

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de l'Environnement

Délivré par Aix-Marseille Université

Ecole doctorale Science de l'Environnement (ED 251)

Présentée par **Justine Viros**

Émissions de COVB de la litière d'espèces végétales en milieu forestier tempéré

Soutenue le 26 novembre 2020 à Marseille, devant la commission d'examen :

Sandrine Moja, Maître de conférence, Université Jean Monnet, Saint-Étienne	Rapporteur
Thomas Michel Maître de conférence, HDR, Université Côte d'Azur, Nice	Rapporteur
Anne Monod, Professeur, LCE, Marseille	Examinatrice
Benjamin Loubet, Directeur de Recherche, INRA, Thiverval-Grignon	Examineur
Martine Hossaert, Directeur de Recherche CNRS, Montpellier	Examinatrice
Laurence Galsomiès, Dr., ADEME, Paris	Invitée
Elena Ormeno Lafuente, Chargée de Recherche, IMBE, Marseille	Directrice
Catherine Fernandez, Professeur, IMBE, Marseille	Directrice

Avant Propos

Ces travaux de thèse ont pu être menés à bien grâce aux financements de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), la région Sud-PACA dans le cadre des bourses doctorales ADEME-Région. De novembre 2019 à janvier 2020, j'ai également bénéficié d'un financement sur le projet CERVOLAND (3 mois, projet PRIMEQUAL-ADEME). De plus, l'organisme régional de surveillance de la qualité de l'air en région Sud-PACA, AtmoSud*, a été impliqué dans ces travaux en tant que partenaire socio-économique. Les travaux de recherche ont majoritairement été financés (novembre 2016 – février 2019) grâce aux programmes de recherche ANR SecPriMe² (ANR-12-BSV7-0016-01) pour l'équipement (systèmes de prélèvement) et les projets LitterVOC (financement FR ECCOREV) et CORVOLIM du programme BioDivMeX BioDiversity of the Mediterranean eXperiment) du métaprogramme MISTRALS (Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Scales) pour le fonctionnement.

Cette thèse a été réalisée à l'Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Écologie marine et continentale (IMBE**) dans l'équipe Diversité et Fonctionnement : des Molécules aux Écosystèmes (DFME).

*AtmoSud

146 rue Paradis, 13006 Marseille

<https://www.atmosud.org/>

**IMBE (UMR 7263 CNRS, AMU, IRD, Univ. Avignon)

Campus Saint Charles, case 4, 3 place Victor Hugo, 13001, Marseille

<http://www.imbe.fr/>



Remerciements

Cette expérience de thèse a été avant tout **une aventure scientifique et humaine**. Pour arriver jusqu'au bout il m'a fallu beaucoup de soutien, de la détermination, de la patience, de la motivation, de la persévérance. Lorsque certains de ces facteurs venaient à manquer il me restait le soutien : celui-ci passe par l'équipe de recherche à laquelle je suis affiliée, mais également par les personnes avec qui j'ai été amenée à travailler venant parfois d'autres domaines et enfin par un soutien sans faille de ma famille et de mes ami.e.s qui ont régulièrement relancé la machine et qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout ! **Je souhaite donc vous remercier tous car c'est en grande partie grâce à vous que ce manuscrit existe.**

J'aimerais, tout d'abord, remercier mes directrices de thèse, **Elena Ormeño** et **Catherine Fernandez**, pour m'avoir offert l'opportunité d'accomplir cette thèse ainsi que pour votre soutien et tout ce que vous m'avez apporté tout au long de ces 4 ans. Merci d'avoir assuré le suivi de l'écriture des articles malgré le confinement et les enfants à gérer ! Merci de m'avoir donné la possibilité de faire tout ce terrain dans lequel je me suis épanouie scientifiquement. Merci également pour les corrections lors de cette rentrée mouvementée !

Je souhaite également remercier les membres de mon jury, qui, malgré les temps compliqués, ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Tout d'abord **Sandrine Moja** et **Thomas Michel**, de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse. Et bien sûr merci à **Anne Monod**, **Benjamin Loubet** et **Martine Hossaert** d'avoir accepté d'être les examinatrices et examinateur de ma thèse.

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé sur le terrain notamment **Marie-Dominique Salducci** et **Jean-Philippe Orts** pour leur aide lors des prélèvements à Fontblanche ou dans les Landes ! Merci aussi à **Stéphane Greff** avec lequel le trajet de retour de terrain Bilos - Marseille reste mémorable. Enfin, je tiens à effectuer un merci tout particulier à **Sylvie Dupouyet** pour son aide et son soutien sans faille, mais également pour la malice et la gentillesse qui la caractérisent.

Merci à **Caroline Lecareux** de m'avoir initié aux mystères de la GC-MS et des chromatogrammes, merci pour les éclats de rire en salle café, merci également à ton œil de lynx pour mes références !!

Merci à toutes les personnes de l'équipe DFME : **Thierry Gauquelin** avec lequel j'ai initié mon goût pour la recherche lors de mon stage de M1. **Raphaël Gros**, tes enseignements ont accentué mon envie de faire de la recherche en Écologie. **Jean-Philippe Mévy** pour ton aide sur les mesures de fluorescence pendant mon M2. **Hélène Folzer** pour avoir corrigé mon rapport de stage de master et m'avoir ainsi permis de pouvoir continuer en thèse. **Anne Bousquet-Mélou** pour ton aide sur mes schémas. **Virginie Baldy** pour m'avoir montré que l'on pouvait accomplir des choses merveilleuses et rayonner même en ayant peu confiance en soi. **Christine Ballini** pour défendre avec tant de ferveur les causes qui te tiennent à cœur. **Mathieu Santonja** pour ton impressionnante capacité de travail et ton humour grinçant toujours présent : dans les couloirs, en pauses, au bar : « Salut les mochetés ». Merci également à **Alrick Dias** pour ton soutien lors de mes déboires informatiques et ta solution miracle : « Éteins et rallume ».

Je tiens à remercier chaleureusement **Brice Témine** (LCE) pour les heures passées ensemble lors des expérimentations *in vitro* ! Merci pour ta bienveillance et ta rigueur scientifique, merci d'avoir été patient et de m'avoir si bien accompagné sur l'utilisation du PTR-ToF-MS. Merci également à **Henri Wortham** (LCE) de m'avoir aidé à améliorer ma connaissance de la chimie atmosphérique.

Merci à toute l'équipe des Landes et tout particulièrement l'équipe de CERVOLAND. Merci à **Emilie Perraudin** et **Eric Villenave** (EPOC) d'avoir mené ce si beau projet à quatre mains. Merci pour ces moments passés ensemble, sur le terrain et en dehors, ponctués de discussions scientifiques, mais aussi de blindtest de 18h au milieu de la pinède, de galères de machines, d'aller-retours au bout du chemin pour chercher du réseau ! Merci également à **Pierre-Marie Flaud** (EPOC) pour toute l'aide concernant le PTR-MS. Enfin, merci à **Kenneth Mermet** (EPOC), **Marius Duncianu** (IMT-Lille Douai) et **Xinke Wang** (IRCELYON) pour toutes les discussions scientifiques, les moments d'entraide et les blagues. Ce fut de belles campagnes de terrain grâce à votre bonne humeur et votre optimisme à toute épreuve !

Merci à **Guillaume Simioni** (INRAE d'Avignon) de m'avoir permis d'utiliser le site d'expérimentation de Fontblanche.

Merci aux compagnons du Master **Clara Tallieu, Bastien Romero, Nicolas Pouchard, Camille Fourier** je pense à vous !

Merci aux anciennes collègues de thèse **Natalia Rodriguez, Susana Pereira, Julie Bahri, Amélie Saunier** avec qui j'ai partagé beaucoup de galères de terrain et **Jordane Gavinet** pour qui j'ai beaucoup d'admiration.

Merci aux **stagiaires** pour votre bonne humeur et vos gâteaux !

Je souhaite tout particulièrement remercier la meilleure stagiaire du monde : **Eleni Piriopolis**, pour tous les bons moments dans les Landes, pour les coups de flip lors de nos prélèvements de nuit, pour les fous-rires, la fatigue et les échanges de connaissances : je t'initiais aux campagnes de terrain ainsi qu'à l'écologie et tu m'aidais dans ma chimie, merci pour ton aide très précieuse sur les données de LANDEX et CERVOLAND !!

Merci aux collègues doctorant.e.s du bureau du bout du couloir : **Dounia Dhaou** pour les expéditions repotage et pour les chouettes moments à parler ensemble à imaginer un monde plus juste, plus ouvert, plus beau. **Quentin Lambert** pour ta bonne humeur, tes blagues et ton aide sur R.

Merci à mes colocataires de bureau : je ne vous oublie pas, non, jamais : **Elodie Quer** et **Adriane Aupic-Samain**, quel bonheur d'avoir côtoyé vos quotidiens !! Elodie on aura rit, pleuré, chanté, bitché ensemble, ne plus voir ta bouille tous les matins va me manquer, continue de m'envoyer la sainte maxime YogiTea® du jour quand je serais partie et n'oublie pas : «*Live light, travel light, spread the light, be the light*» ! Adriane, tu as été mon fil rouge tout au long de ma vie marseillaise je t'ai vu grandir (bon pas en taille certes) pour devenir cette chercheuse passionnée reconnue par ses pairs, quelle transformation ! Nous sommes collègues et amies, on rigole souvent, on se dispute parfois, on se soutient surtout ! On est passées par tellement d'aventures et de galères entre Séolanne, les îles Éoliennes, la summerschool en Allemagne, mais aussi la chambre froide qui

lâche, la valse des échantillons à changer de place, les terrains dans le froid ou la chaleur écrasante, que de souvenirs pour la vie, alors merci !!

Comme tou.te.s les ami.e.s ne sont pas du laboratoire, je tiens également à remercier celles et ceux qui ont su trouver les mots et m'épauler tout au long de ses 4 ans, même lorsque j'étais constamment malade, même lorsque j'avais perdu la motivation !

Les copains des **Maths** de Saint Charles (Glenn, Pierre, Miltou, Paul, Matteo), on a parlé de ma thèse et de vos recherches, vous avez été mes bulles d'air lors de journées chargées, merci.

Merci à mes ami.e.s qui sont loin : **Julie, Bérénice, Coco, Johan, Jérôme** je viendrai vous voir plus souvent maintenant.

Les **ami.e.s du 17** et affilié.e.s (Camillou, JB, Giu, Basile, Hélo, Juju, Will, Sam, Mel, Hélène) avec vous on a rit, on a refait le monde, on a discuté de sciences, de nos thèses, on a nagé à malmousque ! Merci d'avoir donné à ces six années marseillaises un goût de pastis, une odeur de maraichers et des souvenirs colorés par la belle lumière du soleil du sud.

Les ami.e.s de la coloc des **Gouffres** (Débo, Emma, Ulysse, Lucie), quelle belle rencontre cette rencontre en M2 ! Vous m'avez tellement apporté, merci d'être vous !

Mes supers women **Célia, Ophélie et Violaine**, le quatuor pour toujours et encore plus, merci d'avoir été mes piliers !

Comment résumer toute ma gratitude pour le **PPC** ? Au-delà de la musique on a partagé un bout de vie, avec vous j'ai réfléchi à ma position dans la société et sur le fait que nos actions, nos paroles ont du sens. Vous m'avez soutenu dans toutes mes étapes de thèse, merci !!! Benji & Co on a les pistons qui nous collent à la peau, merci. JS, Creutz, Maxime, Pada, Cyb et JB le pupitre tuba de mon cœur, merci. Bisou, Pam merci pour vos idées et musiques disruptives !! Charlène, tu m'as montré la voie de l'engagement militant pour l'écologie et j'espère poursuivre ça avec toi par la suite ! Carole, merci pour les moments passés et pour ton regard avisé lors de mon expérience de thèse. Un merci trans-Atlantique à Bappe mon compère de fanfare qui, malgré l'océan Atlantique qui nous sépare, reste à l'écoute lorsque j'en ai besoin ! Merci à vous tous les poneys vous êtes si nombreux que je ne peux pas tous vous citer, mais merci à chacun.e.

Un gros clin d'œil aux copaines du **BBB** avec qui je vais passer des mois fabuleux très bientôt !

Merci à mes **colocs** de l'amour, cette famille du quotidien ! Tout d'abord **Cac** merci pour les merveilles, pour toutes ces belles attentions qui te caractérisent et pour la relecture d'une partie de ce travail, merci d'avoir été là tout au long de ma thèse ! Une petite pensée à **Baptiste** de la coloc de chape et à **Boubacar** qui a partagé notre quotidien. **Mig** et **Steph** merci pour tout, je ne sais pas ce que je ferais sans vous, sans pain maison, sans PBLVA, merci aussi pour les chatons ;) ! Et bien sûr **Céline**. Tu m'as suivi dans tout mon parcours marseillais, plus qu'une coloc j'ai trouvé une sœur supplémentaire. Merci d'avoir été là, avec tes conseils, tes encouragements pour ma thèse, nos fous-rires, tes légumes fêta au four quand je rentrais tard du labo, merci d'avoir veillé sur moi pendant ces longs mois de maladie et de baisse de moral, reviens très très vite à Marseille !!

Merci à toute ma **famille** ! Hélène, merci pour ton âme si douce et nos discussions constructives. Les Fripouilles, merci pour cet amour du chant et de la science qui nous rapprochent tant et mille mercis d'avoir relu une partie de ce manuscrit. Merci aux parisiens pour le soutien moral. Merci à Christian pour les coups de pouce. Mamie Anny, merci d'avoir agrémenté mon enfance de balades en forêt à la recherche de champignons, ce goût pour les bonnes choses et les forêts prend sûrement racine lors de ces moments. Merci à vous également Bon Papa et Bonne Maman pour m'avoir laissé vous accompagner lors de vos séances de jardinage et de travaux de bois qui ont consolidé mon amour pour les plantes et les forêts. Une pensée également pour mon papy Jackie et pour ma mamie Denise qui auraient sûrement aimé me voir aller au bout de mes études, je pense à vous.

Ma marraine, **Laurence**, merci pour ton soutien sans faille et tes belles ondes.

Mon **père**, Denis et sa femme Ségolène merci d'avoir participé financièrement au fait que je puisse faire de si longues études.

Ma sœur, **Marion**, merci d'être la belle personne que tu es, merci d'avoir toujours confiance en moi et en mes compétences même lorsque je perds pied. Mes petits frères, **Pierre** et **Louis**, merci de me soutenir dans tous mes projets les petits loups et d'avoir les mots qu'il faut quand j'ai le blues.

Enfin, ma **maman**, Anne-Laure. Il est impossible de réunir en quelques lignes tout ce pour quoi je te suis reconnaissante ! Toi qui m'apportes tant, qui es toujours là pour moi, dans les moments difficiles comme dans les moments de joie. Ton amour, ton intelligence, ton esprit libre, ton originalité m'ont permis d'être celle que je suis aujourd'hui ! Merci d'avoir pris le premier train pour venir me voir quand j'ai eu mon accident de vélo, merci d'avoir été si présente lors de mes longs mois d'antibio et de séances à l'hôpital, merci aussi d'avoir posé ton œil affuté sur ce travail pour en déceler les fautes (de syntaxe notamment hihi). Enfin, merci de m'avoir soutenu, encouragé, consolé, écouté, conseillé, pendant ces 4 années et durant toute ma vie d'avant thèse.

À toutes et tous, merci

Justine

«[...]

Une feuille l'a remplacé

Je l'avais oubliée aucun bruit ne dénonce

sa chute

les forêts n'en parlent jamais

[...] »

Jacques Poitevin

Table des matières

Avant Propos	3
Remerciements	5
Liste des Figures	15
Liste des Tableaux	19
Liste des Annexes	21
Chapitre I :	23
Introduction	23
Les composés organiques volatils : définition et sources	26
Importance des COVB pour la qualité de l'air	28
Importance des COVB pour le fonctionnement des écosystèmes	32
Importance de la litière sous climat tempéré comme source de COVB	33
Facteurs internes et externes influençant l'émission de COVB de la litière	34
Types de COV susceptibles d'être émis par la litière	39
Objectifs de la thèse	46
Contribution personnelle aux travaux présentés	47
Chapitre II :	49
Matériel et Méthode	49
1. Espèces étudiées	51
1.1. Caractéristiques	51
1.2. Arbres et arbustes à aiguilles persistantes (conifères).....	53
1.3. Les arbres à feuillage persistant	55
1.4. Les arbres décidus	56
1.5. Les espèces arbustives.....	58
2. Récoltes et caractéristiques physiques des litières	61
2.1. Période de récolte de la litière sénescence	61
2.2. Taux d'humidité	62
2.3. Masse sèche totale.....	62
2.4. Taux de décomposition	63
3. Prélèvements des COVB et calculs des émissions et des contenus dans la litière	63
3.1. Système de prélèvements des émissions de COVB <i>in vitro</i>	63
3.2. Système de prélèvement des émissions de COVB <i>in situ</i>	66
3.3. Calcul des taux d'émission et des facteurs d'émission	68
3.4. Standardisation des émissions de COVB <i>in situ</i> de la litière de <i>P. pinaster</i>	69
3.5. Extraction des COVB contenus dans la litière de <i>P. pinaster</i> et calcul des concentrations	70
4. Analyse des COVB	71
4.1. GC-MS	71
4.2. PTR-ToF-MS	72
5. Impact des émissions de la litière sur la qualité de l'air	73

5.1.	Les émissions régionales de COVB	73
5.2.	Les POCP et SOAP	74
6.	Expérimentation de décomposition.....	75
7.	Expérimentation dans la forêt des Landes.....	77
Chapitre III :.....		81
Émissions de la litière de 16 espèces Méditerranéennes et impact sur la qualité de l'air en région Sud-PACA		81
	Résumé.....	82
	Abstract	84
	Graphical abstract.....	85
	Highlights	85
	Material and Methods.....	89
1.	Plant material	89
2.	Collection of BVOC emissions from litter	92
3.	Chemical analysis	93
4.	Scanning electron microscopy	93
5.	Calculation of regional litter emission, global POCP and SOAP of <i>P. halepensis</i> and <i>Q. pubescens</i>	93
6.	Statistical analysis.....	95
	Results.....	95
1.	BVOC emissions from leaf litter	95
2.	Potential participation of <i>P. halepensis</i> and <i>Q. pubescens</i> litter BVOC to air quality at regional scale	100
	Discussion	101
1.	BVOC emissions from litter of evergreen needle leaf tree species	101
2.	BVOC emissions from litter of evergreen broad leaf tree species.....	102
3.	BVOC emissions from litter of deciduous tree species	103
4.	BVOC emissions from litter of shrub species.....	104
5.	Environmental implications of BVOC emissions from litter	105
6.	Potential participation of <i>P. halepensis</i> and <i>Q. pubescens</i> litter BVOC to air quality at regional scale	106
	Conclusion	107
	Acknowledgements	109
	Data availability :.....	109
	Annexes.....	110
Chapitre IV :.....		119
Impact de la décomposition sur l'émission de COVB de la litière de <i>Pinus halepensis</i>		119
	Résumé.....	120
	Text for online cover image	122
	Abstract	123

Introduction	125
Material and methods	127
1. Study site and litter decomposition experiment.....	127
2. Litter moisture content and remaining mass.....	127
3. BVOC measurements.....	127
4. On-line BVOC collection and analysis.....	128
5. Off-line BVOC collection and analysis.....	129
6. Statistical analysis.....	130
Results.....	130
1. Litter mass loss and moisture content.....	130
2. BVOC diversity.....	132
3. Non-terpenic emissions.....	133
4. Terpenic emissions.....	135
5. Relationships between compound emissions rates.....	136
Discussion	138
1. Emissions of terpenic compounds.....	138
2. Emission of non-terpenic compounds.....	139
3. BVOC emission from litter and its implication on the environment.....	142
4. Litter BVOC emission role in biosphere and atmosphere exchanges.....	142
Conclusion	143
Author contributions.....	144
Acknowledgements	144
Supplementary Material	145
Chapitre V :.....	147
Caractérisation des COVB <i>in situ</i> de la litière de <i>Pinus pinaster</i>.....	147
Résumé.....	148
Introduction	149
Matériels et Méthodes	151
1. Site et espèce végétale.....	151
2. Mesures et analyses au niveau de la litière.....	151
3. Analyses statistiques.....	153
Résultats	154
1. Émissions de COVB de la litière de <i>P. pinaster</i>	154
2. Terpènes contenus dans la litière de <i>P. pinaster</i>	155
3. Contribution de la litière de <i>P. pinaster</i> à la qualité de l'air en région Nouvelle Aquitaine.....	157
4. Caractérisation et influence des facteurs externes sur les émissions de la litière.....	157
5. Caractérisation et influence d'un facteur interne (contenu terpénique) sur les émissions de la litière.....	159
Discussion	159
Émissions de la litière de <i>P. pinaster</i>	159

Influence des facteurs externes et internes sur les émissions de terpènes de <i>P. pinaster</i>	161
Contribution des COVB de la litière de <i>P. pinaster</i> à la qualité de l'air	162
Conclusion et perspectives	162
Remerciements.....	163
Annexe :	164
Chapitre VI :	165
Discussion générale	165
Variabilité quantitative et qualitative des émissions de la litière.....	167
Facteurs internes influençant les émissions de COVB de la litière.....	170
Facteurs externes influençant les émissions de COVB de la litière	173
Impact des COVB de la litière sur la qualité de l'air	175
Rôle potentiel des émissions de COVB de la litière sur le fonctionnement des écosystèmes	176
Conclusions et perspectives.....	177
Chapitre VII :.....	179
Références	179
Abstract	208
Résumé	209

Liste des Figures

- Figure 1** – Flux de matière et d'énergie, les flèches indiquent le sens des flux nets. Les procédés nécessaires aux flux sont indiqués en italique 26
- Figure 2** – Impact des COVB sur la qualité de l'air et le climat et effets rétroactifs sur les émissions de COVB. + : augmentation, - : diminution. Les flèches noires mettent en avant un impact, les flèches en pointillés montrent les effets rétroactifs. Les flèches vertes larges ou étroites représentent l'importance du processus. 31
- Figure 3** – Facteurs externes (bleu) et internes (vert) influençant l'émission de COVB de la litière (jaune). L'impact négatif de ces facteurs est notifié par un -, l'impact positif est notifié par un +. Les interactions entre les facteurs existent, mais ne sont pas précisées sur le schéma, par exemple les conditions climatiques influencent la quantité d'organismes du sol lesquels influent à leur tour sur la dégradation des structures foliaires pouvant ainsi contribuer à la libération des terpènes contenus. 35
- Figure 4** – Représentation schématique de structures de stockage. Le schéma (A) représente un trichome glandulaire dans une feuille de Lamiaceae, figure adaptée de Lange (2015). Cette structure se retrouve à l'extérieur des feuilles et consiste généralement en l'agencement d'une cellule basale de la couche cellulaire de l'épiderme avec une ou plusieurs cellules pédonculaires le tout surmonté par des cellules sécrétrices à l'apex, ces dernières étant responsables de la biosynthèse de terpénoïdes et d'autres métabolites (Lange and Turner, 2013 ; Lange, 2015). Chez les Lamiaceae les terpènes sont synthétisés par les cellules sécrétrices et accumulés dans les cavités sous-cuticulaires (en rose). Le schéma (B) représente une coupe transversale d'aiguille de Pinus spp montrant la présence de cavités sécrétrices situées dans le mésophylle. Chez Pinus spp. les terpènes sont produits par les cellules sécrétrices et accumulées dans les cavités qu'elles bordent. 38
- Figure 5** – Organisation des chapitres de cette Thèse. Les mesures des chapitres III et IV ont été effectués in vitro cependant la décomposition de la litière du chapitre IV a été effectuée in situ. 47
- Figure 6** – Espèces étudiées et leurs différents groupes fonctionnels. En jaune les arbres à aiguilles persistantes (conifères), en bleu les arbres à feuillage persistant, en vert les arbres décidus, en violet les espèces arbustives. 51
- Figure 7** – Système d'enfermement dynamique sous forme de bocaux utilisés pour le prélèvement in vitro des COVB de la litière provenant des litterbags. 64
- Figure 8** – Variations du taux d'émission de méthanol, acide acétique, monoterpènes et sesquiterpènes de la litière sénescence de Pinus halepensis en fonction de la température. Émissions analysées par PTR-ToF-MS. 64
- Figure 9** – Schéma des systèmes dynamiques de prélèvement des COVB in vitro construit à l'aide de bocaux en Pyrex utilisés dans le chapitre III (système A) et le chapitre IV (système B). Les flèches rouges indiquent le sens du débit d'air. Noter que dans le système A la collecte des COVB a été effectuée offline dans des cartouches alors que dans le système B la collecte des COVB a été effectuée offline (ligne noire) et on-line par PTR-MS (ligne jaune). L'excédent d'air est évacué par les fuites. Les iButtons® permettant de mesurer la température et l'humidité de

<i>l'air apparaissent en rose. La vanne (violet) permet de basculer la sortie soit vers une analyse on-line soit vers une analyse offline mais également de basculer d'un système d'enfermement à l'autre.</i>	<i>65</i>
Figure 10 – Schéma du système de prélèvement de COVB in situ. Les iButtons® permettant de mesurer la température et l'humidité de l'air apparaissent en rose.....	<i>67</i>
Figure 11 – Système d'enfermement dynamique sous forme de cloche utilisé pour le prélèvement de COVB in situ dans les Landes (Chapitre V).....	<i>68</i>
Figure 12 – Emplacement de la forêt de Fontblanche (A). Sol de la forêt de Fontblanche et la mise en place de litterbag pour mettre à décomposer la litière de <i>P. halepensis</i> (B).....	<i>76</i>
Figure 13 – Litterbag posé sur le sol de la Forêt de Fontblanche.....	<i>77</i>
Figure 14 – Emplacement (A) du site d'expérimentation de Bilos (Landes) (B)	<i>78</i>
Figure 15 – Plan des arbres dont la litière a été échantillonnée lors des campagnes de LANDEX et CERVOLAND. Les rectangles bleus montrent l'emplacement des camions contenant les instruments de mesure de l'IMT (Institut Mines-Télécom de Lille Douai) et de l'EPOC (Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux de Bordeaux).....	<i>79</i>
Figure 16 – Principal Component Analysis showing litter BVOC profiles of the different species studied. Litter samples are represented with symbols and variables are represented with arrows. Variables with the highest weight in Dim 1 are alkanes and aldehydes on the right part of PC1, and monoterpene derivatives and monoterpene ketones on the left part of Dim 1. Variables with the highest weight in Dim 2 are sesquiterpene hydrocarbons and monoterpenes hydrocarbons on the top part of Dim 2. Weights of all variables is shown in Suppl Table 3.....	<i>97</i>
Figure 17 – Contribution (%) of the major terpenes to the total emissions of nine plant species that possess terpene storage structures. BVOC shown in the caption are ordered according to their molecular weight and represent at least 5% of total emission of the species under study. Values are mean of n=3-10.....	<i>98</i>
Figure 18 – Contribution (%) of the compound groups (terpene and non-terpenic groups) to the total emissions of nine species that possess terpene storage structures. Values are mean of n=3-10.....	<i>99</i>
Figure 19 – Contribution (%) of the compound groups to the total emissions of six species that do not possess terpene storage structures. Values are mean of n=3-10.....	<i>99</i>
Figure 20 – Remaining litter mass (g_{DW}) (A) and litter relative humidity (%) (B) through the decomposition experiment. Values are mean \pm SE; n=7. K-values and associated P-values (***) for $P < 0.001$) are indicated. Different letters denote significant differences between decomposition times with $a > b > c > d > e > f$ (Fisher LSD post-hoc tests).....	<i>131</i>
Figure 21 – Evolution of non-terpenic (purple line) and terpenic emissions (green line) from <i>P. halepensis</i> litter through the decomposition experiment. Values are mean \pm SE; n=7. K-values and associated P-values (***) for $P < 0.001$) are indicated. Different letters denote significant differences between decomposition times with $a > b > c > d > e$ (Fisher LSD tests).....	<i>133</i>

Figure 22 – Contribution (%) of the twelve major BVOC to the total emissions across the 6 sampling times (from 0 to 15 months of decomposition). Values are mean; n=7.....	134
Figure 23 – Litter emission rates ($\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) of the 12 BVOC emitted across the 6 sampling times (from 0 to 15 months of decomposition). Values are mean \pm SE; n= 7. K-values and associated P-values (***) for $P < 0.001$ are indicated. Different letters denote significant differences between decomposition times with $a > b > c > d > e$ (Fisher LSD tests).....	134
Figure 24 – Contribution (%) of the major monoterpenes to the total monoterpene emissions (m/z 136) (A) and contribution of the major sesquiterpenes to total sesquiterpene emissions (m/z 204) (B) across the 6 sampling times (from 0 to 15 months of decomposition).....	136
Figure 25 – Correlation matrix (Pearson) between BVOC emission variables and litter moisture. Red color indicates significant negative correlation, while blue color indicates significant positive correlations ($P < 0.05$). n=42. Volatiles are ranged according to increasing m/z.....	137
Figure 26 – Dépendance des émissions de terpènes à la température pour le feuillage vert qui présente des structures de stockage de terpènes.....	150
Figure 27 – Facteur d'émission de composés terpéniques à 30°C de la litière du pin maritime des Landes (taux d'émissions considérés entre 10h00 et 16h00 lors des campagnes de 2017 et 2018). Les barres correspondent à la moyenne de la litière de 15 arbres \pm SE. Les étoiles grises désignent les composés également retrouvés dans le contenu.....	154
Figure 28 – Contributions moyennes (%) des émissions des terpènes majoritaires aux émissions terpéniques totales de la litière de <i>P. pinaster</i> lors des campagnes LANDEX (2017) et CERVOLAND (2018). N=15.....	155
Figure 29 – Quantité de terpènes contenus ($\text{mg.g}_{\text{MS}}^{-1}$) dans la litière du pin maritime en 2017. Les barres correspondent à la moyenne de la litière de 10 arbres \pm SE. Les étoiles grises montrent les composés également présents dans les émissions.....	156
Figure 30 – Contribution (%) des composés terpéniques majoritaires au contenu terpénique de la litière de <i>P. pinaster</i> de 2017.....	157
Figure 31 – Corrélations de Pearson entre les émissions de α -pinène de la litière de <i>P. pinaster</i> et l'humidité de la litière (%), la température à l'intérieur de la chambre d'enfermement (°C) et Cti. Les chiffres marqués à l'intérieur des graphiques indiquent le coefficient de corrélation. *** : $P < 0.001$	158
Figure 32 – Corrélations de Pearson entre les émissions et les contenus d' α -pinène, de β -pinène et β -caryophyllène de la litière de <i>P. pinaster</i> . Les chiffres marqués à l'intérieur des graphiques indiquent le coefficient de corrélation. *** : $P < 0.001$	159
Figure 33 – Influence des COVB sur le fonctionnement des écosystèmes, le – indique une réduction ou une inhibition.....	177

Liste des Tableaux

Tableau 1 – Temps de vie moyen des COVB en présence de 3 oxydants atmosphériques (OH, NO ₃ , l'O ₃). D'après Atkinson and Arey (2003)	29
Tableau 2 – Émissions totales (moyenne ± erreur standard ; Tg.an ⁻¹) de COVB provenant du feuillage des végétaux sur pied, leur contribution aux émissions totales de la canopée (%) et leur présence au sein des émissions de la litière. D'après Sindelarova et al. (2014) et Tang et al. (2019).	42
Tableau 3 – Caractéristiques des espèces étudiées et leur groupe fonctionnel associé	52
Tableau 4 – Période et lieu de récolte des litières	62
Tableau 5 – Identification des COVB par PTR-MS-ToF selon leur ratio m/z associé à un proton.	73
Tableau 6 – Rendements massiques de composés organiques volatils à 293 K, d'après Lee et al. (2006).	75
Table 1 – Species studied, family they belong to, data when litter was collected and location, presence of storage structures in leaves, leaf litter production, green leaf emission rate and type according to literature. Species are classified according to the presence or absence of specific terpene-storage structures and alphabetically ordered.	91
Table 2 – Emission rates (ER) of the litter of <i>P. halepensis</i> and <i>Q. pubescens</i> and the estimation of their litter emission at a regional scale (t.y-1), their litter production (g.m-2.y-1) and the global litter POCP and SOAP attributed.	100
Table 3 – Mean temperature and air humidity in the forest site during the litter decomposition experiment.	131
Table 4 – Effects of decomposition on measured emission compounds, remaining biomass and mass water content of the litter. K-values and associated P-values (***) for P < 0.001) are indicated.	132
Tableau 7 – Occupation régionale et production de litière de <i>P. pinaster</i>	151
Tableau 8 – Impact de la litière de <i>P. pinaster</i> sur la qualité de l'air en région Nouvelle Aquitaine par le biais des émissions de COVB dans les heures centrales de la journée, l'estimation des émissions régionales (t.an ⁻¹), importance de la surface occupée par cette espèce dans cette région et potentiel impact des émissions de la litière de <i>P. pinaster</i> sur la formation d'aérosols organiques secondaires (SOAP) et d'ozone (POCP).	157
Tableau 9 – Régressions linéaires de Pearson des émissions expérimentales de COVB de la litière (variables dépendantes) avec la température dans la chambre d'enfermement et Cti issus du modèle T (variables indépendantes). Les valeurs en dehors des limites de prédiction n'ont pas été considérées.	158

Liste des Annexes

<i>Suppl Fig. 1 – Leaf surface of a C. coggygia leaf litter (adaxial side) observed by Scanning Electron Microscopy. A) zoom: 1500x ; B) zoom: 3500x.</i>	110
<i>Suppl Fig. 2 – Chromatogram of Pinus pinea BVOC emission visualized with ChemStation Agilent® software.</i>	110
<i>Suppl. Table 1 – Emission rates of volatile organic compounds (ng.gDM⁻¹.h⁻¹) from litter of 9 terpene storing species. Volatiles are classified according to the Arithmetic Index (AI). Values are mean ± SE (n=3 to 10).</i>	111
<i>Suppl. Table 2 – Emission rates of compounds (ng.gDM⁻¹.h⁻¹) from litter of 7 non-terpene storing species. Volatiles are classified according to the Arithmetic Index (AI). Values are mean ± SE (n=3 to 10).</i>	114
<i>Suppl. Table 3 – Terpenic and non-terpenic BVOC emission rates (µg.gDM⁻¹.h⁻¹) from litter of 9 terpene storing species. Values are mean ± SE (n=3 to 10). MT refers to monoterpenes and ST refers to sesquiterpenes. MT Hydrocarbures and ST Hydrocarbures refer to non-oxygenated compounds.</i>	115
<i>Suppl. Table 4 – Non-terpenic BVOC emission rates (µg.gDM⁻¹.h⁻¹) and total emission from litter of 7 non terpenes storing plant species. Values are mean ± SE (n=3 to 10).</i>	116
<i>Suppl. Table 5 – Weight of each variable in Dim 1 and Dim 2 on the PCA.</i>	116
<i>Suppl. Table 6 – Contribution of each compound to total litter emission of P. halepensis and Q. pubescens and their respective SOAP and POCP. Only compounds which represent 1% of total emission at least (bold-written) were used to calculate the global SOAP and POCP (Table 2) according to the formula shown at the bottom of the table.</i>	117
<i>Suppl Table 7 – Contribution of each compound to total litter emission of P. halepensis and Q. pubescens and their respective SOAP and POCP. Only compounds which represent 1% of total emission at least (bold-written) were used to calculate the global SOAP and POCP (Table 2) according to the formula shown at the bottom of the table.</i>	118
<i>Appendix 1 – List of ions detected by the PTR-ToF-MS (for conciseness, corresponding ¹³C isotopic ions have been omitted).</i>	145
<i>Tableau Annexe 1 – Contribution (%) des composés émis par la litière de P. pinaster et les potentiels individuels à la formation d’ozone (POCP) et d’aérosols organiques secondaires (SOAP)</i>	164

Chapitre I :

Introduction



Forêt Méditerranéenne de Fontblanche à Roquefort la Bédoule

Les écosystèmes terrestres sont une source majeure de flux de matière et d'énergie qui influent, à leur tour, sur les échanges de gaz avec l'atmosphère. En effet, les végétaux, en tant que producteurs primaires, assimilent le CO₂ photosynthétiquement (en présence de lumière et de l'H₂O) et les éléments minéraux présents dans le sol pour fabriquer de la matière organique favorisant donc leur croissance aérienne et souterraine (**Figure 1**, p. 26). Lors de la sénescence, une grande partie de la biomasse aérienne produite par les végétaux (90% ; Gessner et al., 2010) tombe au sol après abscission où elle s'accumule sous forme de litière et de branchages. Les organismes décomposeurs (e.g. micro-organismes, détritivores) vont fragmenter la litière définie comme étant la matière végétale morte présente à la surface du sol (Krishna and Mohan, 2017) ou en cours d'abscission de leur plante mère. Cette fragmentation permet d'augmenter la biodisponibilité des composés minéraux dans le sol pour les plantes (Bradford et al., 2002 ; Yang et al., 2012 ; Santonja et al., 2018a). Au cours de ces processus, de nombreux **échanges de molécules entre la biosphère** (végétaux sur pied, sol, litière et micro-organismes) et l'atmosphère ont lieu et comprennent des échanges d'oxygène (O₂), de dioxyde de carbone (CO₂), de vapeur d'eau (H₂O), de méthane (CH₄), et de composés organiques volatils biogéniques (COVB). Ces derniers représentent entre **1 et 30%** du carbone assimilé par les plantes en absence ou en présence de stress respectivement (Peñuelas and Staudt, 2010 ; Guo et al., 2013 ; Genard-Zielinski et al., 2015). Par ailleurs, une fois dans l'atmosphère, ces volatils jouent un rôle important dans le fonctionnement des écosystèmes car ils agissent comme médiateurs de la communication entre organismes (plante-plante, plante-autres organismes), les relations trophiques et la défense des végétaux adjacents (Peñuelas and Llusà, 2003 ; Peñuelas and Staudt, 2010 ; Brillì et al., 2019). De plus, *via* des réactions oxydantes complexes en présence de lumière, les COVB participent à la hausse des concentrations de nombreux polluants primaires (CH₄, CO₂) et secondaires dans la basse troposphère, (ozone, certains aérosols). Par le biais de ces polluants, les COVB impactent **la qualité de l'air, la santé de l'homme et des cultures et le climat**.

