2001). Variability in herbivore-induced odour emissions among maize cultivars and their wild ancestors (teosinte). *Chemoecology*, 11(1), 9-16.
- Gouinguéné, S. P., & Turlings, T. C. (2002). The effects of abiotic factors on induced volatile emissions in corn plants. *Plant Physiology*, 129(3), 1296-1307.
- Gratani, L., Pesoli, P., Crescente, M. F., Aichner, K., & Larcher, W. (2000). Photosynthesis as a temperature indicator in *Quercus ilex* L. *Global and Planetary Change*, 24(2), 153-163.
- Grote, R., & Niinemets, Ü. (2008). Modeling volatile isoprenoid emissions—a story with split ends. *Plant Biology*, 10, 8-25.
- Grote, R., Sharma, M., Ghirardo, A., Schnitzler, J. P., Steiner, G., Geissler, B., ... & Wang, K. (2019). A new modelling approach for estimating abiotic and biotic stress-induced de novo emissions of biogenic volatile organic compounds from plants. *Front. Forest. Glob. Change*, 2, 26.
- Guenther, A. B., Monson, R. K., & Fall, R. (1991). Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D6), 10799-10808.
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., & Fall, R. (1993). Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D7), 12609-12617.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., ... & Pierce, T. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5), 8873-8892.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., & Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature).

- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., & Wang, X. (2012). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development*, 5(6), 1471-1492.
- Guidolotti, G., Pallozzi, E., Gavrichkova, O., Scartazza, A., Mattioni, M., Loreto, F., & Calfapietra, C. (2019). Emission of constitutive isoprene, induced monoterpenes, and other volatiles under high temperatures in *Eucalyptus camaldulensis*: A ¹³C labelling study. *Plant, Cell & Environment*.
- Halitschke, R., Keßler, A., Kahl, J., Lorenz, A., & Baldwin, I. T. (2000). Ecophysiological comparison of direct and indirect defenses in *Nicotiana attenuata*. *Oecologia*, 124(3), 408-417.
- Hanson, D. T., & Sharkey, T. D. (2001). Effect of growth conditions on isoprene emission and other thermotolerance-enhancing compounds. *Plant, Cell & Environment*, 24(9), 929-936.
- Hao, X., Zhong, Y., Fu, X., Lv, Z., Shen, Q., Yan, T., Shi, P., Ma, Y., Chen, M., Lv, X., Wu, Z., Zhao, J., Sun, X., Li, L., Tang, K., 2017. Transcriptome analysis of genes associated with the artemisinin biosynthesis by jasmonic acid treatment under the light in *Artemisia annua*. *Frontiers in Plant Sciences*, 8.
- Hare, J. D. (2007). Variation in herbivore and methyl jasmonate-induced volatiles among genetic lines of *Datura wrightii*. *Journal of Chemical Ecology*, 33(11), 2028-2043.
- Harper, K. L., & Unger, N. (2018). Global climate forcing driven by altered BVOC fluxes from 1990 to 2010 land cover change in maritime Southeast Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(23), 16931-16952.
- Harris, C. R., Mazurek, J. H., & White, G. V. (1962). The life history of the black cutworm, *Agrotis ipsilon* (Hufnagel), under controlled conditions. *The Canadian Entomologist*, 94(11), 1183-1187.
- Harrison, S.P., Morfopoulos, C., Dani, K.G.S., Prentice, I.C., Arneth, A., Atwell, B.J., Barkley, M.P., Leishman, M.R., Loreto, F., Medlyn, B.E., Niinemets, Ü., Possell, M., Peñuelas, J., Wright, I.J., 2013. Volatile isoprenoid emissions from plastid to planet. *New Phytologist*, 197, 49–57.
- Hartikainen, K., Nerg, A. M., Kivimäenpää, M., Kontunen-Soppela, S., Mäenpää, M., Oksanen, E., ... & Holopainen, T. (2009). Emissions of volatile organic compounds and leaf structural characteristics of European aspen (*Populus tremula*) grown under elevated ozone and temperature. *Tree Physiology*, 29(9), 1163-1173.
- Hatano, E., Saveer, A. M., Borrero-Echeverry, F., Strauch, M., Zakir, A., Bengtsson, M., ... & Dekker, T. (2015). A herbivore-induced plant volatile interferes with host plant and mate location in moths through suppression of olfactory signalling pathways. *BMC Biology*, 13(1), 75.
- Heil, M. (2008). Indirect defence via tritrophic interactions. *New Phytologist*, 178(1), 41-61.
- Helmig, D., Ortega, J., Duhl, T., Tanner, D., Guenther, A., Harley, P., ... & Sakulyanontvittaya, T. (2007). Sesquiterpene emissions from pine trees– identifications, emission rates and

- flux estimates for the contiguous United States. *Environmental Science & Technology*, 41(5), 1545-1553.
- Herrmann, S., Jessing, K. K., Jørgensen, N. O., Cedergreen, N., Kandeler, E., & Strobel, B. W. (2013). Distribution and ecological impact of artemisinin derived from *Artemisia annua* L. in an agricultural ecosystem. *Soil Biology and Biochemistry*, 57, 164-172.
- Heyworth, C. J., Iason, G. R., Temperton, V., Jarvis, P. G., & Duncan, A. J. (1998). The effect of elevated CO₂ concentration and nutrient supply on carbon-based plant secondary metabolites in *Pinus sylvestris* L. *Oecologia*, 115(3), 344-350.
- Hiltbold, I., Toepfer, S., Kuhlmann, U., & Turlings, T. C. (2010). How maize root volatiles affect the efficacy of entomopathogenic nematodes in controlling the western corn rootworm?. *Chemoecology*, 20(2), 155-162.
- Himanen, S. J., Nerg, A. M., Nissinen, A., Pinto, D. M., Stewart Jr, C. N., Poppy, G. M., & Holopainen, J. K. (2009). Effects of elevated carbon dioxide and ozone on volatile terpenoid emissions and multitrophic communication of transgenic insecticidal oilseed rape (*Brassica napus*). *New Phytologist*, 181(1), 174-186.
- Hoballah, M. E. F., Tamò, C., & Turlings, T. C. (2002). Differential attractiveness of induced odors emitted by eight maize varieties for the parasitoid *Cotesia marginiventris*: is quality or quantity important?. *Journal of Chemical Ecology*, 28(5), 951-968.
- Holopainen, J. K., & Gershenzon, J. (2010). Multiple stress factors and the emission of plant VOCs. *Trends in Plant Science*, 15(3), 176-184.
- Holopainen, J. K., Virjamo, V., Ghimire, R. P., Blande, J. D., Julkunen-Tiitto, R., & Kivimäenpää, M. (2018). Climate change effects on secondary compounds of forest trees in the Northern Hemisphere. *Frontiers in Plant Science*, 9.
- Howell, A. D., & Alarcón, R. (2007). *Osmia* bees (Hymenoptera: Megachilidae) can detect nectar-rewarding flowers using olfactory cues. *Animal Behaviour*, 74(2), 199-205.
- Huang, J., Hartmann, H., Hellen, H., Wisthaler, A., Perreca, E., Weinhold, A., Racker, A., van Dam, N.M., Gershenzon, J., Trumbore, S., Behrendt, T., 2018. New perspectives on CO₂, temperature, and light effects on BVOC emissions using online measurements by PTR-MS and cavity ring-down spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 52, 13811–13823.
- Ibrahim, M. A., Nissinen, A., Prozherina, N., Oksanen, E. J., & Holopainen, J. K. (2006). The influence of exogenous monoterpene treatment and elevated temperature on growth, physiology, chemical content and headspace volatiles of two carrot cultivars (*Daucus carota* L.). *Environmental and Experimental Botany*, 56(1), 95-107.
- Janoudi, A., & Flore, J. A. (2003). Effects of multiple applications of methyl jasmonate on fruit ripening, leaf gas exchange and vegetative growth in fruit trees. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 78(6), 793-797.
- Jenkins, C. L., Furbank, R. T., & Hatch, M. D. (1989). Mechanism of C₄ photosynthesis: a model describing the inorganic carbon pool in bundle sheath cells. *Plant Physiology*, 91(4), 1372-1381.

- Jiang, J., Aksoyoglu, S., Ciarelli, G., Oikonomakis, E., El-Haddad, I., Canonaco, F., ... & Prévôt, A. S. (2019). Effects of two different biogenic emission models on modelled ozone and aerosol concentrations in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(6), 3747-3768.
- Johnson, R. H., & Lincoln, D. E. (1990). Sagebrush and grasshopper responses to atmospheric carbon dioxide concentration. *Oecologia*, *84*(1), 103-110.
- Jokinen, T., Berndt, T., Makkonen, R., Kerminen, V. M., Junninen, H., Paasonen, P., ... & Kulmala, M. (2015). Production of extremely low volatile organic compounds from biogenic emissions: Measured yields and atmospheric implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(23), 7123-7128.
- Juuti, S., Arey, J., & Atkinson, R. (1990). Monoterpene emission rate measurements from a Monterey pine. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *95*(D6), 7515-7519.
- Kainulainen, P., Holopainen, J. K., & Holopainen, T. (1998). The influence of elevated CO₂ and O₃ concentrations on Scots pine needles: changes in starch and secondary metabolites over three exposure years. *Oecologia*, *114*(4), 455-460.
- Kang, S., Zhang, F., Hu, X., & Zhang, J. (2002). Benefits of CO₂ enrichment on crop plants are modified by soil water status. *Plant and Soil*, *238*(1), 69-77.
- Kask, K., Kännaste, A., Talts, E., Copolovici, L., & Niinemets, Ü. (2016). How specialized volatiles respond to chronic and short-term physiological and shock heat stress in *Brassica nigra*. *Plant, Cell & Environment*, *39*(9), 2027-2042.
- Kaundal, M., Bhatt, V., & Kumar, R. (2018). Elevated CO₂ and Temperature Effect on Essential Oil Content and Composition of *Valeriana jatamansi* Jones. with Organic Manure Application in a Western Himalayan Region. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, *21*(4), 1041-1050.
- Keeling, C. I., & Bohlmann, J. (2006). Genes, enzymes and chemicals of terpenoid diversity in the constitutive and induced defence of conifers against insects and pathogens. *New Phytologist*, *170*(4), 657-675.
- Kesselmeier, J., Schäfer, L., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., ... & Dutaur, L. (1996). Emission of monoterpenes and isoprene from a Mediterranean oak species *Quercus ilex* L. measured within the BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) project. *Atmospheric Environment*, *30*(10-11), 1841-1850.
- Kesselmeier, J., & Staudt, M. (1999). Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, *33*(1), 23-88.
- Kessler, A., & Baldwin, I. T. (2002). Plant responses to insect herbivory: the emerging molecular analysis. *Annual Review of Plant Biology*, *53*(1), 299-328.
- Kessler, A., Halitschke, R., Diezel, C., & Baldwin, I. T. (2006). Priming of plant defense responses in nature by airborne signaling between *Artemisia tridentata* and *Nicotiana attenuata*. *Oecologia*, *148*(2), 280-292.
- Kim, S. H., Sicher, R. C., Bae, H., Gitz, D. C., Baker, J. T., Timlin, D. J., & Reddy, V. R. (2006). Canopy photosynthesis, evapotranspiration, leaf nitrogen, and transcription profiles of maize in response to CO₂ enrichment. *Global Change Biology*, *12*(3), 588-600.

- Kirstine, W., Galbally, I., Ye, Y., & Hooper, M. (1998). Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *103*(D9), 10605-10619.
- Kivimäenpää, M., Riikonen, J., Ahonen, V., Tervahauta, A., & Holopainen, T. (2013). Sensitivity of Norway spruce physiology and terpenoid emission dynamics to elevated ozone and elevated temperature under open-field exposure. *Environmental and Experimental Botany*, *90*, 32-42.
- Kivimäenpää, M., Ghimire, R. P., Sutinen, S., Häikiö, E., Kasurinen, A., Holopainen, T., & Holopainen, J. K. (2016). Increases in volatile organic compound emissions of Scots pine in response to elevated ozone and warming are modified by herbivory and soil nitrogen availability. *European Journal of Forest Research*, *135*(2), 343-360.
- Knudsen, J. T., Eriksson, R., Gershenzon, J., & Ståhl, B. (2006). Diversity and distribution of floral scent. *The botanical review*, *72*(1), 1.
- Köllner, T. G., Schnee, C., Gershenzon, J., & Degenhardt, J. (2004). The variability of sesquiterpenes emitted from two Zea mays cultivars is controlled by allelic variation of two terpene synthase genes encoding stereoselective multiple product enzymes. *The Plant Cell*, *16*(5), 1115-1131.
- Köllner, T. G., Held, M., Lenk, C., Hiltbold, I., Turlings, T. C., Gershenzon, J., & Degenhardt, J. (2008). A maize (E)- β -Caryophyllene synthase implicated in indirect defense responses against herbivores is not expressed in most American maize varieties. *The Plant Cell*, *20*(2), 482-494.
- Koricheva, J. (1999). Interpreting phenotypic variation in plant allelochemistry: problems with the use of concentrations. *Oecologia*, *119*(4), 467-473.
- Krips, O. E., Willems, P. E. L., Gols, R., Posthumus, M. A., Gort, G., & Dicke, M. (2001). Comparison of cultivars of ornamental crop *Gerbera jamesonii* on production of spider mite-induced volatiles, and their attractiveness to the predator, *Phytoseiulus persimilis*. *Journal of Chemical Ecology*, *27*(7), 1355-1372.
- Ku, S. B., & Edwards, G. E. (1977a). Oxygen inhibition of photosynthesis: I. Temperature dependence and relation to O₂/CO₂ solubility ratio. *Plant Physiology*, *59*(5), 986-990.
- Ku, S. B., & Edwards, G. E. (1977b). Oxygen inhibition of photosynthesis: II. kinetic characteristics as affected by temperature. *Plant Physiology*, *59*(5), 991-999.
- Kulmala, M., Suni, T., Lehtinen, K. E. J., Maso, M. D., Boy, M., Reissell, A., ... & Bäck, J. (2004). A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *4*(2), 557-562.
- Lantz, A. T., Allman, J., Weraduwage, S. M., & Sharkey, T. D. (2019). Isoprene: New insights into the control of emission and mediation of stress tolerance by gene expression. *Plant, Cell & Environment*, *42*(10), 2808-2826.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J. E., Paul, N. D., & Hewitt, C. N. (2009). Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*, *183*(1), 27-51.
- Laštůvka, Z. (2009). Climate change and its possible influence on the occurrence and importance of insect pests. *Plant Protection Science*, *45*(Special Issue).

