



# Échange de composés volatils biogéniques entre l'atmosphère et les cultures de blé, maïs et colza

Lais Gonzaga Gomez

## ► To cite this version:

Lais Gonzaga Gomez. Échange de composés volatils biogéniques entre l'atmosphère et les cultures de blé, maïs et colza. Sciences de la Terre. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS319 . tel-03375165

**HAL Id: tel-03375165**

**<https://theses.hal.science/tel-03375165>**

Submitted on 12 Oct 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.

# Sorbonne Université

Ecole doctorale 129 - Sciences de l'environnement d'Ile-de-France

*Laboratoire ÉcoSys : Écologie fonctionnelle et écotoxicologie des agroécosystèmes*

## **Echanges de composés volatils biogéniques entre l'atmosphère et les cultures de blé, maïs et colza**

Par Lais Gonzaga Gomez

Thèse de doctorat de sciences de l'environnement

Dirigée par Benjamin Loubet

Soutenue le 17 février 2020

Devant un jury composé de :

|                          |                                                 |              |
|--------------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| Mme. Claire Delon        | Chargée de recherche Observatoire Midi-Pyrénées | Rapporteur   |
| M. Bernard Heinesch      | Professeur TERRA – Université de Liège          | Rapporteur   |
| Mme. Catherine Fernandez | Professeure IMBE – Université Aix-Marseille     | Examinatrice |
| Mme. Valérie Gros        | Directrice de Recherche LSCE                    | Examinatrice |
| M. Jean-Marie Mouchel    | Professeur Université Pierre et Marie Curie     | Examineur    |
| M. Benjamin Loubet       | Directeur de recherche INRA                     | Directeur    |



*Dédicace*

*Je dédie ce travail à ma très chère famille, mon époux Clément Chatelain  
et mes deux filles Clara et Lisa Chatelain Gonzaga*







# Remerciements

Dans un travail de thèse, il faut beaucoup de soutien de la part de plusieurs personnes. Au cours de cette thèse j'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables qui m'ont aidé et encouragé à faire face à des moments difficiles. De ce fait je voudrais remercier profondément tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail ou qui l'ont rendu plus agréable.

Tout d'abord je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer avec attention mon travail de thèse et d'avoir accepté de participer à ma soutenance. Je tiens à remercier : Claire Delon et Bernard Heinesch pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ; Catherine Fernandez, Valerie Gros pour avoir accepté d'examiner cette thèse et également Jean-Marie Mouchel d'avoir accepté d'être président du jury.

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire EcoSys où j'ai trouvé une ambiance conviviale et chaleureuse. Ce fut un vrai plaisir d'être parmi vous pendant ces 4 années.

Je tiens à remercier mon directeur et encadrant de thèse, Benjamin Loubet, de m'avoir confié ce sujet de thèse, de m'avoir appris à être plus autonome tout au long de cette thèse, et pour ses conseils et son soutien. Je suis très reconnaissante pour ses remarquables qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je remercie toute l'équipe technique qui a été impliquée dans la conception des chambres de mesure. Un projet nouveau et ambitieux mais qui a été bien mené par toute l'équipe avec enthousiasme, patience et bienveillance. Merci d'avoir accepté de se lancer dans cette aventure avec moi. Je réserve un grand merci à Brigitte Durand, Jean-Christophe Gueudet et Olivier. C'était un vrai plaisir de travailler avec chacun de vous pendant la préparation et tout au long de la manipe.

Je remercie également Florence et Raluca pour leur implication dans les aspects techniques du PTR-MS assurant le bon déroulement des mesures. Merci également à toutes les deux et principalement Florence de m'avoir aidé avec l'analyse des données du PTR-MS et de m'avoir appris à me servir du logiciel PRT-Viewer.

Je remercie encore Brigitte de m'avoir appris tant de choses en ce qui concerne la partie d'acquisitions de données à travers la Campbell dès la programmation, l'installation et l'opération en champs.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé dans la préparation de ma soutenance de thèse et qui m'ont soutenue et encouragé quelques jours avant la soutenance quand le stress montait, notamment Raïa Massad, André Tuzet, Frédérique Rees, Pauline Buysse, Florence Lafouge, Marion Gauthier et spécialement Sandy Bsaibes. Merci pour vos conseils précieux.

Je tiens à remercier William Lassman d'avoir accepté de réviser le premier article issu de cette thèse. Le français n'étant pas ma langue maternelle, mais avec laquelle j'ai eu le plaisir d'écrire ce manuscrit, je remercie également Brigitte pour la révision du français de ce travail.

Merci à mes chers collègues Monia El Akkari, Julie, Tiphaine Vidal, Paulina Voylokov et Diane Maurissen. J'adresse des remerciements particuliers à ma collègue Monia, ma voisine de bureau, devenue

amie, merci pour tous les moments agréables que nous avons passé ensemble, pour les poses revitalisantes et pour ton écoute et encouragement.

Je fini par remercier ma famille et avec une grande gratitude Clément Chatelain plus que mon époux mon amis, mon confident. Merci pour ta patience, ton soutien, ta compagnie, ta compréhension pendant tous les moments difficiles. Merci même d'avoir partagé avec moi une de tes passions qui est la programmation et la modélisation et de m'avoir appris tant de choses de ce monde qui était si nouveau pour moi. Merci de m'avoir aidé à relativiser les problèmes que j'ai rencontré et à les surmonter. Merci également à mes deux filles chéries, Clara et Lisa, mes plus grands trésors, merci de rendre ma vie plus coloré, plus belle et plus heureuse. Je vous aime tous très fort.



# Résumé

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des acteurs importants de la chimie de l'atmosphère influençant le climat et la qualité de l'air. La végétation en est la principale source représentant 90% des émissions d'origine biogénique (COVb). Il est estimé que les couverts agricoles contribueraient à 27% des émissions totales de COVb en Europe mais ces émissions restent mal connues. Dans ce travail, les échanges de COVb par le blé, le colza, et le maïs sont étudiés, ces espèces agricoles étant les principales en France et dans le monde, en termes de surface cultivée. Des flux de COVb ont été mesurés au champ, au niveau de la plante, avec des chambres dynamiques couplées à un spectromètre de masse PTR-Qi-Tof-MS. Les échanges de 997 composés ont pu être mesurés grâce à cet instrument de haute sensibilité. Dans le Chapitre 1 nous présentons une revue des mécanismes d'émission des COVb, des méthodes de mesure de flux, des résultats expérimentaux sur les échanges de COVb par les systèmes agricoles, et des modèles mathématiques d'émission par les écosystèmes. Dans le Chapitre 2 nous décrivons la campagne et les dispositifs de mesure. Dans le Chapitre 3 nous présentons les résultats des échanges de COVb mesurés durant une semaine pour chaque espèce. Les émissions étaient dominées par le méthanol (55-85% des émissions totales), suivi de l'acétone et l'acétaldéhyde. Les 10 composés les plus émis, hors méthanol, représentaient plus de 50% des émissions totales, et les 100 composés les plus émis plus de 90%. Les flux de COVb présentaient peu de variation intra-espèce mais d'importantes variations inter-espèces, avec des flux net totaux de  $0.11 \pm 0.02 \mu\text{g}_{\text{COVB}} \text{g}_{\text{MS}}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour le maïs,  $1.5 \pm 0.7 \mu\text{g}_{\text{COVB}} \text{g}_{\text{MS}}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour le blé, et  $9.1 \pm 2.4 \mu\text{g}_{\text{COVB}} \text{g}_{\text{MS}}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour le colza. Finalement les facteurs d'émission standard de l'isoprène et des monoterpènes ont été évalués pour chaque espèce, constituant les premières estimations connues pour le colza. Dans le Chapitre 4 nous étudions l'influence du stade de développement, et plus particulièrement de la sénescence, sur les émissions de COVb par le blé. Nous montrons un doublement des émissions totales pendant la sénescence par rapport à la maturation, avec notamment une augmentation de la contribution de l'acétaldéhyde (1.6% des émissions totales pendant la maturation et 9.7% pendant la sénescence) et de l'acide acétique (0.7% pendant la maturation et 2.7% pendant la sénescence) aux émissions totales. Dans le Chapitre 5 nous estimons les principaux paramètres du modèle MEGAN 2.1 pour les trois espèces de plantes. Nous comparons les flux des six principaux composés mesurés pour le colza à l'échelle de la plante par les chambres dynamiques avec des mesures par Eddy Covariance à l'échelle de l'écosystème, afin d'évaluer la représentativité des mesures en chambre. Ce travail montre l'hétérogénéité des échanges de COVb par les plantes agricoles et les données générées pourront contribuer à l'amélioration des modèles d'émission.

*Mots-clés : BVOC ; Chambre dynamique ; PTR-MS ; Blé ; Colza ; Maïs.*



# Abstract

Volatile Organic Compounds (VOC) play a key role in atmospheric chemistry influencing climate and air quality. Vegetation is the main source of VOC, accounting for 90% of biogenic emissions (BVOC). Agricultural crops in Europe are estimated to contribute 27% of total BVOC emissions but remain poorly studied. In this work, we study the exchange of BVOC by wheat, rapeseed and maize, the main agricultural species in France in terms of cultivated area. The fluxes were measured in the field at the plant level with dynamic automated chambers coupled to a PTR-Qi-ToF-MS spectrometer. Fluxes of up to 997 compounds could be measured with this highly sensitive instrument. Chapter 1 presents a review of BVOC emission mechanisms, flux measurement methods, experimental results on BVOC exchanges in agricultural systems, and mathematical models of emissions. Chapter 2 describes the measurement site and the experimental setup. Chapter 3 presents BVOC fluxes measured during one week for each species. Emissions were dominated by methanol (55-85% of total emissions) followed by acetone and acetaldehyde. The 10 most emitted compounds excluding methanol accounted for more than 50% of total emissions and the 100 most emitted compounds accounted for more than 90%. The measured fluxes showed little intra-species variation but large inter-species variations with total net fluxes of  $0.11 \pm 0.02 \mu\text{g}_{\text{BVOC}} \text{g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for maize,  $1.5 \pm 0.7 \mu\text{g}_{\text{COVB}} \text{g}_{\text{MS}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for wheat, and  $9.1 \pm 2.4 \mu\text{g}_{\text{COVB}} \text{g}_{\text{MS}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for rapeseed. Finally, standard emission factors for isoprene and monoterpenes were evaluated for each species, constituting the first known estimates for rapeseed. Chapter 4 examines the influence of developmental stages, and particularly of senescence, on BVOC emissions from wheat. We report a doubling of total emissions during senescence compared to maturation, with, in particular, an increase in the contribution of acetaldehyde (1.6% of total emissions during maturation and 9.7% during senescence) and acetic acid (0.7% during maturation and 2.7% during senescence). In Chapter 5 the main parameters of the MEGAN 2.1 model are estimated for the three species and the fluxes of six main compounds measured for rapeseed at the plant level by the dynamic chambers are compared with measurements by Eddy Covariance at the ecosystem level in order to evaluate the representativeness of chamber measurement. This work shows the heterogeneity of BVOC exchanges by agricultural plants and the data generated should contribute to the improvement of emission models.

*Keywords: BVOC; Dynamique chamber; PTR-MS; Wheat; Rapeseed; Maize.*



# Table des matières

|                                                                                  |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CHAPITRE 1. INTRODUCTION .....</b>                                            | <b>1</b>  |
| 1.1 LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV) .....                                 | 3         |
| 1.1.1 Définition .....                                                           | 3         |
| 1.1.2 Sources et devenir des COV .....                                           | 3         |
| 1.1.3 Impacts sur l'environnement, la santé et l'économie.....                   | 6         |
| 1.2 LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS BIOGÉNIQUES (COVb).....                     | 8         |
| 1.2.1 Diversité et rôle écologique .....                                         | 8         |
| 1.2.2 Biosynthèse des COVb .....                                                 | 10        |
| 1.2.3 Mécanismes d'émission et facteurs les influençant .....                    | 14        |
| 1.2.4 Liens entre émissions de COVb et stades de développement des plantes ..... | 16        |
| 1.3 LES ÉCHANGES DE COVb PAR LES CULTURES.....                                   | 19        |
| 1.3.1 Echanges de COVb par le blé.....                                           | 22        |
| 1.3.2 Echanges de COVb par le maïs .....                                         | 23        |
| 1.3.3 Echanges de COVb par le colza.....                                         | 25        |
| 1.4 MÉTHODES DE MESURE DES COVb .....                                            | 26        |
| 1.4.1 Mesures de flux .....                                                      | 26        |
| 1.4.2 Mesure des concentrations .....                                            | 29        |
| 1.5 MODÈLES D'ÉMISSION DE COVb PAR LES ÉCOSYSTÈMES .....                         | 33        |
| 1.5.1 Premiers modèles d'émissions de COVb .....                                 | 34        |
| 1.5.2 Modèle MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature).....   | 36        |
| 1.6 OBJECTIFS DE LA THÈSE .....                                                  | 39        |
| 1.7 CONTRIBUTION PERSONNELLE AUX TRAVAUX PRÉSENTÉS.....                          | 40        |
| <b>CHAPITRE 2. CAMPAGNE DE MESURES .....</b>                                     | <b>43</b> |
| 2.1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.....                                                 | 43        |
| 2.1.1 Site de mesures.....                                                       | 43        |
| 2.1.2 Matériel végétal .....                                                     | 44        |
| 2.1.3 Chambres automatiques dynamiques.....                                      | 44        |
| 2.1.4 Mesures des gaz (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, COVb).....            | 48        |
| 2.1.5 Cycle de mesures .....                                                     | 48        |
| 2.2 SURFACE FOLIAIRE ET MASSE SÈCHE .....                                        | 49        |
| 2.3 TRAITEMENT DES DONNÉES DU PTR-MS.....                                        | 50        |
| 2.4 CALCUL DE FLUX DE COVb.....                                                  | 51        |
| 2.5 CALCUL DES PARAMÈTRES ÉCOPHYSIOLOGIQUES.....                                 | 52        |
| <b>CHAPITRE 3. ÉCHANGES DE COVb PAR LES PLANTES DE BLÉ, MAÏS ET COLZA .....</b>  | <b>55</b> |
| 3.1 INTRODUCTION .....                                                           | 58        |
| 3.2 MATERIALS AND METHODS.....                                                   | 59        |
| 3.2.1 Experimental site .....                                                    | 59        |
| 3.2.2 Crops field device.....                                                    | 59        |
| 3.2.3 Automated dynamic chambers .....                                           | 60        |
| 3.2.4 Chambers control system .....                                              | 61        |
| 3.2.5 Measurement cycles.....                                                    | 62        |
| 3.2.6 Chamber effects on VOC fluxes .....                                        | 63        |
| 3.2.7 VOC detection with a PTR-Qi-ToF-MS.....                                    | 63        |
| 3.2.8 PTR-Qi-ToF-MS mixing ratio calculation.....                                | 64        |

|                                                                                |                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.9                                                                          | <i>PTR-Qi-ToF-MS calibration and zero check</i>                                      | 65        |
| 3.2.10                                                                         | <i>Pre-processing of the VOC and CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O data</i>             | 65        |
| 3.2.11                                                                         | <i>Leaf area and dry-weight estimations</i>                                          | 65        |
| 3.2.12                                                                         | <i>VOC flux calculations</i>                                                         | 67        |
| 3.2.13                                                                         | <i>Net photosynthesis and stomatal conductance calculations</i>                      | 67        |
| 3.2.14                                                                         | <i>VOC flux response to environmental factors</i>                                    | 68        |
| 3.2.15                                                                         | <i>Standard emissions factors calculation</i>                                        | 68        |
| 3.3                                                                            | RESULTS                                                                              | 69        |
| 3.3.1                                                                          | <i>Environmental conditions</i>                                                      | 69        |
| 3.3.2                                                                          | <i>Plant physiological conditions</i>                                                | 70        |
| 3.3.3                                                                          | <i>Number of ions contributing to the overall fluxes</i>                             | 71        |
| 3.3.4                                                                          | <i>Interspecies comparison of mean fluxes</i>                                        | 73        |
| 3.3.5                                                                          | <i>Daily flux dynamics</i>                                                           | 75        |
| 3.3.6                                                                          | <i>Effect of environmental parameters</i>                                            | 77        |
| 3.4                                                                            | DISCUSSION                                                                           | 77        |
| 3.4.1                                                                          | <i>Methanol</i>                                                                      | 78        |
| 3.4.2                                                                          | <i>Acetone</i>                                                                       | 81        |
| 3.4.3                                                                          | <i>Acetaldehyde</i>                                                                  | 83        |
| 3.4.4                                                                          | <i>Isoprene (m/z 69.070)</i>                                                         | 85        |
| 3.4.5                                                                          | <i>Monoterpenes</i>                                                                  | 88        |
| 3.4.6                                                                          | <i>Acetic acid and ions m/z 90.946 and 43.018</i>                                    | 90        |
| 3.4.7                                                                          | <i>Other remarkable detected ions</i>                                                | 91        |
| 3.5                                                                            | CONCLUSIONS                                                                          | 91        |
| <b>CHAPITRE 4. EFFET DE LA SENESCENCE SUR LES ÉMISSIONS DE COVB PAR LE BLÉ</b> |                                                                                      | <b>95</b> |
| 4.1                                                                            | INTRODUCTION                                                                         | 98        |
| 4.2                                                                            | MATERIALS AND METHODS                                                                | 100       |
| 4.2.1                                                                          | <i>Site</i>                                                                          | 100       |
| 4.2.2                                                                          | <i>Experimental device</i>                                                           | 101       |
| 4.2.3                                                                          | <i>Leaf area and dry-weight estimations</i>                                          | 101       |
| 4.2.4                                                                          | <i>BVOC flux calculation</i>                                                         | 102       |
| 4.2.5                                                                          | <i>Net photosynthesis calculations</i>                                               | 103       |
| 4.2.6                                                                          | <i>Standard emissions factors calculation</i>                                        | 103       |
| 4.2.7                                                                          | <i>BVOC tentative identification</i>                                                 | 104       |
| 4.2.8                                                                          | <i>Wheat plant developmental periods</i>                                             | 105       |
| 4.2.9                                                                          | <i>Statistical analyses</i>                                                          | 106       |
| 4.3                                                                            | RESULTS                                                                              | 106       |
| 4.3.1                                                                          | <i>Meteorological variation during the campaign</i>                                  | 106       |
| 4.3.2                                                                          | <i>BVOC fluxes variation between developmental wheat periods</i>                     | 108       |
| 4.4                                                                            | DISCUSSION                                                                           | 113       |
| 4.4.1                                                                          | <i>Flux dynamics in relation with vegetation development</i>                         | 113       |
| 4.4.2                                                                          | <i>Compounds with increasing emissions during senescence</i>                         | 115       |
| 4.4.3                                                                          | <i>Acetic acid and methanol uptake during wheat development</i>                      | 118       |
| 4.4.4                                                                          | <i>m/z 73.064 emission during harvest</i>                                            | 118       |
| 4.4.5                                                                          | <i>Terpenes exchanges</i>                                                            | 119       |
| 4.4.6                                                                          | <i>m/z 108.957 and 125.959: compounds decreasing emissions with wheat senescence</i> | 119       |
| 4.4.7                                                                          | <i>GLV exchanges during wheat development</i>                                        | 120       |
| 4.5                                                                            | CONCLUSIONS                                                                          | 121       |

|                                                                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>CHAPITRE 5. EVALUATION DE LA CAPACITÉ DU MODÈLE MEGAN 2.1 À REPRÉSENTER LES ÉMISSIONS DE COVB MESURÉES .....</b> | <b>123</b> |
| 5.1 ESTIMATIONS DES ÉMISSIONS DE COVB PAR LE MODÈLE MEGAN AVEC OU SANS OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DU MODÈLE        | 123        |
| 5.1.1 <i>Modélisation des émissions du blé à plusieurs stades de développement .....</i>                            | <i>124</i> |
| 5.1.2 <i>Modélisation des émissions du maïs, du blé et du colza .....</i>                                           | <i>131</i> |
| 5.2 REPRÉSENTATIVITÉ DES FLUX DE COVB MESURÉES AVEC LES CHAMBRES .....                                              | 134        |
| <b>CHAPITRE 6. DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>                                            | <b>139</b> |
| <b>ANNEXES.....</b>                                                                                                 | <b>157</b> |
| ANNEXES A. ARTICLE 1.....                                                                                           | 159        |
| ANNEXES B. ARTICLE 2.....                                                                                           | 183        |
| ANNEXES C. PARAMÉTRISATION DU MODÈLE MEGAN 2.1.....                                                                 | 191        |





# Chapitre 1. Introduction

---

## **Contexte général de la thèse**

Les plantes, étant des organismes sessiles, ont développé plusieurs mécanismes d'interaction avec leur environnement, parmi lesquels se trouvent la production et le rejet de composés organiques volatils biogéniques (COVb) dans le sol et dans l'atmosphère, par les racines, les fruits, les fleurs et les feuilles. Ces émissions ont, en effet, un important rôle écophysologique, assurant la reproduction des plantes, ainsi qu'une protection contre de nombreux types de stress biotiques et abiotiques, mais ils ont également un impact important sur la chimie de l'atmosphère (Dudareva et al., 2013; Laothawornkitkul et al., 2009).

Au cours des dernières décennies, les questions environnementales telles que le changement climatique et la pollution atmosphérique ont fait l'objet d'un intérêt croissant. De nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre et donc de limiter ou prédire l'impact des activités humaines sur la qualité de l'air et le climat. Dans ce contexte l'intérêt pour les COVb émis par les plantes s'est accru. En effet, les COVb émis dans l'atmosphère présentent un impact à trois niveaux : sanitaire, environnemental et socio-économique. En contribuant à la formation d'ozone troposphérique (Fehsenfeld et al., 1992) et d'aérosols organiques secondaires (SOA) (Ziemann and Atkinson, 2012) ils ont un effet sur la santé humaine, le climat et la végétation tandis qu'en augmentant la durée de vie du méthane dans l'atmosphère par réduction de la capacité oxydative de celle-ci, ils contribuent au réchauffement climatique (Atkinson and Arey, 2003; Isaksen et al., 2009), ces impacts ayant des conséquences économiques considérables (Avnery et al., 2011a, 2011b; Field et al., 2012).

La composition des COVb est très variée et comprend plusieurs classes organiques telles que les terpènes, les dérivés d'acides gras, les alcools, les alcanes, les alcènes, les esters et les acides (Peñuelas and Llusà, 2001; Pichersky and Gershenzon, 2002). La composition ainsi que les quantités de COVb émis par les plantes varient en fonction de plusieurs facteurs environnementaux tels que la température, la lumière, l'humidité relative, le pH, la disponibilité en eau, et les stress biotiques et abiotiques. Ces émissions varient également d'une espèce de plante à l'autre ainsi qu'au cours du développement de la plante.

Jusqu'à présent la plupart des études se sont consacrées aux émissions de terpènes (isoprène et monoterpènes), qui sont les composés le plus abondants dans l'atmosphère. De ce fait les

émissions des autres classes de composés notamment les COVb oxygénés restent peu investigués. De même, la plupart des études se sont principalement concentrées sur les émissions de COVb par les arbres et très peu par les plantes agricoles. Les plantes ligneuses sont d'avantage susceptibles d'émettre de l'isoprène et divers mélanges de monoterpènes (Karl et al., 2009; Owen et al., 2001), alors que les graminées émettent des quantités relativement importantes de COVb oxygénés et certains monoterpènes (Fukui and Doskey, 2000; Karl et al., 2009; Kirstine et al., 1998). Ainsi chez certaines plantes agricoles, telles que les céréales, étant principalement émettrices de COVb oxygénés, la composition ainsi que les quantités de COVb échangées par les cultures restent, à présent, incertaines. De plus, peu d'études ont investigué jusqu'à présent l'effet des différents stades de développement sur les échanges de COVb.

Malgré le peu de données existantes, les estimations montrent que les couverts agricoles en Europe auraient une contribution non négligeable (27%) aux émissions totales des COVb (Karl et al., 2009). L'agriculture occupe une surface très importante du territoire Français. En 2018, les sols agricoles occupent 52% de la surface métropolitaine soit 28,2 millions d'hectares dont 36% correspond aux surfaces cultivées (AGRESTE, 2018). Les principales cultures en France en termes de surface cultivée sont les céréales à paille, notamment le blé (40%) et l'orge (12%), suivie du maïs (12%) et du colza (10%) (AGRESTE, 2018). Cependant, un nombre limité d'études a été consacrée à l'identification des COVb émis par ces espèces de plantes agricoles et le peu de données disponibles présentent une divergence importante des flux mesurés.

Etant donné les impacts des COVb sur la santé, l'environnement et leur importance vis-à-vis du devenir des composés atmosphériques, Guenther et al. (1995, 2012) ont développé un modèle afin de prédire les émissions des COVb par les écosystèmes terrestres. Ce modèle a été initialement développé pour prédire les émissions d'isoprène et de monoterpènes principalement par les écosystèmes forestiers (Guenther et al., 1995). Plus récemment, une nouvelle version de ce modèle a été proposée pour estimer également les émissions d'autres composés, ainsi que dans d'autres types d'écosystèmes dont les couverts agricoles (Guenther et al., 2012). Cependant le manque d'études investiguant les émissions de COVb (en particulier autres que l'isoprène) par les plantes agricoles, et notamment en fonction de leur stade de développement, constitue un obstacle pour une calibration fiable de ce modèle. Un paramètre clé utilisé pour modéliser les émissions de COVb est le facteur d'émission standard. Il représente les émissions d'un composé par une espèce de plante en conditions de température et de lumière standards ( $30^{\circ}\text{C}$  et  $1000\ \mu\text{mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ). Faute de mesures, les facteurs d'émissions sont souvent attribués par défaut pour différents composés oxygénés et pour les différentes

cultures, la valeur pouvant donc être peu représentative de la réalité. Il est donc essentiel d'obtenir des données de flux de COVb fiables pour les principales espèces de plantes agricoles et pendant tous les stades de développement des plantes.

Dans cette thèse nous avons mesuré les émissions des COVb émis par les plantes de grandes cultures les plus représentatives de l'agriculture Française (maïs, blé et colza) en conditions de plein champ et évalué les facteurs d'émissions pour ces cultures. Nous avons également évalué l'effet des stades de développement sur les émissions par le blé. Dans la suite de cette introduction nous allons passer en revue les connaissances les COVb, et leurs émissions par les grandes cultures.

## **1.1 Les composés organiques volatils (COV)**

### **1.1.1 Définition**

Un composé organique volatil (COV) est défini selon la directive européenne (1999/13/CE) comme étant toute molécule présentant : (a) au moins un atome de carbone et un des éléments suivants: hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote ; (b) une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 20°C, ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Cela veut dire que les COV regroupent plusieurs milliers de molécules différentes pouvant être présentes à l'état gazeux dans l'atmosphère. Ils sont présents à l'état de traces dans l'atmosphère, dans des gammes de concentrations allant du ppt à quelques dizaines de ppb. Les oxydes de carbone et le méthane, du fait de leur abondance dans l'atmosphère, de leur relative stabilité chimique, et de leur puissant effet de serre, ne sont en général pas inclus dans l'étude des COV. La catégorie des COV excluant ces composés est ainsi appelée COV-Non-Méthanique (COV-NM). Afin de simplifier la lecture du document, le sigle COV est employé dans ce manuscrit pour se référer aux COV-NM.

### **1.1.2 Sources et devenir des COV**

On distingue deux types de sources de COV : les sources primaires, comprenant tous les processus d'émission directe de composés dans l'atmosphère, et les sources secondaires, comprenant la formation de COV à partir de réactions chimiques des composés déjà présents dans l'atmosphère.

Les COV de source primaire peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Les émissions biogéniques (COVb) représentent 90% des émissions globales (estimée à 760 Tg (C) yr<sup>-1</sup> dont

70% d' isoprène), parmi lesquelles la végétation, et principalement les forêts, sont la principale source (Sindelarova et al., 2014). Les sols participent aussi aux émissions de COVb dans l'atmosphère à travers des processus biochimiques tels que les émissions par les microorganismes (Farré-Armengol et al., 2016; Peñuelas et al., 2014). Cependant ces échanges avec le sol sont estimés un à trois fois plus faibles que ceux avec les plantes (Peñuelas et al., 2014).

En dehors des sources biogéniques, l'autre source primaire de COV est constituée des émissions liées aux activités humaines (10% des émissions globales). Les émissions anthropiques de COV au niveau mondial ont été estimées à environ 110 000 Gg/an. Les principales activités anthropiques contribuant à ces émissions sont la combustion de biomasse (36%) et l'utilisation de combustibles fossiles (16%) y compris pendant le stockage, le transport, la commercialisation et la consommation (Piccot et al., 1992).

En ce qui concerne les composés provenant de sources secondaires, les composés oxygénés, notamment les acides organiques ou les composés carbonylés, constituent les principaux composés issus de ce type de source. Par exemple, l'oxydation de l'isoprène dans l'atmosphère aboutit à la formation consécutive de methacroléine (méthylpropénal), de méthyl-vinyl-cétone (MVK) (Pinho et al., 2005) et des hydroxy-hydroperoxydes d'isoprène (ISOPOOH) (Kalogridis et al., 2014) mais aussi du formaldéhyde, ou de l'acétaldéhyde (Atkinson and Arey, 2003).

Une fois dans l'atmosphère les COV peuvent réagir avec l'une des trois principales espèces oxydantes présentes dans l'atmosphère, qui sont le radical OH, le NO<sub>3</sub> et l'O<sub>3</sub>, ou encore subir des transformations par photolyse. Ces mécanismes constituent les principaux mécanismes de déplétion de COV dans l'atmosphère et sont responsables de la formation des polluants secondaires (Atkinson and Arey, 2003). Le temps de vie dans l'atmosphère de chaque composé et le type de réaction impliquée varie fortement entre différents composés en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Ceci est illustré pour plusieurs COV dans la Table 1-1.

De façon moins importante, les COV peuvent aussi être éliminés de l'atmosphère par les processus physiques de dépôt sec ou humide. Le dépôt sec englobe tous les processus d'absorption et adsorption sur les surfaces sèches ou humides suite à la diffusion des composés présents dans l'atmosphère vers la surface. Le dépôt humide désigne l'absorption des composés ayant une solubilité élevée dans la fraction liquide de l'atmosphère (gouttelettes de pluie, nuages), ce qui est notamment le cas des COV oxygénés.

**Table 1-1 Temps de vie de plusieurs COV dans l'atmosphère calculés pour les réactions avec les radicaux OH, NO<sub>3</sub>, l'O<sub>3</sub>, et pour la photolyse. D'après Atkinson (2000) et Atkinson and Arey (2003).**

| COV                   | Temps de vie lié à  |                     |                       |                        |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|
|                       | OH                  | NO <sub>3</sub>     | O <sub>3</sub>        | Photolyse <sup>g</sup> |
| Isoprène              | 1,4 hr <sup>a</sup> | 1.6 hr <sup>c</sup> | 1,3 jr <sup>e</sup>   |                        |
| <i>Monoterpènes</i>   |                     |                     |                       |                        |
| 2-Carène              | 1,7 hr <sup>a</sup> | 4 min <sup>c</sup>  | 1,7 hr <sup>e</sup>   |                        |
| 3-Carène              | 1,6 hr <sup>a</sup> | 7 min <sup>c</sup>  | 11 hr <sup>e</sup>    |                        |
| Limonène              | 49 min <sup>a</sup> | 5 min <sup>c</sup>  | 2 hr <sup>e</sup>     |                        |
| α-Pinène              | 2,6 hr <sup>a</sup> | 11 min <sup>c</sup> | 4,6 hr <sup>e</sup>   |                        |
| β-Pinène              | 1,8 hr <sup>a</sup> | 27 min <sup>c</sup> | 1,1 jr <sup>e</sup>   |                        |
| <i>Sesquiterpènes</i> |                     |                     |                       |                        |
| β-Caryophyllène       | 42 min <sup>a</sup> | 3 min <sup>c</sup>  | 2 min <sup>e</sup>    |                        |
| α-Cedrene             | 2.1 hr <sup>a</sup> | 8 min <sup>c</sup>  | 14 hr <sup>e</sup>    |                        |
| α-Copaène             | 1,5 hr <sup>a</sup> | 4 min <sup>c</sup>  | 2,5 hr <sup>e</sup>   |                        |
| <i>Oxygénés</i>       |                     |                     |                       |                        |
| Méthanol              | 12 jr <sup>a</sup>  | 2,0 an <sup>c</sup> | >4,5 an <sup>e</sup>  |                        |
| Acetone               | 61 jr <sup>a</sup>  | >8 an <sup>c</sup>  | > 4,5 an <sup>e</sup> | 60 jr                  |
| Formaldéhyde          | 1,2 jr <sup>b</sup> | 80 jr <sup>d</sup>  | > 4,5 an <sup>f</sup> | 4 hr                   |
| Acétaldéhyde          | 8,8 hr <sup>b</sup> | 17 jr <sup>d</sup>  | > 4,5 an <sup>f</sup> | 6 hr                   |

a : Valeurs d'après Atkinson and Arey (2003), calculées en considérant une concentration moyenne de OH de  $2.0 \times 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup> sur 12 heures.

b : Valeurs d'après Atkinson (2000), calculées en considérant une concentration moyenne de OH de  $2.0 \times 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup> sur 12 heures.

c : Valeurs d'après Atkinson and Arey (2003), calculées en considérant une concentration moyenne de NO<sub>3</sub> de  $2.5 \times 10^8$  molécule.cm<sup>-3</sup> sur 12 heures.

d : Valeurs d'après Atkinson (2000), calculées en considérant une concentration moyenne de NO<sub>3</sub> de  $5.0 \times 10^8$  molécule.cm<sup>-3</sup> sur 12 heures.

e : Valeurs d'après Atkinson and Arey (2003), calculées en considérant une concentration moyenne des radicaux O<sub>3</sub> de  $7 \times 10^{11}$  molécule.cm<sup>-3</sup> sur 24 heures.

f : Valeurs d'après Atkinson (2000), calculées en considérant une concentration moyenne des radicaux O<sub>3</sub> de  $7 \times 10^{11}$  molécule.cm<sup>-3</sup> sur 24 heures.

g : Valeurs d'après Atkinson (2000), calculées dans des conditions de rayonnement maximales.

Il a été démontré que plusieurs COV - surtout les espèces oxygénées telles que le méthanol, l'acide acétique et l'acétaldéhyde, peuvent être déposées sur les écosystèmes terrestres (Jardine et al., 2011, 2008; Laffineur et al., 2012; Niinemets et al., 2014; Wohlfahrt et al., 2015). Les COV oxygénés, ayant une solubilité dans l'eau élevée, peuvent être déposés sur les végétaux via leur dissolution dans l'apoplasme après diffusion à travers les stomates ou adsorbés sur les surfaces aqueuses de la cuticule des feuilles avec une possible diffusion par la suite à travers les pores aqueux de la cuticule (Seco et al., 2007). Certains COV peuvent ensuite participer au métabolisme des plantes et être consommés par celui-ci. Par exemple, l'acide acétique peut être converti dans le symplasme en acétyl-CoA molécule impliquée dans de nombreuses voies métaboliques dont le cycle de Krebs (ou cycle des acides tricarboxyliques) (Seco et al., 2007).

Ce processus permet de maintenir un gradient de concentration et, par conséquent, l'absorption continue d'acide acétique par la plante. De même, ces composés peuvent être déposés sur les sols par des processus d'adsorption et dissolution contrôlé par les conditions environnementales (humidité, température, concentrations atmosphériques) (Bachy, 2018; Bachy et al., 2016; Jardine et al., 2011). Les écosystèmes terrestres peuvent donc aussi constituer un puits pour certains composés par une combinaison de processus physico-chimiques d'adsorption/dissolution et de processus biologiques liés au métabolisme végétal.

Les océans peuvent aussi contribuer aux échanges des COV, notamment ils peuvent être une source potentielle d'acétaldéhyde ( $57 - 175 \text{ Tg an}^{-1}$ ) (Carpenter et al., 2012) et un puits d'acétone ( $14 - 67 \text{ Tg an}^{-1}$ ) (Fischer et al., 2012). Hormis ces cas, la contribution des océans aux échanges de COV est considérée comme inférieure à celle des écosystèmes terrestres (Carpenter et al., 2012). Cependant, il existe une grande incertitude quant aux échanges de COV par les océans et plus de recherche sont nécessaires pour mieux les estimer.

### 1.1.3 Impacts sur l'environnement, la santé et l'économie

Il est bien connu à l'heure actuelle que les COV émis dans l'atmosphère jouent un rôle très important dans la chimie de l'atmosphère et sont à l'origine des impacts à trois niveaux à savoir : sanitaire, socioéconomique et environnemental.

En effet, en présence d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et du rayonnement solaire ces composés peuvent contribuer à l'augmentation d'ozone troposphérique ( $\text{O}_3$ ) à travers les réaction des COV oxydés et de l' $\text{HO}_2$  avec le NO comme illustré dans la Figure 1-1 (Fehsenfeld et al., 1992). Ces réactions convertissent le NO en  $\text{NO}_2$  sans la dégradation de l' $\text{O}_3$  qui est donc accumulé dans l'atmosphère. L'ozone à son tour est connu pour son effet négatif sur la santé humaine (Lippmann, 1989). En effet, les effets de l'ozone sont aujourd'hui démontrés : 21000 morts prématurés et 14000 maladies pulmonaires en Europe en 2000 (Amann et al., 2008). L'ozone présente aussi un effet négatif sur la végétation (Ashmore, 2005) ce qui entraîne un coût annuel estimé de 11 à 18 milliards de dollars sur la production agricole mondiale (Avnery et al., 2011b) et une estimation de pertes plus élevées en 2030 (Avnery et al., 2011a). En plus d'être un polluant, l'ozone troposphérique est un important gaz à effet de serre ayant donc un impact sur le climat en contribuant au réchauffement climatique.

Comparé à d'autres gaz tel que le méthane, les COV ont une plus grande réactivité dans l'atmosphère ; ils réagissent en effet plus rapidement avec les radicaux OH et peuvent ainsi réduire la capacité oxydative atmosphérique, ce qui entraîne une augmentation du temps de vie du méthane dans l'atmosphère (Isaksen et al., 2009). Avec l'accumulation de ce puissant gaz à

effet de serre, les COV contribuent ainsi indirectement à intensifier le réchauffement climatique. De plus, les COV dans l'atmosphère peuvent être oxydés jusqu'à la formation de  $\text{CO}_2$  comme produit final qui est aussi un gaz à effet de serre.

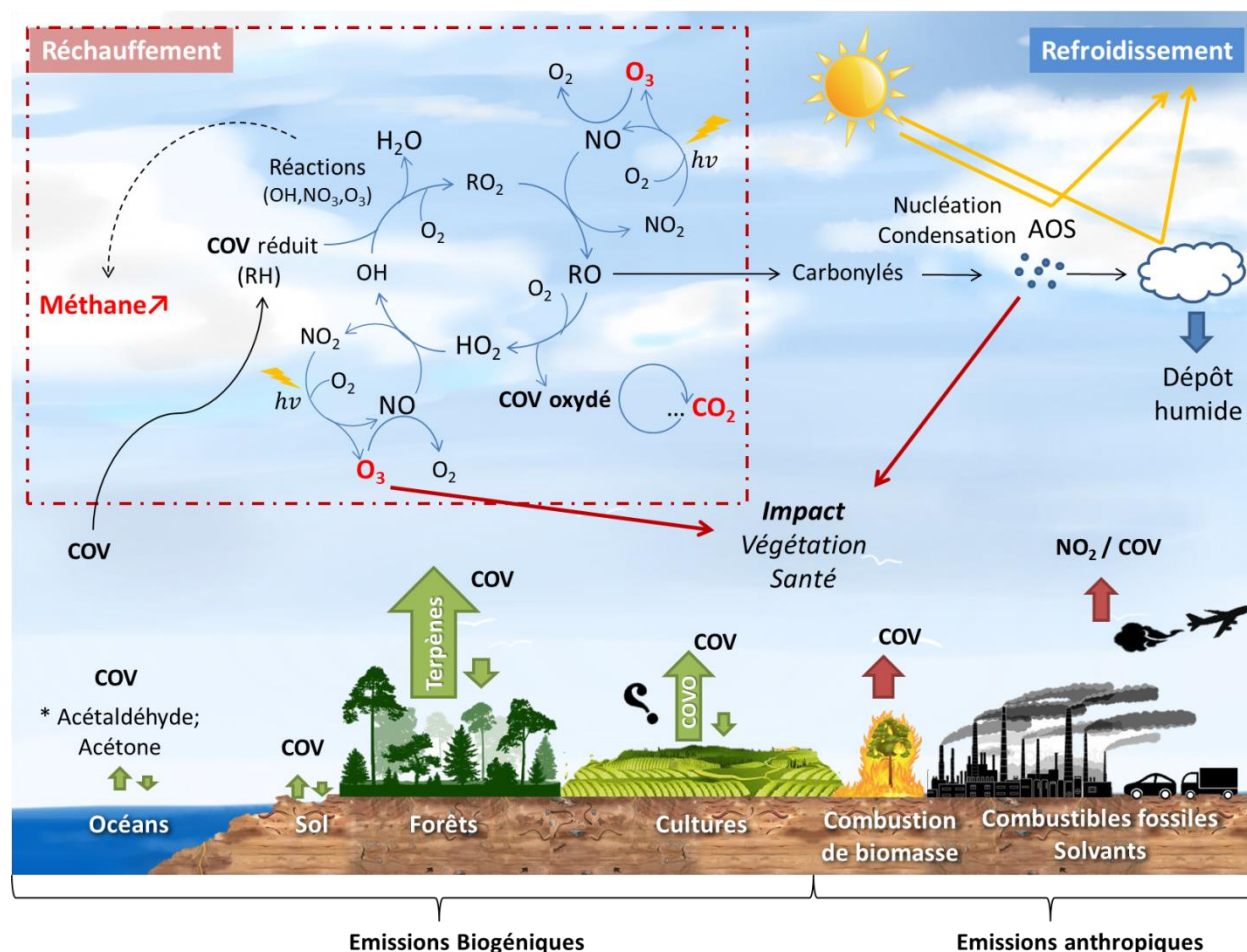


Figure 1-1 Schéma récapitulatif des différentes sources et puits des COV biogéniques (flèches vertes) et anthropogéniques (flèches rouges), leur impact sur la chimie de l'atmosphère avec la formation de polluants secondaires et les conséquents impacts sur la santé, la végétation et le climat.

Enfin, à travers leurs produits de dégradation, notamment les composés carbonylés, les COV sont également d'importants précurseurs des aérosols organiques secondaires (AOS) qui présentent des impacts pour la santé humaine et le climat (Atkinson and Arey, 2003; Ziemann and Atkinson, 2012). En effet 42000 morts prématurés ont été attribués aux AOS en 2000 en Europe (Watkiss et al., 2005). De plus, les AOS peuvent agir comme noyaux de condensation des nuages (Hallquist et al., 2009; Kavouras et al., 1998) ou dissiper les rayonnements solaires dans l'atmosphère (Laothawornkitkul et al., 2009). Ainsi, contrairement à la contribution du méthane, du  $\text{CO}_2$  et de l'ozone au réchauffement climatique, les AOS contribuent à diminuer le forçage radiatif.

## 1.2 Les composés organiques volatils biogéniques (COVb)

### 1.2.1 Diversité et rôle écologique

Les COVb constituent un élément vital d'une plante. En effet, face à l'immobilité des plantes, les COVb leur confèrent une protection contre les agressions biotiques (attaques d'herbivores, de pathogènes), mais aussi abiotiques (sécheresse, rayonnement trop élevé, température) et assurent leur reproduction par attraction des pollinisateurs. Cela explique « l'investissement » des plantes pour la synthèse des COVb dont les émissions peuvent représenter jusqu'à 20% du carbone assimilé lors de la photosynthèse (Fowler et al., 2009; Hartikainen et al., 2012). Les plantes synthétisent une incroyable diversité de COVb, plus de 1700 molécules ont ainsi déjà été identifiées (Knudsen et al., 2006). La composition des COVb est très diverse et intègre plusieurs classes organiques telles que les terpènes, alcanes, alcènes, composé carbonylés, alcools, esters, éthers, et acides (Kesselmeier and Staudt, 1999).

Les terpènes sont une classe de composés appartenant aux hydrocarbures, c'est à dire constitués exclusivement d'atomes de carbone et hydrogène, formés à partir d'unités de 5 atomes de carbone, ayant pour formule brute  $(C_5H_8)_n$  (Dudareva et al., 2013; Kesselmeier and Staudt, 1999). Ainsi, en fonction du nombre d'unités pentacarbonées, on distingue par exemple les hemiterpènes (isoprène), avec une unité pentacarbonée ( $C_5H_8$ ), les monoterpènes avec deux unités ( $C_{10}H_{16}$ ), les sesquiterpènes avec 3 unités pentacarbonées ( $C_{15}H_{24}$ ) (Dudareva et al., 2013) et ainsi de suite. Les terpènes, et en particulier l'isoprène et les monoterpènes, sont considérés comme les composés les plus importants, représentant respectivement 50% et 15% des émissions de COVb totales (Guenther et al., 2000). L'isoprène est le composé émis par la végétation le plus abondant dans la troposphère (Guenther et al., 2000) avec une émission annuelle estimée à  $594 \text{ Tg an}^{-1}$  (Table 1-2) à l'échelle mondiale (Sindelarova et al., 2014). Les monoterpènes, quant à eux, sont les composés les plus divers dans l'atmosphère et comptent de nombreux isomères, un détail important qui rend difficile l'investigation de cette classe chimique. Les sesquiterpènes sont des composés moins volatils et qui sont présents en plus faible quantité dans l'atmosphère mais également en très nombreuses formes.

Finalement, font partie aussi des émissions biogéniques, des nombreux composés oxygénés, dits COVO, tels que les alcools, aldéhydes et cétones (Fowler et al., 2009). Dans l'état des connaissances actuelles, les COVO sont les composés dominant les émissions par les plantes agricoles (Kirstine et al., 1998 ; Fukui & Doskey, 2000). Le méthanol est le principal COVO émis par la végétation. Il est considéré comme le deuxième composé le plus émis, juste derrière

les émissions de terpènes, avec une émission annuelle estimée à 130 Tg an<sup>-1</sup> à l'échelle mondiale (Sindelarova et al., 2014).

**Table 1-2 Emissions moyennes de COVb par la végétation terrestre au niveau mondial sur la période 1980-2010 (avec écart-type) et la contribution relative de chaque composé aux émissions totales exprimées en émissions de carbone. D'après Sindelarova et al. (2014).**

| Composés              | Tg an <sup>-1</sup> | Contribution (%) |
|-----------------------|---------------------|------------------|
| Isoprène              | 594±34              | 69.2             |
| Monoterpènes          | 95±3                | 10.9             |
| Sesquiterpènes        | 20±1                | 2.4              |
| Methanol              | 130±4               | 6.4              |
| Acetone               | 37±1                | 3.0              |
| Ethanol               | 19±1                | 1.3              |
| Acétaldéhyde          | 19±1                | 1.3              |
| Ethène                | 18.1±0.5            | 2.0              |
| Propène               | 15.0±0.4            | 1.7              |
| Formaldéhyde          | 4.6±0.2             | 0.2              |
| Acide formique        | 3.5±0.2             | 0.1              |
| Acide acétique        | 3.5±0.2             | 0.1              |
| 2-méthyl-3-buten-2-ol | 1.6±0.1             | 0.1              |
| Toluène               | 1.5±0.1             | 0.2              |
| Autres COV            | 8.5±0.3             | 0.8              |

Font partie également des COVO les « Green Leaf Volatiles » (GLV), un ensemble de molécules de nature chimique différente (aldéhydes, alcools et esters) et constituées de 6 (*i.e.* l'hexanol, les hexénols, les hexénals, les hexanals et les hexénylacétates) ou 9 atomes de carbone (*i.e.* nonenals, nonenols, nonadienals, nonadienols, nonadiénylacétates) (Brilli et al., 2012; Dudareva et al., 2013). Ces composés étant produits à partir de la voie de biosynthèse des lipoxygénases sont appelés aussi LOX (de l'anglais « lipo-oxygenase pathway compounds ») ou encore « fatty acid derivatives ». La peroxydation des membranes cellulaires suite à un stress mécanique ou oxydatif induit la production de ces composés (Vitale and Fares, 2008) qui sont ainsi considérés comme des indicateurs de stress de la plante (Loreto et al, 2010).

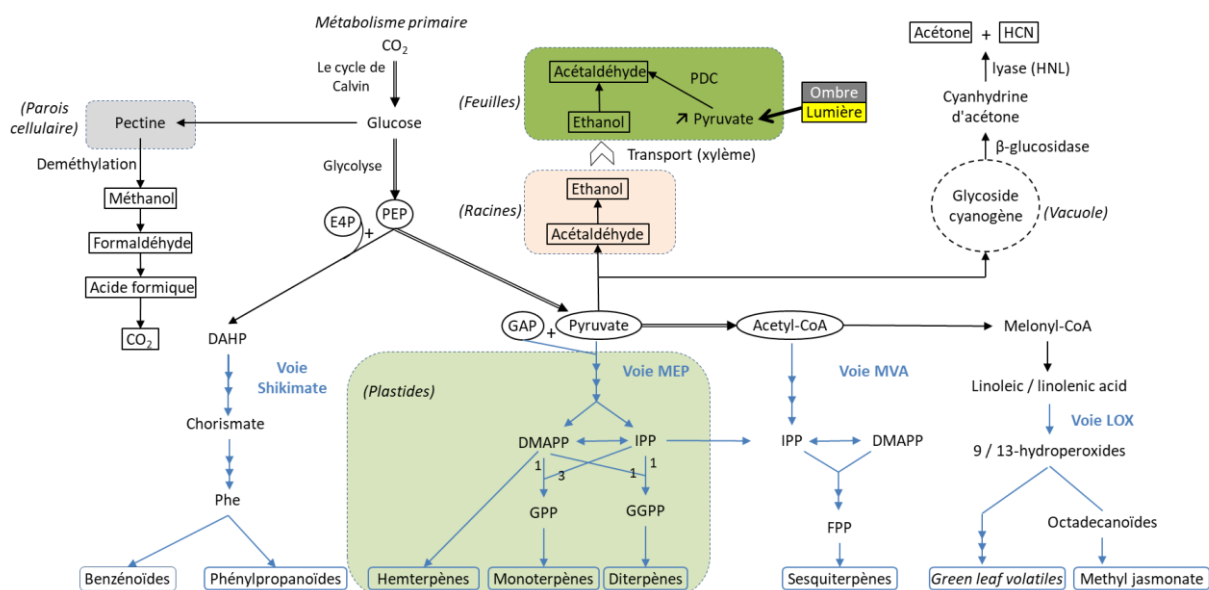
Etant donné leur importance vis-à-vis de la chimie de l'atmosphère (forte réactivité et abondance), la majorité des études s'est depuis longtemps consacrée principalement aux émissions de terpènes (Kesselmeier and Staudt, 1999; Seco et al., 2007). Pour cette raison et à cause de difficultés analytiques à les mesurer par chromatographie gazeuse très peu d'études se sont focalisées sur les émissions des COVO avant la fin des années 90 et le développement de la spectrométrie de masse (Kim et al., 2013). De ce fait plusieurs questions concernant leur taux d'émission et les facteurs influençant leurs émissions restent ouvertes. Cependant l'impact de ces composés ne doit pas être négligé ; la forte réactivité de certains composés oxygénés (*i.e.*

alcools, aldéhydes – voir la Table 1-1) pourrait en effet impacter considérablement la réactivité atmosphérique (Goldstein et Galbally 2007; Fuentes et al. 2000).

En ce qui concerne le rôle des COVb vis-à-vis des plantes, la production d'isoprène, par exemple, semble jouer un rôle dans la protection de l'appareil photosynthétique des feuilles en conditions de fort rayonnement solaire en dissipant l'énergie excessive (Sanadze, 2004). Il a été indiqué également un rôle de l'isoprène ainsi que des monoterpènes dans la protection des membranes des thylakoïdes (structures présente dans les chloroplastes où se déroule la phase photochimique de la photosynthèse) contre le stress thermique. En effet, l'isoprène peut augmenter les interactions hydrophobes et ainsi renforcer la membrane thylakoïde qui devient perméable à hautes températures (Laothawornkitkul et al., 2009). Les monoterpènes semblent jouer également un important rôle écologique en tant que composés de défense contre les pathogènes et les herbivores, directement ou indirectement (Kesselmeier and Staudt, 1999). En effet, il a été suggéré que la composition des émissions de monoterpènes peut jouer un rôle important dans la protection de jeunes feuilles contre les pathogènes grâce à leur propriétés anti-microbiennes et anti-fongiques (Zhang et al., 2008). Certains GLV peuvent servir de signaux aériens entre les plantes d'une même espèce ou d'espèces différentes et entre les organes de la même plante, permettant d'activer directement des mécanismes de défense contre les herbivores (Niinemets, 2010).

### 1.2.2 Biosynthèse des COVb

Quatre principales voies métaboliques sont responsables de la biosynthèse d'une multitude de COVb par les plantes (Figure 1-2). De façon synthétique, la voie du phosphate de methylerythritol (MEP) est responsable de la production d'hémiterpènes, de monoterpènes, de diterpènes, et de composés volatils dérivés des caroténoïdes. La voie de l'acide mévalonique (MVA) conduit à la formation de sesquiterpènes. La voie du Shikimate produit des phénylpropanoïdes et des benzénoïdes. Et enfin, la voie de la lipoxygénase (LOX) intervient dans la production des GLV et du methyl jasmonate (Dudareva et al., 2013). On peut noter la dépendance directe de chacune de ces voies métaboliques au métabolisme primaire pour l'approvisionnement de leurs précurseurs immédiats (PEP, pyruvate et acétyl-CoA).



**Figure 1-2 Schéma des différentes voies de biosynthèse de plusieurs COVb produit par les plantes (modifié d'après Dudareva et al. (2013) et Laothawornkitkul et al. (2009)).** Les COVb sont représentés par les rectangles de bords en trait plein. Les différents compartiments cellulaires sont représentés par les zones de bords en pointillés. Abréviations : DAHP, 3-désoxy-D-arabinoheptulosonate-7 phosphate; DMAPP, diméthylallyl-pyrophosphate; IPP, isopentényl-pyrophosphate; GAP, glyceraldéhyde-3-phosphate; E4P, érythrose 4-phosphate; FPP, farnésyl-pyrophosphate; GGPP, géranyl-géranyl-pyrophosphate; GPP, géranyl-pyrophosphate; PEP, phosphoénolpyruvate; Phe, phénylalanine; HNL, hydroxynitrile lyase; ; HCN cyanure d'hydrogène; PDC, pyruvate décarboxylase.

### 1.2.2.1 Les voies métaboliques MEP et MVA

Les deux voies métaboliques MEP et MVA conduisent la formation des précurseurs des terpènes, l'isopentényl-pyrophosphate (IPP) et le diméthylallyl-pyrophosphate (DMAPP), à travers plusieurs réactions enzymatiques. Ces deux voies sont présentes dans des compartiments cellulaires différents; la voie MEP se déroulant exclusivement dans les plastides (chloroplaste par exemple), tandis que la voie MVA se produit dans le cytosol, et son occurrence dans le réticulum endoplasmique et peroxysomes a été suggéré plus récemment (Pulido et al., 2012; Simkin et al., 2011). La voie MEP produit simultanément de l'IPP et du DMAPP à partir du pyruvate et du D-glyceraldéhyde 3-phosphate (GAP), tandis que la voie MVA synthétise seulement de l'IPP à partir de l'acétyl-CoA. Dans le deux cas, l'IPP peut ensuite être converti de façon réversible en DMAPP par l'activité des isomérases IPP (Kesselmeier and Staudt, 1999), ce qui garantit un équilibre entre ces deux molécules.

Les unités d'IPP et de DMAPP issues des deux voies métaboliques constituent les précurseurs de la vaste diversité des terpènes. C'est la présence d'enzymes spécifiques dans les différents compartiments cellulaires qui détermine la formation de l'isoprène, de monoterpènes, diterpènes et sesquiterpènes. Par exemple, le DMAPP est le substrat de l'enzyme isoprène synthase qui est présente dans les chloroplastes matures et responsable de la formation directe

de l'isoprène par élimination du pyrophosphate du DMAPP (Kesselmeier and Staudt, 1999). De façon similaire, les précurseurs des monoterpènes et diterpènes sont formés à partir des enzymes présentes dans les plastides responsables d'assembler une unité d'IPP avec une unité de DMAPP pour former du geranyl diphosphate (GPP) ou trois unités d'IPP avec une unité de DMAPP pour former du geranylgeranyl diphosphate (GGPP), les précurseurs des monoterpènes et diterpènes respectivement (Dudareva et al., 2013; Kesselmeier and Staudt, 1999). Par ailleurs, le précurseur des sesquiterpènes, le farnesyl diphosphate (FPP), est produit à travers l'action de l'enzyme FPP synthase présente dans le cytosol et responsable d'assembler deux unités IPP avec une unité DMAPP. Enfin, l'activité de différents terpènes cyclases/synthases (TPSs) sur ces différents substrats (GPP, GGPP, FPP) donne lieu à la grande diversité des monoterpènes et sesquiterpènes (Dudareva et al., 2013).

Bien que les voies MVA et MEP ne soient pas dépendantes, la voie MVA se produisant dans le cytosol et la voie MEP dans les plastides, une interaction entre les deux voies peut survenir, facilitée par l'exportation d'isopentenyl pyrophosphate (IPP) du plastide au cytosol (Bick et Lange 2003). Ainsi, selon l'espèce ou l'organe végétal, la formation des sesquiterpènes peut provenir soit de la voie MVA, soit de la voie MEP ou bien des deux (Dudareva et al., 2005; Hampel et al., 2005). Sous certaines conditions de stress, la voie MVA peut être inhibée et la voie MEP contribue alors de manière significative à la biosynthèse des sesquiterpènes, grâce à la connectivité de ces deux voies de biosynthèse (Bartram et al., 2006).

### **1.2.2.2 La voie des lipoxygénases (LOX)**

La voie enzymatique des lipoxygénases est un mécanisme largement étudié chez les plantes, à partir de laquelle les GLV et le méthyl jasmonate sont synthétisés. Succinctement, des acides gras insaturés C18, souvent libérés suite à la dénaturation de membranes cellulaires, entrent dans une cascade de réactions enzymatiques avec l'intervention des LOX, hydroperoxyde lyases, alcool déshydrogénases et acétyltransférases (Gigot et al., 2010; ul Hassan et al., 2015). Dans un premier temps a lieu la formation de 13-hydroperoxyde et 9-hydroperoxyde intermédiaires à partir d'un acide gras insaturé, l'acide alpha-linolénique ou l'acide linoléique. Ensuite la voie LOX se divise en deux branches, l'une conduisant à la formation du méthyl jasmonate, à partir de l'enzyme allène oxyde synthase et son substrat 13-hydroperoxyde, et l'autre conduisant à la formation des divers GVL (C<sub>6</sub> et C<sub>9</sub>) à partir des 13-hydroperoxyde et 9-hydroperoxyde et l'action de l'enzyme hydroperoxyde lyase (Dudareva et al., 2013).

### 1.2.2.3 La voie du Shikimate

La voie du Shikimate produit l'acide aminé aromatique, phénylalanine (Phe), le précurseur de la grande variété des composés volatils benzénoïdes et phénylpropanoïdes. La voie métabolique du MEP est en compétition pour l'allocation du carbone (PEP, phosphoénol-pyruvate) avec la voie shikimate/phénylpropanoïde, puisque 30% du carbone fixé photosynthétiquement est destiné à la synthèse de Phe. Le contrôle du flux de carbone dans la voie shikimate est assuré par l'enzyme 3-désoxy-7-phosphoheptulonate synthase (DAHP synthase) (Tzin et al., 2012). La biosynthèse de cette classe de composés est expliquée en détail par Dudareva et al.(2013).

### 1.2.2.4 Les composés provenant des acides aminés ramifiés

Plusieurs autres espèces de composés, appartenant à diverses familles chimiques (*i.e.* aldéhydes, acides, alcools et esters), dérivent des acides aminés tels que l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine et la méthionine (Knudsen et al., 2006). Les acides aminés sont initialement désaminés ou transaminés par les aminotransférases, ce qui entraîne la formation des acétoacides. Ces derniers peuvent être décarboxylés, puis réduits, oxydés et/ou estérifiés pour former des aldéhydes, acides, alcools et esters (Dudareva et al., 2013).

### 1.2.2.5 D'autres processus de production de COVb

Au-delà de ces principales voies de biosynthèse, plusieurs autres COVb, notamment les oxygénés, sont produits via d'autres processus chez les plantes, souvent suite à la dégradation des composés par oxydation mais pas seulement. Par exemple, le méthanol est produit à partir de la deméthylation de la pectine, présente dans les parois cellulaires, à travers l'activité enzymatique de la pectine deméthylase. Ce processus se déroule lors d'une modification de la structure des parois cellulaires survenant souvent pendant la croissance et l'expansion des cellules mais aussi lors d'une blessure mécanique de la plante (Fall and Benson, 1996). Un autre exemple concerne l'acide formique, dont la production peut provenir de l'oxydation du méthanol et formaldéhyde ou pendant la synthèse de l'éthène dont il est un sous-produit (Kesselmeier and Staudt, 1999; Seco et al., 2007). L'acétone, également, peut être un sous-produit provenant de la production de cyanure d'hydrogène par la voie cyanogénique chez les plantes ou provenir de la décarboxylation de l'acétoacétate (Fall, 2003; Seco et al., 2007). L'acétone peut encore être produite par les plantes via l'oxydation des terpènes (Lee et al., 2006). L'acétaldéhyde, quant à lui, peut provenir de l'éthanol produit au niveau des racines *via* la fermentation alcoolique, quand le sol se trouve en conditions anoxiques, par exemple suite

un épisode d'ennoyage. L'éthanol, ainsi produit est transporté vers les feuilles, par le xilème, où il est immédiatement émis ou transformé en acétaldéhyde par l'action enzymatique de l'alcool déshydrogénase (ADH) (Fall, 2003; Seco et al., 2007). L'acétaldéhyde peut aussi être produit directement au niveau des feuilles pendant de transitions de lumière-ombre. Pendant ces transitions, les niveaux d'acide pyruvique dans les feuilles augmentent rapidement et l'enzyme pyruvate décarboxylase (PDC) convertie l'excès de pyruvate en acétaldéhyde (Fall, 2003).

### **1.2.3 Mécanismes d'émission et facteurs les influençant**

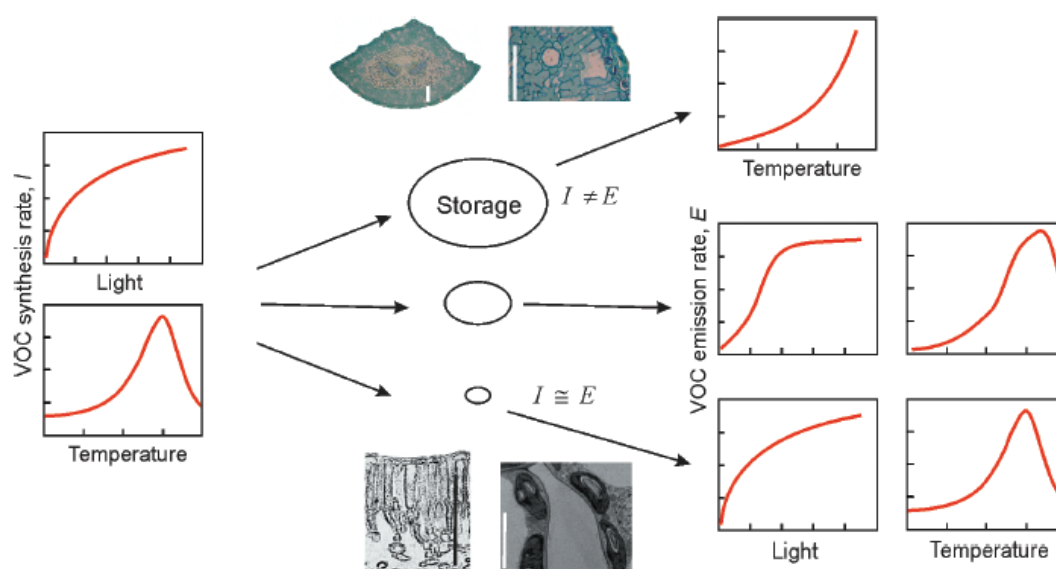
Une fois produits dans les plantes, les COVb peuvent être libérés dans l'atmosphère par différentes voies. Certains composés, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et de leur localisation dans la plante, vont pouvoir traverser la cuticule de la plante. D'autres composés vont être plutôt émis dans l'atmosphère à travers les stomates. Une blessure peut également être une voie d'émission de certains composés, soit déjà existants soit produits en réaction à la blessure.

Les composés produits à l'intérieur des cellules doivent traverser plusieurs barrières physiques par diffusion, tel que l'ensemble de membranes dans les cellules, le cytoplasme, la paroi cellulaire, les espaces intercellulaires et finalement les stomates ou la cuticule, avant d'être libérés dans l'atmosphère. Les équilibres thermodynamiques et la diffusion sont donc les principaux processus contrôlant les émissions de COVb dans l'atmosphère ce qui explique la forte dépendance des émissions à la température, et aux caractéristiques physico-chimique des composés (constante de Henry, pression de saturation, diffusivité) (Kesselmeier and Staudt, 1999). La diffusion gazeuse étant relativement efficace à travers les membranes, plus les composés sont volatils plus la diffusion est facilitée. Dans le cas de l'isoprène, par exemple, en raison de sa volatilité élevée, la résistance à la diffusion est pratiquement négligeable et il est émis immédiatement après la synthèse.

Les facteurs influençant les échanges dépendent de l'origine des COVb dans la plante : émissions constitutives ou induites. Les émissions constitutives sont toujours présentes dans la plante, tandis que les émissions induites se produisent suite à un stress particulier subit par la plante (Niederbacher et al., 2015).