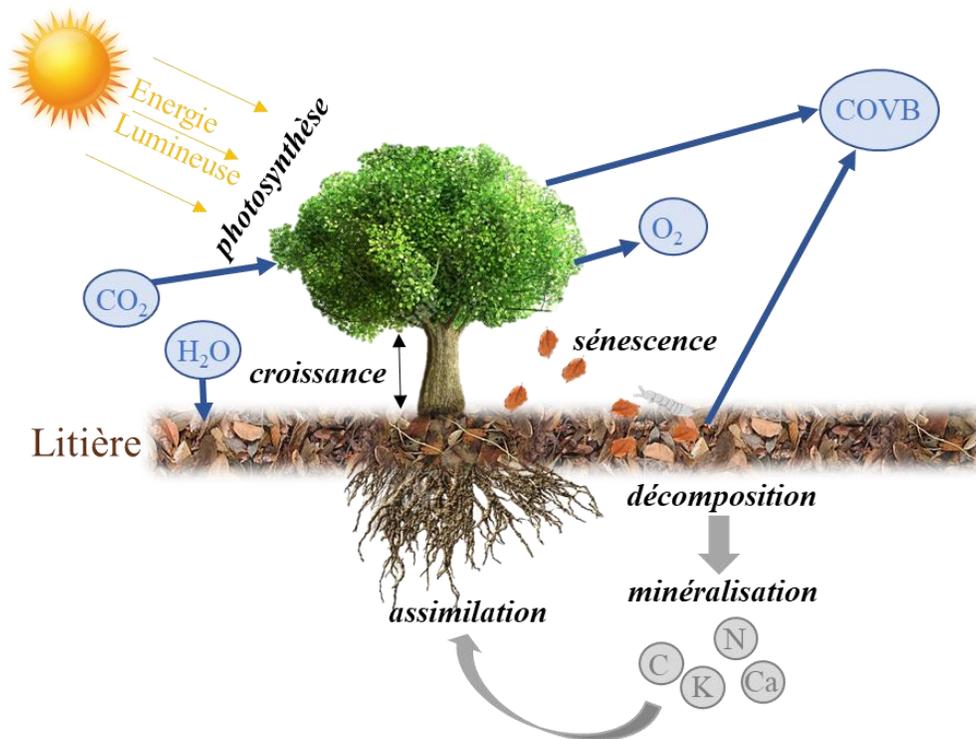


Figure 1 – Flux de matière et d'énergie, les flèches indiquent le sens des flux nets. Les procédés nécessaires aux flux sont indiqués en italique

Les composés organiques volatils : définition et sources

Les composés organiques volatils (COV) sont des composés organiques qui contiennent du **carbone et de l'hydrogène** pour les formes les plus simples, mais peuvent également présenter d'autres atomes, notamment de l'oxygène, de l'azote, des composés halogènes (fluor, chlore, brome, iode) et du soufre. Les COV se caractérisent par une pression de vapeur saturante¹ de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières (directive européenne 1999/13/CE). Plus la pression de vapeur saturante d'un composé est élevée, plus le composé est **volatil**. Les COV présentent également une température d'ébullition égale ou inférieure à 250°C à 101,3 Kpa (décret n°2006-623) au-dessus de laquelle le composé se trouve uniquement en forme gazeuse. Compte tenu de ces propriétés, ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température. Ces molécules se retrouvent par milliers dans l'atmosphère et leur abondance se

¹ Pression de la phase gazeuse du composé se trouvant en équilibre au-dessus de sa phase liquide à une température donnée (Mokdad, 2012).

mesure par des concentrations allant du **ppt à plusieurs dizaines de ppb** en fonction des molécules, des conditions atmosphériques et des formations végétales. Dans les études portant sur les COV, le terme COV exclut le plus souvent le méthane, mais le terme de COV non méthanique (COVNM) est également utilisé dans la littérature. En effet, le méthane, largement présent naturellement dans l'air *via* la décomposition bactérienne de la matière organique, est un composé qui se caractérise par son innocuité et sa très faible réactivité photochimique. Dans cette thèse, nous nous intéressons uniquement aux COVNM qui seront notés comme COV afin de simplifier la notation.

Les COV sont à la fois d'origine **anthropique** (COVA) et **biogénique** (COVB). Les COVA proviennent de la combustion de biomasse, du transport autoroutier et de diverses activités industrielles (raffineries, production de solvants chimiques). À l'échelle globale, les émissions annuelles de COVA représentent toutefois ~ 10% des émissions totales de COV (Piccot et al., 1992), soit entre 60 et 140 TgC.an⁻¹. Les sources biogéniques (COVB) comprennent les végétaux sur pied, suivis de la litière et du sol dans les milieux terrestres (Isidorov et al., 2010 ; Peñuelas et al., 2014 ; Farré-Armengol et al., 2016), mais aussi le phytoplancton dans le milieu marin (Moore et al., 1994 ; Shaw et al., 2003) et enfin les communautés microbiennes de ces deux milieux. À l'échelle globale, le **feuillage des végétaux sur pied** est reconnu comme la source biogénique la plus importante d'émissions de COV correspondant à une émission de 760 à 1150 TgC.an⁻¹ et constitue donc **90% des émissions totales** de COV (Guenther et al., 1995 ; Sahu, 2012 ; Guenther, 2013 ; Sindelarova et al., 2014), l'isoprène étant le principal COVB (70 % des COVB ; Sindelarova et al., 2014). Il faut noter que les émissions biogéniques de COV sont probablement bien plus élevées, étant donné que seul le feuillage des végétaux sur pied a été pris en compte dans ces estimations. Or, certaines études récentes indiquent que la **litière** représente un compartiment de stockage (Isidorov and Jdanova, 2002 ; Lange, 2015) et d'émission de quantités non négligeables de COVB (Isidorov et al., 2010 ; Greenberg et al., 2012 ; Tang et al., 2019).

La litière désigne à la fois la couche supérieure du matériel végétal mort tombé au sol et le matériel végétal sénescant en cours d'abscission ou déjà détaché de l'individu qui n'a pas encore été en contact avec le sol (Krishna and Mohan, 2017). Dans les deux cas, seuls les débris végétaux de petite taille sont considérés comme étant de la litière, le reste étant principalement composé de branchages (Cebrian, 1999 ; Robertson and Paul, 2000 ; Chapin III et al., 2011). Dans ce travail de thèse, la litière désigne les **feuilles** et les **aiguilles mortes** qu'elles soient tombées au sol, ou en

cours d'abscission de leur plante mère. La **sénescence foliaire** ou vieillissement des organes foliaires est un phénomène régulé génétiquement de dégénérescence active. La dernière phase de sénescence conduit à l'arrêt fonctionnel des vaisseaux conducteurs entraînant l'**abscission** puis la chute des feuilles (Guiboileau et al., 2010 ; Dechaumet, 2018).

Importance des COVB pour la qualité de l'air

Les COVB interviennent dans bon nombre de **processus atmosphériques** qui influent à leur tour sur les processus climatiques. En effet, ces composés réagissent rapidement (de quelques secondes à quelques heures ; **Tableau 1**, p.29) avec les principaux oxydants atmosphériques, à savoir, le radical OH notamment, mais aussi le NO_3 et l' O_3 (**Figure 2**, p.31) modifiant ainsi la **capacité oxydante de la basse atmosphère** (troposphère) (Peñuelas and Llusà, 2003 ; Sindelarova et al., 2014). Les temps de réactivité sont souvent plus courts pour les COVB que pour les COVA (Warneke et al., 2004), ce qui renforce l'importance des études effectuées sur les COVB. De plus, les COV participent à la **formation d' O_3 dans la troposphère** *via* leur oxydation en présence d'oxydes d'azote (NO_x) et de lumière (Fehsenfeld et al., 1992 ; Atkinson, 2000). Ceci est un processus complexe, mais bien documenté depuis les années 1980. Chaque molécule possède un potentiel de création photochimique d'ozone (POCP) qui peut être calculé afin de déterminer sa capacité à former de l' O_3 troposphérique. La formation d' O_3 *via* la photo-oxydation des COVB et des NO_x est plus importante dans les zones rurales et semi-naturelles que dans les zones urbaines car les processus de dégradation de l' O_3 sont significatifs en milieu urbain uniquement. Si les végétaux présentent également la capacité à adsorber l' O_3 (*via* les stomates), celle-ci contribue grandement à la formation d' O_3 . À l'échelle globale, on retient donc que la végétation participe davantage à la formation qu'à la destruction de l' O_3 (Thunis and Cuvelier, 2000 ; Calfapietra et al., 2013).

Tableau 1 – Temps de vie moyen des COVB en présence de 3 oxydants atmosphériques (OH, NO₃, l'O₃). D'après Atkinson and Arey (2003)

COVB	Temps de vie moyen en présence de		
	OH	O ₃	NO ₃
<i>Monoterpènes</i>			
α-pinène	2,6 h	4,6 h	11 min
camphène	2,6 h	18 jours	1,7 h
sabinène	1,2 h	4,8 h	7 min
β-pinène	1,8h	1,1 jour	27 min
myrcène	39 min	50 min	6 min
α-phellandrène	27 min	8 min	0,9 min
3-carène	1,6 h	11 h	7 min
α-terpinène	23 min	1 min	0,5 min
limonène	49 min	2,0 h	5 min
cis-/trans-ocimène	33 min	44 min	3 min
γ-terpinène	47 min	2,8 h	2 min
terpinolène	37 min	13 min	0,7 min
<i>Monoterpènes oxygénés</i>			
eucalyptol	1,0 jour	> 110 jours	1,5 an
linalool	52 min	55 min	6 min
camphor	2,5 jours	> 235 jours	> 300 jours
<i>Sesquiterpènes</i>			
α-copaène	1,5 h	2,5 h	4 min
longifolène	2,9 h	> 33 jours	1,6 h
β-caryophyllène	42 min	2 min	3 min
α-humulène	28 min	2 min	2 min
<i>Composés non-terpéniques</i>			
méthanol	12 jours	> 4,5 ans	2,0 ans
acétone	61 j	> 4,5 ans	> 8,0 ans
6-méthyl-5-hepten-2-one	53 min	1 h	9 min

Les COVB contribuent également à la production **d'aérosols organiques secondaires** (secondary organic aerosols ou **SOA**) (Griffin et al., 1999b ; Hoffmann et al., 1997). Pour chaque composé le potentiel de formation d'aérosols secondaires (SOAP) (Chapitre II, 5.2., p.74) peut être calculé afin d'estimer la capacité de chaque molécule à former des SOA, permettant ensuite de déterminer les COVB dont les émissions influencent majoritairement la qualité de l'air. La production de SOA dépend notamment des caractéristiques de l'écosystème source, de la nature des composés émis et du climat (Lee et al., 2006b). Les SOA ont un fort impact sur la chimie atmosphérique et le climat (Lin et al., 2016 ; Shrivastava et al., 2017) car ils adsorbent ou diffusent le rayonnement solaire, engendrant des phénomènes de **forçages radioactifs** (Isaksen et al., 2009 ; Peñuelas and Staudt, 2010 ; Scott et al., 2014). Cette modification du rayonnement occasionnerait un **refroidissement** des conditions atmosphériques engendrant une diminution de l'évaporation de l'eau. De plus, les SOA seraient à l'origine de la création de **noyaux de condensation** entraînant

la formation de nuages (Kerminen et al., 2012 ; Scott et al., 2014) ayant comme effet direct une augmentation de l'albédo. Cependant il est important de notifier que les SOA, par leur durée de vie courte ainsi que par leurs sources variées font l'objet de beaucoup d'incertitudes.

De plus, la forte réactivité des COVB avec les principaux agents oxydants de la troposphère (en particulier avec les radicaux OH, **Tableau 1**, p.29) amène, d'une part, une diminution de la capacité oxydative de l'atmosphère aboutissant à une prolongation du temps de vie du méthane dans l'atmosphère (Isaksen et al., 2009) et, d'autre part, une hausse des concentrations atmosphériques en CO₂ lorsque l'oxydation des COVB est complète. Par le biais de ces gaz à effet de serre (CO₂, CH₄ et l'O₃) et par la formation de SOA, les COVB agissent donc indirectement sur le **climat**, ces derniers entraînant en revanche un refroidissement du climat bien que l'incertitude sur cet effet soit encore très importante (Peñuelas and Llusà, 2003 ; Peñuelas and Staudt, 2010 ; Guenther et al., 2012 ; Scott et al., 2014). Enfin, les réactions oxydatives de certains COVB avec les oxydants atmosphériques peuvent également aboutir à la production de composés carbonylés et d'acides organiques et notamment d'acide formique influençant l'acidité des pluies (Atkinson and Arey, 2003 ; Alwe et al., 2019).

Étant donné que les estimations de la pollution secondaire (O₃, SOA) présentent de grandes incertitudes et que les études sur la réactivité impliquant l'OH[•] mettent en avant une source d'émission de COVB manquante (Di Carlo et al., 2004 ; Sinha et al., 2010 ; Nölscher et al., 2016), la communauté scientifique s'accorde sur le fait qu'une meilleure caractérisation des sources biogéniques d'émission de COV contribuerait à améliorer ces éléments. En particulier, évaluer l'importance de la litière comme source de COVB pourrait améliorer la compréhension de ces processus atmosphériques car ce compartiment écosystémique a été rarement étudié comme source de COVB.

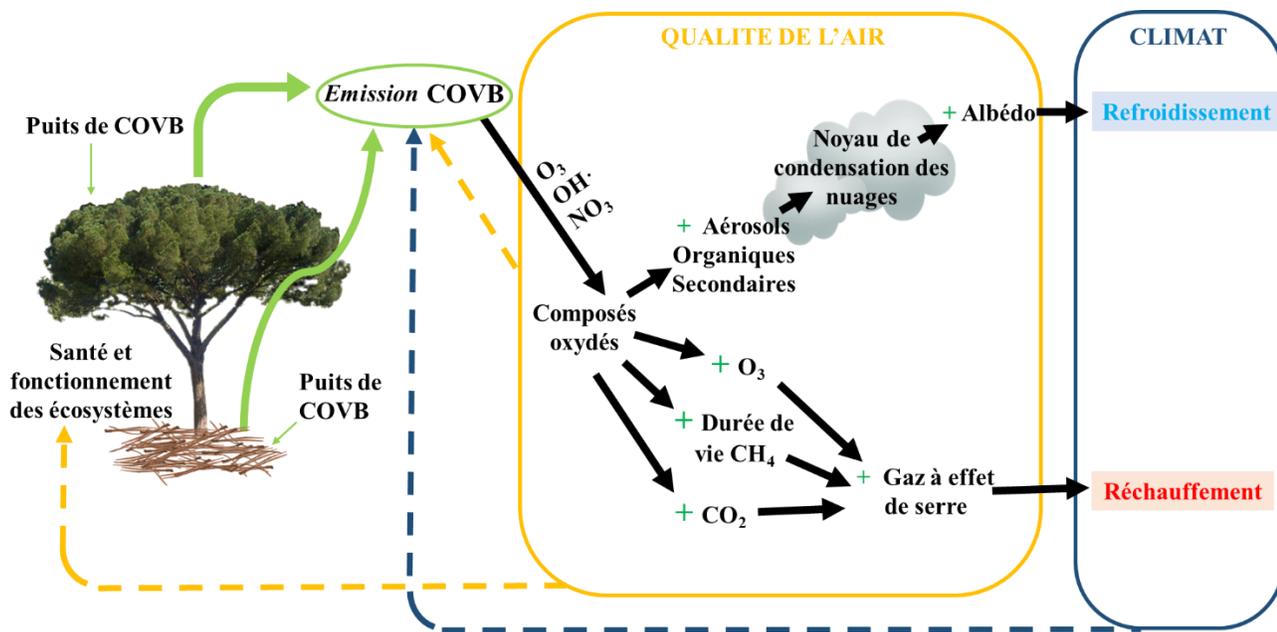


Figure 2 – Impact des COVB sur la qualité de l’air et le climat et effets rétroactifs sur les émissions de COVB. + : augmentation, - : diminution. Les flèches noires mettent en avant un impact, les flèches en pointillés montrent les effets rétroactifs. Les flèches vertes larges ou étroites représentent l’importance du processus.

Par ailleurs, du fait de leur rôle dans la production d’O₃ et de SOA, perturbant les capacités respiratoires humaines, les COVB ont notamment un **impact sur la santé publique** (Pope III, 2000 ; Declercq et al., 2012). Lippmann (1989) a déjà montré il y a plus de 30 ans, les conséquences néfastes de l’O₃ troposphérique sur la santé. Ce composé est aujourd’hui tenu pour responsable de 21000 morts prématurées et est lié à 14000 maladies pulmonaires en Europe durant l’année 2000 (Amann, 2008). L’O₃ va également avoir un impact économique (Luo et al., 2011). En effet, en plus du coût médical et de la diminution de la productivité faisant suite aux déficiences pulmonaires (Lybarger et al., 1998), ces composés **influent sur la production mondiale agricole** entraînant une perte de 11 à 18 milliards de dollars par an dans le monde (Avnery et al., 2011). L’O₃ réduit en effet la photosynthèse, diminuant *in fine* la croissance des plantes (Ashmore, 2005 ; Felzer et al., 2007 ; Agathokleous et al., 2020). De même, les SOA, en fonction de leur diamètre, peuvent se retrouver dans le poumon profond altérant directement la respiration, mais aussi la circulation sanguine. De ce fait, ils seraient responsables de 42000 morts prématurées en Europe durant l’année 2000 (Watkiss et al., 2005).

Importance des COVB pour le fonctionnement des écosystèmes

L'émission de COVB par le végétal sur pied agit comme un système de **défense** pour la plante qui les produit, face à des **stress biotiques et abiotiques** (e.g. fortes températures, incidence importante de la lumière et stress hydrique) qui engendrent un stress oxydatif (Ormeño et al., 2007b ; Ormeño et al., 2008 ; Loreto and Schnitzler, 2010 ; Saunier et al., 2017a ; Saunier et al., 2017b). Émises par les végétaux, certaines molécules vont jouer un **rôle attractif** pour les pollinisateurs (Gallego Piñol et al., 2012 ; Farré-Armengol et al., 2015) ou bien **répulsif** contre certains insectes (Avé et al., 1987 ; Seybold et al., 2006 ; Dicke and Baldwin, 2010 ; Loreto et al., 2014) et expliquent bon nombre de relations trophiques complexes. Qu'elles soient émises par le feuillage vert ou la litière, ces molécules peuvent également agir comme composés **allélochimiques** (Fernandez et al., 2013b ; Santonja et al., 2019). Ces derniers sont les médiateurs de la communication intra et inter-espèces végétales et entraînent, entre autres, la modification positive ou négative de la germination, la croissance, la reproduction et la pression oxydative des végétaux exposés à ces composés (Barney et al., 2009 ; Kegge and Pierik, 2010 ; Ormeño et al., 2020b). C'est pourquoi, on considère que le volatilôme émis par le végétal (feuillage vert ou litière) influe sur la **composition et la santé des communautés végétales** et représente donc un facteur explicatif de la biodiversité d'un écosystème (D'alessandro et al., 2014 ; Fernandez et al., 2016 ; Mäki et al., 2017 ; Effah et al., 2019 ; Santonja et al., 2019 ; Ormeño et al., 2020b). L'étude de Santonja et al. (2019) reste cependant, à l'heure actuelle, la seule étude s'intéressant au rôle des COVB de la litière sur le développement des communautés végétales environnantes. Cette étude a montré que les émissions de la litière de *P. halepensis* inhibaient la germination et la croissance racinaire de deux espèces d'herbacées (*Lactuca sativa* et *Linum strictum*). En effet, à la différence des émissions des parties aériennes des végétaux sur pied, le rôle écologique des émissions de COVB de la litière reste très peu étudié. Or la litière est à l'interface entre l'atmosphère et le sol, étant ainsi un compartiment clé dans les interactions entre les espèces végétales d'une même communauté.

De plus, l'émission de COVB par la litière et le sol, peuvent également être le résultat de modifications dans les communautés microbiennes et traduisent alors une modification des processus de décomposition (Effmert et al., 2012 ; Gołębiewski et al., 2019). De même, les COVB microbiens agissent sur la croissance des champignons présents dans le sol et les litières, et sont acteur de la **suppression de pathogènes** (de Boer et al., 2019).

Importance de la litière sous climat tempéré comme source de COVB

Les forêts françaises sous **climats tempérés** produisent des **quantités importantes** de litière.

D'une part, **les forêts sous climat méditerranéen** montrent une forte concentration de litière au pied des végétaux (Bertrand et al., 1987) car les fortes températures associées à la sécheresse estivale ralentissent la cinétique de décomposition de cette matière organique. En effet, une forte **sécheresse** amène une diminution de l'activité microbienne pouvant aller de 9 à 78 % comme le montrent des expériences d'exclusion de pluie *in situ* (Kemp et al., 2003 ; Lensing and Wise, 2007 ; Joos et al., 2010 ; Sanaullah et al., 2012) entraînant, *in fine*, une **diminution de la décomposition** (Bertrand et al., 1987 ; Collison et al., 2013 ; Santonja et al., 2015 ; Santonja et al., 2017) étant donné la sensibilité des organismes décomposeurs à la disponibilité en eau (Gorissen et al., 2004 ; Bell et al., 2009 ; Lensing and Wise, 2007 ; Allison et al., 2013). Si l'impact de la hausse des **températures** sur la décomposition est variable en fonction des études, cette hausse implique souvent une diminution de la décomposition de la litière (Allison and Treseder, 2008 ; Zhao et al., 2014). De plus, un grand nombre d'espèces méditerranéennes sont sclérophylles et présentent donc un feuillage coriace (dû en partie à la présence d'une **cuticule** foliaire renforcée) afin de limiter la perte en eau (Kummerow, 1973 ; Larcher, 2000 ; Rameau et al., 2008). Or, le renforcement de la structure foliaire ralentit la décomposition de la litière car l'énergie requise par les organismes décomposeurs sera plus importante (Tian et al., 1997 ; Dickinson, 2012). La diminution de l'activité microbienne (compte tenu de la sécheresse estivale) couplée à la lente décomposition des structures foliaires, favorisent donc l'accumulation de la litière en climat méditerranéen (Cortez, 1998 ; Le Houérou, 2005 ; Incerti et al., 2011 ; Saura-Mas et al., 2012). De plus, le climat méditerranéen (période estivale longue caractérisée par de fortes températures et une sécheresse modérée) contribue à la production et l'accumulation de métabolites de défense potentiellement volatils (terpènes, composés phénoliques simples)(Peñuelas and Llusia, 2002 ; Jun-wen and Cao, 2005) dans le feuillage vert. Or, ces métabolites sont difficilement dégradables lorsque les feuilles tombent au sol (Chomel et al., 2014 ; Chomel et al., 2016). De ces faits (accumulation de la litière sur le sol et stockage de COVB difficilement dégradables dans celle-ci), la litière des formations végétales méditerranéennes pourrait contribuer aux émissions de COVB à l'échelle écosystémique puis à l'échelle régionale.

D'autre part, **les forêts françaises sur climat tempéré océanique** présentent une production de litière modérée (Zhang et al., 2014). Cependant, la forêt des Landes dans la région Nouvelle Aquitaine, représente la plus grande forêt Française sous ce type de climat avec 2,9 millions d'hectares (IGN 2019). Le pin maritime des Landes (*Pinus pinaster* Ait.), espèce phare de cet écosystème océanique, a une production de litière de 328,4 g.m⁻².an⁻¹ (Bosc, 1999 ; Kurz et al., 2000 ; Roig et al., 2005) contribuant donc significativement à la production de litière retrouvée dans cette région. L'humidité ambiante, plus élevée que celle du climat méditerranéen, favorise l'activité microbienne et la cinétique de décomposition (Yahdjian et al., 2006 ; Bell et al., 2009). Étant donné que la décomposition de la litière permet la libération des COVB stockés dans les aiguilles, la forêt landaise sous climat atlantique pourrait contribuer significativement aux émissions de COVB à différentes échelles.

Alors que ces éléments suggèrent que la litière des formations végétales sous climat tempéré peut contribuer de manière importante aux émissions de COVB entre la biosphère et l'atmosphère et le fonctionnement des écosystèmes, seuls les COVB de trois espèces de litière d'espèces méditerranéennes ont été étudiés. De plus, seule une étude a caractérisé les émissions de COVB de la litière dans la forêt des Landes avec un focus sur les émissions d' α -pinène et de β -pinène uniquement (Staudt et al., 2019). Cela dénote un manque notable de données pouvant être incluses dans les modèles de prévision de la qualité de l'air à l'échelle régionale ou pouvant expliquer certains processus fonctionnels dans les écosystèmes terrestres.

Facteurs internes et externes influençant l'émission de COVB de la litière

Les émissions de COVB de la litière dépendent de facteurs internes et plus particulièrement des propriétés physico-chimiques de la litière, comme la présence de structures de stockage et leur contenu en terpènes, ou la dureté de la feuille (**Figure 3**, p.35). Elles dépendent également de facteurs externes qui comprennent i) les conditions climatiques de température et d'humidité (Insam and Seewald, 2010), ii) l'activité des organismes décomposeurs (mésos-faune, macro-faune, micro-organismes) qui influent sur la libération des COVB de la litière et des propres micro-organismes, mais aussi sur la consommation de ceux-ci et iii) le sol car, selon ses propriétés, il peut représenter un puits, mais aussi une source de COVB.

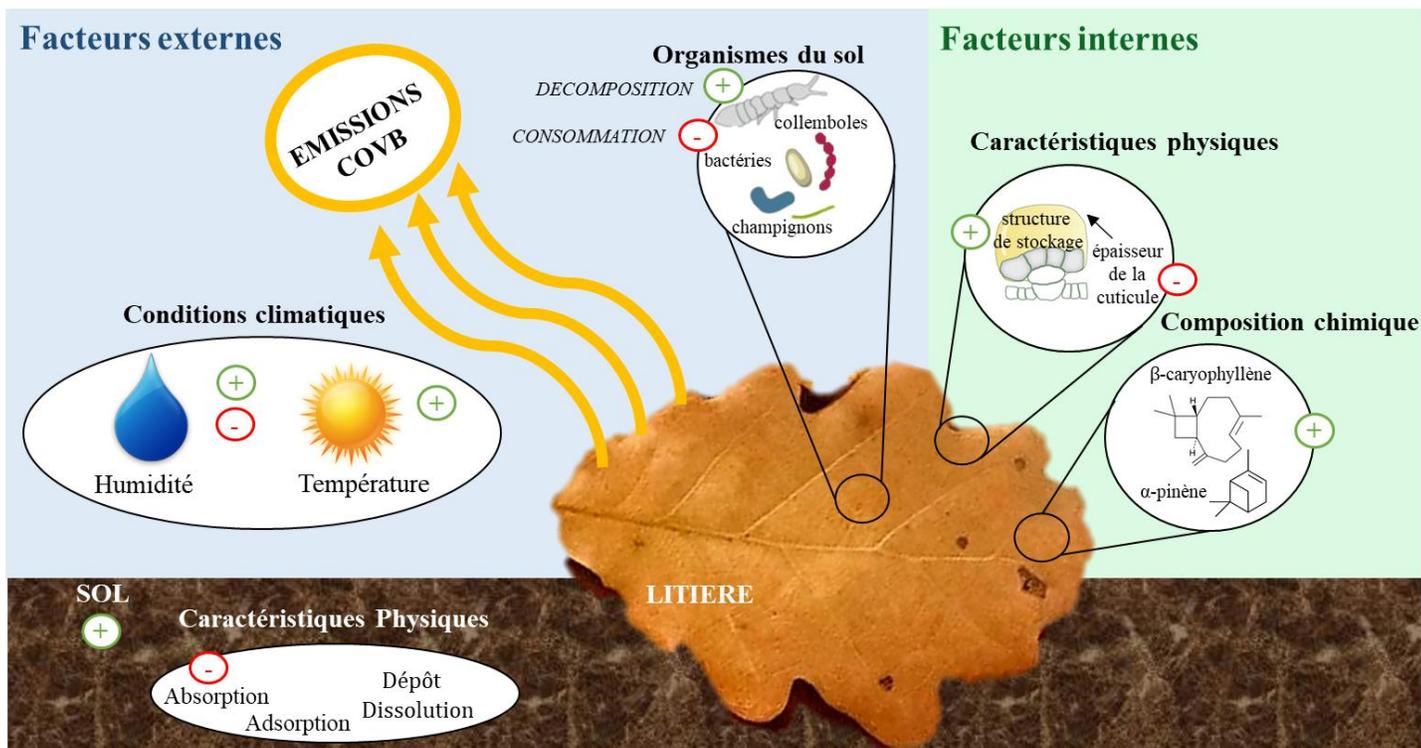


Figure 3 – Facteurs externes (bleu) et internes (vert) influençant l’émission de COVB de la litière (jaune). L’impact négatif de ces facteurs est notifié par un **-**, l’impact positif est notifié par un **+**. Les interactions entre les facteurs existent, mais ne sont pas précisées sur le schéma, par exemple les conditions climatiques influencent la quantité d’organismes du sol lesquels influent à leur tour sur la dégradation des structures foliaires pouvant ainsi contribuer à la libération des terpènes contenus.

Parmi les **facteurs externes**, les **conditions climatiques** de température et d’humidité peuvent modifier les taux d’émission de la litière (**Figure 3**, p.35) directement ou indirectement. En ce qui concerne les effets directs, la hausse des températures augmente la pression de vapeur saturante des molécules et donc leur capacité à se volatiliser (Greenberg et al., 2012). Les COVB oxydés, ayant une solubilité dans l’eau plus importante (que ceux non oxygénés), seront moins volatilisés dans un environnement très humide (Fichan et al., 1999). En ce qui concerne les effets indirects, ces facteurs régissent le taux et la diversité des COVB émis en modifiant l’abondance, la composition et l’activité des communautés microbiennes et donc la dégradation de la litière (Kirschbaum, 1995 ; Rinnan et al., 2007 ; Deslippe et al., 2012 ; Isidorov et al., 2016 ; Svendsen et al., 2018 ; Gołębiewski et al., 2019). En effet, les bactéries décomposent notamment les composés organiques labiles (Moorhead and Sinsabaugh, 2006 ; Garcia-Pausas and Paterson, 2011) alors que

les communautés fongiques participent notamment à l'oxydation des polymères les plus complexes comme la lignine ou la cellulose (Criquet et al., 2000) et la *mésafaune* (e.g. collemboles) est responsable d'un broyage mécanique de la litière (Coulis et al., 2009 ; Gobat et al., 2010) favorisant ensuite la colonisation par les micro-organismes. Étant donné que le changement climatique prévoit une *sécheresse* estivale accrue et une augmentation des températures moyennes annuelles d'environ 3°C (IPCC, 2014), les communautés microbiennes seraient directement impactées, la cinétique de décomposition s'en verrait modifiée et les émissions de COVB seraient donc indirectement modifiées elles aussi par ces changements. Plus le processus de décomposition est avancé, plus les structures de stockage de COVB seront dégradées, ce qui faciliterait la libération des volatils de la litière vers l'atmosphère (Gray et al., 2010 ; Ramirez et al., 2010 ; Mali et al., 2019). Lors du processus de dégradation de la litière, une fraction des émissions est également due à l'activité des micro-organismes et des organismes décomposeurs (Mäki et al., 2017). Toutefois, ces organismes constituent également un *puits de COVB* car, au cours de leur activité de décomposition, ils assimilent les COVB de la litière (Tang et al., 2019) qu'ils peuvent également dégrader à leur tour (Effmert et al., 2012). Cette *consommation* de COVB par les micro-organismes a été notamment décrite pour les bactéries méthylophiles qui consomment le méthanol (Kolb, 2009 ; Stacheter et al., 2013 ; Chaignaud et al., 2018).