- Leakey, A. D. B., Bernacchi, C. J., Dohleman, F. G., Ort, D. R., & Long, S. P. (2004). Will photosynthesis of maize (*Zea mays*) in the US Corn Belt increase in future [CO₂] rich atmospheres? An analysis of diurnal courses of CO₂ uptake under free-air concentration enrichment (FACE). *Global Change Biology*, *10*(6), 951-962.
- Leakey, A. D., Uribeharrea, M., Ainsworth, E. A., Naidu, S. L., Rogers, A., Ort, D. R., & Long, S. P. (2006). Photosynthesis, productivity, and yield of maize are not affected by open-air elevation of CO₂ concentration in the absence of drought. *Plant Physiology*, *140*(2), 779-790.
- Leon-Reyes, A., Van der Does, D., De Lange, E. S., Delker, C., Wasternack, C., Van Wees, S. C., ... & Pieterse, C. M. (2010). Salicylate-mediated suppression of jasmonate-responsive gene expression in *Arabidopsis* is targeted downstream of the jasmonate biosynthesis pathway. *Planta*, *232*(6), 1423-1432.
- Leppik, E., & Frérot, B. (2014). Maize field odorscape during the oviposition flight of the European corn borer. *Chemoecology*, *24*(6), 221-228.
- Lerdau, M., & Slobodkin, L. (2002). Trace gas emissions and species-dependent ecosystem services. *Trends in Ecology & Evolution*, *17*(7), 309-312.
- Lewis, J. D., Olszyk, D., & Tingey, D. T. (1999). Seasonal patterns of photosynthetic light response in Douglas-fir seedlings subjected to elevated atmospheric CO₂ and temperature. *Tree Physiology*, *19*(4-5), 243-252.
- Li, Z., Ratliff, E. A., & Sharkey, T. D. (2011). Effect of temperature on postillumination isoprene emission in oak and poplar. *Plant Physiology*, *155*(2), 1037-1046.
- Li, Z., & Sharkey, T. D. (2013). Metabolic profiling of the methylerythritol phosphate pathway reveals the source of post-illumination isoprene burst from leaves. *Plant, Cell & Environment*, *36*(2), 429-437.
- Lichtenthaler, H. K. (1999). The 1-deoxy-D-xylulose-5-phosphate pathway of isoprenoid biosynthesis in plants. *Annual Review of Plant Biology*, *50*(1), 47-65.
- Litvak, M. E., Constable, J. V., & Monson, R. K. (2002). Supply and demand processes as controls over needle monoterpene synthesis and concentration in Douglas fir [*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco]. *Oecologia*, *132*(3), 382-391.
- Llorens, L., Llusà, J., Murchie, E. H., Peñuelas, J., & Beerling, D. J. (2009). Monoterpene emissions and photoinhibition of "living fossil" trees grown under CO₂ enrichment in a simulated Cretaceous polar environment. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *114*(G1).
- Llusà, J., & Peñuelas, J. (2000). Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. *American Journal of Botany*, *87*(1), 133-140.
- Llusà, J., Penuelas, J., Prieto, P., & Estiarte, M. (2009). Net ecosystem exchange and whole plant isoprenoid emissions by a mediterranean shrubland exposed to experimental climate change. *Russian Journal of Plant Physiology*, *56*(1), 29-37.
- Loivamäki, M., Mumm, R., Dicke, M., & Schnitzler, J. P. (2008). Isoprene interferes with the attraction of bodyguards by herbaceous plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *105*(45), 17430-17435.

- Long, S. P. (1991). Modification of the response of photosynthetic productivity to rising temperature by atmospheric CO₂ concentrations: has its importance been underestimated?. *Plant, Cell & Environment*, *14*(8), 729-739.
- Loreto, F., & Sharkey, T. D. (1990). Low humidity can cause uneven photosynthesis in olive (*Olea europea* L.) leaves. *Tree Physiology*, *6*(4), 409-415.
- Loreto, F., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., & Sharkey, T. D. (1996a). Different sources of reduced carbon contribute to form three classes of terpenoid emitted by *Quercus ilex* L. leaves. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *93*(18), 9966-9969.
- Loreto, F., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., & Tricoli, D. (1996b). Influence of environmental factors and air composition on the emission of [alpha]-pinene from *Quercus ilex* leaves. *Plant Physiology*, *110*(1), 267-275.
- Loreto, F., Fischbach, R. J., Schnitzler, J. P., Ciccioli, P., Brancaleoni, E. N. Z. O., Calfapietra, C., & Seufert, G. (2001). Monoterpene emission and monoterpene synthase activities in the Mediterranean evergreen oak *Quercus ilex* L. grown at elevated CO₂ concentrations. *Global Change Biology*, *7*(6), 709-717.
- Loreto, F., Centritto, M., Barta, C., Calfapietra, C., Fares, S., & Monson, R. K. (2007). The relationship between isoprene emission rate and dark respiration rate in white poplar (*Populus alba* L.) leaves. *Plant, Cell & Environment*, *30*(5), 662-669.
- Lu, S., Xu, R., Jia, J.-W., Pang, J., Matsuda, S.P.T., Chen, X.-Y., 2002. Cloning and functional characterization of a beta-Pinene synthase from *Artemisia annua* that shows a circadian pattern of expression. *Plant Physiology*, *130*, 477-486.
- Loughrin, J. H., Manukian, A., Heath, R. R., & Tumlinson, J. H. (1995). Volatiles emitted by different cotton varieties damaged by feeding beet armyworm larvae. *Journal of Chemical Ecology*, *21*(8), 1217-1227.
- Ma, D., Xu, C., Alejos-Gonzalez, F., Wang, H., Yang, J., Judd, R., Xie, D.-Y., 2018. Overexpression of *Artemisia annua* cinnamyl alcohol dehydrogenase increases lignin and coumarin and reduces artemisinin and other sesquiterpenes. *Frontiers in Plant Science*, *9*, article 828.
- Mactavish, H. S., & Menary, R. C. (1997). Volatiles in Different Floral Organs, and Effect of Floral Characteristics on Yield of Extract from *Boronia megastigma* (Nees). *Annals of Botany*, *80*(3), 305-311.
- Maes, L., & Goossens, A. (2010). Hormone-mediated promotion of trichome initiation in plants is conserved but utilizes species and trichome-specific regulatory mechanisms. *Plant Signaling & Behavior*, *5*(2), 205-207.
- Martin, D., Tholl, D., Gershenzon, J., & Bohlmann, J. (2002). Methyl jasmonate induces traumatic resin ducts, terpenoid resin biosynthesis, and terpenoid accumulation in developing xylem of Norway spruce stems. *Plant Physiology*, *129*(3), 1003-1018.
- McFiggans, G., Mentel, T. F., Wildt, J., Pullinen, I., Kang, S., Kleist, E., ... & Zhao, D. (2019). Secondary organic aerosol reduced by mixture of atmospheric vapours. *Nature*, *565*(7741), 587.
- McGarvey, D. J., & Croteau, R. (1995). Terpenoid metabolism. *The Plant Cell*, *7*(7), 1015.

- McKiernan, A. B., O'Reilly-Wapstra, J. M., Price, C., Davies, N. W., Potts, B. M., & Hovenden, M. J. (2012). Stability of plant defensive traits among populations in two Eucalyptus species under elevated carbon dioxide. *Journal of Chemical Ecology*, *38*(2), 204-212.
- Mochizuki, T., Watanabe, M., Koike, T., & Tani, A. (2017). Monoterpene emissions from needles of hybrid larch F1 (*Larix gmelinii* var. *japonica* × *Larix kaempferi*) grown under elevated carbon dioxide and ozone. *Atmospheric Environment*, *148*, 197-202.
- Mochizuki, T., Amagai, T., & Tani, A. (2018). Effects of soil water content and elevated CO₂ concentration on the monoterpene emission rate of *Cryptomeria japonica*. *Science of the Total Environment*, *634*, 900-908.
- Monson, R. K., & Fall, R. (1989). Isoprene emission from aspen leaves: influence of environment and relation to photosynthesis and photorespiration. *Plant Physiology*, *90*(1), 267-274.
- Monson, R. K., Jaeger, C. H., Adams, W. W., Driggers, E. M., Silver, G. M., & Fall, R. (1992). Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature. *Plant Physiology*, *98*(3), 1175-1180.
- Monson, R. K., Trahan, N., Rosenstiel, T. N., Veres, P., Moore, D., Wilkinson, M., ... & Karnosky, D. F. (2007). Isoprene emission from terrestrial ecosystems in response to global change: minding the gap between models and observations. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *365*(1856), 1677-1695.
- Monson, R. K., Neice, A. A., Trahan, N. A., Shiach, I., McCorkel, J. T., & Moore, D. J. (2016). Interactions between temperature and intercellular CO₂ concentration in controlling leaf isoprene emission rates. *Plant, Cell & Environment*, *39*(11), 2404-2413.
- Morison, J. I. L., & Lawlor, D. W. (1999). Interactions between increasing CO₂ concentration and temperature on plant growth. *Plant, Cell & Environment*, *22*(6), 659-682.
- Mur, L. A., Kenton, P., Atzorn, R., Miersch, O., & Wasternack, C. (2006). The outcomes of concentration-specific interactions between salicylate and jasmonate signaling include synergy, antagonism, and oxidative stress leading to cell death. *Plant Physiology*, *140*(1), 249-262.
- Negre, F., Kish, C. M., Boatright, J., Underwood, B., Shibuya, K., Wagner, C., ... & Dudareva, N. (2003). Regulation of methylbenzoate emission after pollination in snapdragon and petunia flowers. *The Plant Cell*, *15*(12), 2992-3006.
- Nekoei, M., Mohammadhosseini, M., & Akhlaghi, H. (2012). Chemical composition of the volatile oils from the aerial parts of *Artemisia annua* L. (Asteraceae) by using head space solid phase microextraction and hydrodistillation methods prior to gas chromatographic-mass spectrometric determination: A comparative investigation. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, *15*(6), 926-933.
- Nibret, E., & Wink, M. (2010). Volatile components of four Ethiopian *Artemisia* species extracts and their in vitro antitrypanosomal and cytotoxic activities. *Phytomedicine*, *17*(5), 369-374.

- Niederbacher, B., Winkler, J. B., & Schnitzler, J. P. (2015). Volatile organic compounds as non-invasive markers for plant phenotyping. *Journal of Experimental Botany*, *66*(18), 5403-5416.
- Niinemets, Ü., Hauff, K., Bertin, N., Tenhunen, J. D., Steinbrecher, R., & Seufert, G. (2002a). Monoterpene emissions in relation to foliar photosynthetic and structural variables in Mediterranean evergreen *Quercus* species. *New Phytologist*, *153*(2), 243-256.
- Niinemets, Ü., Seufert, G., Steinbrecher, R., & Tenhunen, J. D. (2002b). A model coupling foliar monoterpene emissions to leaf photosynthetic characteristics in Mediterranean evergreen *Quercus* species. *New Phytologist*, *153*(2), 257-275.
- Niinemets, Ü., & Peñuelas, J. (2008). Gardening and urban landscaping: significant players in global change. *Trends in Plant Science*, *13*(2), 60-65.
- Niinemets, Ü., Arneth, A., Kuhn, U., Monson, R. K., Peñuelas, J., & Staudt, M. (2010). The emission factor of volatile isoprenoids: stress, acclimation, and developmental responses. *Biogeosciences*, *7*(7), 2203-2223.
- Niinemets, Ü., Kuhn, U., Harley, P. C., Staudt, M., Arneth, A., Cescatti, A., ... & Peñuelas, J. (2011). Estimations of isoprenoid emission capacity from enclosure studies: measurements, data processing, quality and standardized measurement protocols. *Biogeosciences*, *8*, 2209-2246.
- Niinemets, Ü., Kännaste, A., & Copolovici, L. (2013). Quantitative patterns between plant volatile emissions induced by biotic stresses and the degree of damage. *Frontiers in Plant Science*, *4*, 262.
- Niinemets, Ü., Fares, S., Harley, P., & Jardine, K. J. (2014). Bidirectional exchange of biogenic volatiles with vegetation: emission sources, reactions, breakdown and deposition. *Plant, Cell & Environment*, *37*(8), 1790-1809.
- Niinemets, Ü. (2018). What are plant-released biogenic volatiles and how they participate in landscape-to-global-level processes?. In *Ecosystem Services from Forest Landscapes* (pp. 29-56). Springer, Cham.
- Noe, S. M., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Loreto, F., & Niinemets, Ü. (2006). Emissions of monoterpenes linalool and ocimene respond differently to environmental changes due to differences in physico-chemical characteristics. *Atmospheric Environment*, *40*(25), 4649-4662.
- Norby, R. J. (1996). Oaks in a high-CO₂ world. In *Annales des Sciences Forestières* (Vol. 53, No. 2-3, pp. 413-429). EDP Sciences.
- Nowak, M., Kleinwächter, M., Manderscheid, R., Weigel, H. J., & Selmar, D. (2010). Drought stress increases the accumulation of monoterpenes in sage (*Salvia officinalis*), an effect that is compensated by elevated carbon dioxide concentration. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, *83*(2), 133-136.
- Olsson, M. E., Olofsson, L. M., Lindahl, A. L., Lundgren, A., Brodelius, M., & Brodelius, P. E. (2009). Localization of enzymes of artemisinin biosynthesis to the apical cells of glandular secretory trichomes of *Artemisia annua* L. *Phytochemistry*, *70*(9), 1123-1128.
- Oluwafemi, S., Birkett, M. A., Caulfield, J., & Pickett, J. A. (2012). Variability of volatile organic compounds emitted by seedlings of seven African maize varieties when infested by adult