Les émissions constitutives sont principalement contrôlées par la température et, pour une partie des composés, par la lumière. Une fois synthétisés, certains COVb peuvent être stockés à l'intérieur des organes de stockage, comme par exemple les pins avec le stockage de mono- et sesquiterpènes dans les canaux résinifères (Langenheim, 1994; Laothawornkitkul et al., 2009).

Dans le cas d'absence de compartiments de stockage, les composés sont émis directement après leur synthèse. Les émissions dans ces deux cas (composés stockés et non-stockés) répondent différemment à la lumière et à la température (Laothawornkitkul et al., 2009; Niederbacher et al., 2015) (Figure 1-3). Les taux d'émissions des composés émis directement après synthèse, comme notamment l'isoprène, sont fortement liés à leur taux de production qui dépend à son tour de l'activité photosynthétique et donc de la lumière (Ghirardo et al., 2011; Staudt and Bertin, 1998). Les émissions d'isoprène sont aussi directement liées à l'activité enzymatique impliquée dans sa production, et donc à la température (Guenther et al., 1993). Dans le cas des COVb stockés après synthèse, les émissions sont indépendantes de la lumière, car dé-corrélées des conditions de production, et étroitement liées à la température, car les émissions proviennent de la diffusion de ces composés à partir des organes de stockage et à travers la cuticule (dans le cas de structures de stockage externes) ou à travers les stomates (dans le cas de structures de stockage internes) (Tingey et al., 1980).



**Figure 1-3** Schéma montrant la réponse des émissions des composés provenant des organes de stockage et directement émis à la lumière et température. Source : Laothawornkitkul et al. (2009).

Les émissions constitutives ne dépendent pas seulement de la température et de la lumière mais aussi d'autres facteurs environnementaux, tels que la disponibilité en carbone, en nutriments (Fernández-Martínez et al., 2018; Hamilton et al., 2001), en eau l'humidité relative, et la concentration atmosphérique en composés (Seco et al., 2007). Ces émissions dépendent aussi de facteurs physiologiques de la plante comme la conductance stomatique, qui dépend elle-même du régime hydrique (Niinemets and Reichstein, 2003). De plus les émissions des COVb dépendent également des propriétés physico-chimiques (par exemple solubilité ou volatilité élevée) du composé en question. Plus un composé est soluble dans l'eau, comme le cas des

composés oxygénés, plus son émission va dépendre de la conductance stomatique (Niinemets and Reichstein, 2003). Au contraire, pour les composés peu solubles, les échanges sont indépendants des stomates. Cela peut être expliqué par le fait que la fermeture des stomates entraîne une augmentation des concentrations des COVb peu solubles dans la phase gazeuse du mésophylle et donc une augmentation du gradient de concentration entre l'intérieur et extérieur de la feuille qui compense la résistance stomatique permettant la diffusion des COVb (Kesselmeier and Staudt, 1999). Certains composés, tel que les monoterpènes, sont potentiellement capables de pénétrer à travers les membranes et cuticules par diffusion, ce qui est aussi favorisé par l'augmentation des concentrations intercellulaires due à la fermeture stomatique (Kesselmeier and Staudt, 1999).

Les émissions induites, au contraire, surviennent à la suite d'un stress, pouvant être d'origine biotique (par exemple pathogènes, herbivores) (Holopainen and Blande, 2012; Huang et al., 2003; Yi et al., 2009) ou abiotique (par exemple sécheresse, ozone, températures et rayonnement élevés, forte salinité) (Egigu et al., 2014; Holopainen and Gershenzon, 2010; Lee and Seo, 2014; Loreto and Schnitzler, 2010; Piesik et al., 2011) comme un mécanisme de réponse et défense de la plante. Ces réponses au stress sont relativement complexes, et aujourd'hui difficile à prédire de manière quantitative. L'adaptation de la plante, la période, la durée et l'intensité du stress ont été identifiés comme les critères les plus importants contrôlant la réponse de la plante. Ainsi il a été montré que les émissions avaient tendance à augmenter en cas de stress hydrique modéré, et à diminuer en cas de forte sécheresse (Niinemets, 2010). L'ozone est un polluant phyto-toxique dont une forte concentration constitue également un facteur de stress pouvant engendrer des modifications de la composition des émissions de COVb comme cela a été montré récemment pour les fleurs de colza (Saunier and Blande, 2019).

### **1.2.4 Liens entre émissions de COVb et stades de développement des plantes**

Comme cela a été discuté dans la section précédente les émissions de COVb sont spécifiques à l'espèce de plante. Mais les aspects physiologiques des plantes évoluent au cours de leur cycle de vie. Les émissions de COVb se montrant ainsi dépendantes de l'ontogenèse végétale peuvent varier, quantitativement et qualitativement, au cours du développement des plantes. Selon la théorie de la défense optimale (Optimal Defence Hypothesis ou ODH) les plantes protègent leurs tissus ou organes selon leur importance de façon à favoriser leur *fitness* (valeur sélective, capacité d'un individu/génotype à se reproduire). Ainsi, les jeunes feuilles, ayant un

appareil photosynthétique plus efficace que les feuilles matures, ou les fleurs, étant impliquées dans la reproduction, sont mieux protégées que le reste des organes et peuvent présenter des concentrations plus importantes en composés de défense (McCall and Fordyce, 2010). Etant donné l'influence du développement des plantes sur la qualité et quantité des COVb émis, les émissions devraient être étudiées au cours des différents stades de développement. Cependant la plupart des études d'émission de COVb ont été réalisées sur une courte période pouvant donc évaluer l'effet du développement. Par ailleurs, la plupart des études existantes sur le lien entre les émissions de COVb et le développement des plantes se sont focalisées sur un nombre très limité de composés, principalement les terpènes et le méthanol (Bracho-Nunez et al., 2011).

Concernant l'isoprène, il a été reporté des émissions plus faibles pour les jeunes feuilles, dans lesquelles le taux élevé de respiration et la biosynthèse de l'isoprène sont en concurrence pour le même substrat (pyruvate), limitant ainsi les émissions d'isoprène en comparaison à des feuilles matures (Loreto et al., 2007).

A l'inverse, plusieurs études ont constaté que les jeunes feuilles présentaient des émissions de méthanol considérablement plus fortes que les feuilles matures pour plusieurs espèces de plantes (Bracho-Nunez et al., 2011; Harley et al., 2007; Karl et al., 2003; MacDonald and Fall, 1993; Mozaffar et al., 2017; Nemecek-Marshall et al., 1995). Comme indiqué précédemment, cela s'explique par la voie de synthèse du méthanol par diméthyl- estérification de la pectine dans la paroi cellulaire (Fall and Benson, 1996), un mécanisme survenant pendant la croissance et expansion de la paroi cellulaire. Dans l'étude de Bracho-Nunez et al. (2011), par exemple, menée sur des espèces de plante méditerranéennes, les émissions de méthanol étaient plus fortes chez les jeunes feuilles en croissance et plus réduites à la maturité des feuilles. De manière similaire, dans l'étude de Mozaffar et al. (2017), l'émission de méthanol était plus de 17 fois plus forte chez les jeunes feuilles de maïs que chez des feuilles à maturité.

Des émissions plus fortes de monoterpènes, sesquiterpènes et acétone ont également été mesurées sur de jeunes feuilles et réduites, voire inexistantes, à la maturité des feuilles (Bracho-Nunez et al., 2011). Ces plus fortes émissions pourraient être liées aux propriétés antimicrobiennes ou antifongiques de certains monoterpènes nécessaires aux jeunes feuilles qui sont plus sensibles aux attaques des herbivores et des pathogènes que les feuilles matures (McCall and Fordyce, 2010). La composition des monoterpènes, peut en effet jouer un rôle important dans la protection des jeunes feuilles contre les pathogènes (Zhang et al., 2008).

Une influence du développement des feuilles sur les échanges de formaldéhyde et acétaldéhyde en relation avec la conductance stomatique et le métabolisme cellulaire a aussi été rapportée

dans une étude sur une espèce d'arbre tropical. Due à une conductance stomatique limitée chez les jeunes feuilles, le flux, et plus précisément le dépôt, de ces composés était réduit comparé aux feuilles matures. De plus, chez les jeunes feuilles, une plus importante production de méthanol (déméthylation de la pectine plus importante) suivie de la formation de formaldéhyde aurait pu augmenter la concentration de formaldéhyde dans la feuille, diminuant la capacité d'absorption de ce composé (Rottenberger et al., 2005).

Ceux-ci sont donc quelques exemples de comment les échanges de certains COVb peuvent être affectés au cours du développement des plantes. Enfin, en particulier, la sénescence est une période qui a été peu investiguée dans de précédents travaux, et sur laquelle nous nous sommes focalisés durant ce travail de thèse.

La sénescence est un processus pendant lequel les nutriments de la feuille sénescente sont dégradés et redistribués aux organes végétatifs en croissance ou aux fruits et graines en développement, où ils sont réutilisés pour la biosynthèse (Taiz et al., 2015; Woo et al., 2013). Trois étapes majeures sont identifiées pendant la sénescence. La première étape est caractérisée par une diminution progressive de la photosynthèse. Pendant la deuxième étape, dite dégénérative, les constituants cellulaires et des macromolécules sont dégradés pour la remobilisation des nutriments. Enfin, pendant la troisième étape, on constate une perte d'intégrité cellulaire, la mort cellulaire et l'abscission de feuilles (Taiz et al., 2015). Il a été suggéré que la désintégration des structures cellulaires, des organelles cellulaires et des macromolécules pendant la phase dégénérative de la sénescence foliaire seraient à l'origine d'une hausse des émissions de COVb (Mozaffar et al., 2018; Rottenberger et al., 2005). Les propriétés biomécaniques de la cuticule épidermique étant susceptibles d'être impactées pendant la phase dégénérative (Takahashi et al., 2012), la diffusion de COVb à travers l'épiderme dégradé peut être favorisé.

Des changements dans la structure de la paroi cellulaire liés au vieillissement de tissus foliaires peuvent contribuer également aux émissions de méthanol par les plantes. En effet, une augmentation des émissions de méthanol avec la sénescence des feuilles a été observé récemment pour les plantes de maïs et blé (Bachy, 2018; Mozaffar et al., 2018). La sénescence des organes végétaux est souvent associée à l'abscission, un processus par lequel des cellules pétiolaires spécifiques se différencient, permettant à l'organe sénescant de se séparer de la plante (Taiz and Zeiger, 2002). Au cours de l'abscission, la déméthylation de la pectine pourrait également augmenter en entraînant ainsi une hausse des émissions de méthanol.

Une augmentation des émissions d'acétone due à la sénescence et à la décomposition de la biomasse a aussi été rapportée par Karl et al. (2003) en observant des plus fortes émissions par

les forêts tempérées en automne. En effet, des émissions importantes d'acétone provenant des parties sèches des plantes, des feuilles en sénescence et de la litière ont été rapportées dans la littérature (Bachy, 2018; Schade and Goldstein, 2001; Warneke et al., 2002). Une plus forte production d'acétone pendant la sénescence pourrait être expliquée par la voie cyanogène dont l'acétone est un sous-produit. L'acétone peut être produite dans les végétaux à partir de la réaction d'un glycoside cyanogène avec l'enzyme  $\beta$ -glucosidase, le premier se trouve stocké dans les vacuoles des cellules et le deuxième dans la paroi cellulaire. La rupture cellulaire permet le contact entre le glycoside cyanogène et la  $\beta$ -glucosidase pour former de l'acétone et du cyanure d'hydrogène (Fall, 2003). On peut ainsi supposer que la désintégration des structures cellulaires pendant la sénescence pourrait favoriser également cette réaction.

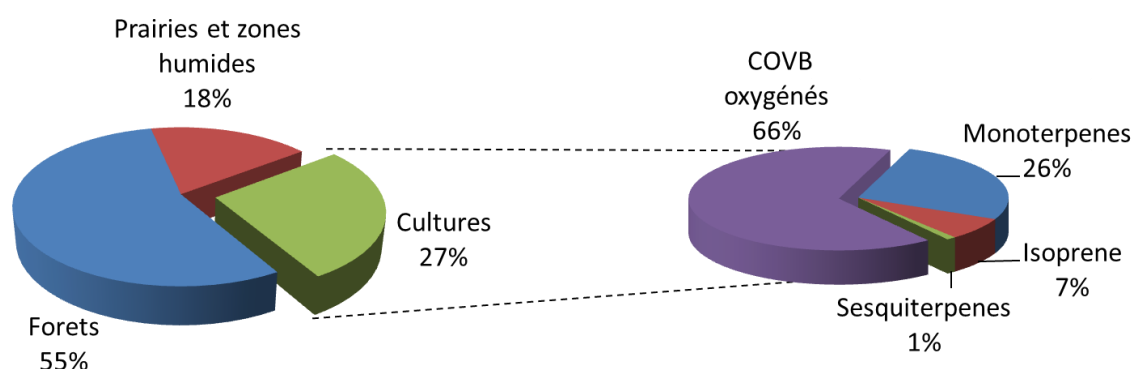
L'acétaldéhyde, l'acide acétique et les GLV sont d'autres exemples de composés dont une augmentation des émissions pendant la sénescence a été rapportée (Bachy, 2018; Mozaffar et al., 2018). Un possible mécanisme de production d'acétaldéhyde par les feuilles en sénescence est la peroxydation des acides gras par des espèces réactives de l'oxygène ou ROS (de l'anglais reactive oxygen species) (Jardine et al., 2009), un processus pouvant s'intensifier au cours de la sénescence et donc entraîner une augmentation des émissions d'acétaldéhyde (Mozaffar et al., 2018). Concernant l'acide acétique, il a été démontré que la diminution du pH apoplasmique peut favoriser la transition des acides de la forme aqueuse à la forme gazeuse et réduire la résistance apoplasmique aux acides organiques et donc intensifier ces émissions (Gabriel et al., 1999). En effet, Hill et al. (2002) ont constaté une diminution du pH apoplasmique avec l'augmentation de l'âge des feuilles. Pour les GLV, Mozaffar et al. (2018) suggèrent que l'augmentation des émissions pendant la sénescence pourrait provenir d'une plus importante oxydation d'acides gras pendant ce stade ainsi que de la dégradation des chloroplastes par l'enzyme lipoxygénase.

L'importance de considérer les différents stades de développement des plantes dans les études des échanges de COVb afin de bien caractériser les flux en terme de composition et quantités est donc évidente. Plus récemment on trouve dans la littérature trois études qui ont investigué le lien entre les émissions de COVb et le développement des plantes de maïs (Bachy et al., 2016; Wiß et al., 2017; Mozaffar et al., 2018), et une seule étude sur le blé (Bachy, 2018).

### **1.3 Les échanges de COVb par les cultures**

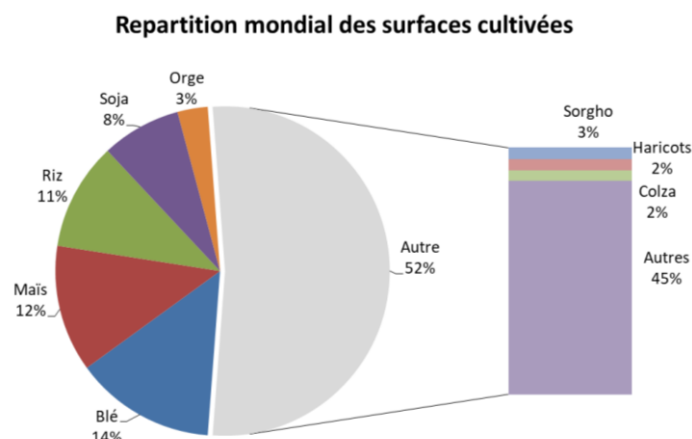
Etant donné l'importance des forêts vis-à-vis de leur contribution aux émissions totales de COVb dans l'atmosphère (Figure 1-4) la majorité des études existantes s'est focalisée sur ce type d'écosystème. On trouve très peu d'études sur l'identification et la quantification des

émissions de COVb par les espèces de plantes agricoles. Néanmoins, l'agriculture contribue aux émissions de plusieurs polluants atmosphériques dont les COVb. Il a été estimé que les couverts agricoles en Europe pourraient avoir une contribution non négligeable (27%) aux émissions totales des COVb (Karl et al., 2009). De plus, si les plantes ligneuses sont plutôt émettrices de terpènes, dont l'isoprène, les monoterpènes, les sesquiterpènes et certains diterpènes (Karl et al., 2009; Owen et al., 2001), les graminées et donc plusieurs espèces agricoles émettent des quantités relativement importantes de COVb oxygénées et certains monoterpènes (Karl et al., 2009) (Figure 1-4).



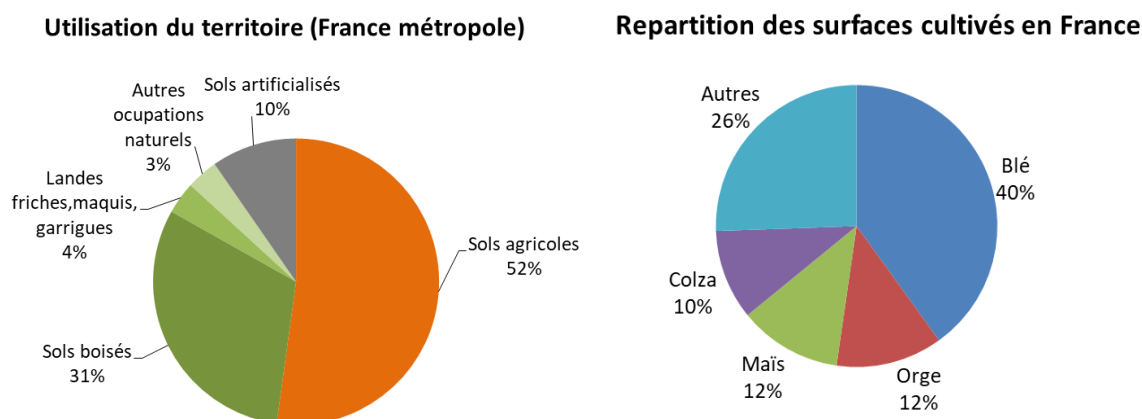
**Figure 1-4 : Contributions des forêts, des cultures et des autres types d'usage des sols aux émissions de COVb en Europe ainsi que les proportions des différents COVb échangés par les cultures (adapté de Karl et al., 2009).**

Au niveau mondial le blé et le maïs représentent les cultures les plus importantes en termes des surfaces cultivées, 14% et 12% respectivement (Figure 1-5) (FAOSTAT, 2017). Les grandes cultures occupent une surface très importante sur le territoire Français. En 2018, les sols agricoles occupaient 52% de la surface métropolitaine soit 28,2 millions d'hectares dont 36% correspond aux surfaces cultivées (AGRESTE, 2018). Les principales cultures en France en termes de surfaces cultivées sont les céréales à paille, notamment le blé (40%) et l'orge (12%), suivie du maïs (12%) et du colza (10%) (Figure 1-6).



**Figure 1-5 : Contribution des différentes cultures en termes de surface cultivées au niveau mondial. Source FAOSTAT (2017)**

Le manque de mesures d'échanges de COVb par différentes espèces agricoles et principalement par ces espèces majoritaires au niveau mondial et régional ne permettent pas une bonne estimation des échanges par ce type d'écosystème. De plus, des études récentes suggèrent que plusieurs composés émis en très faibles quantités, et donc inexplorés, pourraient par leur somme contribuer considérablement aux émissions totales avec un flux du même ordre que les composés plus émis (Park et al., 2013). Ainsi il existe de fortes d'incertitudes sur ces estimations et des questions concernant la composition et quantités de COVb émis par les cultures.



**Figure 1-6 : Occupation du sol en France avec les sols agricoles représentant 52% de la totalité du territoire et contribution des différentes cultures en termes de surface cultivée. Source AGRESTE (2018)**

Dans cette section nous passons en revue les connaissances actuelles concernant les émissions de COVb par les grandes cultures les plus présentes en France et étudiées dans cette thèse : le blé, le maïs et le colza. Une revue des valeurs d'émission trouvées dans les littératures pour ces trois espèces est donnée dans les Annexes A de ce manuscrit. On notera, qu'en général, il existe

des divergences importantes entre les résultats des différentes études. La comparaison des résultats est limitée par l'utilisation de différentes méthodes de mesure (laboratoire ou au champs, instruments de mesure), l'échelle de mesures (écosystème ou plante), l'utilisation d'air filtré ou ambiant en entrée des chambres de mesure, la durée limitée des mesures (*i.e.* 6 heures), des conditions environnementales différentes, les variétés et stades développement des plantes ainsi que la localisation géographique dans chaque études. Ceci amène à des incertitudes concernant les échanges de COVb, en termes de quantité et composition, par ces espèces végétales.

### 1.3.1 Echanges de COVb par le blé

Jusqu'à présent, à notre connaissance, il existe un nombre très limité d'études portant sur l'identification et quantification de COVb échangées par le blé. Evans et al. (1982) ont investigué plusieurs espèces de plantes, dont le blé, afin de déterminer, à l'aide de chambres de mesure en laboratoire, l'amplitude des émissions d'isoprène et des monoterpènes. Ils ont trouvé des taux d'émission d'isoprène très bas par le blé. Plus tard, Butter et al. (1985) ont identifié le cis-hexenyl acétate ainsi que le 3-hexén-1-ol et le 2-pentanone comme étant les principaux composés émis par les feuilles blé, mais les émissions n'ont pas été quantifiées. Dans ce dernier étude les mesures ont été réalisé en laboratoire à partir de plantes de blé ayant été coupées à la base. Winer et al., (1992) ont mesuré au champs les émissions de COVb au niveau de la plante par plusieurs espèces agricoles typiques de la Vallée Centrale de Californie. Dans leur étude le blé a présenté un taux d'émission total de COVb, de  $0.1\mu\text{g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , mais l'identification exacte des composés contribuant à ces émissions n'a pas été possible. De plus, il faut noter que ces mesures ont été réalisées sur un seul jour (6 heures de mesure) ce qui rend ces mesures peu représentatives. De même, König et al., (1995) ont mesuré au champs les émissions de COVb au niveau de la plante pour plusieurs espèces agricoles mais cette fois en Europe (Autriche). Ils ont trouvé un taux d'émission total de COVb de  $0.011\mu\text{g h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  par le blé, soit dix fois moindre que celui trouvé par Winer et al. (1995). Les auteurs suggèrent que les faibles émissions de COVb mesurées peuvent être dues au lessivage des COVb oxygénés dans l'eau suite à un épisode de pluie. Dans leur étude le cis-hexenyl acétate a été le principal composé émis par le blé, ce qui est en accord avec les constatations de Butter et al. (1985). Dans ces deux dernières études, les COVb oxygénés dominaient les émissions totales et aucune émission de monoterpènes, sesquiterpènes et isoprène n'a été détecté pour les plantes de blé. Gallagher et al. (2000) ont mené des mesures des flux de COVb sur un champ de blé et d'orge situé en Angleterre, pendant et après récolte. Les émissions des composés limonène,  $\Delta^3$ -carène,  $\alpha$ -

pinène et myrcène étaient jusqu'à cinq fois plus élevées pendant la récolte. Piesik et al. (2011) se sont intéressés à l'effet du stress mécanique, fongique et herbivore sur les émissions de COVb par le blé. Chaque type de stress a généré un profil différent de COVb émis. Le stress mécanique a entraîné une augmentation remarquable des émissions de cis-3-hexénol et de terpènes ( $\alpha$ -pinène, linalool, linalool oxide et  $\beta$ -caryophyllène). De plus fortes émissions de linalool,  $\beta$ -caryophyllène et divers GLV ont également été constatées suite à l'attaque fongique et herbivore. Le stress herbivore a aussi induit l'émission de (E)- $\beta$ -farnésène. Morrison et al. (2016) ont investigué les émissions d'isoprène et de monoterpènes par trois cultures bioénergétiques, le miscanthus, le blé et le colza. Les taux d'émission d'isoprène par le blé étaient négligeables, et relativement élevées pour les monoterpènes (notamment  $\alpha$  - pinène et limonène). Ces études ont été réalisées souvent sur une courte échelle de temps (quelques heures) ne permettant pas la prise en compte des possibles échanges bidirectionnels ni l'effet de l'âge des plantes sur les émissions.

Plus récemment une étude a été menée sur un champ de blé, en Belgique, à l'échelle de l'écosystème où les échanges de COVb ont été suivis à l'aide d'un instrument plus performant que les études précédentes, permettant d'investiguer plus précisément les échanges de COVb oxygénés pendant une plus longue période et plusieurs stades de développement du blé (Bachy, 2018). En général le méthanol était le composé le plus émis et l'acide acétique le plus absorbé par l'écosystème. Ils ont reporté une augmentation des émissions de méthanol, d'acétaldéhyde et d'acétone pendant la sénescence du blé. En fait, l'écosystème s'est comporté plutôt comme un puits d'acétone et d'acétaldéhyde de l'émergence des feuilles jusqu'au stade de maturation et comme une source pendant la sénescence. Les auteurs rapportent une importante contribution des sols aux échanges de certains COVb, comme l'acétaldéhyde, l'acétone, le méthanol et l'acide acétique, mais étant donné l'échelle de leur étude une distinction des échanges provenant des sols et des plantes n'a pas été possible. L'étude de Bachy (2018) est désormais, à notre connaissance, le seul à s'être intéressé aux émissions de COVb pendant les différents stades de développement du blé.

### 1.3.2 Echanges de COVb par le maïs

Il existe toujours une grande incertitude concernant les émissions de COVb par le maïs. Dans l'étude de MacDonald and Fall (1993) les émissions de méthanol ont été investiguées sur plusieurs espèces végétales en Amérique du Nord. Ils ont trouvé que les feuilles de maïs émettent du méthanol à des taux relativement élevées ( $45.7 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Plus tard, Das et al. (2003) ont mené des mesures de COVb sur un champ de maïs, situé aussi en Amérique du

Nord, pendant son développement initial (39 jours après semis). Le méthanol a été le principal composé émis ( $34.5 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) suivi d'émissions considérables d'acétone ( $4.25 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), d' $\alpha$ -pinène ( $3.91 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), de  $\Delta$ -limonène ( $1.60 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) et de  $\beta$ -pinène ( $1.10 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Les auteurs considèrent ainsi les cultures de maïs comme étant une importante source de COVb ( $47 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), et particulièrement de méthanol, vers l'atmosphère.

Graus et al. (2013) ont mesuré les émissions de COVb sur un champ de maïs à un stade de développement plus mature (68 jours après semis), localisé également en Amérique du Nord. Pendant deux jours ils ont mesuré les émissions de COVb par les feuilles de maïs. Similairement à l'étude précédente, le méthanol a été le principal composé émis. Par contre, ils rapportent des taux d'émissions considérablement plus faibles que ceux donnés par Das et al. (2003),  $3.74 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ,  $0.57 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  et  $0.39 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour le méthanol, acétone et monoterpènes respectivement. Cette étude suggère que les taux d'émissions de ces composés doivent être plus importants à un stade de développement initial du maïs. Les auteurs soutiennent que d'autres mesures sont nécessaires pour réduire les incertitudes quant aux types et aux quantités de COVb émis par le maïs.

Plus récemment (Bachy et al., 2016) ont investigué les émissions de COVb par un champ de maïs pendant une saison de croissance complète et à l'échelle de l'écosystème, cette fois en Europe (Belgique). Plusieurs composés investigués ont présenté des flux bidirectionnels (méthanol, acétaldéhyde, acétone, MEK, monoterpènes et toluène) dont la direction a varié en fonction du stade de développement des plantes. Le méthanol était le principal composé émis, ce qui est en accord avec les études présentées précédemment. Les auteurs ont trouvé en général des émissions de COVb considérablement plus faibles par comparaison aux études précédentes. Les facteurs d'émissions estimés par ces auteurs ( $231 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$  pour le méthanol,  $8 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$  pour l'isoprène et  $4 \mu\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$  pour les monoterpènes) étaient également plus faibles que ceux utilisés par les modèles d'émission de COVb, amenant à conclure que les émissions de COVb par les cultures de maïs sont surestimées pour cette région. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les émissions de COVb peuvent varier en fonction du stade de développement du maïs, mais aussi entre différentes régions, ce qui montre que les facteurs d'émissions standard, employés dans les modèles d'émission de COVb, devraient pourtant être estimés pour chaque région en considérant l'âge des plantes. De plus, ils ont trouvé des flux importants entre le sol nu et l'atmosphère ce qui indique un rôle important des sols dans l'échanges de COVb. Cependant les flux à travers le sol uniquement n'ont pas été suivis pendant le développement de la culture de maïs et reste à démontrer. De même, les émissions de COVb pendant la récolte n'ont pas été investigués dans cette étude.

Wiß et al. (2017) ont investigué les émissions de COVb de la floraison jusqu'à la maturité des graines dans un champ de maïs situé en Allemagne. Similairement aux études précédentes, le méthanol a été le principal composé émis, mais à un taux d'émission ( $0.01 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) considérablement inférieur aux études précédemment évoquées. Ils ont trouvé également une importante contribution des monoterpènes et sesquiterpènes aux émissions totales, ce qui n'avait pas été observé auparavant. Une augmentation des émissions de monoterpènes et sesquiterpènes pendant la période de floraison a aussi été observée.

Mozaffar et al. (2017) a investigué les émissions de méthanol au cours du développement des feuilles des maïs, dans des conditions environnementales contrôlées en laboratoire. Les jeunes feuilles en pleine croissance ont présenté un flux dix fois supérieur à celui des feuilles matures ayant fini (ou presque fini) leur croissance. Ils ont également constaté une forte différence dans la réponse des émissions de méthanol aux variations du rayonnement photosynthétiquement actif (*PAR* en anglais) entre les feuilles à différents stades de croissance. Plus récemment, les mêmes auteurs ont investigué plus précisément l'effet de la sénescence sur les émissions de COVb par les feuilles de maïs, également en laboratoire (Mozaffar et al., 2018). Dans leur étude les taux d'émission de COVb ont également varié entre les différents stades de développement des feuilles. En plus du méthanol, une augmentation des émissions d'acétaldéhyde, d'acide acétique et d'hexénal a été observée pendant la période de sénescence.

### 1.3.3 Echanges de COVb par le colza

Les études sur les émissions de COVb provenant du colza sont les plus rares. Jakobsen et al. (1994) ont mesuré en laboratoire les émissions de COVb par les inflorescences du colza et ont reporté une émission moyenne horaire de 45 ng par fleur. König et al. (1995) ont investigué les émissions de COVb par les plantes de colza, pendant et après floraison dans un champ situé en Autriche. Les émissions de COVb ont varié en composition et quantité entre ces différents stades de développement. Dans cette étude le *cis*-hexénylacétate était le composé prédominant dans les émissions. Concernant les émissions de terpènes, le sabinène et le limonène étaient parmi les espèces dominantes. L'émission totale des COVb était plus importante, d'un facteur 2, pendant la floraison du colza. Les taux d'émission de certains composés tels que le  $\beta$ -pinène et *cis*-hexénylacétate étaient 4 à 5 fois plus élevés pendant la floraison qu'après floraison. Pendant la période après floraison du colza, les alcools constituaient la famille chimique dominante des émissions de COVb oxygénés, tandis que pendant la floraison, les esters étaient la famille chimique la plus abondante.

Müller et al. (2002) ont mesuré sur un champ de colza, situé en Allemagne, les émissions de monoterpènes par des plantes avec des chambres de mesure pendant la floraison. Similairement à König et al (1995), les principaux terpènes émis étaient le limonène, le  $\alpha$ -thuyène et le sabinène. Ces mesures ont été réalisées sur seulement deux jours ce qui limite une estimation représentative des flux.

Dans l'étude de Veromann et al. (2013) l'effet de la fertilisation azotée sur les insectes ravageurs, leurs parasitoïdes, les maladies et sur les émissions des composés organiques volatils a été investigué pour des plantes de colza, dans un champ en Estonie. Les taux d'émission les plus élevés ont été détectés pour l'acide acétique, le 3-carène, le  $\alpha$ -pinène et le benzaldéhyde. Les émissions de plusieurs composés ont augmenté avec l'augmentation de la disponibilité de l'azote, notamment les composés de la voie de la lipoxygénase, le  $\alpha$ -thuyène et l'acide acétique. Les auteurs ont suggéré que les bouquets volatils de bourgeons et de fleurs pourraient jouer un rôle dans la sélection des hôtes des insectes ravageurs du colza et dans la résistance aux maladies fongiques des plantes. Plus récemment, dans l'étude de Morrison et al. (2016), menée dans un champ de colza situé en Angleterre, aucun taux d'émission significatif de monoterpènes n'a été mesuré au niveau de la plante. Cependant, des taux faibles d'isoprène allant de 0 à  $0.35 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$  ont été détectés.

## **1.4 Méthodes de mesure des COVb**

### **1.4.1 Mesures de flux**

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, les échanges de COVb ont un important impact sur la santé, le climat, la végétation et la chimie de l'atmosphère. Afin de mieux comprendre et appréhender ces derniers, il est donc nécessaire de parvenir à une bonne quantification des flux de COVb échangés. Ainsi, différentes méthodes de mesure de flux de COVb ont été développées, adaptées aux mesures de flux au niveau des organes végétaux (feuille, tronc, fruits), de la plante ou de l'écosystème. Dans cette section, seules les techniques de mesures les plus utilisées pour les COVb sont présentées : la méthode des covariances turbulentes et la méthode des chambres.

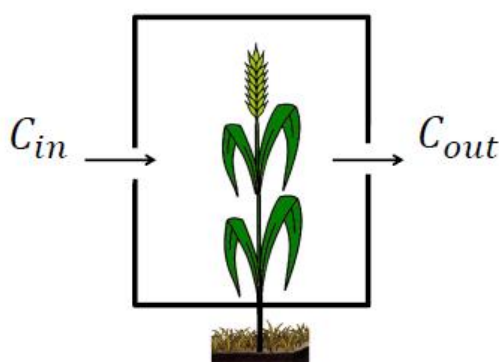
#### **1.4.1.1 La méthode des chambres**

Cette méthode de mesure consiste à enfermer l'échantillon dans une enceinte pour mesurer l'évolution de la concentration des concentrations en COVb et en déduire le flux. L'un des avantages de cette technique est de pouvoir estimer les flux à partir de différents compartiments

séparément : tronc, feuille, branches, plante ou encore les flux à partir du sol. L'autre avantage est que la méthode requiert une sensibilité moins forte des analyseurs.

Il existe deux types de chambres de mesure, les chambres dites statiques et les chambres dynamiques. Pour les chambres statiques il n'y a pas d'échange entre l'air intérieur et extérieur de la chambre. Les chambres dynamiques disposent quant à elles d'une entrée et d'une sortie d'air et sont donc caractérisées par un débit d'air. Ces chambres sont utilisées pour la mesure d'échanges de COVb soit en laboratoire, où les conditions de température, lumière et humidité peuvent être précisément contrôlées, soit sur le terrain. L'utilisation de la chambre sur le terrain permet d'obtenir des mesures plus représentatives de la réalité dans des conditions climatiques réelles et sur des plantes qui ont poussé dans des conditions naturelles.

Dans le cas de chambres statiques, on peut être confronté à une modification importante de l'environnement à l'intérieur de la chambre ce qui peut altérer la biologie de la plante et les taux d'émissions de COVb. Par exemple, dans une chambre statique la plante peut être confrontée à un appauvrissement excessif du CO<sub>2</sub>, une augmentation de l'humidité et de la température de l'air, ainsi qu'une forte augmentation des concentrations de COVb. Ainsi, les chambres statiques peuvent affecter considérablement l'activité de la plante et, par conséquent, les processus d'émission ou d'absorption des gaz investigués. Il est donc fortement conseillé d'utiliser des chambres dynamiques pour la mesure de flux de COVb afin de limiter les éventuelles perturbations du milieu à l'intérieur du système (Niinemets et al., 2011). L'utilisation des chambres équipées d'un couvercle s'ouvrant en dehors des périodes de mesures permet de limiter encore davantage une perturbation des conditions à l'intérieur du système.



**Figure 1-7 Principe des mesures de flux par les chambres dynamiques**

Le calcul de flux est obtenu en faisant la différence de concentration mesurée dans l'air sortant de la chambre et l'air entrant, multiplié par le débit et peut être divisé par la biomasse végétale

ou par sa surface foliaire pour obtenir un flux par unité de surface ou de biomasse (Equation 1-1) :

$$\text{Flux} = \frac{(C_{out} - C_{in}) \times Q}{\text{MS ou SF}} \quad \text{Equation 1-1}$$

où les concentrations de l'air entrant et sortant respectivement  $C_{in}$  et  $C_{out}$  sont exprimées en  $\mu\text{g}_{\text{COVB}} \text{L}^{-1}$ ,  $Q$  le débit d'air en  $\text{L h}^{-1}$ , la masse sèche de végétation MS en g et la surface foliaire SF en  $\text{m}^{-2}$ .

Dans ce système il est important d'avoir un mélange vigoureux de l'air afin d'éviter les gradients de concentration de gaz ou de poches d'air mort dans la chambre, essentiel pour des mesures fiables. Une bonne homogénéité de l'air peut être atteinte à l'aide d'un débit d'air de purge suffisamment élevé et/ou à l'aide de ventilateurs de mélange internes supplémentaires (Pape et al., 2009). De l'air synthétique ou de l'air purifié sans COVb sont parfois utilisés en entrée des chambres. Cela peut causer une surestimation des taux d'émissions naturels étant donné que de faibles concentrations de COVb à l'intérieur de la chambre créent un gradient artificiel plus important entre la surface des feuilles et l'air extérieur. En effet, Bamberger et al. (2014) contestent l'utilisation d'air purifié dans les mesures des émissions de COVb, qui pourrait causer des émissions plus fortes par rapport à l'air ambiant étant donné que les flux sont proportionnels aux gradients de concentration entre la partie intérieure et extérieure de la feuille. De plus, un air purifié en entrée des chambres ne permet pas de prendre en compte la possible déposition des composés, ce qui contribue aussi à une surestimation des flux et ne permet pas de mesurer des flux de dépôt.

Le choix des matériels constituant les chambres est très important pour éviter les phénomènes d'adsorption/désorption des COVb. En effet, il faut choisir avec soin les matériaux introduits à l'intérieur de la chambre, non seulement les parois de la chambre mais tous les éléments présents, comme les ventilateurs, les capteurs et même les bandes adhésives. En fait, certains matériaux (*i.e.* caoutchouc et plastiques) peuvent constituer une source de contamination des COVb, tandis que d'autres peuvent adsorber des quantités importantes de composés organiques (Niinemets et al., 2011). Pour réduire les effets d'adsorption et de diffusion, une variété de matériaux à faible perméabilité aux gaz et capacité d'adsorption doivent être privilégiés. Le verre a généralement une très faible capacité d'adsorption pour la plupart des COVb et a donc été utilisé dans de nombreux systèmes. Cependant, l'inconvénient de ce matériel est sa fragilité et son important poids ce qui rend difficile son emploi sur le terrain. En plus, le matériel choisi pour les parois de la chambre doit permettre une bonne transmissivité de la gamme de

longueurs d'onde du rayonnement photosynthétiquement actif (de 400 à 700 nm) nécessaire à l'activité biologique des plantes. Il n'existe pas de matériaux absolument inertes pour les mesures de COVb mais parmi les matériaux recommandés le téflon répond bien à ces prérequis et il est ainsi souvent employé pour la conception de chambres utilisées sur le terrain ou au laboratoire (Niinemets et al., 2011).

#### 1.4.1.2 La méthode des covariances turbulentes (*Eddy Covariance*)

La technique de mesure des flux par covariances turbulentes permet la mesure du flux de COVb entre la canopée et l'atmosphère. Elle présente l'avantage d'être peu intrusive mais ne permet pas de distinguer la contribution des différents compartiments de l'écosystème. Cette méthode consiste à installer une tour avec un capteur de vitesse des trois composantes du vent (anémomètre sonique) et un analyseur de COVb à haute fréquence, typiquement 10 Hz, pour mesurer les fluctuations de ces quantités. Cette technique nécessite donc l'utilisation de capteurs rapides. Pour les COVb, le PTR-MS peut être utilisé (voir section 301.4.2.1). La méthode suppose négligeables les fluctuations de densité de l'air et s'appuie sur le fait que la vitesse moyenne verticale de l'air sec est nulle. Le flux vertical d'un composé est alors donné par la covariance de la vitesse verticale du vent et du rapport de mélange du composé pondéré par la densité de l'air:

$$F_x = \overline{\rho w' s_x'} = \bar{\rho} \frac{1}{T} \int_0^T w' s_x' dt \quad \text{Equation 1-2}$$

avec  $\rho$  la densité de l'air,  $w'$  la fluctuation de la vitesse verticale du vent, et  $s_x' = (\rho_x/\rho)'$  la fluctuation du rapport de mélange du composé  $x$ , les primes indiquant les déviations par rapport aux valeurs moyennes et les barres la moyenne temporelle. Pour plus de détails nous renvoyons le lecteur vers des travaux spécialisés (Baghi, 2013; Burba, 2013; Kaimal and Finnigan, 1994; Langford et al., 2015).

#### 1.4.2 Mesure des concentrations

Pour mesurer un flux il est donc nécessaire de mesurer une concentration, soit une moyenne sur une période de quelques minutes, soit une mesure instantanée à une fréquence de 10 Hz. Nous allons présenter ici les deux principales méthodes permettant la mesure des COVb, en insistant sur la technique de mesure que nous avons utilisée : le PTR-MS.

### 1.4.2.1 La spectrométrie de masse par réaction à transfert de proton (PTR-MS)

La spectrométrie de masse par réaction à transfert de proton (PTR-MS) a été développée par l'Université d'Innsbruck (Autriche) au milieu des années 1990 (Hansel et al., 1995; Lindinger and Jordan, 1998). Il s'agit de la technique la plus sensible existant qui permet la détection, la surveillance et la quantification simultanées en temps réel des composés organiques volatils présents dans l'air ambiant à de très faibles concentrations sans le besoin de préparation d'échantillons. Depuis sa création la performance de l'instrument de mesure PTR-MS n'a cessé de progresser afin d'améliorer sa sensibilité pour atteindre le niveau du pptv (parties par billion par volume). L'instrument est composé fondamentalement de quatre parties (Figure 1-8) : une source d'ions, une chambre de réaction pour ioniser les composés (tube de dérive ou *drift tube* en anglais), des interfaces ioniques permettant de focaliser les ions vers l'analyseur de masse (Yuan et al., 2017).

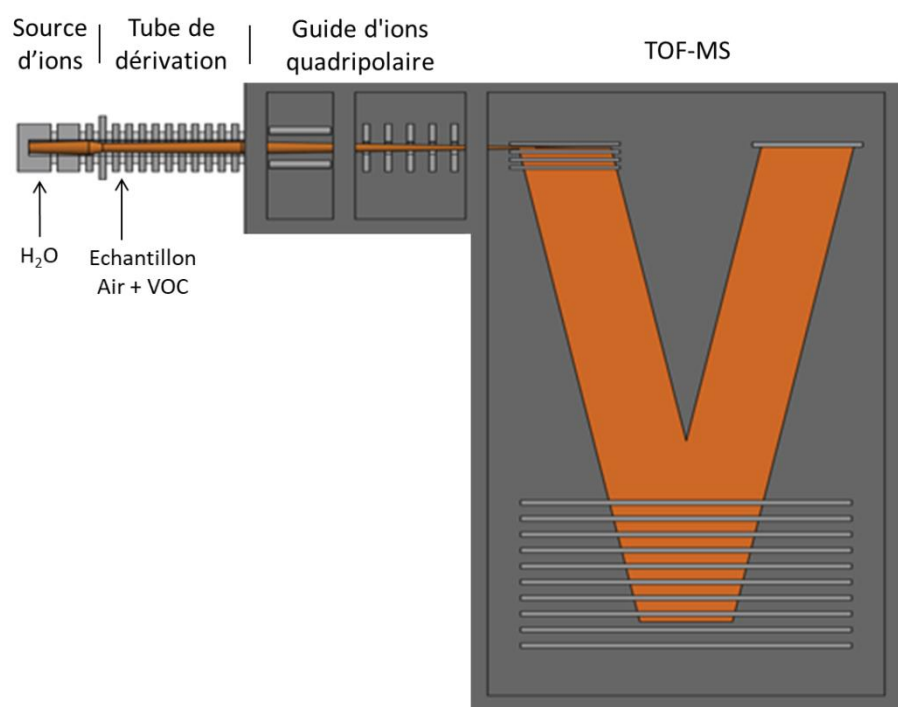
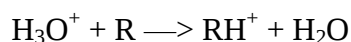


Figure 1-8 Schéma de composants du PTR-QiTOF-MS, d'après IONICON.

Dans un premier temps des ions primaires, fréquemment  $\text{H}_3\text{O}^+$ , sont générés dans un compartiment de l'instrument appelé source d'ions. Pour cela un flux de vapeur d'eau entre dans une cathode creuse de la source d'ions où une décharge cathodique entraîne un fractionnement des molécules. Ensuite dans un deuxième compartiment de la source d'ions, ces

fragments se recombinent pour former des ions d'eau protonée ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) d'une très grande pureté. Ces ions sont ensuite directement injectés dans le tube de dérive (*drift tube*) où ils entrent en contact avec l'air échantillonné. Dans ce compartiment a lieu le processus d'ionisation des molécules (R) de l'air échantillonné, comme décrit par la réaction suivante :



L'ionisation des gaz à l'état de traces est très efficace grâce à la haute pureté (~ 99 %) et à la concentration beaucoup plus élevée de  $\text{H}_3\text{O}^+$  par rapport aux gaz à l'état de traces. Seuls les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau subissent une réaction PTR. Ainsi tous les constituants courants de l'air ambiant ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ , etc.) ayant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau ne peuvent pas être ionisés. C'est ce qui permet à l'analyseur d'être très sensible aux COV qui eux ont pour la plupart une affinité protonique supérieure à l'eau. Par ailleurs, le mode d'ionisation par  $\text{H}_3\text{O}^+$  est plus doux comparé à d'autres types d'ionisation comme l'impact électronique, ce qui limite efficacement la fragmentation des molécules sans toutefois la supprimer.

Dans sa version initiale, l'instrument effectuait la séparation des composés ionisés en masse à l'aide d'un quadripole, permettant de sélectionner une par une des plages de masse unitaires : le PTR-QMS (Hansel et al., 1995). Dans ce cas les molécules ionisées arrivent dans le spectromètre de masse où elles sont détectées en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Cette technique est limitée par son faible pouvoir de résolution en masse qui ne permet pas de distinguer les différents composés d'une même masse nominale. Par exemple, le furanne protoné ( $m/z = 69,03349$ ) et l'isoprène protoné ( $m/z = 69,06988$ ) apparaissent comme un seul signal à la masse nominale 69. Le PTR-QMS est également limité en nombre de composés que l'on peut mesurer dans un temps raisonnable pour la mesure de flux. En effet, dans la plupart des études utilisant un PTR-QMS, seules 10 à 20 masses sont enregistrées, chacune avec une durée comprise entre 0,1 s et plusieurs secondes (warneke et al., 2015). Ainsi la résolution en temps du PTR-QMS est généralement suffisante pour les mesures en chambres, mais n'est pas idéale pour les mesures à l'échelle de l'écosystème comme par covariances turbulentes, bien que la méthode des covariances turbulentes disjointes permette d'utiliser cet instrument (Karl et al., 2002).

Depuis sa création la performance de l'instrument de mesure PTR-MS n'a cessé de progresser. Ainsi un PTR-MS avec analyseur à piège à ions (PTR-IT-MS) a été développé (Warneke et al., 2005). L'avantage du PTR-IT-MS par rapport au PTR-QMS est la possible analyse d'un spectre de masse entier presque simultanément (20 ms) et la distinction des ions ayant la même

masse nominale. En contrepartie, PTR-IT-MS présente une limite de détection élevée ce qui limite son application aux mesures atmosphériques.

Plus tard, la technique de détection de masse par temps de vol (TOF) est développée et intégrée à l'instrument (PTR-TOF-MS) qui a été commercialisé pour la première fois en 2008 par la société commerciale Ionicon Analytik (PTR-TOF 8000) (Jordan et al., 2009). Cet instrument présente une résolution considérablement plus élevée et des limites de détection en général plus basses. Contrairement aux instruments PTR-MS quadripolaires, la détection par TOF est basée sur le temps que les molécules prennent pour "voler" une distance connue, aidée par des tensions répulsives. Le PTR-TOF-MS peut acquérir simultanément tout le spectre de masse très rapidement (en 30 à 50  $\mu$ s). Grâce à ce système avancé de détection de masse, les molécules de masse moléculaire différente frappent le détecteur à des moments différents. Ensuite, il est possible de discriminer différents pics très rapprochés dans une même masse nominale en prenant en compte les décimales des masses moléculaires pour identifier les composés. Il est devenu possible de discriminer par exemple l'ion  $\text{O}_2\text{H}^+$  du méthanol, les deux ayant une masse nominale identique ( $m/z$  33). De même pour le  $\text{CO}_2\text{H}^+$  et l'acétaldéhyde dans le  $m/z$  45.

Plus récemment, une amélioration a été apportée sur les interfaces entre le tube de dérive et l'analyseur de masse. En effet, en 2014, un nouvel instrument PTR-TOF équipé d'un guide d'ions quadripolaire à fréquence radio (RF), qui transmet plus efficacement les ions du tube de dérive à l'analyseur de masse, a été introduit par Ionicon, le PTR-QiTOF (Sulzer et al., 2014). Celui-ci est l'instrument utilisé dans ce travail de thèse. Le PTR-QiTOF, en raison de sa transmission plus efficace des ions, permet une augmentation moyenne de la sensibilité d'un facteur 25 comparé à celle du PTR-TOF disposant d'un système de transfert électromagnétique classique (Sulzer et al., 2014).

Ainsi pour synthétiser, les avantages des dernières versions de cet instrument comprennent sa haute résolution en masse, permettant la détection des composés ayant des poids moléculaires très rapprochés ; une limite de détection très basse ( $< 5$  ppt) qui permet la détection des composés présents dans l'air à de très faibles concentrations, sans le besoin de pré-concentration et donc offrant la possibilité d'un suivi temporel direct des COV ; un grand nombre d'ions peuvent être mesurés simultanément et à une très haute fréquence (10 Hz) permettant le suivi de la variation des flux et les mesures à l'échelle de l'écosystème par covariances turbulentes.

Les inconvénients de cette technique sont notamment le coût élevé de l'instrument (entre 200 000 et 400 000 euros), l'impossibilité de distinguer entre différents composés ayant le même poids moléculaire, comme le cas des monoterpènes ou certains GLV. Ainsi une autre méthode

de mesure doit être employée afin de procéder une identification exacte des ions détectés, telle que la chromatographie en phase gazeuse (GC) qui est décrite très succinctement dans le chapitre suivant.

#### **1.4.2.2 Chromatographie en phase gazeuse**

L'échantillon d'air est dans un premier temps prélevé à l'aide d'un pré-concentrateur et ensuite introduit dans une colonne contenant la phase stationnaire par un système d'injection. Des températures appropriées au point d'injection de l'échantillon et dans la colonne permettent la vaporisation des composés qui, selon leurs propriétés et celles de la phase stationnaire, seront retenus pendant un temps donné et parviendront à la sortie de la colonne à des moments différents. La présence d'un détecteur placé à la sortie de la colonne permet de détecter et de quantifier ces composés.

Cette technique peut être réalisée en ligne permettant la mesure et l'identification précise des COV avec des limites de détection très basse (de 5 à 10 ppt) et avec une fréquence de l'ordre d'une heure, permettant donc le suivi temporel des concentrations en COV atmosphérique.

### **1.5 Modèles d'émission de COVb par les écosystèmes**

Les modèles mathématiques d'échanges de COVb ont pour but d'estimer les flux de COVb par les écosystèmes à partir de données climatiques et des proportions des espèces végétales considérées. Il existe une panoplie de modèles, plus ou moins complexes (Niinemets et al., 2010, 2004). Nous allons toutefois focaliser ce chapitre sur les approches développées par Guenther et al. (Guenther et al., 2012), basées sur la notion de facteur d'émission. Ces modèles sont en général découpés en deux parties:

- la modélisation des échanges de COVb à l'échelle de la feuille, exprimée par unité de biomasse, en fonction des variables climatiques locales, notamment température et rayonnement au niveau des feuilles, et du type de plante,
- et la modélisation des variables climatiques locales et de la composition de la canopée à partir des variables climatiques régionales et du type de végétation, permettant la modélisation à l'échelle régionale et mondiale des émissions de COVb.

On s'intéresse ici principalement à la modélisation des émissions au niveau de la plante, car cela correspond à notre système expérimental. La modélisation de la canopée et le couplage avec les variables climatiques globales sont expliqués en détail dans Guenther et al. (2012).

### 1.5.1 Premiers modèles d'émissions de COVb

Les premiers modèles d'émission de COVb, le Biogenic Emissions Software System (BESS) (Novak and Reagan, 1986), et le Biogenic Emissions Inventory System (BEIS) (Pierce and Waldruff, 1991, p.), développés dans les années 1980 par l'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA) introduisent les notions de facteur d'émission  $\epsilon$  et de facteur d'activité  $F(Q, T)$  pour prendre en compte l'influence de la température des feuilles  $T$  et du flux de rayonnement photosynthétiquement actif  $Q$  (PAR, de l'anglais photosynthetically active radiation) sur les émissions de COVb. Les émissions  $E$  sont ainsi exprimées en unité de biomasse :

Equation 1-3

$$E = \epsilon \times F(Q, T)$$

Le facteur d'émission  $\epsilon$  représente les émissions à une température et rayonnement standards, et le facteur d'activité  $F$  est caractéristique de l'espèce chimique et du type de végétation considéré. Ces premiers modèles incluent 4 catégories de COVb : « isoprène », «  $\alpha$ -pinène », « autres monoterpènes », et « non identifiés ». Des valeurs de facteur d'émission sont proposées pour différents types de cultures : maïs, cacahuètes, riz, tabac, pomme de terre, sorgho, luzerne, orge, coton, avoine, seigle, blé, et soja.

La grande majorité des modèles utilisés aujourd'hui sont dérivés du modèle proposé en 1995 par Guenther et al. (Guenther et al., 1995). Ce modèle décrit les émissions d'isoprène et de monoterpènes. Les autres COVb sont classés en deux catégories, autres COV réactifs, et autres COV, dont les émissions sont considérées constantes à travers les écosystèmes et variations climatiques. Ce choix de modélisation est principalement dû aux connaissances limitées de l'époque sur la dynamique de ces composés.

Les émissions d'isoprène sont modélisées par :

Equation 1-4

$$E = \epsilon \gamma_T \gamma_L$$

avec  $\epsilon$  un facteur d'émission dépendant de l'écosystème considéré. Le facteur d'activité  $\gamma_T$  prend en compte l'influence de la température sur les émissions :

Equation 1-5

$$\gamma_T = \frac{\exp\left(\frac{C_{T_1}(T - T_s)}{RT_s T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{C_{T_2}(T - T_M)}{RT_s T}\right)}$$

avec  $T$  la température mesurée au niveau de la feuille  $T_s$  une température standard ( $T_s = 303\text{K}$  dans Guenther et al. (1995),  $R = 8.314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits, et les coefficients empiriques  $C_{T_1} = 95000\text{ J mol}^{-1}$ ,  $C_{T_2} = 230000\text{ J mol}^{-1}$ , et  $T_M = 314\text{ K}$ . Le facteur d'activité  $\gamma_L$  prend en compte l'influence du rayonnement sur les émissions :

$$\gamma_L = \frac{\alpha C_{L_1} Q}{\sqrt{1 + \alpha^2 Q^2}} \quad \text{Equation 1-6}$$

avec les coefficients empiriques  $\alpha = 0.0027\text{ m}^2\text{ s } \mu\text{mol}^{-1}$ ,  $C_{L_1} = 1.066$ .

Les émissions de monoterpènes sont considérées dépendantes uniquement de la température

$$E = \epsilon \exp(\beta(T - T_s)) \quad \text{Equation 1-7}$$

avec le coefficient empirique  $\beta = 0.09\text{K}^{-1}$ .

Les émissions prédites par ce modèle sont illustrées dans la Figure 1-9. L'influence des différents paramètres du modèle est illustrée dans la Figure 1-10. Dans ce modèle les facteurs d'émissions pour l'isoprène et les monoterpènes ne sont pas spécifiques d'une espèce mais sont donnés à l'échelle de l'écosystème. Aucune différence entre type de culture n'est faite au niveau du facteur d'émission dans ce modèle, probablement car son objectif premier était de pouvoir modéliser les émissions de COVb au niveau mondial.

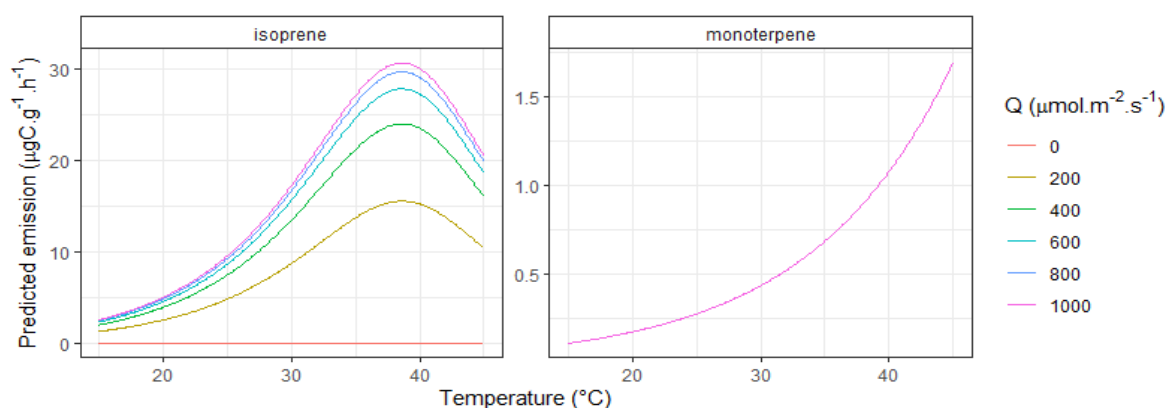
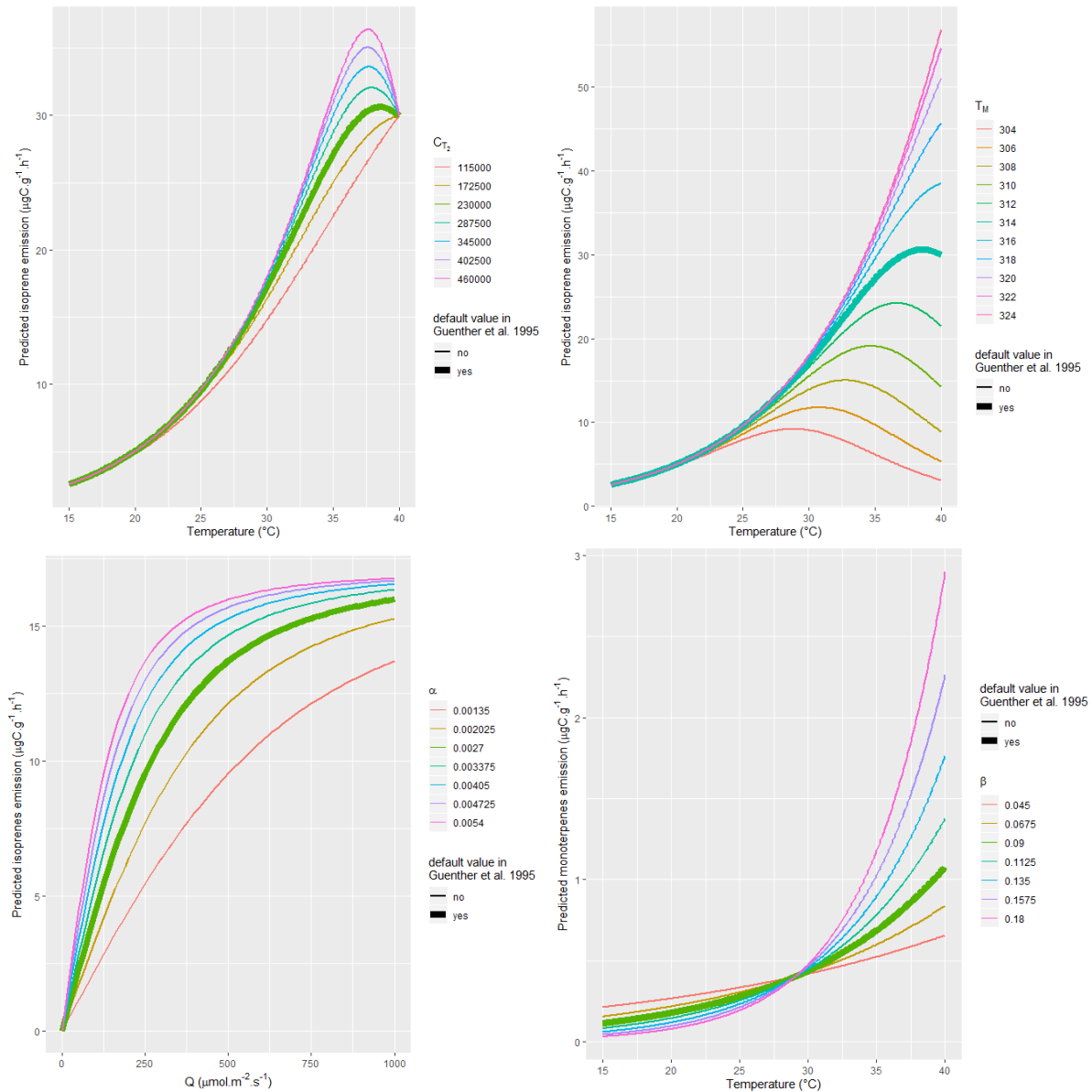


Figure 1-9 : Emissions prédites par le modèle isoprène, dépendant du rayonnement (gauche), et le modèle monoterpènes, indépendant du rayonnement (droite). Tous les coefficients et facteurs d'émission sont issus de l'article de Guenther et al. (1995).



**Figure 1-10 : influence des paramètres du modèle de Guenther et al. (1995) sur les émissions prédites d'isoprène et de monoterpènes en fonction de la température ou du rayonnement  $Q$  au niveau de la feuille. Dans chaque cas considéré tous les paramètres sont fixés à leur valeur par défaut, sauf un parmi :  $C_{T_2}$  (en haut à gauche),  $T_M$  (en haut à droite),  $\alpha$  (en bas à gauche), et  $\beta$  (en bas à droite).**

### 1.5.2 Modèle MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)

Le modèle original de Guenther et al. (Guenther et al., 1995) a été régulièrement amélioré et complexifié, sous le nom de modèle MEGAN. Le modèle MEGAN 2 prend en compte l'influence de l'humidité des sols, de l'âge des feuilles, et de la température et rayonnement moyens des 10 derniers jours (Guenther et al., 2006). Ce modèle se focalise sur les émissions d'isoprène et tous les types de cultures sont modélisés avec un même facteur d'émission. Les

modèle LPJ-GUESS (Arneth et al., 2007) et BCOVEM (Lathière et al., 2010) basés sur MEGAN 2 explorent l'inhibition des émissions d'isoprène par le CO<sub>2</sub>.

Le modèle le plus utilisé aujourd'hui est le modèle MEGAN 2.1 (Guenther et al., 2012) qui représente 147 composés :

- isoprène, myrcène, sabinène, limonène, 3-carène, t-β-ocimène, α-pinène, β-pinène, β-caryophyllène, α-farnesène, 232-MBO, méthanol, acetone, CO,
- et 5 grandes catégories dont les composés sont modélisés conjointement : autres monoterpènes, autres sesquiterpènes, COV bidirectionnels, COV de stress, autres COV.

Pour modéliser cette diversité de composés les auteurs considèrent que les émissions incluent une fraction dépendante du rayonnement *LDF* (light dependent fraction) et une fraction indépendante ( $1 - LDF$ ). Les émissions au niveau de la feuille sont ainsi données par un modèle similaire à celui décrit par les équations Equation 1-5, Equation 1-6, et Equation 1-7 (Guenther et al., 1995) :

**Equation 1-8**

$$E = \epsilon\gamma = \epsilon\gamma_T\gamma_P$$

mais où les facteurs d'activité liés au rayonnement  $\gamma_P$  et à la température  $\gamma_T$  comprennent une partie dépendante du rayonnement, basée sur le modèle isoprène, et une partie indépendante, basée sur le modèle monoterpène :

**Equation 1-9**

$$\gamma_P = (1 - LDF) + LDF \underbrace{\frac{C_P \alpha Q}{\sqrt{1 + \alpha^2 Q^2}}}_{\text{émissions type isoprène}}$$

$$\gamma_T = (1 - LDF) \underbrace{\exp(\beta(T - T_S))}_{\text{émissions type monoterpènes}} + LDF E_{opt} \underbrace{\frac{C_{T_2} \exp\left(\frac{C_{T_1}(T - T_{opt})}{RTT_{opt}}\right)}{C_{T_2} - C_{T_1} \left(1 - \exp\left(\frac{C_{T_2}(T - T_{opt})}{RTT_{opt}}\right)\right)}}_{\text{émissions type isoprène}} \quad \text{Equation 1-10}$$

On notera ainsi que ce modèle est capable de prendre en compte des émissions bidirectionnelles de COVb, avec une déposition nocturne indépendante de la lumière, et une émission diurne dépendante de la lumière. L'influence des conditions climatiques récentes est prise en compte à travers les constantes

$$\alpha = 0.004 - 0.0005 \times \ln(Q_{240}) \quad \text{Equation 1-11}$$

$$C_P = 0.0468 \times Q_{240}^{0.6} \times \exp(0.0005(Q_{24} - Q_S)) \quad \text{Equation 1-12}$$

$$T_{opt} = 313 + (0.6 \times (T_{240} - T_S)) \quad \text{Equation 1-13}$$

$$E_{opt} = C_{eo} \times \exp(0.05(T_{24} + T_{240} - 2T_S)) \quad \text{Equation 1-14}$$

avec  $Q_{24}$ ,  $Q_{240}$ ,  $T_{24}$ ,  $T_{240}$  les rayonnement et température moyennes sur les dernières 24h ou 240h,  $Q_S$  le rayonnement moyen sur 24h aux conditions standards ( $Q_S = 200 \mu\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$  pour les feuilles de soleil,  $Q_S = 50 \mu\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$  pour les feuilles à l'ombre), et une constante  $C_{eo}$ .