Enfin, *le sol* situé en dessous de la litière est également un facteur externe qui semble agir comme un puits de COVB en favorisant le dépôt ainsi que l'adsorption de ces molécules (Rinnan and Albers, 2020). De même, l'humidité du sol peut être à l'origine de la dissolution de certains COVB menant à une diminution des émissions des molécules hydrophiles (Faubert et al., 2010 ; Insam and Seewald, 2010). Au cours de périodes sèches, ces COVB peuvent être à nouveau libérés par les sols. De plus, une fraction faible des COVB mesurés au niveau du sol nu proviennent des émissions racinaires de monoterpènes comme démontré pour *P. pinea* et *P. sylvestris* (Lin et al., 2007). De même, les racines de *Carex arenaria* L. ont également montré l'émission de composés aromatiques (Schulz-Bohm et al., 2018).

Les **facteurs physico-chimiques propres** à la litière sont aussi en lien avec les COVB émis. La *présence de structures de stockage de terpènes* et les concentrations de terpènes accumulées dans ces structures (traits propres à l'espèce)(**Figure 3**, p.35) sont des indicateurs potentiels des émissions de COVB de la litière pour une espèce donnée. Un grand nombre

d'espèces végétales (e.g. *Rosmarinus officinalis* L. ou de *Thymus vulgaris* L., *Pinus* spp.) ont en effet la spécificité de présenter ces structures que l'on retrouve au niveau des litières lorsque le feuillage tombe au sol (Duke et al., 2000 ; Monacelli et al., 2001 ; Lange, 2015). Ces structures cumulent de fortes concentrations de terpènes notamment (de l'ordre de quelques mg.gMS^{-1}), mais aussi de phénols simples (e.g. thymol, carvacrol) dans certaines espèces (Chomel et al., 2014, 2016). Certaines litières vont donc émettre des terpènes provenant de la volatilisation des composés présents dans ces réservoirs. La structure de stockage externe la plus rencontrée est le **trichome glandulaire** (Wagner, 1991 ; Duke, 1994 ; Gülz et al., 1996 ; Boix et al., 2011), typique des *Lamiaceae* (*Rosmarinus officinalis* L. *Cistus* spp., *Thymus vulgaris* L., **Figure 4**) où les métabolites volatils s'accumulent dans la cavité sous-cuticulaire grâce à l'épaisse cuticule du trichome. Des **glandes subdermales** peuvent également être retrouvées sur la face inférieure de feuilles d'eucalyptus, abritant majoritairement des terpènes (**Figure 3**). Étant donné que le stockage de fortes quantités de ces molécules rend le feuillage toxique pour les insectes pathogènes comme les pucerons ou les insectes herbivores, son rôle dans la lutte contre les agents biotiques est également avéré (Avé et al., 1987). Il existe également des **structures sécrétrices internes**, comme les cavités sécrétrices des aiguilles dans les espèces du genre *Pinus* (Jeffrey, 1925 ; Roller, 1966 ; Lin et al., 2002). Il s'agit de cavités tapissées de cellules sécrétrices situées dans le mésophylle qui stockent majoritairement des terpènes à l'état liquide (monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes, triterpènes, Langenheim, 1994 ; Laothawornkitkul et al., 2009 ; Lange, 2015). Ces composés terpéniques constituent une fraction de la résine produite par l'arbre notamment pour lutter contre les attaques de pathogènes ou à la suite de dommages physiques. C'est pourquoi, la production de nouvelles cavités est parfois observée lors d'attaque d'insectes ou lors de l'apparition de blessures importantes (Raffa, 2014).

La présence de structures externes et internes contenant des COVB est donc un élément indicateur de la capacité d'une litière à émettre des COVB (**Figure 3**, p.35 ; **Figure 4**, p.38) et donc à contribuer à la composition atmosphérique et au fonctionnement des écosystèmes *via* leur potentiel à repousser certains organismes. Lorsque les feuilles sénescentes d'espèces possédant des structures de stockage tombent au sol, ces structures externes et internes deviennent alors des lieux de **stockage des terpènes** préalablement produits (Wilt et al., 1993 ; McCaskill and Croteau, 1995 ; Hallahan, 2000 ; Ormeño et al., 2011). Une fraction très large de ces terpènes étant volatile, ces composés sont libérés au cours du processus de dégradation de la litière.

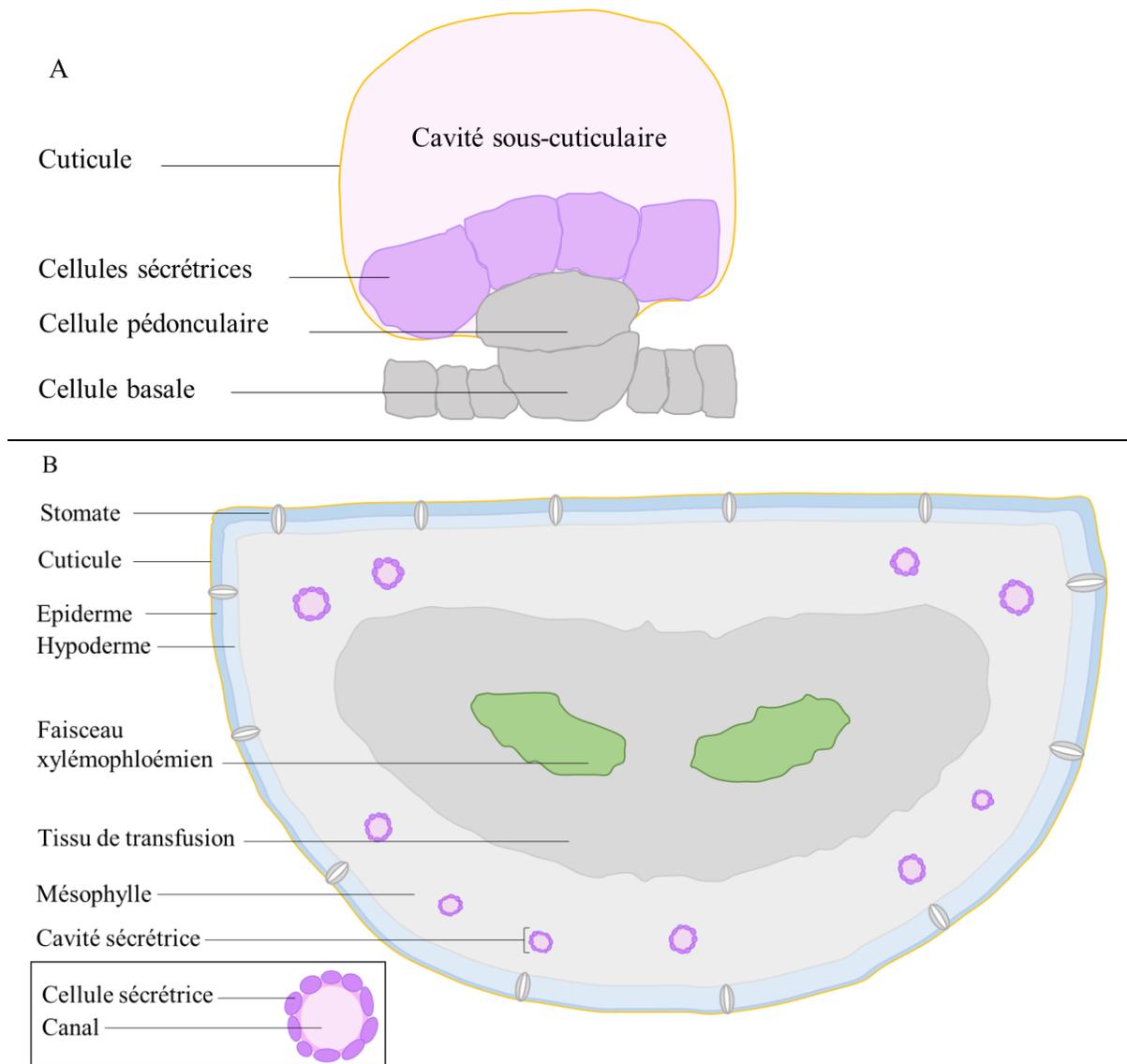


Figure 4 – Représentation schématique de structures de stockage. Le schéma (A) représente un trichome glandulaire dans une feuille de *Lamiaceae*, figure adaptée de Lange (2015). Cette structure se retrouve à l’extérieur des feuilles et consiste généralement en l’agencement d’une cellule basale de la couche cellulaire de l’épiderme avec une ou plusieurs cellules pédonculaires le tout surmonté par des cellules sécrétrices à l’apex, ces dernières étant responsables de la biosynthèse de terpénoïdes et d’autres métabolites (Lange and Turner, 2013 ; Lange, 2015). Chez les *Lamiaceae* les terpènes sont synthétisés par les cellules sécrétrices et accumulés dans les cavités sous-cuticulaires (en rose). Le schéma (B) représente une coupe transversale d’aiguille de *Pinus* spp montrant la présence de cavités sécrétrices situées dans le mésophylle. Chez *Pinus* spp. les terpènes sont produits par les cellules sécrétrices et accumulées dans les cavités qu’elles bordent.

D'autres caractéristiques physiques de la litière comme l'épaisseur de la cuticule influent sur les émissions de COVB (**Figure 3**, p.35). Ainsi, la **cuticule** riche en cires cuticulaires semble limiter les échanges avec l'atmosphère (Fares et al., 2012 ; Lange, 2015 ; Ormeño et al., 2020a). La cuticule enveloppant les structures de stockage externes (trichome glandulaire) aura donc le même effet. Si cette cuticule est fine, les structures de stockage de terpènes seront endommagées plus facilement et les terpènes contenus plus aisément volatilisés, entraînant l'épuisement rapide des terpènes contenus. **L'humidité** de la litière (liée aux précipitations et l'humidité ambiante) agit également sur la disponibilité en oxygène et détermine donc les conditions anaérobiques ou aérobiques (Insam and Seewald, 2010). De même, la teneur en nutriments de la litière peut indirectement expliquer les taux d'émission observés car elle régit en partie la diversité et l'activité des communautés microbiennes qui décomposent la litière.

Types de COV susceptibles d'être émis par la litière

Plusieurs études estiment que les émissions de la canopée sont supérieures à celles de la litière, la différence étant d'un facteur 10 voire 100 (Greenberg et al., 2012 ; Peñuelas et al. 2014). Cette source a pourtant été peu caractérisée et pour un nombre limité d'espèces végétales, d'écosystèmes et de conditions climatiques or certaines études ont montré des émissions significatives. En effet, des mesures de COVB émis pendant l'automne et le printemps dans des écosystèmes de type boréal montrent notamment un apport significatif des litières de *P. sylvestris* et *P. abies* aux émissions totales (Hakola et al., 2003 ; Aaltonen et al., 2011 ; Mäki et al., 2017). De même, Kramshøj et al. (2016) estiment que la litière et le sol contribuent jusqu'à 20 % des émissions totales dans la toundra avec des contributions variables en fonction de la saison. Les émissions de COVB de la litière semblent varier également en fonction des espèces végétales et les écosystèmes (Peñuelas et al. 2014). Si la litière et les sols peuvent émettre une grande quantité de terpènes (Aaltonen et al., 2011), parfois, les émissions de composés non terpéniques (e.g. méthanol, acides organiques, composés carbonylés) peuvent s'avérer majoritaires (Greenberg et al., 2012 ; Kramshøj et al., 2016 ; Svendsen et al., 2016).

Les sources biogéniques des écosystèmes terrestres (litière, feuillage vert) se caractérisent par des émissions de composés terpéniques, d'alcènes non terpéniques, d'alcanes, d'aldéhydes, d'acides organiques, d'alcools (méthanol notamment, mais aussi éthanol) et de cétones (dont

l'acétone) et de composés benzéniques (Kesselmeier and Staudt, 1999 ; Fuentes et al., 2000 ; Guenther, 2013 ; Tang et al., 2019).

Les composés terpéniques sont le groupe majoritaire de COVB. Selon les estimations effectuées à l'échelle globale qui intègrent les émissions du feuillage vert uniquement, ces composés représentent ~60% des émissions biogéniques. Il s'agit d'une famille de composés avec une chimiodiversité très importante car il regroupe plus de 30000 structures différentes (Dubey et al., 2003). Parmi ces composés on retrouve, du plus au moins volatil, l'isoprène, un **hémiterpène** (C5) rarement émis par la litière (Warneke et al., 1999), mais fortement libéré par le feuillage vert (44-70 % des émissions totales de COVB ; Guenther et al., 1995 ; Sindelarova et al., 2014). En effet, la production d'isoprène nécessitant de l'activité photosynthétique, ce composé n'est jamais stocké et ne se retrouve donc pas accumulé dans la litière. Pour autant, la litière pourrait apparaître éventuellement comme une source faible d'isoprène, étant donné que certains micro-organismes émettent de l'isoprène (Insam and Seewald, 2010). Les **monoterpènes** (C10, e.g. α -pinène, β -pinène, myrcène, limonène) ont fréquemment été identifiés dans les émissions des litières d'espèces végétales possédant des structures de stockage (Isidorov et al., 2010). Ramirez et al. (2010) ont notamment détecté des émissions de monoterpènes par la litière de *Pinus taeda* représentant en moyenne 35% de ses émissions totales en étudiant la variation des émissions pendant 72 jours d'incubation à 21°C. Les litières d'*Eucalyptus* sp., *Pinus ponderosa* Dougl. ex Laws. et *Pinus contorta* Dougl. ex Loud ont également montré de fortes émissions de monoterpènes (Gray et al., 2010) pendant 20 j d'incubation à ~ 22 °C de feuilles et d'aiguilles sénescents préalablement séchées et coupées en morceaux de 40 mm². Les estimations actuelles montrent que les monoterpènes représentent environ 11 % du total des émissions annuelles biogéniques (**Tableau 2**, p.42, Guenther et al., 1995 ; Sindelarova et al., 2014), mais, encore une fois, ces estimations pourraient être revues à la hausse car elles ne comprennent pas les émissions de la litière. Les monoterpènes émis peuvent être non-oxygénés (e.g. pinènes, myrcène, limonène) - ou oxygénés (linalool, eucalyptol, caryophyllène oxyde). Ils se trouvent en quantités importantes dans les structures de stockage (Lange, 2015 ; Ormeño et al., 2007b ; Ormeño et al., 2011). Les espèces végétales présentant un stockage significatif de monoterpènes dans ces structures, comme *P. pinaster* caractérisé par un contenu en monoterpènes pouvant atteindre 6 mg.g_{MS}⁻¹ (Lombardero et al., 2013) typique de la forêt landaise ou *Romarinus officinalis* L., et *Thymus vulgaris* L., caractéristiques de garrigues méditerranéennes, pourraient donc également libérer ces molécules

au même titre que leur feuillage vert (Owen et al., 2002 ; Ormeño et al., 2007b ; Ormeño et al., 2007c ; Chetehouna et al., 2012). Ainsi, Greenberg et al. (2012) mettent-ils en lumière l'importance de la litière comme source d'émission de monoterpènes. Il faut cependant noter qu'un nombre réduit d'espèces végétales (e.g. *Q. ilex*, *Q. subers*, *Q. coccifera*) dont la canopée émet des monoterpènes ne possède pas de structures de stockage (Niinemets et al., 2002). Pour ce cas de figure, les émissions de monoterpènes sont associées, comme pour l'isoprène, à l'activité photosynthétique. C'est pourquoi, les monoterpènes ne sont pas, a priori, stockés dans la litière de ces espèces. Les **sesquiterpènes** (C₁₅) sont également largement concentrés dans la litière, notamment dans la litière de conifères tels que *Pinus sylvestris*, *P. pinaster* ou *P. halepensis* (Isidorov et al., 2010 ; Ormeño et al., 2009). De plus, la litière de *Cassiope tetragona* (L.) D. Don d'un écosystème boréal a montré une émission de sesquiterpènes (Svendsen et al., 2018). De même, des émissions de longifolène et de β -caryophyllène ont été mesurées provenant de micro-organismes (e.g. champignons *Trichoderma* sp.) retrouvés sur la litière de *P. sylvestris* et *P. abies* (Isidorov et al., 2016). Le feuillage des végétaux sur pied libère des émissions plutôt faibles de sesquiterpènes (Ormeño et al., 2007a) qui représentent, à l'échelle globale, 2.4% des émissions biogéniques totales (**Tableau 2**, p.42)(Baker and Sinnott, 2009 ; Guenther, 2013 ; Sindelarova et al., 2014). Ce pourcentage pourrait toutefois être majoré si les émissions de la litière étaient prises en compte dans les modèles d'estimation des émissions biogéniques comme MEGAN.

Tableau 2 – Émissions totales (moyenne \pm erreur standard ; Tg.an⁻¹) de COVB provenant du feuillage des végétaux sur pied, leur contribution aux émissions totales de la canopée (%) et leur présence au sein des émissions de la litière. D’après Sindelarova et al. (2014) et Tang et al. (2019).

Composés	Tg.an⁻¹	Contribution (%)	Litière
Isoprène	594 \pm 34	69,2	présence
Monoterpènes	95 \pm 3	10,9	présence
Sesquiterpènes	20 \pm 1	2,4	présence
Méthanol	130 \pm 4	6,4	présence
Acétone	37 \pm 1	3,0	présence
Ethanol	19 \pm 1	1,3	présence
Acétaldéhyde	19 \pm 1	1,3	présence
Ethène	18,1 \pm 0,5	2,0	non précisé
Propène	15,0 \pm 0,4	1,8	non précisé
Formaldéhyde	4,6 \pm 0,2	0,2	présence
Acide formique	3,5 \pm 0,2	0,1	présence
Acide acétique	3,5 \pm 0,2	0,1	présence
2-méthyl-3-butèn-2-ol	1,6 \pm 0,1	0,1	non précisé
Toluène	1,5 \pm 0,1	0,2	non précisé
Autres COV	8,5 \pm 0,3	0,8	présence

Les alcènes (non terpéniques) et les **alcanes** relativement légers (<C16) sont également volatils ou semi-volatils et se retrouvent à la surface du feuillage. Plus particulièrement ils font partie d’une fraction mineure des cires cuticulaires (celles-ci étant majoritairement non volatiles). Les alcanes et alcènes les plus simples sont volatils (e.g. undécène) tandis que ceux dont la structure est plus complexe (e.g. heptadécane) sont semi-volatils et sont volatilisés uniquement lorsque la surface foliaire est dégradée (Joensuu et al., 2016). Svendsen et al. (2018) ont notamment mesuré des émissions d’alcanes et d’alcènes provenant de la litière de *C. tetragona* grâce à un dispositif de prélèvement *in vitro*. Guenther (2013) suggère que la contribution de la canopée aux émissions d’alcanes et d’alcènes globales serait faible et ce, même si ces molécules sont émises par le feuillage vert au sein d’écosystèmes très différents allant des prairies, aux cultures en passant par les forêts (Atkinson, 1997). Peu d’études existent actuellement permettant de déterminer l’importance de la litière comme source d’alcènes non terpéniques et d’alcanes (Isidorov et al., 2016) et la contribution de ces composés aux émissions totales de COVB reste donc à évaluer.

Les aldéhydes, caractérisés par la présence d'un groupement HC=O, sont également émis par différentes sources biogéniques y compris le feuillage vert (Owen et al., 1997), la litière (Gray et al., 2010) et les micro-organismes (Stotzky et al., 1976 ; Effmert et al., 2012). De même, Gray et al. (2010) ont mesuré des émissions importantes d'acétaldéhyde dans plusieurs litières (*Centaurea maculosa* Lam., *Quercus rubra* L., *P. contorta*, *Fraxinus pennsylvatica* Marsh.) préalablement autoclavées afin de supprimer les micro-organismes présents. De même Warneke et al. (1999) ont montré que la litière de *Fagus* spp., *Quercus* spp., et *Picea* spp. émet également de l'acétaldéhyde à température ambiante. La litière fraîche de *P. ponderosa* montre également des émissions d'acétaldéhyde à des températures variables (Greenberg et al., 2012). DiGangi et al. (2011) ont également mesuré de fortes émissions de formaldéhyde provenant de la surface forestière (sol + litière) d'une forêt de *P. ponderosa* et suggèrent que ces émissions pourraient provenir de la litière fragmentée. Cependant, plusieurs études signalent qu'il existe également des puits d'aldéhydes au sein des formations végétales, notamment dus à une dissolution (dépôt humide) ou une absorption (dépôt sec) de ces composés sur les surfaces de sol et de feuilles (Dong and Dasgupta, 1986 ; Gray et al., 2014 ; Tang et al., 2019). En plus de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde, on retrouve parmi ces composés le nonanal et le décanal. Bien que des émissions d'aldéhydes aient été mesurées, notamment dans les forêts, peu d'études s'intéressent à leurs émissions comparées aux études portant sur les émissions terpéniques.

Les acides organiques, notamment, l'acide formique et l'acide acétique, sont souvent émis par les végétaux sur pied (e.g. Kesselmeier and Staudt, 1999) et la litière en plus faible quantité (Tang et al., 2019). Glasius et al. (2001) estiment, en considérant uniquement les émissions du feuillage vert, que ces deux acides contribuent entre 55 et 100 % aux émissions globales d'acides. La production de ces acides pourrait notamment résulter de l'oxydation du méthanol (Schade and Goldstein, 2001) ou du formaldéhyde (Andrushkevich et al., 2014). Enfin, certaines bactéries (Gołębiewski et al., 2019) ainsi que quelques familles de champignons (Wheatley et al., 1996 ; Effmert et al., 2012) produisent également des acides. Seules quelques études ont mesuré des émissions d'acides organiques (e.g. acide formique, acide acétique) provenant de la litière. Les litières des 12 espèces étudiées (e.g. *Pinus contorta* Loud., *Pinus ponderosa* Douglas ex Lawson, *Populus deltoides* (Bartr.) Marsh., *Quercus rubra* L.) par Gray et al. (2010) montrent des émissions de ces acides. De même, les litières de *Fagus* sp., *Quercus* sp. et *Picea* sp. étudiées par Warneke et al. (1999) en utilisant un PTR-MS *in vitro*, émettent de l'acide acétique. Les émissions globales

d'acides montrent pourtant qu'il existe, à l'heure actuelle, des sources non déterminées (Mielnik et al., 2018) et donc non intégrées aux modèles de prévisions. Ces molécules intervenant de façon importante dans la chimie atmosphérique, l'étude des émissions de la litière comme source potentielle d'acides organiques est nécessaire.

Le méthanol et l'acétone participent fortement aux émissions globales de COVB (6 et 3 % respectivement). En effet, l'émission de méthanol représenterait entre 75 et 280 TgC.an⁻¹ à l'échelle globale (Singh et al., 2000 ; Heikes et al., 2002) le plaçant ainsi comme le deuxième composé le plus émis par le feuillage vert de la végétation derrière les composés terpéniques (**Tableau 2**, p.42 ; Fall and Benson, 1996). Les écosystèmes terrestres sont considérés comme étant responsables de 42 à 78 % des émissions annuelles de méthanol dans le monde (Jacob et al., 2005 ; Stavrakou et al., 2011). Plusieurs études ont également montré que les litières fraîches ou en décomposition sont une source de méthanol (Warneke et al., 1999 ; Gray et al., 2010 ; Ramirez et al., 2010 ; Bachy et al., 2018 ; Tang et al., 2019). En effet, Gray et al. (2010) ont montré que les litières de 12 espèces étudiées lors d'une incubation de 20 j, émettaient majoritairement du méthanol qu'elles soient stérilisées par autoclave ou non stérilisées. L'étude met également en lumière la capacité des micro-organismes à produire et émettre du méthanol. Cependant, la stérilisation des litières s'effectuant à haute température grâce au processus d'autoclave, la plus forte présence de méthanol observée dans les litières non stérilisées en comparaison avec les litières stérilisées pourrait également être due à la forte chaleur pendant l'autoclavage. Les émissions totales d'une litière seule et en présence de sol montrent le même pourcentage d'émission de méthanol (Ramirez et al., 2010). Si certaines études montrent une émission de méthanol par les micro-organismes (Schink and Zeikus, 1980 ; Schulz and Dickschat, 2007 ; Gray et al., 2010), d'autres études révèlent que le méthanol est également consommé par les micro-organismes qui agissent donc comme un puits de méthanol (Abanda-Nkpwatt et al., 2006 ; Kolb, 2009 ; Morawe et al., 2017 ; Chaignaud et al., 2018). Compte tenu de cette consommation, l'émission initiale de méthanol par les litières pourrait être largement supérieure car les mesures atmosphériques montrent le résultat net résultant des sources moins les puits. En ce qui concerne l'**acétone**, la végétation contribue de façon non négligeable aux émissions globales de COVB avec des émissions annuelles d'environ 33 Tg.an⁻¹ (Jacob et al., 2002). Warneke et al. (1999) ont montré de fortes émissions d'acétone provenant de la litière de *Fagus sp.* *Quercus sp.* et *Picea sp.*, où ce composé est majoritairement émis. De plus l'émission d'acétone par la litière

peut également découler de l'oxydation de terpènes (Lee et al., 2006a) intégrant ainsi une nouvelle source de production. Cela montre l'importance du compartiment de la litière dans les émissions globales de méthanol et d'acétone. Les émissions d'acétone de la litière ont notamment été estimées à 6-8 Tg.an⁻¹ (Warneke et al., 1999 ; Greenberg et al., 2012), ces émissions sont plus faibles comparées à celles provenant du feuillage vert où l'acétone représente entre 22 et 35 % des émissions mondiales d'acétone (Jacob et al., 2005 ; Fischer et al., 2012).

L'**éthanol** est également émis par la végétation en quantités non négligeables oscillant entre 6.0 et 9.2 TgC.an⁻¹ (Singh et al., 2004 ; Naik et al., 2010). Il va être produit dans les milieux anoxiques notamment *via* la fermentation alcoolique. Il peut également être le fruit de communautés microbiennes ou de champignons présents dans les sols et les litières (Effmert et al., 2012). Les litières de *Fagus* sp. *Quercus* sp. et *Picea* sp. (Warneke et al., 1999 ; Isidorov et al., 2003) ont montré des émissions d'éthanol. Ce composé facilement oxydable va également entraîner la formation d'acétaldéhyde ou encore d'acide acétique (Kreuzwieser et al., 1999).

Les **composés benzéniques** sont émis par la canopée, mais également par le sol et la litière notamment dans les espèces étudiées par Isidorov and Jdanova (2002)(*Quercus* sp., *Betula* sp., *Populus* sp., *Salix* sp.) ainsi que dans la litière de *Salix glauca* L. (Svendsen et al., 2018). Parmi ces composés on retrouve notamment le benzaldéhyde. Ces composés pourraient donc également contribuer aux émissions globales de COVB provenant de la litière (Tang et al., 2019).

Objectifs de la thèse

Mon travail de thèse porte sur les émissions de COVB de la litière d'espèces retrouvées en région méditerranéenne (chapitres III et IV) et en moindre mesure sur les émissions de la litière d'une espèce typique de la région atlantique française (Chapitre V). Ce travail expérimental vise à apporter des données d'entrée pouvant être intégrées dans les modèles de prédiction de la qualité de l'air et à fournir des pistes sur les litières qui pourraient éventuellement moduler la biodiversité, la santé, la croissance et la germination des espèces végétales. Pour évaluer l'importance de la litière comme source de COVB, ce travail de thèse a été structuré en trois sous-études présentées dans les chapitres suivants (**Figure 5**, p.47) portant sur :

- les **émissions de la litière de 16 espèces Méditerranéennes et leur impact sur la qualité de l'air en région Sud-PACA (Chapitre III)**. Cette étude a permis de qualifier et de quantifier les COVB émis par la litière de 16 espèces grâce à l'utilisation d'une GC-MS avec un focus sur les composés terpéniques, et d'identifier les espèces végétales et moléculaires qui pourraient contribuer le plus à la formation d'O₃ et de SOA *via* les émissions de la litière. Pour cela, le potentiel de formation photochimique d'ozone (POCP) et le potentiel de formation d'aérosols secondaires (SOAP) des COVB ont été estimés pour les litières de *Pinus halepensis* Mill. et *Quercus pubescens* Willd. en région Sud-PACA ;

- l'évolution de **l'émission de COVB de la litière au cours du processus de décomposition (Chapitre IV) en utilisant comme modèle *Pinus halepensis***. Le but de cette étude est d'étudier quantitativement et qualitativement les émissions de COVB en laboratoire au cours de 15 mois de décomposition dans une forêt méditerranéenne. Des techniques d'analyse *on-line* (ou en temps réel) par PTR-MS et *off-line* par GC-MS ont été utilisées dans ce chapitre au cours duquel il a également été possible de déterminer l'influence de l'humidité de l'air et de la litière sur les émissions au cours du processus de décomposition ;

- la **caractérisation des émissions de COVB de la litière de *Pinus pinaster in situ* (Chapitre V)** et leur dépendance aux facteurs externes (température, humidité) et internes (contenu en terpènes).

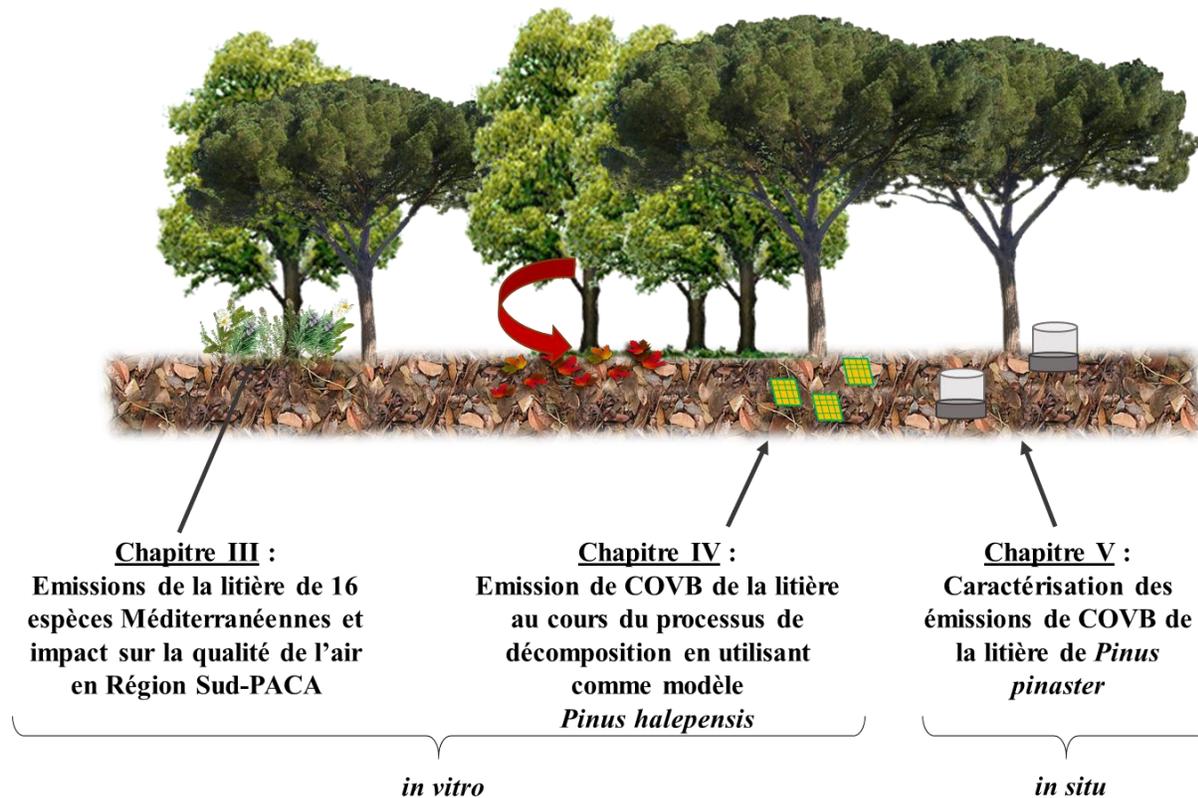


Figure 5 – Organisation des chapitres de cette Thèse. Les mesures des chapitres III et IV ont été effectués *in vitro* pendant la décomposition de la litière du chapitre IV a été effectuée *in situ*.

Contribution personnelle aux travaux présentés

Dans le **chapitre III**, j'ai repéré les sites de prélèvement des litières et effectué ces prélèvements *in situ* avec l'aide de Sylvie Dupouyet, installé et géré la maintenance du système de prélèvement de COVB ainsi que les prélèvements sur cartouches. J'ai effectué les analyses statistiques avec l'aide de Jordane Gavinet et Elena Ormeno. Les estimations de potentiel de formation d'O₃ et de SOA ont été effectuées avec l'aide d'Henri Wortham (DR, LCE). Le design expérimental a été effectué avec l'aide de mes directrices de thèse, le suivi des mesures et des résultats ayant été supervisé par Elena Ormeño.

Pour le **chapitre IV**, j'ai effectué la récolte des aiguilles sénescents et confectionné les *litterbags*. J'ai également placé les *litterbags* *in situ* (forêt de Fontblanche) avec l'aide de Sylvie Dupouyet et de Jean-Philippe Orts. J'ai récolté les *litterbags* et effectué la mise en place de l'expérience *in vitro* ainsi que les prélèvements des COVB sur cartouches. Le suivi et l'acquisition des données par PTR-ToF-MS, le prétraitement des données brutes ainsi que le calcul des

concentrations des COV ont été assurés par Brice Temime-Roussel (IR, LCE). J'ai compilé et analysé ces données afin de créer une base de données sur les taux d'émission de la litière à différents stades de décomposition, et testé statistiquement les résultats en collaboration avec Elena Ormeño, mais aussi Mathieu Santonja.