- Cicadulina storeyi China leafhopper vectors of maize streak virus. *African Crop Science Journal*, 20(2), 117-124.
- Ormeno, E., Goldstein, A., Niinemets, Ü., 2011. Extracting and trapping biogenic volatile organic compounds stored in plant species. *Trends in Analytical Chemistry*, 30, 978–989.
- Osborne, B., Saunders, M., Walmsley, D., Jones, M., & Smith, P. (2010). Key questions and uncertainties associated with the assessment of the cropland greenhouse gas balance. *Agriculture, ecosystems & environment*, 139(3), 293-301.
- Owen, S. M., Boissard, C., & Hewitt, C. N. (2001). Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species : VOC speciation and extrapolation to habitat scale. *Atmospheric Environment*, 35(32), 5393-5409.
- Pachauri, R. K., Allen, M. R., Barros, V. R., Broome, J., Cramer, W., Christ, R., ... & Dubash, N. K. (2014). Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 151.
- Paliwal, R. L. (2002). Origine, évolution et diffusion du maïs. *Le Maïs en zones tropicales: amélioration et production*, (28), 5.
- Pegoraro, E., Rey, A., Bobich, E. G., Barron-Gafford, G., Grieve, K. A., Malhi, Y., & Murthy, R. (2004). Effect of elevated CO₂ concentration and vapour pressure deficit on isoprene emission from leaves of *Populus deltoides* during drought. *Functional Plant Biology*, 31(12), 1137-1147.
- Peñuelas, J., & Llusia, J. (1997). Effects of carbon dioxide, water supply, and seasonality on terpene content and emission by *Rosmarinus officinalis*. *Journal of Chemical Ecology*, 23(4), 979-993.
- Peñuelas, J., & Llusia, J. (1999). Short-term responses of terpene emission rates to experimental changes of PFD in *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* in summer field conditions. *Environmental and Experimental Botany*, 42(1), 61-68.
- Peñuelas, J., & Filella, I. (2001). Responses to a warming world. *Science*, 294(5543), 793-795.
- Peñuelas, J., & Staudt, M. (2010). BVOCs and global change. *Trends in Plant Science*, 15(3), 133-144.
- Poorter, H., Niinemets, Ü., Poorter, L., Wright, I. J., & Villar, R. (2009). Causes and consequences of variation in leaf mass per area (LMA): a meta-analysis. *New Phytologist*, 182(3), 565-588.
- Portillo-Estrada, M., Copolovici, L., Niinemets, Ü., 2015. Bias in leaf dry mass estimation after oven-drying isoprenoid-storing leaves. *Trees*, 29, 1805–1816.
- Possell, M., Heath, J., Nicholas Hewitt, C., Ayres, E., & Kerstiens, G. (2004). Interactive effects of elevated CO₂ and soil fertility on isoprene emissions from *Quercus robur*. *Global Change Biology*, 10(11), 1835-1843.
- Potosnak, M. J., LeSturgeon, L., & Nunez, O. (2014). Increasing leaf temperature reduces the suppression of isoprene emission by elevated CO₂ concentration. *Science of the Total Environment*, 481, 352-359.

- Putnam, D. H., Lueschen, W. E., Kanne, B. K., & Hoverstad, T. R. (1991). A comparison of sweet sorghum cultivars and maize for ethanol production. *Journal of Production Agriculture*, 4(3), 377-381.
- Räisänen, T., Ryyppö, A., Julkunen-Tiitto, R., & Kellomäki, S. (2008a). Effects of elevated CO₂ and temperature on secondary compounds in the needles of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Trees*, 22(1), 121-135.
- Räisänen, T., Ryyppö, A., & Kellomäki, S. (2008b). Effects of elevated CO₂ and temperature on monoterpene emission of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Atmospheric Environment*, 42(18), 4160-4171.
- Rapparini, F., Baraldi, R., Miglietta, F., & Loreto, F. (2004). Isoprenoid emission in trees of *Quercus pubescens* and *Quercus ilex* with lifetime exposure to naturally high CO₂ environment. *Plant, Cell & Environment*, 27(4), 381-391.
- Rapparini, F., Llusà, J., & Peñuelas, J. (2007). Effect of arbuscular mycorrhizal (AM) colonization on terpene emission and content of *Artemisia annua* L. *Plant Biology*, 9(S 01), e20-e32.
- Rasulov, B., Hüve, K., Vålbe, M., Laisk, A., & Niinemets, Ü. (2009). Evidence that light, carbon dioxide, and oxygen dependencies of leaf isoprene emission are driven by energy status in hybrid aspen. *Plant Physiology*, 151(1), 448-460.
- Rasulov, B., Hüve, K., Bichele, I., Laisk, A., & Niinemets, Ü. (2010). Temperature response of isoprene emission in vivo reflects a combined effect of substrate limitations and isoprene synthase activity: a kinetic analysis. *Plant Physiology*, 154(3), 1558-1570.
- Rasulov, B., Bichele, I., Hüve, K., Vislap, V., & Niinemets, Ü. (2015). Acclimation of isoprene emission and photosynthesis to growth temperature in hybrid aspen: resolving structural and physiological controls. *Plant, Cell & Environment*, 38(4), 751-766.
- Rasulov, B., Talts, E., Bichele, I., & Niinemets, Ü. (2018). Evidence that isoprene emission is not limited by cytosolic metabolites. Exogenous malate does not invert the reverse sensitivity of isoprene emission to high [CO₂]. *Plant Physiology*, 176(2), 1573-1586.
- Razal, R. A., Ellis, S., Singh, S., Lewis, N. G., & Towers, G. N. (1996). Nitrogen recycling in phenylpropanoid metabolism. *Phytochemistry*, 41(1), 31-35.
- Reille, M. (1992). New pollen-analytical researches in Corsica: the problem of *Quercus ilex* L. and *Erica arborea* L., the origin of *Pinus halepensis* Miller forests. *New Phytologist*, 122(2), 359-378.
- Richter, A., Schaff, C., Zhang, Z., Lipka, A. E., Tian, F., Köllner, T. G., ... & Boland, W. (2016). Characterization of biosynthetic pathways for the production of the volatile homoterpenes DMNT and TMTT in *Zea mays*. *The Plant Cell*, 28(10), 2651-2665.
- Rohmer, M., Knani, M., Simonin, P., Sutter, B., & Sahm, H. (1993). Isoprenoid biosynthesis in bacteria: a novel pathway for the early steps leading to isopentenyl diphosphate. *Biochemical Journal*, 295(2), 517-524.
- Rosenstiel, T. N., Potosnak, M. J., Griffin, K. L., Fall, R., & Monson, R. K. (2003). Increased CO₂ uncouples growth from isoprene emission in an agriforest ecosystem. *Nature*, 421(6920), 256.

- Ruzicka, L. (1953). The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia*, 9(10), 357-367.
- Sage, R. F., Santrucek, J., & Grise, D. J. (1995). Temperature effects on the photosynthetic response of C3 plants to long-term CO2 enrichment. *Vegetatio*, 121(1-2), 67-77.
- Sallas, L., Kainulainen, P., Utriainen, J., Holopainen, T., & Holopainen, J. K. (2001). The influence of elevated O3 and CO2 concentrations on secondary metabolites of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) seedlings. *Global Change Biology*, 7(3), 303-311.
- Sallas, L., Luomala, E. M., Utriainen, J., Kainulainen, P., & Holopainen, J. K. (2003). Contrasting effects of elevated carbon dioxide concentration and temperature on Rubisco activity, chlorophyll fluorescence, needle ultrastructure and secondary metabolites in conifer seedlings. *Tree Physiology*, 23(2), 97-108.
- Sanadze, G. A. (2004). Biogenic isoprene (a review). *Russian Journal of Plant Physiology*, 51(6), 729-741.
- Sartelet, K. N., Couvidat, F., Seigneur, C., & Roustan, Y. (2012). Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America. *Atmospheric Environment*, 53, 131-141.
- Schnee, C., Köllner, T. G., Gershenzon, J., & Degenhardt, J. (2002). The maize gene terpene synthase 1 encodes a sesquiterpene synthase catalyzing the formation of (E)- β -farnesene, (E)-nerolidol, and (E, E)-farnesol after herbivore damage. *Plant Physiology*, 130(4), 2049-2060.
- Schurgers, G., Arneth, A., Holzinger, R., & Goldstein, A. H. (2009). Process-based modelling of biogenic monoterpene emissions combining production and release from storage. *Atmos. Chem. Phys*, 9(10), 3409-3423.
- Schuurink, R., Tissier, A., 2019. Glandular trichomes: micro-organs with model status? *New Phytologist*, 225, 2251–2266.
- Seidl-Adams, I., Richter, A., Boomer, K. B., Yoshinaga, N., Degenhardt, J., & Tumlinson, J. H. (2015). Emission of herbivore elicitor-induced sesquiterpenes is regulated by stomatal aperture in maize (*Zea mays*) seedlings. *Plant, Cell & Environment*, 38(1), 23-34.
- Sharkey, T. D., Loreto, F., & Delwiche, C. F. (1991). High carbon dioxide and sun/shade effects on isoprene emission from oak and aspen tree leaves. *Plant, Cell & Environment*, 14(3), 333-338.
- Sharkey, T. D., & Yeh, S. (2001). Isoprene emission from plants. *Annual Review of Plant Biology*, 52(1), 407-436.
- Sharkey, T. D., Wiberley, A. E., & Donohue, A. R. (2007). Isoprene emission from plants: why and how. *Annals of Botany*, 101(1), 5-18.
- Sharkey, T. D., & Monson, R. K. (2014). The future of isoprene emission from leaves, canopies and landscapes. *Plant, Cell & Environment*, 37(8), 1727-1740.
- Shoor, M., Mondani, F., Aliverdi, A., & Golzardi, F. (2012). Interaction effect of CO2 enrichment and nutritional conditions on physiological characteristics, essential oil and yield of lemon balm (*Melissa officinalis* L.). *Notulae Scientia Biologicae*, 4(1), 121-130.

- Simon, V., Dumergues, L., Solignac, G., & Torres, L. (2005). Biogenic emissions from *Pinus halepensis*: a typical species of the Mediterranean area. *Atmospheric Research*, *74*(1-4), 37-48.
- Šimpraga, M., Ghimire, R. P., Van Der Straeten, D., Blande, J. D., Kasurinen, A., Sorvari, J., ... & Kivimäenpää, M. (2019). Unravelling the functions of biogenic volatiles in boreal and temperate forest ecosystems. *European Journal of Forest Research*, 1-25.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., ... & Knorr, W. (2014). Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(17), 9317-9341.
- Snoeren, T. A., Kappers, I. F., Broekgaarden, C., Mumm, R., Dicke, M., & Bouwmeester, H. J. (2010). Natural variation in herbivore-induced volatiles in *Arabidopsis thaliana*. *Journal of Experimental Botany*, *61*(11), 3041-3056.
- Snow, M. D., Bard, R. R., Olszyk, D. M., Minster, L. M., Hager, A. N., & Tingey, D. T. (2003). Monoterpene levels in needles of Douglas fir exposed to elevated CO₂ and temperature. *Physiologia Plantarum*, *117*(3), 352-358.
- Sparks, T. H., Dennis, R. L., Croxton, P. J., & Cade, M. (2007). Increased migration of Lepidoptera linked to climate change. *European Journal of Entomology*, *104*(1), 139.
- Sporre, M. K., Blichner, S. M., Karset, I. H., Makkonen, R., & Berntsen, T. K. (2019). BVOC–aerosol–climate feedbacks investigated using NorESM. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(7), 4763-4782.
- Staudt, M., & Seufert, G. (1995). Light-dependent emission of monoterpenes by holm oak (*Quercus ilex* L.). *Naturwissenschaften*, *82*(2), 89-92.
- Staudt, M., Bertin, N., Hansen, U., Seufert, G., Cicciolij, P., Foster, P., ... & Fugit, J. L. (1997). Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* (L.) under field conditions. *Atmospheric Environment*, *31*, 145-156.
- Staudt, M., & Bertin, N. (1998). Light and temperature dependence of the emission of cyclic and acyclic monoterpenes from holm oak (*Quercus ilex* L.) leaves. *Plant, Cell & Environment*, *21*(4), 385-395.
- Staudt, M., Joffre, R., Rambal, S., & Kesselmeier, J. (2001). Effect of elevated CO₂ on monoterpene emission of young *Quercus ilex* trees and its relation to structural and ecophysiological parameters. *Tree Physiology*, *21*(7), 437-445.
- Staudt, M., Joffre, R., & Rambal, S. (2003). How growth conditions affect the capacity of *Quercus ilex* leaves to emit monoterpenes. *New Phytologist*, *158*(1), 61-73.
- Staudt, M., & Lhoutellier, L. (2011). Monoterpene and sesquiterpene emissions from *Quercus coccifera* exhibit interacting responses to light and temperature. *Biogeosciences*, *8*(9), 2757-2771.
- Staudt, M., Morin, X., & Chuine, I. (2017a). Contrasting direct and indirect effects of warming and drought on isoprenoid emissions from Mediterranean oaks. *Regional Environmental Change*, *17*, 2121-2133.
- Staudt, M., Bourgeois, I., Al Halabi, R., Song, W., & Williams, J. (2017b). New insights into the parametrization of temperature and light responses of mono- and sesquiterpene emissions from Aleppo pine and rosemary. *Atmospheric Environment*, *152*, 212-221.