Le modèle MEGAN 2.1 prend également en compte l'influence de l'humidité du sol, de l'âge des feuilles et de la concentration en  $\text{CO}_2$ , que l'on n'a pas exprimée ici.

A nouveau toutes les cultures et prairies sont modélisées par les mêmes constantes, notamment un même facteur d'émission  $\epsilon$ . A l'inverse, ORCHIDEE (Messina et al., 2016) qui inclut un module d'émission de COVb, reprend le même type de dépendance au rayonnement et à la température que MEGAN 2.1, mais avec une modélisation alternative du facteur d'émission moyen, notamment en termes de type d'écosystèmes et des facteurs d'émission associés. Les cultures de type fonctionnel C4 et C3 sont modélisées séparément dans ce modèle. Les facteurs d'émissions pour ces types fonctionnels sont comparés entre le modèle ORCHIDEE et

MEGAN dans la Table 1-3. On note que les facteurs d'émissions sont exprimés en  $\mu\text{g m}_{\text{leaf}}^{-2} \text{h}^{-1}$  dans le modèle MEGAN et en  $\mu\text{gC g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  dans le modèle ORCHIDEE.

**Table 1-3 : Comparaison des facteurs d'émissions dans le modèle ORCHIDEE et MEGAN pour les types fonctionnels agricoles (C3 et C4 dans le cas de ORCHIDEE, C3 uniquement dans le cas de MEGAN). Masse surfacique des feuilles utilisé pour la conversion de  $m_{\text{leaf}}^{-2}$  en  $g_{\text{DW}}^{-1}$  :  $45 \text{ g}_{\text{DW,leaf}} m_{\text{leaf}}^{-2}$  (mesure effectuée dans cette étude sur les feuilles des deux plantes de blé).**

| Modèle           | ORCHIDEE<br>( $\mu\text{gC g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) |            | MEGAN                                                |                                                     |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                  |                                                                 |            | ( $\mu\text{g m}_{\text{leaf}}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) | ( $\mu\text{gC g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) |
| Type fonctionnel | Culture C3                                                      | Culture C4 | Culture                                              |                                                     |
| Isoprène         | 5                                                               | 5          | 1                                                    | 0.88                                                |
| Monoterpènes     | 0.22                                                            | 0.22       | 5                                                    | 4.40                                                |
| Méthanol         | 2                                                               | 2          | 900                                                  | 337.08                                              |
| Acétone          | 0.08                                                            | 0.08       | 80                                                   | 49.59                                               |
| Acétaldéhyde     | 0.035                                                           | 0.022      | 80                                                   | 43.59                                               |
| Acide acétique   | 0.08                                                            | 0.08       | 80                                                   | 31.97                                               |

On voit donc que les différences d'émissions entre types de culture ne sont pas prises en compte dans ces deux modèles. Notre étude va permettre ici d'évaluer ces différences, notamment en termes d'espèce et de stade de développement, pour établir la capacité de ces modèles à prédire les émissions de COVb à l'échelle régionale, et pour améliorer la modélisation des émissions à partir de surface agricole, aujourd'hui extrapolée à partir d'un nombre limité d'études et d'espèces.

## 1.6 Objectifs de la thèse

Cette thèse porte sur le suivi *in situ* des flux de COVb pour trois espèces majeures en France mais aussi au niveau mondial, le blé (*Triticum aestivum*), le maïs (*Zea mays*) et le colza (*Brassica napus*) dans le but de caractériser ces émissions en termes quantitatif et qualitatif. L'effet du stade de développement sur les échanges de COVb a aussi été investigué plus précisément pendant la sénescence des plantes de blé. Dans le détail les principaux objectifs de ce travail de thèse sont :

- 1) Mesurer, pour les espèces mentionnées ci-dessus, les échanges de COVb sur un large spectre de masses de façon à considérer les composés émis en très faible quantités et d'estimer leur contribution aux émissions totales (Chapitre 3) ;
- 2) Identifier et quantifier les principaux COVb échangés par ces trois espèces (Chapitre 3) ;

- 3) Investiguer l'effet du stade de développement du blé, et en particulier la sénescence, sur la composition et la quantité de COVb échangés (Chapitre 4) ;
- 4) Déterminer les facteurs d'émission standard pour les composés les plus émis et en fonction du stade de développement des plantes de blé (Chapitre 5).
- 5) Evaluer la capacité du model MEGAN 2.1 à reproduire les émissions de COVb par ces trois espèces de plantes (Chapitre 5).

A noter que les chapitres 3 et 4 se présentent sous forme d'articles, dont le premier est publié dans le journal *Atmospheric Environment* (Gonzaga Gomez et al., 2019), et le second est rédigé et doit être soumis prochainement.

## **1.7 Contribution personnelle aux travaux présentés**

Ce travail s'est inséré dans un projet plus large qui avait pour objectif de caractériser les émissions de COVb par les activités agricoles et forêts en France (projet ADEME COV3ER). Ce projet impliquait toute une équipe du laboratoire ECOSYS ainsi qu'une équipe du LSCE (Gif-Sur-Yvette), une équipe de l'ESE (Orsay) et une équipe du CEFV (Montpellier). Plusieurs méthodes de mesures ont été développées et déployées en 2016 et 2017 utilisant le PTRMS dans une séquence de mesure permettant la mesure simultanée des flux par covariances turbulentes, par chambres dynamiques ainsi que des mesures de profils dans le couvert. A noter également que l'instrument PTRMS a été acquis par le laboratoire au tout début de ma thèse.

Dans ce contexte plus large mon travail de thèse a consisté en plusieurs activités liées aux mesures de chambres dynamiques essentiellement:

Au niveau du système expérimental j'ai pris en charge la conception des chambres et des systèmes de mesures annexes avec l'aide de l'équipe technique. J'ai également assuré la sélection et la commande des différents composants auprès de fournisseurs que j'ai identifiés et sélectionnés, l'automatisation des chambres et des capteurs avec un programme Campbell, la supervision de la construction des chambres de mesures, de la centrale de mesure et des autres éléments, l'installation du système dans les champs de maïs, de blé et de colza de l'INRA, et la réalisation des mesures et des prélèvements sur les plantes à l'aide de Brigitte Durand et Jean-Christophe Gueudet.

Le suivi du bon fonctionnement du PTR-MS a été assuré par Florence Lafouge et Raluca Ciuraru. L'acquisition des données du PTR-MS et du Licor, le prétraitement de données brutes du PTR-MS à travers d'un programme Labview, ainsi que le calcul des concentrations des COV, a été réalisé par Benjamin Loubet. Au niveau de l'acquisition et du traitement des données, j'ai réalisé l'acquisition des données des capteurs des chambres sur le programme

Campbell, la correction de l'intégration des pics du PTR-MS sur le logiciel PTR-Viewer, et les mesures des surfaces et de masses sèches des plantes. Finalement une importante partie de mon activité a consisté à développer des scripts R pour le traitement, l'intégration et l'analyse des données du PTR-MS, du système Campbell, des données météorologiques et des mesures de surface et de poids des plantes.

Au niveau de la production scientifique j'ai interprété les résultats des analyses notamment par un travail bibliographique et j'ai rédigé les deux articles scientifiques inclus dans ce manuscrit de thèse.



## Chapitre 2. Campagne de mesures

Afin de pouvoir répondre aux objectifs de cette étude, une campagne de mesures a été menée sur trois espèces de plantes, le colza (*Brassica napus*), le maïs (*Zea mays*) et le blé (*Triticum aestivum*). Les mesures d'échanges gazeux (COVb, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) ont été réalisées à l'échelle de la plante à l'aide des chambres dynamiques automatiques installées *in situ* avec 2 répétitions pour chaque espèce. Un PTR-Qi-Tof-MS (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Autriche) a été utilisé pour les mesures en direct des concentrations de COVb et pour déduire les flux dans les chambres. Les concentrations de COVb ont été mesurées en continu, avec un pas de temps d'une heure, par échantillonnage direct de l'air entrant et sortant de chaque chambre. Ce chapitre est destiné à présenter la campagne de mesures. Plus de détails sur le dispositif expérimental et la méthodologie sont également fournis dans les chapitres 3 et 4.

### 2.1 Dispositif expérimental

#### 2.1.1 Site de mesures

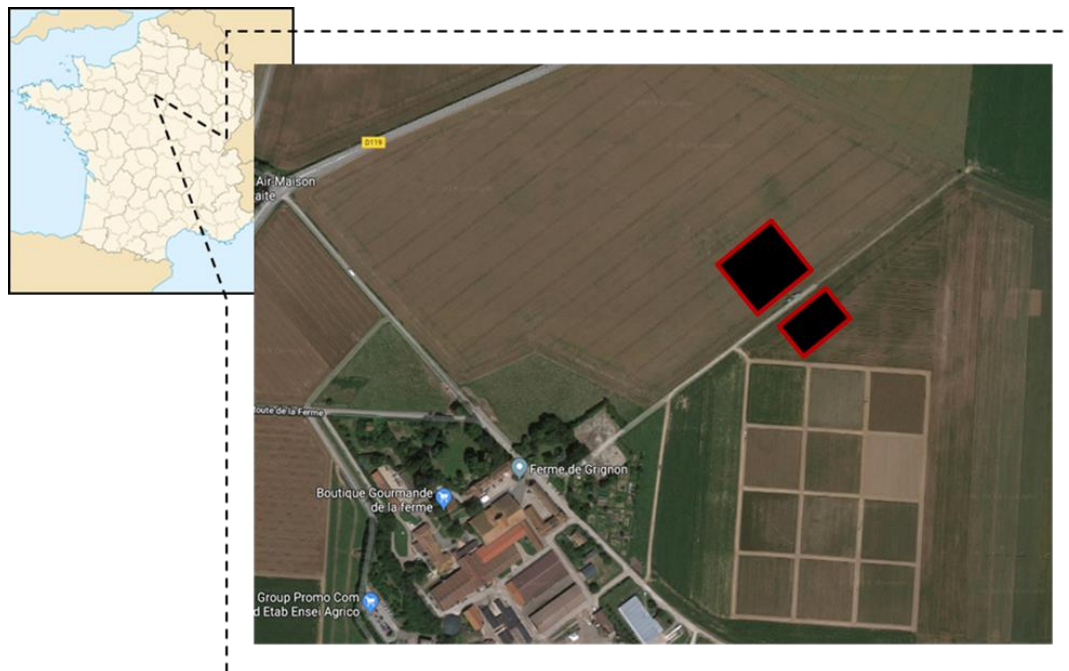


Figure 2-1 Localisation du site expérimental. Carrés noir indiquent le positionnement des chambres de mesure.

La campagne de mesures a eu lieu du 21/04/2017 au 16/08/2017 sur le site d'observation des flux de carbone (ICOS) situé en France, Grignon (FR-Gri) et sur un champ voisin, appartenant

à la Ferme AgroParisTech de Grignon (48°51'N, 1°58'E), situés à environ 30 km à l'ouest de Paris (Figure 2-1). Plus d'informations concernant le site peuvent être trouvées dans les études de Laufs et al., (2017), Loubet et al., (2012, 2011), Vuolo et al., (2017).

### 2.1.2 Matériel végétal

Trois espèces de plantes ont été suivies pendant la campagne de mesure, le colza (*Brassica napus*), le maïs (*Zea mays*) et le blé (*Triticum aestivum*), avec deux répétitions pour chaque espèce. Les périodes de mesures, dates de semis et la variété de chaque espèce ainsi que leur stade de développement sont données dans la

Table 2-1.

**Table 2-1 Périodes durant lesquelles les différentes espèces de plantes ont été suivies ainsi que leurs stades de développement et leurs dates de semis.**

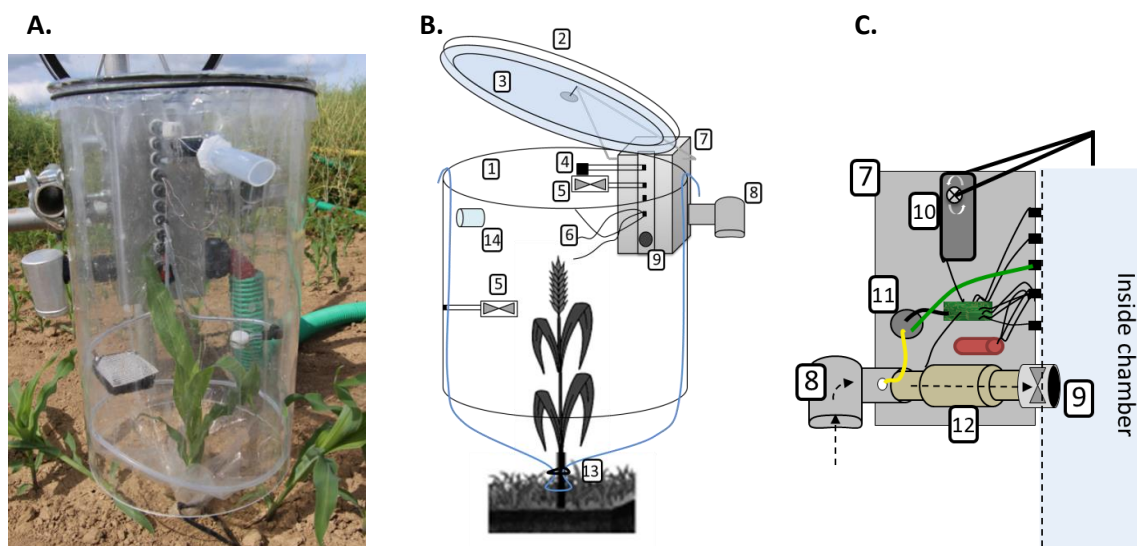
|                          | Colza<br>( <i>Brassica napus</i> ) | Blé<br>( <i>Triticum aestivum</i> ) | Maïs<br>( <i>Zea mays</i> ) |
|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Variété                  | Bohême                             | Fructidor                           | P8520 and P8888             |
| Période de mesure        | 21/04 - 31/05/17                   | 22/05 - 30/06/17                    | 31/05 - 16/08/17            |
| Période de développement | Floraison – Siliques               | Epiaison - Senescence               | 5 feuilles -Senescence      |
| Semis                    | 16/08/16                           | 21/10/16                            | 20/04/17                    |

### 2.1.3 Chambres automatiques dynamiques

Pour mesurer les échanges gazeux (COVb, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) entre les plantes et l'atmosphère, quatre systèmes de chambres dynamiques ont été développés et employés simultanément *in situ*. Pour le colza et le blé, la totalité de la plante a été placée dans la chambre. Pour le maïs, étant donné sa grande hauteur, toute la plante n'a pas pu être placée à l'intérieur de la chambre, ainsi seule la partie supérieure de la plante était enfermée. Comme aucun matériau n'est complètement inerte, il est essentiel de déterminer les émissions provenant des chambres c'est pourquoi nous avons également utilisé simultanément une chambre vide au début de la campagne de mesures. Nous avons ainsi détecté quelques composés lourds émis par les chambres (*m/z* 118.063, 190.962 et 192.960) qui ont été retirés de l'analyse.

Tout le système de mesure a été fabriqué au laboratoire ECOSYS avec l'aide de l'équipe technique. Chaque chambre est constituée d'un cylindre en acrylique (PMMA) d'environ 35 litres recouvert d'un sac en film FEP perméable à la lumière (50 µm PTFE épais, MICEL) (Figure 2-2). Un couvercle motorisé également recouvert d'un film FEP a été conçu afin de permettre l'ouverture des chambres entre les intervalles de mesure afin de limiter la

perturbation des conditions à l'intérieur des chambres. Un ventilateur axial (D341T-012GK-2, MICRONEL) a été utilisé pour envoyer l'air extérieur dans la chambre avec un débit de  $14 \text{ L min}^{-1}$ . Ce ventilateur a été placé à l'interface du cylindre de la chambre et une boîte en acier inoxydable, comprenant les câbles et tubes pour mesure et automatisme reliés à l'unité centrale, située à l'extérieur du cylindre. Afin de pouvoir suivre en permanence le débit d'air entrant dans la chambre, un capteur de débit d'air (AWM720, HONEYSWELL) a été placé dans le conduit d'entrée d'air. Deux ventilateurs (D344T-012GK-2, MICRONEL), préalablement Teflonés, ont été installés à l'intérieur de chaque chambre afin d'assurer un mélange efficace de l'air. Une grille a été placée sur les deux côtés des ventilateurs afin d'éviter d'endommager les plantes. Des thermocouples cuivre-constantan ont été installés pour suivre la température de l'air à l'intérieur de chaque chambre en permanence. Enfin, un capteur quantique (SOLEMS, PAR/CBE 80, Palaiseau, France) a également été intégré dans chaque chambre afin de suivre en continu le rayonnement photosynthétiquement actif (PAR) dans la chambre. Une légère surpression a été assurée dans la chambre par un trou de 15 mm près du haut de la chambre, équipé d'un tube de 10 cm de long pour éviter la contamination par l'air extérieur. Grâce à cette surpression, des fuites supplémentaires dans la chambre n'altéraient pas la mesure du flux. Le sac en film FEP a été délicatement fermé à la base de la chambre, au niveau des tiges des plantes, de façon à éviter tout dommage à la plante.



**Figure 2-2.** (a) Chambre dynamique installée sur une plante de maïs. (b) Représentation schématisée de la chambre. (1) cylindre en acrylique (PMMA), (2) couvercle mobile, (3) film FEP, (4) capteur quantique pour le suivi du rayonnement photosynthétiquement actif, (5) ventilateurs permettant le brassage de l'air à l'intérieur des chambres, (6) thermocouples, (7) boîte en acier inoxydable, (8) conduit d'entrée d'air, (9) ventilateur axial pour envoyer l'air extérieur dans la chambre, (13) bride de serrage, (14) sortie d'air. (c) Schéma de la boîte en acier inoxydable, vue de côté. (10) moteur du couvercle, (11) connecteur de gaine, (12) débitmètre massique d'air. La ligne jaune correspond au tube de prélèvement d'air entrant dans la chambre et la ligne verte d'air sortant. Le cylindre rouge représente le point de jonction de température de

**référence du thermocouple. Le rectangle vert représente le circuit imprimé avec toutes les connexions pour mesure et automatisme. Les flèches indiquent l'air ambiant entrant dans la chambre.**



**Figure 2-3 Vue des chambres installées au champ sur les plantes de colza, maïs et blé pendant la campagne de mesures**

Chaque chambre était équipée de deux tubes en PFA de 20 m de long et de 1/8 de pouce de diamètre intérieur : un pour le prélèvement d'air entrant dans la chambre (air ambiant) et un pour l'air à l'intérieur de la chambre. Ces tubes ont été chauffés à 50 °C à l'aide d'un câble chauffant (665-7419, RS, UK) avec un thermocouple cuivre-constantan utilisé pour contrôler la température. Le chauffage permet de réduire l'effet de mémoire et contamination des COV ainsi que la condensation dans les tubes. Les tubes de prélèvement ont été insérés dans une gaine isotherme qui a été ensuite reliée aux câbles d'acquisition de données et d'alimentation électrique et insérés dans une seconde gaine. Cette dernière était connectée à un boîtier (unité centrale) contenant une centrale d'acquisition (Campbell, CR1000, USA) utilisée pour enregistrer les mesures de tous les capteurs dans les chambres ainsi que pour contrôler le ventilateur et l'ouverture/fermeture du couvercle (Figure 2-4, Figure 2-5). L'unité centrale contenait également une vanne multi-position à revêtement Sulfinert de 10 entrées 1/4 pouces (10 orifices, cul-de-sac, Sulfinert, 4 mm, VICI, USA), qui a été utilisée pour passer d'une voie de prélèvement à l'autre sur toutes les chambres. La vanne a été maintenue dans un caisson isolé à une température contrôlée à 50°C. En sortie de caisson, un tube en PFA de 20 m de long, également chauffée à 50°C, d'un diamètre intérieur de 1/8 pouce a été utilisé pour raccorder la sortie de la vanne à une pompe (KNF, N840.3 FT.18, Allemagne) pour maintenir un débit de 10 L min<sup>-1</sup> à une pression de 650 mbar (Figure 2-5).

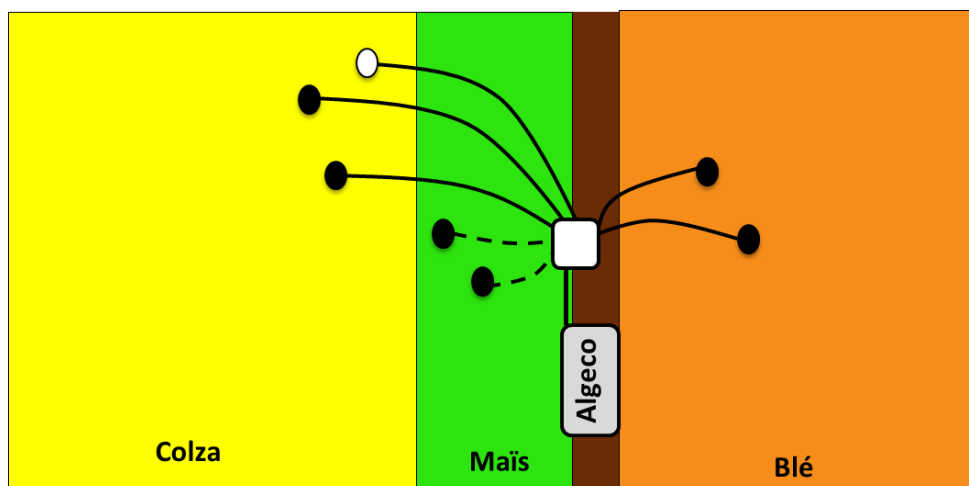


Figure 2-4 Schéma de l'ensemble du dispositif expérimental. Les chambres enfermant les plantes sont représentées par les cercles plein en noir. Le cercle en blanc représente la chambre vide installée au début de l'expérimentation dans le champ de colza, utilisée pour identifier les émissions provenant de la chambre. Le carré blanc correspond au boîtier (unité centrale) contenant la Campbell (Campbell, CR1000, USA) et la vanne multi-position à revêtement Sulfinert de 10 entrées ¼ pouces (10 orifices, cul-de-sac, Sulfinert, 4 mm, VICI, USA). L'Algeco contenant les analyseurs de gaz.

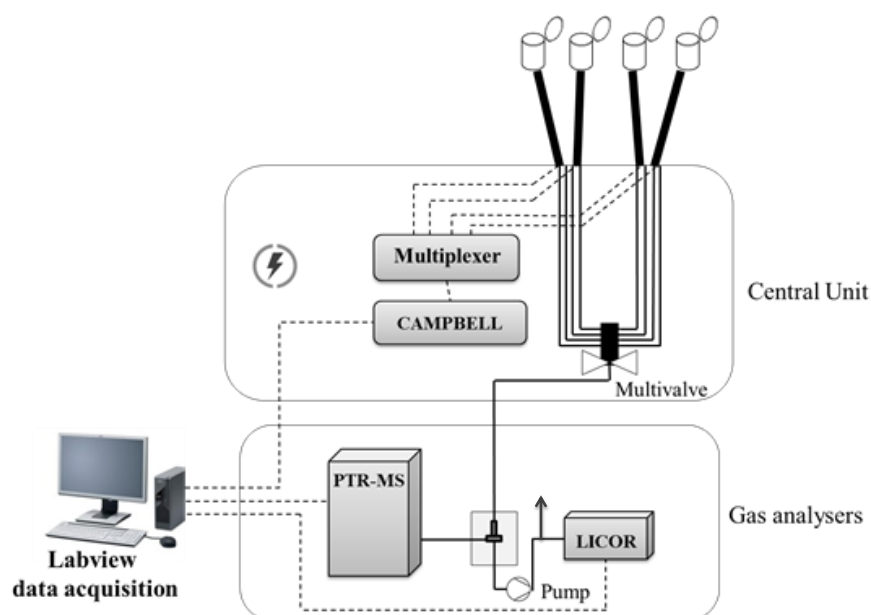


Figure 2-5 Représentation schématique du système de mesure expérimental complet. Les 4 chambres sont reliées à une unité centrale. Ligne pleine en gras : gaines (20m) contenant chacune les deux tubes PFA pour l'échantillonnage de l'air d'entrée et de sortie de la chambre, du câble chauffant, des lignes d'acquisition des signaux et de l'alimentation électrique. Unité centrale : elle fournit l'alimentation électrique et contient la Campbell pour l'acquisition des données, les automatismes et la vanne multi-position (permettant le changement des voies de prélèvement), les tubes PFA (lignes complètes). Un tube en PFA (20m) à la sortie de la vanne multi-position a été connecté aux analyseurs de gaz (PTR-Qi-ToF-MS et LICOR). Une fuite, représentée par une flèche, a été insérée avant le LI-840 pour le surplus de débit afin de maintenir le débit à travers le Licor à environ  $1 \text{ L min}^{-1}$ . Les données acquises par la Campbell et les analyseurs de gaz ont été récupérées et prétraitées par un ordinateur avec Labview®.

### 2.1.4 Mesures des gaz (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, COVb)

Un analyseur de gaz infra-rouge (modèle Li-Cor 840, Licor Inc. USA) a été placé à la sortie de la pompe (Figure 2-5) pour suivre les concentrations en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O à l'entrée et sortie d'air des chambres afin d'accéder aux paramètres écophysologiques des plantes.

Un PTR-Qi-Tof-MS (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Autriche) a été utilisé pour les mesures en direct des concentrations de COV dans l'air entrant et sortant des chambres. L'instrument sous-échantillonnait l'air prélevé avec un T en acier inoxydable placé devant l'entrée de la pompe (Figure 2-5). Dans le tube de dérive, la pression a été réglée à  $4 \pm 0,0001$  mbar, la température à  $80 \pm 0,06^\circ\text{C}$  et la tension de dérive a été réglée sur E à  $995 \pm 0,03$  V, tandis que la tension d'extraction à l'extrémité du tube UDx était réglée à  $44 \pm 0,20$  V. Ces conditions assurent un rapport E/N (où E est l'intensité du champ électrique et N la densité du gaz) d'environ  $132 \pm 0,03$  Td (1 townsend =  $10^{-17}$  V cm<sup>2</sup>). Ce rapport E/N est un bon compromis pour éviter les effets de l'humidité ambiante et la fragmentation (Pang, 2015 ; Tani et al., 2003). Le spectre de masse était réglé entre 15 et 530 *m/z*. L'instrument mesurait à 10 Hz pendant 1 minute dans chaque ligne de prélèvement (air entrant et sortant de chaque chambre) toutes les heures.

Un programme Labview<sup>®</sup> a collecté les données brutes PTR-MS à 20 Hz ainsi que les données du Licor et a calculé une moyenne et un écart type sur la période de mesure d'une minute pour chaque ligne d'échantillonnage. Afin d'éviter l'effet du temps de rétention des lignes d'échantillonnage, les premières ~15 secondes de chaque période de mesure ont été exclues. De même, les dernières ~5 secondes ont été exclues afin d'éviter d'inclure les pics dus au changement des voies de prélèvement. Un contrôle visuel sur les périodes d'exclusion a été réalisé pour s'assurer de la qualité des données.

### 2.1.5 Cycle de mesures

Comme l'expliquent Niinemets et al. (2011), le temps  $t_{ss}$  nécessaire pour atteindre le régime permanent de la chambre après sa fermeture peut être approximé en utilisant l'équation suivante :

$$t_{ss} = 4 \frac{\ln(2) \times V}{Q_V} \quad \text{Equation 2-1}$$

où  $Q_V$  est le débit d'air volumétrique dans la chambre et V est le volume de la chambre. Les paramètres de notre système ont donné un temps de stabilisation d'environ 7 minutes. Nous

avons donc choisi de commencer les mesures 10 minutes après la fermeture de la chambre, ce qui nous garantit que les mesures soient prises en régime permanent du système. Les concentrations de COV, de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ont été mesurées pendant une minute sur chaque ligne de prélèvement (entrée et de sortie) de chaque chambre. Ces mesures ont été réalisées toutes les heures. Chaque chambre a été rouverte immédiatement après la fin des mesures. Ainsi chaque chambre est restée fermée pendant 12 minutes et ouverte pendant 48 minutes.

## **2.2 Surface foliaire et masse sèche**

### **Colza**

Comme les techniques de mesure de la surface foliaire sont destructrices, il a été impossible de prendre des mesures régulières des plantes à l'intérieur de la chambre ; par conséquent, la surface foliaire a été estimée selon la procédure suivante. Tout d'abord, la longueur et la largeur de chaque feuille ont été mesurées juste avant de placer la plante à l'intérieur de la chambre. A la fin de l'expérience, la plante entière a été coupée et la longueur et la largeur de toutes les feuilles ont de nouveau été mesurées. Ensuite, les feuilles ont été scannées et la surface foliaire a été obtenue avec le logiciel IMAGEJ<sup>®</sup>. Une bonne relation linéaire a été trouvée entre les données de longueur et largeur des feuilles et les mesures de surface des feuilles. Cette relation a donc été utilisée pour estimer la surface foliaire au début de l'expérience. De plus, l'évolution de la surface foliaire pendant la campagne de mesure a été estimée par une régression linéaire. La masse sèche a été obtenue après avoir placé des organes végétaux (feuilles et fruits) pendant 48 heures dans une étuve à 80°C.

### **Blé**

Les plants de blé ne poussaient plus pendant la mesure. Ainsi, la surface foliaire a été considérée comme constante tout au long de l'expérience. Elle a été déterminée après récolte des plantes à la fin de l'expérience, par la numérisation et l'analyse d'images à l'aide du logiciel IMAGEJ<sup>®</sup>. La masse sèche a été obtenue de la même manière que pour le colza après avoir placé les organes végétaux (feuilles et fruits) pendant 48 heures dans une étuve à 80°C.

### **Maïs**

Etant donnée l'importante croissance des plantes de maïs pendant la campagne de mesure les chambres étaient systématiquement repositionnées. Quand les plantes de maïs sont devenues plus grandes que la chambre, nous avons enfermé la partie supérieure uniquement. A chaque

fois que la chambre a été repositionnée, la longueur et la largeur de chaque feuille à l'intérieur de la chambre ont été mesurées. Ensuite nous avons appliqué l'équation décrite dans (Drouet, 1998), pour estimer la surface foliaire  $S$  (cm<sup>2</sup>) à partir de la longueur et de la largeur des feuilles, comme suit :

$$S = L_M \cdot l_M (a_L + b_L/2 + c_L/3) \quad \text{Equation 2-2}$$

avec  $L_M$  la longueur de la feuille,  $l_M$  la largeur de la feuille et  $a_L$ ,  $b_L$ ,  $c_L$  les coefficients de forme de la feuille (0.73, 1.5 et -2.25 respectivement).

Pour le maïs, la masse sèche des feuilles a aussi été estimée à partir de la longueur et de la largeur des feuilles selon l'équation 4, comme le proposent Mokhtarpour et al. (2010) :

$$DW = a + b \cdot L_M + c \cdot l_M \quad \text{Equation 2-3}$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des constantes (-8.704, 1.171 et 2.079, respectivement).

## 2.3 Traitement des données du PTR-MS

Les données PTR-MS (coups par seconde (cps), et tous les autres paramètres du PTR-MS) ont été collectées par avec le programme Labview<sup>®</sup> à une fréquence de 20 Hz et l'analyseur de gaz a contrôlé les données CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O à des intervalles de 5 minutes. Lors du prétraitement des données effectué avec Labview<sup>®</sup>, la moyenne des données sur une période d'une minute pour chaque ligne d'échantillonnage a été calculée, ainsi que l'écart type correspondant. Afin d'éviter l'effet du temps de rétention des lignes d'échantillonnage, les premières ~15 secondes de chaque période de mesure ont été exclues. De même, les dernières ~5 secondes ont été exclues afin d'éviter d'inclure les pics dus à la commutation des vannes. Un contrôle visuel préalable a été effectué pour déterminer le temps de rétention de chaque ligne. La suite du traitement des données a été réalisée avec le programme R.

La fraction volumique du gaz  $R_i$  ( $x_i$  exprimé en ppbv) a ensuite été calculée selon l'équation 2 de (Abis et al., 2018) :

$$x_i = 1.657 \cdot 10^{-11} \times \frac{U_{\text{drift}} T_{\text{drift}}^2}{k p_{\text{drift}}^2} \times \frac{TR_{H_3O^+}}{TR_{R_iH^+}} \times \left( \frac{cps_{R_iH^+}}{cps_{H_3O^+}} - \frac{cps_{R_iH^+}(\text{zeroair})}{cps_{H_3O^+}(\text{zeroair})} \right) \times S_i \quad \text{Equation 2-4}$$

avec  $U_{\text{drift}}$  la tension du tube de dérive (V),  $T_{\text{drift}}$  la température du tube de dérive en Kelvin (K),  $\text{cps}_{R_iH^+}$  les cps de l'ion produit (moyenné sur la période de 40s de la mesure),  $\text{cps}_{H_3O^+}$  les cps de l'ion source,  $k$  la constante de réaction de protonation ( $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ),  $\text{TR}_{H_3O^+}$  le facteur de transmission de  $H_3O^+$ ,  $\text{TR}_{R_iH^+}$  le facteur de transmission pour la masse du composé  $R_i$  protoné,  $p_{\text{drift}}$  la pression dans le tube de dérive, et  $S_i$  est la sensibilité normalisée de l'analyseur.  $\text{cps}_{R_iH^+}(\text{zeroair})$  et  $\text{cps}_{H_3O^+}(\text{zeroair})$  sont respectivement les cps des ions produits et source mesurés en l'absence d'air entrant et pour les mêmes conditions de pression, température et tension. La courbe standard de transmission fournie par le fabricant a été utilisée pour calculer le rapport  $\text{TR}_{H_3O^+}/\text{TR}_{R_iH^+}$ . La sensibilité de l'analyseur a été calibrée avec des bonbonnes contenant 102 ppbv de benzène, 104 ppbv de toluène, 130 ppbv d'éthylbenzène et 336 ppbv de xylène (BTEX) dont l'air a été dilué avec de l'air synthétique (alphagaz 1, Air Liquide, FR) pour générer des concentrations de 0 à 50 ppbv de BTEX. On a trouvé ainsi une sensibilité  $S_i = 2 \pm 0.15$ , que l'on a considéré constante pour tous les composés, sauf pour le méthanol pour lequel on a pris  $S_i = 15$  (Holzinger et al., 2019). Les erreurs sur la fraction volumique  $e_{x_i}$  pour le composé  $R_i$  ont été calibrées de manière similaire en remplaçant  $\text{cps}_{R_iH^+}$  par  $e_{\text{cps},R_i}$  dans Equation 2-4.

Les fractions volumiques  $x_i$  exprimées en ppbv ont ensuite été converties en concentrations  $C(COV_i)$  exprimées en  $\mu\text{g m}^{-3}$  :  $C(COV_i) = x_i \times M_i / (1000 \times R \times T)$  avec  $R = 8,2057 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température de l'air en Kelvin et  $M_i$  la masse molaire du composé  $R_i$  exprimée en  $\text{g mol}^{-1}$ . Les erreurs sur la concentration  $e(COV_i)$  ont été converties de manière similaire. Les données ont finalement été traitées pour chaque composé séparément à l'aide la fonction `despike` du package `R oce`.

## 2.4 Calcul de flux de COVb

Les flux de COVb ont été calculés à partir de la différence des concentrations de l'air sortant et entrant dans la chambre :

$$F = \frac{(C_{\text{out}}(COV) - C_{\text{in}}(COV)) \times Q_V}{MS} \quad \text{Equation 2-5}$$

où  $F$  est le flux de COVb exprimé en  $\mu\text{g g}^{-1}$  (masse sèche de plante)  $\text{h}^{-1}$ ,  $C_{\text{in}}(COV)$  et  $C_{\text{out}}(COV)$  sont les concentrations de COVb en entrée et en sortie de la chambre en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $MS$

est la masse sèche (g) des plantes (feuilles et/ou fruits) dans la chambre,  $Q_V$  est le débit de l'air dans la chambre en  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . L'erreur standard sur le flux a été calculée de manière similaire

$$e_F = \frac{(e_{\text{out}}(COV) + e_{\text{in}}(COV)) \times Q_V}{MS} \quad \text{Equation 2-6}$$

où  $e_{\text{out}}(COV)$  et  $e_{\text{in}}(COV)$  sont les erreurs type sur les mesures de concentration de COV à la sortie et à l'entrée. Le rapport signal/bruit (S/N) a ensuite été définie comme  $F/e_F$ . Ensuite seulement les flux présentant une valeur de  $S/N > 3$  pendant au moins 3 heures par jour ont été considérés.

## 2.5 Calcul des paramètres écophysologiques

Les équations de Von Caemmerer and Farquhar (1981) ont été utilisées pour le calcul de ces paramètres, tels que la photosynthèse nette ( $P_n$ ,  $\mu\text{mol CO}_2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) comme suit :

$$P_n = \frac{Q_m \times (\chi_{\text{in}}(CO_2) - \chi_{\text{out}}(CO_2))}{S}, \quad \text{Equation 2-7}$$

où  $\chi_{\text{in}}(CO_2)$  et  $\chi_{\text{out}}(CO_2)$  sont les rapports molaires secs de  $CO_2$  de l'air entrant (air ambiant) et sortant ( $\mu\text{mol CO}_2 \text{mol}^{-1}$ ) respectivement,  $S$  est la surface des feuilles ( $\text{m}^2$ ),  $Q_m = V_{\text{mol}}(\text{air}) \times Q_V$  est le débit d'air molaire exprimé en  $\text{mol s}^{-1}$ .

Le taux de transpiration ( $E$ ,  $\text{mol H}_2\text{O m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) a été calculé comme suit :

$$E = \frac{Q_m \times (\chi_{\text{out}}(H_2O) - \chi_{\text{in}}(H_2O))}{S \times (1 - \chi_{\text{out}}(H_2O))}, \quad \text{Equation 2-8}$$

où  $\chi_{\text{in}}(H_2O)$  et  $\chi_{\text{out}}(H_2O)$  sont des rapports molaires secs  $H_2O$  ( $\text{mol H}_2\text{O mol}^{-1}$ ) de l'air entrant et de l'air sortant de la chambre respectivement. La conductance stomatique ( $G_w$ ,  $\text{mol H}_2\text{O m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$G_w = \frac{E \times \left(1 - \frac{\chi_{\text{leaf}}(H_2O) + \chi_{\text{out}}(H_2O)}{2}\right)}{\chi_{\text{leaf}}(H_2O) - \chi_{\text{out}}(H_2O)}, \quad \text{Equation 2-9}$$

où  $\chi_{\text{leaf}}(H_2O)$  est la concentration molaire de vapeur d'eau dans la feuille ( $\text{mol H}_2\text{O mol}^{-1}$ ). Cette équation suppose implicitement que la profondeur de la couche limite des feuilles définie par le rapport de mélange de l'eau au sommet de cette couche limite est la moyenne du rapport

de mélange de l'eau dans la chambre et le rapport de mélange à saturation  $\chi_{leaf}(H_2O)$ , qui est calculé comme suit :

$$C_{leaf}(H_2O) = \frac{VP_{sat}(T_{leaf})}{P} \quad \text{Equation 2-10}$$

où  $VP_{sat}$  est la pression de vapeur saturée (kPa), qui est fonction de la température ( $T_{leaf}$ ) et  $P$  est la pression atmosphérique (kPa) dans la chambre.



## Chapitre 3. Echanges de COVb par les plantes de blé, maïs et colza

---

### Résumé

Les émissions de composés organiques volatils biogènes (COVb) sont fortement dépendantes de l'espèce végétale et peuvent varier en quantités et en composition d'une espèce à l'autre. Cependant, les échanges de COVb par les espèces de plantes agricoles restent très mal documentés ce qui entraîne beaucoup d'incertitudes sur la contribution des couverts agricoles aux émissions de COVb dans l'atmosphère. Dans cette étude, nous avons mesuré les flux de COVb par les plantes de blé, maïs et colza. Pour cela nous avons utilisé des chambres automatisées dynamiques couplées à un spectromètre de masse à temps de vol, à guide d'ions quadripolaire et à réaction de transfert de protons (PTR-Qi-Tof-MS) pour les mesures en direct des COVb. Ainsi les flux de COVb ont été suivis en continu pendant une semaine pour chaque espèce de plante. Nos résultats montrent que de nombreux composés émis à de très faibles quantités, n'étant donc pas investigué auparavant, contribuent très peu aux échanges de COVb par ces espèces végétales, et que le méthanol domine les émissions (55 à 85 % de la somme des flux d'échanges de COVb en masse) suivi par l'acétone et l'acétaldéhyde. Le flux moyen de l'ensemble des COVb détectés a présenté d'importantes variations interspécifiques, mais une variabilité intra-spécifique limitée, avec un flux net total de  $0,11 \pm 0,02 \mu\text{g}_{\text{COVb}} \text{ g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  pour le maïs,  $1,5 \pm 0,7 \mu\text{g}_{\text{COVb}} \text{ g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  pour le blé et  $9,1 \pm 2,4 \mu\text{g}_{\text{COVb}} \text{ g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  pour le colza. Les 10 composés les plus émis étaient pour la plupart émis durant la journée et étaient corrélés à la fois au rayonnement photosynthétiquement actif et à la température et anticorrélés avec l'humidité relative. Cette étude fournit une première évaluation des flux de plusieurs COVb chez ces trois espèces avec notamment une estimation du facteur d'émission standard pour l'isoprène et le monoterpène pour le blé et le colza. Cette étude est cependant limitée à une période d'une semaine à un stade donné pour chaque espèce.

Cet article a fait l'objet d'une publication. *Gonzaga Gomez, L., Loubet, B., Lafouge, F., Ciuraru, R., Buysse, P., Durand, B., Gueudet, J.-C., Fanucci, O., Fortineau, A., Zurfluh, O., Decuq, C., Kammer, J., Duprix, P., Bsaibes, S., Truong, F., Gros, V., and Boissard, C.: Comparative study of biogenic volatile organic compounds fluxes by wheat, maize and rapeseed with dynamic chambers over a short period in northern France, Atmos. Environ., 214, 116855, 2019. [doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116855](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116855)*

L'intégralité des annexes indiquées en référence dans l'article ci-après sont reportés dans les Annexes A dans leur version telle que publiée.

# Comparative study of biogenic volatile organic compounds fluxes by wheat, maize and rapeseed with dynamic chambers over a short period in northern France

Lais Gonzaga Gomez<sup>1</sup>, Benjamin Loubet<sup>1</sup>, Florence Lafouge<sup>1</sup>, Raluca Ciuraru<sup>1</sup>, Pauline Buysse<sup>1</sup>, Brigitte Durand<sup>1</sup>, Jean-Christophe Gueudet<sup>1</sup>, Olivier Fanucci<sup>1</sup>, Alain Fortineau<sup>1</sup>, Olivier Zurfluh<sup>1</sup>, Céline Decuq<sup>1</sup>, Julien Kammer<sup>1</sup>, Pascal Duprix<sup>1</sup>, Sandy Bsaibes<sup>2</sup>, François Truong<sup>2</sup>, Valérie Gros<sup>2</sup> and Christophe Boissard<sup>2,3</sup>.

(1) UMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, 78850, Thiverval-Grignon, France

(2) LSCE, CNRS-CEA-UVSQ, IPSL, 91 191, Gif sur Yvette, France.

(3) Université Paris Diderot, Paris 7, 75013, Paris, France.

Corresponding authors: [lais.gonzaga-gomez@inra.fr](mailto:lais.gonzaga-gomez@inra.fr); [benjamin.loubet@inra.fr](mailto:benjamin.loubet@inra.fr)

**Abstract.** Biogenic volatile organic compounds (BVOC) are mainly emitted from vegetation. However there is still little information on BVOC exchanges with crops. In this study we measured fluxes of BVOC from wheat, maize and rapeseed crops near Paris at the plant level during a full-week period for each species. We used dynamic automated chambers coupled to a Proton Transfer Reaction, Quadrupole ion guide, Time of Flight mass spectrometer (PTR-Qi-Tof-MS) instrument for online measurements of BVOC. Our results confirm the hypothesis that many unexplored compounds contribute to BVOC exchanges between crops and the atmosphere, although for all plant species methanol was dominating the emissions (55 – 85 % of the sum of the BVOC exchanges fluxes on a mass basis) followed by acetone and acetaldehyde. The 10 most exchanged compounds, excluding methanol, contributed more than 50% of the summed fluxes and the 100 most exchanged contributed to more than 90%. The summed BVOC emission and deposition presented large interspecies variations, but limited intra-species variability, with a summed net flux of  $0.11 \pm 0.02 \mu\text{g}_{\text{BVOC}} \text{g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for maize,  $1.5 \pm 0.7 \mu\text{g}_{\text{BVOC}} \text{g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for wheat, and  $9.1 \pm 2.4 \mu\text{g}_{\text{BVOC}} \text{g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for rapeseed. The 10 most emitted compounds were mostly emitted during the day and were correlated with both photosynthetically active radiation and temperature and anti-correlated with relative humidity. This study provides the first evaluation so far of the biosphere-atmosphere fluxes for several BVOC. In particular we provide a first evaluation of standard emission factor for isoprene and monoterpene for wheat and rapeseed at their respective growth stages. This study is however limited to a week period at a given stage for each species and at the plant level.

### 3.1 Introduction

The main source of Volatile Organic Compound (VOC) in the atmosphere are Biogenic VOC (BVOC) emissions especially from terrestrial vegetation (90% of total emissions) estimated to be 760 Tg (C) yr<sup>-1</sup> (Sindelarova et al., 2014). In the presence of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and solar radiation, BVOCs undergo photo-oxidation to produce tropospheric ozone (Fehsenfeld et al., 1992), a powerful greenhouse gas. In addition, ozone is also known for its negative effects on human health (Lippmann, 1989) and vegetation (Ashmore, 2005). These BVOCs atmospheric reactions may also reduce the oxidative capacity of the atmosphere resulting in the accumulation of greenhouse gases as methane (Atkinson and Arey, 2003). Finally, BVOCs are also important precursor of secondary organic aerosols (SOA) which are known to impact human health and climate (Atkinson and Arey, 2003; Ziemann and Atkinson, 2012). Over the past few decades there has been growing concern about climate and environmental issues such as global warming and air pollution. Since then, numerous studies have been conducted to better understand the impact of human activities on air quality and climate. It is in this context that BVOCs have been increasingly investigated.

To date, most studies have focused on BVOC exchanges from tree species and forest ecosystems with little data from agricultural plant species, particularly in France (Bachy et al., 2016; König et al., 1995; Morrison et al., 2016; Mozaffar et al., 2017; Müller et al., 2002; Wiß et al., 2017). However the composition and amounts of BVOC emissions depend strongly on plant species and environmental conditions such as temperature and light. Given the scarcity of BVOC flux data from crops species and the use of limited analytical tools, many questions concerning these fluxes remain unanswered, such as the identity of the emitted BVOCs, their diurnal and seasonal variation, or their dependency on environmental factors (temperature and light). BVOC fluxes from agricultural crops are thus still very uncertain and difficult to quantify precisely. Nevertheless, it has been estimated that agricultural crops in Europe could contribute significantly (27%) to aggregate biogenic VOC emissions (Karl et al., 2009).

Agriculture occupies a very large part of the French territory. In 2012, it was estimated that agricultural soils represented 51% of the national area (28.2 million hectares), 36% of which corresponds to cultivated areas (AGRESTE, 2014); the main crops grown include straw cereals (wheat, barley) and maize and oilseeds (rapeseed and sunflower) (AGRICULTURE ROOMS, 2014). To date, there are few studies focused on the identification and quantification of BVOCs fluxes by these agricultural plant species. These studies show significant discrepancies in their reported emission rates, sometimes as large as 4 orders of magnitude. These divergences may

be due to differences in soils and agricultural practices, plant phenological stage (Bachy et al., 2016; Karl et al., 2005; König et al., 1995), climate conditions, or differing methodological setup. Thus BVOC fluxes from these plant species remain quite uncertain. Moreover, due to analytical limitations, usually only a few dozen compounds have been studied. However, it has been suggested that hundreds of unexplored compounds with lower fluxes could have a significant impact on atmosphere chemistry due to their chemical properties and their summed amount (Park et al., 2013).

The objectives of this study are: (a) identify the most emitted and deposited compounds by wheat, maize and oilseed-rape crops cultivated with typical northern France practices, (b) evaluate the magnitude of their fluxes, and (c) characterize the daily variation of these compounds and their correlation to environmental variables (light, temperature and relative humidity). In order to achieve these objectives multiple dynamic automated chambers coupled to a PTR-Qi-Tof-MS instrument (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) were deployed for online measurements of BVOC fluxes during a full week period for each crop under warm condition at the end of spring (end of May to early June).

## **3.2 Materials and methods**

### **3.2.1 Experimental site**

Flux measurements were conducted at the ICOS site FR-Gri, belonging to the AgroParisTech Farm of Grignon (48°51'N, 1°58'E), located about 30 km west of Paris (France). The site is a 20 ha field, with a crop rotation of wheat, maize, barley and, occasionally, rapeseed. The soil is classified as Luvisol consisting of 25% clay, 70% silt, and 5% sand. More details about the site can be found in Laufs et al., (2017), Loubet et al., (2012, 2011), Vuolo et al., (2017). Fluxes presented in this study correspond to a measurement period of 7 days on rapeseed, wheat and maize plants (two replicates for each species) using an enclosure system placed outdoor in the fields. A description of each crop field is provided below (agricultural treatments are detailed for each crop in the Appendix G).

### **3.2.2 Crops field device**

Rapeseed (*Brassica napus*; Bohême variety) was sown on August 16<sup>th</sup>, 2016 and harvested on July 30<sup>th</sup>, 2017. Fluxes from rapeseed plants in this study correspond to a measurement period from May 15<sup>th</sup> to 22<sup>nd</sup>, 2017. During this period, rapeseed plants were in the BBCH-scale stage

7: fruit development. Pods were growing and represented an important proportion of the total biomass on rapeseed plants.

Wheat (*Triticum aestivum*; Fructidor variety) was sown on October 21<sup>st</sup>, 2016 and harvested on June 30<sup>th</sup>, 2017. The wheat plant measurements presented in this study were performed from June 12<sup>th</sup> to 19<sup>th</sup>, 2017 in a 2 ha field, just besides the rapeseed crop. Wheat plants had finished growing and their growth stage based on the BBCH-scale corresponded to stage 8: ripening.

Maize (*Zea mays*; variety P8520 and P8888) was sown on April 20<sup>th</sup>, 2017 on a 24 m width band on the edge of the ICOS field and harvested on August 28<sup>th</sup>, 2017. Measurements on maize presented in this study were performed from June 12<sup>th</sup> to 19<sup>th</sup> 2017. Maize plants were growing during this period corresponding to the BBCH-scale stage 3: Stem elongation.

### 3.2.3 Automated dynamic chambers

For flux measurements, 4 dynamic enclosure systems similar to the chamber developed by Pape et al. (2009) were used simultaneously (Figure 3-1, Figure 3-2). For rapeseed and wheat, the complete plant above ground was enclosed in the chamber (approximately 35 L capacity). For maize, the whole plant could not be internally covered in the chamber given its height, so only the upper part of the plant was enclosed. Chambers are constructed from acrylic glass (PMMA) covered by a fully light-permeable FEP film (50  $\mu\text{m}$  thick PTFE, MICEL) and are cylindrical in shape. A motorized lid also covered by FEP film was used to open the chambers between measurements intervals (Figure 3-1b).

An axial fan (D341T-012GK-2, MICRONEL) was used to blow ambient air into the cuvette at approximately 14 L min<sup>-1</sup>. This fan was placed just between the chamber and a stainless-steel box located outside the chamber (Figure 3-1c). The chamber incoming air flowrate was continuously monitored by an airflow sensor (AWM720, HONEYSWELL) located inside the stainless-steel box. Two fans (D344T-012GK-2, MICRONEL) coated with Teflon (PTFE) ensured rapid mixing of air inside the chamber. A grid coated with PTFE was placed at both fans' sides in order to avoid plant damage. Temperature inside the enclosure was continuously monitored by three copper-constantan thermocouple devices with the reference temperature junction being located inside the stainless steel box. An evaluation of the mixing resistances based on Pape et al. (2009) indicated that we should not expect temperature difference between the plants and the air larger than a few tens of degree. Finally, a quantum sensor (SOLEMS, PAR/CBE 80, Palaiseau, France) allowed the continuous monitoring of Photosynthetically Active Radiation (PAR) inside the chamber. A slight over-pressure was ensured in the chamber by a 15 mm hole near the top of the chamber, which was equipped with a 10 cm long tube to

avoid contamination by external air. Thanks to this overpressure, additional leaks in the chamber would not alter the flux measurement. The Teflon bag was gently closed at the bottom of the chamber avoiding any damage to the plant. Pictures of the chambers are shown in Appendix L.

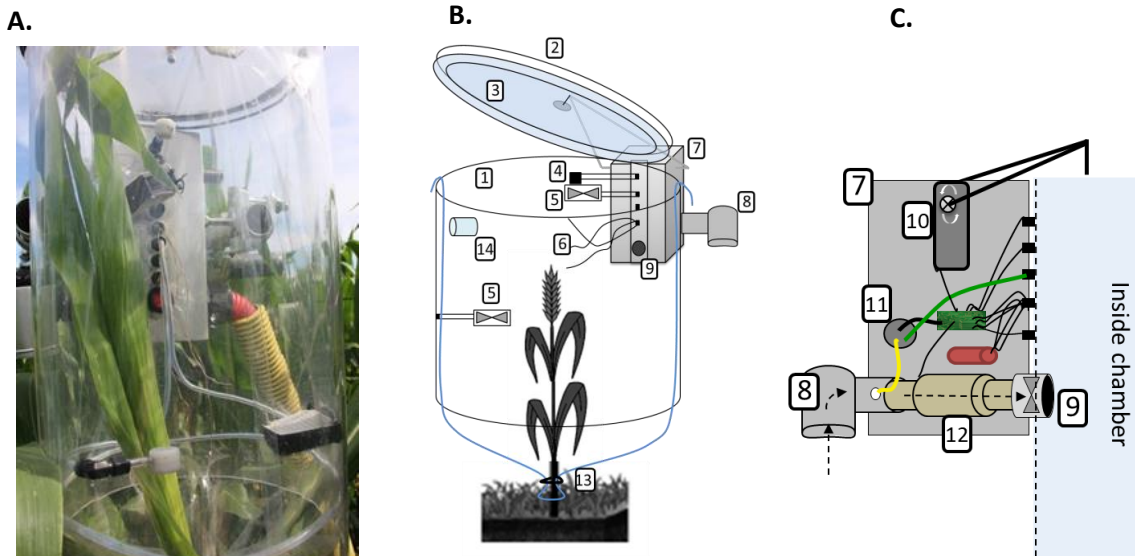
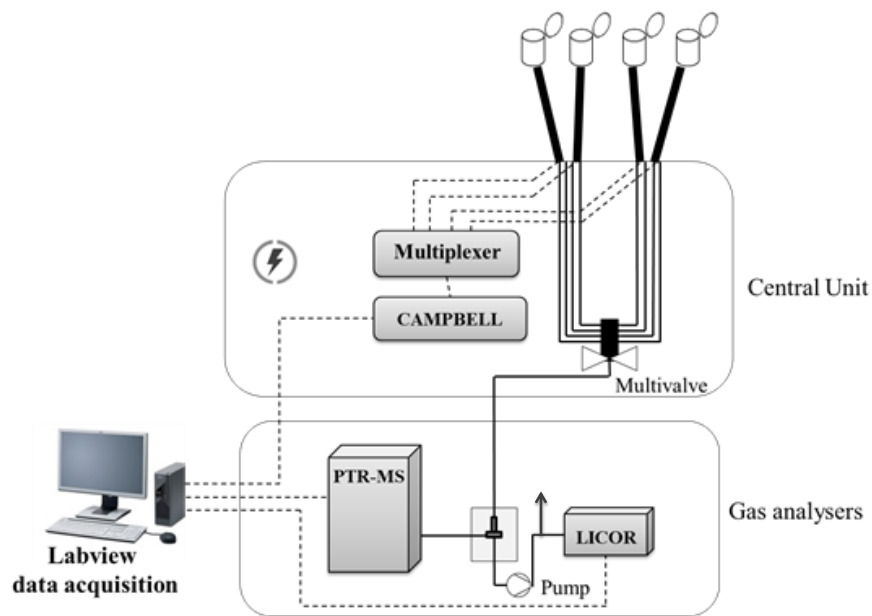


Figure 3-1. (a) Automated chamber in the fields during measurement on maize plants. (b) Chamber schematic representation. (1) acrylic glass cylinder, (2) movable lid, (3) FEP film, (4) PAR sensor, (5) Teflon coated fans, (6) thermocouples, (7) stainless steel box, (8) inlet air duct, (9) axial fan for purging air / chamber inlet, (13) clamping collar, (14) chamber outlet. (c) Schematic of the stainless steel box view from the side. (10) lid motor, (11) sheath connector, (12) mass air flow sensor. Yellow line corresponds to the PFA sampling tube for the inlet duct and green line for the chamber outlet. The red cylinder represents the thermocouple's reference temperature junction. Green rectangle illustrates the printed circuit board with all connection for sensors, fans and motor power supply and measurements. Arrows indicate the incoming ambient air flow.

### 3.2.4 Chambers control system

Each chamber was equipped with two 20 m long, 1/8 inch internal diameter PFA sampling tubes (Figure 3-2): one for the inlet (ambient air) and one for the outlet air sampling. These tubes were heated to 50 °C using a heating cable (665-7419, RS, UK) with a copper-constantan thermocouple used for temperature control. The tubes were inserted in a sheath and joined with cables for data acquisition and power supply in a second sheath. The sheaths were connected to a box (Central Unit) containing a data-logger (Campbell, CR1000, USA) used for logging the signals from all sensors in the chambers and for control of the fan and the lid opening/closure operation (Figure 3-2). The box also contained a sulfinert coated 10 port 1/4 inch selection valve (10 port, dead-end, sulfinert, 4mm, VICI, USA), which was used for switching through all chambers one by one. The valve was maintained in an isolated box temperature controlled to 50°C. A 20 m long, 50°C heated, 1/8 inch internal diameter PFA line was used to connect the outlet of the selection valve to a pump (KNF, N840.3 FT.18, Germany) to maintain a flow of

10 L min<sup>-1</sup> at a pressure of 650 mbar. A PTR-Qi-ToF-MS (Ionicon, Austria) was sub-sampling the flow at a rate of 0.1 L min<sup>-1</sup> using a 1 mm internal diameter peek tube of 1.2 m long heated at 80°C. The subsampling was performed with a stainless steel T placed before the inlet of the pump in an insulated box maintained at 50°C. A Licor 840 (Licor Inc. USA) was placed at the outlet of the pump for measuring CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. A leak was allowed before the LI-840 for the overflow to maintain the flow through the Licor around 1 L min<sup>-1</sup>. All the equipment was connected to a 24 core 32 Gb RAM computer by Ethernet or Serial connection and was controlled with a Labview® (Ver 2010, National Instrument, USA) application developed for that purpose.



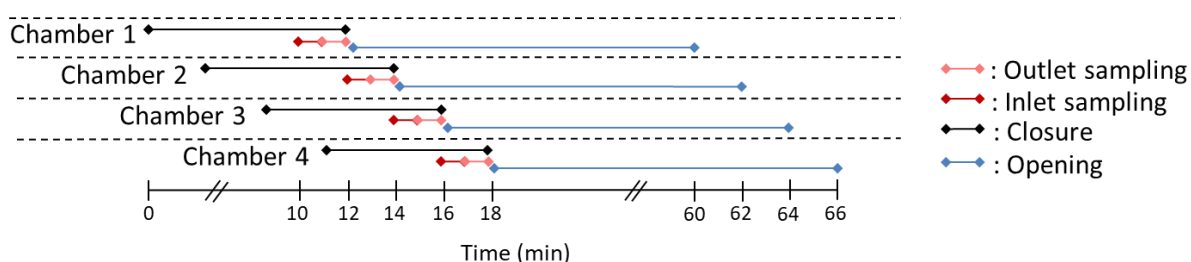
**Figure 3-2. Schematic illustration of the full experimental measurement system. All 4 chambers connected to a central unit. Full fat line: sheaths containing each the two PFA tubes for the sampling of chamber inlet and outlet air, heating cable, signal acquisition lines and power supply. Central unit: providing the power supply, and containing the data-logger for data acquisition and the multivalve allowing switching over all sample PFA tubes (full lines). The PFA output tube from the multivalve was connected to the gas analyzers (PTR-Qi-ToF-MS and LICOR). Data acquired by the data-logger and the gas analyzers were processed on a computer using Labview®.**

### 3.2.5 Measurement cycles

As detailed in Niinemets et al. (2011), the time necessary to reach the chamber steady-state after chamber closure was calculated as 4 times the half-time of complete air replacement of the chamber. According to Niinemets et al. (2011) this time allows for 94% of full system response and it is a satisfactory approximation of the time required to reach a steady-state ( $t_{ss}$ ):

$$t_{ss} = (\ln(2) / (\frac{F}{V})) * 4 \quad (1)$$

where  $F$  is the air flow rate into the chamber ( $\text{L min}^{-1}$ ) and  $V$  is the chamber volume (L). Our system parameters gave a stabilisation time of about 7 minutes. We hence chose to start measurements 10 minutes after chamber closure which ensured sufficient time for mixing and simplified the automation. The PTR-MS valve was switched to each inlet and outlet sampling lines for one minute. Each chamber was opened again immediately after the measurement has finished. Measurements were taken every hour. The complete cycle lasted 60 minutes for each chamber during which the chamber was closed for 12 minutes (Figure 3-3).



**Figure 3-3. Scheme of a full measurement cycle indicating periods when chambers were closed or opened and inlet and outlet air sampling periods.**

### 3.2.6 Chamber effects on VOC fluxes

During the first period of the experiment (oilseed-rape), one of the chambers was used for an empty chamber experiment to characterise the wall effects on the fluxes. We observed some heavy compounds emitted by the chambers ( $m/z$  118.063, 190.962 and 192.960) which were removed from the analysis. For ions  $m/z$  47.012 (formic acid) and  $m/z$  137.058, the chamber was responsible for 50% of the flux. Similarly for 5 more compounds, the chamber itself was responsible for 30% of the flux ( $m/z$  87.043, 87.077, 105.069, 54.036, 47.048, 69.033). However for the 40 other compounds the chamber contributed to less than 30% to the flux and for 14 compounds the chamber contributed less than 10% to the flux (see Appendix, Table B1).

### 3.2.7 VOC detection with a PTR-Qi-ToF-MS

A PTR-Qi-ToF-MS (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) was used for online measurements of VOC concentrations and to infer fluxes in plant chambers. VOC concentrations were monitored continuously by direct sampling from the chamber inlet and outlet air at 20 Hz. The analyser was described in detail before (Abis et al., 2018; Sulzer et al., 2014). VOCs are protonated inside a drift tube, then injected into a quadrupole ion guide and electromagnetic lenses that both focused the ions. The ion beam is pulsed into a time-of-flight mass spectrometer detector (ToF, TofWerk, Switzerland) which separates the ions by inertia

prior to their detection on a multi-channel-plate (MCP) detector coupled to a time-to-digital converter (Burle Industries Inc., Lancaster, PA, USA). In theory, the proton transfer reaction is effective for VOCs with a proton affinity higher than  $691.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which is the proton affinity of water.

In the drift tube, the pressure  $P_{\text{drift}}$  was tuned to  $4 \pm 0.0001 \text{ mbar}$ , the drift temperature was tuned to  $T_{\text{drift}}$  to  $80 \pm 0.06^\circ\text{C}$ , and the drift voltage was tuned to  $E$  to  $995 \pm 0.03 \text{ V}$ , while the extraction voltage at the end of the tube  $UD_x$  was tuned to  $44 \pm 0.20 \text{ V}$ . These conditions ensure an  $E/N$  ratio (where  $E$  is the electric field strength and  $N$  the gas density) of about  $132 \pm 0.03 \text{ Td}$  (1 townsend =  $10^{-17} \text{ V cm}^2$ ). This  $E/N$  ratio is a good compromise to avoid ambient humidity effects and fragmentation (Pang, 2015; Tani et al., 2003) (see Appendix for details of setting parameters, Table A1). The number of detection channels was 240 000 and the mass spectrum was set to from 15 up to 530  $m/z$ .

### 3.2.8 PTR-Qi-ToF-MS mixing ratio calculation

The MCP provided the counts per second of detected ions after the TOF. In order to calculate the mixing ratio of gases (ppbv) that entered the PTR-MS, a series of calculations was performed. The mixing ratio of the compound  $R_i$  ( $\chi_i$  in ppbv) was calculated according to Equation 2 as in Abis et al., (2018):

$$\chi_i = 1.657 e^{-11} \times \frac{U_{\text{drift}} T_{\text{drift}}^2}{k p_{\text{drift}}^2} \times \frac{TR_{H_3O^+}}{TR_{R_iH^+}} \times \left( \frac{cps_{R_iH^+}}{cps_{H_3O^+}} - \frac{cps_{R_iH^+}(\text{zeroair})}{cps_{H_3O^+}(\text{zeroair})} \right) \times S_i \quad (2)$$

where  $U_{\text{drift}}$  is the voltage of the drift tube (V),  $T_{\text{drift}}$  is the drift tube temperature in Kelvin (K),  $cps_{R_iH^+}$  is the count per second (cps) of the product ion,  $cps_{H_3O^+}$  is the cps of the source ion,  $k$  is the protonation reaction rate constant ( $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ),  $TR_{H_3O^+}$  is the transmission factor for  $H_3O^+$ ,  $TR_{R_iH^+}$  is the transmission factor for mass of protonated compound  $R_i$ ,  $p_{\text{drift}}$  is the pressure in the drift, and  $S$  is the normalised sensitivity of the analyser.  $cps_{R_iH^+}(\text{zeroair})$  and  $cps_{H_3O^+}(\text{zeroair})$  are counts per seconds of the ion product and the source respectively measured for zero air in the same conditions of pressure, temperature and voltage. The standard transmission curve from the supplier was used to compute  $TR_{H_3O^+}/TR_{R_iH^+}$ . We used the following primary ions mass: 21.022  $m/z$  ( $H_3^{18}O^+$ , isotopic multiplier factor 487.56), 37.028  $m/z$  and the 55  $m/z$ .