Pour ce qui est du **chapitre V**, j'ai participé à la conception et supervisé la construction des chambres d'enfermement de la litière + sol pour les mesures *in situ* avec l'aide de mes encadrantes, d'Amélie Saunier et des ingénieurs de l'UMS OHP. J'ai effectué les commandes des composants nécessaires à leur construction. J'ai entièrement effectué les 2 campagnes de terrain (2 semaines en juillet 2017 et 3 semaines en juin et juillet 2018) destinées à mesurer les COVB de la litière dans la pinède des Landes au cours des projets LANDEX² et CERVOLAND³. Ces projets pilotés respectivement par Eric Villenave et Emilie Perraudin de l'EPOC⁴ à Bordeaux. Lors de ces mesures j'ai bénéficié de l'aide d'Eleni Piriopolis (2017, 2018), d'Elena Ormeno (2017, 2018), d'Amélie Saunier (2017) et de Jean-Philippe Orts (2018). Les données du chapitre V ont été en partie traitées par Eleni Piriopolis en stage dans notre équipe en 2017 et 2018 sous la supervision d'Elena Ormeño (Chapitre 5). Il faut noter qu'au cours de ces campagnes j'ai également participé aux mesures de COVB effectuées au niveau de la canopée à l'aide de chambres d'enfermement dynamiques en nalophane, mais sans les exploiter.

Pour tous les chapitres j'ai effectué les prélèvements de COVB sur cartouches, les passages en GC-MS et l'analyse chromatographique des données. L'entretien et les réparations de la GC-MS ont été effectués par Caroline Lecareux (IE, AMU) et les calibrations et les injections de standards pures ont été effectuées par Caroline Lecareux ou moi-même. Au niveau de l'acquisition et du traitement des données, j'ai réalisé l'acquisition des données des capteurs d'humidité et de température, il en va de même pour le calcul de l'humidité foliaire. Enfin, j'ai rédigé les deux articles scientifiques inclus dans ce manuscrit en interprétant les résultats et en les comparant aux études déjà effectuées, grâce à un travail bibliographique.

² LANDEX : LANDEX Episode 1 Bilos: expérimentation dans la forêt des Landes. Projet financé par l'INSU et l'ADEME dans le cadre de l'appel d'offre LEFE-CHAT (2016-2018, 3 ans).

³ CERVOLAND : Caractérisation des Émissions et de la Réactivité des Composés organiques Volatils en forêt des Landes . Projet financé par l'ADEME dans le cadre de l'appel d'offre PRIMEQUAL (2016-2021, 4.5 ans).

⁴ EPOC : Environnements et Paléo-environnements Océaniques et Continentaux (UMR CNRS Univ Bordeaux 5805)

Chapitre II :

Matériel et Méthode



Prélèvement *in situ* de COVB sur le site de Bilos lors de la campagne de LANDEX

1. Espèces étudiées

1.1. Caractéristiques

Dix-sept litières d'espèces végétales (**Figure 6**, p.51) ont été étudiées durant ce travail de thèse. Parmi celles-ci, deux espèces de pins (*Pinus halepensis* Mill. et *Pinus pinaster* Aiton.) et une espèce de chêne (*Quercus pubescens* Willd.) ont été étudiées plus en profondeur compte tenu de leur abondance en France et de leur production de litière importante. Selon les espèces végétales, la sénescence foliaire se produit de différentes façons et à différentes périodes de l'année, avec pour résultat jusqu'à 90 % de la biomasse végétale s'accumulant sur le sol (Gessner et al., 2010 ; Chapin III et al., 2011). Dans le cadre de l'étude des COVB de la litière, il est intéressant de classer les espèces selon leur groupe fonctionnel ou plant functional type (PFT) car cela permet de regrouper les espèces selon la période de chute de la litière et la présence ou non de structures de stockage de terpènes et d'évaluer leurs similitudes en termes d'émissions de COVB (**Tableau 3**, p.52). L'abondance sur pied de l'espèce végétale (c.a.d. la surface qu'elle occupe) et sa production de litière sont également des éléments très importants pour évaluer la contribution des COVB à la qualité de l'air. Les espèces étudiées sont donc présentées suivant leur groupe fonctionnel en décrivant l'ensemble de ces éléments.



Figure 6 – Espèces étudiées et leurs différents groupes fonctionnels. En jaune les arbres à aiguilles persistantes (conifères), en bleu les arbres à feuillage persistant, en vert les arbres décidus, en violet les espèces arbustives.

Tableau 3 – Caractéristiques des espèces étudiées et leur groupe fonctionnel associé

Nom	Ordre	Famille	Genre	PFT	Structure de stockage	Structure de stockage foliaire	Référence
<i>Acer monspessulanum</i>	Sapindale	Sapindaceae	<i>Acer</i>	Arbre décidu	non *	Aucune *	Hagen and Chabot (1986) ; Genard-Zielinski et al. (2015)
<i>Cistus albidus</i>	Malvales	Cistaceae	<i>Cistus</i>	Espèce arbustive	oui	Trichomes glandulaires	Gülz et al. (1996) ; Llusia et al. (2010)
<i>Cistus salviifolius</i>	Malvales	Cistaceae	<i>Cistus</i>	Espèce arbustive	oui	Trichomes glandulaires	Papaefthimiou et al. (2014)
<i>Cotinus coggygria</i>	Sapindale	Anacardiaceae	<i>Cotinus</i>	Espèce arbustive	oui	Cellules sécrétrices	Metcalfé and Chalk (1988)
<i>Erica arborea</i>	Ericale	Ericaceae	<i>Erica</i>	Espèce arbustive	non	Aucune	Gratani and Varone (2004)
<i>Eucalyptus globulus</i>	Myrtale	Myrtaceae	<i>Eucalyptus</i>	Arbre à feuillage persistant	oui	Glandes sécrétrices	Carr and Carr (1970)
<i>Juniperus oxycedrus</i>	Pinale	Cupressaceae	<i>Juniperus</i>	Arbre à aiguilles persistantes	oui	Canaux résinifères	Güvenç et al. (2011)
<i>Pinus halepensis</i>	Pinale	Pinaceae	<i>Pinus</i>	Arbre à aiguilles persistantes	oui	Canaux résinifères	Werker and Fahn, (1969)
<i>Pinus pinaster</i>	Pinale	Pinaceae	<i>Pinus</i>	Arbre à aiguilles persistantes	oui	Canaux résinifères	Moreira et al. (2008)
<i>Pinus pinea</i>	Pinale	Pinaceae	<i>Pinus</i>	Arbre à aiguilles persistantes	oui	Canaux résinifères	Nunes et al. (1999)
<i>Quercus coccifera</i>	Fagale	Fagaceae	<i>Quercus</i>	Espèce arbustive	non	Aucune	Niinemets et al. (2002)
<i>Quercus ilex</i>	Fagale	Fagaceae	<i>Quercus</i>	Arbre à feuillage persistant	non	Aucune	Niinemets et al. (2002) ; Monacelli et al. (2001)
<i>Quercus pubescens</i>	Fagale	Fagaceae	<i>Quercus</i>	Arbre décidu	non	Aucune	Monacelli et al. (2001)
<i>Quercus suber</i>	Fagale	Fagaceae	<i>Quercus</i>	Arbre à feuillage persistant	non	Aucune	Monacelli et al. (2001)
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Lamiale	Lamiaceae	<i>Rosmarinus</i>	Espèce arbustive	oui	Trichomes glandulaires	Boix et al. (2011)
<i>Thymus vulgaris</i>	Lamiale	Lamiaceae	<i>Thymus</i>	Espèce arbustive	oui	Trichomes glandulaires	Bruni and Modenesi (1983)
<i>Ulex parviflorus</i>	Fabale	Fabaceae	<i>Ulex</i>	Espèce arbustive	non	Aucune	Olivier et al. (2011)

*La description anatomique des feuilles de 5 espèces d'*Acer* ne mentionne pas la présence de structure de stockage foliaire

1.2. Arbres et arbustes à aiguilles persistantes (conifères)

Les arbres à aiguilles persistantes sont des espèces sempervirentes qui maintiennent leurs aiguilles d'une année sur l'autre et la chute de la litière n'a lieu qu'après deux ou trois ans de maturation de l'appareil foliaire.

***Juniperus oxycedrus* L.**

Le genévrier oxycèdre (nommé genévrier cade en Provence) est un arbuste de la famille des *Cupressaceae* nano à microphanérophyte mesurant entre 1 et 10 m. C'est une espèce circum-méditerranéenne que l'on retrouve communément en région méditerranéenne française aux étages thermoméditerranéen et supraméditerranéen jusqu'à 1200 m d'altitude. Cette espèce est thermophile et héliophile tolérante (Rameau et al., 2008). Elle est notamment connue pour sa production de terpènes car l'huile essentielle de cette espèce est notamment utilisée en pharmacopée pour traiter les problèmes de peau et pour son effet vermifuge (Salido et al., 2002 ; Dob et al., 2006). Bien que sa production de litière ne soit pas connue, son abondance en région méditerranéenne et la présence de structures de stockage au sein de ses aiguilles en font une espèce pour laquelle les émissions de litière pourraient constituer un nouvel apport aux émissions globales de COVB.

***Pinus halepensis* Mill.**

Le pin d'Alep ou *Pinus halepensis* est un arbre de la famille des *Pinaceae*. Il est macrophanérophyte et peut atteindre jusqu'à 22 m. C'est une espèce circum-méditerranéenne que l'on retrouve notamment aux étages mésoméditerranéen et thermoméditerranéen voire à l'étage supraméditerranéen allant jusqu'à 900 m d'altitude dans de rares cas. Cette espèce thermophile, xérophile et héliophile a la caractéristique d'être particulièrement bien adaptée à la sécheresse (Rameau et al., 2008). Elle occupe 3,5 millions d'hectares dans le bassin Méditerranéen (Quézel and Médail, 2003). On la retrouve principalement en méditerranée occidentale bien qu'elle soit également présente au niveau des parties méridionales du bassin oriental. En région PACA elle occupe une surface de 197 000 ha (IGN 2014-2018). Cette espèce a une production de litière d'environ 340 g.m⁻².an⁻¹ (Arianoutsou and Radea, 2000). Les molécules contenues dans la litière de *P. halepensis* de type composés terpéniques et phénoliques et les émissions relatives de terpènes ont été étudiées notamment pour leur impact allélopathique sur les communautés végétales

environnantes (Chomel et al., 2014 ; Santonja et al., 2019). Cette dernière étude montre que la germination de graines de *Lactuca sativa* L. et de *Linum strictum* L. est influencée par les émissions de β -caryophyllène (sesquiterpène) de la litière du pin d'Alep, démontrant l'intérêt écologique associé aux émissions de COVB de sa litière. Alors que les taux d'émission de la canopée de *P. halepensis* ont été caractérisés dans plusieurs études (avec des émissions de monoterpènes et de sesquiterpènes) (Llusià and Peñuelas, 1999 ; Ormeño et al., 2007b), aucune étude ne s'est focalisée sur les taux d'émissions de COVB de la litière. Pourtant, comme ses aiguilles vertes, sa litière contient des quantités très importantes en terpènes de l'ordre de quelques $\text{mg.g}_{\text{MS}}^{-1}$ (Ormeño et al., 2007b ; Ormeño et al., 2009) et pourrait ainsi libérer également ces composés et contribuer à la formation d' O_3 et d'aérosols organiques secondaires (SOA) en région Sud-PACA.

***Pinus pinaster* Ait.**

Le pin maritime est un arbre de la famille des *Pinaceae*, macrophanérophyte qui peut atteindre jusqu'à 30 m. C'est une espèce centre et ouest-méditerranéenne que l'on retrouve notamment dans les étages méditerranéen, supraméditerranéen, collinéen et montagnard inférieur allant jusqu'à 1600 m d'altitude (Rameau et al., 2008). Cette espèce thermophile et héliophile apprécie les climats humides et subhumides, mais supporte très bien 2 à 4 mois secs et n'est pas très résistante au froid (Rameau et al., 2008). Emblématique de la forêt des Landes (755 000 ha en Aquitaine; IGN données 2014-2018), elle est également présente dans une grande partie de la France recouvrant pas moins de 1 030 000 ha dans tout le pays (IGN 2014-2018). Cette espèce est fréquemment rencontrée dans les régions méditerranéennes (Sabaté et al., 2002 ; Roig et al., 2005). Sa production de litière (entre 330 et 465 $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$; Bosc, 1999 ; Kurz et al., 2000 ; Roig et al., 2005) est également importante. Sa canopée libère notamment des monoterpènes et des sesquiterpènes (Simon et al., 1994 ; Gómez and Baldasano, 1999 ; Bsaibes et al., 2019), composés qui influencent largement la qualité de l'air de la forêt des Landes (Dusanter et al., 2018 ; Li et al., 2020b). Staudt et al. (2019) sont les premiers à avoir caractérisé les émissions majoritaires (α -pinène et β -pinène) au niveau de plusieurs compartiments d'une forêt de *P. pinaster* dans la forêt des Landes : la surface forestière (litière + sol), la canopée, la branche ainsi que le tronc.

***Pinus pinea* L.**

Le pin parasol est un arbre de la famille des *Pinaceae*, macrophanérophyte et pouvant atteindre jusqu'à 25 m. Cette espèce post-pionnière nomade est présente à l'étage mésoméditerranéen dans la région méditerranéenne, mais également dans le Centre-Ouest et le Sud-Ouest, il est retrouvé à des altitudes allant jusqu'à 400-600 m. C'est une espèce assez thermophile et héliophile que l'on retrouve également sous bioclimat humide (Rameau et al., 2008). Comme les autres espèces du genre *Pinus*, elle présente des cavités sécrétrices où sont stockés les terpènes. Sa canopée libère des émissions de mono- et sesquiterpènes (Staudt et al., 1997 ; Owen and Hewitt, 2000 ; Keenan et al., 2009a). La production de litière de cette espèce (240 à $790 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$; Arianoutsou and Radea, 2000), son abondance en France ($1\,034\,000 \text{ ha}$; IGN données 2014-2018), sa structure foliaire possédant des canaux résinifères (Nunes et al., 1999) ainsi que la présence de terpènes contenus dans la litière (Ormeño et al., 2009) appuient l'intérêt d'étudier les émissions de sa litière.

1.3. Les arbres à feuillage persistant

Comme pour les conifères, les arbres dont les feuilles sont persistantes (espèces sempervirentes) perdent leurs feuilles selon un cycle de maturation foliaire se déroulant sur plusieurs années.

***Eucalyptus globulus* Labill.**

L'eucalyptus globuleux est un arbre de la famille des *Myrtaceae*, macrophanérophyte pouvant atteindre 45 à 50 m (Rameau et al., 2008). C'est une espèce très thermophile et héliophile présente dans l'étage mésoméditerranéen inférieur (Rameau et al., 2008). Les émissions de COVB provenant de sa canopée ont déjà été étudiées (He et al., 2000 ; Nunes and Pio, 2001). La présence de glandes subdermales de stockage de terpènes (Goodger et al., 2016), associée à une production de litière de 250 - $370 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Arianoutsou, 1989) ainsi que l'importance de cette espèce en Europe où elle représente 1,3 million ha retrouvée principalement en Portugal, Espagne, France et Italie (Cerasoli et al., 2016) justifient des recherches sur les émissions de sa litière.

***Quercus ilex* L.**

Le chêne vert est un arbre de la famille des *Fagaceae* pouvant atteindre 20 m de hauteur. Cette espèce post-pionnière se retrouve dans les étages méditerranéen et supraméditerranéen. Elle peut même être retrouvée jusqu'à 1500 m d'altitude. Cette espèce est héliophile, xérophile et thermophile même si elle est considérée comme résistante au froid (Rameau et al., 2008). De par son abondance en région méditerranéenne, de nombreuses études ont étudié les émissions de sa canopée (Llusià and Peñuelas, 1999 ; Keenan et al., 2009a). Malgré l'absence de structures de stockage de terpènes, sa canopée émet des monoterpènes principalement en présence de lumière (car leur synthèse requiert la fixation du CO₂) (Staudt and Seufert, 1995 ; Staudt and Bertin, 1998). Le chêne vert est une des espèces les plus emblématiques de la Région Sud-PACA où elle est caractérisée par une surface forestière importante (185 000 ha IGN – données de 2014 -2018) et une production de litière relativement importante de 180-250 g.m⁻².an⁻¹ (Bellot et al., 1992) ce qui justifie l'étude des émissions de sa litière.

***Quercus suber* L.**

Le chêne liège est un arbre de la famille des *Fagaceae* pouvant atteindre 10 à 15 m de hauteur. Cette espèce est considérée comme pseudo-sempervirente et se retrouve dans la région méditerranéenne, ainsi que dans le Sud-Ouest dans les étages mésoméditerranéen et collinéen jusqu'à 800 m d'altitude. Plusieurs études ont montré que la canopée du chêne liège était responsable de l'émission de COVB et notamment de monoterpènes malgré l'absence de structure de stockage, comme pour *Q. ilex*. Étant donné qu'elle recouvre 55 000 ha en région Sud-PACA et que sa production de litière est relativement importante (349 g.m⁻².an⁻¹ ; Robert et al., 1996), il est également important de caractériser les émissions de sa litière.

1.4. Les arbres décidus

Chez les **espèces décidues** ou à feuillage caduc, la sénescence foliaire a lieu chaque année à la même période avec des variations inter-annuelles selon les conditions environnementales (Dela Fuente and Leopold, 1968). Pour la plupart de ces espèces, la sénescence du feuillage a lieu en automne et celle-ci est suivie de la perte intégrale de ce feuillage sénescent (e.g. érable de Montpellier, sumac fustet). C'est donc à l'automne que la chute de litière est la plus importante. Plus rarement, comme chez *Q. pubescens*, le phénomène de sénescence est observé à l'automne,

mais le feuillage reste attaché à l'arbre jusqu'à l'hiver, la chute du feuillage sénescant ayant lieu au début du printemps à l'émergence des nouveaux bourgeons. Cette caractéristique particulière, présente dans peu d'espèces décidues, se nomme marcescence (Rameau et al., 2008).

***Acer monspessulanum* L.**

L'érable de Montpellier est un arbre de la famille des *Aceraceae* pouvant atteindre 8 à 15 m de hauteur. Cette espèce supraméditerranéenne, micro- à mésophanérophyte se retrouve notamment aux étages méditerranéen et supraméditerranéen, ainsi que collinéen jusqu'à 800 m d'altitude. Il s'agit d'une espèce xérophile et héliophile ou de demi-ombre, mais sensible au froid (Rameau et al., 2008). Ormeño et al. (2020b) et Genard-Zielinski et al. (2015) ont montré que sa canopée émet des taux négligeables de terpènes. Même si sa production de litière reste modérée (55-125 g.m⁻².an⁻¹ ; communication personnelle Jordane Gavinet 2019), et que ses feuilles ne possèdent pas de structures de stockage de terpènes, cette étude s'intéresse également aux émissions de sa litière car cette espèce est fréquemment retrouvée dans des forêts mixtes avec le chêne pubescent.

***Quercus pubescens* Willd.**

Le chêne pubescent est un arbre de la famille des *Fagaceae*. Il est marcescent et macrophanérophyte et peut atteindre 10 à 25 m. C'est une espèce sud-européenne et subméditerranéenne que l'on retrouve notamment dans les étages méditerranéen, supraméditerranéen et collinéen allant jusqu'à 1200 m d'altitude. Il s'agit d'une espèce thermophile, héliophile, xérophile à mésoxérophile. À la fois très résistante à la sécheresse et s'acclimatant au froid, on la retrouve au nord de la Méditerranée voire au nord de la France (Rameau et al., 2008). Le chêne pubescent est l'espèce forestière dominante de la région Sud-PACA où elle occupe 356 000 ha (IGN 2014-2018). Son abondance en a fait un modèle d'étude privilégié pour déterminer l'impact du changement climatique en méditerranée en se focalisant sur la décomposition de sa litière (Santonja et al., 2015) et sur les émissions de sa canopée (Genard-Zielinski et al., 2014 ; Saunier et al., 2017a). Elle se caractérise par des taux d'émission d'isoprène très élevés (90 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹ ; Saunier et al., 2017b) qui représentent 99% de ses émissions. Par le biais de cette émission, cette espèce participe activement à la formation d'O₃ troposphérique en région Sud-PACA (Saunier et al., 2020). La production de litière du chêne pubescent de

166 g.m⁻².an⁻¹ (Saunier et al., 2018), ainsi que sa surface forestière ont été pris en compte pour considérer sa litière au cours du chapitre II.

1.5. Les espèces arbustives

Les espèces arbustives présentées ici sont principalement retrouvées dans les garrigues en Provence. Ces espèces se caractérisent par des cuticules épaisses qui renforcent la sclérophylle du feuillage et ce, afin de limiter la transpiration de la plante lui conférant des propriétés thermophiles. Toutes les espèces décrites dans ce groupe fonctionnel sont sempervirentes et leur feuillage est donc persistant d'une année sur l'autre à l'exception de *Cotinus coggygia* Scop qui possède un feuillage décadu.

***Cistus albidus* L.**

Le ciste cotonneux ou ciste blanc est un arbrisseau sempervirent de la famille des *Cistaceae* mesurant entre 30 et 100 cm de hauteur. C'est une espèce ouest-méditerranéenne que l'on retrouve à l'étage mésoméditerranéen (Rameau et al., 2008). Les feuilles du ciste cotonneux possèdent des trichomes glandulaires et émettent des terpènes préalablement accumulés dans ces structures (Llusià et al., 2010 ; Viros et al., 2020). Même si ces taux d'émission de terpènes restent modérés, sa litière pourrait être une source non négligeable de ces volatils étant donné qu'elle se caractérise par une production de litière élevée (673 g.m⁻².an⁻¹ ; Rodriguez-Ramirez et al., 2017).

***Cistus salviifolius* L.**

Le ciste à feuilles de sauge est un arbrisseau nanophanérophyte de la famille des *Cistaceae* mesurant entre 20 et 80 cm de hauteur. On retrouve cette espèce méditerranéo-atlantique au niveau des étages méditerranéen et collinéen atlantique. *C. salviifolius* résiste relativement bien au froid, mais est surtout thermophile et héliophile (Rameau et al., 2008). Les fleurs et les feuilles du ciste à feuilles de sauge montrent des émissions de composés terpéniques majoritairement composées de monoterpènes. L'huile essentielle de cette espèce est en revanche principalement composée de diterpènes non-volatils (Abu-Orabi et al., 2020). Cependant son huile essentielle est utilisée et étudiée pour ses propriétés antioxydantes dues à la présence de diterpènes labdanes (Demetzos et al., 2002 ; Mastino et al., 2017). Sa forte distribution dans le bassin méditerranéen (Farley and

McNeilly, 2000) ainsi que ses propriétés chimiques justifient l'intérêt porté aux émissions de sa litière.

***Cotinus coggygria* Scop.**

Le sumac fustet ou arbre à perruque est un arbrisseau de 1 à 3 m, caducifolié, microphanérophyte, appartenant à la famille des *Anacardiaceae*. C'est une espèce subméditerranéenne et eurasiatique. On la retrouve notamment jusqu'à 850 m d'altitude dans les étages mésoméditerranéen et supraméditerranéen et parfois dans l'étage collinéen continental. C'est une espèce très xérophile, thermophile et héliophile (Rameau et al., 2008). La présence de cellules sécrétrices sur son feuillage ainsi que la production d'huile essentielle dans la pharmacopée traditionnelle suggèrent le stockage de terpènes dans son feuillage (Metcalf and Chalk, 1988). Le sumac produit $117 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ de litière (communication personnelle Santonja 2019). On le retrouve notamment dans le sous-bois des forêts mixtes de *Q. pubescens* et *A. monspessulanum*. Ses traits histologiques montrant qu'il pourrait s'agir d'une espèce émettrice de terpènes, il est intéressant de démontrer cela et de préciser le taux d'émission. De plus, cette espèce est très souvent utilisée comme plante ornementale dans les espaces verts (Romero et al., 2019) et est ainsi caractéristique des écosystèmes urbains. La contribution de cette espèce aux émissions totales de COVB donc pourrait même provenir de sources urbaines, montrant ainsi l'importance de s'intéresser à ses émissions.

***Erica arborea* L.**

La bruyère arborescente est un arbrisseau de la famille des *Ericaceae* pouvant atteindre 4 m de hauteur. Cette espèce sempervirente et microphanérophyte se retrouve en région méditerranéenne principalement dans les étages thermo- méso- et supraméditerranéen, elle peut même être rencontrée à 1200 m d'altitude. C'est une espèce mésoxérophile acidiphile et adoptant un comportement héliophile (Rameau et al. 2008). Cette espèce ne possède pas de structures de stockage de terpènes (Bessah and Benyoussef, 2014). Cependant, l'étude de Llusia and Peñuelas (2000) a montré qu'elle était la source de fortes émissions terpéniques au printemps. De plus, ses parties aériennes possèdent des propriétés allélopathiques inhibant la croissance des racines et des hypocotyles de trèfle rouge (Ballester et al., 1979). Ces caractéristiques en font une espèce dont les émissions de litière sont intéressantes pour notre étude.

***Quercus coccifera* L.**

Le chêne kermès est un arbrisseau de la famille des *Fagaceae* ayant une taille variant entre 50 et 200 cm. Cette espèce est sempervirente, nanophanérophyte et se retrouve en région méditerranéenne notamment à l'étage mésoméditerranéen jusqu'à 400 m (Rameau et al., 2008). Il s'agit d'une espèce thermophile et héliophile dont la production de litière annuelle est de 538 g.m⁻².an⁻¹ (Arianoutsou, 1989). Malgré l'absence de structures de stockage dans son feuillage, plusieurs études ont montré que les feuilles vertes du chêne kermès émettaient des terpènes (monoterpènes notamment) (Owen and Hewitt, 2000 ; Staudt and Lhoutellier, 2011) (lire mécanismes évoqués pour *Q. ilex*). De plus, cette espèce est typique de la garrigue où elle représente 55% des espèces retrouvées, d'où l'importance de caractériser les émissions de sa litière.

***Rosmarinus officinalis* L.**

Le romarin est un arbrisseau nanérophyte et sempervirent de la famille des *Lamiaceae* mesurant entre 50 et 100 cm. Cette espèce circumméditerranéenne se retrouve principalement dans l'étage mésoméditerranéen jusqu'à 650 m d'altitude. Le romarin est xérophile et héliophile, mais supporte tout de même un climat varié (Rameau et al., 2008). Cette espèce est utilisée dans la pharmacopée traditionnelle pour les composés chimiques qu'elle renferme. En effet les terpènes contenus dans ses feuilles vont notamment être utilisés pour fabriquer de l'huile essentielle qui possède de nombreuses propriétés antibactériennes et antioxydantes (Wang et al., 2008). L'émission de terpènes de son feuillage vert est modérée et provient du stockage de ces molécules dans le trichome glandulaire (Peñuelas and Llusà, 1997 ; Ormeño et al., 2007a). Ces émissions pourraient donc être libérées par sa litière. La litière de cette espèce emblématique de la région Sud-PACA, par les émissions terpéniques de ses feuilles et sa production de litière importante (385 g.m⁻².an⁻¹ ; Rodriguez-Ramirez et al., 2017) pourrait s'avérer être une source importante de COVB.

***Thymus vulgaris* L.**

Le thym est un sous-arbrisseau de la famille des *Lamiaceae* mesurant entre 10 et 40 cm. Cette espèce nord-ouest-méditerranéenne occupe les étages mésoméditerranéen, collinéen supraméditerranéen et montagnard chaud (Rameau et al., 2008). C'est une plante xérophile et héliophile dont les terpènes contenus (Schmidt et al., 2012) sont utilisés dans la fabrication d'huile essentielle utilisée et réputée dans la pharmacopée traditionnelle. De plus ses feuilles vertes ont

montré des émissions de COVB allant jusqu'à 3,6 $\mu\text{g.gMS}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Parra et al., 2004). Ainsi ses spécificités chimiques et sa répartition en Méditerranée en font un modèle intéressant pour caractériser les émissions provenant de sa litière.

***Ulex parviflorus* Pourr.**

L'ajonc à petites fleurs est un arbrisseau épineux sempervirent de la famille des *Fabaceae* mesurant entre 30 à 100 cm. Cette espèce ibéro-provençale se retrouve principalement dans les étages méso à supraméditerranéen (Rameau et al., 2008). C'est une plante thermophile et héliophile qui représente 11% de la garrigue (Simon et al., 2006) et dont la production de litière est de 323 $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Rodriguez-Ramirez et al., 2017). Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude portant sur les émissions de cette espèce.

2. Récoltes et caractéristiques physiques des litières

2.1. Période de récolte de la litière sénescente

La récolte de la litière sénescente, utilisée lors des études *in vitro* des chapitres III et IV, a été effectuée pour 16 espèces tout au long de l'année 2017 et début de l'année 2018. Elle a eu lieu en fonction des dates d'abscission des feuilles (**Tableau 4**, p. 62) pour les arbres et arbustes décidus en plaçant des bacs en dessous de la canopée et en secouant légèrement les branches afin de faire délicatement tomber les feuilles. Les aiguilles et feuilles sénescents pouvaient également être collectées directement mortes sur la plante. Pour certaines espèces sempervirentes des filets ont été placés sous la canopée notamment pour la litière de *P. halepensis* car de grandes quantités étaient nécessaires. La litière tombée dans ces filets a été prélevée chaque semaine entre le 17 juillet et le 11 août 2017 jusqu'à obtenir une quantité suffisante aux expérimentations. Les feuilles et aiguilles récoltées ont ensuite été triées afin de sélectionner uniquement les feuilles sénescents non décomposées. Pour l'expérience de décomposition (Chapitre IV, p. 119), les aiguilles sénescents ont été conservées dans des sacs en papier fermés à température ambiante jusqu'à la confection des litterbags.

Tableau 4 – Période et lieu de récolte des litières

Espèce	Récolte	Localisation
<i>Cistus albidus</i>	Juillet	Saint-Mitre-les-remparts
<i>Cistus salviifolius</i>	Juin	Calanques - Marseille
<i>Cotinus coggygria</i>	Novembre	Saint-Mitre-les-remparts
<i>Eucalyptus globulus</i>	Novembre	La-Seyne-sur-mer
<i>Juniperus oxycedrus</i>	Août	Fontblanche -Roquefort la Bédoule
<i>Pinus halepensis</i>	Juillet-Août	Saint-Mitre-les-remparts
<i>Pinus pinea</i>	Août	Marseille
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Juillet	Saint-Mitre-les-remparts
<i>Thymus vulgaris</i>	Juillet	O ₃ HP - Saint-Michel de l'Observatoire
<i>Acer monspessulanum</i>	Novembre	O ₃ HP - Saint-Michel de l'Observatoire
<i>Erica arborea</i>	Juin	Calanques - Marseille
<i>Quercus coccifera</i>	Septembre - Avril	Saint-Mitre-les-remparts
<i>Quercus ilex</i>	Juin	Fontblanche -Roquefort la Bédoule
<i>Quercus pubescens</i>	Décembre - Janvier	O ₃ HP - Saint-Michel de l'Observatoire
<i>Quercus suber</i>	Juin	Vallon de Maraval
<i>Ulex parviflorus</i>	Juin	CLIMED - Marseille

2.2. Taux d'humidité

Le taux d'humidité de la litière (RH, %) a été calculé à partir de trois aliquots de chaque litière. À partir de ces aliquots, le taux d'humidité a été calculé en pesant la masse fraîche puis la masse sèche après séchage à l'étuve pendant 2 jours à 70°C jusqu'à une mesure de masse constante selon l'Équation 1 :

$$RH = 100 \times \frac{Mf - Ms}{Mf} \quad (\text{Équation 1})$$

avec, Mf désignant la masse fraîche pesée avant séchage (g), Ms désignant la masse après séchage (g).

2.3. Masse sèche totale

La masse sèche totale (Ms_{tot}) de l'échantillon de litière a été déterminée grâce à la moyenne des taux d'humidité calculés précédemment pour chaque échantillon en utilisant l'Équation 2 suivante :

$$Ms_{tot} = (100 - RH) \times \frac{Mf_{tot}}{100} \quad (\text{Équation 2})$$

où Mf_{tot} désigne la masse fraîche totale de l'échantillon pesée (g), et RH désigne le taux d'humidité (%).

2.4. Taux de décomposition

Le calcul du taux de décomposition TD (Équation 3) utilisé dans le chapitre IV s'est effectué grâce à l'estimation de la perte de masse durant le temps de décomposition. Pour cela la masse sèche restante dans le litterbag (Ms_{tot}) après sa récolte a été soustraite de la masse sèche initialement présente à la pose du litterbag (Ms_{ini}) sur le terrain permettant de calculer la cinétique de décomposition.

$$TD = \frac{100}{Ms_{ini}} \times (MS_{ini} - Ms_{tot}) \quad (\text{Équation 3})$$

3. Prélèvements des COVB et calculs des émissions et des contenus dans la litière

3.1. Système de prélèvements des émissions de COVB *in vitro*

Les prélèvements de COVB *in vitro* ont été utilisés pour caractériser les émissions de COVB des 16 litières (Chapitre III) et celles de *P. halepensis* au cours du temps de décomposition (Chapitre IV). Pour cela, des bocaux en verre Pyrex® de 1L (20 cm de longueur ; 10,5 cm diamètre externe) contenant 10 g de matière fraîche de litière ont été utilisés (**Figure 7**, p.64). Les bocaux ont été préalablement nettoyés en utilisant du cyclohexane et stérilisés à 400 °C pendant 4 h afin d'enlever tout débris végétal, tout COVB et d'éviter toute contamination par des micro-organismes entre deux mesures. L'humidité et la température de l'intérieur et de l'extérieur du dispositif ont été enregistrées grâce à l'utilisation d'un iButton® (Datalogger) dans chaque bocal. Celui-ci était maintenu à 30 °C dans une étuve. En effet, des tests préliminaires en utilisant de la litière de *P. halepensis* au stade sénescence ont permis de montrer que les émissions de monoterpènes et les sesquiterpènes augmentent exponentiellement avec la température alors que les émissions de méthanol et d'acide acétique par exemple vont suivre un modèle linéaire (**Figure 8**, p.64).



Figure 7 – Système d’enfermement dynamique sous forme de bocaux utilisés pour le prélèvement *in vitro* des COVB de la litière provenant des litterbags.