- Staudt, M., Byron, J., Piquemal, K., & Williams, J. (2019). Compartment specific chiral pinene emissions identified in a Maritime pine forest. *Science of the Total Environment*, *654*, 1158-1166.
- Sun, Z., Copolovici, L., & Niinemets, Ü. (2012). Can the capacity for isoprene emission acclimate to environmental modifications during autumn senescence in temperate deciduous tree species *Populus tremula*? *Journal of Plant Research*, *125*(2), 263-274.
- Sun, Z., Hüve, K., Vislap, V., & Niinemets, Ü. (2013). Elevated [CO₂] magnifies isoprene emissions under heat and improves thermal resistance in hybrid aspen. *Journal of Experimental Botany*, *64*(18), 5509-5523.
- Takabayashi, J., Dicke, M., & Posthumus, M. A. (1991). Variation in composition of predator-attracting allelochemicals emitted by herbivore-infested plants: relative influence of plant and herbivore. *Chemoecology*, *2*(1), 1-6.
- Tan, H., Xiao, L., Gao, S., Li, Q., Chen, J., Xiao, Y., ... & Zhang, L. (2015). Trichome and Artemisinin Regulator 1 is required for trichome development and artemisinin biosynthesis in *Artemisia annua*. *Molecular Plant*, *8*(9), 1396-1411.
- Tarvainen, V., Hakola, H., Hellén, H., Bäck, J., Hari, P., & Kulmala, M. (2005). Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*(4), 989-998.
- Tellez, M. R., Canel, C., Rimando, A. M., & Duke, S. O. (1999). Differential accumulation of isoprenoids in glanded and glandless *Artemisia annua* L. *Phytochemistry*, *52*(6), 1035-1040.
- Thaler, J. S., Stout, M. J., Karban, R., & Duffey, S. S. (1996). Exogenous jasmonates simulate insect wounding in tomato plants (*Lycopersicon esculentum*) in the laboratory and field. *Journal of Chemical Ecology*, *22*(10), 1767-1781.
- Thaler, J. S., Humphrey, P. T., & Whiteman, N. K. (2012). Evolution of jasmonate and salicylate signal crosstalk. *Trends in Plant Science*, *17*(5), 260-270.
- Thinh, N. C., Shimono, H., Kumagai, E., & Kawasaki, M. (2017). Effects of elevated CO₂ concentration on growth and photosynthesis of Chinese yam under different temperature regimes. *Plant Production Science*, *20*(2), 227-236.
- Tiiva, P., Tang, J., Michelsen, A., & Rinnan, R. (2017). Monoterpene emissions in response to long-term night-time warming, elevated CO₂ and extended summer drought in a temperate heath ecosystem. *Science of the Total Environment*, *580*, 1056-1067.
- Tissier, A., Morgan, J. A., & Dudareva, N. (2017). Plant volatiles: Going 'in' but not 'out' of trichome cavities. *Trends in Plant Science*, *22*(11), 930-938.
- Tissue, D. T., Thomas, R. B., & Strain, B. R. (1993). Long-term effects of elevated CO₂ and nutrients on photosynthesis and rubisco in loblolly pine seedlings. *Plant, Cell & Environment*, *16*(7), 859-865.
- Tiwari, Y. K., & Yadav, S. K. (2019). High temperature stress tolerance in maize (*Zea mays* L.): physiological and molecular mechanisms. *Journal of Plant Biology*, *62*(2), 93-102.
- Tognetti, R., Johnson, J. D., Michelozzi, M., & Raschi, A. (1998). Response of foliar metabolism in mature trees of *Quercus pubescens* and *Quercus ilex* to long-term elevated CO₂. *Environmental and Experimental Botany*, *39*(3), 233-245.

- Tollenaar, M., Mihajlovic, M., & Aguilera, A. (1991). Temperature response of dry matter accumulation, leaf photosynthesis, and chlorophyll fluorescence in an old and a new maize hybrid during early development. *Canadian Journal of Plant Science*, 71(2), 353-359.
- Torney, F., Moeller, L., Scarpa, A., & Wang, K. (2007). Genetic engineering approaches to improve bioethanol production from maize. *Current Opinion in Biotechnology*, 18(3), 193-199.
- Towler, M. J., & Weathers, P. J. (2015). Variations in key artemisinic and other metabolites throughout plant development in *Artemisia annua* L. for potential therapeutic use. *Industrial Crops and Products*, 67, 185-191.
- Turlings, T. C., Lengwiler, U. B., Bernasconi, M. L., & Wechsler, D. (1998). Timing of induced volatile emissions in maize seedlings. *Planta*, 207(1), 146-152.
- Turner, G. W., Gershenzon, J., & Croteau, R. B. (2000). Development of peltate glandular trichomes of peppermint. *Plant Physiology*, 124(2), 665-680.
- Urban, J., Ingwers, M. W., McGuire, M. A., & Teskey, R. O. (2017). Increase in leaf temperature opens stomata and decouples net photosynthesis from stomatal conductance in *Pinus taeda* and *Populus deltoides* x *nigra*. *Journal of Experimental Botany*, 68(7), 1757-1767.
- Velikova, V., & Loreto, F. (2005). On the relationship between isoprene emission and thermotolerance in *Phragmites australis* leaves exposed to high temperatures and during the recovery from a heat stress. *Plant, Cell & Environment*, 28(3), 318-327.
- Vendemiatti, E., Zsögön, A., e Silva, G. F. F., de Jesus, F. A., Cutri, L., Figueiredo, C. R. F., ... & Peres, L. E. P. (2017). Loss of type-IV glandular trichomes is a heterochronic trait in tomato and can be reverted by promoting juvenility. *Plant Science*, 259, 35-47.
- Veteli, T. O., Kuokkanen, K., Julkunen-Tiitto, R., Roininen, H., & Tahvanainen, J. (2002). Effects of elevated CO₂ and temperature on plant growth and herbivore defensive chemistry. *Global Change Biology*, 8(12), 1240-1252.
- Von Caemmerer, S. V., & Farquhar, G. D. (1981). Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves. *Planta*, 153(4), 376-387.
- Von Mérey, G. E., Veyrat, N., de Lange, E., Degen, T., Mahuku, G., Valdez, R. L., ... & D'Alessandro, M. (2012). Minor effects of two elicitors of insect and pathogen resistance on volatile emissions and parasitism of *Spodoptera frugiperda* in Mexican maize fields. *Biological Control*, 60(1), 7-15.
- Vuorinen, T., Nerg, A. M., Vapaavuori, E., & Holopainen, J. K. (2005). Emission of volatile organic compounds from two silver birch (*Betula pendula* Roth) clones grown under ambient and elevated CO₂ and different O₃ concentrations. *Atmospheric Environment*, 39(7), 1185-1197.
- Vuorinen, T., Reddy, G. V. P., Nerg, A. M., & Holopainen, J. K. (2004). Monoterpene and herbivore-induced emissions from cabbage plants grown at elevated atmospheric CO₂ concentration. *Atmospheric Environment*, 38(5), 675-682.
- Vurro, E., Bruni, R., Bianchi, A., & di Toppi, L. S. (2009). Elevated atmospheric CO₂ decreases oxidative stress and increases essential oil yield in leaves of *Thymus vulgaris* grown in a mini-FACE system. *Environmental and Experimental Botany*, 65(1), 99-106.

- Wang, D., Heckathorn, S. A., Wang, X., & Philpott, S. M. (2012). A meta-analysis of plant physiological and growth responses to temperature and elevated CO₂. *Oecologia*, *169*(1), 1-13.
- Wason, E. L., & Hunter, M. D. (2014). Genetic variation in plant volatile emission does not result in differential attraction of natural enemies in the field. *Oecologia*, *174*(2), 479-491.
- Wiberley, A. E., Donohue, A. R., Meier, M. E., Westphal, M. M., & Sharkey, T. D. (2008). Regulation of isoprene emission in *Populus trichocarpa* leaves subjected to changing growth temperature. *Plant, Cell & Environment*, *31*(2), 258-267.
- Wilkinson, M. J., Monson, R. K., Trahan, N., Lee, S., Brown, E., Jackson, R. B., ... & Fall, R. A. Y. (2009). Leaf isoprene emission rate as a function of atmospheric CO₂ concentration. *Global Change Biology*, *15*(5), 1189-1200.
- Woerdenbag, H. J., Bos, R., Salomons, M. C., Hendriks, H., Pras, N., & Malingré, T. M. (1993). Volatile constituents of *Artemisia annua* L. (Asteraceae). *Flavour and Fragrance Journal*, *8*(3), 131-137.
- Wright, G. A., & Schiestl, F. P. (2009). The evolution of floral scent: the influence of olfactory learning by insect pollinators on the honest signalling of floral rewards. *Functional Ecology*, *23*(5), 841-851.
- Wu, W., Yuan, M., Zhang, Q., Zhu, Y., Yong, L., Wang, W., Qi, Y., Guo, D., 2011. Chemotype-dependent metabolic response to methyl jasmonate elicitation in *Artemisia annua*. *Planta Medica*, *77*, 1048–1053.
- Xiao, L., Tan, H., & Zhang, L. (2016). *Artemisia annua* glandular secretory trichomes: the biofactory of antimalarial agent artemisinin. *Science Bulletin*, *61*(1), 26-36.
- Xu, Y. H., Liao, Y. C., Zhang, Z., Liu, J., Sun, P. W., Gao, Z. H., ... & Wei, J. H. (2016). Jasmonic acid is a crucial signal transducer in heat shock induced sesquiterpene formation in *Aquilaria sinensis*. *Scientific Reports*, *6*, 21843.
- Yamori, W., Hikosaka, K., & Way, D. A. (2014). Temperature response of photosynthesis in C₃, C₄, and CAM plants: temperature acclimation and temperature adaptation. *Photosynthesis Research*, *119*(1-2), 101-117.
- Yan, T., Chen, M., Shen, Q., Li, L., Fu, X., Pan, Q., Tang, Y., Shi, P., Lv, Z., Jiang, W., Ma, Y.-n., Hao, X., Sun, X. & Tang, K. (2016). HOMEODOMAIN PROTEIN 1 is required for jasmonate-mediated glandular trichome initiation in *Artemisia annua*. *New Phytologist*, *213*, 1145-1155.
- Yang, Z., Bengtsson, M., & Witzgall, P. (2004). Host plant volatiles synergize response to sex pheromone in codling moth, *Cydia pomonella*. *Journal of Chemical Ecology*, *30*(3), 619-629.
- Yuan, X., Calatayud, V., Gao, F., Fares, S., Paoletti, E., Tian, Y., & Feng, Z. (2016). Interaction of drought and ozone exposure on isoprene emission from extensively cultivated poplar. *Plant, Cell & Environment*, *39*(10), 2276-2287.
- Zeng, J., Liu, Y., Zhang, H., Liu, J., Jiang, Y., Wyckhuys, K. A., & Wu, K. (2020). Global warming modifies long-distance migration of an agricultural insect pest. *Journal of Pest Science*, 1-13.

- Zhang, H., Yee, L. D., Lee, B. H., Curtis, M. P., Worton, D. R., Isaacman-VanWertz, G., ... & Holder, A. L. (2018). Monoterpenes are the largest source of summertime organic aerosol in the southeastern United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *115*(9), 2038-2043.
- Ziemann, P. J., & Atkinson, R. (2012). Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chemical Society Reviews*, *41*(19), 6582-6605.
- Ziska, L. H., & Bunce, J. A. (1997). Influence of increasing carbon dioxide concentration on the photosynthetic and growth stimulation of selected C4 crops and weeds. *Photosynthesis Research*, *54*(3), 199-208.
- Zvereva, E. L., & Kozlov, M. V. (2006). Consequences of simultaneous elevation of carbon dioxide and temperature for plant–herbivore interactions: a metaanalysis. *Global Change Biology*, *12*(1), 27-41.

Annexes

Annexe 1 : Liste des composés présents dans les émissions des cultivars doux et grains. NS : plantes non-traitées au MeJA, S : plantes traitées au MeJA, X : présence du composé en quantités supérieures à 0.01 µg h⁻¹ g⁻¹ dry weight, tr : présence du composé en quantités inférieures à 0.01 µg h⁻¹ g⁻¹ dry weight et - : absence du composé.

Molécules	Cultivar											
	Doux				Grain							
	ENT		OV		DEA		Delprim		P0725		RON	
NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	
NI_8.105	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
Isobutyraldehyde oxime	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
Isobutyl acetate	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	tr
2,3-Butanediol	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	X
NI_9.510	-	X	-	X	-	tr	-	X	-	tr	-	-
NI_9.700	-	tr	-	-	-	tr	-	tr	-	tr	-	X
NI_11.425	-	X	-	X	-	X	-	tr	-	tr	-	tr
(E)-3-Hexen-1-ol	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
Prenyl acetate	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
(E)-2-Heptenal	-	tr	-	-	-	tr	-	X	-	tr	-	tr
6-Methyl-5-hepten-2-one	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	X
β-Myrcene	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
(Z)-3-Hexenyl acetate	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
(E)-β-Ocimene	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	tr
Linalool	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	tr
(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	-	X	-	X	-	X	-	tr	-	X	-	X
NI_20.910	-	-	-	-	-	tr	-	X	-	-	-	tr
2-Ethylhexylacetate	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
Alkylacetate inconnu	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
NI_24.520	-	tr	-	-	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr
Methyl salicylate	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
Phenylethyl acetate	-	X	-	X	-	tr	-	X	-	X	-	X
NI_26.010	-	X	-	X	-	X	-	X	-	tr	-	tr
1H-Indole	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
Methyl anthranilate	-	X	-	X	-	tr	tr	tr	-	tr	-	-
Geranyl acetate	tr	X	tr	X	tr	tr	tr	tr	-	tr	-	tr
Cyclosativene	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-
α-Ylangene	tr	tr	-	-	-	-	-	tr	tr	-	-	-
NI_30.745	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-
(E)-β-Caryophyllene	tr	X	-	X	-	X	-	tr	-	X	-	X
α-Bergamotene	-	X	tr	X	tr	tr	-	-	-	-	-	-
(E)-β-Farnesene	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X
α-Humulene	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Farnesene	-	tr	-	-	-	-	-	tr	X	tr	-	tr
Valencene	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr
γ-Cadinene	-	X	-	X	-	X	-	tr	-	-	-	X
Sesquiterpene inconnu	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)-Nerolidol	tr	X	-	X	tr	tr	tr	-	-	-	-	tr
(E,E)-4,8,12-trimethyltrideca-1,3,7,11-tetraene	tr	X	-	X	-	X	-	tr	-	tr	-	X