### 3.2.9 PTR-Qi-ToF-MS calibration and zero check

In order to account for the normal loss of sensitivity of the PTR-Qi-ToF-MS due to the MCP degradation over time, the change of  $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$  produced in the source, or other factors, we used a calibration procedure to account for the actual sensitivity of the analyser. We used a standard cylinder containing 102 ppbv of benzene, 104 ppbv of toluene, 130 ppbv of ethylbenzene and 336 ppbv of xylene (122 ppbv Ortho, 121 ppbv Meta, 123 ppbv Para; BTEX, Messer). Gas from this cylinder was diluted with synthetic air (alphagaz 1, Air Liquide, FR) using two fluorinert coated mass flow controllers (Bronkhorst), to generate concentrations from 0 to 50 ppbv of BTEX. The calibration was done almost every week. The zero check was performed every 30 minutes by passing through a hydrocarbon filter (Supelco ref 22445-12 ou Restek ref 21991) for 2 minutes and keeping the last 30 seconds. The zero was withdrawn from the normalised cps every 30 min. The sensitivity  $S_i$  was calculated as the slope of the regression between mixing ratio in equation (1) assuming  $S_i = 1$  and the known mixing ratio, forcing with a zero intercept. The procedure was applied for the three compounds cited above for the calibration. We found that the sensitivity was  $2 \pm 0.15$ . Based in an inter-comparison between our PTR-Qi-ToF-MS and a PTR-MS inter-compared within the ACTRIS network (Holzinger et al., 2019) we decided to adjust methanol sensitivity to  $S_i = 15$ . Except for methanol, a single sensitivity value was applied for all masses because the protonation reaction constant was assumed equal for all masses.

### 3.2.10 Pre-processing of the VOC and CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O data

The Labview<sup>®</sup> application collected the PTR-MS data (counts per second, (cps) and all other PTR-MS parameters) at 20 Hz and the gas analyzer monitored CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O data in 5 min long datasets. Data pre-processing was carried out with a Labview<sup>®</sup> program, to average data over one-minute time windows for each sample line. In order to prevent the sample lines retention time effect, the first ~15 seconds of each measurement period were excluded. Similarly the last ~5 seconds were excluded in order to avoid including peaks due to valve switching. A prior visual check was used to determine the retention time for each line.

### 3.2.11 Leaf area and dry-weight estimations

#### Rapeseed

Because foliar surface measurement techniques are destructive, it was impossible to take regular measurements of plants inside the chamber; therefore, the foliar surface has been

estimated according to the following procedure. First, the length and width of each leaf were measured just before placing the plant inside the chamber. Then, at the end of the experiment the entire plant was cut off and the length and width of all leaves were again measured; additionally, the leaves were scanned and leaf area was obtained using IMAGEJ®. A good linear relation was found between the length  $\times$  width and the leaf area (see Appendix H for graphic representation). This relation was thus used to estimate the leaf area at the beginning of the experiment. Furthermore, the leaf area surface evolution during the measurement campaign was estimated through a linear regression. Dry weight was obtained after placing plants organs (leaves and fruits) for 48 hours in a stove at 80°C.

### **Wheat**

The wheat plants were no longer growing during measurement. Thus, the leaf area was considered constant throughout the experiment. It was determined by plant harvesting at the end of the experiment and subsequent scanning and image analysis using IMAGEJ®. Dry weight was obtained in the same way as for rapeseed plants after placing the plants organs (leaves and fruits) for 48 hours in a stove at 80°C.

### **Maize**

The maize plants were growing during the experiment included in this manuscript. Because measurements continued beyond this given week, destructive sampling was not feasible at the end of this period. Each time chamber was repositioned, length and width of leaves inside the chamber were taken. Because maize leaves were not ligulated, we applied Equation 3, as described in (Drouet, 1998), to estimate leaf area  $S$  (cm<sup>2</sup>) from leaves' length and width, as follows:

$$S = L_M \cdot l_M (a_L + b_L/2 + c_L/3) \quad (3)$$

with  $L_M$  the leaf length,  $l_M$  the leaf width and  $a_L, b_L, c_L$  the coefficients of leaf shape (0.73, 1.5, and -2.25 respectively).

For maize, the leaf dry weight (LDW) was estimated from leaf's length and width according to Equation 4, as proposed by Mokhtarpour et al. (2010):

$$LDW = a + b \cdot L_M + c \cdot l_M \quad (4)$$

where a, b and c are constants (-8.704, 1.171 and 2.079, respectively).

### 3.2.12 VOC flux calculations

The fluxes for each compound were calculated based on the measured concentration difference of VOC between the chambers' inlet and outlet air as:

$$F = \frac{(C_{\text{out}}(\text{VOC}) - C_{\text{in}}(\text{VOC})) \times Q}{DW} \quad (5)$$

where  $F$  is the VOC flux expressed in  $\mu\text{g g}^{-1}(\text{biomass dry weight}) \text{ h}^{-1}$ ,  $C_{\text{out}}(\text{VOC})$  and  $C_{\text{in}}(\text{VOC})$  are the outlet and inlet VOC concentrations in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,  $DW$  is the dry biomass (g) of plants (leaves, stems and fruit organs) inside the enclosure,  $Q$  is the air flow rate in  $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ .  $C_{\text{out}}$  and  $C_{\text{in}}$  were sampled at the same frequency but shifted by one minute. The concentrations were therefore interpolated at common time steps prior to flux computation in order to measure instantaneous values (see Appendix I for graphic example of VOC temporal variation). The standard error for the flux measurement was estimated as:

$$\delta F = \frac{(\delta C_{\text{out}}(\text{VOC}) + \delta C_{\text{in}}(\text{VOC})) \times Q}{DW} \quad (6)$$

With  $\delta C_{\text{out}}(\text{VOC})$  and  $\delta C_{\text{in}}(\text{VOC})$  the measured standard error on the outlet and inlet VOC concentration. The signal to noise ratio (S/N) was then computed as  $F/\delta F$ .

### 3.2.13 Net photosynthesis and stomatal conductance calculations

Equation 7 (Von Caemmerer and Farquhar, 1981) was used to calculate the net photosynthesis ( $P_n$ ,  $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) and stomatal conductance ( $G_w$ ,  $\text{mmol H}_2\text{O m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) as in Genard-Zielinski et al. (2015) and Saunier et al. (2016):

$$P_n = \frac{Q \times (C_{\text{in}}(\text{CO}_2) - C_{\text{out}}(\text{CO}_2))}{S}, \quad (7)$$

where  $Q$  is the air flow rate into the cuvette ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $C_{\text{in}}(\text{CO}_2)$  and  $C_{\text{out}}(\text{CO}_2)$  are the  $\text{CO}_2$  dry molar ratios from cuvette incoming (air ambient) and outgoing air respectively ( $\mu\text{mol CO}_2 \text{ mol}^{-1}$ ),  $S$  is the leaf area ( $\text{m}^2$ ).  $E$  is the transpiration rate ( $\text{mol H}_2\text{O m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) calculated as follows:

$$E = \frac{Q \times (C_{out}(H_2O) - C_{in}(H_2O))}{S \times (1 - C_{out}(H_2O))}, \quad (8)$$

where  $C_{in}(H_2O)$  and  $C_{out}(H_2O)$  are  $H_2O$  dry molar ratios ( $mmol H_2O mol^{-1}$ ) from the cuvette incoming air (ambient air) and outcoming air respectively.

The stomatal conductance  $G_w$  ( $mol H_2O m^{-2} s^{-1}$ ) was calculated using the following equation:

$$G_w = \frac{E \times \left(1 - \frac{C_{leaf}(H_2O) + C_{out}(H_2O)}{2}\right)}{C_{leaf}(H_2O) - C_{out}(H_2O)}, \quad (9)$$

where  $W_l$  is the molar concentration of water vapour inside the leaf ( $mmol H_2O mol^{-1}$ ). This equation implicitly assumes a leaf boundary layer depth defined by the water mixing ratio at the top of this boundary layer being the average of water mixing ratio in the chamber and the mixing ratio at saturation  $C_{leaf}(H_2O)$ , which is calculated as follows:

$$C_{leaf}(H_2O) = \frac{VP_{sat}(T_{leaf})}{P}, \quad (10)$$

where  $VP_{sat}$  is the saturated vapour pressure (kPa), which is a function of temperature and  $P$  is the atmospheric pressure (kPa) in the chamber.

### 3.2.14 VOC flux response to environmental factors

Given that VOC flux data do not follow a normal distribution, Spearman Correlation Coefficients were calculated in order to have an insight on fluxes dependency on environmental factors such as air temperature, PAR, air relative humidity.

### 3.2.15 Standard emissions factors calculation

It is known that isoprene emissions are strongly influenced by light and temperature and monoterpenes by temperature. For this reason, these emissions are often normalised by light and temperature and so expressed as a standard emission factor (SEF). Thus, in order to compare flux values obtained in this study with the literature, standard emission factors were calculated for isoprene and monoterpenes fluxes as described by Guenther et al. (1995). For

fluxes depending on light and temperature, such as isoprene, the SEF  $E_S$  ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) is defined by:

$$E = E_S C_L C_T \quad (11)$$

where  $E$  is the measured flux,  $C_T$  and  $C_L$  describe respectively the temperature and light influence on emissions as:

$$C_T = \frac{\exp\left[\frac{C_{T1}(T - T_S)}{R T_S T}\right]}{1 + \exp\left[\frac{C_{T2}(T - T_M)}{R T_S T}\right]}, \quad C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}} \quad (12)$$

where  $C_{T1} = 95,000 \text{ J.mol}^{-1}$ ,  $C_{T2} = 230,000 \text{ J.mol}^{-1}$ ,  $T_M = 314 \text{ K}$ ,  $\alpha = 0.0027$ ,  $C_{L1} = 1.066$  are empirically derived constants,  $T$  is the leaf experimental temperature (K),  $T_S$  is the leaf temperature at standard condition (303 K),  $R$  the gas law constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), and  $L$  is the photosynthetically active radiation (PAR) flux ( $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). For fluxes depending only on temperature (e.g. monoterpenes) the SEF ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) is defined by:

$$E = E_S * \exp(\beta(T - T_S)) \quad (13)$$

with the empirical constant  $\beta = 0.09\text{K}$ .

## 3.3 Results

### 3.3.1 Environmental conditions

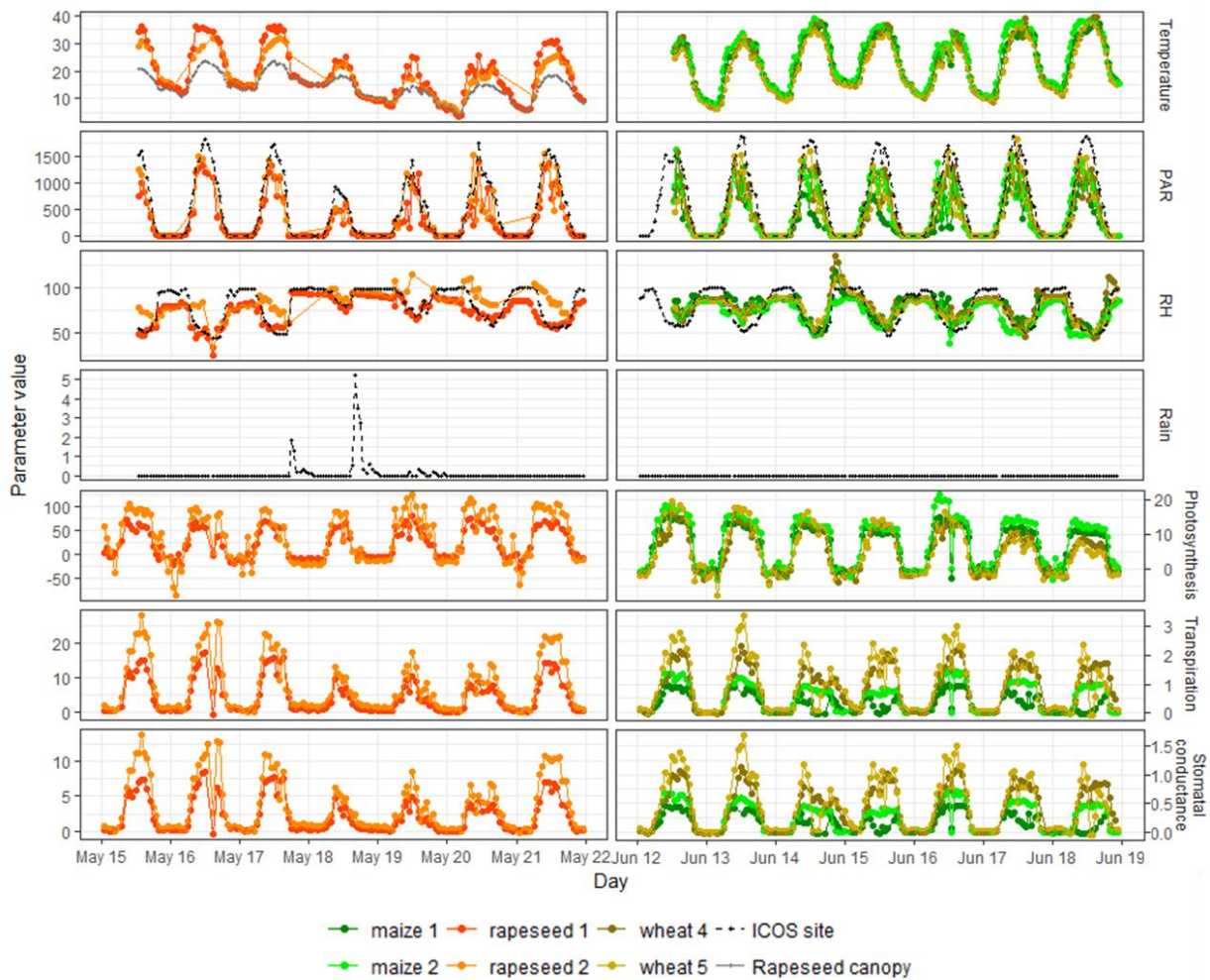
The temporal variations of air temperature, photosynthetically active radiation (PAR), and air relative humidity (RH) inside chambers and above canopy as well as rainfall during the whole experimental period are depicted in Figure 3-4. All plant chambers presented similar temporal variability for the three variables, with clear daily dynamics patterns. Temperature showed a minimum of  $3.6^\circ\text{C}$  (20/05 06:00:00 GMT) and a maximum of  $39.8^\circ\text{C}$  (18/06 17:00:00 GMT) inside the chambers. The daily maximum temperature was in general above  $30^\circ\text{C}$ , except for the period from 17/05 to 19/05, during which it remained below  $25.5^\circ\text{C}$  concomitantly with a low PAR. The temperature dynamics were very similar between chambers. On average, the air temperature inside the chambers was  $5.9^\circ\text{C}$  larger than inside the canopy during daytime, denoting a noticeable impact of the chambers on the plants microclimate. Evaluating the

surface temperature ( $T_{z0}$ ) of the nearby oilseed-rape canopy following Stella et al. (2011), showed that these  $T_{z0}$  was 2.15 °C lower than the chamber temperature on average. The PAR transmissivity of the chamber was evaluated to be 89% by Pape et al. (2009). On average, PAR above canopy was 380  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  higher than below canopy inside the chambers, which was expected due to the presence of plants surrounding the sensor in the chamber and the chamber itself. This also explains why PAR measured in maize 1 chamber was considerably lower than the other chambers during 13/06 and 14/06, while the temperature remained comparable between the chambers. The relative humidity was close to the RH measured at 1 m above the canopy, and hence representative of the ambient RH. It should be noticed in Figure 3-4 that the rapeseed 2 chamber showed RH above 100% on a number of occasions, due to errors on sensor outputs used to compute this variable. Three rainfall events occurred only during the period of rapeseed plant measurements.

### 3.3.2 Plant physiological conditions

The net photosynthesis is displayed in Figure 3-4.  $\text{CO}_2$  assimilation was about 5 times higher for rapeseed plants when expressed per leaf area. This difference is due to the difference in leaf area between the wheat / maize and oilseed-rape; the leaf area ratio of maize/wheat to oilseed-rape was 4.7, as the oilseed rape plants had small leaves. As expected, a clear daily dynamics was observed with maximum photosynthesis occurring during day time and respiration during the night. Net assimilation of rapeseed plants presented similar maxima and minima during the entire period, despite large variations in the daily extrema in temperature and PAR. This is because the extrema in T and PAR were not limiting for rapeseed photosynthetic activity. However, transpiration and stomatal conductance extrema changed notably during that period as expected, due to their dependency on temperature and PAR. For wheat and maize plants the net assimilation of  $\text{CO}_2$  was much lower than for rapeseed. A gradual decrease of net assimilation over time was also observed for wheat plants (Figure 3-4) despite no significant differences in meteorological conditions, reaching a minimum value on 23 June and remaining stable until complete senescence and harvest. Since neither PAR nor temperatures were correlated to the temporal trend in net assimilation, we hypothesize that plants were entering senescence (Taiz et al., 2015). Maize plants had a stable net assimilation of the same order of magnitude as wheat plants. The decrease of PAR observed for the maize 1 chamber during two days did not impact the photosynthetic activity, suggesting non-PAR-limited conditions; however, changes in PAR affected the evapotranspiration, indicating a change in surface

energy received. This was most probably due to the positioning of the chamber that induced shading from surrounding maize plants.

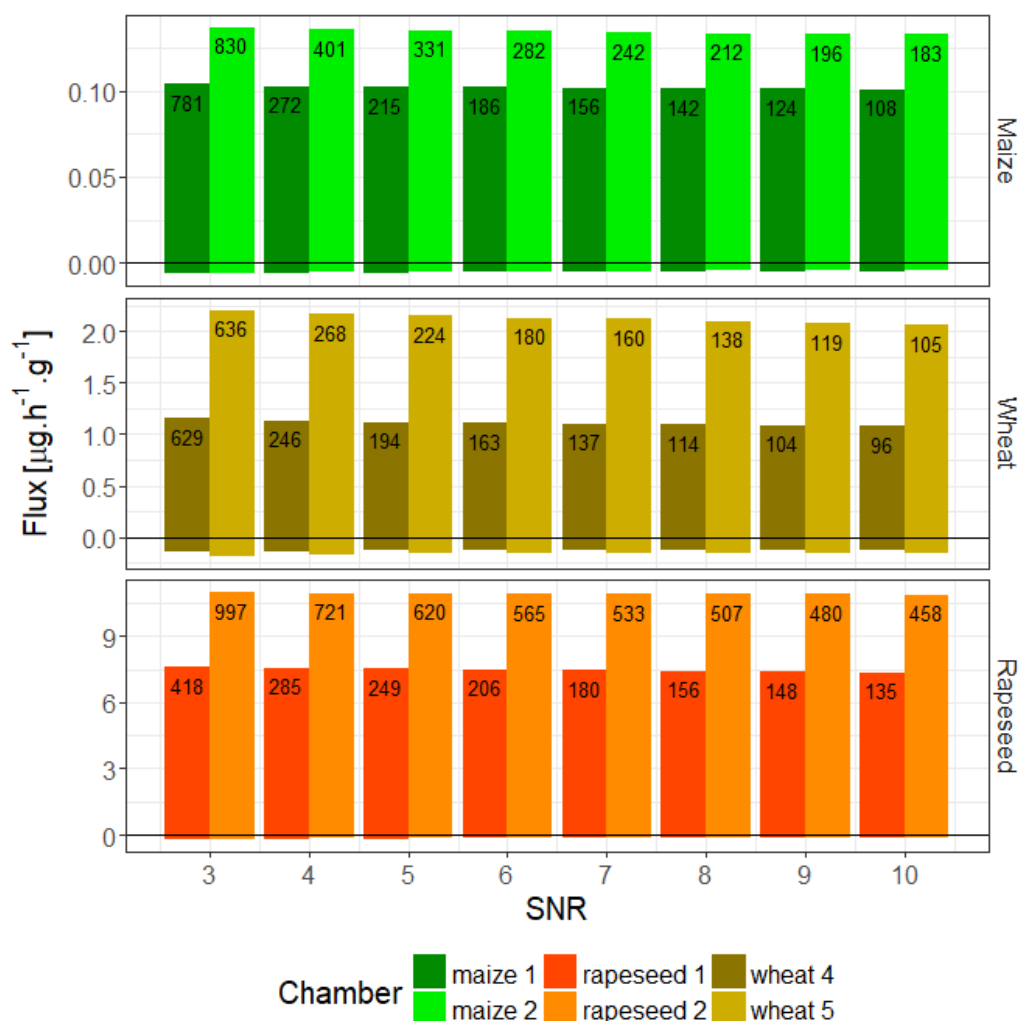


**Figure 3-4.** Environmental conditions and plant parameters during the period of this study. The environmental conditions are measured inside each chamber (maize 1, maize 2, rapeseed 1, rapeseed 2, wheat 4, and wheat 5) and above canopy (ICOS). PAR is given in  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , Net photosynthesis in  $\mu\text{mol CO}_2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , relative humidity (RH) in %, rain in mm, stomatal conductance in  $\text{mol H}_2\text{O m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , temperature (T) in  $^{\circ}\text{C}$ , and transpiration in  $\text{mmol H}_2\text{O m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Here fluxes are expressed per  $\text{m}^2$  are per leaf surface area.

### 3.3.3 Number of ions contributing to the overall fluxes

With the PTR-Qi-ToF-MS, 1078 ion peaks were detected (fragments and isotopes included) with a mass-to-charge ratios ( $m/z$ ) ranging from 31 to 500. The number of ions with a flux having a signal to noise ratio ( $S/N$ )  $\geq 3$  during at least 3 hours per day is shown in Figure 3-5. For all chambers, more than 100 ions presented fluxes with a  $S/N \geq 10$ . Surprisingly, Figure 3-5 shows a much larger number of ions detected in the rapeseed chamber 2 than in chamber 1. In the rest of the study only the ions presenting a flux with a  $S/N$  exceeding 3 were considered.

The number of ions which exceeded this threshold varied between chambers and species but were larger than  $\approx 420$  for rapeseed,  $\approx 630$  for wheat and  $\approx 780$  for maize.



**Figure 3-5. Flux contribution of ions having a S/N  $\geq 3$  or more. The positive (resp. negative) bars indicate the mean summed emission (resp. deposition) for ions exceeding the S/N level indicated on the x-axis during at least 3h per day. The numbers of ions for each S/N level is indicated in each bar for each chamber.**

Methanol alone was responsible for 58% to 86% of the summed net fluxes. In order to better analyze the contribution of compounds other than methanol in the overall emissions, it was analyzed separately. With exception of rapeseed plants, the 10 most emitted ions contributed to about 50% of the overall emission (when methanol was excluded), while the 100 most emitted contributed about 90% for all plant species (Figure 3-6). Even fewer ions contributed to the overall deposition, with the top 10 ions contributing 75% and the top 20 contributing 90% of summed deposition.

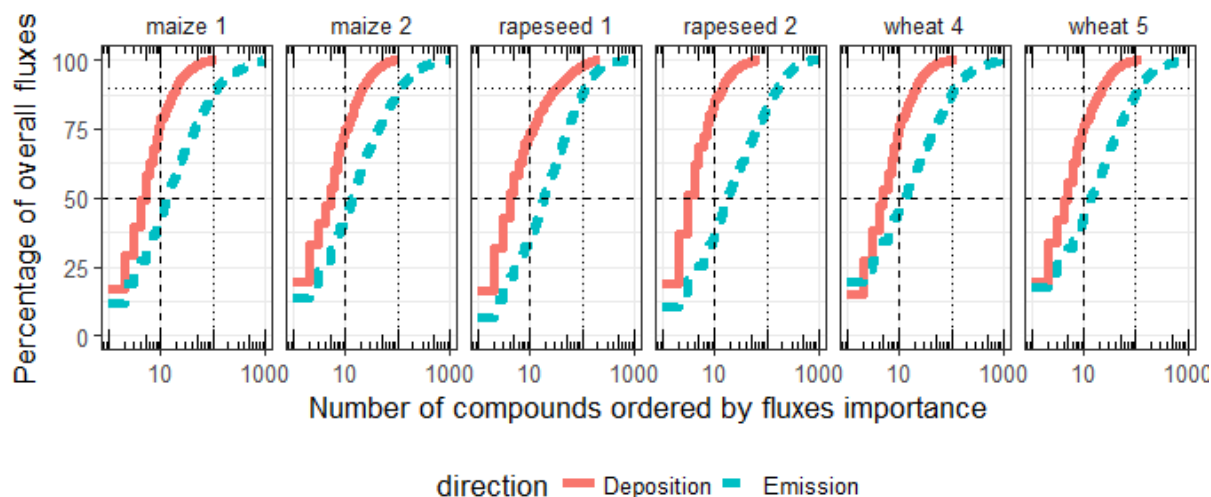


Figure 3-6. Number of ions contributing to the mean summed fluxes from the most to least exchanged ions, excluding methanol. Ions are separated into two groups, with net emission, or with net deposition. The proportion of the mean summed flux contributed by the top  $n$  ions ( $x$  axis) is depicted for emission (dashed blue line) and deposition (continuous red line). The top 10 ions (dashed vertical line) contributed to more than 50% of the summed flux (dashed horizontal line) in all chambers.

### 3.3.4 Interspecies comparison of mean fluxes

The summed VOC fluxes varied over two orders of magnitude across plant species, while for each species the fluxes were reproducible between chamber replicates (Figure 3-5): the net fluxes in the two maize chambers were 0.097 and 0.13  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , in the two wheat chambers 1.0 and 2.0  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , and in the two rapeseed chambers 7.4 and 11  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Overall, the uncertainty range, evaluated as the standard error, was in the range 14% to 30%. The 10 ions with highest mean net flux for each plant system are displayed in Figure 3-7. The best reproducibility in fluxes was observed in the two wheat chambers, while a higher variability was observed for the two maize and rapeseed chambers. Most of the fluxes were net emissions, with the exceptions of ion  $m/z$  43.018 (acetic acid), and the ion  $m/z$  90.946, for which relatively large depositions were observed. The mean fluxes of these main ions are discussed in more details in the discussion section.

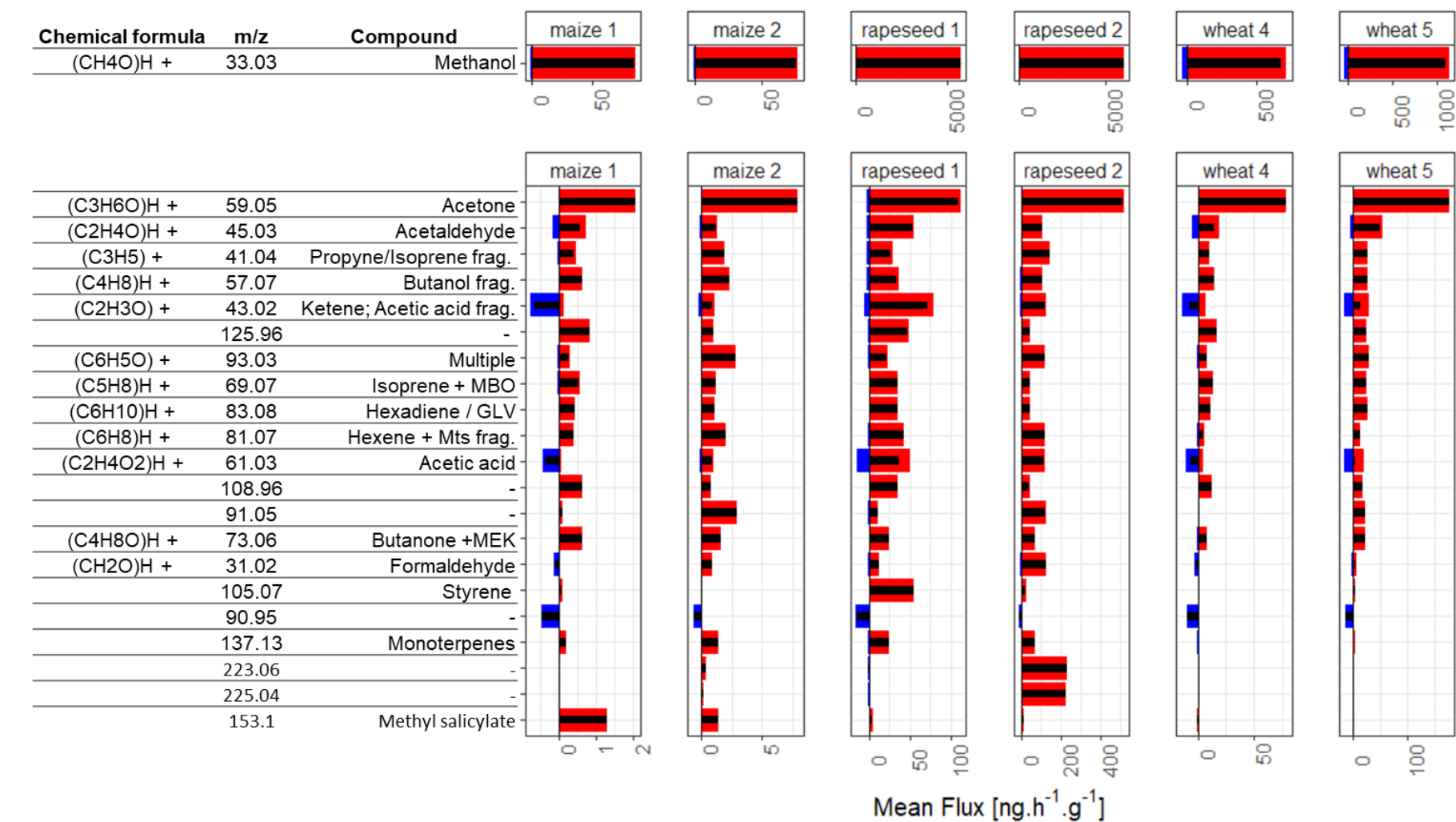


Figure 3-7. Mean emission (red bars), deposition (blue bars) and net flux (black bars). Only the top masses in terms of mean net flux are represented. This list of top exchanged masses includes the 10 ions with highest net flux for each chamber, resulting in 27 masses.

### 3.3.5 Daily flux dynamics

The daily flux dynamics of the 10 most exchanged masses from each plant are shown in Figure 3-8 and Figure 3-9. In general, clear diurnal dynamics can be observed for all ions. Fluxes were close to zero during nights, increasing gradually during the morning hours to reach a maximum in the early afternoon, and decreasing afterwards. An inverse daily variation was observed for depositing compounds. A small uptake was observed for acetaldehyde, monoterpenes and the  $m/z$  105.06, 223.057 and 225.036 for which deposition took place either at nights or during the early morning hours.

The maximum fluxes were generally observed earlier in the day (around 12h00, GMT) in the rapeseed than in the wheat and maize chambers (around 16h00, GMT). Moreover, the circadian cycles of the BVOC fluxes were not symmetrical and had different shapes in wheat and maize compared to rapeseed. For methanol, the emissions increase began at around 7h00 for wheat, 8h00 for maize and 9h00 for rapeseed. Moreover, the increase took longer for wheat and maize than for rapeseed to reach the maximum, while the tail is longer for rapeseed. For ions at  $m/z$  125.957 and 108.956, the emissions showed a plateau that lasted later than 20h00. This is especially evident for wheat. The ions  $m/z$  90.946 showed a similar pattern, but the flux has an inverted sign, indicative of deposition. The two replicated maize and wheat chambers also exhibited depositional fluxes for  $m/z$  43.018, acetic acid and formaldehyde.

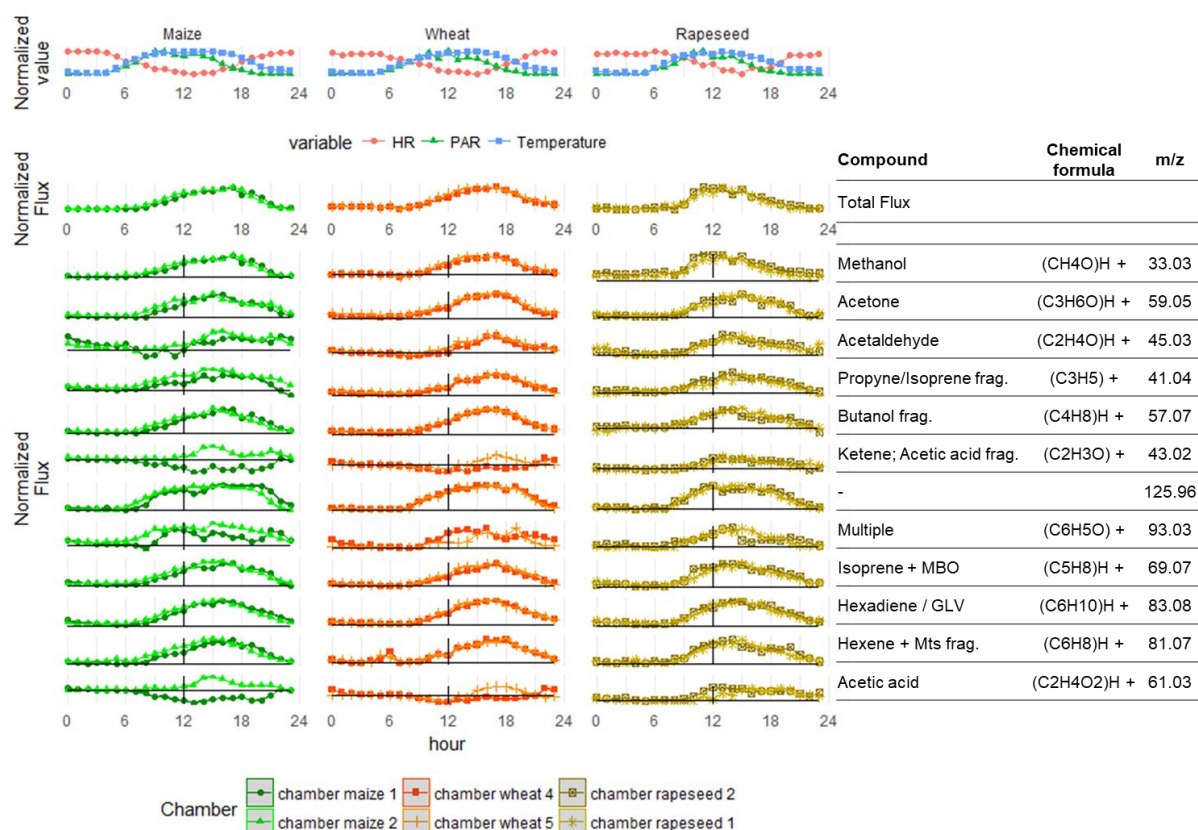


Figure 3-8. Daily variations of the flux of the 10 most exchanged masses by each chamber. Continuous lines indicate mean flux and colored area the standard error of the daily mean ( $\pm\sigma/\sqrt{n}$ ). The horizontal black continuous line indicates zero flux and the vertical black line indicates 12h00 (GMT).

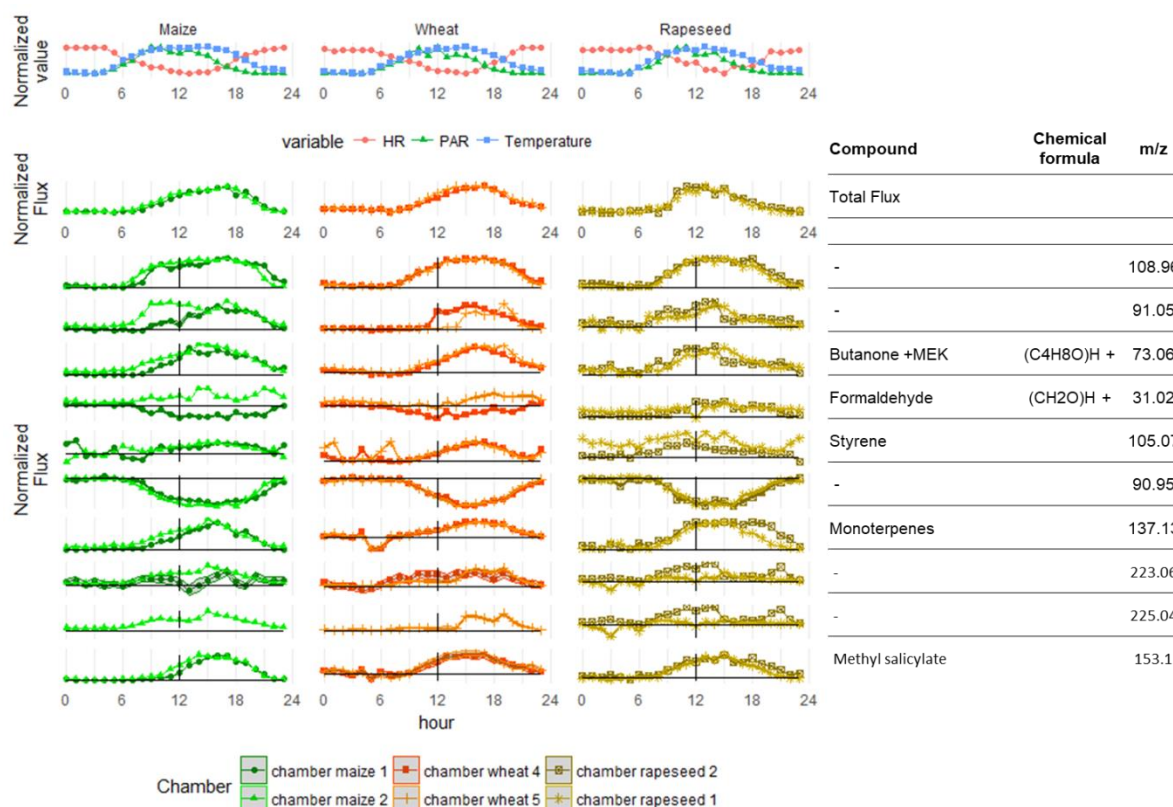


Figure 3-9. Same as Figure 3-8.

### 3.3.6 Effect of environmental parameters

For most of the measured ions, the flux was positively correlated with temperature and PAR, and negatively correlated with RH (see Appendix J). The exceptions were notably the ions for which an important deposition was observed, such as acetic acid, formaldehyde, and  $m/z$  90.946 and 43.018. The fluxes of these ions were anti-correlated with temperature and PAR and positively correlated with RH. Indeed for these compounds, deposition appeared to occur during daytime increasing gradually with the increase of temperature and PAR while RH decreased. Again rapeseed 2 chamber showed a particular behaviour presenting only a weak correlation with RH.

## 3.4 Discussion

The 1078 ions measured in this study exceed the number of ions detected in previous studies. For instance, Park et al. (2013) could detect in their study 555 ions with  $m/z$  between 31 and 1263 with a PTR-TOF-MS and an Eddy covariance system over an orange grove. Through the same measuring device, Ruuskanen et al. (2011) over a grassland and Kaser et al. (2013) over a ponderosa pine forest, detected 481 ions with  $m/z$  between 20 and 315 and 649 ions up to  $m/z$  315, respectively. This was expected since our PTR-Qi-ToF-MS has a larger sensitivity (Sulzer et al., 2014) than previous PTR-TOF-MS. Moreover in the present study a large number of ions (more than 100) presented fluxes with a  $S/N \geq 10$  which largely exceeds the 4 ions detected in the study of Park et al. (2013). The number of ions with flux having a  $S/N \geq 3$  was of similar order of magnitude as in Park et al. (2013) where 494 exceeded this threshold. Therefore it can be expected that the contribution of ions exchanged in small quantities were well included in the summed BVOC exchanges from wheat, maize and rapeseed plants.

Methanol was the main compound emitted, contributing more than 50% to the overall flux for each plant species. The 100 most emitted compounds contributed to more than 90% of the summed emissions for each plant species. This is in contrast with Park et al. (2013), whose findings showed that more than 356 ions contributed to 90% of overall net flux. Bearing in mind that our study and Park et al. (2013) have both filtered data for  $S/N \geq 3$ , our results suggest that the number of ions contributing considerably to the overall BVOC fluxes in maize, wheat and rapeseed are lower than in orange groves.

One should further note that, for these crops, most BVOC studies focused on a limited set of less than 20 compounds, and could miss up to 40 % of the summed emissions, excluding methanol (see Appendix C, Table C1, Table C2 and Table C3).

The Table C1, Table C2 and Table C3 in the Appendixes C summarize the main volatile species detected for each plant species already reported in the literature and in this study. In the following sections, the emission flux quantity, daily dynamics, and exchange processes are discussed in detail for the following compounds: methanol, acetone, acetaldehyde, isoprene, monoterpenes, acetic acid,  $m/z$  43.018 and  $m/z$  90.946.

### 3.4.1 Methanol

In this study, methanol was found to have the largest fluxes of all the species we measured. Rapeseed plants presented the largest methanol emission rates, while maize plants the lowest (two orders of magnitude smaller) (Figure 3-7). Even if methanol fluxes were primarily emissions, bi-directional fluxes were observed, with small deposition occurring only during some nights for wheat and maize plants as well as some deposition peaks during early morning hours (see Appendix, Figure 1D). Methanol contribution to maize summed fluxes in this study are in good agreement with previous studies where methanol was also found to be a major compound emitted from maize (Bachy et al., 2016; Das et al., 2003; Graus et al., 2013). In the study of Wiß et al. (2017), although methanol was also the most emitted compound, its contribution to summed BVOC fluxes was lower, possibly due to precipitation during the course of their experiments. Moreover, their chambers included the soil, which when wetted may be a sink for methanol as shown by Bachy et al. (2016). Also our experiment was short term while theirs lasted over the entire season which includes differing growth stages. Furthermore, in our study the chamber temperature was higher than the ambient temperature, which may lead to slight overestimations compared to micrometeorological methods. This is also true for of Wiß et al. (2017) (Table 3-1). To our knowledge, methanol fluxes are quantified for the first time for wheat and rapeseed plants in this study. The contribution to the summed BVOC fluxes was similar to that for maize plants.

**Table 3-1 Comparison of methanol contribution to summed BVOC fluxes from maize plants reported in this study and in the literature**

| Plant species | Contribution to summed BVOC fluxes | Reference           |
|---------------|------------------------------------|---------------------|
| Maize         | 75%                                | Das et al. (2003)   |
|               | 60%                                | Graus et al. (2013) |
|               | 76%                                | Bachy et al. (2016) |
|               | 17%                                | Wiß et al. (2017)   |
|               | 58 - 86%                           | This study          |
| Rapeseed      | 56 - 77%                           | This study          |
| Wheat         | 54 - 67%                           | This study          |

As discussed by Mozaffar et al. (2017) and illustrated in Table 3-2, an important discrepancy on methanol fluxes is found amongst maize studies. This discrepancy may be attributed to differences in maize varieties, environmental conditions (temperature, light, soil type) and agricultural practices (fertilization, irrigation and pesticides), leaf growth, but also instrumental setup and calibration. It is important to distinguish here methods that used a zero air scrubber as an inlet of the chambers from the others as this systematically maximizes the emission flux (and no deposition can be measured, see Table 3-2). One should also stress that instrument calibration differs among studies. The contribution from soil or different plant organs to the methanol fluxes could also explain the differences between studies. Indeed, Bachy et al. (2016) found a methanol flux three times higher than our findings, at the whole ecosystem scale. They showed that soil was an important methanol source of the same order of magnitude as vegetation, which would explain the lower emission found in our study. However, Abis et al. (2018) found that soil microorganism emit only little amount of methanol. The methanol flux observed in this study agreed better to the one reported by Mozaffar et al. (2017) at maize leaf-scale. Finally, a comparison with eddy covariance flux of methanol measured during the same period over oilseed-rape (Loubet, personal communication), suggests that chamber fluxes are representative of the canopy fluxes when scaled to the canopy temperature (Appendix K).

When compared to earlier work of Graus et al. (2013), conducted at leaf-scale in a controlled chamber, there is a larger discrepancy with our results (a factor of 44 in the flux). This divergence may result from experimental setups (e.g., inlet air, light and temperature regimes, analytical instrument, see Appendix C), instrument setups ( $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$  and the  $\text{O}_2.\text{H}^+$  contribution to  $m/z$  33, see Appendix E) but may also be due to regional differences in environmental conditions (e.g., soil humidity, type) and cultural practices (e.g., plant variety, irrigation, fertilization), as suggested by Bachy et al. (2016).

Bi-directional exchanges of methanol between ecosystems and the atmosphere have been reported by several authors. Bachy et al. (2016) found methanol uptake over a maize crop field and related this to the wet and cold conditions. Karl et al. (2004) measured over tropical rain forest canopies methanol emission during the day and deposition during the night. Due to its high solubility ( $\geq 100$  mg/mL at 70° F; NTP, 1992) methanol is deposited on dew-wet surfaces often present at nights (Holzinger et al., 2001). Methanol emission peaks observed early in the morning was attributed to dew evaporation (Sanhueza et al., 2001). In this study, no emission peak in the early morning was observed, which is consistent with the fact that no dew evaporation burst was observed in the morning. However, a very small deposition flux was observed during some nights, and sometimes a small deposition peak in the early morning for

wheat and maize (see Appendix D). This behaviour is likely due to the chamber shelter and mixing effect (the mixing ventilators and air flow rates were maintained even when the chamber lid was open) leading to very little dew formation at night in the chamber, and hence very small methanol deposition rates.

Methanol is produced in plants as a result of demethylation of pectin by Pectin Methyl Esterase (PME) activity (Fall and Benson, 1996), a process occurring during cell wall growth and expansion. This could indicate, as suggested by Mozaffar et al. (2017), that fast growing plant species such as maize are likely to release more methanol than slowly growing species. However, this hypothesis is not supported by our results where methanol emission rates were considerably smaller for maize plants compared to wheat and oilseed rape, even though in our study maize leaves were young and still growing while wheat plants had fully grown leaves. The PME is active during other processes impacting the cell wall structure that may also induce methanol emissions by plants like leaf abscission, biotic and abiotic injuries and senescence (Bachy et al., 2016; Karl et al., 2005; Mozaffar et al., 2018). In our study, wheat and rapeseed plants were at ripening and fruit development stage respectively, and photosynthesis was also slightly decreasing for wheat, which could indicate a methanol emission either resulting from the fruit part of the plant or from senescence induced emissions. This is consistent with Bachy (2018) who showed increased emissions during ear formation and early senescence for wheat.

**Table 3-2. Comparison of methanol emission rates reported in literature and in this study for all plant species.**

|          | Flux<br>( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) | Inlet air             | Technique                      | Reference                  |
|----------|------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Maize    | 45.7 ( $\pm 2.7$ )                                         | filtered              | Chamber                        | (MacDonald and Fall, 1993) |
|          | 34.5 ( $\pm 14.56$ )                                       | na                    | Flux-gradient                  | (Das et al., 2003)         |
|          | 3.74                                                       | filtered <sup>c</sup> | Automated chamber              | (Graus et al., 2013)       |
|          | $\approx 0.33^{\text{a}}$                                  | na                    | DEC                            | (Bachy et al., 2016)       |
|          | 0.17 ( $\pm 0.03$ )                                        | filtered              | Leaf chamber                   | (Mozaffar et al., 2017)    |
|          | 0.01 <sup>b</sup>                                          | ambient               | Automated chamber <sup>d</sup> | (Wiß et al., 2017)         |
|          | 0.08 – 0.08                                                | recirculated ambient  | Automated chamber              | This study <sup>e</sup>    |
| Rapeseed | 5.72 – 6.02                                                | ambient               | Automated chamber              | This study                 |
| Wheat    | 0.68 – 1.10                                                | ambient               | Automated chamber              | This study                 |

<sup>a</sup> Average emissions during stem elongation stage. The data were originally measured in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  and conversion to  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  was done by dividing by the biomass measured on site ( $\approx 152 \text{ g m}^{-2}$ ).

<sup>b</sup> Average emissions during flowering stage and negative fluxes set to zero. The data were originally measured in  $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  and conversion to  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  was done by dividing by the biomass measured on site ( $\approx 1300 \text{ g m}^{-2}$ ).

<sup>c</sup> Graus et al. (2013) used pure synthetic air as inlet which was certainly mixed with  $\text{CO}_2$  but no indication of the air inlet composition was mentioned.

<sup>d</sup> in Wiß et al. (2017), the chambers were closed for 12 min and the air recirculated which could have led to potential chemical reactions in the chamber

### 3.4.2 Acetone

Acetone was the second most exchanged compound for all plants. Acetone emissions were larger for wheat and rapeseed than for maize plants (Figure 3-7). Das et al. (2003), also found acetone as the second most exchanged BVOC flux (Table 3-3). The authors argue that acetone emissions observed in their study could result from photochemical reactions of other biogenic compounds (especially methylbutenol and terpenes) in the ambient air and therefore the biogenic nature of the source could not be confirmed. Acetone emissions from maize were also observed by Graus et al. (2013) among the most emitted compounds. Bachy et al. (2016) found bidirectional fluxes of acetone over a maize field which varied in direction among the phenological stages. Especially, they reported no significant fluxes during the stem elongation stage equivalent to our study. To our knowledge, neither acetone fluxes have been reported for rapeseed nor for wheat plants so far.

Several studies reported acetone flux dynamics consisting of emission during the day and deposition during the night, due to its high solubility in water (see in Seco et al., 2007 and all references herein). Schade and Goldstein (2001), pointed that temperature was the main factor regulating acetone fluxes at canopy scale in a pine plantation. Humidity also likely plays an important role; acetone fluxes increase with both parameters (Gunnar W. Schade and Goldstein 2001). The same authors found soil and litter contribute considerably to acetone fluxes at canopy level especially under wet conditions when soil emissions dominated the flux. Bachy et al. (2016) also found that the soil was the largest acetone source during a maize crop season. This may explain discrepancies between our study at the plant scale and those at canopy scale. In plants, acetone can be produced as a secondary product of the cyanogenic pathway that gives origin to hydrogen cyanine (Seco et al., 2007). Generally, as reviewed by Seco et al. (2007), acetone emissions from plants have been ascribed to different types of stress conditions, such as mechanical stress, ozone exposure, and flooding episodes. Decaying and senescing biomass appears to be another direct source of acetone, but its contribution is not yet well known (Jacob et al., 2002; Karl et al., 2003; Warneke et al., 1999). Acetone has a long lifetime in the atmosphere (OH reaction:  $\approx 1272$ hrs ; Photolysis:  $\approx 2500$ hrs) (Gierczak et al., 1998). Thus one can reasonably consider that these chemical degradation pathways had no influence on the fluxes measured in our chambers, nor in the cited studies in Table 3-3.

**Table 3-3. Comparison of acetone emission rates reported in literature and in this study for all plant species**

|          | Flux ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) | Inlet air             | Technique             | Reference            |
|----------|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Maize    | 4.25 ( $\pm 2.2$ )                                      | na                    | Flux-gradient         | (Das et al., 2003)   |
|          | 0.57                                                    | filtered <sup>a</sup> | Automate leaf chamber | (Graus et al., 2013) |
|          | <dl                                                     | na                    | DEC                   | (Bachy et al., 2016) |
|          | 0.02 <sup>b</sup>                                       | ambient recirculated  | Chamber <sup>c</sup>  | (Wiß et al., 2017)   |
|          | 0.002-0.008                                             | ambient               | Automated chamber     | This study           |
| Rapeseed | 0.11-0.52                                               | ambient               | Automated chamber     | This study           |
| Wheat    | 0.08-0.18                                               | ambient               | Automated chamber     | This study           |

<sup>a</sup> Graus et al. (2013) used pure synthetic air as inlet which was certainly mixed with CO<sub>2</sub> but no indication of the air inlet composition was mentioned.

<sup>b</sup> Average emissions during flowering stage and negative fluxes set to zero. The data were originally measured in  $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  and conversion to  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  was done by dividing by the biomass measured on site ( $\approx 1300 \text{ g m}^{-2}$ ).

<sup>c</sup> in Wiß et al. (2017), the chambers were closed for 12 min and the air recirculated which would have led to potential chemical reactions in the chamber

### 3.4.3 Acetaldehyde

We also observed large acetaldehyde fluxes among all species. Bidirectional fluxes were observed, but with only a small uptake, resulting in an average net emission flux for all species (Figure 3-7). Maize plants showed the smallest net fluxes while rapeseed showed the largest ones. To our knowledge, acetaldehyde fluxes from wheat and rapeseed plants are reported for the first time. Bidirectional fluxes of this compound from maize enclosed plants resulting in a positive net flux have been reported before (Graus et al., 2013). Mozaffar et al. (2017) also measured acetaldehyde emissions from maize leaves but deposition could not be investigated due to inlet air filtering. In the study of Wiß et al. (2017), over a maize field plot, acetaldehyde was only emitted and no deposition was observed. Bachy et al. (2016) reported acetaldehyde bidirectional fluxes over a maize field that depended on the plant phenological stage. However, in their study, this compound was on average deposited on the ecosystem during stem elongation, contrary to the observations on the present study. The authors pointed out that soil was an important source of acetaldehyde at the field scale.

It is important to note that in the present study, thanks to the high resolution of the PTR-Qi-ToF-MS, two peaks around  $m/z=45$  were detected: one corresponding to acetaldehyde (contributing to  $\approx 4\%$  of summed fluxes of  $m/z$  in 44.5 – 45.5, see Appendix F) and the other corresponding to  $\text{CO}_2\text{H}^+$  ( $\approx 96\%$  of summed flux in the same  $m/z$  range). The  $\text{CO}_2$  is not protonated in the drift tube, as it is an endothermic reaction, but it is likely protonated at the extraction lenses at the differential pumping stage (Herbig et al., 2009). This would suggest that in previous work, acetaldehyde flux estimates may have included interference from  $\text{CO}_2\text{H}^+$ , although the setup of the extraction lenses in the PTR-Q-MS used by Graus et al. (2013), Mozaffar et al. (2013), Bachy et al. (2016) and Wiß et al., (2017) might have led to different proportions of  $\text{CO}_2\text{H}^+$  to acetaldehyde. This hypothesis would explain the large acetaldehyde emissions from soil observed by Bachy et al. (2016) which could reflect soil respiration. Similarly, according to this hypothesis, the observed uptake of acetaldehyde in this study of (Bachy et al., 2016) during maize growing season could reflect an important photosynthetic activity.

The mechanism responsible for acetaldehyde emissions is not completely understood. As reviewed by Seco et al. (2007), acetaldehyde emissions have been already related to different types of stress (mechanical, herbivory, ozone exposure and anoxia condition). It was shown by Kreuzwieser et al. (2001) that in flooded plants, glucose can be converted into ethanol by the ethanolic fermentation pathway under anoxic conditions in the root system. Once at leaf level,

ethanol can be oxidized into acetaldehyde, which is itself partially oxidized into acetate (Kreuzwieser et al., 2001; Niinemets et al., 2014; Seco et al., 2007). Acetaldehyde is hence formed in the leaf tissues which would explain plant emissions, but not in the case of this study, where plants were not in anoxic environment. Acetaldehyde may also result from a pyruvate overflow mechanism with the decarboxylation of pyruvate by pyruvate decarboxylase enzyme, when cytosolic pyruvate accumulates during light–dark transitions when plants are subjected to light-flecks during the day (Karl et al. 2002). A third pathway is proposed by Graus et al. (2004), in which conversion of acetyl-CoA during light-dark transitions and wounding would produce acetaldehyde. However, according to these authors, the light-dark transitions are unlikely to contribute significantly to acetaldehyde emissions under field conditions.

It should be noted that, although acetaldehyde may be directly released into the atmosphere by vegetation and soil, the indirect source through the oxidation of other hydrocarbons (especially ethane and propene) is the major source of acetaldehyde in the atmosphere (Singh et al., 2004). Aldehydes exchanges between plants and atmosphere were shown to be mainly controlled by mixing ratios and stomatal conductance which points towards stomatal exchange (Kondo et al., 1998; Rottenberger et al., 2004). Acetaldehyde stomatal uptake is thought to be mainly driven by its consumption in general metabolic pathways and the transport within leaves tissues and phloem (Rottenberger et al., 2004). Acetaldehyde water solubility (> 500 g/L at 20°C) indicates that deposition to dew surfaces should also occur. Indeed, under high aldehydes mixing ratios and a low stomatal conductance, adsorption on the cuticle may become an important sink of acetaldehyde, dominating over stomatal uptake (Rottenberger et al., 2004).

**Table 3-4. Comparison of acetaldehyde emission rates reported in literature and in this study for all plant species.**

|          | Flux ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) | Inlet air                         | Technique         | Reference                 |
|----------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Maize    | 0.72                                                    | filtered <sup>c</sup>             | Automate chamber  | leaf (Graus et al., 2013) |
|          | $\approx -0.13^{\text{a}}$                              | na                                | DEC               | (Bachy et al., 2016)      |
|          | $0.012^{\text{b}}$                                      | ambient recirculated <sup>d</sup> | Chamber           | (Wiß et al., 2017)        |
|          | 0.0005-0.001                                            | ambient                           | Automated chamber | This study                |
| Rapeseed | 0.05-0.10                                               | ambient                           | Automated chamber | This study                |
| Wheat    | 0.01-0.05                                               | ambient                           | Automated chamber | This study                |

<sup>a</sup> Average emissions during stem elongation stage. The data were originally measured in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  and conversion to  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  was done by dividing by the biomass measured on site ( $\approx 152 \text{ g m}^{-2}$ ).

<sup>b</sup> Average emissions during flowering stage and negative fluxes set to zero. The data were originally measured in  $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  and conversion to  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  was done by dividing by the biomass measured on site ( $\approx 1300 \text{ g m}^{-2}$ ).

<sup>c</sup> Graus et al. (2013) used pure synthetic air as inlet which was certainly mixed with  $\text{CO}_2$  but no indication of the air inlet composition was mentioned.

<sup>d</sup> in (Wiß et al., 2017), the chambers were closed for 12 min and the air recirculated which would have led to potential chemical reactions in the chamber

### 3.4.4 Isoprene ( $m/z$ 69.070)

The measured ion at  $m/z$  69.070 was associated to isoprene but it may also contain a significant fragment (typically 25%) of methyl butenol (MBO), which is created by collisional dissociation and a dehydration reaction (Karl et al., 2012). The ion at  $m/z$  69.070 also appears among the main exchanged compounds and was emitted by all plants. Average emission rates varied from 0.0005 for maize to  $0.044 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for rapeseed and were quite reproducible between chamber replicates (Table 3-5). As expected, fluxes showed a daily diurnal variation with emissions following temperature, PAR, and RH (Figure 3-7).

Evans et al. (1982) reported low isoprene emissions from wheat and maize plants. In the study of Winer et al. (1992) and König et al. (1995) no isoprene emissions were detectable for wheat and rapeseed plants. More recently, isoprene emissions were found from wheat and rapeseed plants, but at rates often lower than the detection limit in the case of rapeseed (Morrison et al., 2016). The maximum emission rates for isoprene obtained in this study are 3 to 6 times below their findings, for rapeseed and wheat respectively. However, when comparing the isoprene flux normalized to temperature and light, a larger isoprene emission was obtained in this study for rapeseed plants when compared to Morrison et al. (2016) findings. Up to now, isoprene emission from maize was only reported by Bachy et al. (2016) who found higher standard emission rates than in our study (Table 3-5). In their study, the fluxes were measured during the

whole maize growing season and at the ecosystem level which could explain the difference between our results. We should however bear in mind that this study only spanned a short period of time (one week) over a given plant stage, and is hence less extensive than Bachy et al. (2016).

**Table 3-5. Comparison of isoprene emission rates and standard emission factors reported in literature and in this study for all plant species.**

|          | Emission rate ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) |                              | SEF<br>( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) | Inlet air                            | Technique         | Reference                       |
|----------|------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------------------|
|          | Average                                                          | min – max                    |                                                           |                                      |                   |                                 |
| Wheat    | “Low emissions”                                                  | -                            | -                                                         | -                                    | Chamber           | (Evans et al., 1982)            |
|          | -                                                                | <lod – 6                     | 0.16                                                      | ambient                              | Chamber           | (Morrison et al., 2016)         |
|          | 0.014; 0.026                                                     | -0.005 – 0.076; -0.05 – 0.11 | 0.03 <sup>a</sup> ; 0.05 <sup>a</sup>                     | ambient                              | Automated chamber | This study                      |
| Rapeseed | -                                                                | <lod – 0.35                  | 0                                                         | ambient                              | Chamber           | (Morrison et al., 2016)         |
|          | 0.035; 0.044                                                     | 0 – 0.14; 0 – 0.19           | 0.08 <sup>a</sup> ; 0.12 <sup>a</sup>                     | ambient                              | Automated chamber | This study                      |
| Maize    | -                                                                | -                            | 0.058 <sup>b</sup>                                        | na                                   | DEC-MS            | (Bachy et al., 2016)            |
|          | 0.09 <sup>c</sup>                                                | -                            | 0.03                                                      | ambient                              | Chamber           | (Wiß et al., 2017) <sup>d</sup> |
|          | 0.0005; 0.0012                                                   | -0.002 – 0.002; 0 – 0.004    | 0.001 <sup>a</sup> ; 0.002 <sup>a</sup>                   | recirculated <sup>d</sup><br>ambient | Automated chamber | This study                      |

<sup>a</sup> SEF calculated with the equation proposed by Guenther (1997), depending on both, temperature, and radiation.

<sup>b</sup> Standard environmental conditions chosen to match MEGAN v2.1 standard environmental conditions (Guenther et al., 2012):  $28^{\circ}\text{C} \geq T \leq 32^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{PPFD} \geq 1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;  $4.38 \text{m}^2 \text{m}^{-2} \geq \text{LAI} \leq 5.04 \text{m}^2 \text{m}^{-2}$ . SEF calculated from a whole maize growing season.

<sup>c</sup> Average emissions during flowering stage and negative fluxes set to zero. The data were originally measured in  $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  and conversion to  $\mu\text{g g}^{-1} \text{DW h}^{-1}$  was done by dividing by the biomass measured on site ( $\approx 1300 \text{g m}^{-2}$ ).

<sup>d</sup> in Wiß et al. (2017), the chambers were closed for 12 min and the air recirculated which would have led to potential chemical reactions in the chamber

### 3.4.5 Monoterpenes

In this study, monoterpenes were detected at  $m/z$  137.129 and are one of the main exchanged compounds. In general, it is assumed that 40% of monoterpenes are fragmented at  $m/z$  81 (Tani et al., 2003), which was not taken into account for the quantification of monoterpenes in this study. In our study larger concentrations were observed at  $m/z$  81.069 than  $m/z$  137.129, hence the monoterpenes fluxes may be underestimated by around 40%. Relatively high emission rates were measured from rapeseed plants, while emissions from wheat and maize were negligible (Figure 3-7). Fluxes were strongly correlated to both temperature and PAR, and were anti-correlated to RH (see Appendix J).

Detectable monoterpenes emissions from wheat were found neither by Winer et al. (1992) nor by König et al. (1995). In contrast, Morrison et al. (2016) reported much larger monoterpenes emissions from wheat than in this study (Table 3-6). The same authors reported small emissions rates from rapeseed plants that are in very good agreement with our results. In the study of König et al. (1995), monoterpenes emissions were detected from rapeseed plants during and after flowering. Monoterpenes were also found to be emitted from flowering rapeseed by Müller et al. (2002). In general, monoterpenes fluxes from rapeseed plants reported in this study are in very good agreement with literature. Nevertheless, previous monoterpenes emission fluxes and standard emission factors from maize reported in literature were 1 to 3 orders of magnitude higher than our results. As mentioned before, this discrepancy could be partly explained by various factors concerning plants characteristics, environmental conditions, and experimental approach (measurements scale: leaf, plant or ecosystem). Furthermore, our study only spanned a short period of time over a given plant stage.

**Table 3-6. Comparison of monoterpenes emission rates and standard emission factors reported in literature and in this study for all plant species**

|          | Emission rate ( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) |                                | SEF<br>( $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) | Inlet air                         | Technique             | Reference                          |
|----------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
|          | Average                                                          | min – max                      |                                                           |                                   |                       |                                    |
| Wheat    | -                                                                | 0 – 422                        | -                                                         | ambient                           | Chamber               | (Morrison et al., 2016)            |
|          | 0.001 – 0.003                                                    | -0.021 – 0.007; -0.050 – 0.018 | 0.002 <sup>e</sup> ; 0.006 <sup>e</sup>                   | ambient                           | Automated chamber     | This study                         |
| Rapeseed | 0.037 <sup>a</sup> – 0.034 <sup>b</sup>                          | -                              | -                                                         | Filtered                          | Chamber               | (König et al., 1995)               |
|          | -                                                                | 0.03 – 0.06                    | -                                                         | Ambient                           | Chamber               | (Müller et al., 2002) <sup>b</sup> |
|          | -                                                                | 0 – 0.35                       | -                                                         | Ambient                           | Chamber               | (Morrison et al., 2016)            |
|          | 0.02 – 0.07                                                      | -0.02 – 0.13; -0.04 – 0.34     | 0.06 <sup>e</sup> ; 0.15 <sup>e</sup>                     | Ambient                           | Automatic chamber     | This study                         |
|          |                                                                  |                                |                                                           |                                   |                       |                                    |
| Maize    | 6.61                                                             | -                              | -                                                         | na                                | Flux-gradient         | (Das et al., 2003)                 |
|          | 0.39                                                             | -                              | -                                                         | filtered <sup>h</sup>             | Automate leaf chamber | (Graus et al., 2013)               |
|          | -                                                                | -                              | 0.03 <sup>c</sup>                                         | na                                | DEC-MS                | (Bachy et al., 2016)               |
|          | 0.05 <sup>f</sup>                                                | -                              | 0.2 <sup>d</sup> ; 0.14 <sup>e</sup>                      | ambient recirculated <sup>g</sup> | Chamber               | (Wiß et al., 2017) <sup>g</sup>    |
|          | 0.0002; 0.001                                                    | 0 – 0.001; 0 – 0.007           | 0.0003 <sup>e</sup> ; 0.002 <sup>e</sup>                  | Ambient                           | Automated chamber     | This study                         |

<sup>a</sup> Non-blossoming rapeseed.<sup>b</sup> Blossoming rapeseed.<sup>c</sup> Standard environmental conditions chosen to match MEGAN v2.1 standard environmental conditions (Guenther et al., 2012):  $28^{\circ}\text{C} \geq T \leq 32^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{PPFD} \geq 1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;  $4.38 \text{ m}^2 \text{ m}^2 \geq \text{LAI} \leq 5.04 \text{ m}^2 \text{ m}^2$ . SEF calculated from a whole maize growing season.<sup>d</sup> SEF calculated with the equation proposed by Guenther (1997), depending on both, temperature, and radiation.<sup>e</sup> SEF calculated with the only temperature dependent equation proposed by Guenther (1997).<sup>f</sup> Average emissions during flowering stage and negative fluxes set to zero. The data were originally measured in  $\text{pmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  and conversion to  $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  was done by dividing by the biomass measured on site ( $\approx 1300 \text{ g m}^{-2}$ ).<sup>g</sup> in Wiß et al. (2017), the chambers were closed for 12 min and the air recirculated which would have led to potential chemical reactions in the chamber<sup>h</sup> Graus et al. (2013) used pure synthetic air as inlet which was certainly mixed with  $\text{CO}_2$  but no indication of the air inlet composition was mentioned.