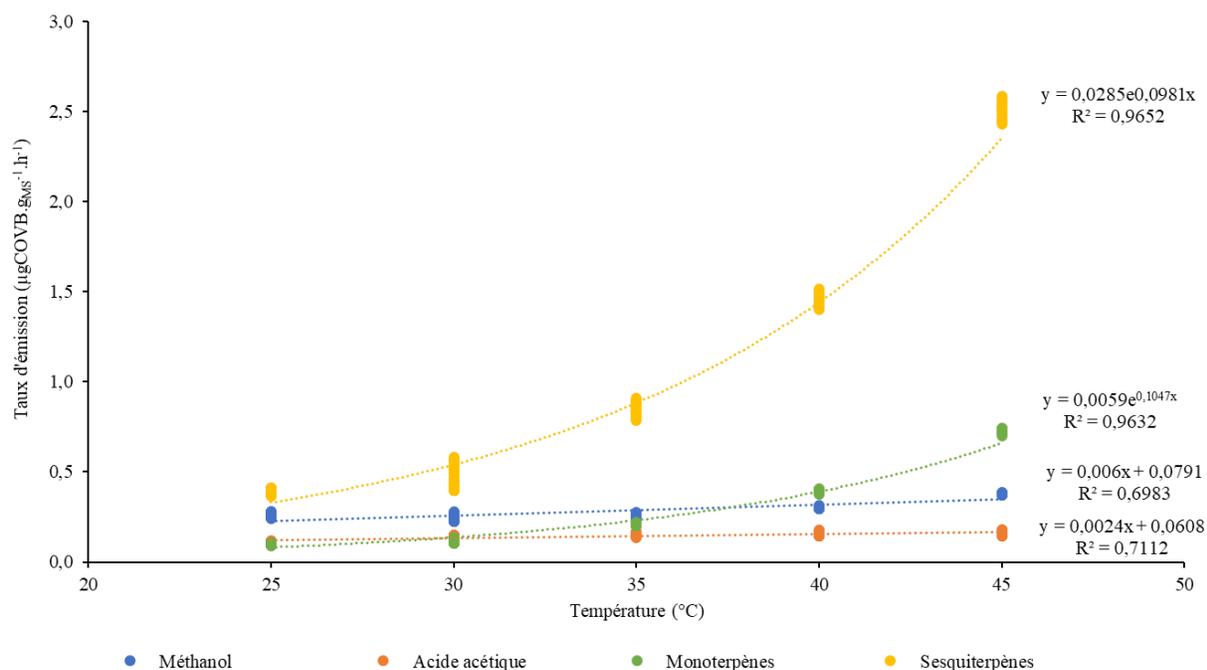


Figure 8 – Variations du taux d’émission de méthanol, acide acétique, monoterpènes et sesquiterpènes de la litière sénescence de *Pinus halepensis* en fonction de la température. Émissions analysées par PTR-ToF-MS.

L’air envoyé dans ce système d’enfermement dynamique était au préalable filtré, tout d’abord en utilisant un filtre d’H₂O composé de diérite (**Figure 9**, p.65). Ce filtre n’assèche pas

complètement l'air, mais permet de limiter le taux d'humidité entrant dans la chambre d'enfermement. L'humidité mesurée dans la chambre d'enfermement est ainsi principalement due à l'échantillon testé. Les COVB présents dans l'air étaient ensuite piégés avec du charbon actif. Enfin, l'ozone présent dans l'air entrant était éliminé grâce à un filtre téflon préalablement traité par thiosulfate de sodium en suivant la méthode décrite par Pollmann et al. (2005) et adapté dans Ormeño et al. (2010) et Gentner et al. (2012).

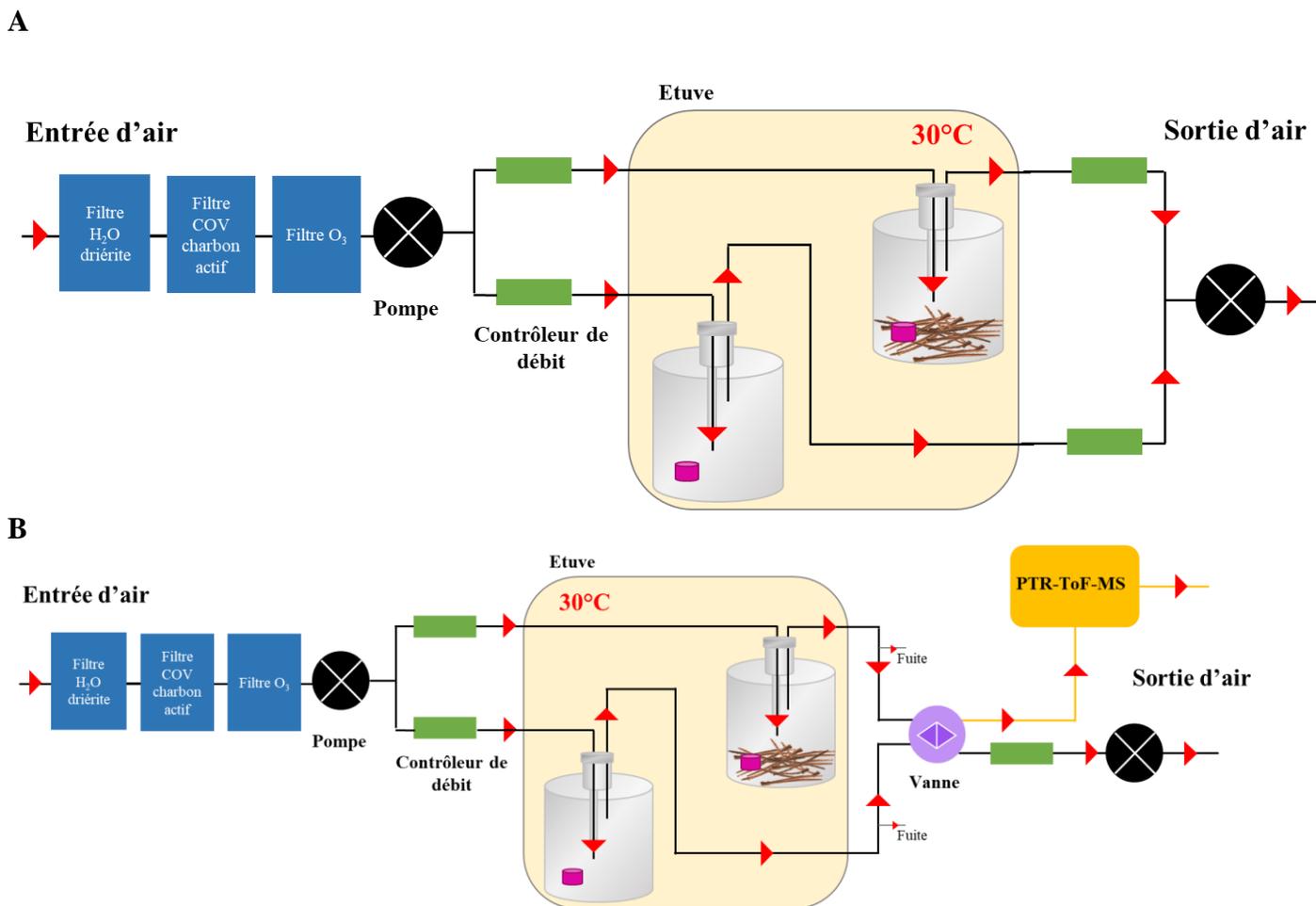


Figure 9 – Schéma des systèmes dynamiques de prélèvement des COVB *in vitro* construit à l'aide de bocaux en Pyrex utilisés dans le chapitre III (système A) et le chapitre IV (système B). Les flèches rouges indiquent le sens du débit d'air. Noter que dans le système A la collecte des COVB a été effectuée offline dans des cartouches alors que dans le système B la collecte des COVB a été effectuée offline (ligne noire) et on-line par PTR-MS (ligne jaune). L'excédent d'air est évacué par les fuites. Les iButtons® permettant de mesurer la température et l'humidité de l'air apparaissent en rose. La vanne (violet) permet de basculer la sortie soit vers une analyse *on-line* soit vers une analyse *offline* mais également de basculer d'un système d'enfermement à l'autre.

Le système de prélèvement de COVB des litières du Chapitre III était caractérisé par un flux d'air entrant égal au flux d'air sortant afin d'éviter toute surpression au sein du système. Dans ce chapitre le système bénéficiait d'un apport d'air de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le flux d'air sortant du bocal étant le même que le flux entrant ($0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) (**Figure 9**, p.65). Dans le Chapitre IV le système était légèrement différent. En effet, la collecte des COVB était effectuée soit en *offline* par des cartouches avec un débit de sortie de $0,10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, soit en *online* par PTR-ToF-MS (Proton Transfert Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometer) dont le débit d'air envoyé vers le PTR-ToF-MS était de $0,10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débit entrant restait cependant de $0,15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, l'excès d'air étant évacué grâce à la présence d'une fuite en sortie des bocaux par des tubes peeks (1/16 de diamètre). Une vanne permettant de basculer d'un bocal à l'autre, mais également du système *on-line* au système *offline* a été utilisée pour faciliter les mesures (**Figure 9**, p.65). L'ensemble des flux est mesuré à l'aide de contrôleurs de débit massiques (Bronkhorst EL-FLOW® ; maximum $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Les cartouches utilisées pour le prélèvement *offline* sont des tubes en verre (0,6 mm diamètre externe et 0,4 mm diamètre interne) contenant deux types d'adsorbants : du Tenax TA (0,05 g ; Agilent technologies ; 20 - 35 Mesh) - efficace notamment pour l'adsorption des composés ayant plus de 5 atomes de carbone - et du Carbotrap B (0,12 g ; Carbotrap Graphitized Carbon Black n°20287 ; Sigma Aldrich) – particulièrement adapté pour le piégeage des composés ayant de 5 à 8 carbones, mais ne permet pas le piégeage des COVB très volatils (<C5, e.g. méthanol, acétaldéhyde). Avant d'effectuer les prélèvements de COVB, les tubes ont été conditionnés afin de nettoyer les adsorbants avec un conditionneur de tubes (TERA environnement ; RT-12-CN-3601-01) à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h sous un flux constant d'azote (Azote 4.5, pureté 99,995 %). Après les prélèvements, les cartouches ont été placées au congélateur à $-4 \text{ }^\circ\text{C}$. L'humidité et la température de l'air à l'intérieur du dispositif ont été enregistrées grâce à l'utilisation de iButton® (Datalogger).

3.2. Système de prélèvement des émissions de COVB *in situ*

Les prélèvements de COVB *in situ* ont été effectués grâce à un dispositif assez proche de ceux utilisés pour les prélèvements *in vitro*. La particularité de ce système est l'utilisation de chambres d'enfermement de forme cylindrique (volume 14 L ; hauteur : 20,5 cm) placées hermétiquement sur un cerclage en aluminium disposé au sol (**Figure 10**, p.67 ; aire : 616 cm^2 ; volume 6 cm ; rayon 14 cm ; hauteur : 10,0 cm). Ces chambres sont composées d'une cloche en polycarbonate laissant passer la lumière (**Figure 11**, p.68). Le cerclage, lors des prélèvements, était

enfoncé dans le sol sur 2 cm de profondeur afin d'améliorer l'étanchéité du dispositif. Environ 75 g de masse fraîche de litière récoltée en surface au pied de l'arbre échantillonné (très peu décomposée ou litière de l'année) sont placés dans le système de prélèvement en faisant bien attention à recouvrir toute la surface du cerclage. Celui-ci est posé de façon fixe afin de s'affranchir des modifications d'émissions et d'absorption due à une variation de la structure du sol sous-jacent aux aiguilles. L'air ambiant, préalablement filtré (excès d'humidité, COV, O₃, comme détaillé auparavant), était introduit dans chaque chambre à un débit de 0,2 L.min⁻¹. Le flux d'air sortant de la chambre (0,2 L.min⁻¹) était ensuite conduit vers des cartouches (prélèvements offline) pendant 20 min. Ces cartouches ont été analysées ultérieurement par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) à l'IMBE,). Les flux ont été mesurés à l'aide de contrôleurs massiques de l'air (Parker Hannifin (USA) Porter F65® ; maximum 1,2 L). L'humidité et la température de l'air à l'intérieur du dispositif ont été enregistrées grâce à l'utilisation de iButton® (Datalogger).

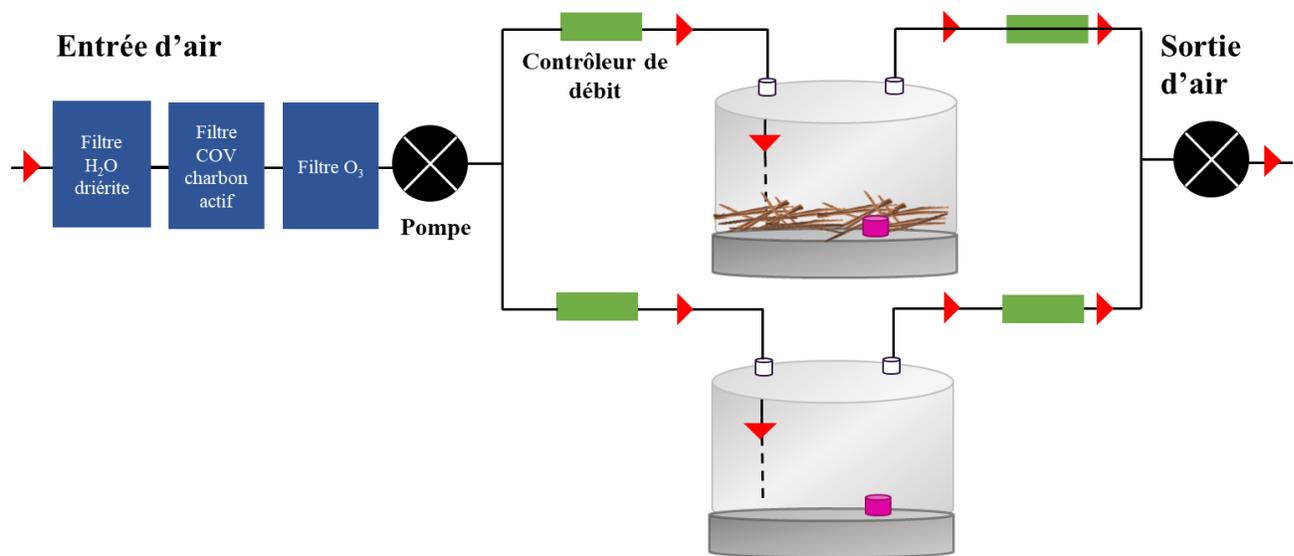


Figure 10 – Schéma du système de prélèvement de COVB *in situ*. Les iButtons® permettant de mesurer la température et l'humidité de l'air apparaissent en rose.



Figure 11 – Système d’enfermement dynamique sous forme de cloche utilisé pour le prélèvement de COVB *in situ* dans les Landes (Chapitre V).

3.3. Calcul des taux d’émission et des facteurs d’émission

Pour les prélèvements *in vitro* des 16 litières étudiées lors du chapitre III, les taux d’émissions expérimentaux (TE) de chaque composé identifié ont été exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{gMS}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ selon l’(Équation 4 suivante :

$$TE = \frac{q * Qe}{Qs * t * Ms} \quad (\text{Équation 4})$$

où, q est la quantité de COVB piégée dans les cartouches (μg), Qe et Qs représentent le débit d’air entrant et sortant du système d’enfermement dynamique respectivement, t représente le temps de prélèvement (h) et Ms la masse sèche de litière (g).

Pour les prélèvements de COVB *in vitro* au cours de différents temps de décomposition (chapitre IV), les mesures offline (sur cartouches donc) ont été utilisées afin d’étudier la spéciation des composés émis uniquement alors que les TE ont été calculés à partir des prélèvements on-line par PTR-MS selon l’(Équation 5:

$$TE = \frac{Q_0 * (C_{out} - C_{in})}{Ms} \quad (\text{Équation 5})$$

où TE est exprimé en $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, Q_0 est le débit entrant (L.h^{-1}), C_{out} et C_{in} sont les concentrations en COVB de l'air sortant et entrant respectivement, ($\mu\text{g.L}^{-1}$) et Ms correspond à la biomasse sèche enfermée (g_{MS}).

Pour les prélèvements *in situ* sur cartouches utilisés dans le Chapitre V (suivis d'analyses par GC-MS, 6890N, MSD 5973 Agilent Technologies ®, comme expliqué dans 4.1., p.71), les TE ($\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) ont été exprimés par rapport à la surface du sol enfermée dans la cloche (616 cm^2). Les TE ont été calculés à l'aide de l'Équation 6 qui suivante :

$$TE = \frac{Q_0 * (C_{out} - C_{in})}{S} \quad (\text{Équation 6})$$

où Q_0 est le débit entrant (L.h^{-1}), C_{out} et C_{in} sont les concentrations en COVB de l'air sortant et entrant respectivement (mg.L^{-1}), S représente la surface d'enfermement de la litière (m^2).

Le taux d'émission (TE) exprimé en masse ($\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) a été ensuite calculé en divisant le taux d'émission ($\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) de chaque échantillon par la masse sèche de litière présente dans la chambre d'enfermement lors du prélèvement en fonction de la surface échantillonnée (616 cm^2).

3.4. Standardisation des émissions de COVB *in situ* de la litière de *P. pinaster*

Les émissions *in situ* variant en fonction de la température, le facteur d'émission (FE)(Équation 7 ; (Équation 8), qui représente les émissions à 30°C , a été calculé selon l'algorithme de température (algorithme T) de Guenther et al. (1993) :

$$FE = \frac{TE}{C_{ti}} \quad (\text{Équation 7})$$

$$C_{ti} = \exp(\beta * (T - T_s)) \quad (\text{Équation 8})$$

où TE correspond au taux d'émission expérimental, C_{ti} correspond à la corrélation des émissions de terpènes avec la température, β est un coefficient empirique qui dépend de l'espèce et qui varie entre 0.057 et 0.114, mais présente une valeur moyenne de 0.09 (Guenther et al., 1993), T désigne

la température expérimentale (K) et T_s désigne la température standard en Kelvin (303 K). Il faut noter que cet *algorithme T* est classiquement utilisé pour calculer les émissions de terpènes de la canopée de *Pinus* spp. En effet, les aiguilles présentent des structures de stockage de terpènes et la volatilisation de ces composés augmente avec la température. Étant donné que ces structures sont également présentes dans la litière, l'*algorithme T* est également utilisé pour cette source.

Le facteur d'émission moyen de la litière standardisé à 30°C a été calculé pour les heures centrales de la journée (entre 10h et 16h).

3.5. Extraction des COVB contenus dans la litière de *P. pinaster* et calcul des concentrations

Les COVB ont été extraits de la litière de *P. pinaster* uniquement pour l'année 2017 (étude *in situ* dans les Landes, Chapitre V). L'extraction, permettant notamment d'extraire les composés terpéniques, a été effectuée par une méthode d'extraction similaire à celle décrite dans l'étude d'Ormeño et al. (2007a). Ce processus s'est effectué sur 0,5 g de litière fraîche préalablement broyée à l'azote liquide, avec l'ajout de 2 mL de solvant organique de cyclohexane et chloroforme (70/30) contenant également 13,7 ng.µL⁻¹ d'undécane (standard interne). Après avoir été laissé pendant 5 min dans un bain à ultrasons à température ambiante, le mélange est filtré grâce à une seringue avec un filtre PTFE (0,22 µm) puis 2 µL est injecté en spitless pour être analysé en GC-MS (7890B GC, Agilent Technologies®). L'échantillon de litière broyé après le solvant organique prélevé est séché pendant 2 j à 70°C dans une étuve dans le but de mesurer la masse sèche de l'échantillon. Après séchage la masse sèche ayant servi à l'extraction des terpènes contenus est ~0,25 mg.

Les concentrations (C) en terpènes dans les extraits de terpènes de la litière sont calculées (Équation 9) en faisant le ratio entre la quantité de terpènes, estimée grâce à l'aire de chaque composé (*Aire*) mesurée sur les chromatogrammes, divisée par son facteur réponse (*FR*) déterminé grâce aux calibrations, et la masse sèche (M_s) de litière échantillonnée.

$$C = \frac{Aire/FR}{M_s} \quad (\text{Équation 9})$$

4. Analyse des COVB

4.1. GC-MS

Les COVB émis par la litière et piégés à l'aide de cartouches, ont été analysés au laboratoire par chromatographie en phase gazeuse (Gas chromatography en anglais) (GC 6890N, Agilent Technologies®) couplée à une spectrométrie de masse (MS 5973, Agilent Technologies®) (GC-MS). Les COVB piégés dans les cartouches ont été désorbés grâce à un thermodésorbeur (TDS3/CIS4, Gerstel®). La thermo désorption s'est effectuée à 250 °C et les molécules détachées ont été entraînées par l'hélium (50 mL.min⁻¹) puis piégées au niveau du CIS (Cooled Injection System ; pression = 6,8 Psi) refroidi à -50 °C par de l'azote liquide. Le CIS est passé d'une température de -50 °C à 250°C très rapidement (en 30 s). Les molécules désorbées passaient ensuite dans la colonne (HP5-MS, longueur 30 m, diamètre externe 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 µm, Agilent Technologies®) permettant la séparation des molécules en fonction de leur poids moléculaire et leur affinité avec cette colonne. Ainsi, plus la molécule avait un poids moléculaire important plus elle mettait de temps à traverser la colonne et présentait donc un temps de rétention important. Ainsi, les monoterpènes ayant un poids moléculaire faible sortent de la colonne chromatographique plus tôt (entre 9 et 30 min) que les sesquiterpènes (entre 30 et 41 min).

Les COVB contenus dans la litière (Chapitre V) ont été également analysés par GC-MS à injection liquide (7890B GC, Agilent Technologies®). Pour cela 2 µL d'extraction est injecté en splitless. La volatilisation des molécules est effectuée au niveau de l'injecteur qui est maintenu à une température de 250 °C. Un gradient de température permet de faire passer la température du four de 40 à 300 °C. Les molécules volatilisées sont ensuite entraînées par un gaz vecteur, ici de l'hélium, dont le flux constant est de 1 mL.min⁻¹. Les molécules volatilisées passent ensuite dans la colonne (HP5-MS, longueur 30 m, diamètre 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 µm, Agilent Technologies®) permettant la séparation des molécules en fonction de leur poids moléculaire et leur affinité avec cette colonne. Ainsi, plus la molécule a un poids moléculaire important plus elle met de temps à traverser la colonne et présente donc un temps de rétention important.

L'identification des COVB (émis et contenus) s'est effectuée en comparant (i) le spectre de masse de chaque molécule à celui de la bibliothèque NIST (National Institute of Standards and Technology), (ii) le temps de rétention de chaque molécule à celui des standards commerciaux préalablement injectés, (iii) la comparaison de l'indice kovats (ou indice de rétention) calculé et

théorique selon la bibliothèque Adams (2007) qui référence cet indice pour une colonne HP-5. **La quantité de chaque COVB** identifiée a été calculée à l'aide de calibrations des COVB qui montrent la relation entre les quantités injectées et la surface chromatographique des pics (c'est-à-dire leur facteur réponse). Les calibrations ont été effectuées en utilisant des standards liquides terpéniques et non terpéniques (pureté >99%). Un facteur réponse moyen a été attribué aux composés dont le standard commercial n'était pas disponible.

4.2. PTR-ToF-MS

Les mesures de COVB *on-line* ont été effectuées à l'aide d'un Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry (PTR-ToF-MS 8000, Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Autriche) supervisé par Brice Temime-Roussel du Laboratoire Chimie de l'Environnement (LCE) d'Aix-Marseille Université. Cet outil est relié au système de prélèvement (**Figure 9**, p.65 et **Figure 10**, p.67) composé de bocaux Pyrex® contenant de la litière, mais aussi des bocaux vides utilisés comme blancs. La pression de la chambre de réaction a été fixée à 2.25 mbar, le voltage et la température du drift tube ont été fixés à, respectivement, 495 V et 380 K, correspondant à un ratio E/N de ≈ 125 Td ($1\text{Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$). Les chambres ayant été stérilisées avant l'expérience, nous avons considéré que toutes les émissions de COVB détectées provenaient des aiguilles de *P. halepensis*. L'analyse des COVB a eu lieu lorsque le signal obtenu était stable, correspondant à une fenêtre de 80 à 110 min après la connexion de l'appareil au dispositif. Les différents composés ont été identifiés grâce à leur rapport masse sur charge (m/z, **Tableau 5**, p.73 ; de Gouw and Warneke, 2007) auquel s'ajoute la masse molaire d'un proton. Les spectres de masse ont été mesurés dans la gamme 0 – 233 amu avec une résolution de temps de 1 min. Les COVB ont été analysés alternativement dans la chambre d'enfermement contenant ou non de la litière en utilisant une vanne multi-position (Vici). Les concentrations de COVB ont été calculées à partir des conditions expérimentales d'ionisation et des constantes de transfert de proton k ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) disponibles dans la littérature (Cappellin et al., 2012). Afin de s'affranchir des éventuelles variations de performances de l'instrument entre chaque série de mesure, la transmission relative des ions était systématiquement déterminée expérimentalement avec un mélange standard de composés aromatiques (TO-14A Aromatic Mix, Restek Corporation, Bellefonte, USA).

Tableau 5 – Identification des COVB par PTR-MS-ToF selon leur ratio m/z associé à un proton.

COVB	m/z + H
Formaldéhyde	31.02
Méthanol	33.03
Acétaldéhyde	45.03
Acide formique	47.01
Ethanol	47.05
Acétone	59.05
Acide acétique	61.03 + 43.02
Benzaldéhyde	107.05
Monoterpènes	137.13 + 135.12
Monoterpènes oxygénés	151.11 + 153.13
Sesquiterpènes	205.20
Sesquiterpènes oxygénés	221.19

5. Impact des émissions de la litière sur la qualité de l'air

Dans le but d'estimer l'impact des émissions de la litière sur la qualité de l'air, trois paramètres ont été calculés à partir des résultats obtenus pour la litière de *P. halepensis* et *Q. pubescens* uniquement: leurs émissions à l'échelle régionale (région Sud-PACA), leurs potentiels de création d'ozone photochimique (photochemical ozone creation potential ou POCP) et le potentiel de productions d'aérosols organiques secondaires (secondary organic aerosol production ou SOAP totaux)(Chapitre III).

5.1. Les émissions régionales de COVB

Les émissions régionales de COVB de *P. halepensis*, de *Q. pubescens* et de *P. pinaster* ont été estimées à l'aide de l'(Équation 10 :

$$E_{L_tot} = \frac{TE \times 8760 \times Production\ de\ litière \times Surface}{10^{12}} \quad (\text{Équation 10})$$

où, E_{L_tot} désigne les émissions totales de COVB de la litière, TE fait référence au taux d'émission ($\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) mesuré pour le pin d'Alep ou le chêne pubescent dans le Chapitre III et pour le pin maritime dans le Chapitre IV, 8760 correspond au nombre d'heures dans une année, la *production de litière* correspond à la production annuelle de litière (g.m^{-2}) pour chacune espèce comme référencée dans le **Tableau 1** du Chapitre III (p. 29) pour *P. halepensis* et *Q. pubescens* et dans le **Tableau 7** (p.151) du Chapitre V pour *P. pinaster*, la *Surface* correspond à l'aire

d'occupation au sol de chaque espèce en région Sud-PACA (m²)(IGN 2014-2018) et 10¹² permet d'exprimer les émissions totales en tonnes.

5.2. Les POCP et SOAP

Le potentiel de création d'ozone photochimique (photochemical ozone creation potential ou POCP) ainsi que le potentiel de production d'aérosols organiques secondaires (secondary organic aerosol production ou SOAP) ont été calculés pour la litière de ces deux espèces en utilisant les équations (Équation 11 ; (Équation 12) présentes ci-dessous :

$$POCP = \sum_{n=i} [contribution (\%)_i \times POCP_i] \quad (\text{Équation 11})$$

$$SOAP = \sum_{n=i} [contribution (\%)_i \times SOAP_i] \quad (\text{Équation 12})$$

où, le *POCP* fait référence au potentiel de création d'ozone photochimique des émissions totales de chaque espèce, la *contribution (%)_i* correspond à la contribution relative de chaque COVB mesuré dans les émissions de *P. halepensis* ou de *Q. pubescens* dans le Chapitre III et de *P. pinaster* dans le Chapitre V (p.164), *POCP_i* correspond au POCP individuel attribué à chaque composé, le *SOAP_i* correspond au SOAP individuel attribué à chaque composé. Les *POCP_i* et *SOAP_i* sont répertoriés dans le Chapitre III (Suppl. Table 6, p.118).

Les *POCP_i* utilisés ici proviennent de l'étude de Dominutti et al. (2019). Or les valeurs de *POCP_i* n'étaient pas disponibles ni pour les monoterpènes ni pour les sesquiterpènes. C'est pourquoi, comme suggéré par plusieurs auteurs, la valeur de POCP de l'isoprène (109.2) a été utilisée en substitut de par leurs similarités chimiques (Huang et al., 2017; Dominutti et al. 2019). De la même façon, les *SOAP_i* utilisés proviennent de l'étude de Derwent et al. (2010). Cependant, les valeurs de SOAP disponibles dans l'étude de Derwent et al. (2010) étaient uniquement celles de l' α -pinène (17,4) et du β -pinène (18,1). Comme suggéré par Dominutti et al. (2019), la valeur de SOAP du β -pinène a été utilisée ici pour les autres valeurs de monoterpènes. Les valeurs individuelles de SOAP des sesquiterpènes ont été estimées en utilisant les SOA et les rendements massiques de formation d'aérosols organiques secondaires (ou SOA_R_M) individuels, mais également ceux de l' α -pinène et de l'isoprène utilisés ici comme référence dans l'(Équation 13 suivante :

$$SOAP_i = \frac{SOA_R_M_i \times SOAP_{ref}}{SOA_R_M_{ref}} \quad (\text{Équation 13})$$

où, le $SOAP_i$ et le $SOA_R_M_i$ correspondent au SOAP et au rendement massique de l'aérosol organique secondaire de chaque sesquiterpène, les $SOAP_{ref}$ et $SOA_R_M_{ref}$ correspondent au SOAP et au rendement massique de l'aérosol organique secondaire de référence. La littérature proposant différentes valeurs de $SOA_R_M_i$ pour les sesquiterpènes, la moyenne de ces valeurs a été utilisée (Annexe 7 du Chapitre III). Les SOAP individuels calculés en utilisant les deux **COVB de référence (isoprène and α -pinène)** étaient proches et la valeur moyenne a donc été utilisée dans ce travail (**Tableau 6**, p.75; Suppl. Table 7, Chapitre III, p119).

Tableau 6 – Rendements massiques de composés organiques volatils à 293 K, d'après Lee et al. (2006a).

Composés	Rendement massique SOA (%)
α -pinène	41
β -pinène	17
myrcène	11
3-carène	54
α -terpinène	47
terpinolène	20
linalool	1
β -caryophyllène	45
α -humulène	45

6. Expérimentation de décomposition

L'évolution des émissions de la litière récoltée avant décomposition, puis au cours de différents stades de décomposition au cours de 15 mois a nécessité la mise en place d'un système permettant la décomposition de la litière de *P. halepensis* de la façon la plus naturelle possible. Le processus de décomposition a eu lieu *in situ*, dans la forêt de Fontblanche, mais les émissions ont été étudiées en laboratoire tous les 3 mois, suivant la méthode de prélèvement *in vitro* détaillée auparavant (**Figure 9**, p.65). La forêt mixte de Fontblanche (*P. halepensis* et *Q. ilex*) se situe à l'Est de Marseille (43° 14' 27" N 5° 40' 45" E), à 620 m d'altitude dans la commune de Roquefort-la-Bédoule (**Figure 12**, p.76). Ce site présente des précipitations moyennes de 625 mm.an⁻¹ et une température moyenne annuelle de 13,7 °C. Le site expérimental a été mis en place en 2007 dans le cadre des projets ICOS (Integrated Carbon Observation System), SOERE F-ORE-T (Système

d'Observation et d'Expérimentation sur le long terme pour la Recherche en Environnement) et HyMeX (Hydrological cycle in Mediterranean eXperiment networks of experimental sites).

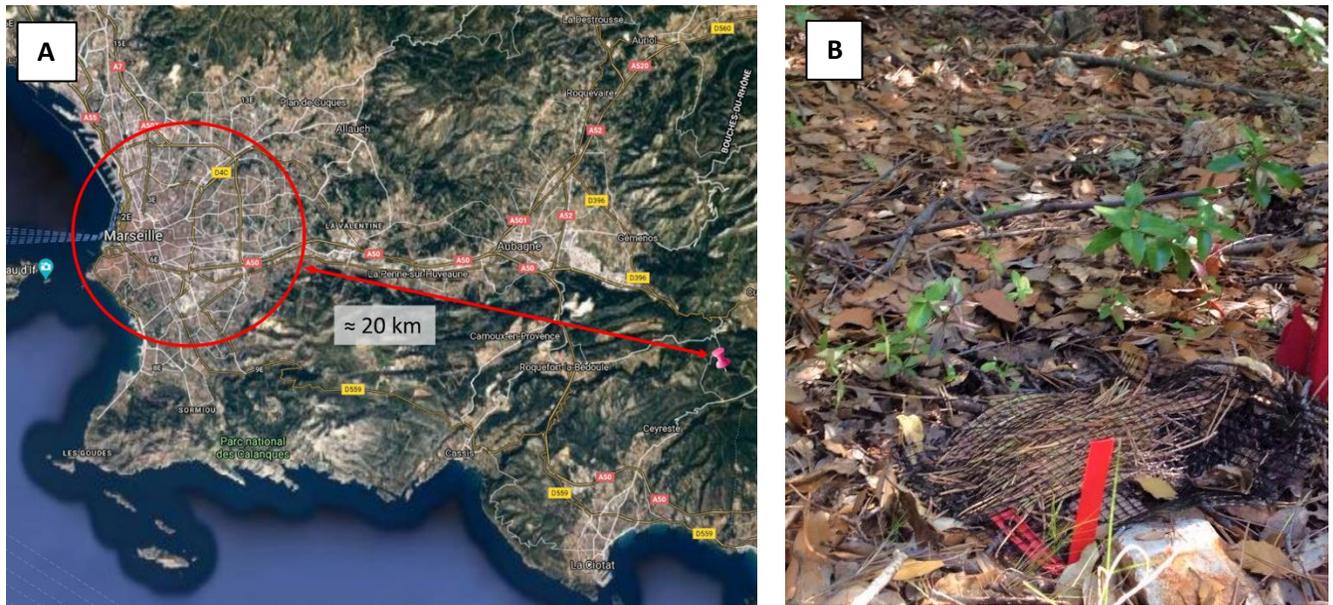


Figure 12 – Emplacement de la forêt de Fontblanche (A). Sol de la forêt de Fontblanche et la mise en place de litterbags pour mettre à décomposer la litière de *P. halepensis* (B)

L'expérimentation de décomposition a été réalisée en plaçant 17 g de litière sénescence de *P. halepensis* dans des **litterbags** (20 × 20 cm ; **Figure 13**, p.77) de nylon possédant des mailles de 4 mm permettant à la mésofaune de venir broyer les aiguilles sénescences, mais également permettant la colonisation de la litière par des micro-organismes. La confection de 42 litterbags a été réalisée, 7 ont été stockés dans des sacs hermétiques au réfrigérateur (4 °C) en attendant d'être analysés sans avoir subi de la décomposition. Les litterbags ont ensuite été placés par 5 sur 7 transects de 5 mètres dans la parcelle naturelle du site d'expérimentation de la forêt de Fontblanche et maintenus au sol par des clous à chaque extrémité.