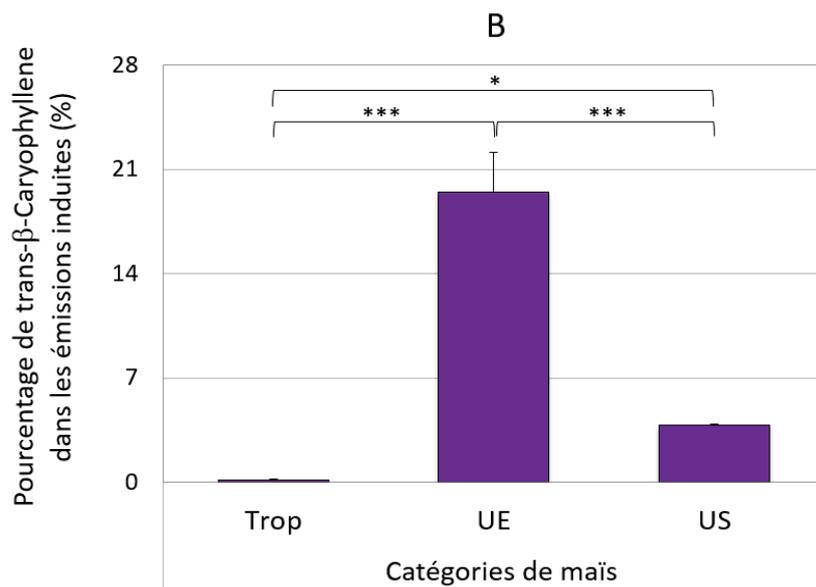
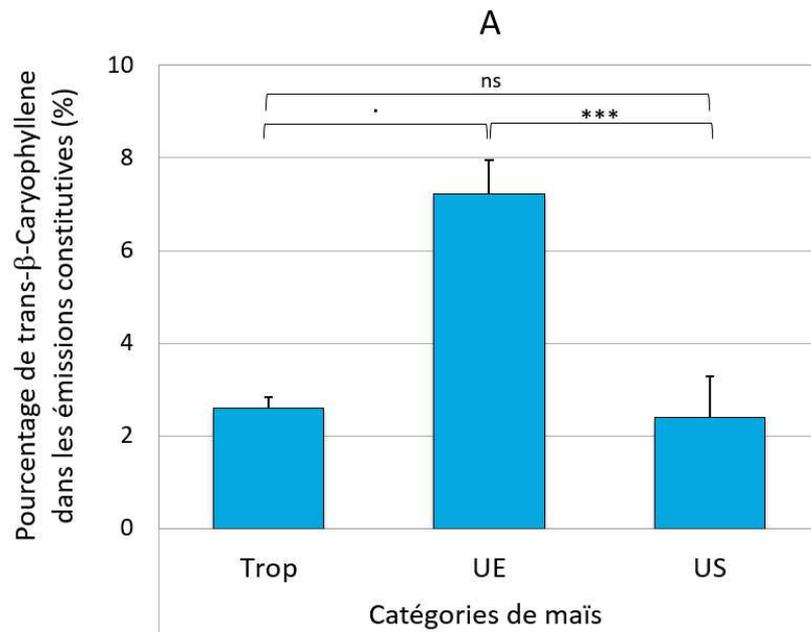
Annexe 2 : Liste des composés présents dans les émissions lignées tropicales, européennes et américaines. NS : plantes non-traitées au MeJA, S : plantes traitées au MeJA, X : présence du composé en quantités supérieures à 0.01 µg h⁻¹ g⁻¹ dry weight, tr : présence du composé en quantités inférieures à 0.01 µg h⁻¹ g⁻¹ dry weight et - : absence du composé.

Molécules	Lignée																													
	Trop				UE								US																	
	SCMALAWI		ZN6		CH10		EP1		FC16		FV2		A188		B73		FV252		KY21		M017		PH207		W117U		W64A			
NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	
NI_8.105	-	tr	-	X	-	X	-	X	-	-	-	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	tr	
Isobutyraldehyde oxime	-	tr	-	X	-	X	-	X	-	-	-	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	X	-	tr	
Isobutyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2,3-Butanediol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NI_9.510	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NI_9.700	-	X	-	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	tr	-	tr	-	-	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-
NI_11.425	-	-	-	tr	-	X	-	tr	-	-	-	tr	-	tr	-	-	-	tr	-	tr	-	X	-	X	-	X	-	tr	-	
(E)-3-Hexen-1-ol	-	X	-	-	-	X	-	tr	-	X	-	-	X	-	X	-	-	tr	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	
Prenyl acetate	-	tr	-	tr	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	tr	-	-	-	
(E)-2-Heptenal	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	
6-Methyl-5-hepten-2-one	X	tr	X	X	X	tr	tr	-	X	X	X	X	tr	tr	-	tr	-	X	X	X	tr	tr	tr	-	X	tr	tr	tr	tr	
β-Myrcene	X	X	X	tr	X	X	X	X	X	tr	tr	X	X	tr	-	X	X	X	X	X	tr	tr	tr	-	X	tr	tr	tr	tr	
(Z)-3-Hexenyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(E)-β-Ocimene	-	tr	-	-	-	tr	tr	-	-	-	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	tr	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
Linalool	X	X	tr	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	tr	tr	tr	-	X	tr	tr	tr	tr	
(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene	tr	tr	tr	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
NI_20.910	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	-
2-Ethylhexylacetate	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	
Alkylacetate inconnu	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	
NI_24.520	-	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	-
Methyl salicylate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	v	-	-
Phenylethyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	X	tr	tr	-	X	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-
NI_26.010	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	tr	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-
1H-Indole	tr	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Methyl anthranilate	-	X	-	-	-	X	-	tr	-	tr	-	tr	-	X	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	tr	tr	tr	tr	-	-
Geranyl acetate	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Cyclosativene	tr	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α-Ylangene	-	-	tr	tr	X	tr	tr	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NI_30.745	-	-	-	-	-	tr	tr	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
(E)-β-Caryophyllene	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α-Bergamotene	-	X	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	tr	tr	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
(E)-β-Farnesene	tr	X	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
α-Humulene	X	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α-Farnesene	-	tr	tr	-	tr	-	tr	-	-	-	tr	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Valencene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
γ-Cadinene	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sesquiterpene inconnu	X	X	-	-	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)-Nerolidol	X	X	tr	X	X	X	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	X	-	tr	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
(E,E)-4,8,12-trimethyltrideca-1,3,7,11-tetraene	X	X	tr	X	X	X	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	X	-	tr	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

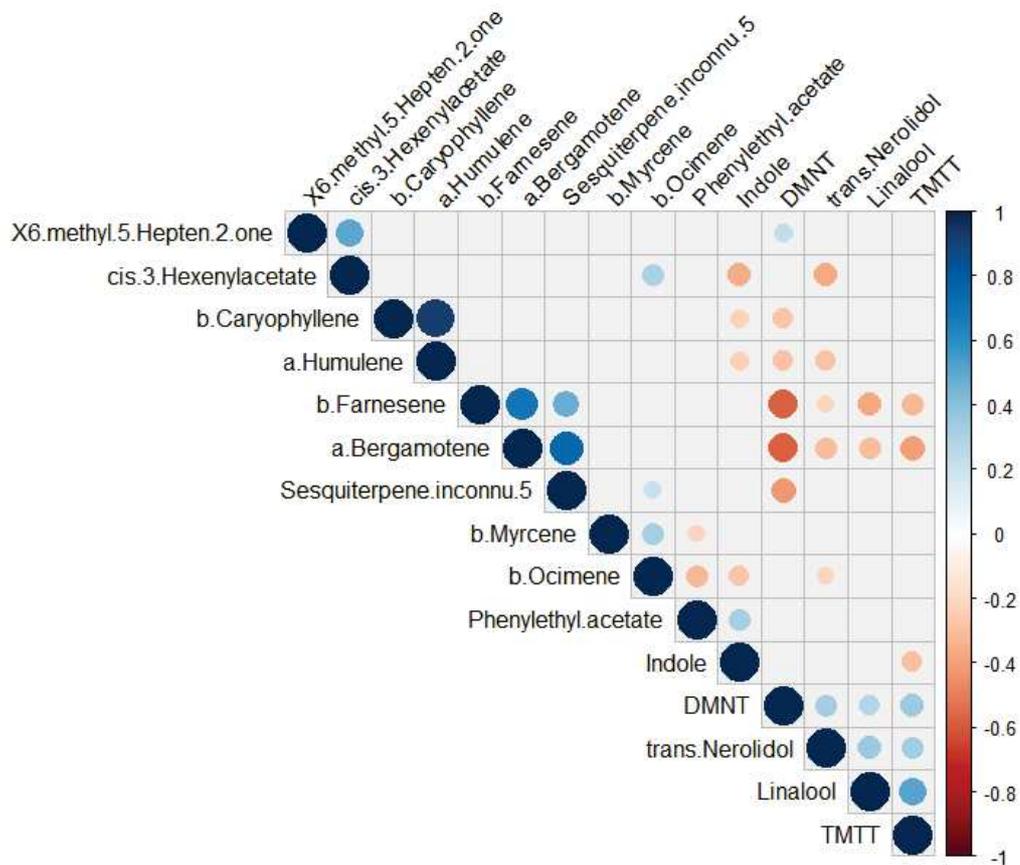
Annexe 3 : Comparaison de tous les composés trouvés dans les cinq études les plus récentes (Gouinguéné et al., 2001 ; Degen et al., 2004 ; Degen et al., 2012 ; Oluwafemi et al., 2012 ; von Meroy et al., 2012) avec les composés trouvés dans notre étude. Les carrés noirs représentent les molécules les plus retrouvées dans les études.

	Gouinguéné et al. 2001	Degen et al. 2004	Degen et al. 2012	Oluwafemi et al. 2012	Von Meroy et al. 2012	Notre étude
(Z)-3-Hexenal			X		X	
(E)-2-Hexenal			X		X	
(Z)-3-Hexen-1-ol			X		X	
1-Butanol, 3-methyl-, acetate					X	
(Z)-3-Hexenyl acetate ■	X	X		X	X	
(E)-3-Hexen-1-yl acetate				X		
(Z)-2-Pentenyl acetate				X		
Heptanal				X		
Octanal				X		
Nonanal				X		
Decanal				X		
α-Pinene			X		X	
Limonene			X			
(Z)-β-Ocimene ■	X	X	X	X	X	
Linalool ■	X	X	X	X	X	
β-Myrcene ■	X	X	X	X	X	
Geranyl acetone					X	
Hexyl acetate	X		X			
(E)-4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene (DMNT) ■	X	X	X	X	X	
(E,E)-4,8,12-trimethyl-1,3,7,11-tridecatetraene (TMTT) ■	X	X	X	X	X	
s-Oxymethionine					X	
Phenethyl acetate ■	X		X	X	X	
Methyl salicylate					X	
Methyl anthranilate			X		X	
(E)-2-Decen-1-ol				X		
Benzyl acetate		X				
1H-Indole ■	X	X	X	X		X
Geranyl acetate	X	X	X	X		X
cis-Jasmone					X	
(+)-Cyclosativene		X	X		X	
α-Copaene			X		X	
α-Ylangene		X	X		X	
(E)-β-Caryophyllene ■	X	X	X	X	X	
α-Bergamotene ■	X	X	X	X	X	
(E,E)-α-Farnesene	X	X	X	X	X	
(E)-β-Farnesene ■	X	X	X	X	X	
α-Humulene	X	X	X	X	X	
(E)-Nerolidol	X	X	X	X	X	
Germacrene D		X	X			
β-Bisabolene		X	X			
Molécules inconnues	3	3	10	0	0	8
Autres						10
Total molécules	19	23	35	23	19	38

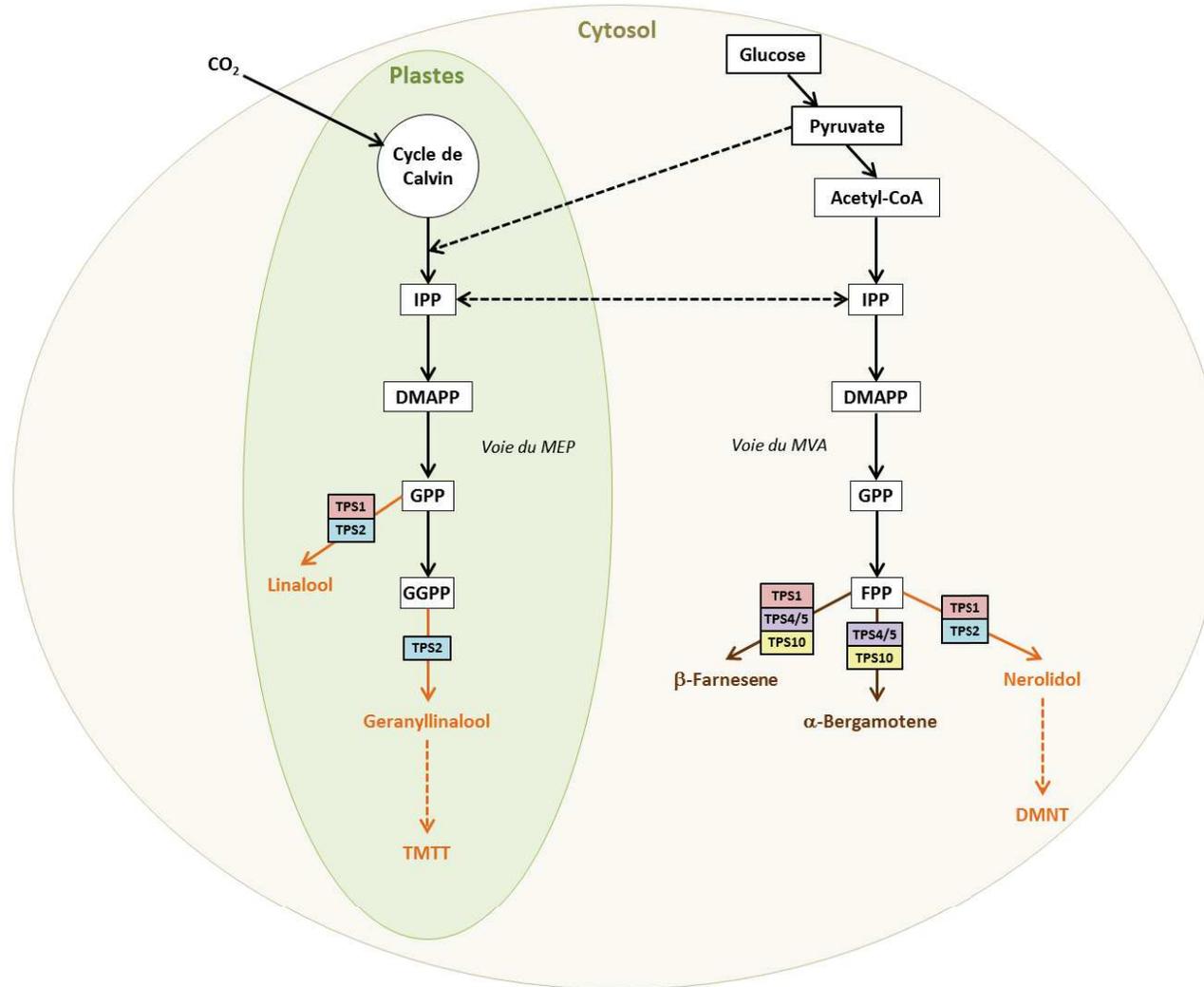
Annexe 4 : Pourcentage de trans- β -Caryophyllene (% + SEM) dans les émissions volatiles A, avant traitement au MeJA (Kruskal-Wallis test suivis de comparaisons multiples avec la correction Holm-Sidak : chi-squared = 12.89, df = 2, p-value = 0.0015) et B, après traitement au MeJA des lignées tropicales (Trop), européennes (UE) et américaines (US) (Chi-squared = 29.10, df = 2, p-value = 4.78e-07), « ns » non-significatif, « . » $P < 0.1$, « * » $P < 0.05$, « ** » $P < 0.01$ et « *** » $P < 0.001$.