### 3.4.6 Acetic acid and ions $m/z$ 90.946 and 43.018

Acetic acid and the ions at  $m/z$  90.946 and 43.018 were in general characterized by a large uptake behaviour (Figure 3-7), even if not always resulting in a net uptake. For maize and wheat, acetic acid deposition fluxes followed daily dynamic with deposition increasing during daytime. For the plant rapeseed 1, acetic acid deposition occurred at night time and emission during daytime. In the present study acetic acid flux were bidirectional for all crop plants and net flux resulted in an uptake for only two plants (maize 1 and wheat 4). A very good agreement between the two wheat chambers is observed for the average acetic acid uptake ( $-11.2$  and  $-15.4 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , Figure 3-7). However, net flux resulted in an uptake for the plant wheat 4 ( $-6 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) and an emission for plant wheat 5 ( $5 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). The maize 1 plant presented a larger uptake ( $-0.43 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) and a negative net flux of  $-0.38 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . The other maize plant showed a smaller uptake rate ( $-0.14 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) and a net flux resulting in an emission rate of  $0.89 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Both rapeseed plants exhibited a positive net flux: 36 and  $114 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . The uptake rate was larger in the chamber rapeseed 1 ( $-14 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) than rapeseed 2 ( $-2 \text{ ng g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

In Bachy et al. (2016), acetic acid was the second-most deposited compound during all phenological maize stages. They reported that small emissions occurred only for some days and were associated with warmer and dryer conditions. They also showed that soil could be an important sink for acetic acid. Our results suggest that plants may also act as an acetic acid sink. In contrast, Graus et al. (2013) measured acetic acid emissions from maize plants ( $1.7 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) about 1000 times higher than our results. In addition, contrary to the previous observation, no uptake was observed in their study. Because Graus et al. (2013) used purified air for the chamber inlet which could explain the larger acetic acid emissions and no sink behaviour observed. Veromann et al. (2013) found acetic acid to be the main emitted compound from rapeseed plants during bud and flowering stage. These authors measured only during few hours of a day using a chamber system and stainless steel cartridge for sampling volatiles. Bidirectional flux could thus not be evaluated in their study. Finally, Kesselmeier et al. (1998) found that trees generally act as source of acetic acid, while crop plants as a sink with no emissions. However, our results showed that acetic acid presented a bidirectional flux for all investigated agricultural plants resulting sometimes in an averaged net emission.

The ion  $m/z$  90.946 showed a clear deposition pattern, similar for all species and very reproducible between replicated chambers. Maize plants obtained a net flux of -0.47 and -0.64 ng  $g_{DW}^{-1} h^{-1}$ , wheat: -10 and -14 ng  $g_{DW}^{-1} h^{-1}$  and both rapeseed plants: -15 ng  $g_{DW}^{-1} h^{-1}$ . Deposition fluxes were correlated to RH and anti-correlated to PAR and temperature for all plants. The strict identification of this compound was however not possible although a candidate would be iron dihydroxide ( $FeH_2O_2$ ) as also found by Karl et al. (2018).

The ion  $m/z$  43.018 was found to undergo deposition for the maize 1 and wheat 4 plants, -0.001 and -0.008 ng  $g_{DW}^{-1} h^{-1}$  respectively. Daily dynamic behaviour of this ion was similar to the one of acetic acid. It has been demonstrated that fragmentation of acetic acid leads to the major ion product acylium ion ( $CH_3CO^+$ ) at  $m/z$  43 (Baasandorj et al., 2015). However, exact identification of this ion was not possible, as another candidate species, ketene/ethynol ( $C_2H_2O$ ), was also found by Karl et al. (2018).

### 3.4.7 Other remarkable detected ions

The ions  $m/z$  153.095 and  $m/z$  105.069 were also detected, and may correspond to methyl salicylate (MeSA,  $C_8H_8O_3$ ) and styrene ( $C_8H_8$ ), respectively. MeSa has been found to be a semi-volatile stress marker (Karl et al., 2008) and was emitted in this study by both maize plants. This could suggest a stress condition for these plants, probably caused by the several displacements of these chambers. Styrene was mainly emitted by plant rapeseed 1. This compound may come from plastics which could indicate a contamination in this chamber and thus be an explanation for the great differences observed between the two rapeseed plants. The ions  $m/z$  223.061 and 225.043 were also detected and presented important emission rates for rapeseed chambers. Exact identification of these ions was not possible but candidates would be  $C_{11}H_{10}O_5$  and  $C_{10}H_8O_6$ , respectively (see Appendix B for details on identification of detected ions). Our peak assignment showed that the ion  $m/z$  225.043 was not corresponding to methyl jasmonate (MeJA).

## 3.5 Conclusions

VOCs fluxes from rapeseed, wheat and maize plants were measured during a short period of 7 days at the end of spring using field dynamic chambers, with two replicates for each species. This method combined with a PTR-Qi-ToF-MS was found to be very sensitive as fluxes with a signal-to-noise ratio larger than 3 was detected for 418 to 996 masses. Methanol was the most emitted

compound from all plant species, responsible for 55% to 86% of the summed VOC emissions. This is consistent with previous findings showing that methanol is the most emitted compounds for major crops. Besides methanol, the two most emitted compounds were acetone and acetaldehyde. This study confirms previous finding of Park et al. (2013) that the 10 most exchanged compounds, excluding methanol, contributed to more than 50% of the VOCs emissions. Furthermore, the 100 most exchanged ions contributed to more than 90% of summed emissions. Standard emission factors for isoprene and monoterpene were lower than previously reported.

The summed VOC flux results showed large interspecies variability, but limited intra-species variability, with a total net flux of  $0.11 \pm 0.02 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for maize,  $1.5 \pm 0.7 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for wheat, and  $9.1 \pm 2.4 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  for rapeseed. The 10 most emitted compounds were mostly emitted during the day and were highly correlated with both PAR and temperature, and anti-correlated with RH. Moreover, clear deposition patterns were observed for some compounds such as acetic acid.

This study provides a new BVOC exchange dataset at the plant level on three well-developed crop species. Studies reporting BVOC emissions from these three species, and especially rapeseed and wheat, are scarce in the literature, and for many compounds this study provides the first evaluation so far. In particular, it provides first evaluation of standard emission potential for monoterpene from wheat and rapeseed during a specific developmental stage.

The reproducibility of the daily flux patterns between replicates was very good, indicating that emission processes were driven by similar processes in each replicate, although the differences in fluxes magnitude indicate some degree of variation in the metabolism between individual plants. Therefore, measurements at the canopy scale or with more than three replicated chambers would be very valuable to strengthen our results. Moreover, the short duration of this study prevents us from making any observations about the seasonality in BVOC emissions from crops. Longer term measurement campaigns are required to probe the variability on longer timescales. Finally, high interspecies variability found in this study also stress that BVOC emissions from other common species should be investigated to improve regional and global estimates of biogenic VOCs exchanges.

### **Acknowledgements**

This study was supported by the region Île-de-France (DIM R2DS, Développement soutenable Réseau francilien de Recherche sur le Développement Soutenable, project n° 1656), ADEME (COV3ER, project n°1562C0032) and the EU ICOS Research Infrastructure. The PTR-Qi-ToF-MS is a national instrument supported by ANAEE-FR services (ANR project n°11-INBS-0001). We gratefully thank Dominique Tristant, head of the AgroParisTech farm for giving access to his fields and Pascal Duprix for helping building the chambers.



## Chapitre 4. Effet de la senescence sur les émissions de COVb par le blé

---

### Résumé

On a vu dans le Chapitre 3 que les flux de composés organiques volatils biogènes (COVb) entre les plantes agricoles et l'atmosphère présentaient d'importantes variations inter-espèces, mais ils sont également susceptibles de varier en quantité et en composition pendant les différents stades de développement des plantes. Cependant, l'effet du stade de développement des plantes agricoles, y compris la sénescence, sur les échanges de COVb demeure peu étudié. Dans cette étude nous avons investigué les flux de COVb pour les plantes de blé, l'espèce la plus cultivée en France et au monde, pendant la maturation, la sénescence et après la récolte. Les flux ont été mesurés en ligne *in situ* en combinant des chambres automatisées et un spectromètre de masse par transfert de protons, à guide d'ions quadripolaire et temps de vol (PTR-Qi-Tof-MS). Cette méthode a permis la mesure des flux sur large spectre de composés dont certains émis en très faibles quantités permettant une bonne caractérisation du profil et de la quantité de COVb échangé par le blé pendant chaque stade. Le flux total de COVb a augmenté d'un facteur deux pendant la sénescence des plantes. Le méthanol s'est avéré être le composé le plus émis (49 à 59% du flux total) suivi de l'acétone (7,5 à 8,2% du flux total) de la maturation des graines à la sénescence. La contribution de l'acétaldéhyde aux flux totaux était plus importante pendant la sénescence (de 1,6 pendant maturation à 9,7% pendant sénescence) et l'acide acétique pendant la fin de la sénescence (de 0,7 pendant maturation à 2,7% pendant sénescence). Pour la plupart des COVb on trouve une augmentation des facteurs d'émission estimés dès le début de la sénescence et qui se s'intensifie pendant la fin de la sénescence. La non prise en compte de l'effet de la sénescence sur les émissions dans la prédiction des émissions conduit ainsi probablement à une sous-estimation des flux de COVb par le blé. De plus, des COVb ont été émis en quantités plus faibles mais non négligeables pendant la période après récolte, avec une émission totale diminuée d'un facteur 3 par rapport à la maturation. Cela suggère, que les chaumes de blé laissés dans le champ après la récolte peuvent être une source non négligeable de COVb, qui n'est pas prise en compte dans les estimations des émissions.

## Chapitre 4 : Effet de la senescence sur les émissions de COVb par le blé

Ce chapitre fait l'objet d'un article qui sera soumis ultérieurement. L'intégralité des annexes indiquées en référence dans l'article ci-après sont reportés dans les Annexes B dans leur version de première soumission.

## Senescence effect on biogenic volatile organic compound fluxes from wheat plants

Lais Gonzaga Gomez<sup>1</sup>, Benjamin Loubet<sup>1</sup>, Florence Lafouge<sup>1</sup>, Raluca Ciuraru<sup>1</sup>, Pauline Buysse<sup>1</sup>, Brigitte Durand<sup>1</sup>, Jean-Christophe Gueudet<sup>1</sup>, Olivier Fanucci<sup>1</sup>, Alain Fortineau<sup>1</sup>, Olivier Zurfluh<sup>1</sup>, Céline Decuq<sup>1</sup>, Julien Kammer<sup>1,2</sup>, Sandy Bsaibes<sup>3</sup>, François Truong<sup>3</sup>, Valérie Gros<sup>3</sup> and Christophe Boissard<sup>3,4</sup>.

(1) UMR ECOSYS, INRA, AgroParisTech, Université Paris-Saclay, 78850, Thiverval-Grignon, France

(2) now at Department of Chemistry and Environmental Research Institute, University College Cork, Cork, Ireland

(3) LSCE, CNRS-CEA-UVSQ, IPSL, 91 191, Gif sur Yvette, France.

(4) Université Paris Diderot, Paris 7, 75013, Paris, France.

### Abstract

Biogenic volatile organic compounds (BVOC) fluxes between plants and the atmosphere depend on plants species and are likely to vary in amounts and composition during the plant development. However, the effect of plant development stages, including senescence, on BVOC exchanges by plants remains poorly investigated. We studied the BVOC exchange patterns for wheat plants, the most grown crop species worldwide, during seed maturation, senescence and after harvest. Fluxes were measured online *in situ* by combining automated chambers and a Proton Transfer - Reaction - Quadrupole ion guide - Time of Flight - Mass Spectrometer (PTR-Qi-ToF-MS). The high resolution and sensitivity of this method enabled the measurement of a large mass spectrum of compounds emitted at very small amounts, allowing a good characterization of the exchange pattern by wheat. The overall BVOC emissions during plants senescence stage increased twofold compared to maturation stage. Methanol was found to be the most emitted compound (49 – 60% of the overall flux) followed by acetone (7.5 – 8.2% of the overall flux) during each developmental stage investigated. Acetaldehyde was another major emitted compound contributing mainly during late senescence to the overall flux (9.7%). When standardised in temperature and light conditions, most BVOC emissions also increased throughout senescence, suggesting a real effect of senescence on BVOC exchanges.

## 4.1 Introduction

Plants synthesize and release an incredible diversity of volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere; more than 1700 biogenic VOCs (BVOCs) have already been identified (Knudsen et al. 2006). BVOC emissions from terrestrial vegetation are estimated to be 760 Tg (C) yr<sup>-1</sup> representing 90% of total emissions at global scale (Sindelarova et al., 2014). Beside the importance of these compounds for the interaction between plants and their environment, BVOCs are known to impact air quality, climate, human health and vegetation. Indeed BVOCs contribute to the formation of tropospheric ozone (Fehsenfeld et al., 1992), of secondary organic aerosols (SOA) (Ziemann and Atkinson, 2012) and increase the lifetime of methane in the atmosphere by reducing the oxidative capacity of the atmosphere (Isaksen et al., 2009). These issues explain the growing interest, over the last decades, in BVOC emissions into the atmosphere.

BVOC species are diverse and include several organic classes such as terpenes, fatty acid derivatives, alcohols, alkanes, alkenes, esters and acids, among others (Pichersky and Gershenzon 2002; Peñuelas and Llusà 2001). Several factors influence - quantitatively and qualitatively - BVOC exchanges between plants and the atmosphere. First, the biosynthesis of VOCs by plants is strongly linked to the genetic information of the plant (Degen et al. 2004; Delphia et al. 2009; Splivallo et al. 2012). Thus, emissions of these compounds vary greatly from one species to another and even within the same plant species (Splivallo et al. 2012). Secondly, BVOC exchanges depend also on environmental factors, such as temperature, light, relative humidity, atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations, nutrient availability and soil moisture (Gouinguéné and Turlings, 2002; Laothawornkitkul et al., 2009; Staudt and Bertin, 1998). Finally, it has been shown that BVOC exchanges depend also on specific characteristics of the plant, varying for example during plant development (Bachy, 2018; Bracho-Nunez et al., 2011; Mozaffar et al., 2018; Rottenberger et al., 2005). However, BVOC exchanges during different developmental stages have been so far poorly investigated. In addition, most studies have focused mainly on plant developmental effect on isoprenoids and methanol emissions. For example, it has been reported that methanol emissions are strongly associated with plants growth (Bracho-Nunez et al., 2011). Indeed, this compound is formed in plants from the demethylation of pectin, a mechanism occurring during the formation of the cell wall (Fall and Benson, 1996). An increase in emissions of this compound has also been observed during leaf senescence of maize plants

(Mozaffar et al., 2018). It has also been shown that isoprene emission is lower in young leaves than in mature leaves. This may be due to a higher respiration rate, competing for pyruvate, a common substrate to isoprene biosynthesis and respiratory processes (Loreto et al., 2007). Other examples are monoterpenes, sesquiterpenes and acetone showing higher emission rates in young leaves and reduced or non-existent at leaf maturity (Bracho-Nunez et al., 2011).

Most of BVOC studies have focused mainly on the exchange of isoprenoids by trees, while BVOC exchanges by agricultural plant species, which appear to be dominated by oxygenated VOCs (Karl et al., 2009), poorly documented.

It has been estimated that agricultural crops in Europe account for 27% of BVOC emissions (Karl et al., 2009), a non-negligible contribution to the overall emissions. However, these estimates are mostly based on measurements made on a few plant species, over a short time period and with analytical constraints. Therefore, since these measurements are not representative of agricultural crops, the contribution of these ecosystems to BVOC emissions remains inaccurate. The widely used MEGAN 2.1 model (Guenther et al., 2012) allows for estimating BVOC emissions from terrestrial ecosystems. Despite the recent improvement of this model, the estimated emission rates from crops remain uncertain (Guenther et al., 2012). This is mainly due to the standard emissions factor (SEF) being assigned by default to all crop species, because of the scarcity of studies focusing on different crop species. Indeed in MEGAN 2.1 crop plant species are all grouped into one “functional plant type” for which one emission factor value is attributed based on one to a few plant species. Current knowledge, however shows that BVOC emissions vary strongly (compositions and amounts) between species and even between varieties of a same species, indicating that emission factors should be investigated, especially on most grown crop species worldwide such as wheat, rice, maize or oilseed rape (Gonzaga Gomez et al., 2019). In addition, although it has been shown that BVOC emissions depend on plant age, in the MEGAN 2.1 model, the plant developmental stage is not taken into account when estimating emission for all oxygenated compounds, apart from methanol.

Wheat is the most important crop in the world and in Europe, representing more than 15 % and 33 % (FAOSTATS 2017) of the total croplands cultivated surface, respectively. However, the studies on BVOC emissions from wheat plants are quite limited and show a large divergence between results (Bachy, 2018; Butter et al., 1985; Gallagher et al., 2000; König et al., 1995; Morrison et al., 2016; Piesik et al., 2011; Winer et al., 1992). Cis-3-hexenylacetate, hexenol,

pentanone, methanol but also some monoterpenes such as  $\alpha$ -pinene,  $\Delta$ -3-carene and d-limonene were among the most emitted compounds, with a composition varying between studies. Recently, Bachy (2018) conducted a study over a wheat field where BVOC exchanges have been investigated during the whole growing season at the ecosystem level. The authors found that, like most crop species, methanol was the most emitted compound and the emissions of this compound and acetaldehyde increased with plant senescence. However, the authors pointed out that the exchanges of these compounds originated likely from plants but also from soil. In addition, in their study flux measurements were limited to a small number of compounds in order to maintain a high measurement frequency, which raises questions of other VOCs that could have been overlooked.

In order to improve the understanding and the quantification of BVOC fluxes in wheat crops, this study aims at – (a) characterizing, quantitatively and qualitatively, BVOC exchanges of wheat at the plant level during ripening, senescence and harvest, over a wide spectrum of compounds; (b) proposing new emission factors values for wheat plants during ripening and senescence to implement in BVOC emission models. To achieve these objectives a Proton Transfer - Reaction - Quadrupole ion guide - Time of Flight - Mass Spectrometer (PTR-Qi-ToF-MS) was used in combination with multiple dynamic automated chambers for online measurements of BVOC fluxes from wheat plants.

## 4.2 Materials and methods

### 4.2.1 Site

Flux measurements took place on a field belonging to the experimental farm of Grignon owned by AgroParisTech and located about 30 km west of Paris in France (48°51'N, 1°58'E). The site is a 2 ha field, with a crop rotation of wheat and maize since 2011, located next to the ICOS FR-Gri site on the south-east. The details about the ICOS site can be found in Loubet et al. (2011), Laufs et al. (2017) or Vuolo et al. (2017).

Wheat (*Triticum aestivum* L.; Fructidor variety) was sown on October 21<sup>st</sup>, 2016 and harvested on June 30<sup>th</sup>, 2017. Agricultural practices such as fertilizer, fungicides and herbicides applications are detailed in the Appendix C. Measurements on wheat plants covered the period from June 10<sup>th</sup> to July 04<sup>th</sup>, 2017.

### 4.2.2 Experimental device

Flux measurements were performed simultaneously on two wheat plant replicates using two automated dynamic chambers, based on the original design of Pape et al. (2009), modified and detailed in Gonzaga 2019. The complete plant above ground was enclosed in the  $\approx 35$  L chamber placed outdoor in the fields. Shortly, chambers consisted of an acrylic glass (PMMA) cylinder covered by a fully light-permeable FEP film (50  $\mu\text{m}$  thick PTFE, MICEL). A motorized lid also covered by FEP film was used to open the chambers between measurements intervals. A quantum sensor (SOLEMS, PAR/CBE 80, Palaiseau, France) and a copper-constantan thermocouple device ensured the continuous monitoring of air temperature and the Photosynthetically Active Radiation (PAR) inside chambers. An axial fan (D341T-012GK-2, MICRONEL) was used to purge ambient air into the cuvette at  $\approx 14 \text{ L min}^{-1}$ . Each chamber was equipped with two 20 meters long PFA sampling tubes (1/8 inch internal diameter): one for the inlet (ambient air) and one for the outlet air sampling. A PTR-Qi-ToF-MS (Ionicon, Analytik GmbH, AU) was used to follow BVOC concentration at 10 Hz. In the present work, the instrument was operated at drift tube pressure and temperature of  $4 \pm 0.0001 \text{ mbar}$  and  $80 \pm 0.06^\circ\text{C}$ , respectively, at an inlet flow rate of  $150 \pm 5.42 \text{ ml min}^{-1}$  and at an  $E/N$  value (where  $E$  is the electric field strength and  $N$  the gas density) of about  $132 \pm 0.03 \text{ Td}$  (1 townsend =  $10^{-17} \text{ V cm}^2$ ). An infrared gas analyzer (Li-Cor 840 model, Li-Cor, Lincoln, Nebraska, USA) was used to follow  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  concentrations from the inlet and outlet air sampling of each chamber. In order to determine the effect of chambers on VOC emissions we previously measured on an empty chamber. We thus detected some heavy compounds emitted by the chambers ( $m/z$  118.063, 190.962 and 192.960) which were removed from the analysis. Further details about the experimental device, including chambers and PTR-Qi-TOF-MS operation, can be found in Gonzaga et al. (2019).

### 4.2.3 Leaf area and dry-weight estimations

Wheat plants were no longer growing during the measurement period. Furthermore, the leaf area was considered constant throughout the experiment, since senescence did not induce large changes based on visual inspection. Leaf area was determined by plant harvesting at the end of the experiment and subsequent scanning and image analysis using IMAGEJ<sup>®</sup>. Dry weight (g) was obtained after placing the plant organs (leaves and fruits) for 48 hours in a stove at  $80^\circ\text{C}$  (Table 4-1).

Table 4-1 Wheat dry weight and leaf area in each chamber at the end of the experimental period.

|                | Ear DW (g) | Leaf DW(g) | Biomass DW(g) | Leaf Area (m <sup>2</sup> ) |
|----------------|------------|------------|---------------|-----------------------------|
| <b>Wheat 1</b> | 21.2       | 3.3        | 24.5          | 0.06                        |
| <b>Wheat 2</b> | 16.4       | 2.0        | 18.4          | 0.05                        |

#### 4.2.4 BVOC flux calculation

As detailed in Niinemets et al. (2011) after chamber closure, the time necessary to reach the chamber steady-state was calculated as 4 times the half-time of complete air replacement of the chamber. According to Niinemets et al. (2011) this time allows for 94% of full system response and it is a satisfactory approximation of the time required to reach a steady-state:

$$t_{ss} = 4 \frac{\ln(2) \times V}{Q_V} \quad (1)$$

where  $Q_V$  is the volumetric air flow rate (m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>) into the chamber and  $V$  is the chamber volume (m<sup>3</sup>). Our system parameters gave a stabilization time  $t_{ss}$  of about 7 minutes. We hence chose to start measurements 10 minutes after chamber closure to ensure sufficient time for mixing and eased the overall automation. PTR-Qi-TOF-MS measurements in each sampling line (inlet and outlet air) took 1 minute, over which the last 30 seconds were kept to allow signal stabilization. Each chamber was opened again just after measurement has finished. Measurements were taken every hour, meaning that during a complete cycle (1 hour) each chamber remained closed for 12 minutes.

The flux of each BVOC was calculated based on the measured concentration difference of the compound between the chambers' outlet and inlet:

$$F = \frac{(C_{out}(VOC) - C_{in}(VOC)) \times Q_V}{DW} \quad (2)$$

where  $F$  is the BVOC flux expressed in  $\mu\text{g g}^{-1}(\text{biomass dry weight}) \text{ h}^{-1}$ ,  $C_{out}(VOC)$  and  $C_{in}(VOC)$  are the outlet and inlet BVOC concentrations in  $\mu\text{g. m}^{-3}$ ,  $DW$  is the dry biomass of plants in g (leaves and/or ear organs) inside the enclosure, and  $Q_V$  is expressed in m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

### 4.2.5 Net photosynthesis calculations

Equation 3 (Von Caemmerer and Farquhar, 1981) was used to calculate the net photosynthesis:

$$Pn = \frac{(\chi_{in}(CO_2) - \chi_{out}(CO_2)) \times Q_m}{S} \quad (3)$$

where  $Pn$  is the net photosynthesis ( $\mu\text{molCO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ),  $\chi_{in}(CO_2)$  and  $\chi_{out}(CO_2)$  are the  $CO_2$  dry molar ratios from cuvette incoming (ambient air) and outgoing air, respectively ( $\mu\text{molCO}_2 \text{ mol}^{-1}$ ),  $S$  is the leaf area ( $\text{m}^2$ ), and  $Q_m = V_{mol}(air) \times Q_V$  is the molar air flow rate ( $\text{mol s}^{-1}$ ).

### 4.2.6 Standard emissions factors calculation

As discussed in the introduction section, BVOC emissions are strongly affected by environmental factors and in particular temperature and light, which are hence always used in models as drivers to simulate BVOC emissions. However, individual BVOC species can respond differently to temperature and light. Some compounds depend only on temperature, notably those originating from storage pools, while others depend on light and temperature, in particular when linked with the photosynthesis pathway, such as isoprene. The standard emission factor was calculated by fitting the following equation from Guenther et al. (1995):

$$F = E_S \times C_L \times C_T \quad (4)$$

Where  $E_S$  is the standard emission factor and  $F$  is the measured BVOC flux, both expressed in  $\mu\text{g g}_{DW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .  $C_T$  and  $C_L$  are coefficients describing respectively the temperature and light dependency of the flux. For BVOC compounds depending on light and temperature (model TP), such as isoprene,  $C_T$  and  $C_L$  were computed as:

$$C_T = \frac{\exp\left[\frac{C_{T1}(T - T_S)}{R T_S T}\right]}{1 + \exp\left[\frac{C_{T2}(T - T_M)}{R T_S T}\right]}, \quad C_L = \frac{\alpha C_{L1} \text{PAR}}{\sqrt{1 + \alpha^2 \text{PAR}^2}} \quad (5)$$

with the empirical constants  $C_{T1} = 95000 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $C_{T2} = 230000 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $T_M = 314 \text{ K}$ ,  $\alpha = 0.0027$ ,  $C_{L1} = 1.066$ , and where  $T$  is the leaf experimental temperature (K),  $T_S$  is the leaf temperature at standard condition (303 K),  $R$  the gas law constant  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , and PAR the photosynthetically active radiation (PAR) flux  $\mu\text{mol}_{\text{photon}} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . For BVOC species

depending only on temperature (like monoterpenes, model Tonly),  $C_L = 1$  and  $C_T$  was computed as:

$$C_T = \exp(\beta(T - T_s)) \quad (6)$$

with the empirical constant  $\beta = 0.09\text{K}^{-1}$ .

We fitted the measured flux for each individual BVOC with the two proposed dependency models (eq. 5 and 6) and selected the model with the highest  $R^2$  coefficient to estimate the standard emission factors (SEF) at each developmental stage. We noticed that for the most exchanged BVOC species the temperature only dependency model  $C_T$  showed most of the time the best  $R^2$  (see Appendix B).

#### 4.2.7 BVOC tentative identification

Identification was performed with the software PTR-MS VIEWER 3 (Ionicon) coupled with the NIST database. Exact identification of all ions presented in this study was not possible. Indeed because of the principle of mass spectrometry, distinction of compounds having a same molecular weight and sometimes the same chemical formula was not possible. Thus, some compounds have been suggested for these masses based on the literature, and in comparison with GC-MS measurements in a campaign conducted in 2018 at the same farm (Kammer et al., 2019) (Table 4-2). The emissions of the  $m/z$  43.018 compound strongly correlated with the  $m/z$  61.029 (acetic acid), and was hence considered as its fragment.

**Table 4-2 List of ions detected in this study for which a tentative identification is proposed. The measured mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) of the ions, their potential compounds and/or chemical formula as well as the measured  $m/z$  peak deviation from the theoretical  $m/z$  is presented. In bold compounds that are discussed in this study due to their relevant contribution to the overall fluxes or commonly cited in literature.**

| Suggested compound                 | $m/z$         | Peak deviation | Tentative chemical formula                                                                     |
|------------------------------------|---------------|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Formaldehyde</b>                | 31.018        | 0.0000         | $(\text{CH}_2\text{O})\text{H}^+$                                                              |
| <b>Methanol</b>                    | <b>33.034</b> | <b>0.0000</b>  | <b><math>(\text{CH}_4\text{O})\text{H}^+</math></b>                                            |
| <b>Isoprene (frag.); Propyne</b>   | <b>41.038</b> | <b>0.0000</b>  | <b><math>(\text{C}_3\text{H}_5)^+; (\text{C}_3\text{H}_4)\text{H}^+</math></b>                 |
| Acetonitrile                       | 42.034        | 0.0000         | $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})\text{H}^+$                                                     |
| <b>Ketene; Acetic acid (frag.)</b> | <b>43.018</b> | <b>0.0002</b>  | <b><math>(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})\text{H}^+; (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})^+</math></b> |
| Propene                            | 43.054        | 0.0010         | $(\text{C}_3\text{H}_6)\text{H}^+$                                                             |
| <b>Acetaldehyde</b>                | <b>45.033</b> | <b>0.0010</b>  | <b><math>(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{H}^+</math></b>                                   |
| Formic acid                        | 47.014        | 0.0008         | $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{H}^+$                                                            |
| <b>Ethanol</b>                     | 47.049        | 0.0011         | $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})\text{H}^+$                                                     |
| Methanethiol                       | 49.011        | 0.0000         | $(\text{CH}_4\text{S})\text{H}^+$                                                              |
| <b>Acrolein</b>                    | 57.034        | 0.0005         | $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})\text{H}^+$                                                     |
| <b>Butanol (frag.)</b>             | <b>57.069</b> | <b>0.0009</b>  | <b><math>(\text{C}_4\text{H}_9)\text{H}^+</math></b>                                           |

|                                                      |                |                   |                                                                                                                                |
|------------------------------------------------------|----------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Acetone</b>                                       | <b>59.048</b>  | <b>0.0011</b>     | <b>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)H<sup>+</sup></b>                                                                              |
| <b>Acetic acid</b>                                   | <b>61.029</b>  | <b>0.0004</b>     | <b>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)H<sup>+</sup></b>                                                                  |
| <b>Triazole<sup>a</sup></b>                          | 69.032         | 0.0004            | (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> )H <sup>+</sup>                                                                  |
| <b>Isoprene ; Methyl butenol (frag.)</b>             | <b>69.069</b>  | <b>0.0001</b>     | <b>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)H<sup>+</sup></b>                                                                               |
| <b>Methyl vinyl ketone ; methacrolein</b>            | 71.049         | 0.0011            | (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)H <sup>+</sup>                                                                                |
| <b>Pentene</b>                                       | 71.084         | 0.0015            | (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )H <sup>+</sup>                                                                                |
| <b>Propenoic acid</b>                                | 73.028         | 0.0014            | (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                                                                  |
| <b>Methyl ethyl ketone (MEK)</b>                     | <b>73.064</b>  | <b>0.0018</b>     | <b>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)H<sup>+</sup></b>                                                                              |
| <b>Benzene</b>                                       | 79.051         | 0.0012            | (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )H <sup>+</sup>                                                                                 |
| <b>Hexene ; Monoterpenes (frag.)</b>                 | 81.070         | 0.0009            | (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )H <sup>+</sup>                                                                                 |
| <b>Methylfuran</b>                                   | 83.048         | 0.0001            | (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O)H <sup>+</sup>                                                                                |
| <b>Hexadiene</b>                                     | <b>83.084</b>  | <b>0.0015</b>     | <b>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)H<sup>+</sup></b>                                                                              |
| <b>Pentenone</b>                                     | 85.062         | 0.0018            | (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)H <sup>+</sup>                                                                                |
| <b>Pentenol; Pentanal; Pentanone; Methyl butenol</b> | 87.078         | 0.0034            | (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)H <sup>+</sup>                                                                               |
| <b>Iron dihydroxide</b>                              | 90.946         | 0.0017            | (FeH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                                                                               |
| -                                                    | 91.053         | 0.0012            | (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> )H <sup>+</sup> ; (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )H <sup>+</sup>                                |
| <b>Hexenal; Hexenone</b>                             | <b>99.079</b>  | <b>0.0034</b>     | <b>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)H<sup>+</sup></b>                                                                             |
| <b>Heptene</b>                                       | 99.114         | 0.0008            | (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )H <sup>+</sup>                                                                                |
| <b>Pentenoic acid; ISOPOOH</b>                       | 101.058        | 0.0007            | (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                                                                  |
| <b>Hexenol</b>                                       | <b>101.092</b> | <b>0.0041</b>     | <b>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O)H<sup>+</sup></b>                                                                             |
| <b>Peroxymethacrylic nitric anhydride</b>            | 103.039        | 0.0010            | (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )H <sup>+</sup>                                                                  |
| <b>Pentanoic acid</b>                                | 103.074        | 0.0024            | (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                                                                 |
| <b>Styrene</b>                                       | 105.068        | 0.0010            | (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )H <sup>+</sup>                                                                                 |
| <b>Benzaldehyde</b>                                  | 107.047        | 0.0001            | (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O)H <sup>+</sup>                                                                                |
| - <sup>b</sup>                                       | <b>108.957</b> | <b>0.0003</b>     | <b>NO<sub>4</sub>P<sup>+</sup></b>                                                                                             |
| <b>Octadiene</b>                                     | 111.114        | 0.0028            | (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> )H <sup>+</sup>                                                                                |
| <b>Santene</b>                                       | 123.114        | 0.0018            | (C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> )H <sup>+</sup>                                                                                |
| - <sup>b</sup>                                       | <b>125.959</b> | <b>0.0003</b>     | <b>(NO<sub>5</sub>P)H<sup>+</sup></b>                                                                                          |
| <b>Methylbenzoate; 8-Azaadenine</b>                  | 137.059        | 0.0017;<br>0.0010 | (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup><br>(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> )H <sup>+</sup> |
| <b>Monoterpenes</b>                                  | <b>137.132</b> | <b>0.0015</b>     | <b>(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)H<sup>+</sup></b>                                                                             |
| <b>Isofraxidin; 3-(Acetyloxy) benzoic acetic</b>     | 223.055        | 0.0009            | (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )H <sup>+</sup>                                                                |
| -                                                    | 225.035        | 0.0006            | (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> )H <sup>+</sup>                                                                |

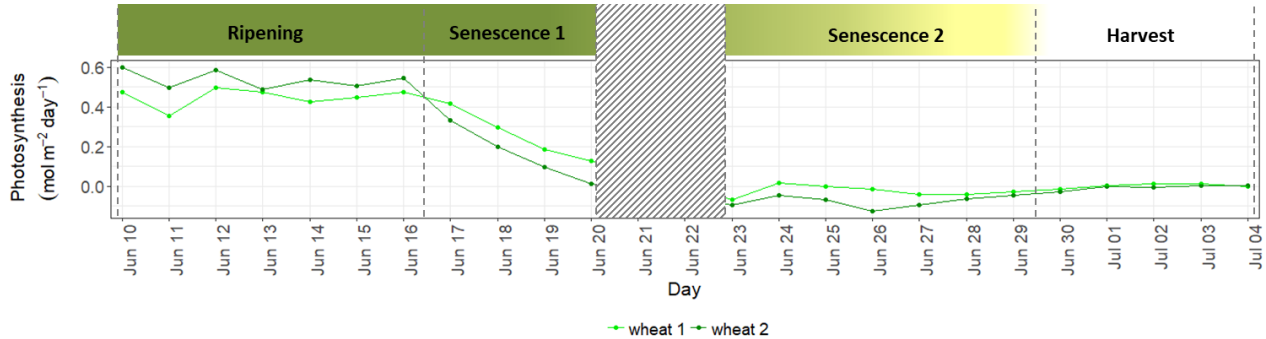
a. Triazole are documented degradation products of “azole” fungicides which were used on the wheat during the spring and are known to be persistent in the ecosystem for several month.

b. Isotopic pattern consistent at  $m/z + 1$  and  $m/z + 2$

#### 4.2.8 Wheat plant developmental periods

The experiment started at the maturation of the seeds (ripening). The beginning of plant senescence was identified by a gradual decrease of photosynthesis rate as discussed in Taiz et al. (2015) and similarly as proceeded by Mozaffar et al. (2018) (Figure 4-1). Three developmental periods have been distinguished: (1) Ripening, during which the plants have constant photosynthetic activity, (2) Senescence 1, when the photosynthesis decreases gradually but plants remain green and (3) Senescence 2, characterized by no photosynthetic activity and plants turning

progressively yellow (Chlorosis). Chlorosis occurred from Jun 21<sup>st</sup> to 29<sup>th</sup>. Afterwards, the plants were cut at the base (about 20 cm above the ground) simulating a harvest and measurements continued during 4 days.



**Figure 4-1** Temporal evolution of daily photosynthesis rate ( $molCO_2m^{-2}day^{-1}$ ), for the two wheat plants and during the studied developmental stages. The striped strip corresponds to missing data.

## 4.2.9 Statistical analyses

Data analyses were performed with R (RStudio 1.1.463, R version 3.5.2). A Student's t-test was performed in order to evaluate whether the mean BVOC fluxes were significantly different from 0. The fluxes were first averaged per day for each ion before to perform the t-test to limit temporal correlation. Similarly the mean fluxes and 95% confidence intervals for each ion were computed as follow. For each day, ion and plant the day mean emission was first computed. Then the averaged day emission and the corresponding confidence interval were computed over all days and both plants.

## 4.3 Results

### 4.3.1 Meteorological variation during the campaign

Air temperature, photosynthetically active radiation (PAR) and air relative humidity (RH), presented similar temporal variability in the wheat chambers, with a clear diurnal dynamics pattern (Figure 4-2). On average, the air temperature inside the chambers during measurements was 2.3 °C larger than above the canopy during daytime, but maximum differences reached 10°C, denoting a noticeable impact of the chambers on the plants microclimate. Maximum diurnal temperatures remained in general between 30 and 40°C from the beginning of measurements until July 04<sup>th</sup>, exceptions are: June 19<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup>, during which temperature

increased above 40°C; and July 01<sup>st</sup>, during which temperature remained below 30°C concomitantly with a low PAR. It can also be noticed a period from June 27<sup>th</sup> to July 2<sup>nd</sup> marked by bad weather conditions with some rainfall events during which temperature presented a less pronounced diurnal pattern with smaller temperature ranges. The PAR transmissivity of the chamber was evaluated to be 89% (Pape et al., 2009). During daytime, PAR above canopy, was on average 264  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  higher than below canopy inside the chambers, which was expected due to the presence of plants surrounding the sensor in the chamber and the chamber itself. The relative humidity inside chambers was close to the one measured above the canopy (0.1 to 1.8% higher inside chambers during daytime) and hence was representative of the ambient air. Although the chamber affected temperature, it is important to keep in mind that chambers remained open most of the time and therefore the conditions inside the chamber was affected only during the short period of closure (12 minutes per hour).

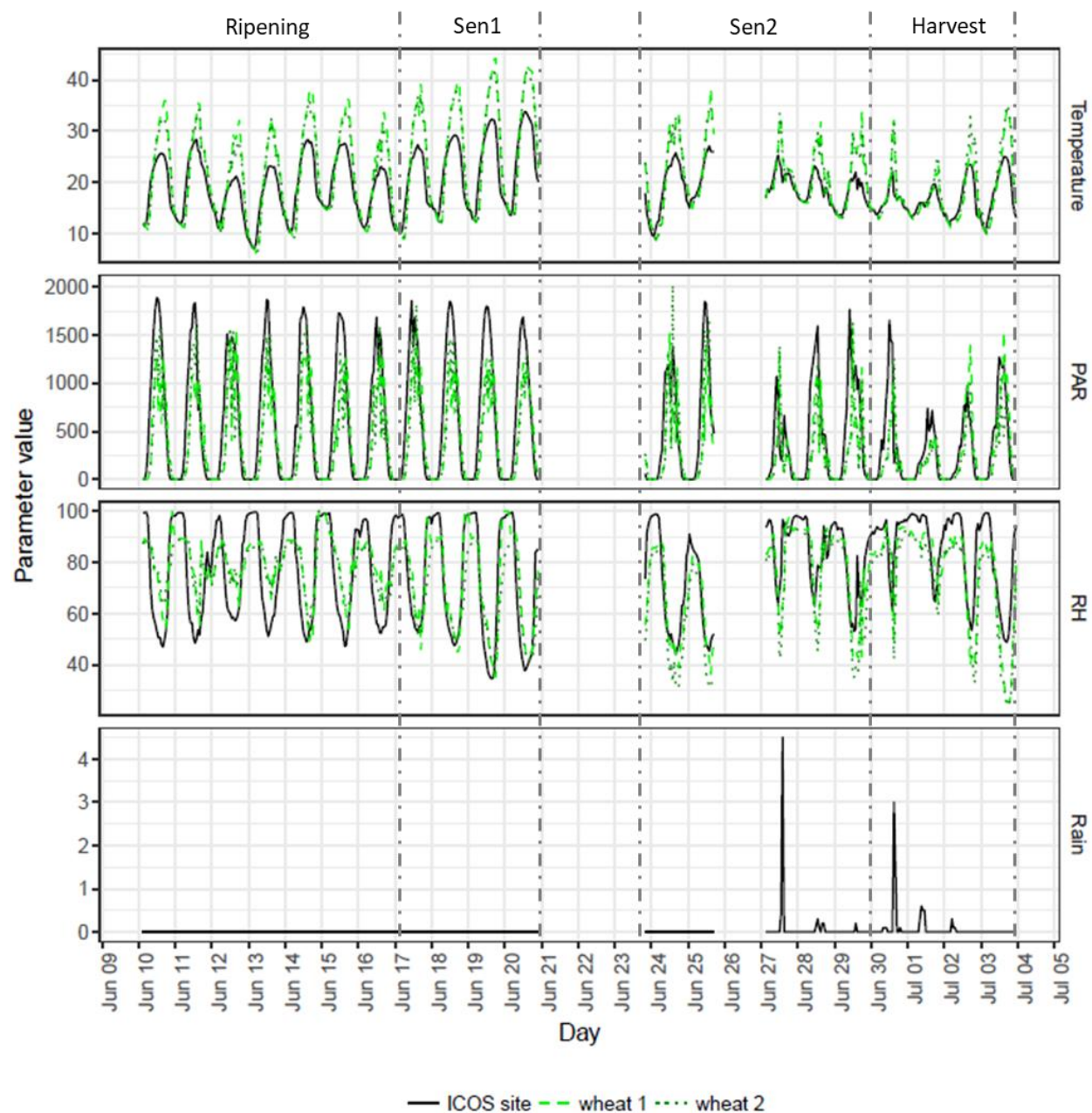
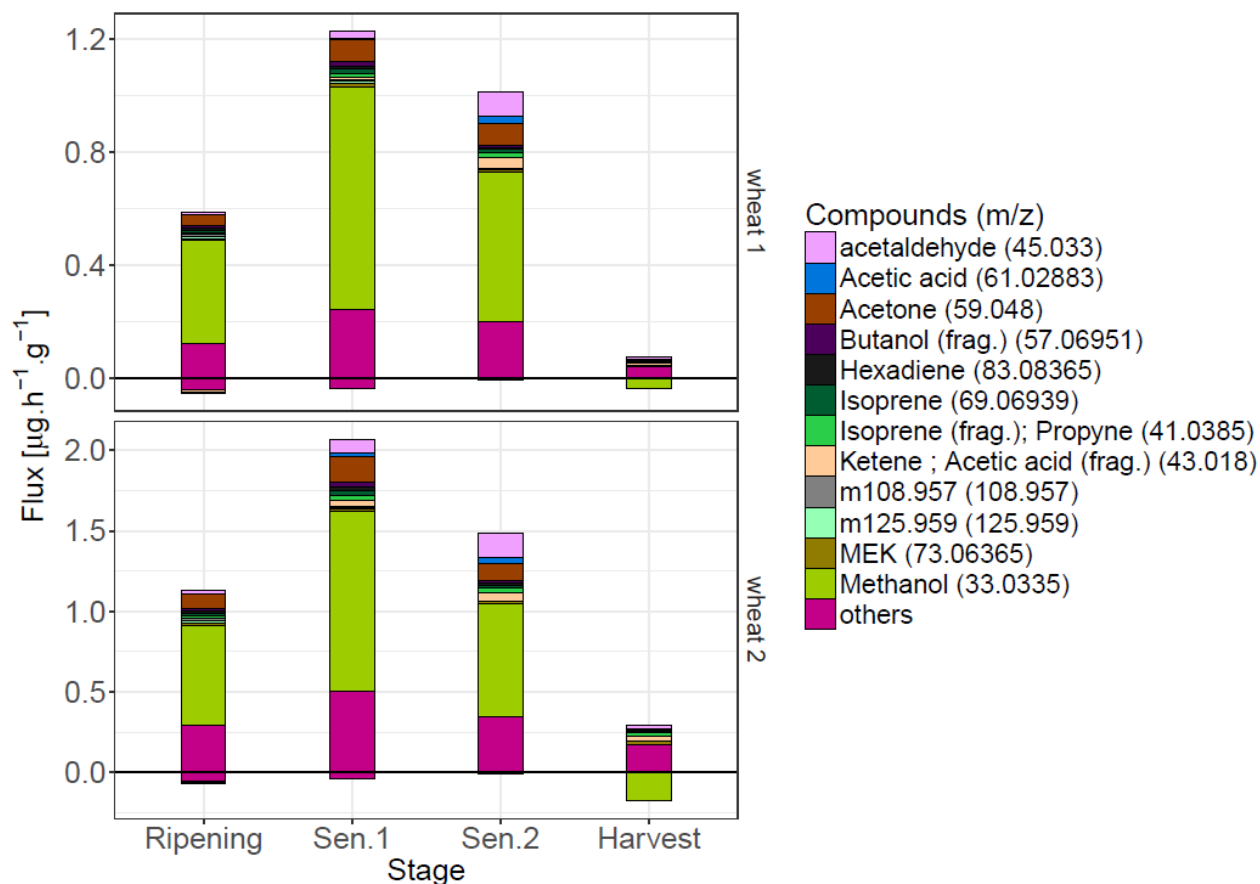


Figure 4-2 Environmental conditions measured inside each chamber (*Wheat\_1*, and *Wheat\_2*) and at 1 meter above canopy (ICOS site). PAR is given in  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , relative humidity (RH) in %, rain in mm and temperature in  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3.2 BVOC fluxes variation between developmental wheat periods

The overall fluxes for the different developmental periods were generally well reproducible (qualitatively and quantitatively) between the two wheat plants (Figure 4-3). Although the overall BVOC emission rate was generally higher for *Wheat\_2* plant, compared to *Wheat\_1*, especially

during *Ripening* (emission rate about twice larger), it remained of the same order of magnitude. The overall emission rate increased during the first period of plant senescence (*Sen1*) and then decreased, during the seconde period of senecence (*Sen2*) and harvest. Deposition occurred mainly during *Ripening* and *Sen1* periods and after harvest for methanol.



**Figure 4-3: Overall BVOC fluxes and composition for each developmental period of wheat plants. We show for comparison all 12 compounds that were among the 5 most exchanged during at least one developmental stage. The category “others” includes the fluxes of all the other detected ions.**

#### 4.3.2.1 Qualitative BVOC fluxes variation

The most exchanged compounds for each developmental period and their contribution to overall fluxes is depicted in Figure 4-3. Notice that the nature of the top emitted compounds varies according to the developmental stage. Therefore we selected all compounds that were among the top 5 compounds for each developmental stage, which represented 12 compounds in total. Together, these compounds represented about 80% of the net overall fluxes for each period, except harvest. In general, the most emitted compounds were: methanol, acetaldehyde, acetic

acid and acetone. Methanol was the most emitted compound for all periods, excepted harvest, contributing to 60%, 59% and 49% to the overall BVOC flux averaged on both chambers during *Ripening*, *Sen1* and *Sen2*, respectively (see Appendix B). During *Ripening*, acetone was the second most emitted compound, contributing 9% to the overall fluxes. During senescence, acetone, acetaldehyde and acetic acid were the most emitted compounds after methanol, contributing, respectively, to 8%, 3% and 1%, to the overall net fluxes during *Sen1* and 8%, 10%, 3% during *Sen2* (see Appendix B). Other compounds also appeared among the most emitted compounds but with a minor contribution to the overall fluxes. These ions were:  $m/z$  69.069 (Isoprene; Methyl butenol fragment),  $m/z$  73.064 (Methyl ethyl ketone),  $m/z$  83.084 (Hexadiene),  $m/z$  108.957 ( $\text{NO}_4\text{P}$ ) and  $m/z$  125.959 ( $\text{NO}_5\text{P}$ ). The potential fragments of acetic acid, isoprene and butanol fragments, at  $m/z$  43.018, 41.039, 57.069, respectively, also appeared among the most exchanged compounds. After harvest, no compounds made a significant individual contribution to overall emissions, but methanol was mainly taken up and represented around 36% of the overall flux magnitude.

### 4.3.2.2 Temporal variation of individual BVOC fluxes

In general, the temporal fluxes variation of the most emitted BVOCs were well reproducible between both wheat plants, and showed a similar trend, despite few differences observed mostly after harvest (Figure 4-4). However, *Wheat\_2* showed emission rates higher than *Wheat\_1* for all compounds. This difference was small for methanol but sometimes reached a factor of 2 for hexadiene, acetone, acetaldehyde and isoprene. Clear diurnal dynamics were observed for most compounds through the whole measurement period, except acetic acid during *Ripening* and ions  $m/z$  108.957 and 125.959 during *Sen2*.

Several temporal trends were noticed during the experimental period among the different compounds. For example, some compounds, such as methanol, acetaldehyde, acetone, isoprene, hexadiene and hexanal, presented a gradual increase in emission rates during *Sen1*, while ions  $m/z$  108.957 and 125.959 emission rates gradually decreased at the beginning of senescence and reached a minimum during *Sen2* and after harvest. Some small deposition events were also noticed for some compounds including acetaldehyde and acetic acid, occurring mainly during *Ripening* and *Sen1*. An important deposition of methanol was observed mainly during after harvest (Figure 4-4).

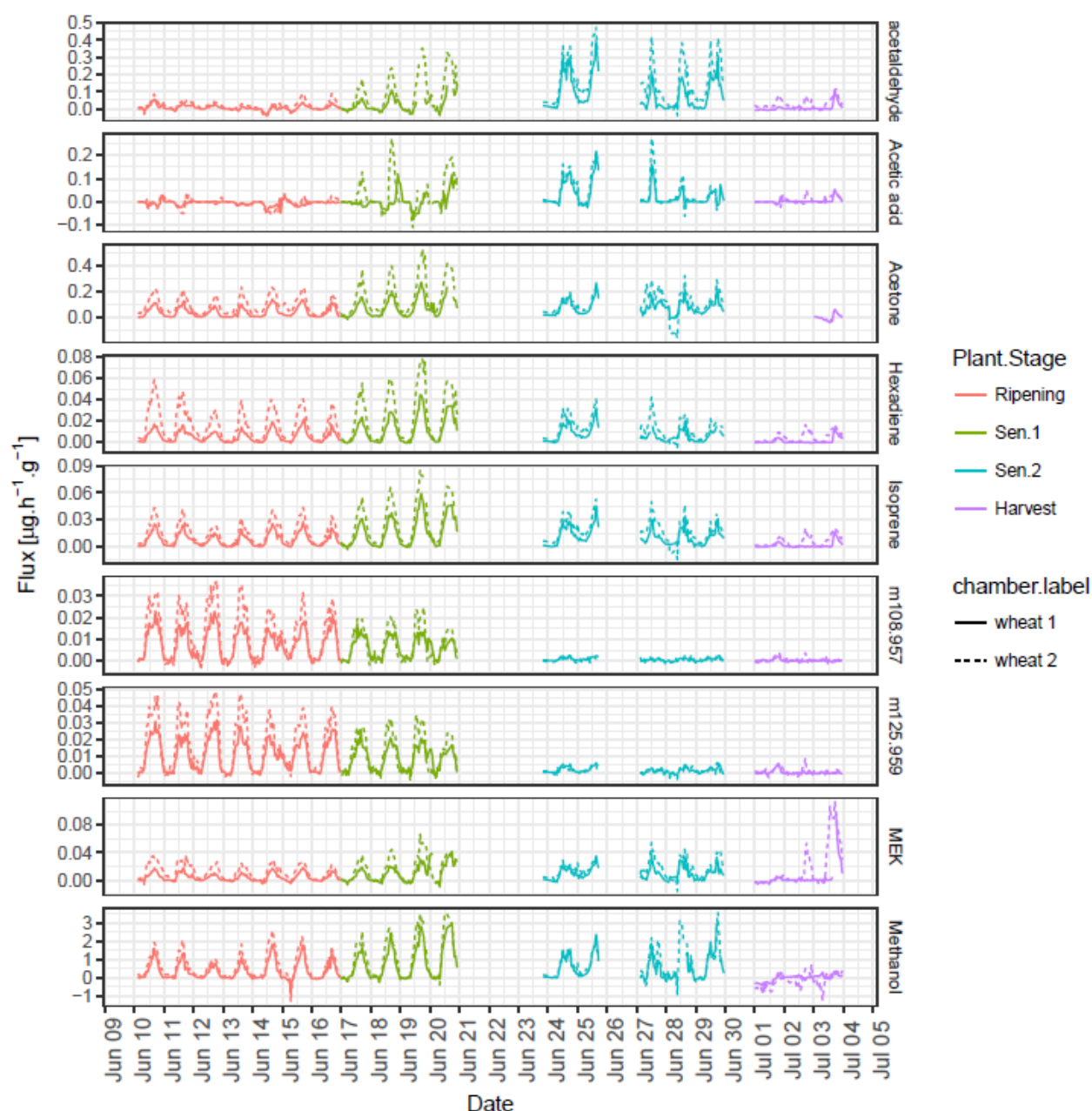


Figure 4-4: Fluxes variation during the measurements period for some of the most exchanged compounds.

To better differentiate the behavior of BVOC emissions during the plant developmental stages, fluxes statistics over each stage are depicted in Figure 4-5. Overall, most compounds presented a larger averaged emission during *Sen1*. We however observed three types of behaviors: (i) methanol, isoprene, hexenal, hexenone, hexadiene and *m/z* 101.092 showed a significant increase in average emission rates from *Ripening* to *Sen1*, a significant decrease during *Sen2*, and a drastic decrease during harvest, turning from a net emission to a net

deposition in the case of methanol; (ii) acetaldehyde and acetic acid showed a significant increase from *Ripening* to *Sen1*, but a further increase during *Sen2*, and a drastic decrease during harvest; (iii) acetone, MEK, and compounds with smaller emissions (category named “others”) showed a significant increase from *Ripening* to *Sen1*, no significant variation during *Sen2*, and a decrease during harvest; (iv) *m/z* 108.957 and 125.959 showed a significant decrease from *Ripening* to *Sen1*, from *Sen1* to *Sen2*, and from *Sen2* to harvest; (v) monoterpenes showed no significant variation from *Ripening* to *Sen1* and to *Sen2*, and a significant decrease from *Sen2* to harvest.

Since BVOC emissions from plants are known to depend strongly on temperature and light conditions, and given the large variation of temperature and light between the different developmental periods investigated here, the differences in emission rate observed between the different periods could be either due to plant development or to variation in temperature and light conditions. The standard emission factors (SEF), calculated for each compound during each developmental stage, depicted in Figure 4-5, can be seen as the emission rates at standard conditions of temperature and light. Thus, the SEF allows comparing the emissions between the different developmental stages while eliminating the effect of temperature and light. Figure 4-5 shows that SEF varied with plant development, but SEF variation were often different when compared to the fluxes. Overall SEF were generally higher during *Sen2*, contrary to fluxes which were either smaller or of similar magnitude between *Sen1* and *Sen2*. Based on SEF, four to five behaviors could be identified: compounds for which SEF increased between stages (acetaldehyde, acetic acid, acetone, isoprene, hexanal), those for which SEF decreased (*m/z* 108.957 and 125.959), those for which SEF decreased from *Ripening* to *Sen1* then increased (methanol, MEK, monoterpenes), those for which SEF increased from *Ripening* to *Sen1* then decreased (*m/z* 101.092), while hexadiene SEF remained stable.

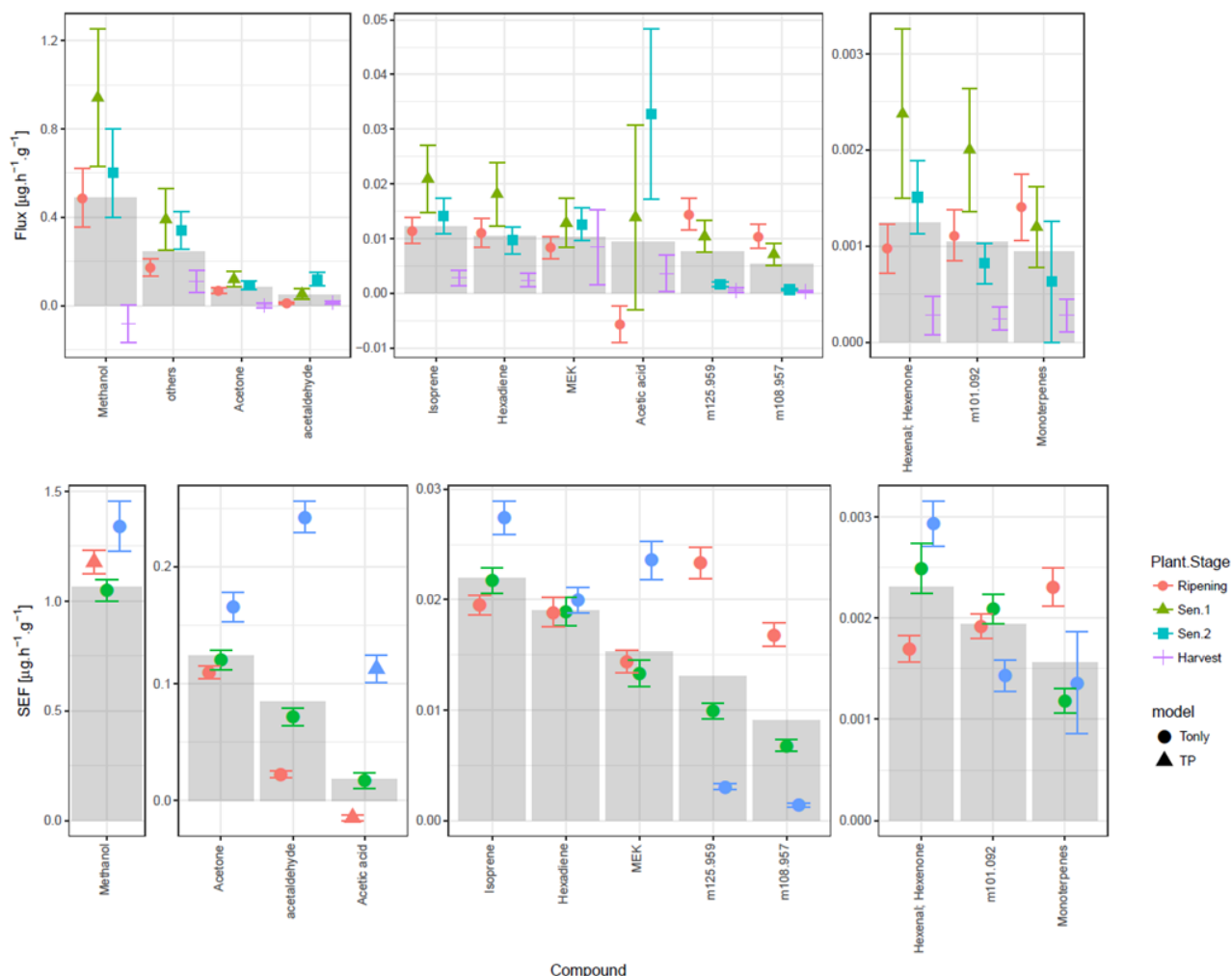


Figure 4-5. Top: Mean fluxes ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) estimated in each developmental period (dots), corresponding 95% confidence interval (error bars), and mean fluxes over the entire measurement period (grey bar). Bottom: standard emission factor SEF at standard temperature ( $30^{\circ}\text{C}$ ) and light ( $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) estimated in each developmental period (dots), corresponding 95% confidence interval (error bars), and SEF estimated on the whole measurement period (grey bar). SEF were obtained by fitting the measured flux with the temperature and light dependency (TP) or the temperature dependency only (Tonly) model given by (Guenther et al., 1995) as explained in the text. The model with highest  $R^2$  was selected. The  $R^2$  coefficients are provided in Appendix B. SEF are not shown for harvest since there was no plant left in the chamber, apart from a small portion of the plant stems. Compounds were grouped by similar scale of mean emission to facilitate visualization, only the y-scale is changing between groups.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Flux dynamics in relation with vegetation development

Grass species, which include wheat as the most widespread cultivated grass species, are known to emit relatively large amounts of oxygenated VOCs and some monoterpenes (Fukui and Doskey, 2000; Karl et al., 2009; Kirstine et al., 1998). As expected, oxygenated compounds dominated the

exchanges between wheat plants and the atmosphere, with methanol being the most emitted compound during all developmental stages, while acetone, acetaldehyde and acetic acid were the next most emitted compounds (Figure 4-3). These findings are also in good agreement with recent literature studies on grass species including wheat with methanol, acetaldehyde, acetic acid and acetone dominating BVOC fluxes (Bachy, 2018; Bachy et al., 2016; Gonzaga Gomez et al., 2019; Graus et al., 2013; Mozaffar et al., 2018).

Our study showed many BVOC species were released in larger amounts as the plants entered senescence, with the emission rates decreasing thereafter as plant leaves turned yellow and entered chlorosis phase. It has been suggested that, for some BVOC, higher emissions occurring during the senescence may originate from the breakdown of cellular structures, cell organelles and macromolecules to nutrients remobilization (Mozaffar et al., 2018; Rottenberger et al., 2005). In addition, chlorosis is likely to increase BVOC diffusion through a degraded epidermal layer (Mozaffar et al., 2018). Thus, BVOC emissions are expected to rise as the leaves turn yellow and degradation increases. However, our observations pointed towards decreased BVOC emissions during the chlorosis phase, which was probably due to unusual weather conditions during that period, that is, important rainfall and low temperatures. Indeed, given the chemical properties of some compounds, such as solubility or their origin within plants, like internal pools and enzymatic production reactions, emissions of these compounds are expected to decrease when temperature decreases (Cojocariu et al., 2004; Hayward et al., 2004) as observed in *Sen2*. Standard emission factors were therefore useful to distinguish environmental conditions from endogenous variations as our study exhibited increases of SEF for most compounds during chlorosis, except *m/z* 101.092, 108.957, 125.959 and monoterpenes. Hence for most compounds, our data showed that senescence induces larger standard emissions despite the presence of rain which may have increased deposition of soluble compounds during *Sen2* (Bachy, 2018; Holzinger et al., 2001).

In the following sections the most exchanged compounds are discussed more in details and compared with literature findings.

## 4.4.2 Compounds with increasing emissions during senescence

### 4.4.2.1 Methanol

Methanol emission rates have already been found to increase with plants senescence in preceding studies (Bachy, 2018; Mozaffar et al., 2018). However, in those studies, emission rates of these compounds increased slowly at the beginning of senescence reaching a maximum emission rate during chlorosis, contrary to our results where methanol emissions decreased during the first phase of senescence (*Sen1*). Methanol emitted by plants is known to originate from the enzymatic process of pectin demethylation in the cell wall by Pectin Methyl Esterase (PME) activity (Fall, 2003), occurring during growth or other events impacting the cell wall structure such as biotic and abiotic injuries, leaf abscission and senescence (Bachy et al., 2016; Karl et al., 2005; Mozaffar et al., 2018). Furthermore, Warneke et al. (1999) showed that the thermochemical Maillard reaction can produce OVOCs even at typical ambient temperature (20-40°C). The wetting of leaves acts then as a desorption process that replaces OVOCs attached to the leaves by highly polar water molecules. OVOCs can then be released to the air by Henry equilibrium. This wetting-drying cycle was shown to be an efficient emission process that can last several tens of cycles (Warneke et al., 1999). Thus, an increase in methanol emissions is expected with the progress of senescence. This trend has been reported before for maize (Mozaffar et al., 2018) and wheat plants (Bachy, 2018). In our study methanol standard emissions factors first decreased slightly at the beginning of senescence, and increased when plants were turning yellow (*Sen2*). Poor weather conditions during chlorosis, with a decrease in temperature and some rain (Figure 4-2), hence explains the observed decrease in the measured methanol fluxes. Indeed methanol emissions decrease with decreasing temperature. Moreover, methanol is highly soluble ( $\geq 100$  mg/mL at 70° F; NTP, 1992) making it readily deposited on dew-wet surfaces (Bachy, 2018; Holzinger et al., 2001; Laffineur et al., 2012; Wohlfahrt et al., 2015).