Figure 13 – Litterbag posé sur le sol de la Forêt de Fontblanche

La récolte des litterbags a eu lieu tous les 3 mois. À chaque fois un litterbag de chaque transect a été prélevé, soit 7 litterbags par temps de décomposition. Les litterbags récoltés ont été immédiatement mis dans des sacs hermétiques afin d'éviter la perte de litière décomposée et transportés au laboratoire. Les récoltes des litterbags ont été effectuées à t_0 (pas de décomposition, octobre 2017), t_1 (3 mois de décomposition, janvier 2018), t_2 (6 mois de décomposition, avril 2018), t_3 (9 mois de décomposition, juillet 2018), t_4 (12 mois de décomposition, novembre 2018) et t_5 (15 mois de décomposition, janvier 2019). Suite-à leur récolte les litterbags ont été conservés au réfrigérateur (4°C) le temps de pouvoir les analyser.

7. Expérimentation dans la forêt des Landes

La forêt de pin maritime (*P. pinaster*) des Landes et plus précisément le site ICOS (Integrated Carbon Observation System) de Bilos (**Figure 14**, p.78) situé en forêt communale de Salle se situe à 40 km au Sud-Ouest de Bordeaux (44° 30' N, 0° 58' O) à une altitude de 37 m. Ce site expérimental a été mis en place en 1999 dans le cadre des projets ICOS, SOERE F-ORE-T (Système d'Observation et d'Expérimentation sur le long terme pour la Recherche en Environnement) et HyMeX (Hydrological cycle in Mediterranean eXperiment networks of experimental sites). Les arbres présents sur le site avaient 14 ans en 2017.

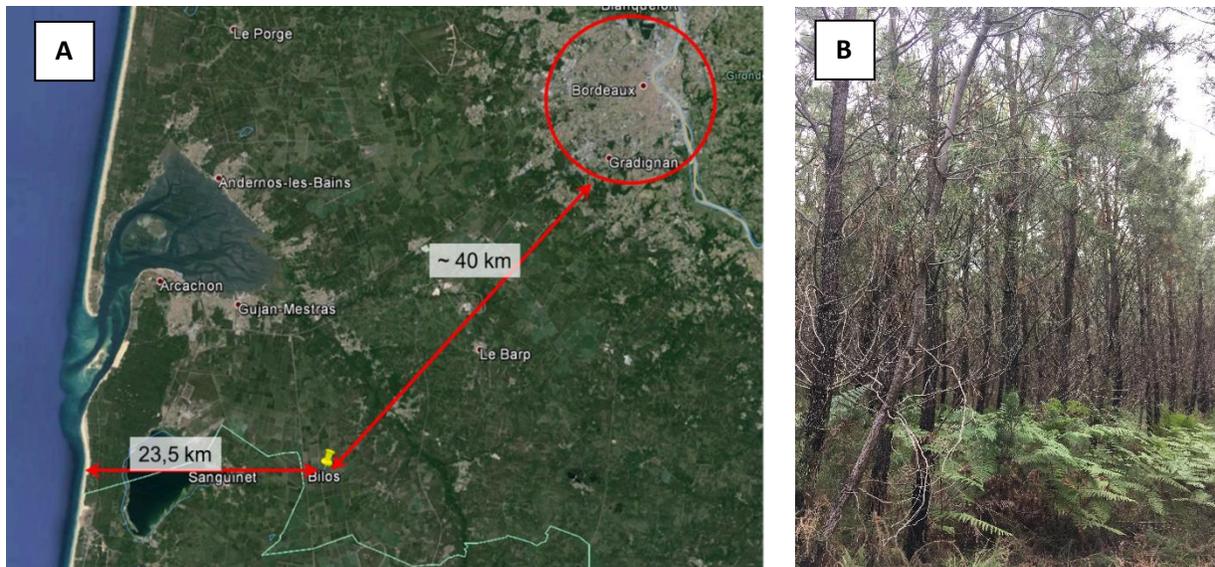


Figure 14 – Emplacement (A) du site d’expérimentation de Bilos (Landes) (B)

La litière de *P. pinaster* a été étudiée du 26 juin au 13 juillet 2017 et du 6 juillet au 22 juillet 2018. La litière de 10 arbres a été étudiée en 2017 et de 5 arbres en 2018 (**Figure 15**, p.79). Ces mesures ont été effectuées dans le cadre des projets LANDEX et CERVOLAND avec différents partenaires qui s’intéressaient notamment à la réactivité des composés dans l’atmosphère. Seule la litière de surface au pied de chaque arbre a été prise en compte car il s’agit de la litière la moins décomposée. Les émissions de COVB de la litière de chaque arbre ont été prélevées trois fois au cours de la journée puis moyennées.

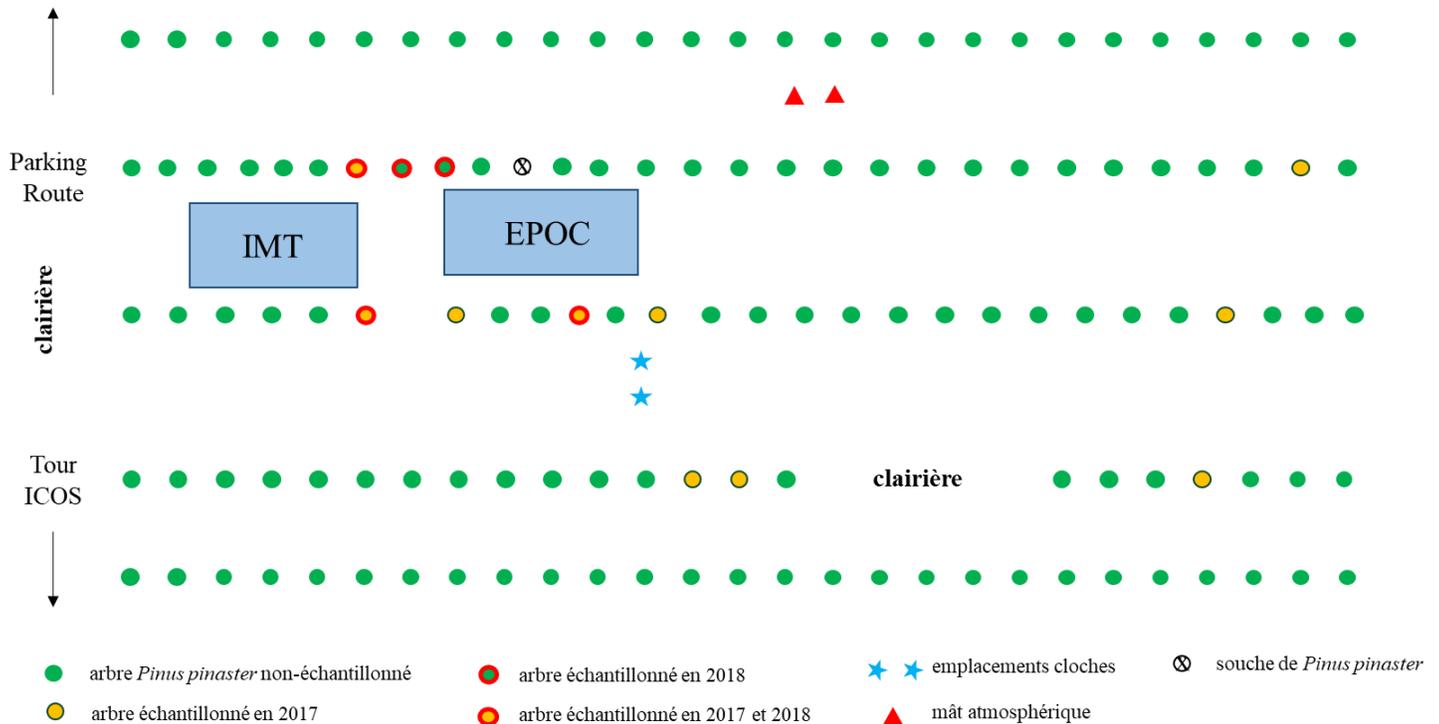


Figure 15 – Plan des arbres dont la litière a été échantillonnée lors des campagnes de LANDEX et CERVOLAND. Les rectangles bleus montrent l’emplacement des camions contenant les instruments de mesure de l’IMT (Institut Mines-Télécom de Lille Douai) et de l’EPOC (Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux de Bordeaux).

Outils statistiques

Les logiciels R (version 3.4.X, R Core Team 2017) et Statgraphics® Centurion version XVIII (Statpoint Technologies, Inc.) ont été utilisés pour traiter les données des différents chapitres. La normalité des données ainsi que leur homoscedasticité ont été testées, des transformations en log ont parfois été effectuées afin d’obtenir la normalité. Lorsque la normalité ou l’homoscedasticité ne sont pas atteintes des tests non-paramétriques ont été menés.

Chapitre III :

Émissions de la litière de 16 espèces Méditerranéennes et impact sur la qualité de l'air en région Sud-PACA



Litières d'espèces Méditerranéennes

Résumé

La litière, compartiment à l'interface entre le sol et l'atmosphère, libère des composés organiques volatils biogéniques (COVB) qui jouent un rôle important à la fois pour la chimie atmosphérique et pour l'écologie végétale. La litière est particulièrement importante dans la région méditerranéenne, où elle est fortement produite et se décompose lentement entraînant son accumulation sur le sol. Seules les émissions de litière de deux espèces (*Pinus halepensis* et *Eucalyptus* spp.) présentes dans la région méditerranéenne ont été étudiées jusqu'à présent. L'objectif de cette étude est de caractériser (quantitativement et qualitativement) les émissions de COVB (C₁₀-C₁₅) de la litière (feuilles fraîchement tombées et non décomposées) dans des conditions de laboratoire. Seize espèces fréquemment rencontrées dans la région méditerranéenne ont été considérées, dont neuf possèdent des structures de stockage de terpènes. Les résultats montrent une grande diversité de COVB (87 composés détectés, terpènes, alcanes, alcènes, aldéhydes, cétones, composés benzéniques), l'émission de terpènes étant supérieure à l'émission des composés non terpéniques dans la plupart des cas. Les espèces ont été classées en 3 catégories : émetteurs négligeables (par exemple *Acer monspessulanum* et *Quercus ilex*, < 0,10 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹), émetteurs faibles (par exemple *Pinus pinea*, *Quercus pubescens*, 0,1 - 1,0 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹) et émetteurs modérés (*Thymus vulgaris*, *Cotinus coggygria* et *Pinus halepensis* entre 1,5 et 4,7 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹). Les litières possédant des structures de stockage de terpènes et connues pour stocker des concentrations élevées de terpènes ne libéraient pas toujours les taux d'émission de terpènes les plus élevés (par exemple *Eucalyptus globulus* et *Rosmarinus officinalis*). Les espèces qui ne possèdent pas de telles structures émettent uniquement des composés non terpéniques (par exemple, des alcanes, des aldéhydes). L'estimation de la contribution potentielle de la litière de *P. halepensis* et de *Q. pubescens* à la formation d'O₃ et d'aérosols organiques secondaires (secondary organic aerosol ou SOA) dans l'atmosphère a montré que *P. halepensis* a un impact potentiel plus important sur la qualité de l'air global que *Q. pubescens*. Cette étude contribuera à l'établissement de futurs inventaires d'émission de COVB sur la litière de feuilles pour leur intégration dans les modèles de chimie atmosphérique.

Mots clés : Émissions de COVB, terpènes, structure de stockage, qualité de l'air, groupe fonctionnel

Litter of Mediterranean species as a source of volatile organic compounds

Viros J^{1*}., Fernandez C¹., Wortham H²., Gavinet J¹., Lecareux C¹., Ormeño E¹.

¹ CNRS, Aix Marseille Univ, Avignon Univ, IRD, IMBE, Marseille, France.

² Aix Marseille Univ., CNRS, LCE, Laboratoire de Chimie de l'Environnement, Marseille, France

*Viros Justine corresponding author: justine.viros@imbe.fr ; +33 4 13 55 11 62

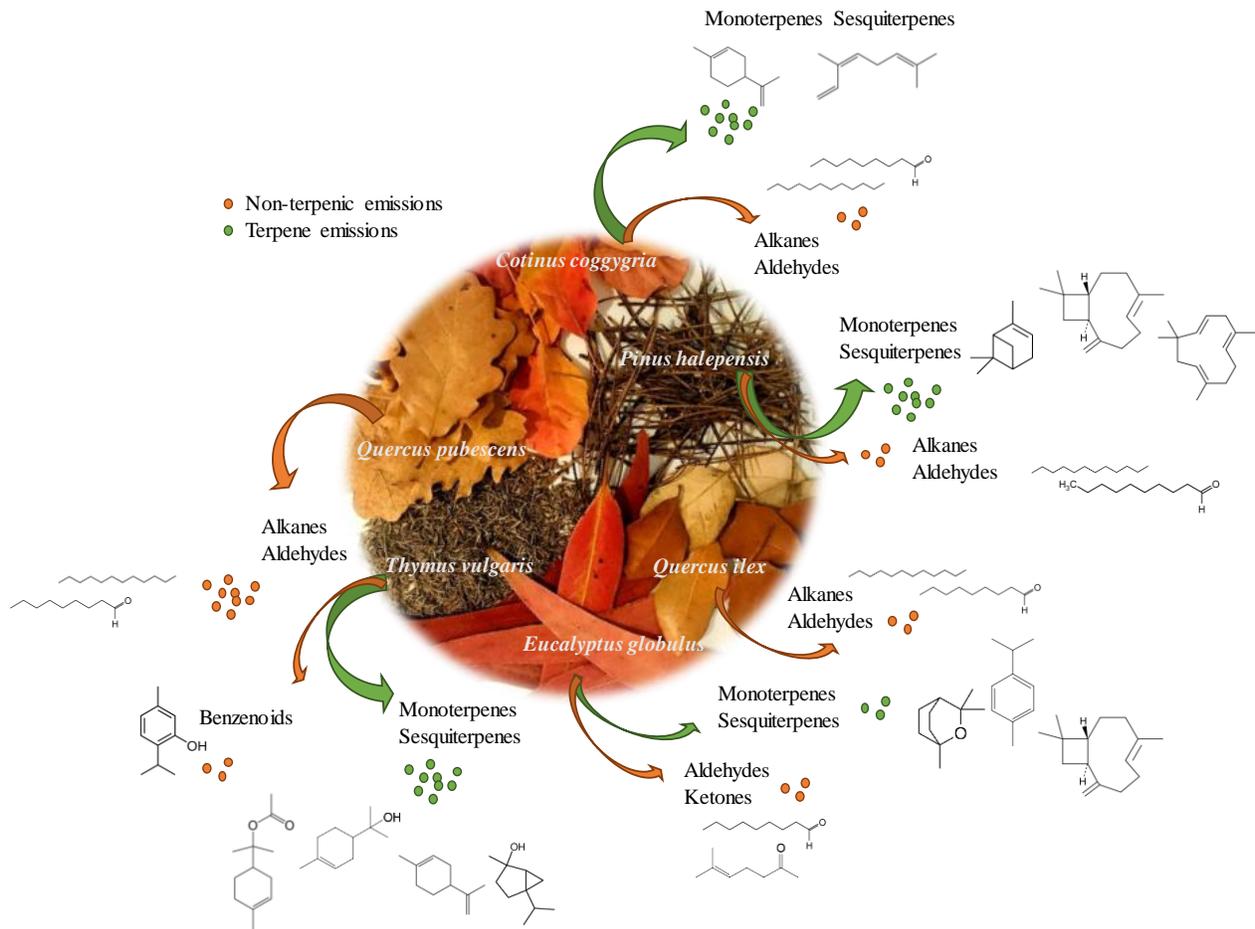
Aix-Marseille Université – Bâtiment Sciences Naturelles – 3 place Victor Hugo 13003 Marseille

Abstract

Leaf litter, at the interface between the soil and the atmosphere, releases Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) which play an important role both in global atmospheric chemistry and plant ecology. Litter is especially important in the Mediterranean region, where it is produced in high amounts and decomposes slowly. Only leaf litter emissions of two dominant species (*Pinus halepensis* and *Eucalyptus* spp.) present in the Mediterranean region have been studied so far. The aim of this study is to characterize (quantitatively and qualitatively) the BVOC emissions (C10-C15) from litter (freshly fallen and non-decomposed leaves) under laboratory conditions. Sixteen species frequently found in the Mediterranean region were considered, nine of which possess terpene storage structures. Results show a large diversity of BVOC (87 compounds detected, terpenes, alkanes, alkenes, aldehydes, ketones, benzenoids), with terpene emission being higher than non-terpenic emission in most of the cases. Species were classified within 3 categories: negligible emitters (e.g. *Acer monspessulanum* and *Quercus ilex*, $< 0.10 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), low emitters (*Pinus pinea*, *Quercus pubescens*, $0.1 - 1.0 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) and moderate emitters (*Thymus vulgaris*, *Cotinus coggygria* and *Pinus halepensis* between 1.5 to $4.7 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Litter that possessed terpene storage structures and known to store high terpene concentration did not always release the highest terpene emission rates (e.g. *Eucalyptus globulus*, *Rosmarinus officinalis*). Species that do not possess such structures release only non terpenic emissions (e.g. alkanes, aldehydes). Estimation of the potential contribution of *P. halepensis* and *Q. pubescens* litter to O_3 and secondary organic aerosol (SOA) formation in the atmosphere showed that *P. halepensis* has a larger potential impact on the global air quality than *Q. pubescens*. This study will contribute to build future BVOC emissions inventories on leaf litter for their further integration in atmospheric chemistry models.

Keywords: BVOC emissions, terpenes, storage structure, air quality, plant functional types

Graphical abstract



Graphical abstract de l'article

Highlights

- Litter emission rate ranges from < 0.1 to $4.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
- The highest emitters are *Thymus vulgaris*, *Cotinus coggygria* and *Pinus halepensis*
- Terpene emission rates are most often higher than non-terpenic emissions
- Litter BVOC emissions of a species are not necessarily lower than green leaf BVOC
- Litter BVOC emissions contribute to air quality in a non-negligible way

Introduction

Living plant species are well known to release a vast bouquet of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC). Terrestrial living vegetation releases between 700 and 1000 TgC of BVOC every year to the atmosphere, of which 40 to 65% are terpenes, mainly isoprene (309–706 TgC yr⁻¹), followed by monoterpenes (26–156 TgC yr⁻¹) and sesquiterpenes (26 TgC yr⁻¹) (Navarro et al., 2014). Higher BVOC emissions are probably released at the global scale since it has been estimated that soil (bare soil + litter) contributes to 1-20 % of total BVOC emission in different ecosystems (Asensio et al., 2007; Kramshøj et al., 2016; Tang et al., 2019). Quantification of leaf litter emissions at global or regional scales has not been performed using BVOC emission models due to data scarcity (Peñuelas et al., 2014). BVOC emissions from litter are important in ecological-related processes as they modify plant growth and germination, acting as volatile allelochemicals (Santonja et al., 2019) and in atmospheric chemistry by influencing the OH· budget, O₃ and secondary organic aerosol formation (Fehsenfeld et al., 1992; Spittler et al., 2006). As recently reviewed (Tang et al., 2019), a missing OH sink would be due to incomplete characterization of BVOC sources, particularly emissions from litter and soil.

Quantification of BVOC emissions at the ecosystem scale is not properly resolved with available models (Peñuelas et al., 2013) where only BVOC emission from the canopy are considered. In order to integrate litter in BVOC emission models, the first step it is to list BVOC emission rates of different plant species litter as previously carried out for living plants (Owen et al., 1997, 2001). The few studies that have reported litter BVOC emissions seem to support that litter is the second major source of BVOC after the canopy (Mäki et al., 2017; Tang et al., 2019) and releases higher emissions than bare soil (Ramirez et al., 2010). BVOC litter-related studies refer either to the layer of dead plant material present on the soil surface (Schade and Goldstein, 2001; Gray et al., 2014) or dead plant material that is detached from a living plant (Isidorov et al., 2010; Isidorov et al., 2016), since ecologically the word litter has these two meanings (Krishna and Mohan, 2017).

It is difficult to evaluate if leaf litter of a given species releases higher or lower emission rates compared to its green leaves. For example, litter emission rate of *Pinus sylvestris* L., measured with a static system and SPME (Solid Phase Micro-Extraction), is 7.5 µg.g_{DM}⁻¹.h⁻¹ (Isidorov et al., 2010) in good agreement with emissions from green litter (maximal emission rate 6 µg.g_{DM}⁻¹.h⁻¹;

Vanhatalo et al., 2018). Emission rates of *Picea abies* (L.) H. Karst litter, also measured with a static system and SPME, is $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (Isidorov et al., 2010) contrast with green leaf emission ($\sim 0.1\text{-}0.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; Bourtsoukidis et al., 2014). Likewise, *Pinus taeda* L. litter showed an average emission rate of $117 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (Ramirez et al., 2010) after litter conditioning (drying at 75°C and incubation for 72 days), which is roughly 100 times higher compared to its green leaf emissions (Helmig et al., 2006). Litter conditioning and handling previous to measurements probably explain such differences. However, all these studies suggest that terpene emissions from litter are not negligible compared to green leaves.

Leaf litter emission varies according to decomposition stages (Gray et al., 2010; Isidorov et al., 2010) as terpenes volatilize from terpene pools and microbiota associated to litter releases and consumes BVOC. As a result, comparing leaf litter emission between species requires to consider litter from the same decomposition stage. Using fresh leaf litter that has not undergone microbial decomposition in soil allows to isolate BVOC emission from litter and is also the most accurate way to compare BVOC emission rates from green leaves and leaf litter.

Fresh litter could importantly contribute to BVOC emissions and the atmospheric chemistry in the Mediterranean region where climate is characterized by a long and hot summer period (2-5 months; Polade et al., 2014) which could favor BVOC emissions from litter (Greenberg et al., 2012). Moreover, litter decomposes slowly (Hart et al., 1992) and many Mediterranean plant species including *Pinus* spp. and *Quercus* spp. produce important litter biomasses (e.g. *Pinus pinea* L., *Quercus coccifera* L., Arianoutsou and Radea, 2000). The Mediterranean area is also highly populated, leading to increases in anthropogenic pollutants, such as NO_x , necessary for tropospheric O_3 formation, in the presence of BVOC and light (Atkinson and Arey, 2003). All these interacting phenomena highlight the importance of focusing on other biogenic sources of BVOC emission such as litter and not only living vegetation.

BVOC emissions from litter rely on both, soil microbial activity and specific BVOC reservoirs (such as glandular trichomes, secretory cavities) and cuticle where waxes are accumulated (Bondada et al., 1996). BVOC reservoirs (present only in some species) allow to store a high quantity of compounds resulting in toxic concentration for the other organisms (herbivore or phytopathogenic microorganisms) (Lange, 2015). BVOC reservoirs mostly contain terpenic compounds (Wagner, 1991) (excepting isoprene which is produced *de novo* and never stored in

specific storing structures, Sharkey and Yeh, 2001), and are thus referred to as terpene storage structures. These structures can either be internal to the leaf such as the secretory cavities within needles of resinous species or external to the leaf such as the glandular trichome (e.g. *Lamiaceae* spp). Numerous Mediterranean plant species (*Rosmarinus officinalis* L., *Pinus halepensis* Mill., *Pinus sylvestris*, *Pinus nigra* R. Legay) possess remarkable terpene amounts in these leaf reservoirs (5-30 mg.g_{DM}⁻¹) presumably allowing these terpenes to be released in high amounts from leaf litter. Other species (*Cistus* spp, *P. pinea*) only store small amounts of terpenes (5–64.5 μg.g_{DM}⁻¹) in these structures (Ormeño et al., 2009). While terpene reservoirs are present in some species only, all vascular species possess an upper cuticle layer which mainly stores low weight saturated and unsaturated aliphatic hydrocarbons (< C16) (Bondada et al., 1996; Barik et al., 2004) but also a small fraction of terpene compounds in coniferous species (Joensuu et al., 2016). All these volatiles could thereby plausibly be released by leaf litter cuticle.

The main goal of this study is to characterize BVOC emissions from litter of 16 Mediterranean species to identify those that could mostly contribute to biosphere-atmosphere interactions. Species belonging to different Plant Functional Types (PFT) are considered, including evergreen trees, deciduous trees and evergreen shrubs. This study considers fresh leaf litter (senescent leaves) that has not undergone decomposition by soil microorganisms and focuses on leaf terpene content (from literature data) to evaluate if this parameter could be an indicator of the potential of litter to release BVOC. Additionally, we aimed to estimate the potential impact of litter BVOC emissions on air quality. For this purpose, we focused on two tree species (*P. halepensis* and *Q. pubescens*) and calculated, for both plant species, three indicators of their influence on air quality: regional litter BVOC emissions, photochemical ozone creation potential (POCP) and secondary organic aerosol production (SOAP). These two plant species were chosen for this modelling exercise since they are major species in the Sud-PACA region where they occupy 197 000 ha and 356 000 ha respectively (IGN – Inventory of 2014 to 2018).

Material and Methods

1. Plant material

Fresh leaf litter (hereafter referred to as litter) of 16 Mediterranean species was collected in 2017 and 2018 in Southern France (Sud-PACA region). Litter consisted of both senescent leaves previous to abscission and senescent leaves freshly fallen from the plant (within the first days

following leaf abscission) collected by means of a fine-mesh net previously placed in the field to avoid litter contact with soil (Santonja et al., 2018b). The studied species were chosen in order to select a significant number of the most abundant Mediterranean species. We paid a special attention to integrate both, species with leaf terpenic reservoirs and species that do not possess such structures, also species belonging to different plant functional types and finally taking into account their litter production. For example, *P. halepensis* is an *Evergreen needle leaf tree*, possesses terpene storage structures, occupies 231 000 ha in France and features a non-negligible litter production (150-530 g.m⁻².y⁻¹, **Table 1**). *Q. pubescens* is a *Deciduous broad leaf tree* free of terpene storage structure, occupies 320 000 ha in the Sud-PACA region and features a moderate litter production (138 - 194 g.m⁻².y⁻¹, **Table 1**).

Litter was collected from 3 to 10 individuals in different locations and months according to the time of the year when litter fall peak of each species occurs (**Table 1**). Litter collection of each species took place in the same location and was never carried out after rain events to avoid excess of humidity. Average litter humidity was 9.6 ± 1.2 % (\pm standard error).

Seven of the studied species do not possess specific terpene storage structures (*Acer monspessulanum* L., *Erica arborea*, L., *Q. coccifera*, *Quercus ilex* L., *Quercus pubescens* Willd., *Quercus suber* L., *Ulex parviflorus* Pourr.). Nine species possess terpene storage structures internal to the leaf (*Eucalyptus globulus* Labill., *Juniperus oxycedrus* L., *P. halepensis*, *P. pinea*) or external to the leaf (*Cistus albidus* L., *Cistus salviifolius* L., *Cotinus coggygria* Scop., *R. officinalis*, *Thymus vulgaris* L., **Table 1**).

Table 1 – Species studied, family they belong to, data when litter was collected and location, presence of storage structures in leaves, leaf litter production, green leaf emission rate and type according to literature. Species are classified according to the presence or absence of specific terpene-storage structures and alphabetically ordered.

	Species name	Collection	GPS Coordinates	Storage structure	Plant Functional Type	Leaf litter production		Green leaves emission		
						g.m ⁻² .y ⁻¹	Reference	µg.gDM ⁻¹ .h ⁻¹	Type	Reference
TERPENES STORING SPECIES	<i>Cistus albidus</i>	April	43°56'06.0"N 5°42'37.7"E	Glandular trichome	Shrub	673	Rodriguez-Ramirez et al. (2017)	0.1 - 4.5	MT>ST	Owen & Hewit (2000); Ormeno et al. (2007a)
	<i>Cistus salviifolius</i>	June	43°10'44.3"N 5°34'16.2"E	Glandular trichome	Shrub	Unknown		3.1	MT>ST	Owen et al. (2001)
	<i>Cotinus coggygria</i>	November	43°56'06.0"N 5°42'37.7"E	Glandular trichome	Shrub	117	Unpublished data	Unknown	Unknown	
	<i>Eucalyptus globulus</i>	November	43°04'13.5"N 5°51'12.3"E	Subdermal oil glands	Evergreen broad leaf tree	250 - 370	Arianoutsou (1989)	5.4 - 42.0	MT>ST	He et al. (2000); Nunes & Pio (2001)
	<i>Juniperus oxycedrus</i>	August	43°14'27.1"N 5°40'33.3"E	Secretory cavities	Evergreen needle leaf tree	Unknown		0.5 - 2.3	Iso>MT>ST	Owen & Hewit (2000)
	<i>Pinus halepensis</i>	August	43°56'06.0"N 5°42'37.7"E	Secretory cavities	Evergreen needle leaf tree	340 ^a	Arianoutsou & Radea (2000)	3.0 - 15.0	MT>ST	Ormeno et al. (2007a); Llusia and Peñuelas (2000)
	<i>Pinus pinea</i>	August	43°17'22.1"N 5°24'35.2"E	Secretory cavities	Evergreen needle leaf tree	240 - 790	Arianoutsou & Radea (2000)	3.4 - 8.8	MT>ST	Street et al. (1997); Owen & Hewit (2000)
	<i>Rosmarinus officinalis</i>	August	43°56'06.0"N 5°42'37.7"E	Glandular trichome	Shrub	385	Rodriguez-Ramirez et al. (2017)	2.2 - 5.0	MT>ST	Owen & Hewit (2000); Ormeno et al. (2007a)
	<i>Thymus vulgaris</i>	July	43°56'06.0"N 5°42'37.7"E	Glandular trichome	Shrub	Unknown		3.6	MT>ST	Parra et al. (2004)
NON TERPENES STORING SPECIES	<i>Acer monspessulanum</i>	November	43°56'06.0"N 5°42'37.7"E	None	Deciduous tree	55 - 125	Unpublished data	< 0.3	Iso, MT	Genard-Zielinski et al. (2014)
	<i>Erica arborea</i>	June	43°10'44.3"N 5°34'16.2"E	None	Shrub	Unknown		19.0	Iso	Owen et al. 1997
	<i>Quercus coccifera</i>	September	43°56'06.0"N 5°42'37.7"E	None	Shrub	538	Arianoutsou (1989)	5.5 - 14.6	Iso>MT, ST	Owen & Hewit (2000); Staudt & Lhoutellier (2011)
	<i>Quercus ilex</i>	June	43°14'27.1"N 5°40'33.3"E	None	Evergreen broad leaf tree	180 - 250	Bello et al. (1992)	15.0 - 21.0	MT>ST	Kesselmeier and Staudt (1999)
	<i>Quercus pubescens</i>	January	43°10'44.3"N 5°34'16.2"E	None	Deciduous tree	166 ^b	Saunier et al. (2018)	90.0	Iso	Kesselmeier et al. (1999); Saunier et al. (2017b)
	<i>Quercus suber</i>	June	43°15'19.2"N 6°13'06.3"E	None	Evergreen broad leaf tree	349	Robert et al. (1996)	0.2 - 30.0	MT	Pio et al. (2005); Sánchez - Osorio et al. (2019)
	<i>Ulex parviflorus</i>	June	43°21'54.9"N 5°25'30.9"E	None	Shrub	323	Rodriguez-Ramirez et al. (2017)	9.0 - 14.0	Iso	Owen et al. (2001)

Iso: isoprene; MT : monoterpenes, ST : sesquiterpenes

^a calculated mean (150 -530 g.m⁻².y⁻¹) from Arianoutsou and Radea (2000)

^b calculated mean (138 -194 g.m⁻².y⁻¹) from Saunier et al. (2018)

2. Collection of BVOC emissions from litter

A dynamic pull-push system was used to collect BVOC released by litter. This system is composed by 2 Pyrex® jars of 1.2 L each and a system that continuously flushes air inside these jars. The air flushed into each jar was previously filtered with both drierite (W.A. Hammond Drierite™ Indicating Absorbents Mesh size 8, USA) to avoid the excess of humidity inside the system, and activated charcoal (Untreated, Mesh 4-8, Sigma Aldrich, USA) to remove VOC from ambient air. Finally, the air goes through a particle filter treated with sodium thiosulfate to remove the O₃ that could interact with BVOC emitted by litter.

Ten grams of freshly collected litter were placed inside a jar, leaving the other one empty to check for the absence of VOC in the air flushed through the jars (blank measurement). We used between 3 to 10 replicates per species, and emissions were collected once for each replicate. The emission factor of litter (standardized emission rate at 30 °C; Guenther et al., 2006) was measured by placing the jars inside a stove at 30 °C. Temperature and air humidity were measured with an iButton ® (Hygrochron, Maxim Integrated iButtons, USA) placed inside each jar. Before measurements took place, air inside the jars was renewed (1 L.min⁻¹ during 30 min) to avoid sampling BVOC that would initially be inside the jar. During VOC sampling, flow inside and outside the jar was set up to 0.2 L.min⁻¹ for 20 min. We used Mass Flow Controllers (MFC, EL-Flow select, Bronkhorst France, 0-1 L. min⁻¹) to control the flows. The air coming out of each jar was collected onto glass cartridges (20 cm height; 10.5 mm external diameter, Gerstel®, Germany) filled with two kind of adsorbents : Tenax TA (50 mg; Agilent technologies; 20 - 35 Mesh) and Carbotrap B (120 mg; Carbotrap Graphitized Carbon Black n°20287; Sigma Aldrich). Before use, cartridges were conditioned at 300 °C for 3 h with a constant nitrogen flow (Nitrogen 4.5, purity 99.995 %) using a cartridge conditioner (TERA environment; RT-12-CN-3601-01). After BVOC collection, cartridges were sealed and put inside a freezer at -4 °C until being analyzed by GC-MS (see below).

Between samplings, the Pyrex jars were rinsed with water, then with ethanol (70 %) and finally put inside a muffle furnace for 4 h at 400 °C to ensure full VOC and plant debris removal that could influence the following samples. Blanks were performed for confirmation.