Annexe 5 : Matrice des corrélations des 15 principaux composés émis (en % du total) par les 21 variétés de maïs après traitement au MeJA. Les corrélations positives sont affichées en bleu et les corrélations négatives en rouge. La méthode de corrélation utilisée est la corrélation de Spearman. L'intensité de la couleur et la taille des cercles sont proportionnelles aux coefficients de corrélation. Seules les corrélations avec une p-value < 0.05 sont affichées.



Annexe 6 : Schéma simplifié des voies de biosynthèse chez le maïs du Linalool, du Geranylinalool, du TMTT, du β -Farnesene, de l' α -Bergamotene, du Nerolidol et du TMTT et des terpènes synthases (TPS) associées. La coloration des voies indique les groupes de molécules corrélées, les flèches orange en pointillés indiquent des processus de dégradation indépendants de l'action des TPS, les flèches noires en pointillés indiquent des interactions entre les deux voies de biosynthèse (Schéma inspiré de Niinemets et al., 2013).



Annexe 7 : Taux moyen d'émission \pm SEM (en $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) de COVs de *Zea mays* cultivés avant (NS) et après traitement au MeJA (S) sous quatre régimes de température et de CO₂ : témoin : 25 °C et 400 ppm, +T : 30 °C et 400 ppm, +CO₂ : 25 °C et 800 ppm, +T+CO₂ : 30 °C et 800 ppm. Les taux d'émission ont été déterminés sur la moyenne des quatre mesures court-terme. tr, composé présent en quantité < 0.01 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$; -, composé non détecté dans les échantillons.

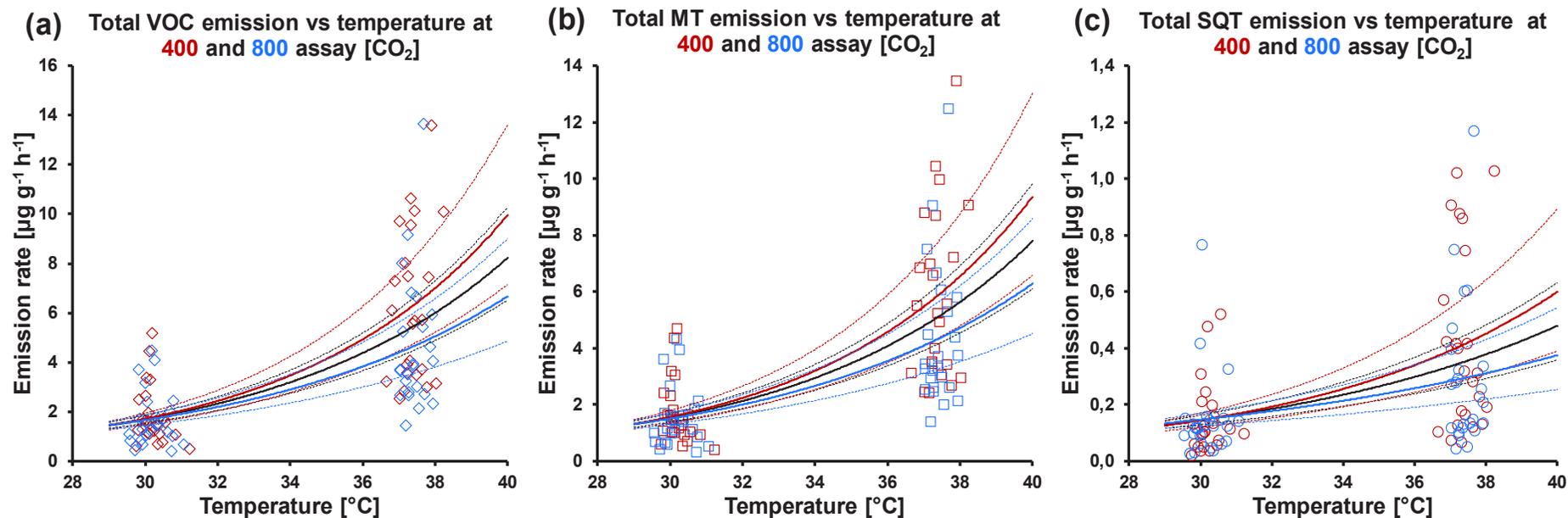
Composés	témoin		+CO ₂		+T		+T+CO ₂	
	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S
NI_6.07	-	0.09 \pm 0.02	-	0.14 \pm 0.04	-	0.13 \pm 0.03	-	0.08 \pm 0.02
Isobutyl acetate	-	0.35 \pm 0.08	-	0.65 \pm 0.12	-	0.57 \pm 0.12	-	0.67 \pm 0.13
NI_12.33	-	0.02 \pm 0.01	-	tr	-	0.02 \pm 0.01	-	0.02 \pm 0.01
NI_14.07	-	tr	-	0.02 \pm 0.01	-	0.05 \pm 0.04	-	tr
(Z)-3-Hexenyl acetate	-	0.46 \pm 0.06	-	0.65 \pm 0.09	-	0.82 \pm 0.10	-	0.57 \pm 0.09
Limonene	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)- β -Ocimene	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Linalool	0.21 \pm 0.05	0.06 \pm 0.03	0.13 \pm 0.03	0.10 \pm 0.03	0.11 \pm 0.03	0.14 \pm 0.04	0.12 \pm 0.03	0.24 \pm 0.10
(E)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatriene (DMNT)	tr	0.46 \pm 0.08	-	0.82 \pm 0.10	tr	0.91 \pm 0.12	0.02 \pm 0.02	1.24 \pm 0.20
Phenylethyl acetate	-	0.04 \pm 0.02	-	0.05 \pm 0.02	-	0.09 \pm 0.02	-	0.11 \pm 0.03
NI_25.05	tr	0.02 \pm 0.01	tr	0.02 \pm 0.01	tr	0.02 \pm 0.01	tr	tr
Indole	-	0.93 \pm 0.36	-	1.39 \pm 0.34	-	2.00 \pm 0.57	-	3.37 \pm 0.99
Cyclosativene	0.08 \pm 0.01	0.10 \pm 0.02	0.08 \pm 0.02	0.14 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.14 \pm 0.03	0.05 \pm 0.01	0.10 \pm 0.02
α -Ylangene	tr	0.11 \pm 0.02	0.03 \pm 0.02	0.16 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	0.18 \pm 0.03	0.02 \pm 0.01	0.14 \pm 0.02
α -Copaene	0.03 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.08 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	0.11 \pm 0.02	0.03 \pm 0.01	0.07 \pm 0.02
α -Cedrene	0.09 \pm 0.08	0.06 \pm 0.01	tr	0.10 \pm 0.02	tr	0.09 \pm 0.02	tr	0.06 \pm 0.01
NI_28.22	0.03 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	tr	0.04 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01
NI_28.58	-	0.03 \pm 0.01	-	0.03 \pm 0.01	-	0.04 \pm 0.01	-	0.04 \pm 0.01
Sesquiterpene inconnu 1	0.06 \pm 0.01	0.10 \pm 0.03	0.07 \pm 0.01	0.09 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.11 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	0.07 \pm 0.02
(E)- β -Caryophyllene	0.04 \pm 0.02	0.10 \pm 0.04	0.02 \pm 0.01	0.08 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	0.11 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	0.11 \pm 0.04
Sesquiterpene inconnu 7	0.03 \pm 0.01	3.57 \pm 0.58	0.02 \pm 0.01	4.82 \pm 0.76	tr	5.07 \pm 0.86	tr	3.43 \pm 0.86
(E)- β -Farnesene	0.07 \pm 0.01	9.27 \pm 1.47	0.08 \pm 0.01	13.10 \pm 1.99	0.07 \pm 0.01	12.64 \pm 1.88	0.08 \pm 0.01	5.62 \pm 0.84
NI_30.18	0.06 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.06 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	0.06 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.07 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01
NI_30.46	0.03 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	0.06 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.06 \pm 0.02
NI_30.54	0.02 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01
Germacrene-D	0.06 \pm 0.01	0.08 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	0.12 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.18 \pm 0.03	0.04 \pm 0.01	0.12 \pm 0.02
β -Bisabolene	0.02 \pm 0.01	0.13 \pm 0.03	0.02 \pm 0.01	0.21 \pm 0.03	0.02 \pm 0.01	0.23 \pm 0.04	0.02 \pm 0.01	0.16 \pm 0.04
β -Sesquiphellandrene	0.04 \pm 0.01	0.31 \pm 0.06	0.04 \pm 0.01	0.45 \pm 0.07	0.03 \pm 0.01	0.54 \pm 0.09	0.04 \pm 0.01	0.35 \pm 0.09
(E)-Nerolidol	tr	0.09 \pm 0.02	tr	0.30 \pm 0.07	tr	0.29 \pm 0.05	tr	0.34 \pm 0.09
NI_32.67	-	0.49 \pm 0.10	-	0.61 \pm 0.07	-	0.87 \pm 0.12	-	0.73 \pm 0.10
Total	0.82 \pm 0.10	16.89 \pm 2.48	0.64 \pm 0.06	24.14 \pm 3.23	0.58 \pm 0.04	25.40 \pm 3.44	0.57 \pm 0.05	17.65 \pm 2.55

Annexe 8 : List of compounds detected by GC-MS analyses in the emissions and in the extracts of *Artemisia annua* foliage. Cal_RI: Calculated linear Retention Index relative to alkane standards; Ref_RI: Reference Retention Index from Adam database; Major Ions: characteristic ions observed in the mass spectra; ND: Literature Reference lists previous studies, in which the VOC has been reported. Not Detected. Compound names with * are considered as tentative identification and NI denotes non-identified compounds.