### 4.4.2.2 Acetone

Increase in acetone emissions during plant senescence and biomass decay have previously been reported in literature (Bachy, 2018; Karl et al., 2003; Mozaffar et al., 2018; Warneke et al., 1999). Although acetone fluxes were bidirectional in the present study, average net flux always resulted in net emissions for all the investigated periods. Contrary to our observations, in the

study of Bachy et al. (2018), acetone was on average deposited before wheat plants entered senescence but was emitted during senescence. This difference may be explained by soil uptake in Bachy et al. (2016). Schade and Goldstein (2001) found temperature to be the main factor regulating acetone emissions. Acetone is known to be produced in plants via cyanogenic pathway (Fall, 2003). In this pathway, amino acids are converted into cyanogenic glycoside which is stored in the cell vacuole. Impacts on cell wall structure, resulting from the senescence process, may favour the contact of cyanogenic glycoside with  $\beta$ -glucosidase, a cell wall enzyme. This reaction leads to acetone cyanohydrin that subsequently reacts with another cell wall enzyme, hydroxynitrile lyase, to form acetone and hydrogen cyanide. This mechanism together with abiotic degradation through the Maillard reaction that was also reported for acetone (Warneke et al., 1999) may explain the acetone standard emission increase during the two senescence periods (*Sen1* and *Sen2*) (Figure 4-5).

### 4.4.2.3 Acetaldehyde

The sharp increase in acetaldehyde emissions during leaf senescence in this study is in good agreement with previous studies on maize (Mozaffar et al., 2018), wheat (Bachy, 2018) and tree species (Rottenberger et al., 2005). Although strong exponential temperature dependency of acetaldehyde emissions by plants is a known feature (Bachy, 2018; Cojocariu et al., 2004; Das et al., 2003; Hayward et al., 2004; Karl et al., 2005), it is clear from the SEF that the observed acetaldehyde increase was endogenous during chlorosis (Figure 4-5). Similarly to our observations, in the study of Bachy (2018) over a wheat field, acetaldehyde emissions increased when senescence begun, with higher emissions during leaves chlorosis. In their study, the acetaldehyde contribution to the overall BVOC emissions during *Sen1* (2%) and *Sen2* (6%) was similar to our findings, being 3% and 10% during *Sen1* and *Sen2*, respectively (see Appendix B). However, Mozaffar et al. (2018), investigating BVOC emissions from senescent leaves of maize under controlled environmental conditions, found a delayed increase in acetaldehyde emissions, starting only during leaves chlorosis. In addition, in their study a pronounced emission increase was observed about 2 days after leaf chlorosis started and 2 days before the completeness of chlorosis. Although missing data do not allow a strict comparison of our study with Mozaffar et al. (2018), acetaldehyde emissions increased on 24<sup>th</sup> and 25<sup>th</sup> June (Figure 4-4), which is about 2 days after photosynthesis went down to zero and chlorosis started (Figure 4-1). In terms of

processes, the peroxidation of fatty acid by reactive oxygen species (ROS) might be the responsible mechanism for the production of acetaldehyde (Jardine et al., 2009) during the senescence period, as discussed by Mozaffar et al. (2018). It has also been suggested that acetaldehyde emissions could originate from internal pools (Hayward et al., 2004), and that increased emissions during leaves senescence could result from the breakdown of cellular structures and degradation of cell organelles (Rottenberger et al., 2005), although these two studies were based on trees.

#### **4.4.2.4 Acetic acid**

The increase of acetic acid emissions during senescence (Figure 4-5) observed here is consistent with the study of Mozaffar et al. (2018) for maize leave emissions. On the contrary, in the study of Bachy et al. (2018), acetic acid fluxes resulted in an average net uptake during wheat senescence. Given the scale of their flux measurements (ecosystem level), the authors invoked the possible role of soil as an important acetic acid sink which could explain the net uptake observed during senescence. Indeed, it has been demonstrated that soil may act as an important sink for acetic acid (Bachy et al., 2016). This hypothesis could explain the divergence between the ecosystem scale (Bachy, 2018) and plant scale studies (this study and Mozaffar et al., 2018). A further explanation would be the ambient level of acetic acid. Indeed the deposition flux of a deposited compound increases with increasing its ambient level as is well known for instance with formic and acetic acids (Kuhn et al., 2002; Seco et al., 2007).

In terms of processes, the abiotic Maillard reaction was shown to be very effective for producing acetic acid (Warneke et al., 1999). Mozaffar et al. (2018) showed good consistency of their increased acetic acid emissions measurements with that mechanism during leaf senescence. Another process that may favor acetic acid emissions is the decrease of leaf pH. Indeed, it has been demonstrated that decrease in apoplastic pH leads to acetic acid emissions by displacing the acid-base equilibrium towards the acid form (its conjugate base being acetate) and subsequently promoting the aqueous-to-gaseous transfer by Henry equilibrium (Gabriel et al., 1999). Hill et al. (2002) found a decrease in apoplastic pH with increasing leaf age (old leaves have a lower apoplastic pH than young leaves). Thus, the observed increase in acetic acid emissions during senescence, in the present study, may have resulted from a combination of a decrease of apoplast pH in senescent wheat leaves and Maillard reaction in conjunction with wetting-drying cycles.

#### 4.4.3 Acetic acid and methanol uptake during wheat development

Acetic acid uptake from other cereal species (Bachy et al., 2016; Kesselmeier et al., 1998) and wheat (Bachy, 2018; Gonzaga Gomez et al., 2019) has been reported before and is well in line with our results during *Ripening*. As already discussed, acetic acid exchange results from both the gas-to-liquid Henry equilibrium and the acid-base equilibrium in the apoplast as well as in any wet surface. As a result, acetic acid can either be emitted or taken up by plants depending on the concentration gradient between the plant and the atmosphere. If acetic acid concentration in the atmosphere is larger than in the plant it is deposited. During plant development, acetate and acetic acid may be converted to acetyl-CoA in the symplast and enter the plant metabolism, such as Krebs cycle (TCA, TriCarboxylic Acids cycle) (Seco et al., 2007). Thus this process allows maintaining a concentration gradient and, consequently, the continuous uptake of acetic acid by the living plant. This process ends up with senescence, which may explain the switch from bidirectional exchange to emission during that stage (Figure 4-4).

Methanol uptake observed after harvest in this study may have resulted from its deposition and dissolution on wet surfaces following rainfall events. Indeed, methanol which is soluble in water can be taken up on water films that appear on the plant parts under wet conditions such as reported before (Bachy, 2018; Holzinger et al., 2001; Laffineur et al., 2012; Wohlfahrt et al., 2015). In addition, after harvest the amount of biomass in the cuvette was small and no growth process occurred, which may explain that no significant methanol emission was observed during that stage.

#### 4.4.4 *m/z* 73.064 emission during harvest

The *m/z* 73.064 ion may correspond to methyl ethyl ketone (MEK). It has been suggested that MEK emissions from plant may come from a reduction reaction of MVK, an isoprene oxidation product produced during oxidative stress (e.g. heat stress). 2-Butanol and 3-Butene-2-ol are also pointed as a source of biogenic MEK, but to a minor extent (Cappellin et al., 2019). In this study the ion *m/z* 73.064 presented a gradual increase in emission rates during the senescence stages and a noticeable peak in emissions two days after cutting wheat plants (Figure 4-4).

#### 4.4.5 Terpenes exchanges

Isoprene emissions increased gradually as senescence started (*Sen1*) and decreased when wheat plants entered chlorosis (*Sen2*) (Figure 4-4). However, when considering emissions in standard conditions (SEF) an additional increase is found during chlorosis (*Sen2*) (Figure 4-5). Isoprene increase with plant senescence have been reported before for wheat (Bachy, 2018) and maize (Mozaffar et al., 2018).

Much smaller, but significantly, emissions were measured for the  $m/z$  137.133 compounds (potentially monoterpenes) with a minor contribution to the overall emissions during all measured periods (see Appendix B). The emission rate of  $m/z$  at 137.133 was in general an order of magnitude smaller than isoprene. A clear significant decrease of the  $m/z$  137.133 standard emissions factors is noticed when plants entered senescence (Figure 4-5). This is consistent with literature where these compounds were found to present higher emissions during the early developmental stages of leaves and reduced emissions upon maturity and senescence for several plant species (Bracho-Nunez et al., 2011; Holopainen et al., 2010; Mozaffar et al., 2018). This relation between monoterpene emissions and plant development has been related to the antimicrobial or antifungal properties of these compounds and their great requirement in young leaves which are more susceptible to herbivores and pathogens attacks than mature leaves (McCall and Fordyce, 2010). However, in the study of Bachy (2018), at the ecosystem level, monoterpenes emissions increased when wheat plants entered senescence. Monoterpenes emissions from soils have been reported before (Abis et al., 2018; Hayward et al., 2001). Thus, the monoterpene emission increase found in Bachy (2018) may have resulted from soil emissions which might explain the divergence between their results and ours.

#### 4.4.6 $m/z$ 108.957 and 125.959: compounds decreasing emissions with wheat senescence

Both compounds presented the same flux temporal trend with emission rates decreasing gradually as plants entered senescence and reaching minimum values during the second period of senescence and harvest (Figure 4-4). The  $m/z$  125.959 and 108.957 may correspond to nitrogenated compounds with the chemical formula  $\text{NO}_5\text{P.H}^+$  and  $\text{NO}_4\text{P}^+$ , respectively, although this is not a sure identification but rather some candidates that correspond very precisely to the mass and which may correspond to a single compound since they are quite well correlated to

each other. To our knowledge this is the first report of these compounds in literature, especially in BVOC emission studies from crops. They are unlikely a chamber contaminant since they were not emitted by the empty chamber. In addition, if they came only from the chamber, they would remain stable throughout the experiment while a clear daytime cycle is observed as well as a decrease during senescence.

#### 4.4.7 GLV exchanges during wheat development

The ions at  $m/z$  99.079 and 101.092 were also detected in this study, and might represent hexenal and hexenol compounds, respectively, which are known as “green leaf volatiles” (GLV). In earlier studies these GLV compounds appeared to dominate BVOC emissions from wheat plants (Butter et al., 1985; König et al., 1995; Piesik et al., 2011) in contrast to our results. GLV compounds have antibiotic properties and inhibit the invasion of bacteria and other microorganisms into damaged tissues (Croft et al., 1993). This is why they are known to be released from plants following mechanical tissue damage (Fall et al., 1999). Thus, in previous studies plants may have suffered further tissue damages, which could explain the larger emissions of these compounds. These compounds presented increased average emission rates at the beginning of senescence (*Sen1*), and a decrease during *Sen2*. The standard emission factors for these compounds varied in a different way. The  $m/z$  99.079 (hexenal) compound showed a SEF increasing up to the end of the senescence. For the  $m/z$  101.092 (hexenol) compound, the SEF presented no significant difference at start of senescence but a significant decrease during the second period of senescence was observed. GLV production is known to originate from the oxidation of fatty acids, catalyzed by 13-lipoxygenase (13-LOX) (Dudareva et al., 2013). Fall et al. (1999) found an increase in emissions of cis-3-hexenal as detached aspen leaves dried out. The authors proposed that during leaf drying, cellular water levels declined until cellular structures began to collapse. This collapse is likely to induce the formation of hexenal and hexenal compounds by increasing the oxidation of fatty acids such as  $\alpha$ -linolenic acid which may be released from membrane lipids. Holopainen et al. (2010) reported GLV dominating VOC emission profile during the later stages of senescence and leaf abscission of *Betula pendula* Roth, and suggested that the disintegration of cellular organelles and dying cells were related to these compound emissions. Mozaffar et al. (2018) showed high hexenal emissions during maize leaf

senescence, and suggested that it could result from an increase in fatty acid oxidation in order to provide energy for the senescence process.

## 4.5 Conclusions

In this study, BVOC exchanges from wheat plants were investigated from maturity to senescence and after harvest. With regard to the composition of emissions during the different investigated plant developmental periods, methanol was the most emitted compound (49 – 59% of the overall flux) followed by acetone, during ripening and beginning of senescence (7.5 – 8.2% of the overall flux). It was also noticed an increase in the contribution of acetaldehyde and acetic acid to the overall emissions as senescence progressed (from 1.6 to 9.7% and from 0.7 to 2.7% of the overall flux). We also showed in this study that the amounts of BVOC exchanges varied significantly between the different developmental investigated periods. The overall BVOC emissions appeared to be twice as large during senescence compared to ripening. Standard emission factors, calculated for the most exchanged compounds, increased as senescence progressed for most of the compounds. In addition, BVOCs were emitted in small, less than 3 times the overall BVOC emission during ripening, but significant amounts from wheat stems during the period after harvest. This suggests that after harvest, the wheat stems left in the field may be a non-negligible source of BVOC. However, the measurements lasted only 4 days after the harvest. In order to consolidate these results it may be important to measure for a longer period after harvest and reproduce these measurements under similar conditions (soil, climate, agricultural practices) on the same species, preferably using more measuring chambers.

Coming to modelling BVOC emissions, and in particular oxygenated compounds, these results suggest that the current practice of assigning SEFs by default to the entire plant season without considering larger emissions during plant senescence, may lead to an underestimation of these emissions by wheat plants and possibly other crop species.

## Acknowledgements

This study was supported by the region Île-de-France (DIM R2DS, Développement soutenable Réseau francilien de Recherche sur le Développement Soutenable, project n° 1656), ADEME (COV3ER, project n°1562C0032 and RAVISA, project n° 1762C0006) and the EU ICOS Research Infrastructure. The PTR-Qi-ToF-MS is a national instrument supported by ANAEE-FR

services (ANR project n°11-INBS-0001). We gratefully thank Dominique Tristant and Yves Python from the AgroParisTech farm for giving access to the fields and sharing their information on practices, and Pascal Duprix for helping building the chambers.

## Chapitre 5. Evaluation de la capacité du modèle MEGAN 2.1 à représenter les émissions de COVb mesurées

---

Notre objectif dans cette analyse est de comparer les valeurs de facteurs d'émission (EF) ainsi que des autres paramètres clé du model MEGAN 2.1 (Guenther et al., 2012) attribuées par défaut aux couverts agricoles avec les valeurs ajustées à partir de nos mesures sur les plantes de blé, maïs et colza. Cette analyse doit permettre d'évaluer la capacité du modèle à prédire les émissions de COVb par ces espèces avec les paramètres donnés dans l'article de Guenther et al. (2012).

Nous avons démontré que pour plusieurs composés le facteur d'émission change significativement entre espèce (blé, maïs et colza, Chapitre 3) et entre les différents stades de développement investigués (maturation, début et fin de senescence, Chapitre 4). Dans le modèle MEGAN 2.1 les espèces sont groupées en types fonctionnels qui sont différenciées par leur facteur d'émission et d'autres paramètres, tandis que l'effet de l'âge des feuilles sur les estimations des émissions est pris en compte à travers un facteur d'activité lié à l'âge  $\gamma_A$ . Par exemple, pour le méthanol, monoterpènes et isoprène le modèle considère que les émissions varient entre les feuilles jeunes, en croissance, mature et sénescente. Cependant le facteur  $\gamma_A$  attribué à d'autres composés, notamment l'acétone, l'acétaldéhyde, acide acétique, reste constant pour les différents âges de feuilles. On peut donc aussi évaluer le paramètre  $\gamma_A$  donné par le modèle pour la prise en compte du stade de développement sur les estimations des émissions de COVb.

### 5.1 Estimations des émissions de COVb par le modèle MEGAN avec ou sans optimisation des paramètres du modèle

On considère le modèle MEGAN 2.1 tel que décrit dans l'article de Guenther et al. (2012), en prenant constants les paramètres  $\alpha$ ,  $C_P$ ,  $T_{opt}$ ,  $T_S$ ,  $C_{T_2}$  et  $E_{opt}$ . Ne disposant pas des données de température au niveau de la chambre 10 jours avant le début des mesures on a également pris

constant égaux à  $T_S$  les paramètres  $T_{24}$  et  $T_{240}$ . On prend en compte les 3 facteurs d'activité prenant en compte la dépendance en température  $\gamma_T$ , en rayonnement  $\gamma_P$ , et le stade de développement  $\gamma_A$  :

$$E = \epsilon\gamma = \epsilon\gamma_T\gamma_P\gamma_A \quad \text{Equation 5-1}$$

$$\gamma_P = (1 - LDF) + LDF \underbrace{\frac{C_P\alpha Q}{\sqrt{1 + \alpha^2 Q^2}}}_{\text{émissions type isoprène}} \quad \text{Equation 5-2}$$

$$\gamma_T = (1 - LDF) \underbrace{\exp(\beta(T - T_S))}_{\text{émissions type monoterpènes}} + LDF E_{opt} \underbrace{\frac{C_{T_2} \exp\left(\frac{C_{T_1}(T - T_{opt})}{RTT_{opt}}\right)}{C_{T_2} - C_{T_1} \left(1 - \exp\left(\frac{C_{T_2}(T - T_{opt})}{RTT_{opt}}\right)\right)}}_{\text{émissions type isoprène}} \quad \text{Equation 5-3}$$

Afin d'évaluer les performances des paramètres fournis avec le modèle MEGAN 2.1 pour les différents composés on réalise 4 type de simulation : (1 : EF) en estimant le facteur d'émission  $\epsilon$  seulement, (2 : EF, LDF) en estimant les paramètres  $\epsilon$  et LDF, (3 : EF, LDF,  $\beta$ ) en estimant les paramètres  $\epsilon$ , LDF et  $\beta$ , et (4 : EF, LDF,  $\beta$ ,  $C_{t1}$ ) en estimant les paramètres  $\epsilon$ , LDF,  $\beta$  et  $C_{t1}$ . Dans chaque simulation la valeur des paramètres non estimés est celle donnée par défaut par le modèle MEGAN 2.1. Les estimations des paramètres sont réalisées en minimisant l'erreur au carré du modèle par rapport aux mesures en utilisant la fonction `fminsearch` du package R `pracma`. Les valeurs par défaut fournies par MEGAN 2.1 sont utilisées comme valeurs d'initialisation dans la minimisation et on impose  $1 \geq LDF \geq 0$ ,  $\beta > 0$ , et  $C_{t1} > 0$ .

### 5.1.1 Modélisation des émissions du blé à plusieurs stades de développement

Cette estimation est réalisée pour chaque composé séparément, sur les mesures réalisées sur les 2 chambres blés conjointement, et uniquement pendant la période de maturation. Pour estimer la valeur du paramètre  $\gamma_A$  pour les périodes *Sen1* et *Sen2* une régression linéaire est ensuite réalisée

entre les émissions prédites par chaque modèle ajusté sur la période de maturation et les émissions mesurées pendant les périodes *Sen1* et *Sen2*, respectivement. Le paramètre  $\gamma_A$  est donc posé égal à 1 pour la période de maturation, comme dans MEGAN 2.1. Pour cela la fonction `lm` sous R a été utilisée. Finalement une régression linéaire du modèle obtenu a été réalisée, incluant  $\gamma_A$ , sur l'ensemble des 3 périodes : maturation, *Sen1*, et *Sen2*, pour évaluer la qualité du modèle via le coefficient de détermination  $R^2$  (il a été vérifié que la pente de la régression linéaire était égale à 1 pour la période de maturation ce qui valide l'estimation des paramètres). Cette analyse a été focalisée sur les principaux composés échangés : acétaldéhyde, acide acétique, acétone, et méthanol. Les valeurs des paramètres obtenues pour chaque simulation sont présentées (Figure 5-2) et les prédictions des modèles comparées avec les mesures sur la Figure 5-1.

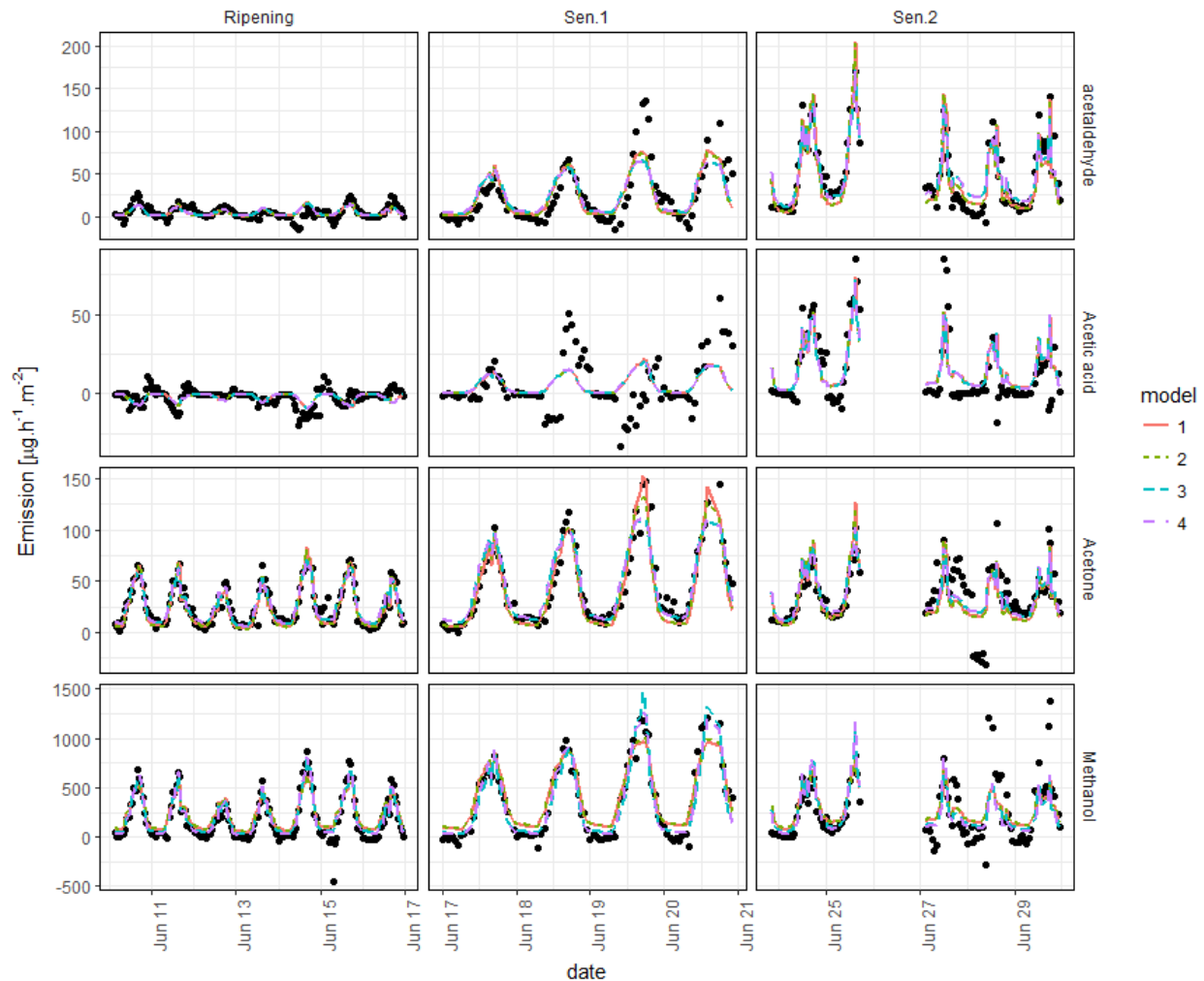


Figure 5-1: Flux mesurés pour les 2 chambres blé (points) et flux prédit par le modèle MEGAN 2.1 interpolé (lignes) avec comme paramètres libres EF (1), EF et LDF (2), EF, LDF, et  $\beta$  (3) et EF, LDF,  $\beta$ , et  $C_{t1}$  (4).

On note que les prédictions du modèle sont bonnes ( $R^2 > 0.8$ ) indépendamment de la simulation considérée, sauf pour l'acide acétique.

Pour l'acétone et le méthanol on obtient des facteurs d'émissions proches de ceux proposés par le modèle MEGAN 2.1, et ce pour toutes les simulations 2, 3, et 4, et dans une moindre mesure la simulation 1. Bachy (2018) trouvent un facteur d'émission plus faible que MEGAN 2.1 à maturité et plus fort lors de la senescence. Une des raisons pourrait être que pour le méthanol, MEGAN 2.1 est basé sur des données de chambres comme nous alors que Bachy et al. (2018) sont basés sur des flux à l'échelle de l'écosystème incluant donc du dépôt en conditions de maturité et éventuellement des repousses ou des émissions du sol en phase de senescence.

Pour l'acétaldéhyde et l'acide acétique les facteurs d'émissions présentent un écart important avec ceux proposés par le modèle MEGAN 2.1, mais comparable à celui identifié par Bachy et al. (2018). A nouveau pour ces composés cette différence était attendue car le modèle MEGAN 2.1 modélise l'acétaldéhyde et l'acide acétique conjointement dans une même catégorie générale de COVb bidirectionnels.

Pour l'acide acétique les prédictions du modèle sont mauvaises ( $R^2 < 0.47$ ) indépendamment de la simulation considérée. Une observation similaire a été faite dans l'étude de (Bachy, 2018). On note également qu'il s'agit du seul composé présentant un facteur d'émission négatif pendant la maturation et des valeurs négatives de  $\gamma_A$  pour *Sen1* et *Sen2* indiquant un passage d'une déposition nette à une émission nette. On en conclut que le modèle MEGAN 2.1 est probablement peu adapté pour décrire les flux de ce type de composés, au moins pour les cultures de blé. Il pourrait être intéressant d'évaluer si cette baisse de performance est également retrouvée pour d'autres composés ayant un comportement similaire et pour les autres espèces. On note que le modèle MEGAN 2.1 modélise tous les flux des composés de la catégorie *Bidirectional VOC* conjointement. Il est donc possible que le modèle prédise correctement le cumul des flux de ces composés. L'acétaldéhyde et l'acide acétique sont les principaux composés émis de cette catégorie dans cette étude. On a donc évalué les performances de MEGAN 2.1 pour prédire le cumul de ces deux composés. Les résultats sont reportés dans les Annexes C. On voit que la qualité de la prédiction est améliorée mais reste limitée ( $R^2 < 0.76$ ) indépendamment du nombre de paramètres laissés libres dans la simulation.

Les facteurs LDF estimés sont proches de ceux proposés par MEGAN 2.1, sauf pour l'acétone dont les émissions semblent avoir une plus forte dépendance à la lumière que ce qui est considéré dans MEGAN 2.1. Bachy et al. (2018) rapportent une plus faible valeur de LDF pour l'acétone (LDF=0.03). On observe que c'est également le seul composé présentant le gain en termes de performance de prédiction lorsque le paramètre LDF est estimé à partir de nos données ( $R^2 = 0.815$  sans estimation de LDF et  $R^2 = 0.820$  avec<sup>1</sup>). Cela semble donc indiquer que ce comportement est bien présent dans nos données et n'est pas un artefact de l'interpolation du modèle.

---

<sup>1</sup> Le niveau de significativité de cette différence reste à évaluer.

## Chapitre 5 : Evaluation de la capacité du modèle MEGAN 2.1 à représenter les émissions de COVb mesurées

Pour tous les composés les facteurs  $\beta$  estimés sont proches de ceux proposés par MEGAN 2.1, pour toutes les simulations considérées (3 et 4). Bachy et al. (2018) avaient estimé des facteurs  $\beta$  plus élevés pour l'acétaldéhyde et pour l'acétone que ceux que l'on trouve dans notre étude.

On trouve des valeurs de  $C_{t1}$  proches de ceux proposés par MEGAN 2.1, sauf pour le méthanol pour lesquels on trouve une valeur 2 fois plus importante. Cela pourrait traduire une réponse en température plus forte mais il est également possible que cela provienne des effets des variations de températures à moyen terme que l'on a pas inclus dans le modèle ici (paramètres  $T_{24}$  et  $T_{240}$  dans Guenther et al.(2012), considérés constants et égaux à  $T_S$  dans notre étude).

Finalement les facteurs  $\gamma_A$  estimés pour *Sen1* et *Sen2* sont stables sur toutes les simulations. Pour le méthanol on trouve peu de variation pendant la sénescence avec des valeurs de  $\gamma_A$  proches de celles proposées dans le modèle MEGAN 2.1 ( $\gamma_A = 1.2$ ), mais plus faibles que celles estimées par Bachy (2018). Pour l'acétone on trouve une augmentation de 50% des émissions pendant la deuxième phase de la sénescence ( $\gamma_A = 1.5$ ) alors qu'aucune variation n'est présente dans le modèle MEGAN 2.1. Enfin pour l'acétaldéhyde et l'acide acétique on trouve de très importantes augmentation des émissions pendant la *Sen1*, encore plus accentuées pendant *Sen2*, alors qu'aucune variation n'est modélisée dans MEGAN 2.1. Pour l'acétaldéhyde nos estimations sont comparables à celles réalisées par Bachy (2018).

On conclut donc pour les cultures de blé que :

- Le modèle MEGAN 2.1 permet de bien prédire les émissions d'acétaldéhyde, d'acétone et de méthanol, moyennant un ajustement de certains paramètres.
- Il ne permet pas de bien prédire les flux d'acide acétique, même en laissant jusqu'à 5 paramètres du modèle libres, indiquant que d'autres mécanismes restent peut être à être modélisés pour ce type de composé. Un mécanisme possible à investiguer est l'existence d'une dépendance des dépôts aux concentrations ambiantes de COVb pour ce type de composés.
- Il propose des valeurs des paramètres du modèle compatibles avec nos observations pour le méthanol.
- Les valeurs de paramètres proposés par le modèle (Guenther et al., 2012) ne permettent pas de représenter les fortes variations des flux d'acétaldéhyde et d'acide acétique lors de la sénescence.

- Les différences de facteurs d'émissions et de paramètres observées entre notre étude et Bachy (2018) peuvent être expliquées par la différence entre les systèmes observés : l'écosystème pour Bachy (2018) et la plante pour notre étude.

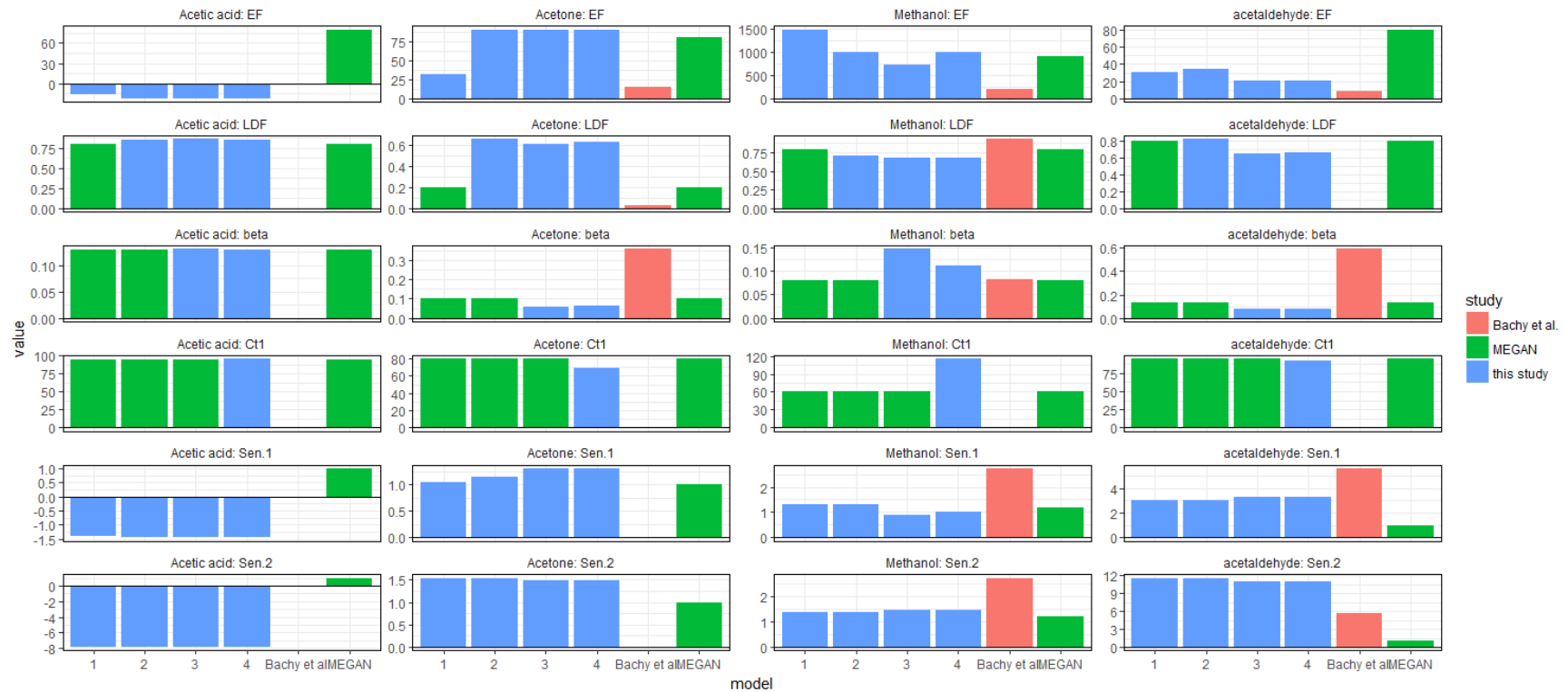


Figure 5-2: Valeurs des paramètres du modèle MEGAN 2.1 obtenues dans les 4 simulations considérées avec 1, 2, 3, ou 4 paramètres libres (this study), rapporté par Bachy (2018), et ceux indiqués par défaut dans le modèle MEGAN 2.1. Les facteurs d'émission EF sont donnés en  $\mu\text{g. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  and  $\beta$  in  $K^{-1}$ . Les deux dernières lignes indiquent la valeur de  $\gamma_A$  pour les périodes Sen1 et Sen2. Dans MEGAN 2.1 et Bachy (2018) une unique valeur de  $\gamma_A$  est considérée pour toute la senescence. Bachy (2018) ne rapportent pas les valeurs des paramètres pour l'acide acétique, de  $C_{t1}$ , et de  $\gamma_A$  pour l'acétone.

### 5.1.2 Modélisation des émissions du maïs, du blé et du colza

Une analyse similaire à celle de la section précédente a été répétée pour les 2 autres espèces étudiées, le maïs et le colza, sur la période de croissance. Chaque espèce a été analysée séparément et les paramètres du modèle MEGAN 2.1 tel que décrit dans la section précédent ont été estimés à travers les mêmes 4 simulations : (1 : EF) en estimant le facteur d'émission EF seulement, (2 : EF, LDF) en estimant les paramètres EF et LDF, (3 : EF, LDF,  $\beta$ ) en estimant les paramètres EF, LDF et  $\beta$ , et (4 : EF, LDF,  $\beta$ ,  $C_{t1}$ ) en estimant les paramètres EF, LDF,  $\beta$  et  $C_{t1}$ . Les valeurs des autres paramètres, notamment  $\gamma_A$ , ont été fixées à la valeur proposé dans le modèle MEGAN 2.1 (Guenther et al., 2012). On note que le modèle MEGAN 2.1 ne décrit pas les différences entre espèces de cultures agricoles. Ainsi tous les paramètres non inférés ( $\alpha$ ,  $C_p$ ,  $T_{opt}$ ,  $T_s$ ,  $E_{opt}$  et  $C_{T_2}$ ) ont été fixés en se basant sur le type fonctionnel « *crop* ». Pour chaque espèce la moyenne des émissions mesurées dans les 2 chambres à chaque instant a été considérée pour les estimations. Ces valeurs mesurées et les prédictions des modèles 1 à 4 sont représenté dans la Figure 5-3.

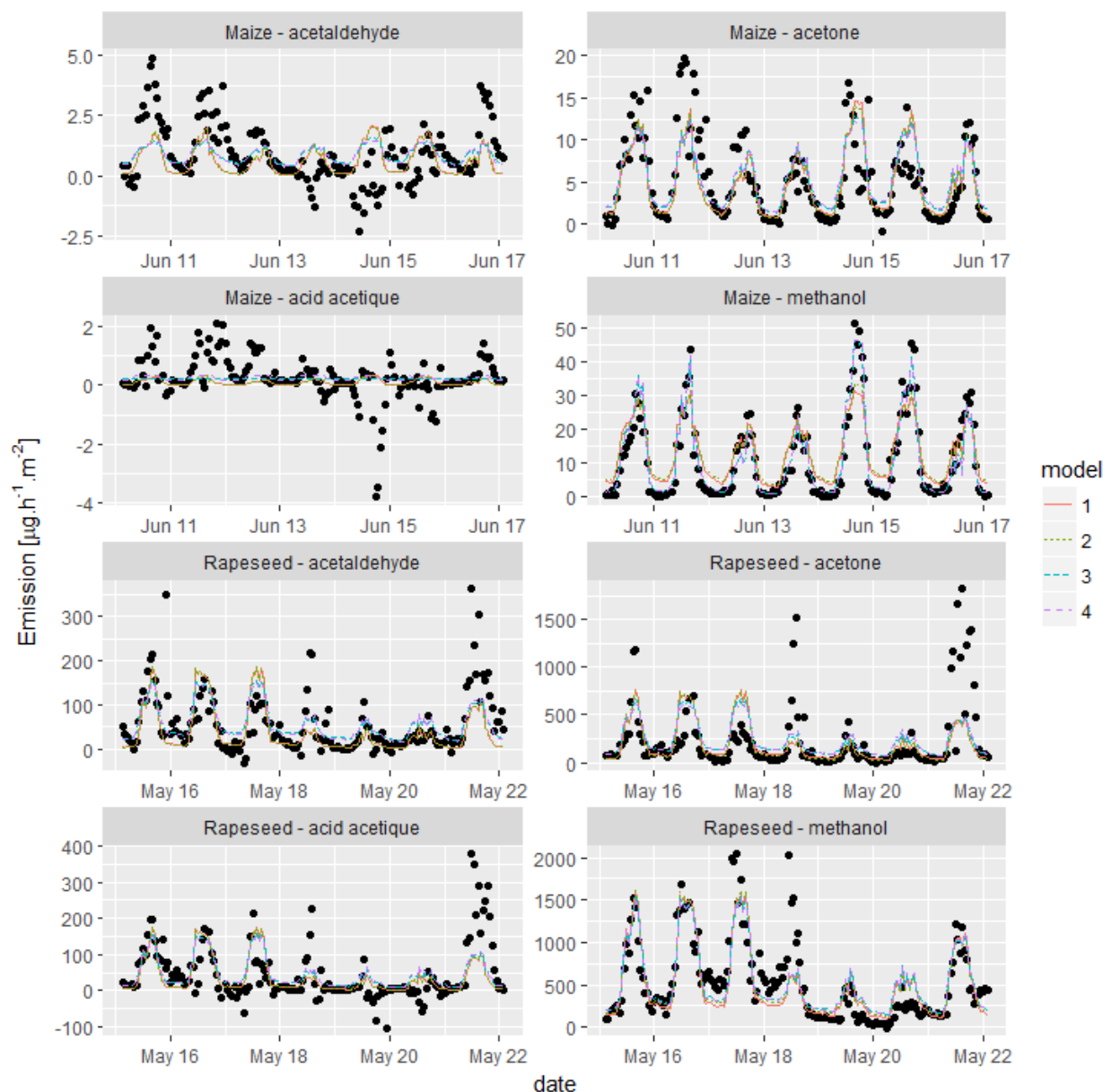


Figure 5-3 : estimations des paramètres du modèle MEGAN 2.1 pour les 2 espèces, maïs et colza , pour les 4 simulations considérées, dans la littérature et dans le modèle MEGAN 2.1.

On observe une très bonne performance du modèle MEGAN 2.1 à reproduire les émissions de méthanol du maïs et du colza ( $R^2 > 0.85$ ). Les émissions d'acétone du maïs sont également bien reproduites ( $R^2 > 0.75$ ). Les émissions d'acide acétique et d'acétaldéhyde sont plus difficilement reproduites, même en ajustant 4 paramètres du modèles ( $R^2 < 0.64$ ). Pour ces 2 composés on observe des flux bidirectionnels comme dans le cas du blé. Des dépôts particulièrement prononcées pour le maïs ont eu lieu autour du 15 juin, période à laquelle on trouve des humidités relatives supérieures à 100%, ce qui suggère un processus de solubilisation (voir chapitre 3). Ces

mauvaises performances semblent indiquer à nouveau que le modèle MEGAN 2.1 ne permet pas de représenter correctement ce type de composés à flux bidirectionnels, comme l'ont d'ailleurs noté (Guenther et al., 2012). Dans la suite de cette analyse on se focalise sur le méthanol et l'acétone pour lesquels on peut s'attendre à une estimation correcte des paramètres du modèle MEGAN 2.1.

Les paramètres du modèle MEGAN 2.1 estimés pour l'acétone et le méthanol sont représentés Figure 5-4. On note globalement que les facteurs d'émission estimés sont un ordre de grandeur inférieur à ceux proposés par MEGAN 2.1 pour le maïs et sont beaucoup plus élevés que ceux proposés par MEGAN 2.1 pour le colza. Le paramètre LDF est sous-estimé par MEGAN 2.1 dans le cas de l'acétone pour les 2 espèces, et surestimé dans le cas du méthanol. Pour les simulations 2 à 4 on note que ce LDF du méthanol plus faible que celui de MEGAN 2.1 est associé à une diminution du facteur d'émission par rapport à la simulation 1 où le LDF est pris égal à sa valeur par défaut. Cela s'explique par le fait qu'avec un LDF plus faible un facteur d'émission moins important est nécessaire pour représenter correctement les émissions de nuit. On observe le mécanisme inverse dans le cas de l'acétone. Pour l'acétone on observe des valeurs de  $\beta$  et  $C_{t1}$  globalement plus faible d'un facteur 2 par rapport aux valeurs proposées par MEGAN 2.1, indiquant que les variations des émissions d'acétone causés par la température est surestimée par MEGAN 2.1. Une valeur plus faible de  $\beta$  et  $C_{t1}$  était également observée pour le blé (Figure 5-2) mais de manière beaucoup moins prononcées que pour le maïs et le colza. Pour le méthanol on trouve des valeurs de  $\beta$  et  $C_{t1}$  plus grandes d'un facteur 2 par rapport à celles de MEGAN 2.1 pour le maïs, et comparables pour le colza. Pour un même composé on montre donc ici à nouveau des différences quantitatives (facteur d'émission), mais également en termes de dépendance environnementale (LDF,  $\beta$  et  $C_{t1}$ ) entre les estimations du modèle MEGAN 2.1 et celles obtenues dans nos mesures avec un comportement différent entre espèces.

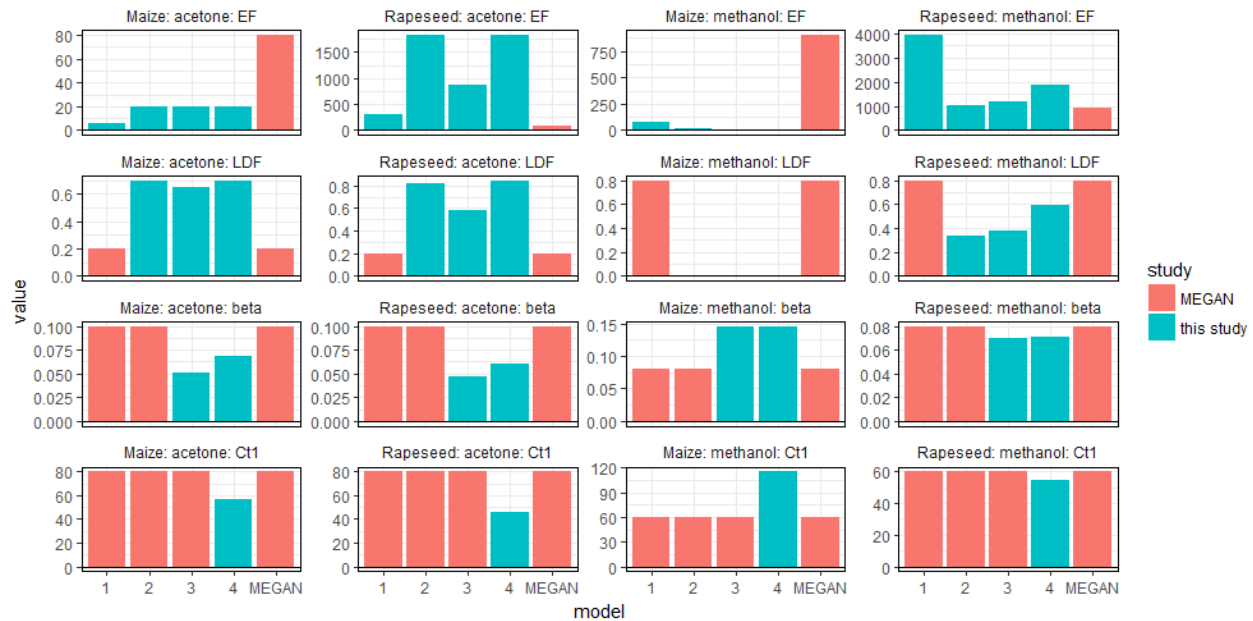


Figure 5-4 : Valeurs des paramètres du modèle MEGAN 2.1 obtenues dans les 4 simulations considérées avec 1, 2, 3, ou 4 paramètres libres (this study), et ceux indiqués par défaut dans le modèle MEGAN 2.1. Les facteurs d'émission EF sont donnés en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  and  $\beta$  in  $K^{-1}$ .

## 5.2 Représentativité des flux de COVb mesurées avec les chambres

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les flux de COVb pouvaient fortement varier d'un système de mesure à un autre, pour des raisons de conditions environnementales (température, humidité), mais aussi car les systèmes observés peuvent être différents : ainsi nos mesures en chambres ne comprenaient que les plantes alors que les mesures par covariances turbulentes intègrent tout l'écosystème y compris le sol. Dans cette section, les flux de COVb mesurés dans les chambres pour les plantes de colza sont comparés aux flux de COVb mesurés en parallèle par Eddy covariance sur le même champ afin de déterminer si la mesure des chambres est représentative de l'écosystème.

Pour ce faire, les mesures des chambres ont été extrapolées à l'échelle de l'écosystème en convertissant les flux exprimés par unité de masse sèche en flux par unité de surface de sol : dans  $1 \text{ m}^2$  de sol on trouve entre 25 et 30 pieds de colza et chaque chambre incluait un pied entier. Les flux mesurés par les chambres ont donc été multipliés par 30 avant d'être comparés aux flux mesurés par Eddy covariance pour les 6 COVb d'importance majeure (Figure 5-5).



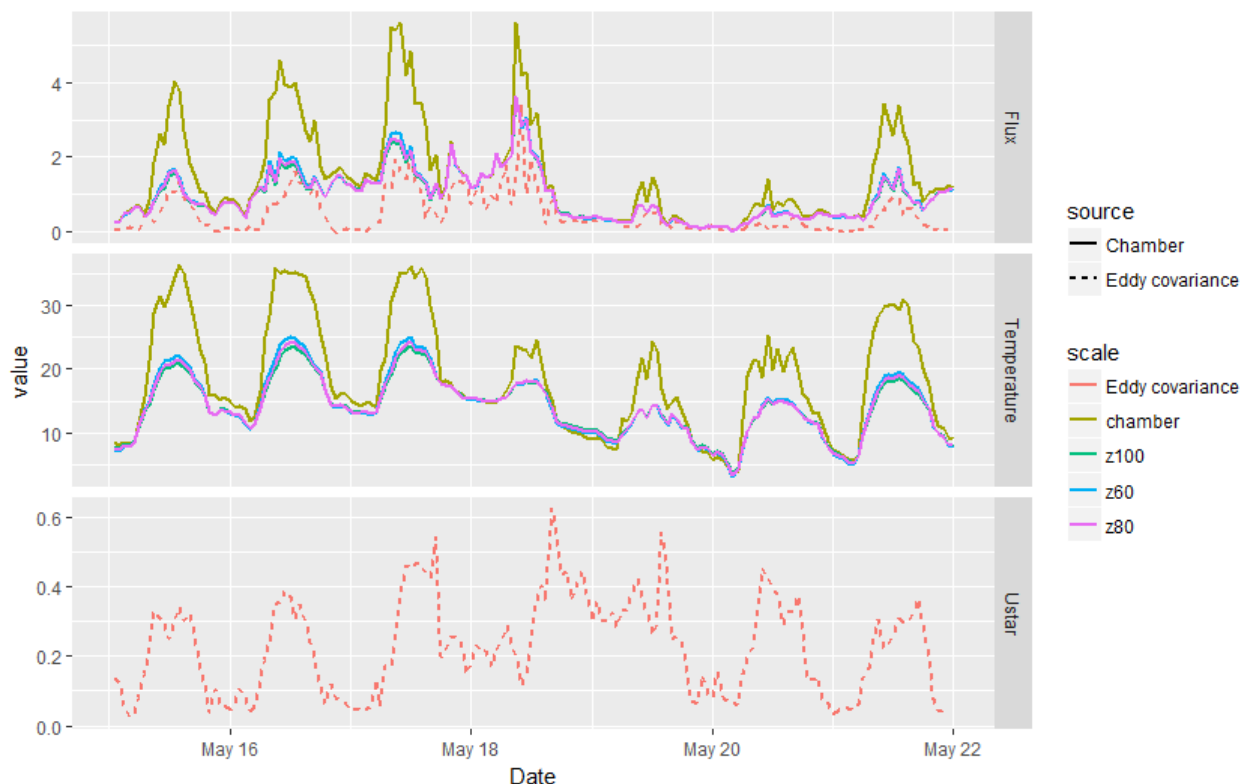
**Figure 5-5 : Comparaison des flux mesurés par les chambres et par Eddy covariance pour 6 COVb sur le champ de colza. Les mesures de la chambre 2 pour l'acétone et les monoterpènes différaient fortement des mesures des autres systèmes et ont été exclues ici.**

On note que les différences entre les flux mesurés à l'échelle de la plante et de l'écosystème peuvent être expliqués par plusieurs facteurs : la différence de température et de rayonnement dans la chambre par rapport au reste du couvert (voir chapitre 3), la variabilité des flux entre plantes (ce qui est illustré par les différences de mesures entre les chambres 1 et 2), et la contribution des éléments non mesurés par les chambres (tels que le sol). Pour le méthanol, l'acétone et les monoterpènes on observe une remarquable concordance entre les 2 séries de mesures à l'échelle de la plante et celle à l'échelle de l'écosystème, en termes de dynamique des flux avec une amplitude souvent plus faible pour le flux de l'écosystème. Ceci est particulièrement vrai pour le méthanol et l'acétone et moins vrai pour les monoterpènes. Cette différence peut être liée à des différences de températures entre la chambre et l'air environnant

les plantes dans le couvert. Pour tester cette hypothèse les flux de méthanol mesurés dans la chambre ont été réévalués à la température de l'air mesurée dans le couvert à 60cm, 80cm et 1m. Les paramètres du facteur d'activité  $\gamma_T$  estimés dans la simulation 4 ont été utilisé pour réévaluer les flux:  $E(T_z) = E(T_{chambre}) \times \gamma_T(T_z)/\gamma_T(T_{chambre})$  avec  $T_z$  la température mesurée à la hauteur  $z$  dans le couvert et  $T_{chambre}$  la température mesurée dans la chambre. Les résultats sont présentés dans la Figure 5-6. L'écart entre les mesures de flux par Eddy covariance et les mesures réévaluées par chambre est réduit ce qui confirme le biais dû à la température. On observe toujours un flux plus faible par Eddy covariance en particulier la nuit ce qui peut s'expliquer par

1. du dépôt sur le sol et les parties basses du couvert
2. des coefficients d'échanges plus faibles dans le couvert que dans la chambre surtout la nuit quand la turbulence est très faible. Dans la chambre les ventilateurs et le débit d'air imposent un échange forcé de jour comme de nuit.

Les fluctuations de vitesse verticale  $u^*$  mesurées par Eddy Covariance représentées dans la Figure 5-6 supportent la seconde hypothèse. Pour les nuits où la turbulence est forte (18 mai) l'écart entre flux mesurés est moindre.



**Figure 5-6 Haut :** flux de méthanol exprimé en  $\text{mg h}^{-1} \text{m}_{\text{sol}}^{-2}$  par Eddy Covariance (ligne pointillée) et dans le couvert (ligne continue) : flux mesuré  $E$  dans la chambre (chamber), flux mesuré puis réévalué par rapport à la température du couvert hors de la chambre à une hauteur de 60cm  $E_{z60} = E \times \gamma_T(T_{z60})/\gamma_T(T_{\text{chamber}})$  où  $\gamma_T$  est calculé avec les paramètres de MEGAN 2.1 estimés par la simulation 4, flux mesuré réévalué de manière similaire à 80cm et 100cm. **Milieu :** Température exprimée en °C mesurée dans les chambres colza et moyennée sur les 2 chambres, et températures mesurées dans le couvert à des hauteurs de 60cm, 80cm, et 100cm. **Bas :** Flux de turbulence  $u^*$  exprimé en  $\text{m.s}^{-1}$  mesuré au niveau de l'installation d'Eddy covariance.

Ces résultats confirment que les mesures en chambre permettent d'estimer correctement certaines émissions à l'échelle de l'écosystème. Cependant les flux sont surestimés à cause de la température plus élevée dans les chambres et doivent être réévalués à température du couvert. Les flux de nuit sont également surestimés à cause du système de ventilation des chambres qui impose un échange alors qu'à l'extérieur les échanges peuvent être limités comme le montre les valeurs faibles de  $u^*$  certaines nuits. Par ailleurs nos observations indiquent que les échanges de ces composés par les éléments de l'écosystème non mesurés dans les chambres, tels que le sol, ont une contribution faible par rapports aux échanges mesurés au niveau de la plante. Pour l'acétaldéhyde, l'acétone et l'isoprène on observe un pic de dépôt le 18 mai par Eddy covariance, qui n'est pas retrouvé au niveau des mesures en chambre. On note que la nuit du 17 mai et le 18 mai il s'agit des seuls jours avec des précipitations importantes (voir Chapitre 3) ; une hypothèse

## Chapitre 5 : Evaluation de la capacité du modèle MEGAN 2.1 à représenter les émissions de COVb mesurées

est que la présence de l'eau dans le sol a favorisé l'adsorption/dissolution de ces composés par le sol, les niveaux d'humidité dans la chambre et dans le couvert étant comparables. Plusieurs études ont montré qu'en conditions humides, certains COVb pouvaient être déposés sur le sol, notamment le méthanol (Laffineur et al., 2012; Wohlfahrt et al., 2015), l'acétaldéhyde (Jardine et al., 2008) et l'acide acétique (Jardine et al., 2011). Ce mécanisme a également été proposé pour les échanges de méthanol dans les systèmes forestiers (Laffineur et al., 2012). En revanche, on n'observe pas de dépôt de méthanol ces jours-là, ce qui peut s'interpréter par le fait que la source de méthanol des plantes étant forte, même en présence de dépôt l'écosystème reste une source nette de ce composé.

On conclut donc ici que (1) Les mesures en chambres permettent de d'estimer correctement les mesures à l'échelle de l'écosystème sous réserve de correction de l'influence de la chambre sur la température et la turbulence ; et (2) Il existe une contribution faible du sol aux émissions à l'échelle de l'écosystème, notamment les jours de précipitations importantes, caractérisés par des dépôts probablement attribuables à l'adsorption/dissolution des composés par le sol humide.

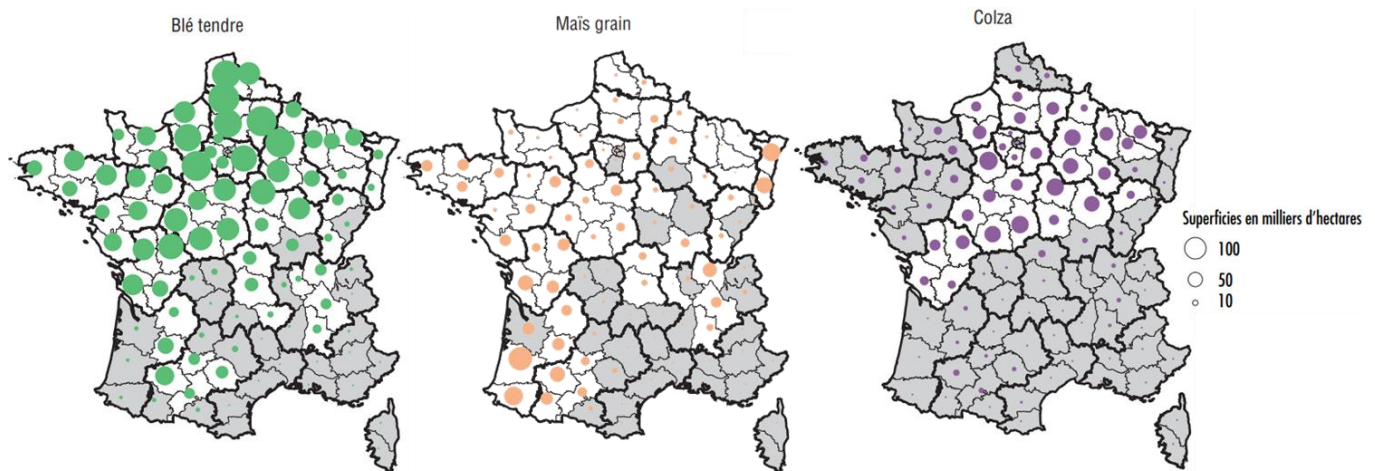
## Chapitre 6. Discussion générale, conclusions et perspectives

---

Dans la première partie de ce travail de thèse (Chapitre 3) une étude a été conduite afin d'investiguer les flux de COVb pour le blé, maïs et colza ; les trois espèces agricoles d'importance majeure en termes de surface cultivée en France mais aussi au niveau mondial. La méthode de mesure par chambres couplées à un PTR-Qi-Tof-MS a permis de caractériser la composition des flux en considérant un grand nombre de composés échangés en très faible quantités (418 à 996 composés présentant un rapport signal sur bruit supérieur à 3). Pour les 3 espèces, le méthanol était le composé majoritairement échangé et représentait de 55 à 86% du flux net total de COVb. La contribution du méthanol aux émissions totales de COVb est en bon accord avec les études précédentes dans lesquelles le méthanol s'est également révélé être le principal composé émis par le maïs (Bachy et al., 2016; Das et al., 2003; Graus et al., 2013) et le blé (Bachy, 2018). L'acétone était le deuxième composé le plus échangé pour les trois espèces investiguées, ce qui est également en accord avec d'autres études antérieures sur le maïs (Das et al., 2003; Graus et al., 2013). En plus de ces composés un flux bidirectionnel a été mesuré pour l'acide acétique avec un dépôt considérable de ce composé pour les trois espèces investiguées. La contribution des autres composés au flux net total était importante, mais la prise en compte des 100 principaux composés permettait de parvenir à un flux net cumulé représentant 90% des émissions total hors méthanol. La contribution des autres composés plus faiblement émis était donc négligeable en termes quantitatifs. Ce dernier point contraste avec une étude précédente sur des cultures d'orangers (Park et al., 2013) mais confirme que, pour les 3 espèces végétales investiguées dans cette étude, il est nécessaire de prendre en compte au moins 100 composés pour estimer correctement les émissions nettes totales. De plus, étant donné le manque de connaissance de leurs propriétés chimiques, le réel impact de ces composés sur la chimie atmosphérique reste à préciser.

Par ailleurs d'importantes variations inter-espèces ont été observées, avec un flux net total de  $0.11 \pm 0.02 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  mesuré pour le maïs, de  $1.5 \pm 0.7 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour le blé, et de  $9.1 \pm 2.4 \mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$  pour le colza. Les proportions de surface cultivée de ces 3 espèces varient en fonction de

la région, avec une prédominance du blé et du colza dans le nord de la France, et du maïs dans le sud-ouest (Figure 6-1). Une estimation précise à l'échelle régionale des flux de COVb nécessite donc la prise en compte détaillée de ces différences dans les modèles d'émission. Ce point est également illustré par les estimations des paramètres du modèle MEGAN 2.1 réalisées dans le Chapitre 5 de ce travail de thèse pour les 3 espèces. Les valeurs estimées des paramètres EF, LDF,  $\beta$ , et  $C_{t1}$  pour le méthanol, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, et les monoterpènes varient fortement entre les espèces. En terme quantitatif, pour le méthanol par exemple, on trouve un facteur d'émission de  $12 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  pour le maïs, de  $990 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  pour le blé, et de  $1050 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  pour le colza. Pour le blé, le méthanol et l'acétone, ces estimations sont très proches des valeurs proposées par le modèle MEGAN 2.1 pour le type fonctionnel *crop*, mais pour le colza et le maïs les facteurs d'émission diffèrent, parfois de plusieurs ordres de grandeurs, par rapport aux valeurs proposées dans le modèle MEGAN 2.1, avec le colza présentant des valeurs largement supérieures, notamment pour l'acétone. Ainsi les flux de méthanol et d'acétone estimés par le modèle MEGAN 2.1 sont probablement surestimés dans le sud-ouest de la France, où on trouve principalement du maïs et peu de blé et de colza. En revanche, dans les régions riches en cultures de colza, comme au centre de la France, elles sont probablement sous-estimées (Figure 6-1).



**Figure 6-1 Répartition des cultures de blé, de maïs, et de colza en France. Figure adaptée de AGRESTE (2019).**

En termes de dépendance par rapport aux variables environnementales on a également observé d'importantes variations inter-espèces pour un même composé. Ce point a été analysé en détail dans le Chapitre 5 pour le méthanol, composé pour lequel on a trouvé une plus grande dépendance en température (paramètres  $\beta$  et  $C_{t1}$ ) par rapport au modèle MEGAN 2.1 dans le cas

du maïs et du blé, et une dépendance plus faible, comparable à celle décrite dans le modèle MEGAN 2.1 dans le cas du colza.

Dans la seconde partie de ce travail de thèse (Chapitre 4) une analyse a été menée sur l'impact du stade de développement du blé sur les échanges de COVb. Nous avons observé que les émissions standard des principaux composés émis – méthanol, acétone, acétaldéhyde, acide acétique, et isoprène – augmentent de manière significative pendant la senescence par rapport à la maturation. Des études précédentes suggèrent que cette augmentation peut être causée par la dégradation des composants cellulaires, organelles et macromolécules, lors de la remobilisation des nutriments, et par la dégradation de l'épiderme pendant la chlorose des feuilles favorisant la diffusion de ces composés hors de la feuille (Mozaffar et al., 2018; Rottenberger et al., 2005). L'impact du stade de développement sur les flux de COVb est modélisé dans le modèle MEGAN 2.1 à travers le facteur d'activité lié à l'âge des feuilles  $\gamma_A$ . Dans la troisième partie de ce travail de thèse (Chapitre 5) ce paramètre est estimé à partir de nos mesures pour les principaux composés émis (période *Sen2*) :  $\gamma_A = 1.4$  pour le méthanol,  $\gamma_A = 11$  pour l'acétaldéhyde, et  $\gamma_A = 1.5$  pour l'acétone. L'augmentation des émissions pour ces composés pendant la senescence est sous-estimée par le modèle MEGAN 2.1 qui ne prend en compte une augmentation des émissions que pour le méthanol, d'un facteur  $\gamma_A = 1.2$  (Guenther et al., 2012). Par ailleurs les échanges de COVb diminuent après la récolte mais restent non négligeable, représentant généralement plus de 10% des flux avant récolte. Les tiges de blé restant dans le champ après la récolte pourraient donc être une source non négligeable de COVb et rarement considérée.

Finalement on montre pour le colza une bonne cohérence entre les flux de COVb mesurés à l'échelle de l'écosystème par Eddy covariance et ceux mesurés à l'échelle de la plante par les chambres (Chapitre 5), indiquant que les résultats discutés plus haut peuvent être extrapolés à l'échelle de l'écosystème, du moins pour le colza. Des différences sont cependant apparues pour certains composés (acétaldéhyde et acétone) suggérant une contribution non négligeable des sols, notamment lors des périodes de forte humidité, pouvant causer une augmentation du dépôt par adsorption de ces composés. On montre également entre les 2 répétitions de chaque espèce une très bonne reproductibilité des variations diurnes des flux (Chapitre 3), et de l'augmentation des émissions d'acétaldéhyde, d'acétone et de méthanol pendant la sénescence (Chapitre 4 et 5). Les ordres de grandeur des amplitudes des flux sont également bien reproduits entre les répétitions même si on observe une variation modérée entre plantes d'une même espèce. Cette variation

intra-espèce pourrait indiquer un certain niveau de variabilité des métabolismes pouvant résulter par exemple d'une hétérogénéité spatiale du sol. Les variations intra-espèce étant limitées et la comparaison aux données de covariances turbulentes étant satisfaisante, on en déduit que les valeurs des paramètres du modèle MEGAN 2.1 estimées dans le Chapitre 5 sont globalement représentatives de l'espèce, au moins pour la variété en question. Cependant pour le blé une divergence importante a été observée entre les émissions standard d'acétone et de méthanol estimées dans ce travail, proches des valeurs proposées par MEGAN 2.1, et celles estimées dans l'étude de Bachy et al. (2018). Des études complémentaires sur le blé sont donc probablement encore nécessaires pour consolider les résultats sur cette espèce. Les paramètres identifiés dans ce travail peuvent donc servir de base pour améliorer les prédictions du modèle MEGAN 2.1 pour ces trois importantes espèces agricoles.

Précisément ce travail identifie les points d'amélioration suivants :

- les cultures de maïs, de blé, et de colza devraient être modélisées par des groupes fonctionnels distincts ;
- une prise en compte d'au moins 100 composés, éventuellement de manière conjointe, devrait être incluse dans les modèles afin de ne pas sous-estimer les échanges de COVb ;
- les facteurs d'activité liés au stade de développements du modèle MEGAN 2.1 pour le méthanol, l'acétaldéhyde et l'acétone devraient être revus, ce point étant confirmé par d'autres études récentes (Bachy, 2018).