3. Chemical analysis

BVOC were analyzed using a Gas Chromatography (GC, 6890N, Agilent Technologies®) coupled to a Mass Spectrometer Detector (MSD 5973, Agilent Technologies®). BVOC trapped in the cartridges were desorbed by a thermodesorber using a ramp of temperature from 50 °C to 250 °C at the rate of 3 °C.s⁻¹ for 15 min (TDS3/CIS4, Gerstel®), using helium as carrier gas (50 mL.min⁻¹). BVOC were then trapped in the Cooled Injection System (CIS) at 6.8 Psi pressure at - 50 °C using liquid nitrogen. Then, the CIS was rapidly heated (25 s) from -50 °C to 250 °C allowing molecule passage to the chromatographic column (HP5-MS, 30 m length, 0.25 mm diameter, 0.25 µm film thickness, Agilent Technologies®). Molecules were separated using a ramp of temperature from 40 °C to 280 °C with a rate of 3 °C.min⁻¹ with a constant helium flow of 1.0 mL.min⁻¹. The method accuracy (101.27 %) and precision (4.7 %) were determined through replicate analyses (dodecane). The calibration linearity or coefficient of determination ($R^2 = 0.9935$, $CV = 0.0019$) and the limit of detection (LOD = 0.10 ng) were determined using standard calibrations. Molecule identification in chromatograms (Suppl. Figure 2) was achieved using spectral libraries (NIST library), spectra from injected standards of high purity (> 99 %, Sigma Aldrich®, France, Suppl Table 1 & 2), and by comparison of our experimental and theoretical Kovats index from Adams (2007).

4. Scanning electron microscopy

Since we did not find any data on the type of leaf terpene storage structures in *C. coggygria*, we explored its litter surface (abaxial side) using a Scanning Electron Microscopy (SEM, model XL30 ESEM from FEI). Small surfaces of leaf litter were fastened with adhesive tape on brass stubs and then gold coated in a metallizer using a Cressington 108 Sputter Coater.

5. Calculation of regional litter emission, global POCP and SOAP of *P. halepensis* and *Q. pubescens*

In order to assess the impact of litter emission on air quality, we calculated three indicators. First, we estimated the regional litter BVOC emissions (t.y⁻¹) for the Sud-PACA region according to the following equation:

$$\text{Regional litter BVOC emissions} = \frac{ER \times 8760 \times \text{Litter production} \times \text{Surface}}{10^9} \quad (1)^5$$

where, *ER* refers to emission rates (µg.g_{DM}⁻¹.h⁻¹) reported in this study, 8760 refers to the hours in one year, *Litter production* refers to annual litter production (g.m⁻²) noted in Table 1, the

⁵ ERRATUM : pour obtenir les Émissions en t.an⁻¹ il faut diviser par 10¹² au lieu de 10⁹

Surface refers to the forest area (m²) (IGN 2014-2018) occupied by each species in the Sud-PACA region and 10⁹ is used to express results in ton⁶. Second, for the two litter, we have calculated the photochemical ozone creation potential (POCP) and the potential secondary organic aerosol production (SOAP) using the following equations:

$$POCP = \sum_{n=i} [contribution (\%)_i \times POCP_i] \quad (2)$$

$$SOAP = \sum_{n=i} [contribution (\%)_i \times SOAP_i] \quad (3)$$

where, *contribution (%)_i* refers to the relative contribution of the BVOC *i* to the litter emission under study, *POCP_i* refers to the individual POCP of the BVOC *i* as reported in the Suppl. Table 6 and *SOAP_i* refers to individual SOAP of the BVOC *i* as reported in the Suppl. Table 6,

The POCP for individual VOC were reported from Dominutti et al. (2019). Unfortunately, POCP values were missing for monoterpenes and sesquiterpenes. Thus, as suggested by several authors, the isoprene POCP value (109.2) was also used for monoterpenes, because of their chemical similarity (Huang et al., 2017; Dominutti et al., 2019). The same reasoning was applied in this work for sesquiterpenes for which the isoprene value was used. Likewise, the SOAP for individual VOC were reported from Derwent et al., (2010) but SOAP values were available in literature for only two monoterpenes having similar values (α -pinene: 17.4 and β -pinene: 18.1). They were missing for the other monoterpenes and sesquiterpenes. As suggested by Dominutti et al. (2019), the SOAP value of β -pinene was used in the present work for all the monoterpenes because of their similar chemical properties. The SOAP values of individual sesquiterpenes were estimated from their SOA Mass Yield, using SOAP and SOA Mass Yield of α -pinene and isoprene as reference according to the following equation:

$$SOAP_i = \frac{SOA_M_Y_i \times SOAP_{ref}}{SOA_M_Y_{ref}} \quad (4)$$

where, *SOAP_i* and *SOA_M_Y_i* are the SOAP and the SOA Mass Yield of the sesquiterpene *i* respectively, *SOAP_{ref}* and *SOA_M_Y_{ref}* are the SOAP and the SOA Mass Yield of the reference VOC. Because several SOA Mass Yields were available in literature for each sesquiterpene and reference VOC, the mean values were used (Suppl. Table 7). The calculated

⁶ ERRATUM : pour obtenir les Émissions en t.an⁻¹ il faut diviser par 10¹² au lieu de 10⁹

individual SOAP values obtained using the two reference VOC (isoprene and α -pinene) were close and the mean values were used in the present work (Suppl. Table 7)

6. Statistical analysis

Differences and similarities in the BVOC emission profile between litter from different plant species were assessed using a Principal Component Analysis (PCA). The statistical analysis of the data was performed with R software (version 3.4.X, R Core Team 2017) using *ade4*, *factoextra* packages.

Results

1. BVOC emissions from leaf litter

Regarding total emissions, we identified a remarkable diversity with a total of 87 compounds, mainly terpenes (69 different compounds) followed by non-terpenic compounds (18 compounds) including alkanes, alkenes, aldehydes, ketones and benzenoids. Within each species, the bouquet of released compounds was also important for most species ranging from 4 emitted compounds in *Q. ilex* to 46 in *J. oxycedrus* (Suppl. Table 1 and 2). Terpene-storing species emitted an important diversity of compounds (mean: 29 ± 4 compounds) with the most commonly emitted terpenes being limonene, β -caryophyllene, α -pinene, α -humulene and α -terpinolene (Suppl. Table 1). By contrast, the non-terpene storing species emitted on average 8 ± 1 compounds. Quantitatively, the studied species could be classified in 3 different groups based on their total emissions: *i*) negligible emitters ($< 0.1 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) including *A. monspessulanum*, *Q. ilex*, *U. parviflorus*, *Q. suber* and *E. arborea*, *ii*) low emitters ($0.1 < \text{emissions} < 1.0 \mu\text{g g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) including (in decreasing order) *R. officinalis*, *Q. pubescens*, *P. pinea*, *Q. coccifera*, *C. albidus*, *J. oxycedrus*, *C. salviifolius* and *E. globulus* and, *iii*) moderate emitters ($1.0 < \text{emissions} < 5.0 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) including (in decreasing order) *T. vulgaris*, *C. coggygria* and *P. halepensis* (4.74; 3.37 and $1.52 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ respectively; Suppl. Table 3).

Terpene emissions only occurred from terpene-storing species. The highest terpene emitters were also *T. vulgaris*, *C. coggygria* and *P. halepensis* (4.74; 3.37; $1.52 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ respectively) whereas the remaining species emitted between 0.22 (*E. globulus*) and $0.71 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (*R. officinalis*). Monoterpenes dominated emission from *T. vulgaris* (α -terpinyl acetate, α -terpineol, limonene, linalool and trans-4-thujanol) and *C. coggygria* (limonene, cis- β -ocimene and myrcene) representing 98 % and 91 % respectively (Suppl. Table 1). By contrast, *P. halepensis* featured sesquiterpene emissions (61 % of total emissions), mainly β -caryophyllene and α -humulene (Suppl. Table 1) and showed the highest sesquiterpene emission

rates ($0.92 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) of all species. Within each terpene emitter species, terpenes accounted for the major fraction in all species, excepting *C. albidus* where terpene emissions ($0.18 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) were close to non-terpenic emissions ($0.11 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Suppl. Table 3).

All species released non-terpenic emissions (Suppl. Table 3; Suppl. Table 4), saturated aliphatic alkanes ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$), followed by aldehydes (nonanal, decanal), representing the major fraction in most species (Suppl. Table 1 and 2). The most remarkable non-terpenic emissions occurred in *Q. pubescens* > *Q. coccifera* > *C. coggygria* (0.61 , 0.32 and $0.23 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ respectively), followed by *P. halepensis* and *C. albidus* (0.16 and $0.11 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectively).

Species that do not possess terpene storage structures showed lower total BVOC emission rates than terpene storing species, with two exceptions, *Q. pubescens* and *Q. coccifera*, with total non-terpenic emission (0.61 and $0.32 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectively) higher than total emissions of the terpene-storing species *C. albidus*, *C. salviifolius* and *J. oxycedrus*. (0.30 , 0.21 and $0.21 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectively).

Clear differences occurred between species, even when they belong to the same genus (**Figure 16**). In *Pinus* spp, *P. halepensis* mainly emitted sesquiterpenes (60 % of total emission), with a large diversity of volatiles (27 compounds) and a total emission rate 3-times higher ($1.52 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) than *P. pinea* ($0.54 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) which mainly released monoterpenes (60 % of total emissions) with a higher diversity (43 compounds) (Suppl. Table 3). *Quercus* spp.- the main source of non-terpenic emissions - showed a poorer diversity of BVOC (4-10 compounds) compared to *Pinus* spp. *Q. suber* and *Q. ilex* showed lower emission rates ($< 0.1 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) compared to *Q. coccifera* and *Q. pubescens* (0.32 and $0.61 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) (Suppl. Table 4). *C. albidus* and *C. salviifolius* emitted BVOC in similar rates (Suppl. Table 3), but *C. albidus* mostly released monoterpenes (50 % of total emission) (mainly limonene, Suppl. Table 1), while *C. salviifolius* mainly released sesquiterpenes (71 % of total emission, β -caryophyllene and α -humulene). Litter emission rates also exhibited some quantitative differences between samples of the same species, up to 5-times different in samples of *E. globulus*.

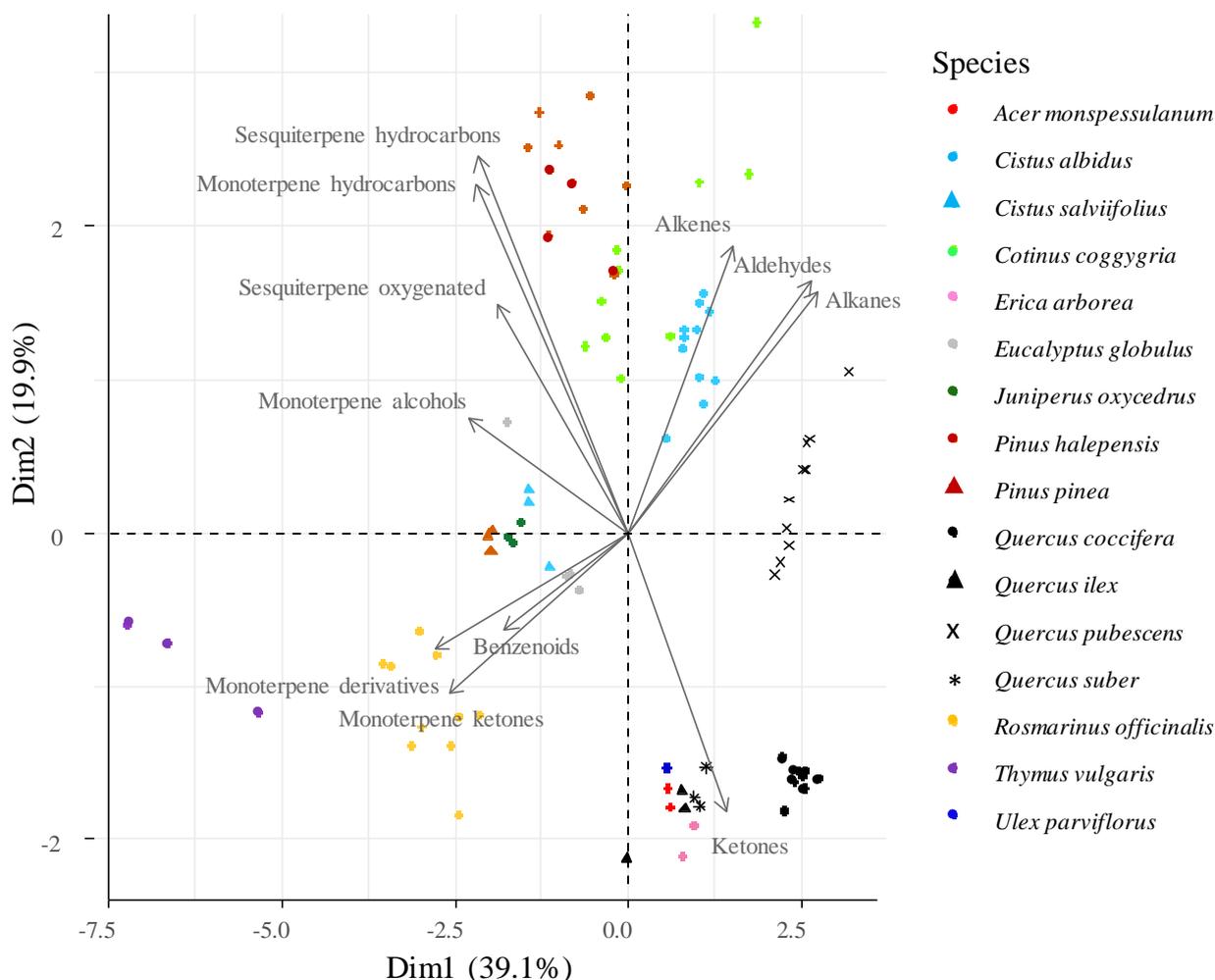


Figure 16 – Principal Component Analysis showing litter BVOC profiles of the different species studied. Litter samples are represented with symbols and variables are represented with arrows. Variables with the highest weight in Dim 1 are alkanes and aldehydes on the right part of PC1, and monoterpene derivatives and monoterpene ketones on the left part of Dim 1. Variables with the highest weight in Dim 2 are sesquiterpene hydrocarbons and monoterpenes hydrocarbons on the top part of Dim 2. Weights of all variables is shown in Suppl Table 3.

The sum of the most emitted terpenes (representing individually at least 5 % of the total emission) contribute, at least, to half of the total emissions of a given species. For example, only two and three terpenes account for ~ 50 % of total emissions from *J. oxycedrus* and the remaining emissions were also characterized by terpene compounds, indicating that this species emits a large diversity of terpenes in small quantities. By contrast, only four terpenes represent 90 % of total emissions from *R. officinalis*, indicating few terpenes dominated emissions from this species (Figure 17).

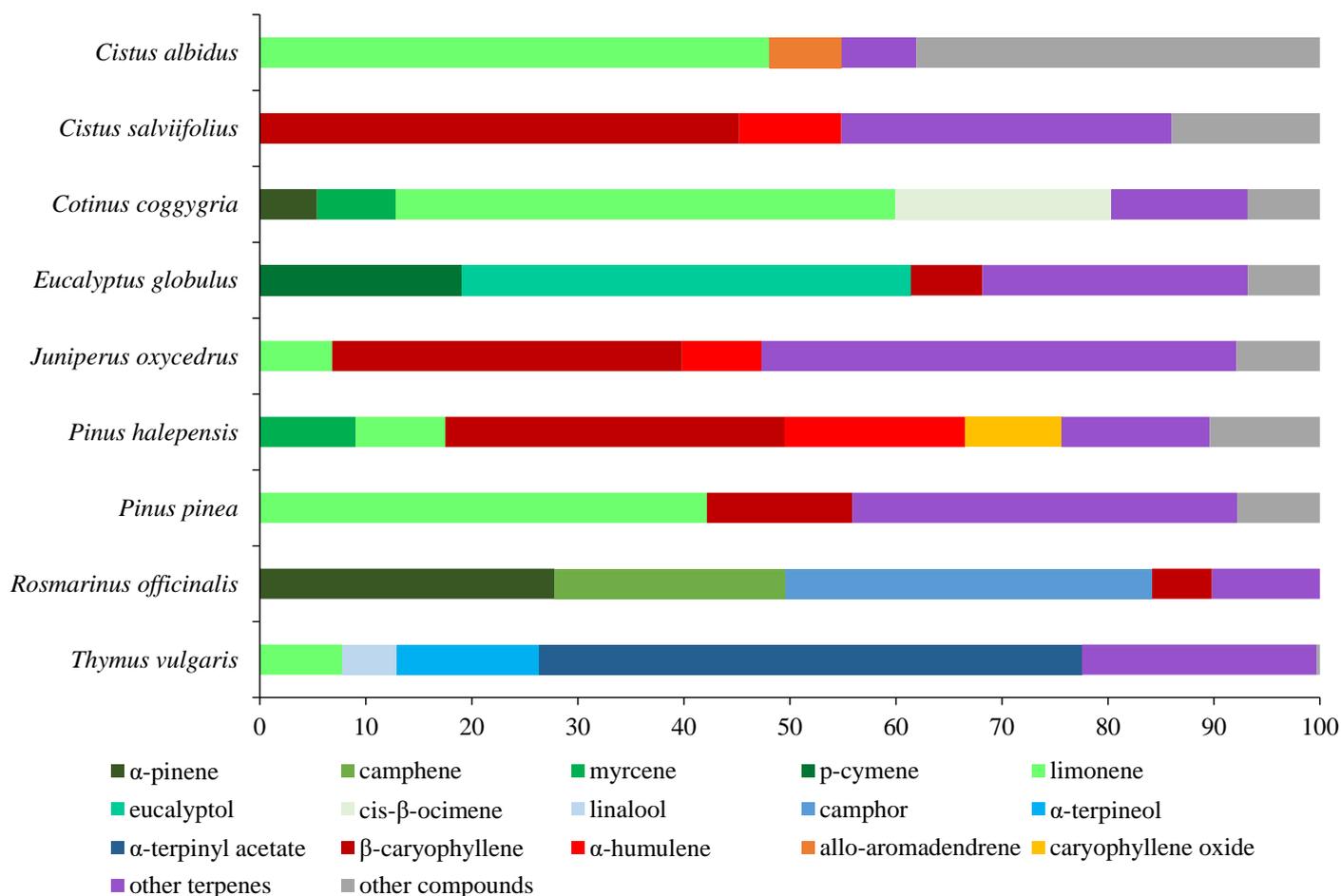


Figure 17 – Contribution (%) of the major terpenes to the total emissions of nine plant species that possess terpene storage structures. BVOC shown in the caption are ordered according to their molecular weight and represent at least 5% of total emission of the species under study. Values are mean of n=3-10.

The contribution of each group of compounds to the total emission varied between species (Figure 18 and Figure 19). Terpene emissions (monoterpene hydrocarbons, oxygenated monoterpenes, sesquiterpene hydrocarbons and oxygenated sesquiterpenes) represented most of the emissions for the species that possess terpene storage structures (Figure 18). For example, they represent 62 % to 100 % of the total emission (*C. albidus* and *R. officinalis* respectively). By contrast, for species that do not possess terpene storage structures, non terpenic emissions are the most emitted compounds with alkanes and aldehydes being the major BVOC. *Quercus* spp. showed major alkane emissions (54 % to 77 % of total emission for *Q. coccifera* and *Q. pubescens*) while *A. monspessulanum*, *E. arborea* and *U. parviflorus* mostly emitted aldehydes (52 %, 46 % and 56 % respectively; Figure 19).

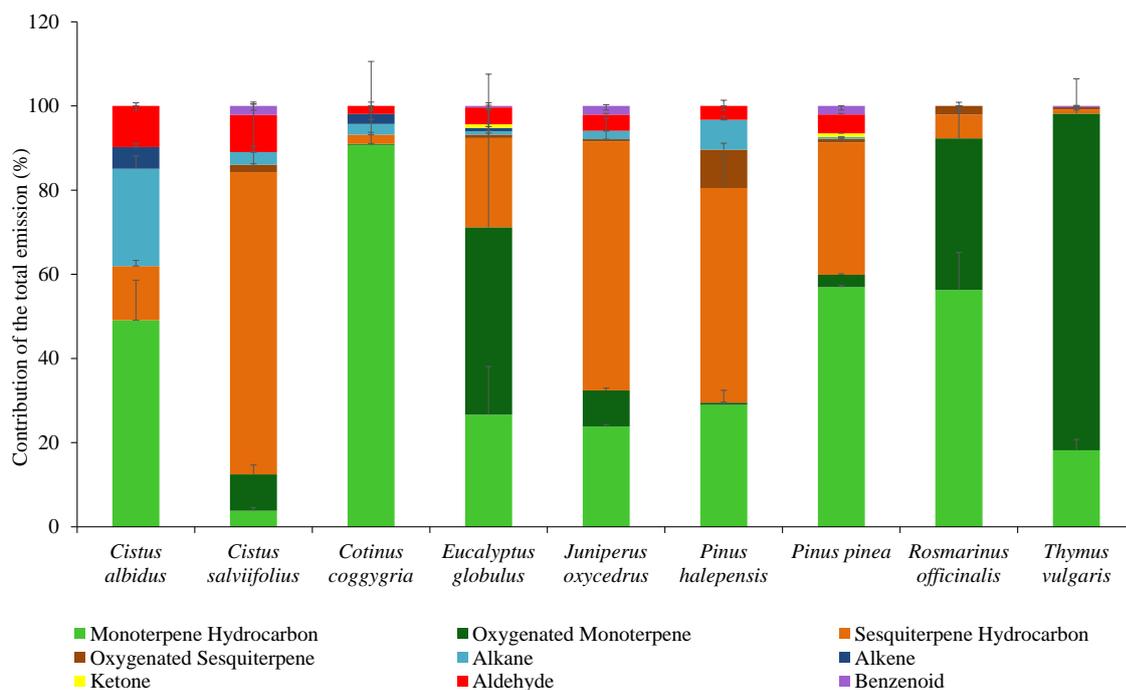


Figure 18 – Contribution (%) of the compound groups (terpene and non-terpenic groups) to the total emissions of nine species that possess terpene storage structures. Values are mean of n=3-10.

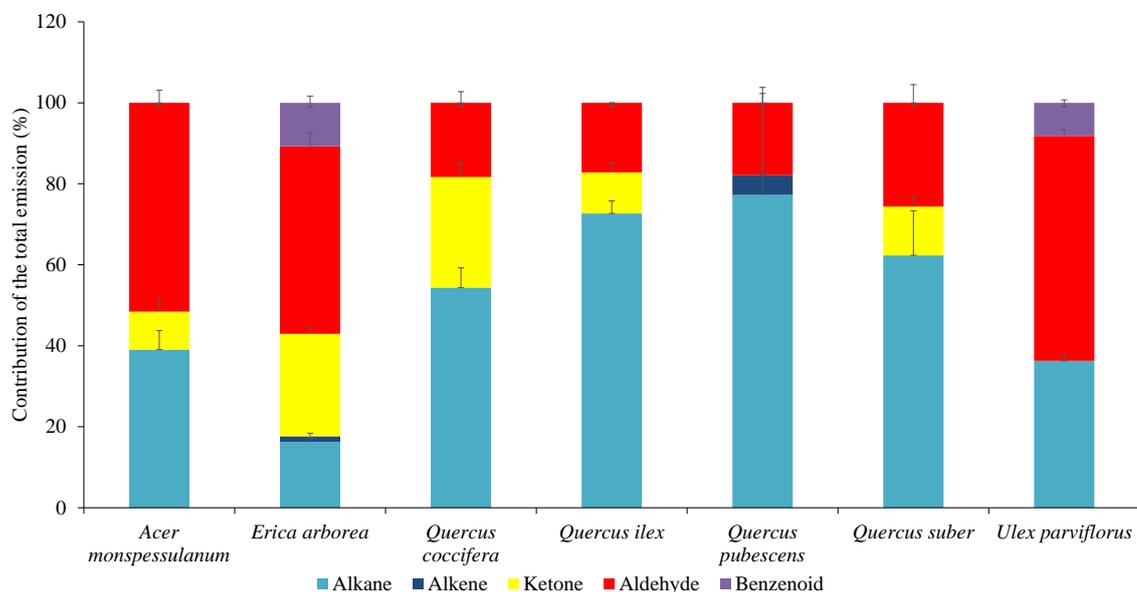


Figure 19 – Contribution (%) of the compound groups to the total emissions of six species that do not possess terpene storage structures. Values are mean of n=3-10.

2. Potential participation of *P. halepensis* and *Q. pubescens* litter BVOC to air quality at regional scale

The potential impact of the two main tree species in the Sud-PACA region on the regional air quality are assessed according to the three indicators previously described: their regional BVOC emissions (t.y^{-1}) and their potential to form SOA and O_3 . *P. halepensis* regional emissions represent almost 3 times those of *Q. pubescens* (8919 and 3158 t.y^{-1} respectively, Table 2) and its POCP is 2 times higher (96.2) than the POCP of *Q. pubescens* (47.7).

Despite the lower regional BVOC emissions from *Q. pubescens* litter, the SOAP calculated for both species is similar (36.9 and 37.5 for *P. halepensis* and *Q. pubescens* respectively). Indeed, on the one hand, *Q. pubescens* emissions are dominated by alkanes (pentadecane and tetradecane) which have the highest individual SOAP (54.5, Suppl. Table 6) but this high values are compensated by the SOAP value (zero) of aldehydes (second major group of BVOC from *Q. pubescens*). On the other hand, *P. halepensis* emissions are mainly constituted by monoterpenes and sesquiterpenes which have a lower individual SOAP (18 and 51.1 respectively, Suppl. Table 6).

Table 2 – Emission rates (ER) of the litter of *P. halepensis* and *Q. pubescens* and the estimation of their litter emission at a regional scale (t.y^{-1}), their litter production ($\text{g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$) and the global litter POCP and SOAP attributed

Plant species	Emission type ^a	ER ($\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) ^b	Litter production ($\text{g}_{\text{DM}}.\text{m}^{-2}.\text{y}^{-1}$)	ER ($\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{y}^{-1}$)	ER ($\text{g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$) ^c	Assessed regional BVOC emission (t.y^{-1}) ^f	POCP ^g	SOAP ^g
<i>P. halepensis</i>	ST > MT > Ald > Alk	1.5	340 ^c	13300	4,5	8919	96.2	36.9
<i>Q. pubescens</i>	Alk > Ald	0.6	166 ^d	5340	0,9	3158	47.7	37.5

MT: monoterpenes; ST: sesquiterpenes; Ald: Aldehydes; Alk: Alkanes

^a Emissions that represent at least 1% of total emissions

^b Results from this study

^c Arianoutsou & Radea (2000)

^d Saunier et al. (2018)

^e Obtained by multiplying the emission rate ($\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{y}^{-1}$) by litter production

^f Obtained by multiplying emission rates ($\text{g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$) by the surface occupied by the plant species in the Sud-PACA region: 197000 ha for *P. halepensis* and 356000 ha for *Q. pubescens* according to IGN 2014-2018

^g Refer to material and methods for calculations and Suppl. Table 6 for SOAP and POCP of each compound

Discussion

This study shows that fresh leaf litter is a source of BVOC emissions with important differences between species but also within litter of a given species (up to 5-times). BVOC emissions from green leaves are indeed also characterized by an important variability within a species under the same environmental conditions. For example, the study from Genard-Zielinski et al. (2014) reported important inter-canopy differences (up to 4-times) for *Q. pubescens* under very similar conditions of light, temperature and air relative humidity in the field.

Results are discussed in the following subsections for all the species grouped according to their PFT as used in BVOC emission models (Guenther et al., 2006; Messina et al., 2016). Before that, it is worth to mention that results in the present work were obtained at an averaged litter humidity of 9.6 % which is close to previous published data for senescent leaves (8 % in Isidorov 2003, 5-7 % Romero et al., 2019). Different litter humidity values would have probably led to higher emission rates considering the laboratory results from Greenberg et al. (2012) on *Pinus ponderosa* needle litter (specific values not reported in their paper). Excluding Greenberg et al. (2012), all other litter BVOC-related studies in the laboratory have been performed using a single humidity (8 % litter humidity of *Pinus sylvestris* in Isidorov 2003, 0 % humidity in 12 species in Gray et al., 2010).

1. BVOC emissions from litter of evergreen needle leaf tree species

P. halepensis showed one of the highest litter emission rates in the present study ($1.52 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), in agreement with previous results on *P. sylvestris* non decomposed litter $1.96 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Isidorov et al., 2010), and contrasting to *P. pinea* (~ 3-times less emission rates). This difference could be partly explained by the terpene content within their leaf litter which is negligible in *P. pinea* ($0.064 \text{ mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$) and high in *P. halepensis* ($5 \text{ mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$, Ormeño et al., 2009). The moderate emission rates of *P. halepensis* litter could significantly contribute to BVOC emissions at the scale of the Mediterranean region where it shows a rather important leaf litter production ($150\text{-}530 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$, **Table 1**). *P. halepensis* could also remarkably contribute to total BVOC in local areas such as Southern France (PACA- Sud Region) where *P. halepensis* is especially present (231 000 ha, Fernandez et al., 2013a). Considering all the Western Mediterranean area, *P. halepensis* is more widespread (~ 3,5 million ha) than *P. pinea* (320 000 ha) (Quézel and Médail, 2003). Thereby, it is likely that litter from *P. halepensis* contributes more importantly to BVOC emissions than *P. pinea* in the Mediterranean region.

Contrasting to leaf litter, literature shows higher emission rates from green leaves of *P. pinea* and *P. halepensis*, mainly represented by monoterpene compounds (**Table 1**).

J. oxycedrus is a small tree found both in Mediterranean forest and garrigues. This species seems to contribute little to BVOC emissions since leaf litter emission rates ($0.21 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$) is low (**Table 1**). This tree species possesses internal terpene storing structures and their content is often used to produce essential oil. However, terpene emissions from litter contrast with literature on its needle essential oil content which is characterized by monoterpenes (41 % of total emission; Dob et al., 2006) while its litter emits mostly sesquiterpenes (57 % of total emission; Figure 18). The green leaves of *J. oxycedrus* also emits different types of BVOC including isoprene, which can not be produced by the litter, monoterpenes and sesquiterpenes, its emission can reach $2.3 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$. The difference of emission between green leaves and litter might also be explained by the thickness of the cuticle of this species (Vasic and Dubak, 2012) that could act as a barrier for the emission when still intact.

2. BVOC emissions from litter of evergreen broad leaf tree species

Litter of *Q. ilex* and *Q. suber* released non-terpenic compounds only such as fatty acids derivatives (alkanes, alkenes) probably emitted by the cuticle present on top of the leaf litter (Maffei, 1994). Green leaves of these *Quercus* spp. are known to release high monoterpene emission which require photosynthesis to occur, own to the absence of monoterpene reservoirs within their foliage (Kesselmeier and Staudt, 1999). Such feature explains the absence of terpene emissions from their freshly collected leaf litter. It can be concluded that evergreen forests of *Quercus* spp. are a remarkable source of terpene compounds from the canopy as shown in literature and a minor source of non-terpenic compounds from litter, although this could be moderated by their abundance and litter production.

E. globulus litter showed a rather low emission rate ($0.20 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$) dominated by monoterpenes. Contrastingly, Gray et al. (2010) showed that *Eucalyptus* litter released very high amounts of monoterpenes ($0.4 \mu\text{mol.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$), which represents $54.4 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$. In their study, litter had been previously oven-dried at 60°C and litter leaves were cut into small pieces triggering monoterpene emissions from litter and accumulation in the head space system they used (125 mL jars). It is important to note that the authors explicitly indicate that they aimed to compare litter emission rates between species not to accurately quantify them. *E. globulus* canopy is a major source of isoprene ($38 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Keenan et al., 2009b) with some

monoterpene emissions too ($2.7 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Moreover, terpene content of green leaves of *E. globulus* is very high ($25 \text{ mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$) contrasting with the leaf litter emission we measured. Since several authors (Wilt et al., 1993; Romero et al., 2019) showed a good agreement between terpene content in leaf litter and green leaves of numerous species, one can expect that terpene content in litter of *E. globulus* is also very high. We argue that such discrepancy (between low emission rates found in this study and high terpene content in green leaves reported in literature) is maybe due to the thick cuticles of fully expanded leaves of *E. globulus* (Johnson, 1926), since the cuticle limits BVOC diffusion from leaf tissues to the atmosphere (Joensuu et al., 2016).

3 BVOC emissions from litter of deciduous tree species

Leaf litter from *Q. pubescens* showed a low emission rate ($0.61 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) with only non-terpenic emissions, mostly low chain fatty acids derivatives (alkanes, alkenes). Contrastingly, green leaves of *Q. pubescens* are a remarkable source of isoprene emissions with emissions of fully expanded leaves ranging from 78.5 to $124.3 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ at 30°C (Genard-Zielinski et al., 2014; Saunier et al., 2017a). According to the European inventory of BVOC emissions (Keenan et al., 2009b), *Q. pubescens* is the second major isoprene emitting species. Isoprene requires *de novo* formation to be produced (Sharkey and Yeh, 2001) since there is no specific storage of isoprene in leaves (probably due to its very high vapor pressure) explaining that it is not released by leaf litter. However, isoprene can be synthesized from soil microorganisms (as shown in the data base mVOC 2.0; Lemfack et al., 2018) which probably explains why Warneke et al. (1999) showed isoprene emission from oak, beech, spruce, grass litter (although the authors did not detail whether it was fresh or decomposed litter). Despite the low non-terpenic emissions we reported for *Q. pubescens*, this species grows in highly widespread deciduous forests where litter production is moderate ($153 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$; Suppl. Table 3), suggesting that *Q. pubescens* litter could contribute to some extent to air chemistry during the leaf abscission period (December-March in Mediterranean ecosystems). *Q. pubescens* abundance is especially important in Southern France where it occupies more than 2 million ha only in the Sud-PACA (Saunier et al., 2017b).

Forests dominated by *A. monspessulanum* are probably a negligible source of BVOC emissions independently of the ecological compartment considered, since litter released the lowest emission rates ($< 0.01 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, all of them being non-terpenic) and green leaves

release only negligible terpene emissions ($< 0.5 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; Ormeño et al., 2020b; Genard-Zielinski et al., 2014).

4 BVOC emissions from litter of shrub species

T. vulgaris released the highest terpene emission rates ($4.72 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) similar to green leaf emissions ($3.6 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; Parra et al., 2004). Accordingly, *T. vulgaris* contains remarkable monoterpene concentrations in the glandular trichome of green leaves ($22.0 \text{mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$; Nielsen et al., 2015). This major aromatic plant species largely widespread in Mediterranean garrigues, is thus probably an important source of BVOC in these ecosystems.