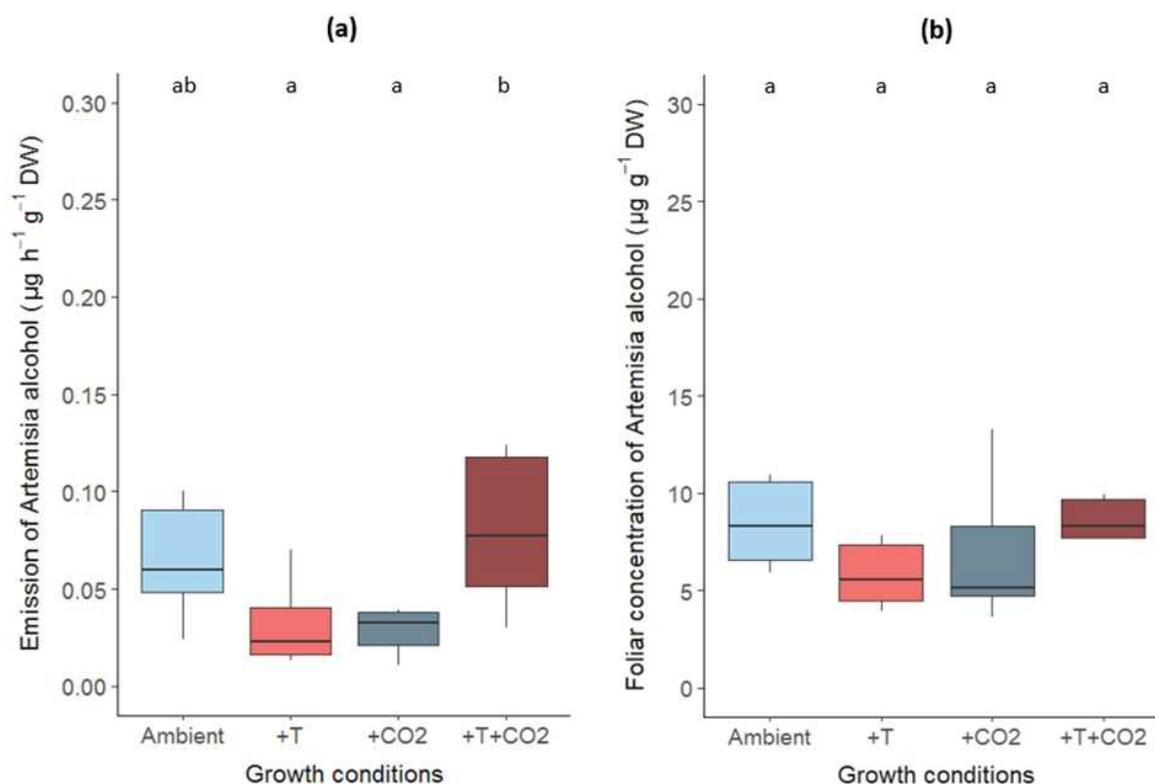
Compound	Cal_RI		Major Ions	Ref_RI Adams	Literature Reference
	Emission	Extract			
alpha-Pinene	937	930	93; 77; 41; 105; 121; 136	932	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Rapparini et al. 2008; Nekoei et al. 2012
Camphene	951	942	93; 121; 79; 107; 67; 136	946	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Ma et al. 2006; Rapparini et al. 2008; Nekoei et al. 2012
beta-Pinene	979	971	93; 41; 69; 79; 121; 136	974	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Rapparini et al. 2008; Nekoei et al. 2012
1,8-Cineole	1032	1026	40; 81; 108; 93 55; 71	1026	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Rapparini et al. 2008; Nekoei et al. 2012
Artemisia ketone	1061	1058	83; 55; 39; 69	1056	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Ma et al. 2006; Rapparini et al. 2008; Nekoei et al. 2012
Sabinene hydrate	1068	1063	71; 93; 81;111; 154	1065	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999
Artemisia alcohol	1084	1080	85; 41; 55; 67	1080	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Nekoei et al. 2012
(E)-Pinocarveol	1141	1134	92; 55; 70; 119; 39; 134	1135	Tellez et al. 1999; Nekoei et al. 2012
Camphor	1144	1143	95; 81; 108; 55; 69; 152	1141	Woerdenbag et al.1993; Rapparini et al. 2008; Nibret et al. 2010; Nekoei et al. 2012
Verbenol*	ND	1140	41; 69; 91	1137	cis-Verbenone reported in Tellez et al. 1999
Pinocarvone	1162	1155	81; 53; 108; 135; 150	1160	Tellez et al. 1999; Nekoei et al. 2012
Myrtenal	1195	1189	79; 107; 41; 91; 135	1195	Tellez et al. 1999
Myrtenol	1198	1193	79; 91; 108; 41; 119	1194	Tellez et al. 1999
Tridec-1-ene*	1292	1290	43; 55; 41; 69; 83	1290	Tellez et al. 1999; Nekoei et al. 2012
OxMT	1308	1297	43; 41; 69; 55		
NL_22.90	1372	ND	85; 57		
alpha-Copaene	1382	1376	119; 105; 161; 93; 81; 41	1374	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Rapparini et al. 2008
(E)-beta-Caryophyllene	1424	1419	93; 133; 69; 41; 79; 105	1418	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Ma et al. 2006; Rapparini et al. 2008; Nekoei et al. 2012
Geranyl acetone	1444	ND	43; 69; 107; 136; 151; 163	1453	/
(E)-beta-Farnesene	1450	1455	69; 93; 41; 79; 133; 161	1454	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Ma et al. 2006; Nekoei et al. 2012
alpha-Humulene	1453	1443	93; 41; 80; 121; 147; 107	1452	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Rapparini et al. 2008
beta-Chamigrene*	1471	1460	119; 93; 79; 105; 189; 41	1476	/
Germacrene-D	1475	1481	161; 91; 105; 119; 81; 133	1484	Woerdenbag et al.1993; Tellez et al. 1999; Ma et al. 2006; Rapparini et al. 2008; Nekoei et al. 2012
beta-Selinene	1481	1486	105; 93; 79; 121; 41; 67	1489	Tellez et al. 1999; Nekoei et al. 2012
NL_48.55	ND	1870	43; 149; 151; 165		
NL_48.91	ND	1889	91; 131; 173; 145		
NL_49.96	ND	1954	132; 134; 93		
NL_50.05	ND	1964	69; 149; 177		
NL_50.74	ND	2007	43; 41; 91		
NL_50.87	ND	2019	91; 41; 79		
Arteannuin b*	ND	2070	43; 93; 162; 177; 190; 206		Woerdenbag et al. 1993

Annexe 9 : Results from non-linear regression analysis on emission and temperature data from *A. annua* applying the MEGAN algorithm used to predict the emission rate from VOC storing plants as a function of temperature: $E_T = E_{30} \exp[\beta(T - 30 \text{ }^\circ\text{C})]$, where E_T is the actual emission rate at the temperature T ($^\circ\text{C}$), E_{30} is the emission rate at the standard temperature of 30°C (also called emission capacity or basal emission rate) and β ($^\circ\text{C}^{-1}$) is a coefficient determining the slope of the emission increase. The β values currently applied in MEGAN are $0.1 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for monoterpenes and $0.17 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for sesquiterpenes (Guenther et al., 2012) though values can largely vary among individual VOCs, plant species, seasonal acclimation and applied methods (see e.g. Staudt et al., 2017 and references therein). Here, coefficient values of E_{30} and β were derived for the sum of monoterpene emissions, sum of sesquiterpene emissions and the sum of all VOC emissions separated either for the measurements made at 400 and 800 assay $[\text{CO}_2]$, or for both assay $[\text{CO}_2]$ (pooled data sets; see supplementary Annexe 10 below). The estimation of the coefficients was carried out using least squares method (Marquardt-Levenberg algorithm, SigmaStat 2.0 Jandel Scientific Software). SE: Standard error; R^2 : coefficient of determination; P: probability.

Assay $[\text{CO}_2]$	Total VOC emissions			Monoterpene emissions			Sesquiterpene emissions		
	$E_{30} \pm \text{SE}$	$\beta \pm \text{SE}$	R^2 (P)	$E_{30} \pm \text{SE}$	$\beta \pm \text{SE}$	R^2 (P)	$E_{30} \pm \text{SE}$	$\beta \pm \text{SE}$	R^2 (P)
400	1.71 \pm 0.46	0.17 \pm 0.04	0.50 (<0.001)	1.56 \pm 0.44	0.18 \pm 0.04	0.48 (<0.001)	0.15 \pm 0.05	0.14 \pm 0.05	0.24 (0.006)
800	1.66 \pm 0.42	0.14 \pm 0.04	0.34 (<0.001)	1.50 \pm 0.40	0.14 \pm 0.04	0.35 (<0.001)	0.15 \pm 0.04	0.10 \pm 0.05	0.11 (0.024)
All	1.67 \pm 0.32	0.16 \pm 0.03	0.41 (<0.001)	1.54 \pm 0.31	0.16 \pm 0.03	0.40 (<0.001)	0.15 \pm 0.03	0.12 \pm 0.03	0.17 (<0.001)



Annexe 10 : Plots of emission rates against temperature for the sum of all VOCs (a), the sum of monoterpenes (b) and the sum of sesquiterpenes (c) released from the whole foliage of 24 *Artemisia annua* plants. On each plant, VOC emissions were measured 4 times at 2 assay temperatures (ca. 30 and 37°C) combined with 2 assay CO₂ concentrations (ca. 400 ppm (red) and 800 ppm (blue)). Solid lines show the results from best-fit non-linear regression analysis applying the MEGAN algorithm used to predict the emission rate from VOC storing plants (see above supplementary Annexe 9). Dashed lines englobe the standard errors of the fitted parameters. Colored lines represent the fits obtained for individual assay CO₂ concentrations and black lines the global fits.



Annexe 11 : Effect of growth under different temperature and CO₂ regimes on (a), emission capacity of Artemisia alcohol (mean emission rates measured at standard temperature (30 °C) and [CO₂] (400 ppm) and (b), foliar concentration of Artemisia alcohol of *Artemisia annua* plants. Boxes display the medians (central lines), the first and third quartiles (bottom and top borders of the box) respectively. The whiskers extend to the most extreme data points. Superscript letters denote significant differences between the means of n = 6 replicate plants per growth treatment (VOC emissions: $F = 3.95$; $df = 3$; $P = 0.02$; foliar VOC concentration: $F = 0.70$; $df = 3$; $P = 0.56$).

Annexe 12 : Matériel et méthodes de l'étude de la réponse antennaire des papillons mâles *Agrotis ipsilon* aux COVs du maïs

Obtention des mâles *Agrotis ipsilon*

Les chrysalides d'*Agrotis ipsilon* ont été fournies par l'Equipe Néo de l'iEES (Inra – Versailles) et ont été séparées à leur réception selon leur sexe et maintenues dans des conditions de température et d'humidité ambiantes. Les papillons adultes nouvellement émergés étaient systématiquement séparés des chrysalides et alimentés à volonté avec une solution de saccharose à 20 %. Les mâles non-accouplés ont été utilisés 72 heures après l'émergence pour les expériences d'électrophysiologie.

Collecte des COVs de *Zea mays*

Les cinq variétés de maïs ont été gardées dans un compartiment de serre sous les conditions suivantes : 15-17 °C la nuit et 20-22 °C le jour, avec une humidité relative de 60 % et une photopériode J12:N12. Les plantes ont été arrosées quotidiennement et ont été utilisées pour les expériences environ 10 jours après la germination (stade 4-5 feuilles). L'induction du stress a été réalisée à l'aide de l'application exogène d'une phytohormone, le méthyl jasmonate (**voir le chapitre matériel et méthodes, partie 4**). Les COVs de *Zea mays* ont été déterminés par la technique de l'headspace dynamique (**voir le chapitre matériel et méthodes, partie 5**). Les prélèvements ont duré 360 minutes et les COVs dans l'air des chambres ont été piégés sur des cartouches absorbantes (verre, Perkin Elmer, Villebon, France) remplies d'un polymère d'absorption (Porapak). Les cartouches absorbantes ont été éluées avec 150 µL d'hexane, puis les échantillons ont été évaporés de moitié à l'aide d'un flux d'azote. Les échantillons ont été poolés par variété avant d'être testés en électro-antennographie (EAG).

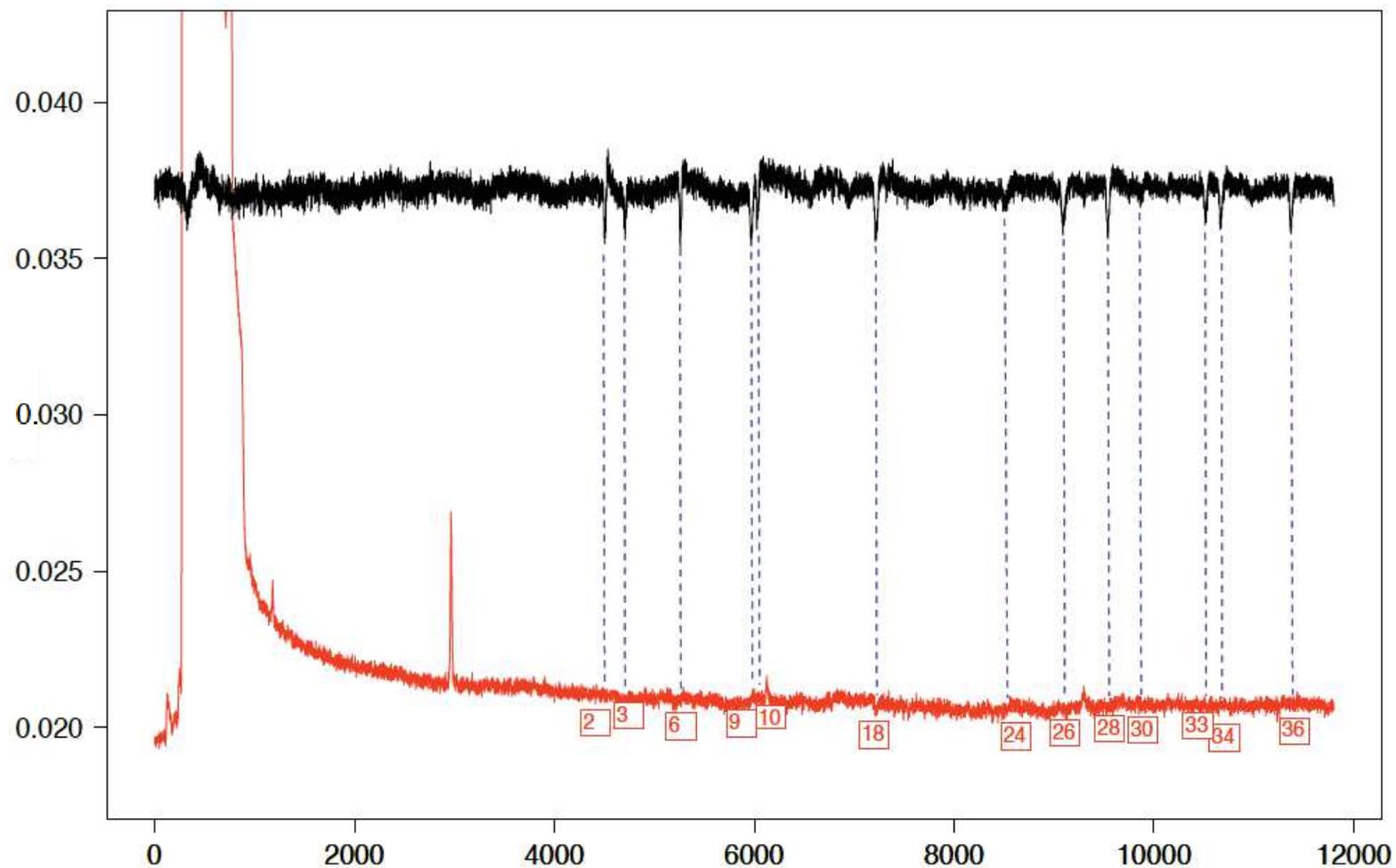
Etude de la réponse antennaire d'*Agrotis ipsilon*

Les réponses électriques des antennes aux COVs ont été enregistrées avec un dispositif EAG (contrôleur de stimulation CS-55 et contrôleur d'acquisition de signal IDAC-2 ; Syntech, Hilversum, Pays-Bas). Les antennes prélevées ont été coupées à la base et à leur bout avant d'être montées entre deux capillaires en verre précédemment remplis avec une solution de Ringer et connectés aux électrodes. Un flux continu d'air purifié et humidifié est envoyé sur les antennes montées. Un volume de 4 µL de chaque solution a été injectée dans un chromatographe en phase gazeuse (CP-3800, Varian INC., Palo Alto, USA) équipé avec un détecteur à ionisation de flammes (FID) et une colonne Optima 5-MS (30 m x 0.25 mm de diamètre intérieur, épaisseur de film de 0.25 µm). L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur (1 mL min⁻¹) et le programme du four GC était : 40 °C pendant 1 min, 5 °C min⁻¹ à 180 °C, 10 °C min⁻¹ à 250 °C et 250 °C maintenu pendant 3 min. Les réponses électriques antennaires ont été mesurées sur 5 mâles et traitées grâce au logiciel GCEad version 1.2.5 (Syntech).