Ce travail a contribué à révéler la complexité et l'hétérogénéité des émissions de COVb par les espèces agricoles. Afin de consolider nos connaissances dans ce domaine il pourrait être intéressant de réaliser une étude similaire sur une période plus longue pour évaluer les échanges au cours de l'intégralité des stades de développement pour les 3 espèces. L'importante variabilité inter-espèce identifiée dans ce travail indique le besoin de réaliser des études similaires pour les espèces agricoles communes afin d'évaluer correctement les flux de COVb. Par ailleurs il serait également important d'identifier les composés qui n'ont pas pu être identifiés dans cette étude et d'évaluer leur réactivité dans l'atmosphère. Enfin il serait intéressant d'intégrer les facteurs d'émissions et paramètres du modèle MEGAN pour évaluer l'impact sur la qualité de l'air à l'échelle nationale ou Européenne.

# Références

---

- Abis, L., Loubet, B., Ciuraru, R., Lafouge, F., Dequiedt, S., Houot, S., Maron, P.A., Bourgeteau-Sadet, S., 2018. Profiles of volatile organic compound emissions from soils amended with organic waste products. *Sci Total Environ* 636, 1333–1343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.232>
- Amann, M., Derwent, D., Forsberg, B., Hänninen, O., Hurley, F., Krzyzanowski, M., Leeuw, F. de, Liu, S.J., Mandin, C., Schneider, J., Schwarze, P., Simpson, D., 2008. Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution. World Health Organization, Geneva.
- Arneth, A., Niinemets, Ü., Pressley, S., Bäck, J., Hari, P., Karl, T., Noe, S., Prentice, I.C., Serça, D., Hickler, T., Wolf, A., Smith, B., 2007. Process-based estimates of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a direct CO<sub>2</sub>-isoprene interaction. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 31–53. <https://doi.org/10.5194/acp-7-31-2007>
- Ashmore, M., 2005. Ashmore, M. R. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant Cell Environ.* 28, 949–964. *Plant, Cell & Environment* 28, 949–964. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2005.01341.x>
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment* 34, 2063–2101. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4)
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638. <https://doi.org/10.1021/cr0206420>
- Avnery, S., Mauzerall, D.L., Liu, J., Horowitz, L.W., 2011a. Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 2. Year 2030 potential crop production losses and economic damage under two scenarios of O<sub>3</sub> pollution. *Atmospheric Environment* 45, 2297–2309. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.002>
- Avnery, S., Mauzerall, D.L., Liu, J., Horowitz, L.W., 2011b. Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 1. Year 2000 crop production losses and economic damage. *Atmospheric Environment* 45, 2284–2296. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.045>
- Baasandorj, M., Millet, D.B., Hu, L., Mitroo, D., Williams, B.J., 2015. Measuring acetic and formic acid by proton-transfer-reaction mass spectrometry: sensitivity, humidity dependence, and quantifying interferences. *Atmospheric Measurement Techniques* 8, 1303–1321. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1303-2015>
- Bachy, A., 2018. Echanges de composés organiques volatils d'origine biogénique entre deux écosystèmes agricoles et l'atmosphère. Université de Liège, Liège, Belgique.
- Bachy, A., Aubinet, M., Schoon, N., Amelynck, C., Bodson, B., Moureaux, C., Heinesch, B., 2016. Are BVOC exchanges in agricultural ecosystems overestimated? Insights from fluxes measured in a maize field over a whole growing season. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 5343–5356. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5343-2016>
- Baghi, R., 2013. Emissions biogéniques de composés organiques volatils en région méditerranéenne - développement instrumental, mesures et modélisation 212.
- Baker, B., Guenther, A., Greenberg, J., Fall, R., 2001. Canopy Level Fluxes of 2-Methyl-3-buten-2-ol, Acetone, and Methanol by a Portable Relaxed Eddy Accumulation System. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1701–1708. <https://doi.org/10.1021/es001007j>
- Bamberger, I., Hörtnagl, L., Walser, M., Hansel, A., Wohlfahrt, G., 2014. Gap-filling strategies for annual VOC flux data sets. *Biogeosciences* 11, 2429–2442. <https://doi.org/10.5194/bg-11-2429-2014>

- Bartram, S., Jux, A., Gleixner, G., Boland, W., 2006. Dynamic pathway allocation in early terpenoid biosynthesis of stress-induced lima bean leaves. *Phytochemistry*, Rod Croteau Special Issue, Part 1 67, 1661–1672. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2006.02.004>
- Bracho-Nunez, A., Welter, S., Staudt, M., Kesselmeier, J., 2011. Plant-specific volatile organic compound emission rates from young and mature leaves of Mediterranean vegetation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 116. <https://doi.org/10.1029/2010JD015521>
- Brilli, F., Hörtnagl, L., Bamberger, I., Schnitzhofer, R., Ruuskanen, T.M., Hansel, A., Loreto, F., Wohlfahrt, G., 2012. Qualitative and quantitative characterization of volatile organic compound emissions from cut grass. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3859–3865. <https://doi.org/10.1021/es204025y>
- Burba, G., 2013. Eddy Covariance Method for Scientific, Industrial, Agricultural and Regulatory Applications: A Field Book on Measuring Ecosystem Gas Exchange and Areal Emission Rates. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4247.8561>
- Butter, R.G., Xu, C., Ling, L.C., 1985. Volatile components of wheat leaves (and stems): possible insect attractants. *J. Agric. Food Chem.* 33, 115–117. <https://doi.org/10.1021/jf00061a033>
- Cappellin, L., Loreto, F., Biasioli, F., Pastore, P., McKinney, K., 2019. A mechanism for biogenic production and emission of MEK from MVK decoupled from isoprene biosynthesis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19, 3125–3135. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3125-2019>
- Carpenter, L.J., Archer, S.D., Beale, R., 2012. Ocean-atmosphere trace gas exchange. *Chem Soc Rev* 41, 6473–6506. <https://doi.org/10.1039/c2cs35121h>
- Cojocariu, C., Kreuzwieser, J., Rennenberg, H., 2004. Correlation of short-chained carbonyls emitted from *Picea abies* with physiological and environmental parameters. *New Phytologist* 162, 717–727. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01061.x>
- Croft, K.P., Juttner, F., Slusarenko, A.J., 1993. Volatile Products of the Lipxygenase Pathway Evolved from *Phaseolus vulgaris* (L.) Leaves Inoculated with *Pseudomonas syringae* pv *phaseolicola*. *Plant Physiol* 101, 13–24.
- Das, M., Kang, D., Aneja, V.P., Lonneman, W., Cook, D.R., Wesely, M.L., 2003. Measurements of hydrocarbon air–surface exchange rates over maize. *Atmospheric Environment* 37, 2269–2277.
- Drouet, J.-L., 1998. Variations de la disposition spatiale et de la teneur en azote des feuilles d'un peuplement de maïs en phase vegetative : etude par simulation de l'influence de ces variations sur la photosynthese potentielle du couvert (thesis). Paris, Institut national d'agronomie de Paris Grignon.
- Dudareva, N., Andersson, S., Orlova, I., Gatto, N., Reichelt, M., Rhodes, D., Boland, W., Gershenzon, J., 2005. The nonmevalonate pathway supports both monoterpene and sesquiterpene formation in snapdragon flowers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102, 933–938. <https://doi.org/10.1073/pnas.0407360102>
- Dudareva, N., Klempien, A., Muhlemann, J.K., Kaplan, I., 2013. Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds. *New Phytol* 198, 16–32. <https://doi.org/10.1111/nph.12145>
- Egigu, M.C., Ibrahim, M.A., Riikonen, J., Yahya, A., Holopainen, T., Julkunen-Tiitto, R., Holopainen, J.K., 2014. Effects of Rising Temperature on Secondary Compounds of *Yeheb* (*Cordeauxia edulis* Hemsley). *American Journal of Plant Sciences* 5, 517–527. <https://doi.org/10.4236/ajps.2014.55066>
- Evans, R., Tingey, D., Gumpertz, M., Burns, W., 1982. Estimates of Isoprene and Monoterpene Emission Rates in Plants. *Botanical Gazette* 143, 304–310.
- Fall, R., 2003. Abundant Oxygenates in the Atmosphere: A Biochemical Perspective. *Chem. Rev.* 103, 4941–4952. <https://doi.org/10.1021/cr0206521>
- Fall, R., Benson, A.A., 1996. Leaf methanol — the simplest natural product from plants. *Trends in Plant Science* 1, 296–301. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(96\)88175-0](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(96)88175-0)

- Fall, R., Karl, T., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., 1999. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 15963–15974. <https://doi.org/10.1029/1999JD900144>
- Farré-Armengol, G., Filella, I., Llusia, J., Peñuelas, J., 2016. Bidirectional Interaction between Phyllospheric Microbiotas and Plant Volatile Emissions. *Trends Plant Sci.* 21, 854–860. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.06.005>
- Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A.B., Hewitt, C.N., Lamb, B., Liu, S., Trainer, M., Westberg, H., Zimmerman, P., 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* 6, 389–430. <https://doi.org/10.1029/92GB02125>
- Fernández-Martínez, M., Llusà, J., Filella, I., Niinemets, Ü., Arneth, A., Wright, I.J., Loreto, F., Peñuelas, J., 2018. Nutrient-rich plants emit a less intense blend of volatile isoprenoids. *New Phytologist* 220, 773–784. <https://doi.org/10.1111/nph.14889>
- Field, C.B., Barros, V., Stocker, T.F., Dahe, Q. (Eds.), 2012. Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139177245>
- Fischer, E.V., Jacob, D.J., Millet, D.B., Yantosca, R.M., Mao, J., 2012. The role of the ocean in the global atmospheric budget of acetone. *Geophysical Research Letters* 39. <https://doi.org/10.1029/2011GL050086>
- Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M.A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjørring, J.K., others, 2009. Atmospheric composition change: ecosystems–atmosphere interactions. *Atmospheric Environment* 43, 5193–5267.
- Fuentes, J.D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T.D., Stockwell, W., 2000. Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 81, 1537–1576. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(2000\)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(2000)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2)
- Fukui, Y., Doskey, P.V., 2000. Identification of nonmethane organic compound emissions from grassland vegetation. *Atmospheric Environment* 34, 2947–2956. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00068-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00068-6)
- Gabriel, R., Schäfer, L., Gerlach, C., Rausch, T., Kesselmeier, J., 1999. Factors controlling the emissions of volatile organic acids from leaves of *Quercus ilex* L. (Holm oak). *Atmospheric Environment* 33, 1347–1355. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00369-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00369-0)
- Gallagher, M.W., Clayborough, R., Beswick, K.M., Hewitt, C.N., Owen, S., Moncrieff, J., Pilegaard, K., 2000. Assessment of a relaxed eddy accumulation for measurements of fluxes of biogenic volatile organic compounds: study over arable crops and a mature beech forest. *Atmospheric Environment* 34, 2887–2899. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00066-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00066-2)
- Genard-Zielinski, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Kalogridis, C., Lathièrre, J., Gros, V., Bonnaire, N., Ormeño, E., 2015. Variability of BVOC emissions from a Mediterranean mixed forest in southern France with a focus on *Quercus pubescens*. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 431–446. <https://doi.org/10.5194/acp-15-431-2015>
- Ghirardo, A., Gutknecht, J., Zimmer, I., Brüggemann, N., Schnitzler, J.-P., 2011. Biogenic Volatile Organic Compound and Respiratory CO<sub>2</sub> Emissions after <sup>13</sup>C-Labeling: Online Tracing of C Translocation Dynamics in Poplar Plants. *PLoS One* 6. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017393>
- Gierczak, T., Burkholder, J.B., Bauerle, S., Ravishankara, A.R., 1998. Photochemistry of acetone under tropospheric conditions. *Chemical Physics* 231, 229–244. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00006-8](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00006-8)

- Gigot, C., Ongena, M., Fauconnier, M.-L., Wathélet, J.-P., du Jardin, P., Thonart, P., 2010. The lipoxygenase metabolic pathway in plants: potential for industrial production of natural green leaf volatiles. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1514–1521. <https://doi.org/10.1021/es072476p>
- Gonzaga Gomez, L., Loubet, B., Lafouge, F., Ciuraru, R., Buysse, P., Durand, B., Gueudet, J.-C., Fanucci, O., Fortineau, A., Zurfluh, O., Decuq, C., Kammer, J., Duprix, P., Bsaibes, S., Truong, F., Gros, V., Boissard, C., 2019. Comparative study of biogenic volatile organic compounds fluxes by wheat, maize and rapeseed with dynamic chambers over a short period in northern France. *Atmospheric Environment* 214, 116855. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116855>
- Gouinguéné, S.P., Turlings, T.C.J., 2002. The effects of abiotic factors on induced volatile emissions in corn plants. *Plant Physiol.* 129, 1296–1307. <https://doi.org/10.1104/pp.001941>
- Graus, M., Eller, A.S.D., Fall, R., Yuan, B., Qian, Y., Westra, P., de Gouw, J., Warneke, C., 2013. Biosphere-atmosphere exchange of volatile organic compounds over C4 biofuel crops. *Atmospheric Environment* 66, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.042>
- Graus, M., Schnitzler, J.-P., Hansel, A., Cojocariu, C., Rennenberg, H., Wisthaler, A., Kreuzwieser, J., 2004. Transient Release of Oxygenated Volatile Organic Compounds during Light-Dark Transitions in Grey Poplar Leaves. *Plant Physiol* 135, 1967–1975. <https://doi.org/10.1104/pp.104.043240>
- Guenther, A., 1997. Seasonal and Spatial Variations in Natural Volatile Organic Compound Emissions. *Ecological Applications* 7, 34–45. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1997\)007\[0034:SASVIN\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1997)007[0034:SASVIN]2.0.CO;2)
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R., 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment* 34, 2205–2230. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00465-3)
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100, 8873–8892. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- 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). *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 3181–3210.
- 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, 1471–1492. <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>
- 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. *J. Geophys. Res.* 98, 12609–12617. <https://doi.org/10.1029/93JD00527>
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 5155–5236. <https://doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009>
- Hamilton, J.G., Zangerl, A.R., DeLucia, E.H., Berenbaum, M.R., 2001. The carbon–nutrient balance hypothesis: its rise and fall. *Ecology Letters* 4, 86–95. <https://doi.org/10.1046/j.1461-0248.2001.00192.x>

- Hampel, D., Mosandl, A., Wüst, M., 2005. Biosynthesis of mono- and sesquiterpenes in carrot roots and leaves (*Daucus carota* L.): metabolic cross talk of cytosolic mevalonate and plastidial methylerythritol phosphate pathways. *Phytochemistry* 66, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2004.12.010>
- Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., Lindinger, W., 1995. Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, Honour Biography David Smith 149–150, 609–619. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04294-U](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U)
- Harley, P., Greenberg, J., Niinemets, Ü., Guenther, A., 2007. Environmental controls over methanol emission from leaves. *Biogeosciences* 4, 1083–1099. <https://doi.org/10.5194/bg-4-1083-2007>
- Hartikainen, K., Kivimäenpää, M., Nerg, A.-M., Holopainen, T., 2012. Significance of leaf structure and emission of volatile organic compounds in ozone tolerance of oat and wheat. *Botany* 90, 121–135. <https://doi.org/10.1139/b11-090>
- Hayward, S., Muncey, R.J., James, A.E., Halsall, C.J., Hewitt, C.N., 2001. Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest. *Atmospheric Environment* 35, 4081–4087. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00213-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00213-8)
- Hayward, S., Tani, A., Owen, S.M., Hewitt, C.N., 2004. Online analysis of volatile organic compound emissions from Sitka spruce (*Picea sitchensis*). *Tree Physiol.* 24, 721–728. <https://doi.org/10.1093/treephys/24.7.721>
- Herbig, J., Müller, M., Schallhart, S., Titzmann, T., Graus, M., Hansel, A., 2009. On-line breath analysis with PTR-TOF. *J. Breath Res.* 3, 027004. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/3/2/027004>
- Hill, P.W., Raven, J.A., Sutton, M.A., 2002. Leaf age-related differences in apoplastic NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration, pH and the NH<sub>3</sub> compensation point for a wild perennial. *J Exp Bot* 53, 277–286. <https://doi.org/10.1093/jexbot/53.367.277>
- Holopainen, J.K., Blande, J.D., 2012. Molecular Plant Volatile Communication, in: López-Larrea, C. (Ed.), *Sensing in Nature, Advances in Experimental Medicine and Biology*. Springer US, New York, NY, pp. 17–31. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1704-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1704-0_2)
- Holopainen, J.K., Gershenson, J., 2010. Multiple stress factors and the emission of plant VOCs. *Trends Plant Sci.* 15, 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2010.01.006>
- Holopainen, J.K., Heijari, J., Oksanen, E., Alessio, G.A., 2010. Leaf Volatile Emissions of *Betula pendula* during Autumn Coloration and Leaf Fall. *J Chem Ecol* 36, 1068–1075. <https://doi.org/10.1007/s10886-010-9857-4>
- Holzinger, R., Acton, W.J.F., Bloss, W.J., Breitenlechner, M., Crilley, L.R., Dusanter, S., Gonin, M., Gros, V., Keutsch, F.N., Kiendler-Scharr, A., Kramer, L.J., Krechmer, J.E., Languille, B., Locoge, N., Lopez-Hilfiker, F., Materić, D., Moreno, S., Nemitz, E., Quéléver, L.L.J., Sarda Esteve, R., Sauvage, S., Schallhart, S., Sommariva, R., Tillmann, R., Wedel, S., Worton, D.R., Xu, K., Zaytsev, A., 2019. Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in PTR-MS. *Atmospheric Measurement Techniques* 12, 6193–6208. <https://doi.org/10.5194/amt-12-6193-2019>
- Holzinger, R., Jordan, A., Hansel, A., Lindinger, W., 2001. Methanol measurements in the lower troposphere near Innsbruck (047 degrees 16'N; 011 degrees 24'E), Austria [WWW Document]. *Atmospheric Environment*. URL <https://eurekamag.com/research/003/497/003497800.php> (accessed 5.30.18).
- Huang, J., Cardoza, Y.J., Schmelz, E.A., Raina, R., Engelberth, J., Tumlinson, J.H., 2003. Differential volatile emissions and salicylic acid levels from tobacco plants in response to different strains of *Pseudomonas syringae*. *Planta* 217, 767–775. <https://doi.org/10.1007/s00425-003-1039-y>
- Isaksen, I.S.A., Granier, C., Myhre, G., Berntsen, T.K., Dalsoren, S.B., Gauss, M., Klimont, Z., 2009. Atmospheric composition change: Climate-chemistry interactions. *Atmospheric Environment* 43,

- 5138–5192. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.003> <<http://pure.iiasa.ac.at/view/iiasa/159.html>> (2009). Atmospheric composition change: Climate-chemistry interactions. *Atmospheric Environment* 43 (33): 5138-5192. DOI:10.1016/j.atmosenv.2009.08.003 <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.003>>.
- Jacob, D.J., Field, B.D., Jin, E.M., Bey, I., Li, Q., Logan, J.A., Yantosca, R.M., Singh, H.B., 2002. Atmospheric budget of acetone: ATMOSPHERIC BUDGET OF ACETONE. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, ACH 5-1-ACH 5-17. <https://doi.org/10.1029/2001JD000694>
- Jakobsen, H.B., Friis, P., Nielsen, J.K., Olsen, C.E., 1994. Emission of volatiles from flowers and leaves of *Brassica napus* in situ. *Phytochemistry, The International Journal of Plant Biochemistry* 37, 695–699. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)90341-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)90341-8)
- Jardine, K., Harley, P., Karl, T., Guenther, A., Lerdau, M., Mak, J.E., 2008. Plant physiological and environmental controls over the exchange of acetaldehyde between forest canopies and the atmosphere. *Biogeosciences* 5, 1559–1572. <https://doi.org/10.5194/bg-5-1559-2008>
- Jardine, K., Karl, T., Lerdau, M., Harley, P., Guenther, A., Mak, J.E., 2009. Carbon isotope analysis of acetaldehyde emitted from leaves following mechanical stress and anoxia. *Plant Biol (Stuttg)* 11, 591–597. <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2008.00155.x>
- Jardine, K., Serrano, A.Y., Arneth, A., Abrell, L.M., Jardine, A., Artaxo, P., Alves, E., Kesselmeier, J., Taylor, T., Saleska, S., Huxman, T., 2011. Ecosystem-scale compensation points of formic and acetic acid in the central Amazon. *Biogeosciences* 8, 3709–3720. <https://doi.org/10.5194/bg-8-3709-2011>
- Jordan, A., Haidacher, S., Hanel, G., Hartungen, E., Märk, L., Seehauser, H., Schottkowsky, R., Sulzer, P., Märk, T.D., 2009. A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* 286, 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2009.07.005>
- Kaimal, J.C., Finnigan, J.J., 1994. *Atmospheric Boundary Layer Flows: Their Structure and Measurement*. Oxford University Press.
- Kalogridis, C., Gros, V., Sarda-Estève, R., Langford, B., Loubet, B., Bonsang, B., Bonnaire, N., Nemitz, E., Genard, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Ormeño, E., Baisnée, D., Reiter, I., Lathièrre, J., 2014. Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 10085–10102. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10085-2014>
- Kammer, J., Décuq, C., Baisnée, D., Ciuraru, R., Lafouge, F., Buysse, P., Bsaibes, S., Henderson, B., Cristescu, S.M., Benabdallah, R., Chandra, V., Durand, B., Fanucci, O., Petit, J.-E., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Gros, V., Loubet, B., 2019. Characterization of particulate and gaseous pollutants from a French dairy and sheep farm. *Science of The Total Environment* 135598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135598>
- Karl, M., Guenther, A., Köble, R., Leip, A., Seufert, G., 2009. A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models. *Biogeosciences* 6, 1059–1087.
- Karl, T., Guenther, A., Spirig, C., Hansel, A., Fall, R., 2003. Seasonal variation of biogenic VOC emissions above a mixed hardwood forest in northern Michigan. *Geophysical Research Letters* 30. <https://doi.org/10.1029/2003GL018432>
- Karl, T., Hansel, A., Cappellin, L., Kaser, L., Herdinger-Blatt, I., Jud, W., 2012. Selective measurements of isoprene and 2-methyl-3-buten-2-ol based on NO<sup>+</sup> ionization mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 11877–11884. <https://doi.org/10.5194/acp-12-11877-2012>
- Karl, T., Harren, F., Warneke, C., de Gouw, J., Grayless, C., Fall, R., 2005. Senescing grass crops as regional sources of reactive volatile organic compounds. *J. Geophys. Res.* 110, D15302. <https://doi.org/10.1029/2005JD005777>

- Karl, T., Striednig, M., Graus, M., Hammerle, A., Wohlfahrt, G., 2018. Urban flux measurements reveal a large pool of oxygenated volatile organic compound emissions. *PNAS* 201714715. <https://doi.org/10.1073/pnas.1714715115>
- Karl, T.G., Spirig, C., Rinne, J., Stroud, C., Prevost, P., Greenberg, J., Fall, R., Guenther, A., 2002. Virtual disjunct eddy covariance measurements of organic compound fluxes from a subalpine forest using proton transfer reaction mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 279–291. <https://doi.org/10.5194/acp-2-279-2002>
- Kaser, L., Karl, T., Schnitzhofer, R., Graus, M., Herdinger-Blatt, I.S., DiGangi, J.P., Sive, B., Turnipseed, A., Hornbrook, R.S., Zheng, W., Flocke, F.M., Guenther, A., Keutsch, F.N., Apel, E., Hansel, A., 2013. Comparison of different real time VOC measurement techniques in a ponderosa pine forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 2893–2906. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2893-2013>
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E.G., 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395, 683. <https://doi.org/10.1038/27179>
- Kesselmeier, J., Bode, K., Gerlach, C., Jork, E.-M., 1998. Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions. *Atmospheric Environment* 32, 1765–1775. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00465-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00465-2)
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* 33, 23–88. <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>
- Kim, S., Guenther, A., Apel, E., 2013. Quantitative and qualitative sensing techniques for biogenic volatile organic compounds and their oxidation products. *Environ Sci Process Impacts* 15, 1301–1314. <https://doi.org/10.1039/c3em00040k>
- 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, 10605–10619. <https://doi.org/10.1029/97JD03753>
- Knudsen, J., Eriksson, R., Gershenzon, J., Ståhl, B., 2006. Diversity and Distribution of Floral Scent. *Botanical Review* 72, 1–120.
- Kondo, T., Hasegawa, K., Uchida, R., Onishi, M., 1998. Absorption of atmospheric C2-C5 aldehydes by various tree species and their tolerance to C2-C5 aldehydes. *Science of the Total Environment* 224, 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00320-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00320-9)
- König, G., Brunda, M., Puxbaum, H., Hewitt, C.N., Duckham, S.C., Rudolph, J., 1995. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species. *Atmospheric Environment* 29, 861–874. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00026-U](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00026-U)
- Kreuzwieser, J. (Freiburg U. (Germany)), Harren, F.J.M., Laarhoven, L.J.J., Boamfa, I., Lintel-Hekkert, S. te, Scheerer, U., Hueglin, C., Rennenberg, H., 2001. Acetaldehyde emission by the leaves of trees: correlation with physiological and environmental parameters. *Physiologia Plantarum* (Denmark).
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Ammann, C., Wolf, A., Schebeske, G., Oliva, S.T., Tavares, T.M., Kesselmeier, J., 2002. Exchange of short-chain monocarboxylic acids by vegetation at a remote tropical forest site in Amazonia. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, LBA 36-1-LBA 36-18. <https://doi.org/10.1029/2000JD000303>
- Laffineur, Q., Aubinet, M., Schoon, N., Amelynck, C., Müller, J.-F., Dewulf, J., Langenhove, H.V., Steppe, K., Heinesch, B., 2012. Abiotic and biotic control of methanol exchanges in a temperate mixed forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 577–590. <https://doi.org/10.5194/acp-12-577-2012>
- Langenheim, J.H., 1994. Higher plant terpenoids: A phytocentric overview of their ecological roles. *J. Chem. Ecol.* 20, 1223–1280. <https://doi.org/10.1007/BF02059809>

- Langford, B., Acton, W., Ammann, C., Valach, A., Nemitz, E., 2015. Eddy-covariance data with low signal-to-noise ratio: time-lag determination, uncertainties and limit of detection. *Atmospheric Measurement Techniques* 8, 4197–4213. <https://doi.org/10.5194/amt-8-4197-2015>
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist* 183, 27–51. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>
- Lathi re, J., Hewitt, C.N., Beerling, D.J., 2010. Sensitivity of isoprene emissions from the terrestrial biosphere to 20th century changes in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration, climate, and land use. *Global Biogeochemical Cycles* 24. <https://doi.org/10.1029/2009GB003548>
- Laufs, S., Cazaunau, M., Stella, P., Kurtenbach, R., Cellier, P., Mellouki, A., Loubet, B., Kleffmann, J., 2017. Diurnal fluxes of HONO above a crop rotation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 6907–6923. <https://doi.org/10.5194/acp-17-6907-2017>
- Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JD006437>
- Lee, K., Seo, P.J., 2014. Airborne signals from salt-stressed Arabidopsis plants trigger salinity tolerance in neighboring plants. *Plant Signal Behav* 9, e28392. <https://doi.org/10.4161/psb.28392>
- Lindinger, W., Jordan, A., 1998. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR–MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chemical Society Reviews* 27, 347–375. <https://doi.org/10.1039/A827347Z>
- Lippmann, M., 1989. Health effects of ozone. A critical review. *JAPCA* 39, 672–695.
- 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 Environ.* 30, 662–669. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2007.01648.x>
- Loreto, F., Schnitzler, J.-P., 2010. Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends Plant Sci.* 15, 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.006>
- Loubet, B., Decuq, C., Personne, E., Massad, R.S., Flechard, C., Fanucci, O., Mascher, N., Gueudet, J.-C., Masson, S., Durand, B., Genermont, S., Fauvel, Y., Cellier, P., 2012. Investigating the stomatal, cuticular and soil ammonia fluxes over a growing tritical crop under high acidic loads. *Biogeosciences* 9, 1537–1552. <https://doi.org/10.5194/bg-9-1537-2012>
- Loubet, B.B., Laville, P.P., Lehuger, S.S., Larmanou, E.E., Flechard, C.C., Mascher, N.N., Genermont, S.S., Roche, R.R., Ferrara, R.M.R.M., Stella, P.P., Personne, E.E., Durand, B.B., Decuq, C.C., Flura, D.D., Masson, S.S., Fanucci, O.O., Rampon, J.-N.J.-N., Siemens, J.J., Kindler, R.R., Gabrielle, B.B., Schrumpf, M.M., Cellier, P.P., 2011. Carbon, nitrogen and Greenhouse gases budgets over a four years crop rotation in northern France. *Plant and Soil* 343, 109–137. <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0751-9>
- MacDonald, R.C., Fall, R., 1993. Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 27, 1709–1713. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90233-O](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90233-O)
- McCall, A.C., Fordyce, J.A., 2010. Can optimal defence theory be used to predict the distribution of plant chemical defences? *Journal of Ecology* 98, 985–992. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2745.2010.01693.x>
- Messina, P., Lathi re, J., Sindelarova, K., Vuichard, N., Granier, C., Ghattas, J., Cozic, A., Hauglustaine, D.A., 2016. Global biogenic volatile organic compound emissions in the ORCHIDEE and MEGAN models and sensitivity to key parameters. *Atmos. Chem. Phys.* 35.

- Mokhtarpour, H., Teh, C.B., Saleh, G., Selamat, A.B., Asadi, M.E., Kamkar, B., 2010. Non-destructive estimation of maize leaf area, fresh weight, and dry weight using leaf length and leaf width. *Communications in Biometry and Crop Science* 5, 19–26.
- Morrison, E.C., Drewer, J., Heal, M.R., 2016. A comparison of isoprene and monoterpene emission rates from the perennial bioenergy crops short-rotation coppice willow and *Miscanthus* and the annual arable crops wheat and oilseed rape. *GCB Bioenergy* 8, 211–225. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12257>
- Mozaffar, A., Schoon, N., Bachy, A., Digrado, A., Heinesch, B., Aubinet, M., Fauconnier, M.-L., Delaplace, P., du Jardin, P., Amelynck, C., 2018. Biogenic volatile organic compound emissions from senescent maize leaves and a comparison with other leaf developmental stages. *Atmospheric Environment* 176, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.12.020>
- Mozaffar, A., Schoon, N., Digrado, A., Bachy, A., Delaplace, P., du Jardin, P., Fauconnier, M.-L., Aubinet, M., Heinesch, B., Amelynck, C., 2017. Methanol emissions from maize: Ontogenetic dependence to varying light conditions and guttation as an additional factor constraining the flux. *Atmos. Environ.* 152, 405–417. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.041>
- Müller, K., Pelzing, M., Gnauk, T., Kappe, A., Teichmann, U., Spindler, G., Haferkorn, S., Jahn, Y., Herrmann, H., 2002. Monoterpene emissions and carbonyl compound air concentrations during the blooming period of rape (*Brassica napus*). *Chemosphere* 49, 1247–1256. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00610-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00610-0)
- Nemecek-Marshall, M., MacDonald, R.C., Franzen, J.J., Wojciechowski, C.L., Fall, R., 1995. Methanol Emission from Leaves (Enzymatic Detection of Gas-Phase Methanol and Relation of Methanol Fluxes to Stomatal Conductance and Leaf Development). *Plant Physiol* 108, 1359–1368.
- Niederbacher, B., Winkler, J.B., Schnitzler, J.P., 2015. Volatile organic compounds as non-invasive markers for plant phenotyping. *J. Exp. Bot.* erv219. <https://doi.org/10.1093/jxb/erv219>
- Niinemets, Ü., 2010. Mild versus severe stress and BVOCs: thresholds, priming and consequences. *Trends in Plant Science, Special Issue: Induced biogenic volatile organic compounds from plants* 15, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.11.008>
- 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, 1790–1809. <https://doi.org/10.1111/pce.12322>
- Niinemets, Ü., Kuhn, U., Harley, P.C., Staudt, M., Arneth, A., Cescatti, A., Ciccioli, P., Copolovici, L., Geron, C., Guenther, A., Kesselmeier, J., Lerda, M.T., Monson, R.K., Peñuelas, J., 2011. Estimations of isoprenoid emission capacity from enclosure studies: measurements, data processing, quality and standardized measurement protocols. *Biogeosciences* 8, 2209–2246. <https://doi.org/10.5194/bg-8-2209-2011>
- Niinemets, Ü., Loreto, F., Reichstein, M., 2004. Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends in Plant Science* 9, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2004.02.006>
- Niinemets, Ü., Monson, R.K., Arneth, A., Ciccioli, P., Kesselmeier, J., Kuhn, U., Noe, S.M., Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. The leaf-level emission factor of volatile isoprenoids: caveats, model algorithms, response shapes and scaling. *Biogeosciences* 7, 1809–1832. <https://doi.org/10.5194/bg-7-1809-2010>
- Niinemets, Ü., Reichstein, M., 2003. Controls on the emission of plant volatiles through stomata: Differential sensitivity of emission rates to stomatal closure explained. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108. <https://doi.org/10.1029/2002JD002620>
- Novak, J.H., Reagan, J.A., 1986. Comparison of natural and man-made hydrocarbon emission inventories necessary for regional acid deposition and oxidant modeling (No. PB-86-222940/XAB;

- EPA/600/D-86/145). Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC (USA). Atmospheric Sciences Research Lab.
- 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, 5393–5409. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00302-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00302-8)
- Pang, X., 2015. Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency. *J Environ Sci (China)* 32, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.013>
- Pape, L., Ammann, C., Nyfeler-Brunner, A., Spirig, C., Hens, K., Meixner, F.X., 2009. An automated dynamic chamber system for surface exchange measurement of non-reactive and reactive trace gases of grassland ecosystems. *Biogeosciences* 6, 405–429.
- Park, J.-H., Goldstein, A.H., Timkovsky, J., Fares, S., Weber, R., Karlik, J., Holzinger, R., 2013. Active atmosphere-ecosystem exchange of the vast majority of detected volatile organic compounds. *Science* 341, 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1235053>
- Peñuelas, J., Asensio, D., Tholl, D., Wenke, K., Rosenkranz, M., Piechulla, B., Schnitzler, J.P., 2014. Biogenic volatile emissions from the soil. *Plant Cell Environ.* 37, 1866–1891. <https://doi.org/10.1111/pce.12340>
- Peñuelas, J., Llusià, J., 2001. The Complexity of Factors Driving Volatile Organic Compound Emissions by Plants. *Biologia Plantarum* 44, 481–487. <https://doi.org/10.1023/A:1013797129428>
- Piccot, S.D., Watson, J.J., Jones, J.W., 1992. A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 97, 9897–9912. <https://doi.org/10.1029/92JD00682>
- Pichersky, E., Gershenzon, J., 2002. The formation and function of plant volatiles: perfumes for pollinator attraction and defense. *Curr. Opin. Plant Biol.* 5, 237–243.
- Pierce, T.E., Waldruff, P.S., 1991. PC-BEIS: A Personal Computer Version of the Biogenic Emissions Inventory System. *Journal of the Air & Waste Management Association* 41, 937–941. <https://doi.org/10.1080/10473289.1991.10466890>
- Piesik, D., Pańka, D., Delaney, K.J., Skoczek, A., Lamparski, R., Weaver, D.K., 2011. Cereal crop volatile organic compound induction after mechanical injury, beetle herbivory (*Oulema* spp.), or fungal infection (*Fusarium* spp.). *Journal of Plant Physiology* 168, 878–886. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2010.11.010>
- Pinho, P.G., Pio, C.A., Jenkin, M.E., 2005. Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data. *Atmospheric Environment* 39, 1303–1322. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.014>
- primeur313.pdf, n.d.
- Pulido, P., Perello, C., Rodriguez-Concepcion, M., 2012. New insights into plant isoprenoid metabolism. *Mol Plant* 5, 964–967. <https://doi.org/10.1093/mp/sss088>
- Rottenberger, S., Kuhn, U., Wolf, A., Schebeske, G., Oliva, S.T., Tavares, T.M., Kesselmeier, J., 2005. Formaldehyde and acetaldehyde exchange during leaf development of the Amazonian deciduous tree species *Hymenaea courbaril*. *Atmos. Environ.* 39, 2275–2279. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.027>
- Rottenberger, S., Kuhn, U., Wolf, A., Schebeske, G., Oliva, S.T., Tavares, T.M., Kesselmeier, J., 2004. EXCHANGE OF SHORT-CHAIN ALDEHYDES BETWEEN AMAZONIAN VEGETATION AND THE ATMOSPHERE. *Ecological Applications* 14, 247–262. <https://doi.org/10.1890/01-6027>
- Ruuskanen, T.M., Müller, M., Schnitzhofer, R., Karl, T., Graus, M., Bamberger, I., Hörtnagl, L., Brilli, F., Wohlfahrt, G., Hansel, A., 2011. Eddy covariance VOC emission and deposition fluxes above grassland using PTR-TOF. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 611–625. <https://doi.org/10.5194/acp-11-611-2011>

- Sanadze, G., 2004. Biogenic Isoprene (A Review). *Russian Journal of Plant Physiology* 51, 729–741. <https://doi.org/10.1023/B:RUPP.0000047821.63354.a4>
- Sanhueza, E., Holzinger, R., Donoso, L., Santana, M., Fernandez, E., Romero, J., 2001. Volatile organic compounds in the atmosphere of La Gran Sabana. I: Concentrations and atmospheric chemistry.
- Saunier, A., Blande, J.D., 2019. The effect of elevated ozone on floral chemistry of Brassicaceae species. *Environmental Pollution* 255, 113257. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113257>
- Saunier, A., Ormeño, E., Boissard, C., Wortham, H., Temime-Roussel, B., Lecareux, C., Armengaud, A., Fernandez, C., 2016. Effect of mid-term drought on *Quercus pubescens* BVOC emissions seasonality and their dependence to light and/or temperature. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2016, 1–17. <https://doi.org/10.5194/acp-2016-836>
- Schade, G.W., Goldstein, A.H., 2001. Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from a ponderosa pine plantation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 3111–3123. <https://doi.org/10.1029/2000JD900592>
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., 2007. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmospheric Environment* 41, 2477–2499. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.029>
- Simkin, A.J., Guirimand, G., Papon, N., Courdavault, V., Thabet, I., Ginis, O., Bouzid, S., Giglioli-Guivarc'h, N., Clastre, M., 2011. Peroxisomal localisation of the final steps of the mevalonic acid pathway in planta. *Planta* 234, 903–914. <https://doi.org/10.1007/s00425-011-1444-6>
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., 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, 9317–9341. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>
- Singh, H.B., Salas, L.J., Chatfield, R.B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M.J., Field, B.D., Jacob, D.J., Blake, D., Heikes, B., Talbot, R., Sachse, G., Crawford, J.H., Avery, M.A., Sandholm, S., Fuelberg, H., 2004. Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)* 109, D15S07. <https://doi.org/10.1029/2003JD003883>
- 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, 385–395. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.1998.00288.x>
- Sulzer, P., Hartungen, E., Hanel, G., Feil, S., Winkler, K., Mutschlechner, P., Haidacher, S., Schottkowsky, R., Gansch, D., Seehauser, H., Striednig, M., Jürschik, S., Breiev, K., Lanza, M., Herbig, J., Märk, L., Märk, T.D., Jordan, A., 2014. A Proton Transfer Reaction-Quadrupole interface Time-Of-Flight Mass Spectrometer (PTR-QiTOF): High speed due to extreme sensitivity. *International Journal of Mass Spectrometry* 368, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.05.004>
- Taiz, L., Zeiger, E., 2002. *Plant physiology*, 3rd ed. ed. Sinauer Associates, Sunderland, Mass.
- Taiz, L., Zeiger, E., Møller, I.M., Murphy, A., 2015. *Plant physiology and development*. Sunderland, MA: Sinauer Associates.
- Takahashi, Y., Tsubaki, S., Sakamoto, M., Watanabe, S., Azuma, J.-I., 2012. Growth-dependent chemical and mechanical properties of cuticular membranes from leaves of *Sonneratia alba*. *Plant, Cell & Environment* 35, 1201–1210. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2012.02482.x>
- Tani, A., Hayward, S., Hewitt, C.N., 2003. Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00880-1](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00880-1)
- Tingey, D.T., Manning, M., Grothaus, L.C., Burns, W.F., 1980. Influence of Light and Temperature on Monoterpene Emission Rates from Slash Pine. *Plant Physiol.* 65, 797–801. <https://doi.org/10.1104/pp.65.5.797>

- Tzin, V., Malitsky, S., Ben Zvi, M.M., Bedair, M., Sumner, L., Aharoni, A., Galili, G., 2012. Expression of a bacterial feedback-insensitive 3-deoxy-D-arabino-heptulosonate 7-phosphate synthase of the shikimate pathway in *Arabidopsis* elucidates potential metabolic bottlenecks between primary and secondary metabolism. *New Phytol.* 194, 430–439. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04052.x>
- ul Hassan, M.N., Zainal, Z., Ismail, I., 2015. Green leaf volatiles: biosynthesis, biological functions and their applications in biotechnology. *Plant Biotechnol. J.* 13, 727–739. <https://doi.org/10.1111/pbi.12368>
- Veromann, E., Toome, M., Kännaste, A., Kaasik, R., Copolovici, L., Flink, J., Kovács, G., Narits, L., Luik, A., Niinemets, Ü., 2013. Effects of nitrogen fertilization on insect pests, their parasitoids, plant diseases and volatile organic compounds in *Brassica napus*. *Crop Protection* 43, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2012.09.001>
- Vitale, M., Fares, S., 2008. Physiological responses of *Quercus ilex* Leaves to Water Stress and Acute Ozone Exposure Under Controlled Conditions. *Water Air and Soil Pollution*.
- von Caemmerer, S., Farquhar, G.D., 1981. Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves. *Planta* 153, 376–387. <https://doi.org/10.1007/BF00384257>
- Vuolo, R.M., Loubet, B., Mascher, N., Gueudet, J.-C., Durand, B., Laville, P., Zurfluh, O., Ciuraru, R., Stella, P., Trebs, I., 2017. Nitrogen oxides and ozone fluxes from an oilseed-rape management cycle: the influence of cattle slurry application. *Biogeosciences* 14, 2225–2244. <https://doi.org/10.5194/bg-14-2225-2017>
- Warneke, C., de Gouw, J.A., Lovejoy, E.R., Murphy, P.C., Kuster, W.C., Fall, R., 2005. Development of Proton-Transfer Ion Trap-Mass Spectrometry: On-line Detection and Identification of Volatile Organic Compounds in Air. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 16, 1316–1324. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2005.03.025>
- Warneke, C., Karl, T., Judmaier, H., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Crutzen, P.J., 1999. Acetone, methanol, and other partially oxidized volatile organic emissions from dead plant matter by abiological processes: Significance for atmospheric HOx chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* 13, 9–17. <https://doi.org/10.1029/98GB02428>
- Warneke, C., Luxembourg, S.L., de Gouw, J.A., Rinne, H.J.I., Guenther, A.B., Fall, R., 2002. Disjunct eddy covariance measurements of oxygenated volatile organic compounds fluxes from an alfalfa field before and after cutting. *J.-Geophys.-Res.* 107, ACH 6-1. <https://doi.org/10.1029/2001JD000594>
- warneke, C., Veres, P., Murphy, S., Soltis, J., Field, R., Graus, M., Koss, A., Li, S.-M., Li, R., Yuan, B., Roberts, J., de Gouw, J., 2015. PTR-QMS versus PTR-TOF comparison in a region with oil and natural gas extraction industry in the Uintah Basin in 2013. *Atmospheric Measurement Techniques* 8, 411–420. <https://doi.org/10.5194/amt-8-411-2015>
- Watkiss, P., Pye, S., Holland, M., 2005. CAFE-AEAT/ED51014/Baseline Issue 5, 2005 [WWW Document]. URL [https://www.google.com/search?rlz=1C1GCEU\\_frFR822FR822&ei=0gwjXanZBLGKlwSrxpbYBw&q=%28CAFE-AEAT%2FED51014%2FBaseline+Issue+5%2C+2005%29&oq=%28CAFE-AEAT%2FED51014%2FBaseline+Issue+5%2C+2005%29&gs\\_l=psy-ab.3...6544.6544..6803...0.0..0.67.67.1.....0....1..gws-wiz.....0i71.-GnsoGCOhNE](https://www.google.com/search?rlz=1C1GCEU_frFR822FR822&ei=0gwjXanZBLGKlwSrxpbYBw&q=%28CAFE-AEAT%2FED51014%2FBaseline+Issue+5%2C+2005%29&oq=%28CAFE-AEAT%2FED51014%2FBaseline+Issue+5%2C+2005%29&gs_l=psy-ab.3...6544.6544..6803...0.0..0.67.67.1.....0....1..gws-wiz.....0i71.-GnsoGCOhNE) (accessed 7.8.19).
- Winer, A.M., Arey, J., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Long, W.D., Morrison, C.L., Olszyk, D.M., 1992. Emission rates of organics from vegetation in California's Central Valley. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26, 2647–2659. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90116-3)

- Wiß, F., Ghirardo, A., Schnitzler, J.-P., Nendel, C., Augustin, J., Hoffmann, M., Grote, R., 2017. Net ecosystem fluxes and composition of biogenic volatile organic compounds over a maize field—interaction of meteorology and phenological stages. *GCB Bioenergy* 9, 1627–1643. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12454>
- Wohlfahrt, G., Amelynck, C., Ammann, C., Arneth, A., Bamberger, I., Goldstein, A.H., Gu, L., Guenther, A., Hansel, A., Heinesch, B., Holst, T., Hörtnagl, L., Karl, T., Laffineur, Q., Neftel, A., McKinney, K., Munger, J.W., Pallardy, S.G., Schade, G.W., Seco, R., Schoon, N., 2015. An ecosystem-scale perspective of the net land methanol flux: synthesis of micrometeorological flux measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 7413–7427. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7413-2015>
- Woo, H.R., Kim, H.J., Nam, H.G., Lim, P.O., 2013. Plant leaf senescence and death - regulation by multiple layers of control and implications for aging in general. *J. Cell. Sci.* 126, 4823–4833. <https://doi.org/10.1242/jcs.109116>
- Yi, H.-S., Heil, M., Adame-Alvarez, R.M., Ballhorn, D.J., Ryu, C.-M., 2009. Airborne induction and priming of plant defenses against a bacterial pathogen. *Plant Physiol.* 151, 2152–2161. <https://doi.org/10.1104/pp.109.144782>
- Yuan, B., Koss, A.R., Warneke, C., Coggon, M., Sekimoto, K., de Gouw, J.A., 2017. Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. *Chem. Rev.* 117, 13187–13229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00325>
- Zhang, P.-Y., Chen, K.-S., He, P.-Q., Liu, S.-H., Jiang, W.-F., 2008. Effects of crop development on the emission of volatiles in leaves of *Lycopersicon esculentum* and its inhibitory activity to *Botrytis cinerea* and *Fusarium oxysporum*. *J. Integr. Plant Biol.* 50, 84–91. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7909.2007.00597.x>
- Ziemann, P.J., Atkinson, R., 2012. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chem Soc Rev* 41, 6582–6605. <https://doi.org/10.1039/c2cs35122f>







# Annexes A.     **Article 1**

On reporte ici les annexes du Chapitre 3 tels que publiés dans l'article Gonzaga Gomez et al. (2019).

## Appendix A. PTR-Qi-ToF-MS setting parameters

The  $\text{H}_3\text{O}^+$  source was obtained with high purity water vapour injected in the source cavity at a flow rate of  $5 \text{ mL min}^{-1}$ . An electrical arc was maintained in the source by applying a 120 V voltage and 4 mA current. The source of  $\text{H}_3\text{O}^+$  varied from 41703760 cps to 82734392 cps during the course of the experiment. The source valve was closed to 56%. Although all precautions were taken to prevent formation of other ions in the source that may ionise some compounds and hence alter the interpretation of the ion counts in the PTR, total counts of  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}_2^+$  and  $\text{NO}^+$  were respectively in the range 1090253 – 2303862; 783.9652 - 7021.987 and 179770 - 381333.7 cps, which corresponded to  $\sim 3$ ,  $\sim 0.005$  and  $\sim 0.4\%$  of the  $\text{H}_3\text{O}^+$  signal, respectively. For minimising carryover, the inlet flow was regulated to  $149.4 \pm 5 \text{ mL min}^{-1}$ . The pressure I pressure controller was  $450 \pm 5 \text{ mbar}$ .

**Table A1. PTR-Qi-ToF-MS setting parameters during the measuring campaign.**

|                                          | Minimum  | Maximum  | 1. Quartile | 3. Quartile | Mean     | Median   | Stdev    |
|------------------------------------------|----------|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|
| Mass calibration check 21.022            | 2.10E+01 | 2.10E+01 | 2.10E+01    | 2.10E+01    | 2.10E+01 | 2.10E+01 | 1.09E-03 |
| Mass calibration check 59.050            | 5.90E+01 | 5.91E+01 | 5.90E+01    | 5.91E+01    | 5.90E+01 | 5.90E+01 | 2.28E-03 |
| Foreline pressure [mbar]                 | 3.50E+00 | 3.78E+00 | 3.55E+00    | 3.71E+00    | 3.65E+00 | 3.69E+00 | 8.52E-02 |
| Drift pressure [mbar]                    | 4.00E+00 | 4.00E+00 | 4.00E+00    | 4.00E+00    | 4.00E+00 | 4.00E+00 | 1.17E-04 |
| ToFLens pressure [mbar]                  | 2.30E-05 | 3.00E-05 | 2.40E-05    | 2.90E-05    | 2.60E-05 | 2.50E-05 | 2.00E-06 |
| TOF pressure [mbar]                      | 0.00E+00 | 1.00E-06 | 0.00E+00    | 1.00E-06    | 1.00E-06 | 1.00E-06 | 0.00E+00 |
| Source tension [V]                       | 1.16E+02 | 1.16E+02 | 1.16E+02    | 1.16E+02    | 1.16E+02 | 1.16E+02 | 0.00E+00 |
| Source output tension [V]                | 7.93E+01 | 7.93E+01 | 7.93E+01    | 7.93E+01    | 7.93E+01 | 7.93E+01 | 0.00E+00 |
| Drift tension [V]                        | 9.95E+02 | 9.95E+02 | 9.95E+02    | 9.95E+02    | 9.95E+02 | 9.95E+02 | 2.73E-02 |
| Drift output tension [V]                 | 4.38E+01 | 4.43E+01 | 4.43E+01    | 4.43E+01    | 4.42E+01 | 4.43E+01 | 1.97E-01 |
| Source catode intensity [mA]             | 4.00E+00 | 4.00E+00 | 4.00E+00    | 4.00E+00    | 4.00E+00 | 4.00E+00 | 4.12E-04 |
| E/N                                      | 1.32E+02 | 1.32E+02 | 1.32E+02    | 1.32E+02    | 1.32E+02 | 1.32E+02 | 3.36E-02 |
| Controler pression [mbar]                | 4.41E+02 | 4.55E+02 | 4.44E+02    | 4.53E+02    | 4.49E+02 | 4.52E+02 | 4.77E+00 |
| Inlet flow rate [ $\text{mL.m}^{-1}$ ]   | 1.00E+02 | 1.50E+02 | 1.50E+02    | 1.50E+02    | 1.49E+02 | 1.50E+02 | 5.42E+00 |
| Drift temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 7.99E+01 | 8.01E+01 | 8.00E+01    | 8.00E+01    | 8.00E+01 | 8.00E+01 | 5.76E-02 |
| Inlet temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 7.99E+01 | 8.02E+01 | 8.00E+01    | 8.00E+01    | 8.00E+01 | 8.00E+01 | 2.89E-02 |

### **MASS TABLE AND MASS CALIBRATION**

The mass table used for the acquisition was defined based on an analysis of the air mass measured prior to the experiment at the site, combined with known masses. The mass table consisted in a list of protonated masses that corresponded to the compounds molar mass + 1.007 (proton mass). The range of integration of the peak around the nominal mass was also given and was determined by applying a resolution of 5000 (ratio of mass to width of the peak at mid-height). The resulting mass table contained 1650 masses including 513 nominal masses. This mass table was used during the acquisition to integrate the signal and retrieve the total ions counts per second over each peak using the TOFDAQ software (TOFWERK, SW).

The mass calibration consists in getting the parameters to retrieve the mass corresponding to a time of flight. Mass calibration was made using the oxygen isotope of the ion source  $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$  (21.022  $m/z$ ) and acetone,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ , (59.049  $m/z$ ), which were chosen as they were naturally abundant in ambient air. Automatic mass calibration was made by the TOFDAQ software every 5 minute using the averaged spectra. The range of the mass detection was limited between 15 and 530  $m/z$ .

## Appendix B. Ions detected and tentative of identification

**Table B1.** Set of most exchanged ions detected in this study (in bold) and ions for which one or more compounds could be proposed. The table lists the measured mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) of the ions as well as their potentially compounds and/or chemical formula together with their theoretical  $m/z$  and the pic deviation from the measured  $m/z$ . Abbreviation used is also given for each compound. Compounds that were detected by GC-MS in a subsequent experiment in 2018 near the farm nearby are indicated. Also indicated is the median ratio of empty-chamber to plant-chamber flux for each compound. Compounds for which the empty chamber flux was larger than the chamber with the plants are marked with an asterix.

| $m/z$         | Theoretical $m/z$ | Pic deviation | Potentially compounds                       | Formula                                                        | Abbreviation                   | Compound also identified by GC-MS | Median ratio of empty-chamber flux to plant-chamber flux |
|---------------|-------------------|---------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <b>31.018</b> | <b>31.018</b>     | <b>0.0000</b> | <b>Formaldehyde</b>                         | <b>(CH<sub>2</sub>O)H<sup>+</sup></b>                          | -                              | PTR-MS                            | 0%                                                       |
| <b>33.034</b> | <b>33.034</b>     | <b>0.0000</b> | <b>Methanol</b>                             | <b>(CH<sub>4</sub>O)H<sup>+</sup></b>                          | -                              | PTR-MS                            | 4%                                                       |
| 42.034        | 42.034            | 0.0000        | Acetonitrile                                | (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)H <sup>+</sup>                | -                              | PTR-MS                            | 6%                                                       |
| 43.055        | 43.054            | 0.0010        | Propene                                     | (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )H <sup>+</sup>                 | -                              | PTR-MS, GC-FID                    | 17%                                                      |
| <b>45.033</b> | <b>45.034</b>     | <b>0.0010</b> | <b>Acetaldehyde</b>                         | <b>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)H<sup>+</sup></b>              | -                              | PTR-MS                            | 10%                                                      |
| 47.012        | 47.013            | 0.0008        | Formic acid                                 | (CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                | -                              | PTR-MS, GC-MS                     | 48%                                                      |
| 47.048        | 47.049            | 0.0011        | Ethanol                                     | (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)H <sup>+</sup>                | -                              | PTR-MS, GC-MS                     | 30%                                                      |
| 54.036        | 54.034            | 0.0022        | Acrylonitrile                               | (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N)H <sup>+</sup>                | -                              | PTR-MS                            | 30%                                                      |
| 57.034        | 57.034            | 0.0005        | Acrolein                                    | (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O)H <sup>+</sup>                | -                              | PTR-MS                            | 12%                                                      |
| <b>57.069</b> | <b>57.070</b>     | <b>0.0009</b> | <b>Butanol (fragment)</b>                   | <b>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)H<sup>+</sup></b>               | <b>Butanol fr.</b>             | PTR-MS                            | 16%                                                      |
| <b>59.048</b> | <b>59.049</b>     | <b>0.0011</b> | <b>Acetone</b>                              | <b>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)H<sup>+</sup></b>              | -                              | PTR-MS                            | 16%                                                      |
| 60.079        | 60.081            | 0.0018        | Propylamine ; Trimethylamine                | (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> )H <sup>+</sup> | PA ; TMA                       | PTR-MS, GC-MS                     | 15%                                                      |
| <b>61.028</b> | <b>61.028</b>     | <b>0.0004</b> | <b>Acetic acid</b>                          | <b>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)H<sup>+</sup></b>  | -                              | PTR-MS, GC-MS                     | 15%                                                      |
| 69.033        | 69.034            | 0.0005        | Furan                                       | (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)H <sup>+</sup>                | -                              | PTR-MS                            | 34%                                                      |
| <b>69.070</b> | <b>69.070</b>     | <b>0.0001</b> | <b>Isoprene ; Methyl butenol (fragment)</b> | <b>(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)H<sup>+</sup></b>               | <b><math>m/z</math> 69.070</b> | PTR-MS, GC-FID                    | 20%                                                      |
| 71.048        | 71.049            | 0.0011        | Methyl vinyl ketone; methacrolein           | (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O)H <sup>+</sup>                | MVK ; MACR                     | PTR-MS                            | 16%                                                      |
| 71.084        | 71.086            | 0.0015        | Pentene                                     | (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )H <sup>+</sup>                | -                              | PTR-MS                            | 15%                                                      |
| 73.027        | 73.028            | 0.0014        | Propenoic acid                              | (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>  | -                              | PTR-MS                            | 15%                                                      |
| <b>73.063</b> | <b>73.065</b>     | <b>0.0018</b> | <b>Butanone ; Methyl ethyl ketone</b>       | <b>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)H<sup>+</sup></b>              | <b>Butanone ; MEK</b>          | PTR-MS, GC-MS                     | 8%                                                       |

|                |                |               |                                                                           |                                                                                |                                  |                          |        |
|----------------|----------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------|
| 79.053         | 79.054         | 0.0012        | Benzene                                                                   | (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )H <sup>+</sup>                                 | -                                | PTR-MS, GC-MS,<br>GC-FID | 17%    |
| <b>81.069</b>  | <b>81.070</b>  | <b>0.0009</b> | <b>Hexene ; Monoterpenes<br/>(fragment)</b>                               | <b>(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)H<sup>+</sup></b>                               | <b>Hexene ; Mts<br/>frag.</b>    | PTR-MS                   | 12%    |
| 83.049         | 83.049         | 0.0001        | Methylfuran                                                               | (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O)H <sup>+</sup>                                | -                                | PTR-MS, GC-MS            | 10%    |
| <b>83.084</b>  | <b>83.086</b>  | <b>0.0015</b> | <b>Hexadiene ; Green leaf volatiles</b>                                   | <b>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)H<sup>+</sup></b>                              | <b>Hexadiene ;<br/>GLV</b>       | PTR-MS                   | 17%    |
| 85.063         | 85.065         | 0.0018        | Pentenone                                                                 | (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)H <sup>+</sup>                                | -                                | PTR-MS                   | 17%    |
| 87.043         | 87.044         | 0.0011        | Butenoic acid                                                             | (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                  | -                                | PTR-MS, GC-MS            | 27%    |
| 87.077         | 87.080         | 0.0034        | Pentenol; Pentanal ; Pentanone ;<br>Methyl butenol                        | (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O)H <sup>+</sup>                               | Pentanal ;<br>Pentanone ;<br>MBO | PTR-MS, GC-MS            | 27%    |
| 99.077         | 99.080         | 0.0034        | Hexenal; Hexenone                                                         | (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O)H <sup>+</sup>                               | -                                | PTR-MS                   | 17%    |
| 99.116         | 99.117         | 0.0008        | Heptene                                                                   | (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )H <sup>+</sup>                                | -                                | PTR-MS, GC-MS,<br>GC-FID | 18%    |
| 101.059        | 101.060        | 0.0007        | Pentenoic acid ;<br>Unsaturated hydroperoxides from<br>isoprene oxidation | (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                  | Pentanoic acid ;<br>ISOPOOH      | PTR-MS                   | 8%     |
| 103.040        | 103.039        | 0.0010        | Peroxy methacrylic nitric<br>anhydride;                                   | (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )H <sup>+</sup> ;                | MPAN                             | PTR-MS                   | 9%     |
| 103.073        | 103.075        | 0.0017        | Pentanoic acid                                                            | (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                 | -                                | PTR-MS, GC-MS            | 9%     |
| 107.049        | 107.049        | 0.0001        | Benzaldehyde                                                              | (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O)H <sup>+</sup>                                | -                                | PTR-MS, GC-MS            | 17%    |
| 111.114        | 111.117        | 0.0028        | Octadiene                                                                 | (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> )H <sup>+</sup>                                | -                                | PTR-MS                   | 14%    |
| 118.063        | 118.651        | 0.588         | Indole                                                                    | (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N)H <sup>+</sup>                                | -                                |                          | 120% * |
| 123.115        | 123.117        | 0.0018        | Santene                                                                   | (C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> )H <sup>+</sup>                                | -                                | PTR-MS                   | 12%    |
| 205.198        | 205.195        | 0.0030        | Multiple (Sesquiterpenes)                                                 | (C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup> |                                  |                          | 16%    |
|                | 205.191        | 0.0070        | Multiple                                                                  | (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )H <sup>+</sup>                               |                                  | PTR-MS                   |        |
| <b>137.131</b> | <b>137.132</b> | <b>0.0015</b> | <b>Monoterpenes</b>                                                       | <b>(C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)H<sup>+</sup></b>                             | <b>MTs</b>                       | PTR-MS, GC-MS            | 13%    |
| 137.058        | 137.060        | 0.0017        | Multiple (Methylbenzoate)                                                 | (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )H <sup>+</sup>                  |                                  | PTR-MS                   | 63% *  |
|                | 137.057        | 0.0010        | 8-Azaadenine                                                              | (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> )H <sup>+</sup>                  |                                  |                          |        |
| <b>41.038</b>  | <b>41.039</b>  | <b>0.0006</b> | <b>Isoprene (fragment);</b>                                               | <b>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>;</b>                               |                                  | PTR-MS                   | 6%     |
|                | <b>41.039</b>  | <b>0.0006</b> | <b>Propyne</b>                                                            | <b>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)H<sup>+</sup></b>                               |                                  | PTR-MS                   |        |
| <b>43.018</b>  | <b>43.018</b>  | <b>0.0002</b> | <b>Frag. Acetic acid? ;</b>                                               | <b>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> ;</b>                             |                                  | PTR-MS                   | 14%    |

|         |         |        |                                                            |                          |               |        |
|---------|---------|--------|------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------|--------|
|         | 43.018  | 0.0002 | ketene                                                     | $(C_2H_2O)H^+$           | PTR-MS        |        |
| 93.035  | 93.033  | 0.0015 | Multiple;                                                  | $(C_6H_4O)H^+$ ;         | PTR-MS        | 8%     |
|         | 93.037  | 0.0019 | Multiple                                                   | $(C_3H_8OS)H^+$          | PTR-MS        |        |
| 90.946  | 90.948  | 0.0017 | Iron dihydroxide                                           | $(FeH_2O_2)H^+$          |               | 2%     |
| 91.053  | 91.054  | 0.0012 | Multiple                                                   | $(C_7H_6)H^+$ ;          | PTR-MS        | 2%     |
|         | 91.054  | 0.0012 | Multiple                                                   | $(C_7H_7)^+$ ;           | PTR-MS        |        |
|         | 91.050  | 0.0028 | Multiple                                                   | $(C_2H_6N_2O_2)H^+$ ;    |               |        |
|         | 91.058  | 0.0046 | Multiple                                                   | $(C_4H_{10}S)H^+$ ;      |               |        |
| 105.069 | 105.070 | 0.0010 | Styrene                                                    | $(C_8H_8)H^+$            | PTR-MS, GC-MS | 28%    |
| 108.956 | 108.958 | 0.0023 |                                                            | $(FeO_3H_4)H^+$          |               | 2%     |
| 125.958 |         |        |                                                            |                          |               | 11%    |
| 153.052 | 153.055 | 0.0026 | Methyl salicylate (MeSA)                                   | $(C_8H_8O_3)H^+$         | PTR-MS        | 21%    |
| 190.962 | 190.961 | 0.0010 | Multiple                                                   | $(C_6H_6OS_3)H^+$        |               | 177% * |
| 192.960 | 192.958 | 0.0017 | Multiple                                                   | $(C_7H_4Cl_2O_2)H^+$     |               | 178% * |
| 223.061 | 223.060 | 0.0009 | Isofraxidin / 3-<br>(Acetyloxy)benzoic acetic<br>anhydride | $(C_{11}H_{10}O_5)H^+$ ; |               | 0%     |
|         |         |        | Multiple                                                   | $(C_9H_{18}S_3)H^+$      | PTR-MS        |        |
| 225.039 | 225.044 | 0.0006 | Multiple                                                   | $(C_{10}H_8O_6)H^+$      | PTR-MS        | 0%     |
|         | 225.149 | 0.1055 | Methyl Jasmonate (MeJA)                                    | $(C_{13}H_{20}O_3)H^+$   |               | 0%     |

## Appendix C. Synthesis of BVOC by plant species

**Table C1. Comparison of BVOC fluxes ( $\mu\text{g h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) from maize plants reported in literature and in this study. Some experimental information is given in the first lines of the table. The theoretical mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) for each compound is displayed. The most important compounds for each study are shown in bold.**

|                                           | $m/z$<br>theoretical | MacDonald and<br>Fall (1993) | Das et al.<br>(2003)           | Graus et al.<br>(2013) | Bachy et al.<br>(2016) <sup>a</sup> | Mozaffar et al.<br>(2017) | (Wiß et<br>al., 2017)<br>(2018) | This study<br>plant1-plant2 |
|-------------------------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Analytical instrument                     |                      | GC-MS                        | GC-FID                         | PTR-Q-MS               | PTR-Q-MS                            | PTR-Q-MS                  | PTR-MS                          | PTR-QiTOF-MS                |
| Method                                    |                      | chamber                      | flux-<br>gradient<br>technique | chamber                | DEC-MS                              | Chamber                   | Chamber                         | chamber                     |
| Inlet air                                 |                      | ?                            | na                             | filtered               | na                                  | filtered                  |                                 | Ambiant                     |
| Scale                                     |                      | leaf                         | ecosystem                      | leaf                   | Ecosystem                           | Leaf                      | 1 m <sup>2</sup>                | plant                       |
| Temperature (°C)                          |                      | 30                           | 24 - 28                        | 30                     | 4 - 29                              | 23 - 27                   |                                 | 7 - 39                      |
| PAR ( $\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) |                      | 350                          | 300 - 950                      | $\geq 1000$            | -                                   | 0 - 600                   |                                 | 0 - >1000                   |
| Plant age (days)                          |                      | -                            | 39                             | 68 - 69                | -                                   | 30 - 40                   |                                 | 53 - 60                     |
| Plant stage                               |                      |                              |                                |                        | Whole<br>growing<br>season          | Leaf<br>development       | Flowering<br>to<br>Ripening     | Stem elongation             |
| Alcohols                                  |                      |                              |                                |                        |                                     |                           |                                 |                             |
| Methanol                                  | 33,033               | 45.7 $\pm$ 2.                | 34.5                           | 3.74                   | 0.18                                | 0.17                      | 0.013                           | <b>0.084 - 0.076</b>        |
| Ethanol                                   | 47,049               |                              |                                |                        |                                     |                           | 0.002                           |                             |
| Ketones                                   |                      |                              |                                |                        |                                     |                           |                                 |                             |
| Acetone                                   | 59,049               |                              | 4.25                           | 0.57                   | <dl                                 |                           | 0.17                            | 0,002- 0,008                |
| Aldehydes                                 |                      |                              |                                |                        |                                     |                           |                                 |                             |
| Acetaldehyde                              | 45,033               |                              |                                | 0.72                   | -0.014                              |                           | 0.013                           | <b>0.0013</b>               |
| Carboxylic acids                          |                      |                              |                                |                        |                                     |                           |                                 |                             |
| Acetic acid                               | 61,028               |                              |                                | 1.73                   | -0.034                              |                           |                                 | -0.0004-0.001               |
| Aromatics                                 |                      |                              |                                |                        |                                     |                           |                                 |                             |
| Benzene                                   | 79,054               |                              |                                | 0.07                   |                                     |                           |                                 |                             |
| Xylenes                                   | 107,085              |                              |                                |                        |                                     |                           | 0.003                           |                             |

|                   |         |       |        |                        |
|-------------------|---------|-------|--------|------------------------|
| Toluene           | 93,070  | 0.97  |        |                        |
| C8                |         | ✓     |        |                        |
| C9                |         | ✓     |        |                        |
| Methyl salicylate | 153,055 |       |        | <b>0.001</b>           |
| Monoterpenes      | 137,132 | 0.39  | 0.054  | 0.0002 – 0.0014        |
| Oxygenated MTs    | 155,143 |       | 0.004  |                        |
| Sesquiterpenes    | 205,195 |       |        | 0.0002 – 0.0001        |
| GLV               |         | ✓     |        |                        |
| MVK+MACR          | 71,049  | 0.21  |        |                        |
| MEK+Butanal       | 73,065  | 0.13  |        |                        |
| Frag. butanol     | 57,070  |       |        | <b>0.001 - 0.002</b>   |
| Butanone ; MEK    | 73,065  |       |        | <b>0.001 - 0.002</b>   |
| DMNT              | 189,139 |       | 0.013  |                        |
| Hexene ; Frag MTs | 81,070  |       |        | <b>0.0004 - 0.0020</b> |
| Ions              |         |       |        |                        |
| m/z 47            | -       | -1.7  |        |                        |
| m/z 57            | -       | 6.58  |        |                        |
| m/z 69            | -       | -2.87 | 0.01   |                        |
| m/z 71            | -       |       | 0.005  |                        |
| m/z 153           | -       | 0.76  | 0.017  |                        |
| m/z 225           | -       | -0.13 | 0.0002 |                        |
| m/z 125.958       | -       |       |        | <b>0.001</b>           |
| m/z 43.018        | -       |       |        | <b>-0.001 - 0.001</b>  |
| m/z 108.956       | -       |       |        | <b>0.001 - 0.001</b>   |
| m/z 91.053        | -       |       |        | <b>0.0001 - 0.0029</b> |
| m/z 93.035        | -       |       |        | <b>0.0003 - 0.0028</b> |
| m/z 41.038        | -       |       |        | <b>0.0004 - 0.0020</b> |
| Summed VOC        | 49      | 9.68  |        | 0.1                    |

dl = detection limit

a Emissions originally given in mgm<sub>2</sub> (soil) h<sub>1</sub> were converted into mg gDW<sub>1</sub> (leaf) h<sub>1</sub> by dividing by the LAI measured on site (5.04m<sup>2</sup> leaf/m<sup>2</sup> soil) and the specific leaf weight (estimated at 29 g per m<sup>2</sup> leaf) (see in (Mozaffar et al., 2017))

✓ Fluxes not given

**Table C2. Comparison of BVOC fluxes ( $\mu\text{g h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) from wheat plants reported in literature and in this study. Some experimental information is given in the first lines of the table. The theoretical mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) for each compound is displayed. The most important compounds for each study are shown in bold.**

|                                           | <i>m/z</i><br>theoretical | Buttery et al.<br>(1985) <sup>a</sup> | Winer et al.<br>(1992) | König et al.<br>(1995) | Morrison et al.<br>(2016) <sup>c</sup> | This study<br>plant1-plant2 |
|-------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| Analytical instrument                     |                           | GC-MS                                 | GC-MS/GC-FID           | GC-MS-FID              | GC-MS                                  | PTR-MS                      |
| Method                                    |                           | flask                                 | Chamber                | chamber                | chamber                                | chamber                     |
| Scale                                     |                           | plant                                 | plant                  | plant                  | Plant                                  | plant                       |
| Inlet air                                 |                           | -                                     | Filtered               | Filtered               | Ambient                                | Ambient                     |
| Temperature (°C)                          |                           | -                                     | 29-43                  | 25                     | -                                      | 7-39                        |
| PAR ( $\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) |                           | -                                     | -                      | -                      | -                                      | 0->1000                     |
| Plant stage                               |                           | -                                     | -                      | -                      | -                                      | Ripening                    |
| Oxygenates                                |                           |                                       | 0                      | 0.011                  |                                        |                             |
| Aldehydes                                 |                           |                                       |                        |                        |                                        |                             |
| Acetaldehyde/ethanal                      | 45,033                    |                                       |                        |                        |                                        | 0.01 - 0.05                 |
| (Z)-3-hexenal                             | 99,080                    | ✓                                     |                        |                        |                                        |                             |
| 2-methyl-2-pentenal                       | 99,080                    | ✓                                     |                        |                        |                                        | 0.0008 – 0.002              |
| (E)-2-hexenal                             | 99,080                    | ✓                                     |                        |                        |                                        |                             |
| Nonanal                                   | 143,143                   | ✓                                     |                        |                        |                                        | nd                          |
| Ketones                                   |                           |                                       |                        |                        |                                        |                             |
| Acetone                                   | 59,0491                   |                                       |                        |                        |                                        | 0.08 - 0.18                 |
| 2-pentanone                               | 87,080                    | ✓                                     |                        | ✓ <sup>b</sup>         |                                        | 0.004 - 0.009               |
| 2-undecanone                              | 171,174                   | ✓                                     |                        |                        |                                        | ?                           |
| Alcohols                                  |                           |                                       |                        |                        |                                        |                             |
| Methanol                                  | 33,0335                   |                                       |                        |                        |                                        | 0.7 - 1.1                   |
| 1-penten-3-ol                             | 87,080                    | ✓                                     |                        |                        |                                        | 0.004 - 0.009               |
| 2-methylbutanol                           | 89,096                    | ✓                                     |                        |                        |                                        | nd                          |
| 3-methylbutanol                           | 89,096                    | ✓                                     |                        |                        |                                        | nd                          |
| (Z)-3-hexenol                             | 101,096                   | ✓                                     |                        | 0.001                  |                                        | nd                          |
| Octanol                                   | 131,143                   | ✓                                     |                        |                        |                                        | nd                          |
| Esters                                    |                           |                                       |                        |                        |                                        |                             |
| (Z)-3-hexenyl acetate                     | 143,107                   | ✓                                     |                        | 0.005                  |                                        | ?                           |
| Monoterpenes                              |                           |                                       |                        |                        | <lod - 422                             | 0.001 – 0.003               |
| (Z)- $\beta$ -ocimene                     | 137,133                   | ✓                                     |                        |                        |                                        |                             |

|                         |         |   |            |              |                        |
|-------------------------|---------|---|------------|--------------|------------------------|
| (E)- $\beta$ -ocimene   | 137,133 | ✓ |            |              |                        |
| $\alpha$ -pinene        | 137,133 |   |            | <lod - 422   |                        |
| $\beta$ -pinene         | 137,133 |   |            | <lod - 71.1  |                        |
| limonene                | 137,133 |   |            | <lod - 104   |                        |
| $\delta$ -3-carene      | 137,133 |   |            | <lod - 186   |                        |
| Sesquiterpenes          |         |   |            |              | 0.0003 – 0.0008        |
| $\alpha$ -cubebene      | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| $\alpha$ -copaene       | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| Caryophyllene           | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| (E)- $\beta$ -farnesene | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| $\gamma$ -muurolene     | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| $\alpha$ -muurolene     | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| $\alpha$ -farnesene     | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| $\delta$ -cadiene       | 205,195 | ✓ |            |              |                        |
| Terpene alcohol         |         |   |            |              |                        |
| Linalool oxide A        | 171,138 | ✓ |            |              | ?                      |
| Linalool oxide C        | 171,138 | ✓ |            |              |                        |
| Linalool                | 155,143 | ✓ |            |              | ?                      |
| Isoprene + MBO          |         |   |            |              | 0.01 - 0.03            |
| Hexadiene or GLV        | 83.086  |   |            |              | <b>0.01 - 0.03</b>     |
| Frag. butanol           | 57.070  |   |            |              | <b>0.01 - 0.03</b>     |
| Ions                    |         |   |            |              |                        |
| <i>m/z</i> 125.958      | -       |   |            |              | <b>0.02</b>            |
| <i>m/z</i> 108.956      | -       |   |            |              | <b>0.01 - 0.02</b>     |
| <i>m/z</i> 41.038       | -       |   |            |              | <b>0.01 - 0.03</b>     |
| <i>m/z</i> 90.946       | -       |   |            |              | <b>-0.010 - -0.014</b> |
| <i>m/z</i> 93.035       | -       |   |            |              | <b>0.008 - 0.030</b>   |
| <i>m/z</i> 91.053       | -       |   |            |              | <b>0.002 - 0.023</b>   |
| Summed VOC              |         |   | <b>0.1</b> | <b>0.011</b> | -<br><b>1; 2</b>       |

a Data originally given in relative concentration

b Emission rate not given

c Emission rate given in range values (min-max)

**Table C3. Comparison of BVOC fluxes ( $\mu\text{g h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) from rapeseed plants reported in literature and in this study. Some experimental information is given in the first lines of the table. The theoretical mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) for each compound is displayed. The most important compounds for each study are shown in bold.**

|                                           | $m/z$<br>theoretical | König et al.<br>(1995) |                    | Müller et al.<br>(2002) | Veromann et al.<br>(2013)* |           | Morrison et<br>al. (2016) | This study<br>plant1-plant2 |
|-------------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------------|
| Analytical instrument                     |                      | GC-MS-FID              |                    | GC-MS                   | GC-MS                      |           | GC-MS                     | PTR-MS                      |
| Method                                    |                      | Chamber                |                    | Chamber                 | Chamber                    |           | Chamber                   | Chamber                     |
| Scale                                     |                      | Plant                  |                    | Plant                   | Plant                      |           | Plant                     | Plant                       |
|                                           |                      | Field                  |                    | Field                   | Laboratory                 |           | Field                     | Field                       |
| Temperature (°C)                          |                      | 23                     | 30                 | 26                      | 24                         |           | -                         | 7-39                        |
| PAR ( $\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) |                      | -                      | -                  | 400 -700                | 300                        |           | -                         | 0->1000                     |
| Plant stage                               |                      | Flowering              | After<br>flowering | Flowering               | Bud stage                  | Flowering | -                         | Fruit<br>development        |
| <b>Aldehydes</b>                          |                      |                        |                    |                         |                            |           |                           |                             |
| Acetaldehyde                              | 45,033               |                        |                    |                         |                            |           |                           | <b>0.05 - 0.10</b>          |
| Formaldehyde                              | 31,018               |                        |                    |                         |                            |           |                           | <b>0.01 - 0.12</b>          |
| (E)-2-hexenal                             | 99,080               |                        |                    |                         | 0.333                      | 0.449     |                           | 0.003-0.004                 |
| hexanal                                   | 101,096              | 0.03                   | 0.01               |                         |                            |           |                           | nd                          |
| <b>Ketones</b>                            |                      |                        |                    |                         |                            |           |                           |                             |
| Acetone                                   | 59,0491              |                        |                    |                         |                            |           |                           | <b>0.11 - 0.52</b>          |
| Geranyl acetone                           | 195,174              |                        |                    |                         | 3.225                      | 4.063     |                           | nd                          |
| <b>Alcohols</b>                           |                      |                        |                    |                         |                            |           |                           |                             |
| Methanol                                  | 33,0335              |                        |                    |                         |                            |           |                           | <b>5.72 - 6.02</b>          |
| 1-penten-3-ol                             | 87,080               | 0.022                  | 0.017              |                         |                            |           |                           | 0.005-0.005                 |
| 2-penten-1-ol                             | 87,080               | -                      | 0.0002             |                         |                            |           |                           |                             |
| 1-pentanol                                | 89,096               | -                      | 0.0002             |                         |                            |           |                           | nd                          |
| 3-pentanol                                | 89,096               | 0.0035                 | 0.006              |                         |                            |           |                           |                             |
| 1-butanol                                 | 75,080               | 0.0074                 | -                  |                         |                            |           |                           | nd                          |
| 1-hexanol                                 | 103,112              |                        |                    |                         | 1.309                      | 0.908     |                           | nd                          |
| (Z)-3-hexenol                             | 101,096              | 0.02                   | 0.02               |                         | 0.589                      | 1.702     |                           | nd                          |
| Linalool                                  | 155,143              | -                      | 0.009              |                         | 0.121                      | 0.208     |                           | ?                           |
| <b>Esters</b>                             |                      |                        |                    |                         |                            |           |                           |                             |
| (Z)-3-hexenyl acetate                     | 143,107              | 0.117                  | 0.037              |                         | 5.203                      | 4.646     |                           | ?                           |
| hexenyl acetate                           | 143,107              | -                      | 0.01               |                         |                            |           |                           |                             |

|                    |         |       |       |                        |        |        |                      |
|--------------------|---------|-------|-------|------------------------|--------|--------|----------------------|
| Ethers             |         |       |       |                        |        |        |                      |
| 1,8-cineol         | 155,143 | 0.013 | 0.016 | ✓                      |        |        | ?                    |
| Aromatics          |         |       |       |                        |        |        |                      |
| Benzaldehyde       | 107,049 |       |       |                        | 9.153  | 8.598  | 0.006-0.009          |
| Benzyl alcohol     | 109,065 |       |       |                        | 0.126  | 0.184  | ?                    |
| Indole             | 118,065 |       |       |                        |        | 0.044  | -0.0014-0.0008       |
| Methylbenzoate     | 137,060 |       |       |                        | 0.016  | 0.374  | 0.004-0.006          |
| Methyl salicylate  | 153,055 |       |       |                        | 0.111  | 0.046  | 0.004-0.008          |
| Carboxylic acids   |         |       |       |                        |        |        |                      |
| Acetic acid        | 61,0284 |       |       |                        | 24.327 | 54.931 | <b>0.04 – 0.11</b>   |
| Monoterpenes       | 137,133 | 0.034 | 0.037 |                        | 40.822 | 30.033 | 0-0.35 0.024 – 0.069 |
| α-pinene           | 137,133 | 0.007 | 0.008 | ✓                      | 13.352 | 8.011  |                      |
| β-pinene           | 137,133 | 0.02  | 0.006 | ✓                      | 3.098  | 2.065  |                      |
| limonene           | 137,133 | 0.03  | 0.022 | 0.03                   | 4.273  | 6.231  |                      |
| δ-3-carene         | 137,133 |       |       | ✓                      | 19.049 | 12.996 |                      |
| myrcene            | 137,133 | -     | 0.009 | ✓                      |        |        |                      |
| Camphene           | 137,133 | -     | 0.001 |                        | 1.05   | 0.57   |                      |
| α-thujene          | 137,133 | 0.01  | 0.009 | ✓                      |        | 0.16   |                      |
| Sabinene           | 137,133 | 0.04  | 0.02  | 0.01                   |        |        |                      |
| terpinene          | 137,133 |       |       | ✓                      |        |        |                      |
| γ-terpinene        | 137,133 |       |       | ✓                      |        |        |                      |
| terpinolene        | 137,133 |       |       | ✓                      |        |        |                      |
| Sesquiterpenes     | 205,195 |       |       |                        | 0.264  | 0.096  | 0.002 – 0.001        |
| (E,E)-α-farnesene  | 205,195 |       |       |                        | 0.264  | 0.096  |                      |
| Terpenes           |         | 0.1   | 0.07  | 0.03-0.06 <sup>a</sup> |        |        | 0.03 – 0.07          |
| Hexene ; Frag. MTs | 81.070  |       |       |                        |        |        | <b>0.04 - 0.12</b>   |
| Ions               |         |       |       |                        |        |        |                      |
| m/z 223.061        | -       |       |       |                        |        |        | <b>0.001 - 0.233</b> |
| m/z 225.043        | -       |       |       |                        |        |        | <b>0 - 0.22</b>      |
| m/z 41.038         | -       |       |       |                        |        |        | <b>0.03 - 0.14</b>   |
| m/z 91.053         | -       |       |       |                        |        |        | <b>0.01 - 0.12</b>   |
| m/z 93.035         | -       |       |       |                        |        |        | <b>0.02 - 0.12</b>   |
| m/z 43.018         | -       |       |       |                        |        |        | <b>0.07 - 0.12</b>   |
| m/z 190.962        | -       |       |       |                        |        |        | <b>0.12</b>          |

|                    |     |     |   |  |                    |
|--------------------|-----|-----|---|--|--------------------|
| <i>m/z</i> 192.960 | -   |     |   |  | <b>0.07</b>        |
| <i>m/z</i> 105.069 | -   |     |   |  | <b>0.05 - 0.02</b> |
| <i>m/z</i> 125.958 | -   |     |   |  | <b>0.05 - 0.04</b> |
| Summed VOC         | 0.3 | 0.2 | - |  | 7.4; 11            |

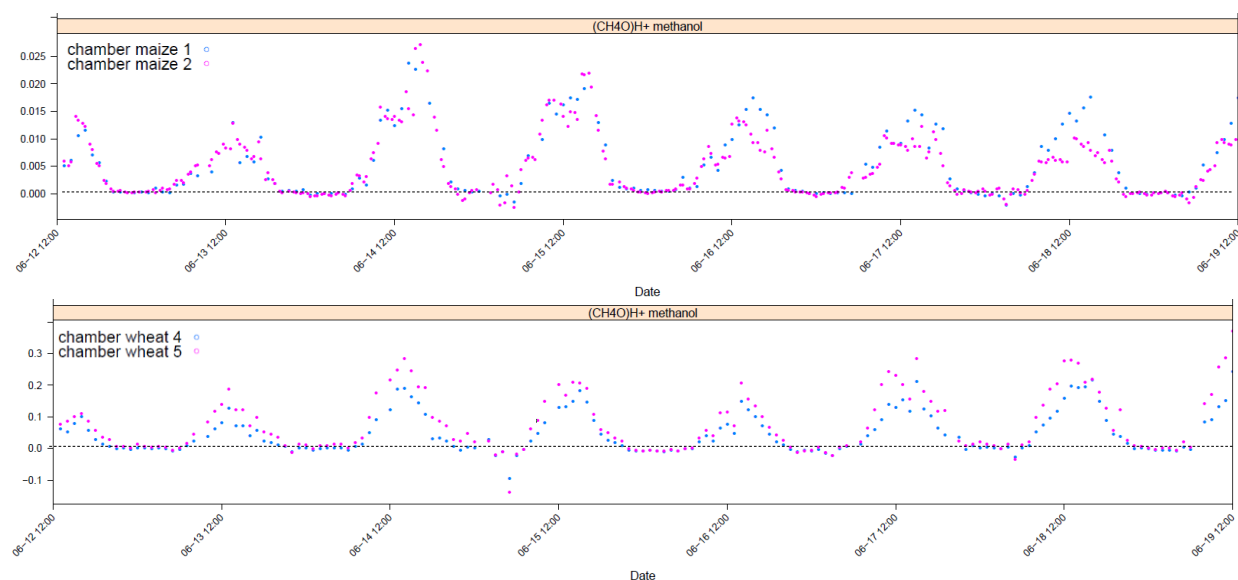
<sup>a</sup> Average fluxes from first and second day of experiment

✓ Compounds detected and given in mixing ratios (ppbv)

\* nitrogen supply was varying from 0 to 160 kg N ha<sup>-1</sup>

## Appendix D. Temporal variation of methanol fluxes

---



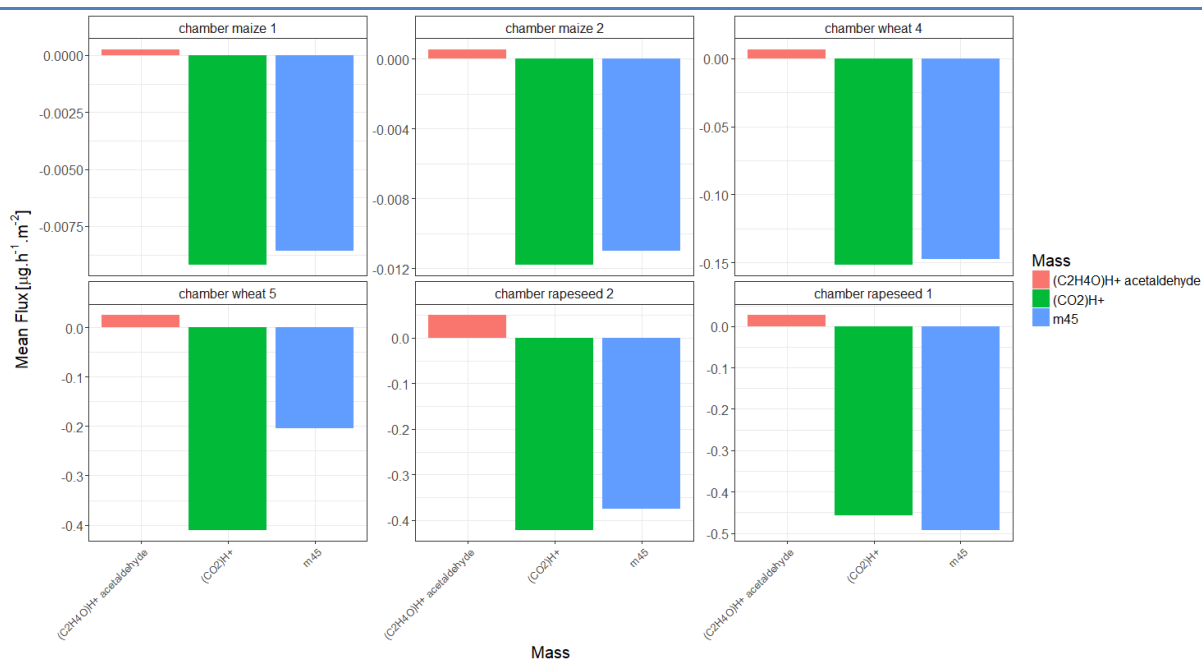
**Figure D1.** Methanol fluxes variation for maize and wheat plants.

## Appendix E. Contribution of $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$ and $\text{O}_2.\text{H}^+$ to mass 33 in PTR-Q-MS

---

Methanol at 33 mass peak in a quad PTR-MS measurements need correcting for potential interference with oxygen isotope  $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$  and  $\text{O}_2.\text{H}^+$  peaks. Indeed, as Graus et al. (2013) pointed out, these peaks may interact with the mass 33 quantification and were withdrawn from m33 in Graus et al.(2013). However other studies do not report accounting for  $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$  and  $\text{O}_2.\text{H}^+$ , as in Mozaffar et al. (2017) and Bachy et al. (2016). In this study we evaluated the difference between the methanol flux at 33.033  $m/z$  and the flux of nominal mass 33 integrated over the range 32.5 – 33.5  $m/z$  that hence integrated the two oxygen peaks. We found that the flux of nominal mass 33 was on average 1% to 2.3% smaller than the flux of 33.033  $m/z$ , which means that this interaction would have been small in our set up. In a study on wheat Bachy et al. (personal communication) found that this interference was below 4%.

# Appendix F. Contribution of $\text{CO}_2\cdot\text{H}^+$ and acetaldehyde to mass 45 in PTR-Qi-TOF-MS



**Figure F1.** Net fluxes of the two main exchanged ions at  $m/z=45$  ( $m/z$  in 44.5 – 45.5).

## Appendix G. Crops field device: agricultural treatments for each crop

Rapeseed: The field was fertilized with a mineral nitrogen solution (39% nitrogen made of 25%  $\text{NO}_3$ , 25%  $\text{NH}_4$  and 50%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) applied at a rate of 39 kg N  $\text{ha}^{-1}$  on February 20<sup>th</sup>, March 3<sup>rd</sup> and March 22<sup>nd</sup>, 2017. Two herbicides were used: the first one made of NOVALL (Métazachlore 600 g  $\text{ha}^{-1}$ , Quinmérac 150 g  $\text{ha}^{-1}$ ) and Centium (Clomazone 54 g  $\text{ha}^{-1}$ ) was applied on August 17<sup>th</sup> and October 9<sup>th</sup>, 2016; and the second, IELO (Aminopyralid and Propyzamide) was applied on November 26<sup>th</sup>, 2016 at 0.75 kg  $\text{ha}^{-1}$ . An insecticide, Karaté zeon (lambda-cyhalothrine), was applied on October 9<sup>th</sup> and November 27<sup>th</sup>, 2016 at 62.5 g  $\text{ha}^{-1}$ . A second insecticide (MAGEOS: malathion 15%) was applied on March 12<sup>th</sup> and 28<sup>th</sup>, 2017 at 75 g  $\text{ha}^{-1}$ . Finally, on April 15<sup>th</sup>, 2017 a fungicide was applied (FILAN SC: boscalid at 80 g  $\text{ha}^{-1}$ , and dimoxystrobin at 80 g  $\text{ha}^{-1}$ ).

Wheat: The wheat field was fertilized with a mineral nitrogen solution (39% nitrogen made of 25%  $\text{NO}_3$ , 25% of  $\text{NH}_4$  and 50% of  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) applied on March 3<sup>rd</sup> and 21<sup>st</sup>, 2017 and April 30<sup>th</sup>, 2017 at a respective rate of 39, 78 and 37 kg N  $\text{ha}^{-1}$ . Two fungicides were applied on May 15<sup>th</sup>, 2017 (LYBRO: pyraclostrobin at 80 g  $\text{ha}^{-1}$  and TEXAS: fluxapyroxad, metconazole at 50 and 36 g  $\text{ha}^{-1}$  respectively). Two herbicides were applied on December 5<sup>th</sup>, 2016 (FOSBURY: diflufenicanil and flufenacet at 100 and 200 g  $\text{ha}^{-1}$  respectively, and MATIN: isoproturon at 0.6 kg  $\text{ha}^{-1}$ ).

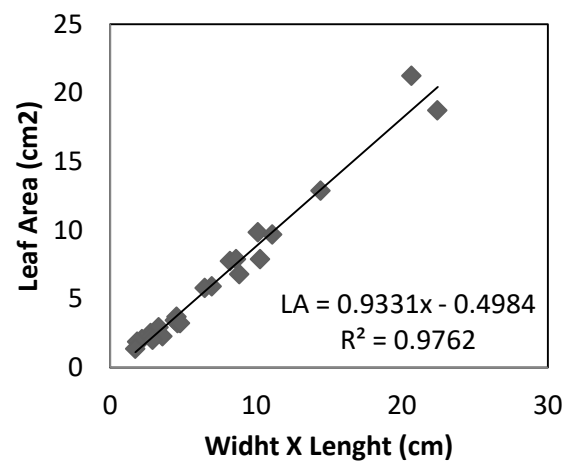
Maize: The field was fertilised on April 12<sup>th</sup> 2017 with slurry at a rate of 70 kg N  $\text{ha}^{-1}$ . Two herbicides were applied on April 22<sup>nd</sup>, 2017 (ALISFO: bénomexacor, s-métolachlore at 0.06 and 1.14 kg  $\text{ha}^{-1}$  respectively, and ADENGO: thienicarbazone-methyl, isoxaflutole and cyprosulfalide at 30, 75 and 49.5 g  $\text{ha}^{-1}$  respectively).

**Table G1. Summary of measurement and interventions for the rapeseed, wheat and maize fields**

|                         | Plant species                                             |                                                           |                                              |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                         | Rapeseed                                                  | Wheat                                                     | Maize                                        |
| <b>Measuring period</b> | 15 - 22/05/17                                             | 12 - 19/06/17                                             | 12 - 19/06/17                                |
| <b>Growth stage</b>     | Fruit development<br>(BBCH: 7)                            | Ripening<br>(BBCH: 8)                                     | Stem elongation<br>(BBCH: 3)                 |
| <b>Seedling</b>         | 16/08/16                                                  | 21/10/16                                                  | 20/04/17                                     |
| <b>Harvest</b>          | 30/07/17                                                  | 30/06/17                                                  | -                                            |
| <b>Nitrogen supply</b>  | 117 kg N ha <sup>-1</sup><br>20/02/17 ;<br>3 and 22/03/17 | 154 kg N ha <sup>-1</sup><br>3 and 21/03/17 ;<br>30/04/17 | 187 kg N ha <sup>-1</sup><br>12/04/2017<br>- |
| <b>Herbicide</b>        | 17/08; 9/10; 26/11/16                                     | 05/11/16                                                  | 22/04/17                                     |
| <b>Pesticide</b>        | 27/09/16; 12/03; 28/03/17                                 | -                                                         | -                                            |
| <b>Fungicide</b>        | 15/04/17                                                  | 15/05/17                                                  | -                                            |

## Appendix H. Rapeseed leaf area estimation

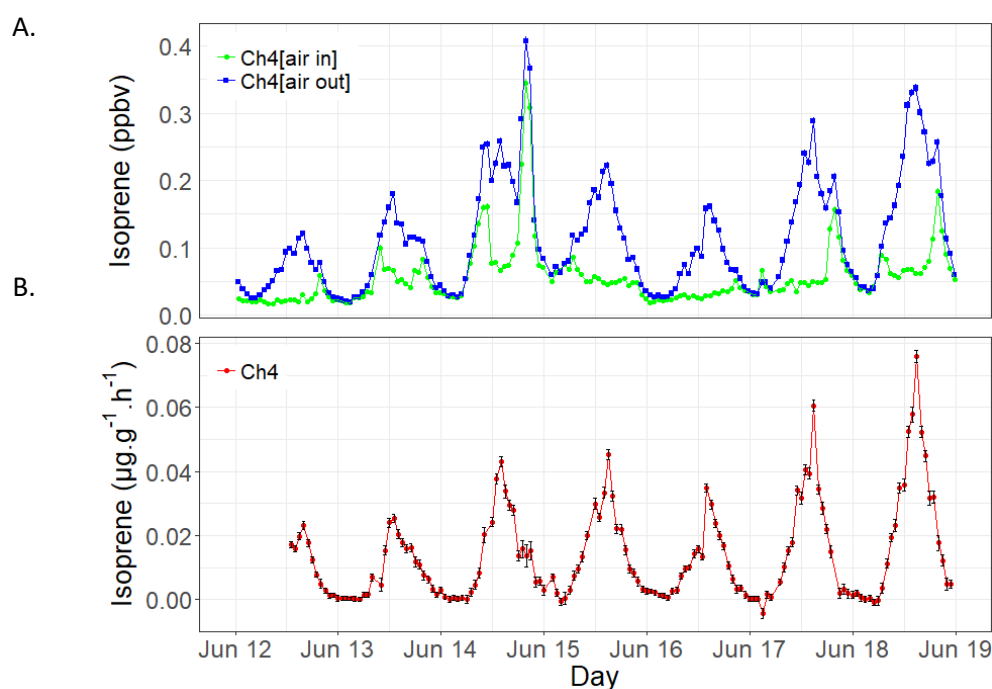
---



**Figure H1.** Relation between real leaf area measured for rapeseed plants and leaf width x length.

# Appendix I. Temporal variation of the isoprene concentration measured for the inlet and outlet air and the respective calculated flux

---



**Figure I1.** (a) Temporal variation of the inlet and outlet isoprene mixing ratios (ppbv) from the wheat chamber and (b) the corresponding isoprene fluxes ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) calculated.

# Appendix J. Effect of environmental parameters on fluxes

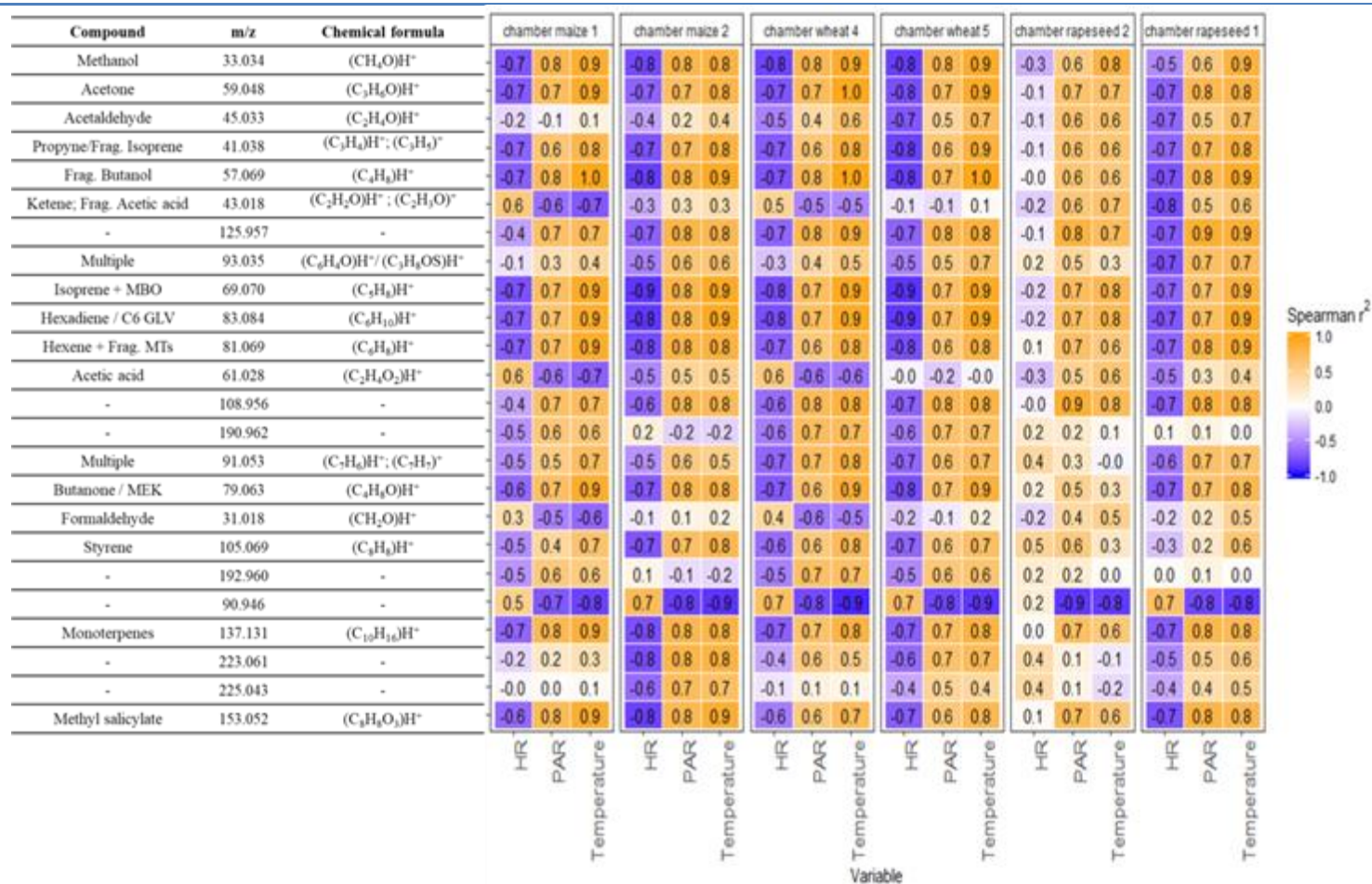
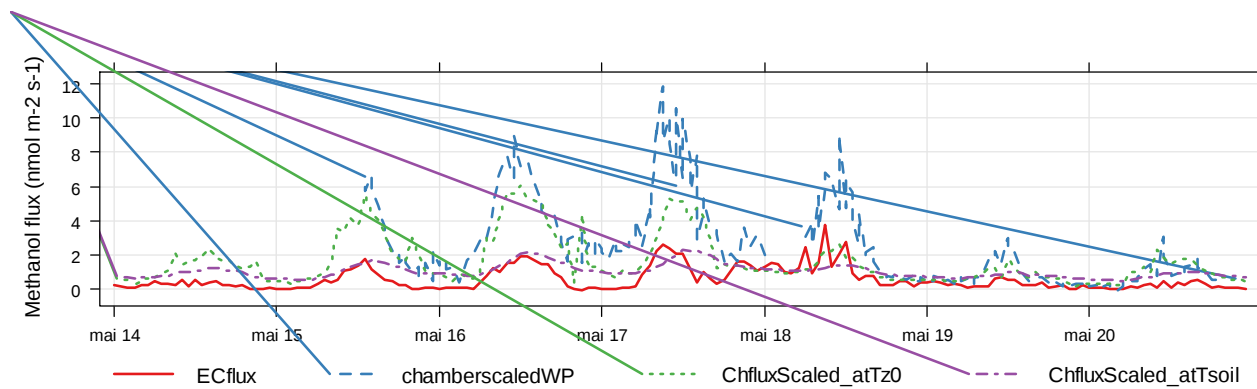


Figure J1. Spearman correlation between the fluxes of the main masses and temperature or PAR for each chamber. Spearman R<sup>2</sup> value is indicated in each case. See supplementary file for detailed relation between fluxes and environmental variables.

## Appendix K. Comparison of chamber fluxes with Eddy Covariance fluxes over oilseed-rape.

The figure K1 shows the methanol fluxes measured by Eddy-Covariance over oilseed rape over the period covered by this study. It shows a very good agreement in terms of flux dynamics with increasing fluxes from May the 15th to May the 17th and decreasing the following dates. The chamber flux is however  $\sim 4$  times larger than the EC flux ( $R^2 = 0.64$ ), and it also shows larger fluxes at night, which may be due to lower mixing outside the chamber than inside it during night time. Going a bit further, one can question whether the upscaling from the plant scale to the canopy scale should account for the differences in temperature and radiation experienced by the canopy compared to the plant in the chamber. The figure below gives elements to evaluate such upscaling. Noticing first that methanol flux is an exponential function of the temperature, the chamber flux was scaled to  $T_z0$  (the surface temperature evaluated by a micrometeorological method) and the soil surface temperature (measured) with this exponential dependence. This shows that accounting for the crop temperature improved the comparison between the two scales but with a large overestimation during mid-day during sunny days, while the soil surface temperature led to better comparison between fluxes during midday but no improvement during nights. This suggests that the whole canopy flux of methanol may be a composite of emissions from the ground and the top canopy. Indeed,  $T_z0$  is representative of the top canopy but with a canopy like oilseed rape with a dense crown, the temperature below the crown would be much lower. Also the biomass below the crown is still large and hence may contribute to the overall flux. Night-time differences between chamber and Eddy-Covariance fluxes could be explained by the low turbulence at night outside the chamber which suppresses any mass transfer, whereas inside the chamber the turbulence is forced by the ventilators and the imposed flow rate. The 18 May night suggests this is true as the canopy scale Eddy covariance flux is larger than previous nights and is comparable to the temperature scaled chamber fluxes (which are both equal). All this concur to the explanation that turbulence was much larger that night leading to a zero temperature gradient down to the ground and hence a methanol flux equivalent at the canopy and chamber scale. We also notice that in May 14 or May 20 the scaled chamber fluxes always overestimate the Eddy Covariance fluxes, which indicates that other processes may be involved that need to be better characterised to reconcile the two methods. Methanol deposition to water pools in the canopy and at soil surface would be an important process to consider (as shown by Bachy et al., 2016).



**Figure K2. Eddy Covariance (ECflux) and chamber fluxes of methanol over oilseed-rape. Blue: chamber fluxes scaled by multiplying by the above ground biomass per ground square meter. Green: same but evaluated at canopy surface temperature (Tz0). Purple: same but evaluated at the soil surface temperature. Personnal communication from B. Loubet.**

## Appendix L. Photos of the chambers





## Annexes B.     **Article 2**

On reporte ici les annexes du Chapitre 4 tels qu'ils apparaissent dans la version de la première soumission de l'article correspondant.

# Appendix A. PTRMS concentration calculations

---

The pre-processing steps provided averages and standard deviations cps for the ion peaks selected  $R_i$ . The mixing ratio of the compound  $\chi_{i,ptr}$  (in ppbv) was calculated as in Abis et al., (2018) and Gonzaga et al. (2019):

$$\chi_{i,ptr} = 1.657 e^{-11} \times \frac{U_{drift} T_{drift}^2}{k p_{drift}^2} \times \left( \frac{cps_{R_iH^+}^{norm}}{cps_{H_3O^+}^{norm} + cps_{H_2O.H_3O^+}^{norm}} - \frac{cps_{R_iH^+}^{norm}(zeroair)}{cps_{H_3O^+}^{norm} + cps_{H_2O.H_3O^+}^{norm}(zeroair)} \right) \times S_i$$

$$cps_{R_iH^+}^{norm} = \frac{TR_{H_3O^+}}{TR_{R_iH^+}} \times cps_{R_iH^+}$$

where  $U_{drift}$  is the voltage of the drift tube (V),  $T_{drift}$  is the drift tube temperature in Kelvin (K),  $cps_{R_iH^+}$  is the count per second (cps) of the product ion,  $cps_{H_3O^+}$  and  $cps_{H_2O.H_3O^+}$  are the cps of the source ion and the first water cluster,  $k$  is the protonation reaction rate assumed constant for all compounds ( $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ), *norm* stands for normalized,  $TR_{H_3O^+}$  is the transmission factor for  $H_3O^+$ ,  $TR_{R_iH^+}$  is the transmission factor for mass of protonated compound  $R_i$ ,  $p_{drift}$  is the pressure in the drift tube, and  $S_i$  is the normalized sensitivity of the analyzer. Here *zeroair* stands for cps measured for zero air in the same conditions of pressure, temperature and voltage. The standard transmission curve from supplier was used to compute the normalized counts per seconds  $cps_{R_iH^+}^{norm}$  (Table 1A).  $cps_{H_3O^+}^{norm}$  was computed from ion  $m/z$  21.022 ( $H_3^{18}O^+$ ) by multiplying by the isotopic factor 487.56, the first water cluster was taken as the ion peak  $m/z$  37.028. The number  $1.657 e^{-11}$  is a constant specific to the instrument, accounting for the reaction time in the drift tube. The calibration procedures used to determine the zero and  $S_i$  are detailed in the manuscript.

**Table 1A. Standard Ionicon transmission curve used for computing the mixing ratio**

| m / z | TR    | $\frac{TR_{H_3O^+}}{TR_{R_iH^+}}$ |
|-------|-------|-----------------------------------|
| < 21  | 0.018 | 1.000                             |
| 33    | 0.40  | 0.045                             |
| 59    | 0.65  | 0.028                             |
| 79    | 0.75  | 0.024                             |
| 107   | 0.86  | 0.021                             |
| 146   | 0.96  | 0.019                             |
| > 181 | 1.00  | 0.018                             |

# Appendix B. Guenther model parameter fitting

Table 1B. Average emissions (ng g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) and 95% confidence interval (first line for each ion), significance level of the mean emission (second line, t-test pvalue), ratio to total exchange (third line). Significance levels: 0 ≤ \*\*\* < 0.001 ≤ \*\* < 0.01 ≤ \* < 0.05 ≤ ns ≤ 1.

|                                   | Ripening     | Sen.1         | Sen.2        | Harvest      |
|-----------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| Acetaldehyde                      | 13 ± 2.4     | 53 ± 12.3     | 119 ± 15.4   | 13 ± 3.7     |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 1.60%        | 3.30%         | 9.70%        | 5.80%        |
| Acetic acid                       | -5.6 ± 1.7   | 13.9 ± 8.5    | 32.7 ± 7.8   | 3.6 ± 1.7    |
|                                   | ***          | **            | ***          | ***          |
|                                   | 0.70%        | 0.90%         | 2.70%        | 1.60%        |
| Acetone                           | 67.12 ± 6.4  | 118.86 ± 17.0 | 91.42 ± 10.3 | 0.78 ± 5.4   |
|                                   | ***          | ***           | ***          | Ns           |
|                                   | 8.20%        | 7.50%         | 7.50%        | 0.40%        |
| Butanol (frag.)                   | 11.7 ± 1.18  | 20.2 ± 3.27   | 10.9 ± 1.31  | 3.3 ± 0.72   |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 1.40%        | 1.30%         | 0.90%        | 1.50%        |
| Butanone ; Methyl ethyl ketone    | 8.3 ± 1.0    | 12.8 ± 2.3    | 12.6 ± 1.5   | 8.4 ± 3.4    |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 1.00%        | 0.80%         | 1.00%        | 3.80%        |
| Hexadiene                         | 11.1 ± 1.33  | 18.1 ± 2.92   | 9.7 ± 1.21   | 2.4 ± 0.58   |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 1.40%        | 1.10%         | 0.80%        | 1.10%        |
| Hexenal; Hexenone                 | 0.97 ± 0.13  | 2.38 ± 0.44   | 1.51 ± 0.19  | 0.28 ± 0.10  |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 0.10%        | 0.10%         | 0.10%        | 0.10%        |
| Isoprene (frag.); Propyne         | 10.1 ± 0.98  | 20.8 ± 3.54   | 22.0 ± 2.45  | 9.1 ± 1.72   |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 1.20%        | 1.30%         | 1.80%        | 4.10%        |
| Isoprene ; Methyl butenol (frag.) | 11.5 ± 1.2   | 20.9 ± 3.1    | 14.1 ± 1.6   | 2.8 ± 0.7    |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 1.40%        | 1.30%         | 1.10%        | 1.30%        |
| Ketene ; Acetic acid (frag.)      | -5.6 ± 2.2   | 21.4 ± 10.2   | 45.6 ± 9.1   | 16.3 ± 5.0   |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |
|                                   | 0.70%        | 1.30%         | 3.70%        | 7.30%        |
| m101.092                          | 1.11 ± 0.132 | 2.00 ± 0.320  | 0.82 ± 0.105 | 0.25 ± 0.061 |
|                                   | ***          | ***           | ***          | ***          |

|                     |              |              |              |              |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                     | 0.10%        | 0.10%        | 0.10%        | 0.10%        |
| <b>m108.957</b>     | 10.38 ± 1.08 | 7.12 ± 1.00  | 0.68 ± 0.12  | 0.29 ± 0.11  |
|                     | ***          | ***          | ***          | ***          |
|                     | 1.30%        | 0.40%        | 0.10%        | 0.10%        |
| <b>m125.959</b>     | 14.44 ± 1.46 | 10.38 ± 1.44 | 1.57 ± 0.23  | 0.53 ± 0.22  |
|                     | ***          | ***          | ***          | ***          |
|                     | 1.80%        | 0.70%        | 0.10%        | 0.20%        |
| <b>Methanol</b>     | 487 ± 67     | 941 ± 156    | 601 ± 100    | -81 ± 42     |
|                     | ***          | ***          | ***          | ***          |
|                     | 59.80%       | 59.10%       | 49.00%       | 36.40%       |
| <b>Monoterpenes</b> | 1.41 ± 0.173 | 1.20 ± 0.209 | 0.63 ± 0.315 | 0.28 ± 0.085 |
|                     | ***          | ***          | ***          | ***          |
|                     | 0.20%        | 0.10%        | 0.10%        | 0.10%        |
| <b>Others</b>       | 153 ± 17     | 323 ± 56     | 258 ± 31     | 73 ± 18      |
|                     | ***          | ***          | ***          | ***          |
|                     | 18.70%       | 20.30%       | 21.00%       | 32.70%       |

**Table 2B.** Standard emission factor (SEF) at the standard temperature (30°C) and light (1 000 mmol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) obtained by fitting the measured flux in each development stage, excluding harvest, with the temperature and light dependency model or the temperature only model given by (Guenther et al., 1995). The model (TP or Tonly) providing the highest R2 coefficient was selected to compute the SEF and is indicated in parenthesis.

|                                   | <b>Ripening</b> | <b>Sen.1</b>   | <b>Sen.2</b>   |
|-----------------------------------|-----------------|----------------|----------------|
| Acetaldehyde                      | 0.0227 (Tonly)  | 0.0718 (Tonly) | 0.2425 (Tonly) |
| Acetic acid                       | -0.0145 (TP)    | 0.0171 (Tonly) | 0.1128 (TP)    |
| Acetone                           | 0.1100 (Tonly)  | 0.1205 (Tonly) | 0.1657 (Tonly) |
| Butanol (frag.)                   | 0.0198 (Tonly)  | 0.0222 (Tonly) | 0.0212 (Tonly) |
| Butanone ; Methyl ethyl ketone    | 0.0144 (Tonly)  | 0.0133 (Tonly) | 0.0236 (Tonly) |
| Hexadiene                         | 0.0188 (Tonly)  | 0.0189 (Tonly) | 0.0199 (Tonly) |
| Isoprene (frag.); Propyne         | 0.0155 (Tonly)  | 0.0216 (Tonly) | 0.0408 (Tonly) |
| Isoprene ; Methyl butenol (frag.) | 0.0195 (Tonly)  | 0.0217 (Tonly) | 0.0274 (Tonly) |
| Ketene ; Acetic acid (frag.)      | -0.0180 (TP)    | 0.0278 (Tonly) | 0.1452 (TP)    |
| m108.957                          | 0.0168 (Tonly)  | 0.0068 (Tonly) | 0.0014 (Tonly) |
| m125.959                          | 0.0233 (Tonly)  | 0.0099 (Tonly) | 0.0031 (Tonly) |
| Methanol                          | 1.1777 (TP)     | 1.0485 (Tonly) | 1.3414 (Tonly) |
| Monoterpenes                      | 0.0023 (Tonly)  | 0.0012 (Tonly) | 0.0014 (Tonly) |

**Table 3B.** Standard emission factor (SEF) at the standard temperature (30°C) and light (1 000 mmol m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) obtained by fitting the measured flux in each development stage, excluding harvest, with the temperature and light dependency model (gTP\_EF) or the temperature only model (gTonly\_EF) given by (Guenther et al., 1995). The R2 coefficients of the fit for each model (TP or Tonly) are also provided (gTP\_R2 and gTonly\_R2 columns).

|              | <b>Plant.Stage</b> | <b>gTP_EF</b> | <b>gTonly_EF</b> | <b>gTP_R2</b> | <b>gTonly_R2</b> |
|--------------|--------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|
| Acetaldehyde | Ripening           | 0.0257        | 0.0227           | 0.4           | 0.45             |

|                                   |          |         |         |      |      |
|-----------------------------------|----------|---------|---------|------|------|
|                                   | Sen.1    | 0.0849  | 0.0718  | 0.56 | 0.69 |
|                                   | Sen.2    | 0.31    | 0.2425  | 0.78 | 0.86 |
| Acetic acid                       | Ripening | -0.0145 | -0.0115 | 0.31 | 0.29 |
|                                   | Sen.1    | 0.0194  | 0.0171  | 0.09 | 0.13 |
| Acetone                           | Sen.2    | 0.1128  | 0.0824  | 0.64 | 0.61 |
|                                   | Ripening | 0.1244  | 0.11    | 0.74 | 0.84 |
| Butanol (frag.)                   | Sen.1    | 0.1564  | 0.1205  | 0.75 | 0.83 |
|                                   | Sen.2    | 0.1929  | 0.1657  | 0.58 | 0.77 |
| Butanone ; Methyl ethyl ketone    | Ripening | 0.0225  | 0.0198  | 0.76 | 0.85 |
|                                   | Sen.1    | 0.0289  | 0.0222  | 0.79 | 0.87 |
| Hexadiene ; GLV                   | Sen.2    | 0.0261  | 0.0212  | 0.71 | 0.85 |
|                                   | Ripening | 0.0165  | 0.0144  | 0.64 | 0.72 |
| Isoprene (frag.); Propyne         | Sen.1    | 0.0174  | 0.0133  | 0.66 | 0.74 |
|                                   | Sen.2    | 0.0284  | 0.0236  | 0.62 | 0.78 |
| Isoprene ; Methyl butenol (frag.) | Ripening | 0.0216  | 0.0188  | 0.65 | 0.72 |
|                                   | Sen.1    | 0.0251  | 0.0189  | 0.77 | 0.83 |
| Ketene ; Acetic acid (frag.)      | Sen.2    | 0.0255  | 0.0199  | 0.74 | 0.86 |
|                                   | Ripening | 0.0168  | 0.0155  | 0.59 | 0.73 |
| m108.957                          | Sen.1    | 0.0275  | 0.0216  | 0.65 | 0.75 |
|                                   | Sen.2    | 0.0485  | 0.0408  | 0.64 | 0.82 |
| m125.959                          | Ripening | 0.0221  | 0.0195  | 0.75 | 0.85 |
|                                   | Sen.1    | 0.0286  | 0.0217  | 0.81 | 0.89 |
| Methanol                          | Sen.2    | 0.0336  | 0.0274  | 0.71 | 0.87 |
|                                   | Ripening | -0.018  | -0.0135 | 0.29 | 0.24 |
| Monoterpenes                      | Sen.1    | 0.0313  | 0.0278  | 0.15 | 0.21 |
|                                   | Sen.2    | 0.1452  | 0.1082  | 0.7  | 0.7  |
|                                   | Ripening | 0.0191  | 0.0168  | 0.67 | 0.76 |
|                                   | Sen.1    | 0.0093  | 0.0068  | 0.79 | 0.79 |
|                                   | Sen.2    | 0.0018  | 0.0014  | 0.58 | 0.62 |
|                                   | Ripening | 0.0265  | 0.0233  | 0.68 | 0.78 |
|                                   | Sen.1    | 0.0137  | 0.0099  | 0.81 | 0.81 |
|                                   | Sen.2    | 0.0039  | 0.0031  | 0.61 | 0.69 |
|                                   | Ripening | 1.1777  | 0.9671  | 0.86 | 0.85 |
|                                   | Sen.1    | 1.4302  | 1.0485  | 0.9  | 0.91 |
|                                   | Sen.2    | 1.792   | 1.3414  | 0.69 | 0.73 |
|                                   | Ripening | 0.0026  | 0.0023  | 0.58 | 0.66 |
|                                   | Sen.1    | 0.0016  | 0.0012  | 0.65 | 0.68 |
|                                   | Sen.2    | 0.0017  | 0.0014  | 0.11 | 0.13 |

## Appendix C. Crops field device: agricultural treatments for each crop

---

The wheat field was fertilized with a mineral nitrogen solution (39% nitrogen made of 25%  $\text{NO}_3$ , 25% of  $\text{NH}_4$  and 50% of  $\text{CO}(\text{NH}_2)$ ) applied on March 3<sup>rd</sup> and 21<sup>st</sup>, 2017 and April 30<sup>th</sup>, 2017 at a respective rate of 39, 78 and 37  $\text{kg N ha}^{-1}$ . Two fungicides were applied on May 15<sup>th</sup>, 2017 (LYBRO: pyraclostrobine at 80  $\text{g ha}^{-1}$  and TEXAS: fluxapyroxad, metconazole at 50 and 36  $\text{g ha}^{-1}$  respectively). Two herbicides were applied on December 5<sup>th</sup>, 2016 (FOSBURY: diflufenicanil and flufenacet at 100 and 200  $\text{g ha}^{-1}$  respectively, and MATIN: isoproturon at 0.6  $\text{kg ha}^{-1}$ ).

Table 1C. Summary of measurement and interventions for the wheat field

|                  | Wheat                                                        |
|------------------|--------------------------------------------------------------|
| Measuring period | 10/06/2017 - 04/06/2017                                      |
| Seedling         | 21/10/16                                                     |
| Harvest          | 30/06/17                                                     |
| Nitrogen supply  | 154 $\text{kg N ha}^{-1}$<br>03/03/17, 21/03/17 and 30/04/17 |
| Herbicide        | 05/11/16                                                     |
| Fungicide        | 15/05/17                                                     |



# Annexes C. Paramétrisation du modèle MEGAN 2.1

**Table C1 Valeurs des paramètres du modèle MEGAN 2.1 obtenues dans les 4 simulations considérées avec 2, 3, 4, ou 5 paramètres libres, les autres étant fixés à leur valeur par défaut fourni dans le modèle MEGAN 2.1 pour le composé considéré (valeurs indiqués par \* dans le tableau). Les facteurs d'émission EF sont donnés en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  and  $\beta$  in  $\text{K}^{-1}$ .**

| Acétaldéhyde   |             |         |         |              |                    |
|----------------|-------------|---------|---------|--------------|--------------------|
| Model          |             | EF      | EF, LDF | EF,LDF, beta | EF, LDF, beta, Ct1 |
| EF (80*)       |             | 30.205  | 34.456  | 20.589       | 20.661             |
| LDF            |             | 0.800*  | 0.824   | 0.658        | 0.663              |
| beta           |             | 0.130*  | 0.130*  | 0.075        | 0.076              |
| Ct1            |             | 95.000* | 95.000* | 95.000*      | 92.057             |
| $\gamma_A$     | Ripening    | 1.000   | 1.000   | 1.000        | 1.000              |
|                | <i>Sen1</i> | 3.023   | 3.047   | 3.292        | 3.297              |
|                | <i>Sen2</i> | 11.525  | 11.528  | 10.930       | 10.920             |
| $R^2$          |             | 0.819   | 0.818   | 0.821        | 0.821              |
| Acide acétique |             |         |         |              |                    |
| EF (80*)       |             | -15.919 | -22.187 | -22.187      | -22.187            |
| LDF            |             | 0.800*  | 0.858   | 0.858        | 0.857              |
| beta           |             | 0.130*  | 0.130*  | 0.131        | 0.129              |
| Ct1            |             | 95.000* | 95.000* | 95.000*      | 96.106             |
| $\gamma_A$     | Ripening    | 1.000   | 1.007   | 1.007        | 1.006              |
|                | <i>Sen1</i> | -1.390  | -1.442  | -1.438       | -1.442             |
|                | <i>Sen2</i> | -7.828  | -7.867  | -7.872       | -7.877             |
| $R^2$          |             | 0.463   | 0.463   | 0.464        | 0.464              |
| Acetone        |             |         |         |              |                    |
| EF (80*)       |             | 31.665  | 90.418  | 90.418       | 90.418             |
| LDF            |             | 0.200*  | 0.654   | 0.608        | 0.629              |
| beta           |             | 0.100*  | 0.100*  | 0.060        | 0.067              |
| Ct1            |             | 80.000* | 80.000* | 80.000*      | 69.115             |
| $\gamma_A$     | Ripening    | 1.000   | 1.001   | 1.001        | 1.001              |
|                | <i>Sen1</i> | 1.053   | 1.151   | 1.304        | 1.307              |
|                | <i>Sen2</i> | 1.538   | 1.538   | 1.481        | 1.477              |
| $R^2$          |             | 0.815   | 0.820   | 0.830        | 0.830              |

|                                |             |          |         |         |         |
|--------------------------------|-------------|----------|---------|---------|---------|
| Methanol                       |             |          |         |         |         |
| EF (900*)                      |             | 1476.762 | 997.271 | 725.279 | 997.271 |
| LDF                            |             | 0.800*   | 0.705   | 0.678   | 0.686   |
| beta                           |             | 0.080*   | 0.080*  | 0.147   | 0.112   |
| Ct1                            |             | 60.000*  | 60.000* | 60.000* | 115.460 |
| $\gamma_A$                     | Ripening    | 1.000    | 1.004   | 0.999   | 1.003   |
|                                | <i>Sen1</i> | 1.320    | 1.303   | 0.909   | 1.011   |
|                                | <i>Sen2</i> | 1.386    | 1.381   | 1.449   | 1.472   |
| R <sup>2</sup>                 |             | 0.831    | 0.829   | 0.835   | 0.850   |
| Acétaldéhyde et acide acétique |             |          |         |         |         |
| EF (80*)                       |             | 14.286   | 11.665  | 3.796   | 3.994   |
| LDF                            |             | 0.800*   | 0.758   | 0.168   | 0.216   |
| beta                           |             | 0.130*   | 0.130*  | 0.062   | 0.062   |
| Ct1                            |             | 95.000*  | 95.000* | 95.000* | 73.486  |
| $\gamma_A$                     | Ripening    | 1.000    | 1.000   | 1.000   | 1.000   |
|                                | <i>Sen1</i> | 6.541    | 6.372   | 7.635   | 7.693   |
|                                | <i>Sen2</i> | 33.069   | 33.052  | 26.689  | 26.665  |
| R <sup>2</sup>                 |             | 0.758    | 0.757   | 0.695   | 0.695   |

**Table C2 Valeurs des paramètres du modèle MEGAN 2.1 obtenues dans les 4 simulations considérées avec 2, 3, 4, ou 5 paramètres libres, les autres étant fixés à leur valeur par défaut fourni dans le modèle MEGAN 2.1 pour le composé considéré (valeurs indiqués par \* dans le tableau). Les facteurs d'émission EF sont donnés en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  and  $\beta$  in  $\text{K}^{-1}$ .**

|       |                      |         |          |               |                    |
|-------|----------------------|---------|----------|---------------|--------------------|
| MAÏS  | <b>Acétaldéhyde</b>  |         |          |               |                    |
|       | Model                | EF      | EF, LDF  | EF, LDF, beta | EF, LDF, beta, Ct1 |
|       | EF (80*)             | 3.752   | 4.870    | 0.945         | 3.498              |
|       | LDF                  | 0.800   | 0.847    | 0.036         | 0.790              |
|       | beta                 | 0.130   | 0.130    | 0.042         | 0.025              |
|       | Ct1                  | 95.000  | 95.000   | 95.000        | 34.786             |
|       | R <sup>2</sup>       | 0.325   | 0.328    | 0.388         | 0.391              |
|       | <b>Acétone</b>       |         |          |               |                    |
|       | EF (80*)             | 5.839   | 19.709   | 19.709        | 19.709             |
|       | LDF                  | 0.200   | 0.700    | 0.652         | 0.696              |
|       | beta                 | 0.100   | 0.100    | 0.051         | 0.069              |
|       | Ct1                  | 80.000  | 80.000   | 80.000        | 56.677             |
|       | R <sup>2</sup>       | 0.758   | 0.768    | 0.785         | 0.789              |
|       | <b>Acid acétique</b> |         |          |               |                    |
|       | EF (80*)             | 0.615   | 2.079    | 0.243         | 2.079              |
|       | LDF                  | 0.800   | 0.957    | 0.000         | 0.963              |
|       | beta                 | 0.130   | 0.130    | 0.001         | 0.000              |
|       | Ct1                  | 95.000  | 95.000   | 95.000        | 0.000              |
|       | R <sup>2</sup>       | 0.032   | 0.048    | 0.093         | 0.118              |
|       | <b>Méthanol</b>      |         |          |               |                    |
|       | EF (900*)            | 79.542  | 12.357   | 7.572         | 7.572              |
|       | LDF                  | 0.800   | 0.000    | 0.000         | 0.000              |
|       | beta                 | 0.080   | 0.080    | 0.146         | 0.146              |
|       | Ct1                  | 60.000  | 60.000   | 60.000        | 115.596            |
|       | R <sup>2</sup>       | 0.883   | 0.888    | 0.960         | 0.960              |
| COLZA | <b>Acétaldéhyde</b>  |         |          |               |                    |
|       | EF (80*)             | 329.621 | 361.899  | 96.012        | 361.899            |
|       | LDF                  | 0.800*  | 0.818    | 0.207         | 0.817              |
|       | beta                 | 0.130*  | 0.130    | 0.060         | 0.056              |
|       | Ct1                  | 95.000* | 95.000   | 95.000        | 48.658             |
|       | R2                   | 0.545   | 0.546    | 0.622         | 0.632              |
|       | <b>Acétone</b>       |         |          |               |                    |
|       | EF (80*)             | 308.739 | 1822.905 | 876.825       | 1822.905           |
|       | LDF                  | 0.200*  | 0.826    | 0.580         | 0.846              |

|  |                      |         |         |         |         |
|--|----------------------|---------|---------|---------|---------|
|  | beta                 | 0.100*  | 0.100   | 0.047   | 0.060   |
|  | Ct1                  | 80.000* | 80.000  | 80.000  | 45.451  |
|  | R <sup>2</sup>       | 0.447   | 0.453   | 0.479   | 0.494   |
|  | <b>Acid acetique</b> |         |         |         |         |
|  | EF (80*)             | 308.469 | 376.786 | 222.748 | 376.786 |
|  | LDF                  | 0.800*  | 0.837   | 0.652   | 0.830   |
|  | beta                 | 0.130*  | 0.130   | 0.059   | 0.071   |
|  | Ct1                  | 95.000* | 95.000  | 95.000  | 63.060  |
|  | R <sup>2</sup>       | 0.463   | 0.464   | 0.491   | 0.499   |
|  | <b>Méthanol</b>      |         |         |         |         |
|  | EF (900*)            | 3930.50 | 1047.40 | 1196.11 | 1901.77 |
|  | LDF                  | 0.80*   | 0.33    | 0.38    | 0.59    |
|  | beta                 | 0.08*   | 0.08    | 0.07    | 0.07    |
|  | Ct1                  | 60.00*  | 60.00   | 60.00   | 54.45   |
|  | R <sup>2</sup>       | 0.85    | 0.86    | 0.86    | 0.86    |