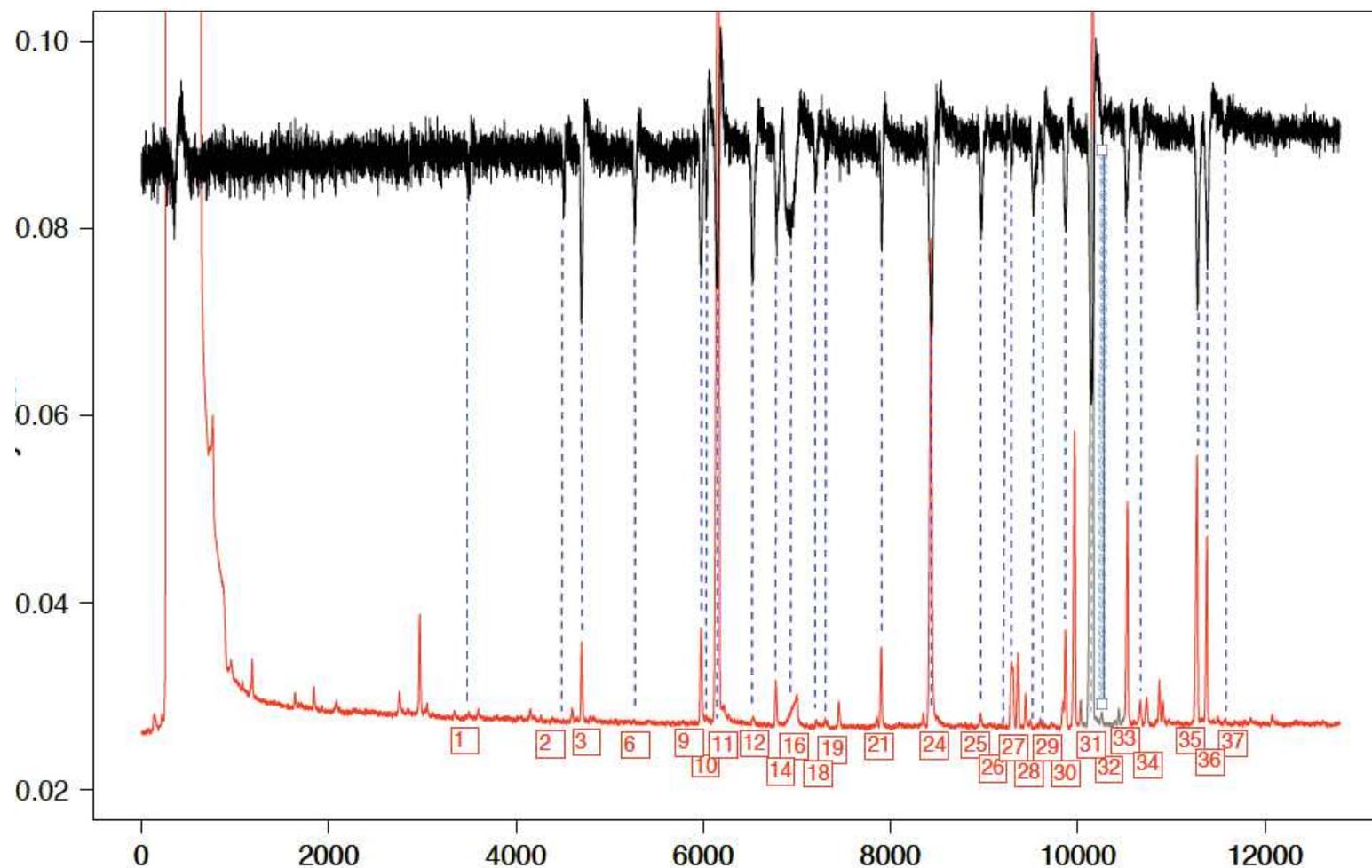
Annexe 13 : Liste des composés présents dans les émissions des cultivars doux et grains entraînant une réaction antennaire chez les mâles de l'espèce *Agrotis ipsilon*. NS : plantes non-traitées au MeJA, S : plantes traitées au MeJA, X : composé détecté par l'insecte.

Composé	Cultivar									
	Doux				Grain					
	ENT		OV		Delprim		P0725		RON	
NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	
1 Prenyl acetate				X						
2 β -Myrcene	X	X	X	X		X	X	X		X
3 (Z)-3-Hexenyl acetate	X	X	X	X		X	X	X	X	X
6 (E)- β -Ocimene	X	X	X	X		X	X	X		X
9 Linalool	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
10 Composé non-identifié	X	X	X	X	X		X	X	X	X
11 DMNT		X		X		X		X		X
12 Veratrole		X		X		X		X		X
14 Benzyl acetate		X		X		X		X		
15 NI_20.910		X								
16 2-Ethylhexylacetate		X		X	X	X	X		X	X
18 n-Decanal	X	X	X	X		X	X	X	X	X
19 Alkylacetate inconnu				X						
20 NI_24.520						X				
21 Phenethyl acetate				X		X		X		X
23 NI_26.010						X				
24 1H-Indole	X	X	X	X		X	X	X	X	X
25 Methyl anthranilate		X		X		X				
26 Geranyl acetate	X	X	X	X	X	X	X		X	X
27 Cyclosativene		X		X		X		X		X
28 α -Ylangene		X	X	X	X	X	X	X	X	X
29 NI_30.745				X						
30 (E)- β -Caryophyllene		X	X	X		X		X	X	X
31 (E)- β -Farnesene		X		X		X		X		X
32 α -Humulene		X		X		X		X		X
33 Germacrene-D		X	X	X				X		
34 α -Farnesene			X	X						
35 (E)-Nerolidol		X		X						
36 TTMT	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
37 Caryophyllene oxide				X						X
Total	9	22	13	27	6	21	11	18	10	19

Annexe 14 : Enregistrement GC-EAD de la réponse des antennes de mâles *Agrotis ipsilon* (n = 5) aux COVs constitutifs de maïs *Zea mays* cv. Overland. Le tracé du bas (en rouge) montre les données du détecteur à ionisation de flamme (FID) indiquant les différents composés séparés et numérotés, et le tracé du haut (en noir) représente la réponse simultanée EAG des antennes et l'amplitude de réponse à chaque COV détecté.



Annexe 15 : Enregistrement GC-EAD de la réponse des antennes de mâles *Agrotis ipsilon* (n = 5) aux COVs induits de maïs *Zea mays* cv. Overland. Le tracé du bas (en rouge) montre les données du détecteur à ionisation de flamme (FID) indiquant les différents composés séparés et numérotés, et le tracé du haut (en noir) représente la réponse simultanée EAG des antennes et l'amplitude de réponse à chaque COV détecté.



Résumé

Depuis le XX^{ème} siècle, la température moyenne et la concentration atmosphérique de CO₂ n'ont cessé de croître et les prévisions climatiques suggèrent des augmentations futures encore plus importantes. La modification des facteurs climatiques impacte les Composés Organiques Volatils (COVs) émis par la végétation terrestre. Ces composés sont essentiels pour les interactions des plantes avec leur environnement biotique et abiotique et sont impliqués dans de multiples réactions chimiques atmosphériques, puisque qu'ils modifient les concentrations des gaz à effets de serre et interviennent dans la formation d'aérosols organiques secondaires. Le degré d'implication des COVs dans le changement climatique et l'importance de sa rétroaction sur les émissions volatiles restent à clarifier. Les isoprénoides (isoprène, monoterpènes, sesquiterpènes) sont les COVs les plus émis par la végétation terrestre et les plus réactifs dans l'atmosphère. Les effets individuels et croisés de la température et du CO₂ sont relativement bien connus sur les émissions d'isoprène mais il existe une incertitude pour les monoterpènes et les sesquiterpènes car l'émission de ces composés peut varier selon la présence ou l'absence de structures de stockage chez la plante et peut être modifiée par l'induction d'un stress biotique.

Cette thèse a eu donc pour but de clarifier les effets à court- et à long-terme d'une augmentation de la température et du CO₂ sur les COVs émis par 3 plantes typiques des agroécosystèmes du sud de la France et dont les stratégies d'émissions diffèrent : l'armoise annuelle (*Artemisia annua*), forte émettrice de COVs constitutifs stockés, le chêne vert (*Quercus ilex*), fort émetteur de COVs constitutifs de-novo synthétisés et le maïs (*Zea mays*) fort émetteur de COVs induits par un stress. Les plantes ont été cultivées dans des serres climatisées sous 4 scénarios climatiques différents : 2 régimes de température (25 - 30 °C) ont été associés à 2 concentrations de CO₂ (400 - 800 ppm) dans un plan factoriel 2x2. Les émissions de COVs des plantes des différentes serres ont ensuite été mesurées dans différentes conditions selon le même schéma pour séparer les effets à court- et à long-terme des 2 paramètres. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la variabilité des émissions de COVs au sein d'une même espèce, le maïs. Les émissions de 21 génotypes de maïs ont été quantifiées avant et après l'application exogène de methyl jasmonate (MeJA), une hormone végétale simulant un stress de type herbivorie.

Les résultats de ces expériences montrent que l'augmentation de la température à court-terme augmente les émissions volatiles, l'augmentation du CO₂ les diminue, et que l'augmentation des deux paramètres les augmentent. Il existe cependant un effet de la présence de structures de stockage sur la réponse au CO₂ et de la catégorie de COVs sur la réponse des émissions à la température. L'impact long-terme des paramètres climatiques sur les émissions est plus flou : aucun effet de la croissance sous température élevée n'a été trouvé sur les émissions, un effet négatif de la croissance sous CO₂ élevé a été trouvé sur les COVs émis d'*Artemisia annua*, et la croissance sous température et CO₂ élevés ne modifie pas la quantité totale mais modifie les proportions de COVs induits chez *Zea mays*. L'étude de la variabilité intraspécifique a montré qu'il existait des différences qualitatives et quantitatives entre les émissions des génotypes du maïs et que l'amplitude de réponse des émissions au MeJA dépendait du génotype. Globalement, le MeJA a induit la libération de nouveaux COVs et a augmenté la quantité de COVs émis. Ces résultats apportent de nouvelles informations sur les répercussions possibles du choix de la variété sur la charge atmosphérique de COVs dans les agroécosystèmes et suggèrent que la quantité et la qualité des COVs émis en réponse au changement climatique sont dépendantes de l'espèce mais aussi d'un éventuel stress biotique.

Mots-clés : changement climatique, CO₂ élevé, température élevée, composés organiques volatiles, maïs, armoise annuelle, chêne vert, isoprénoides, methyl jasmonate

Abstract

Since the twentieth century, the mean temperature and atmospheric concentration of CO₂ have been constantly increasing and climate models suggest even greater future increases. The modification of climatic factors impacts Volatile Organic Compounds (VOCs) emitted by terrestrial vegetation. These compounds are essential for plants' interactions with their biotic and abiotic environment and are involved in multiple chemical reactions in the atmosphere since they modify the concentrations of greenhouse gases and participate in the formation of secondary organic aerosols. The degree of involvement of VOCs in climate change and the importance of its feedback on volatile emissions need to be clarified. Isoprenoids (isoprene, monoterpenes and sesquiterpenes) are the most emitted VOCs by terrestrial vegetation and the most reactive species in the atmosphere. The individual and combined effects of temperature and CO₂ concentration are relatively well known on isoprene emissions, but it remains unclear for monoterpenes and sesquiterpenes: the emission of these compounds can vary according to the presence or the absence of storage structures in the plant and can be modified by the induction of biotic stress.

The main aim of this thesis was therefore to clarify the short-term and long-term effects of an increase in temperature and CO₂ concentration on the VOCs emitted by 3 plants typical of agroecosystems in the south of France and whose emission strategies differ: sweet wormwood (*Artemisia annua*), a strong emitter of constituent VOCs stored in glandular trichomes, holm oak (*Quercus ilex*), a strong emitter of de-novo synthesized constituent VOCs and maize (*Zea mays*) strong emitter of VOCs induced by stress. The plants were grown in air-conditioned greenhouses under 4 different climatic scenarios: 2 temperature regimes (25 - 30 °C) were associated with 2 CO₂ concentrations (400 - 800 ppm) in a 2x2 factorial plan. VOC emissions from plants in different greenhouses were then measured under different assay conditions according to the same design to separate the short- and long-term effects of the 2 parameters. Secondly, we looked at the variability of VOC emissions within the same species, maize. The emissions of 21 maize genotypes were quantified before and after the exogenous application of methyl jasmonate (MeJA), a plant hormone simulating stress.

The results of these experiments show that overall the short-term increase in temperature increases volatile emissions, the increase in CO₂ concentration decreases them, and that the increase in the two parameters increases them. There is however an effect of the presence of storage structures on the response to CO₂ and of the category of VOCs on the response of emissions to temperature. The long-term impact of climate parameters on emissions is more vague: no effect of growth under elevated temperature was found on emissions, a negative effect of growth under elevated CO₂ was found on VOCs emitted by *Artemisia annua*, and the growth under elevated temperature and elevated CO₂ does not modify the total quantity but modifies the proportions of VOCs induced in *Zea mays*. The study of intraspecies variability has shown that there are qualitative and quantitative differences between the emissions of maize genotypes and that the amplitude of response of emissions to MeJA depends on the genotype. Overall, MeJA induced the synthesis and release of new VOCs and increased the amount of VOCs emitted. These results provide new information on the possible repercussions of the choice of variety on the atmospheric load of VOCs in agroecosystems and suggest that the quantity and quality of VOCs emitted in response to climate change are dependent on the species but also on possible biotic stress.

Keywords: climate change, elevated CO₂, elevated temperature, volatile organic compounds, maize, sweet wormwood, evergreen oak, isoprenoids, methyl jasmonate