Interestingly, BVOC emissions from litter or green leaves of *C. coggygria* have never been studied despite *C. coggygria* leaves have been largely used for medicinal purposes own to its essential oil (Matić et al., 2016). This species naturally coexists in the understory vegetation of Mediterranean forests (Genard-Zielinski et al., 2014) and is highly used as ornamental plant in urban vegetation. We observed, for the first time, the presence of a capitate sessile trichome, a type glandular trichome, on the leaf abaxial (bottom) surface (Suppl. Fig 1) in agreement with other Anacardiaceae species (Metcalf and Chalk, 1988). Despite the presence of these structures, *C. coggygria* stores poor amounts of terpenes ($0.3 \text{mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$) both, in leaf litter (Santonja et al., 2018b) and green leaves (Romero et al., 2019).

R. officinalis appeared to be a low emitter ($0.71 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) with numerous monoterpenes. Green leaves of *R. officinalis* release low to moderate terpene emission rates ($2.2 - 5.0 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; Owen and Hewitt, 2000; Ormeño et al., 2007b) and store high amounts of terpenes ($6.0 \text{mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$; Peñuelas and Llusà, 1997; Ormeño et al., 2007b). This result reveals that the presence of an important storage of terpenes does not necessarily implies a high emission rate from leaf litter although the underlying processes remain to be tested.

C. albidus and *C. salviifolius* showed low emission rates of both terpene and non-terpenic compounds (0.30 and $0.21 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ each). Accordingly, terpene emissions from green leaves of *Cistus spp.* are low to moderate ($0.5-5.0 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; Owen et al., 2001; Ormeño et al., 2007a), and store low terpene amounts ($0.8 \text{mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$; Ormeño et al., 2007b). Epicuticular wax coverage (very long chained and saturated wax components) in leaves of *C. albidus* is very high ($200 \mu\text{g.cm}^{-2}$) and represents about 3.5 % of the leaf dry weight (Hennig et al., 1988). Such coverage, which is a mechanism to cope with the relative aridity that characterizes macchias and garigues, probably limits leaf litter terpene emissions too. Although litter from *Cistus spp.* releases low emission rates, its contribution to BVOC emissions in Mediterranean

garrigue ecosystems could be compensated by a high litter production ($673 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$; **Table 1**).

Q. coccifera also showed low emission rates (only non-terpenic emissions) but, again, its important litter production (**Table 1**) could compensate for such low emissions at the ecosystem scale. Finally, *U. parviflorus* and the *E. arborea* showed negligible BVOC emissions ($<0.04 \mu\text{g}\cdot\text{gDM}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), while green leaves release high isoprene emissions (Owen and Hewitt, 2000). Since these species are not the most commonly found in garrigues their litter is unlikely to contribute significantly to the whole BVOC budget at the ecosystem scale.

5. Environmental implications of BVOC emissions from litter

According to our study, most emitted terpene compounds were limonene, β -caryophyllene, α -pinene and α -humulene, in agreement with Leff and Fierer, (2008) and emissions from green leaves (Owen et al., 2001). We note that highly volatile compounds such as methanol, acetaldehyde, acetic acid, formic acid and acetone, are also commonly released by leaf litter alone (Gray et al., 2010; Greenberg et al., 2012; Tang et al., 2019) or soil and litter together (Schade and Goldstein, 2001) but these highly volatile compounds were not screened in our study.

The influence of BVOC emissions from soil (litter included) on secondary air pollution and the oxidizing capacity of the atmosphere are, by far, less well understood than their emission rates. Terpenes found in our study are known to take part of cloud condensation nuclei formation leading to the production of SOA (Hartz et al., 2005). The SOA mass yield (%) varies according to the species: β -caryophyllene, α -humulene and α -pinene have a high SOA mass yield (respectively 45 %, 45 % and 41 %), while monoterpenes such as β -pinene or myrcene have a smaller SOA mass yield (17 % and 11 % respectively; Lee et al., 2006a). It is important to highlight that BVOC from litter extend the seasonal period where BVOC are emitted from the ecosystem and so participate to SOA formation (Faiola et al., 2014) since the canopy of deciduous broadleaf species do not contribute to BVOC emissions through the entire seasonal cycle.

Although litter is a source of BVOC, part of the emission is adsorbed or assimilated through soil-related processes (Ramirez et al., 2010) and part readily reacts with atmospheric oxidants. For example, most commonly emitted terpenes in this study (limonene, β -caryophyllene, α -pinene and α -humulene) feature high reactivity with OH (Atkinson and Arey, 2003). Accordingly, studies on OH reactivity in the forests highlight a missing OH sink own to

incomplete characterization of BVOC sources (Di Carlo et al., 2004) and several authors suggest the missing source is soil (including litter) (Praplan et al., 2019 and citations therein).

It is worth to note that BVOC emissions from litter are not only important in atmospheric chemistry but also in ecological-driven processes. For instance, Santonja et al. (2019) recently showed that β -caryophyllene emissions from *P. halepensis* litter negatively affected the development of neighboring herbaceous plants, eventually shaping the ecosystem diversity. Moreover, terpenes impact the soil food web and slow down the litter decomposition process (Chomel et al., 2016).

It is important to highlight, that soil acts as a sink of BVOC (highly volatile compounds, isoprene and monoterpenes) through microbial uptake, dissolution in soil water and adsorption to soil particles (Misra et al., 1996; Ramirez et al., 2010). Independently of the underlying processes, several authors suggest that measuring BVOC emission from different compartments (litter alone, soil+litter, bare soil) can greatly benefit further model parametrization (Tang et al., 2019). Measuring BVOC emission rates from isolated leaf litter is thus necessary.

6. Potential participation of *P. halepensis* and *Q. pubescens* litter BVOC to air quality at regional scale

The regional emissions of *P. halepensis* and *Q. pubescens* litter (8.9 and 3.2 kt.y⁻¹) could contribute to global forest BVOC emissions in France, which are estimated to 457 kt.y⁻¹ of isoprene, 350 kt.y⁻¹ of monoterpenes and 129 kt.y⁻¹ of other BVOC considering only the canopy BVOC emissions (Simon et al., 2001). It should however be highlighted that our estimations are preliminary since litter BVOC emission are likely to vary over the decomposition process as later discussed.

Although the SOAP of *P. halepensis* and *Q. pubescens* were similar, it is likely that *P. halepensis* litter contributes more than *Q. pubescens* to SOA formation at the regional scale since the amount of BVOC emitted by *P. halepensis* was more than 2-times higher. Similar, SOAP of the two tree species is explained by the emission chemical composition of their litter. While *P. halepensis* mainly releases sesquiterpenes (~ 60 % of total emissions) which are considered to have a high SOAP equal to 51.1, followed by monoterpenes with a SOAP equal to 18 (see Suppl Table 6), *Q. pubescens* features alkane emissions (77 % of total emissions) which have the highest SOAP (54.5, Dominutti et al., 2019, Suppl Table 6). By contrast, litter emission of *P. halepensis* showed a 2-times higher POCP than *Q. pubescens*. This difference is due to the moderate POCP of alkanes (44.5, Suppl Table 6) which accounted for the major

emissions of *Q. pubescens* (Dominutti et al., 2019, Suppl Table 6) whereas the individual POCP of monoterpenes and sesquiterpenes released by *P. halepensis* is much higher (109.2, Suppl Table 6). As described in material and methods, the POCP of terpenes actually lacks in literature. As a result, the isoprene POCP was used in the present study for all terpenes because of their similar chemical structure, thus further studies to calculate terpenes POCP would be useful to improve our estimates. With a moderate emission rate from the litter of *P. halepensis* and a high POCP, the litter of this species could contribute to the formation of O₃ and SOA in a non-negligible way.

According to our results, species that mostly release sesquiterpenes such as *P. halepensis*, *C. salviifolius* and *J. oxycedrus* (60 %, 74 % and 60 % of the total emission respectively, Figure 18) could be of special importance in terms of SOA formation. Moreover, species that emit both, monoterpenes and sesquiterpenes would have a higher potential of ozone formation assuming that terpenes possess a POCP as high as isoprene. These preliminary estimations thereby require further modelling exercises using models such as CHIMERE and ORCHIDE but also BVOC emission algorithms able to calculate BVOC litter emissions.

Conclusion

The forest canopy is known to be the main source of BVOC emissions. This study shows that litter emission of Mediterranean tree and shrub species should not be neglected in biosphere-atmosphere interactions. We also suggest that leaf terpene content shown in literature is not necessarily an indicator of the potential of litter to release BVOC. Of the three species known to possess rich terpene concentrations (*T. vulgaris*, *R. officinalis*, *E. globulus*), only *T. vulgaris* released high terpene amounts from litter. While litter of most species released low BVOC emission rates with a few exceptions (*T. vulgaris*, *C. coggygria*, *P. halepensis*), literature shows that litter is also a source of highly volatile compounds (methanol, ethanol, short-chained aldehydes, acids, acetone), which were not investigated in this study (Gray et al., 2010; Tang et al., 2019). Consequently, emission rates would have been higher if a more exhaustive BVOC screening had been carried out including compounds below C₁₀.

We suggest future *in vitro* and *in situ* research tackles BVOC emission variability according to biotic (microorganisms) and abiotic factors (climatic conditions, soil). Since a couple of studies have reported that litter BVOC emissions vary with decomposition degree (Gray et al., 2010; Isidorov et al., 2010), soil properties (Gray et al., 2014; Mancuso et al., 2015; Chaignaud et al., 2018), and climatic conditions (Derendorp et al., 2011, Greenberg et al.,

2012), future research should take into account these factors. For these purposes, BVOC from litter that has undergone decomposition in the field (using for example litterbags, Isidorov et al., 2010, Santonja et al., 2015) could be collected over different decomposition times ranging from several months to years. BVOC from these differently decomposed litter could be measured by combining *in vitro* measurements - using a controlled environment (at different temperatures and humidity) - and *in situ* measurements -using transparent dynamic enclosures equipped with temperature, humidity and light sensors as described by Svendsen et al. (2016). Transparency of the enclosure system would allow to take into account weather variability (e.g. sunny, cloudy and so light conditions). Additionally, for *in vitro* measurements, BVOC emissions of litter free of microorganisms (using for example gamma irradiation as sterilization technique) could be compared to natural litter in order to assess microorganism-related BVOC and better estimate the contribution of litter itself. Characterization of microbiota litter (Wilkinson et al., 2002; Isidorov et al., 2016), could also help to explain BVOC emission variability over decomposition stages. These types of studies (combining decomposition processes and contribution of microbiota to BVOC emissions) will be compared to BVOC emissions from non-decomposed litter (our study). We also suggest that both, *in vitro* and *in situ* measurements are performed using litter plus soil, litter alone and soil alone to gain insight into soil capacity to act as a sink of BVOC as indicated by different authors (Isidorov et al., 1999; Chaignaud et al., 2018; Rinnan and Albers, 2020). It is particularly important to perform such studies with a focus on BVOC emissions from *P. halepensis* litter since it features a high litter production, occupies a high forest surface in the Mediterranean area and shows the highest litter BVOC emission rates among all tree species considered in this study. Results from this species could serve as a model to other *Pinus* spp.

To conclude, although litter BVOC emissions are roughly lower compared to green leaf emissions, litter accumulates in soil so BVOC emissions could occur all year round. This could be particularly true in the Mediterranean region where litter production of numerous species is rather high and decomposes slowly due to relative water scarcity during most part of the year (Quézel and Médail, 2003). Litter could thereby importantly contribute to BVOC emissions, O₃ and SOA formation in this region.

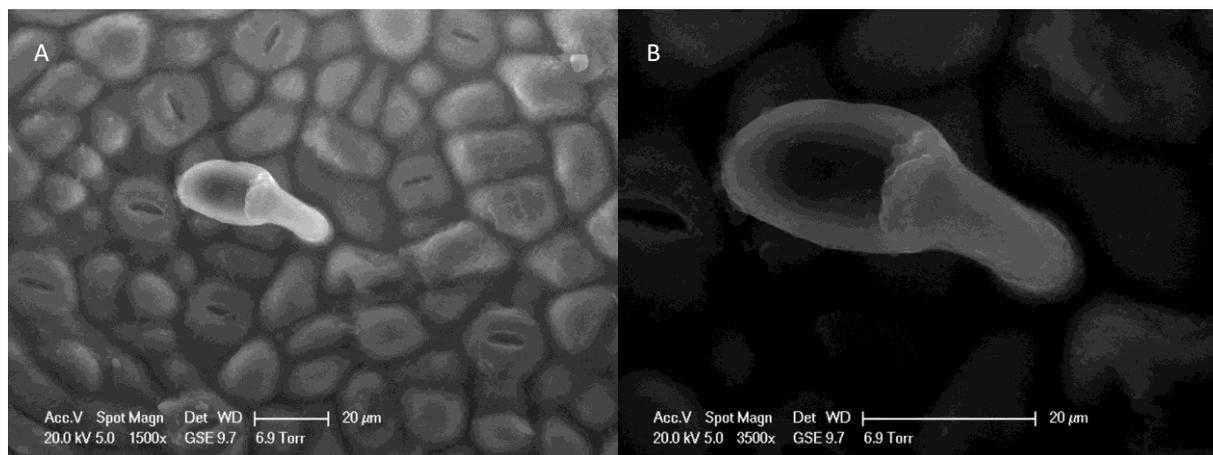
Acknowledgements

This study was performed in the frame of the CORVOLIM project (Inventaire d'émissions de Composés ORganiques VOLatils par la Litière de la végétation Méditerranéenne : application à la qualité de l'air), funded by the program BioDivMeX (BioDiversity of the Mediterranean eXperiment) of the metaprogram MISTRALS (Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales). The project LitterVOC from the ECCOREV program (ECosystèmes COntinentaux et Risques EnVironnementaux) and the ANR (Agence Nationale de Recherche) SecPrime² also funded this study. We thank Alain Tonetto for support using SEM and Sylvie Dupouyet for litter collection.

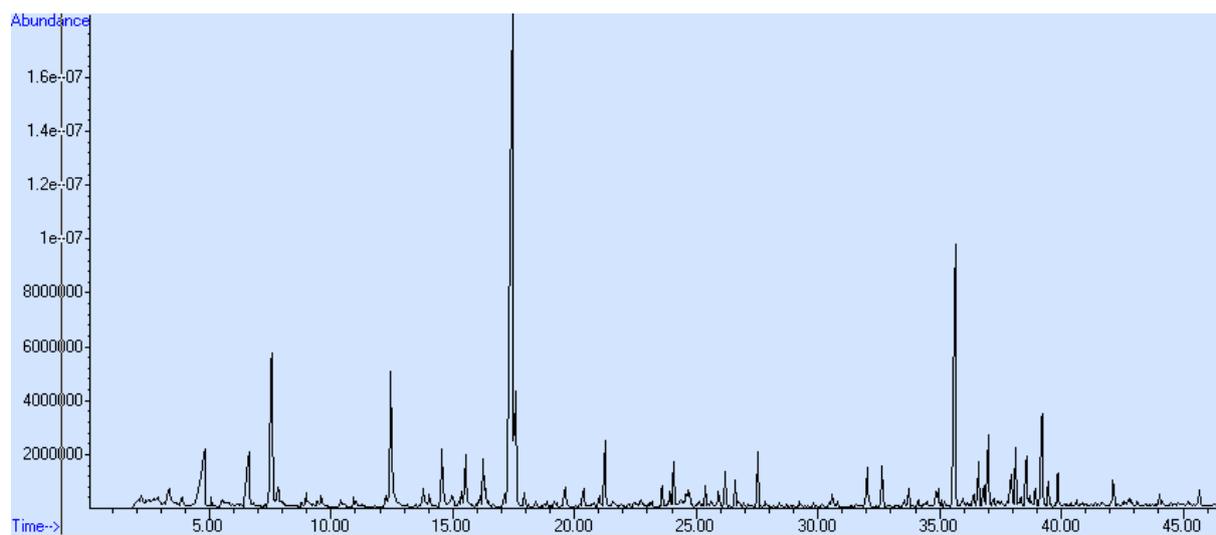
Data availability :

The data used in this study is available on demand.

Annexes



Suppl Fig. 1 – Leaf surface of a *C. coggygia* leaf litter (adaxial side) observed by Scanning Electron Microscopy. A) zoom: 1500x ; B) zoom: 3500x.



Suppl Fig. 2 – Chromatogram of *Pinus pinea* BVOC emission visualized with ChemStation Agilent® software

Suppl. Table 1 – Emission rates of volatile organic compounds ($\text{ng.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) from litter of 9 terpene storing species. Volatiles are classified according to the Arithmetic Index (AI). Values are mean \pm SE (n=3 to 10).

Compound	Chemical family	CAS number	AI _{the}	AI _{exp}	<i>Cistus albidus</i>	<i>Cistus salviifolius</i>	<i>Cotinus coggygria</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Juniperus oxycedrus</i>	<i>Pinus halepensis</i>	<i>Pinus pinea</i>	<i>Rosmarinus officinalis</i>	<i>Thymus vulgaris</i>
α -thujene	MH	2867-05-2	924	921						4.35 \pm 1.11			10.47 \pm 4.87
α -pinene *	MH	80-56-8	932	927	2.99 \pm 0.21		181.64 \pm 43.11	4.26 \pm 1.86	6.17 \pm 2.14	61.63 \pm 10.61	24.85 \pm 18.61	197.91 \pm 30	21.17 \pm 2.8
camphene	MH	79-92-5	946	940			27.37 \pm 4.44				1.34 \pm 0.66	155.84 \pm 25.51	24.3 \pm 3.17
benzaldehyde	Aldehyde	100-52-7	952	953		1.97 \pm 0.86		2.18 \pm 0.73	2.24 \pm 0.35		4.35 \pm 0.27		
sabinene	MH	3387-41-5	969	965					3.19 \pm 0.3	36 \pm 9.3			40.98 \pm 33.66
β -pinene *	MH	127-91-3	979	968			17.38 \pm 4.46	2.85 \pm 0.58			15.75 \pm 0.58	31.03 \pm 6.98	11.8 \pm 2.52
6-methyl-5-hepten-2-one	Ketone	110-93-0	981	985				0.88 \pm 0.08			3.5 \pm 0.44		
myrcene *	MH	123-35-3	988	987			250.3 \pm 69.87	1.39 \pm 0.3	5.46 \pm 0.65	137.67 \pm 24.79			48.9 \pm 7.46
α -phellandrene	MH	99-83-2	1002	1003				3.47 \pm 0.65	0.67 \pm 0.17		13.68 \pm 1.01		8.69 \pm 2.79
δ -3-carene *	MH	13466-78-9	1008	1007			0.84 \pm 0.2			5.7 \pm 1.35	7.53 \pm 2.5		36.61 \pm 16.6
α -terpinene	MH	99-86-5		1015			1.69 \pm 0.85						
p-cymene	MH	99-87-6	1020	1018				37.24 \pm 19.94	8.06 \pm 0.31	1.92 \pm 0.33	3.91 \pm 0.18	16.35 \pm 2.26	160.66 \pm 23.21
limonene *	MH	138-86-3	1024	1022	142.94 \pm 28.14	5.15 \pm 1.14	1591.51 \pm 315.27	2.78 \pm 1.01	14.21 \pm 0.09	128.95 \pm 21.37	226.98 \pm 5.3		368.38 \pm 169.09
eucalyptol *	Malcohol	470-82-6	1026	1028				82.85 \pm 68.64					
cis- β -ocimene	MH	3338-55-4	1032	1045			686.08 \pm 217.7		2.95 \pm 0.15	3.07 \pm 0.41	3.16 \pm 0.05		
trans- β -ocimene	MH	3779-61-1	1044	1046			148.33 \pm 49.28		0.99 \pm 0.13	5.89 \pm 1.72	1.49 \pm 0.07		5.85 \pm 1.47
γ -terpinene *	MH	99-85-4	1054	1054			6.71 \pm 2.49		2.49 \pm 0.13	14.14 \pm 2.5	1.26 \pm 0.14		56.98 \pm 34.51
acetophenone	Ketone	98-86-2	1059	1060				0.82 \pm 0.25			1.04 \pm 0.06		
trans-4-thujanol	Malcohol	17699-16-0	1065	1072									228.32 \pm 28.77
α -terpinolene	MH	586-62-9	1085	1081		2.75 \pm 0.68	77.93 \pm 20.61		5.43 \pm 0.18	42.58 \pm 11.77	3.58 \pm 2.41		99.38 \pm 51.21
p-cymenene	MD	1195-32-0	1089	1084				1.09 \pm 0.56					
linalool *	Malcohol	78-70-6	1095	1096		5.02 \pm 2.07			2.03 \pm 0.22		1.71 \pm 0.08		244 \pm 123.55
undecane *	Alkane	1120-21-4	1100	1100	2.8 \pm 0.66								
nonanal	Aldehyde	124-19-6	1100	1100	14.05 \pm 1.22	13.47 \pm 3.65	32.37 \pm 19.4	4 \pm 1.08	4.26 \pm 0.57		13.32 \pm 0.61		
phenyl ethyl alcohol	Benzenoids	60-12-8	1106	1111		4.25 \pm 1.9			2.43 \pm 0.57				
1-octen-3-yl-acetate	Maldehyde	2442-10-6	1110	1113									7.24 \pm 5.01
α -campholenal	Mketone	91819-58-8	1122	1118					1.04 \pm 0.15				2.59 \pm 0
allo-ocimene	MH	673-84-7	1128	1126			72.56 \pm 22.92						
cis-p-mentha-2.8-dien-1-ol	Malcohol	3886-78-0	1133	1131									1.53 \pm 0
trans-pinocarveol	Malcohol	547-61-5	1135	1132		0.74 \pm 0.16			2.05 \pm 0.08				1.16 \pm 0
camphor	Mketone	76-22-2	1141	1137		0.98 \pm 0.09			0.79 \pm 0.2			246.06 \pm 44.27	24.2 \pm 1.05
trans-3-pinanone	Mketone	547-60-4	1158	1154		2.15 \pm 0.53			0.46 \pm 0.07				
1-nonanol	Alcohol	143-08-8	1165	1161				0.28 \pm 0.1					
Borneol *	Malcohol	507-70-0	1165	1168									31.79 \pm 9.52
cis-3-pinanone	Mketone	14575-93-0	1172	1169					1.24 \pm 0.01				39.04 \pm 35.14
terpinen-4-ol	Malcohol	562-74-3	1174	1174		7.24 \pm 1.85		1.21 \pm 0.71	7.04 \pm 0.42		3.34 \pm 1.39		60.53 \pm 5.3
p-cymen-8-ol	Malcohol	1197-01-9	1179	1187			7.77 \pm 3.22		0.83 \pm 0.19	7.68 \pm 2.22			
α -terpineol *	Malcohol	98-55-5	1186	1189		1.77 \pm 0.4		1.85 \pm 1.14	1.74 \pm 0.22		3.79 \pm 0.53		635.57 \pm 101.45

Compound	Chemical family	CAS number	AI _{the}	AI _{exp}	<i>Cistus albidus</i>	<i>Cistus salvifolius</i>	<i>Cotinus coggygia</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Juniperus oxycedrus</i>	<i>Pinus halepensis</i>	<i>Pinus pinea</i>	<i>Rosmarinus officinalis</i>	<i>Thymus vulgaris</i>
myrtenol	Malcohol	515-00-4	1194	1194					0.64 ± 0.18				
dodecane *	Alkane	112-40-3	1200	1200		3.21 ± 1.18	1.87 ± 0.27		2.49 ± 0.07	2.31 ± 0.25			
decanal	Aldehyde	112-31-2	1201	1206	14.96 ± 1.28	2.99 ± 1.25	31.36 ± 11.87	1.5 ± 0.49	1.51 ± 0.4	50.03 ± 20.85	6.06 ± 1.21		
cis-carveol	Malcohol	1197-06-4	1226	1221							1.42 ± 0.07		25.92 ± 12.77
thymol methyl ether	Benzenoids	1076-56-8	1232	1265							10.59 ± 0.4		
bornyl acetate	MD	76-49-3	1254	1284								10.74 ± 2.5	4.87 ± 3.33
thymol	Benzenoids	89-83-8	1289	1285				0.7 ± 0.3	1.91 ± 0.3				11.68 ± 8.83
tridecane *	Alkane	629-50-5	1300	1300	7.61 ± 2.76	3.07 ± 1.83	5.9 ± 1.89			4.4 ± 2.94			
undecanal	Aldehyde	112-44-7	1305	1339				0.13 ± 0.05					
α-terpinyl acetate	MD	8007-35-0	1346	1343							7.57 ± 2.7		2425.13 ± 886.09
α-cubenene	SH	17699-14-8	1351	1347					1.23 ± 0.26				
α-ylangene	SH	14912-44-8	1373	1368							1.2 ± 0.38		
α-copaene	SH	3856-25-5	1374	1373		5.74 ± 1.49		1.27 ± 0.43	3.02 ± 0.44	11.05 ± 1.22	3.5 ± 0.15		
β-cubebene	SH	13744-15-5	1387	1387					0.43 ± 0.09		1.18 ± 0.4		
β-bourbonene	SH	5208-59-3	1387	1383					2.5 ± 0.26		1.33 ± 0.26		1.77 ± 0.96
1-tetradecene	Alkene	1120-36-1	1388	1391				1.58 ± 0.6					
tetradecane *	Alkane	629-59-4	1400	1400	52.45 ± 7.05		4.02 ± 0.9		1.05 ± 0.2	42.11 ± 3.65	2.27 ± 0.25		
longifolene *	SH	475-20-7	1407	1401							3.31 ± 0.05		
cis-caryophyllene	SH	118-65-0	1408	1403		2.76 ± 2			1.31 ± 0.22				
α-gurjunene	SH	489-40-7	1409	1405				1.2 ± 0.48					
β-caryophyllene *	SH	87-44-5	1417	1422	4.61 ± 0.79	93.7 ± 20.85	33.02 ± 11.65	13.14 ± 3.85	68.74 ± 8.38	487.82 ± 78.48	73.86 ± 0.45	40.18 ± 6.49	46.15 ± 33.84
γ-maaliene	SH	20071-49-2	1435	1425					0.63 ± 0.1				
α-guaiene	SH	3691-12-1	1437	1437							5.71 ± 3.76		
aromadendrène	SH	109119-91-7	1439	1439		1.38 ± 0.44		1.98 ± 0.87			10.18 ± 6.53		
α-humulene *	SH	6753-98-6	1452	1452		20 ± 4.78	23.12 ± 5.51	3.4 ± 0.68	15.62 ± 1.73	259.68 ± 39.6	13.54 ± 3.17		
β-farnesene *	SH	18794-84-8	1456	1458		2.92 ± 0.7			1.28 ± 0.12	1.02 ± 0.53			
allo-aromadendrene	SH	25246-27-9	1458	1461	20.15 ± 4.14			4 ± 1.79					3.88 ± 0.76
γ-murolene	SH	30021-74-0	1474	1476		1.86 ± 0.51		0.62 ± 0.28	2.47 ± 0.14		3.63 ± 1.89		
ar-curcumene	SH	644-30-4	1479	1482	13.43 ± 1.9	1.1 ± 0.38							
α-amorphene	SH	20085-19-2	1483	1477					6.56 ± 0.36				
D-germacrene	SH	23986-74-5	1484	1479				0.5 ± 0.22	1.28 ± 0.28	1.27 ± 0.44	10.7 ± 0.33		
trans-beta-ionone	SH	14901-07-6	1487	1486		1.81 ± 0.39					1.74 ± 0.28		
β-selinene	SH	17066-67-0	1489	1490		5.47 ± 1.06		0.64 ± 0.22			5.86 ± 1.29		
δ-selinene	SH	28624-23-9	1492	1488				0.83 ± 0.22					
valencene	SH	4630-07-3	1496	1490					2.64 ± 0.2				
α-selinene	SH	473-13-2	1498	1492					1.71 ± 0.08		10.73 ± 9.6		
bicyclogermacrene	SH	67650-90-2	1500	1495				11.25 ± 4.2					
α-murolene	SH	31983-22-9	1500	1500		4.51 ± 0.63	0.26 ± 0.26	0.84 ± 0.15	2.68 ± 0.3	4.69 ± 0.61	4.89 ± 1.07		1.33 ± 0.8
pentadecane	Alkane	629-62-9	1500	1500							9.06 ± 1.72		
β-bisabolene	SH	495-61-4	1505	1509	5.81 ± 2.09		36.02 ± 15.93	0.65 ± 0.11		48.82 ± 9.8			
γ-cadinene	SH	39029-41-9	1513	1513			17.15 ± 8.5		6.25 ± 0.22	7.25 ± 1.28	3.71 ± 1.41		2.41 ± 1.94
δ-cadinene	SH	483-76-1	1522	1523		5.68 ± 1.11		1.08 ± 0.24	4.6 ± 0.21	5.16 ± 1.36	6.21 ± 0.06		2.26 ± 1.67

Compound	Chemical family	CAS number	AI _{the}	AI _{exp}	<i>Cistus albidus</i>	<i>Cistus salviifolius</i>	<i>Cotinus coggygia</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Juniperus oxycedrus</i>	<i>Pinus halepensis</i>	<i>Pinus pinea</i>	<i>Rosmarinus officinalis</i>	<i>Thymus vulgaris</i>
cis- α -bisabolene	SH	29837-07-8		1543		2.01 \pm 0.38			0.89 \pm 0.27				
α -calacorene	SH	21391-99-1	1544	1543							2.21 \pm 0.2		
spathulenol	OS	6750-60-3	1577	1575				0.97 \pm 0.66					
caryophyllene oxide *	OS	1139-30-6	1582	1580		3.59 \pm 0.51		0.58 \pm 0.03	1.07 \pm 0.04	138.77 \pm 23.69	3.28 \pm 2.42	14.49 \pm 6.16	39.55 \pm 38.76
hexadecane *	Alkane	544-76-3	1600	1600			38.92 \pm 19.2	0.83 \pm 0.26	0.6 \pm 0.05	10.99 \pm 0.96			
caryophylladienol II	OS	19431-79-9	1639	1633									1.85 \pm 1.14
1-heptadecene	Alkene	6765-39-5	1692	1693	15.42 \pm 2.3		80.14 \pm 44.9						

AI_{the} : Theoretical AI found in Adams (2007)

AI_{exp}: Experimental AI

MT: monoterpenes hydrocarbures; MD : monoterpenes derivatives ; Malcohol : monoterpenes alcohol ; Maldehyde : monoterpenes aldehyde ; Mketone : monoterpene ketones ; SH : sesquiterpene hydrocarbures ; OS : oxydenated sesquiterpenes

*: compounds whose commercial standard of high purity (< 99%) was used for identification and quantification purposes.

Suppl. Table 2 – Emission rates of compounds ($\text{ng.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$) from litter of 7 non-terpene storing species. Volatiles are classified according to the Arithmetic Index (AI). Values are mean \pm SE (n=3 to 10).

Compound	Chemical family	CAS number	AI _{the}	AI _{exp}	<i>Acer monspessulanum</i>	<i>Erica arborea</i>	<i>Quercus coccifera</i>	<i>Quercus ilex</i>	<i>Quercus pubescens</i>	<i>Quercus suber</i>	<i>Ulex parviflorus</i>
benzaldehyde	Aldehyde	100-52-7	952	953		4.06 \pm 0.22					
6-methyl-5-hepten-2-one	Ketone	110-93-0	981	985	0.59 \pm 0.2	10.61 \pm 0.55	6.08 \pm 2.7	0.9 \pm 0.54		2.45 \pm 0.49	
3-methyl-2(5H)-furanone	Ketone	22122-36-7		992			82.59 \pm 10.63				
octanal	Aldehyde	124-13-0	998	1000						0.2 \pm 0.31	0.84 \pm 0.02
2,4-heptadienal. (E,E)	Aldehyde	05/03/4313	1005	1006		2.16 \pm 0.58					
undecane*	Alkane	1120-21-4	1100	1100			2.32 \pm 0.45		6.56 \pm 3.52		
nonanal	Aldehyde	124-19-6	1100	1100	2.76 \pm 0.18	11.85 \pm 0.39	27.32 \pm 3.9	1.48 \pm 0.74	55.37 \pm 13.61	3.84 \pm 0.84	4.65 \pm 0.29
phenyl ethyl alcohol	Benzenoids	60-12-8	1106	1111		3.58 \pm 0.56					1.05 \pm 0.11
dodecane*	Alkane	112-40-3	1200	1200	1.67 \pm 0.1	4.66 \pm 0.39	4.97 \pm 0.77	5.19 \pm 2.62	6.86 \pm 3.96	9.49 \pm 1.78	1.03 \pm 0.01
decanal	Aldehyde	112-31-2	1201	1206	0.54 \pm 0.06	1.31 \pm 0.86	32.19 \pm 5.3		52.7 \pm 10.87	1.05 \pm 0.38	1.96 \pm 0.08
tridecane*	Alkane	629-50-5	1300	1300	0.32 \pm 0.14	1.59 \pm 0.1	26.03 \pm 5.68	0.98 \pm 0.49	47.08 \pm 22.19	2.88 \pm 0.4	0.91 \pm 0.07
1-tetradecene	Alkene	1120-36-1	1388	1391		0.55 \pm 0.28					
tetradecane*	Alkane	629-59-4	1400	1400	0.52 \pm 0.21		87.21 \pm 7.09		163.19 \pm 50.51		1.48 \pm 0.16
1-pentadecene	Alkene	13360-61-7		1500					29.62 \pm 9.91		
pentadecane*	Alkane	629-62-9	1500	1500			38.42 \pm 10.26		217.48 \pm 93.11		
hexadecane *	Alkane	544-76-3	1600	1600		0.54 \pm 0.27	17.45 \pm 1.99		26.42 \pm 6.04		1.52 \pm 0.02

AI_{the} : Theoretical AI found in Adams (2007)

AI_{exp}: Experimental AI

*: compounds whose commercial standard of high purity (< 99%) was used for identification and quantification purposes.

Suppl. Table 3 – Terpenic and non-terpenic BVOC emission rates ($\mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$) from litter of 9 terpene storing species. Values are mean \pm SE (n=3 to 10). MT refers to monoterpenes and ST refers to sesquiterpenes. MT Hydrocarbures and ST Hydrocarbures refer to non-oxygenated compounds.

Terpene storing species

	<i>Cistus albidus</i>	<i>Cistus salviifolius</i>	<i>Cotinus coggygria</i>	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Juniperus oxycedrus</i>	<i>Pinus halepensis</i>	<i>Pinus pinea</i>	<i>Rosmarinus officinalis</i>	<i>Thymus vulgaris</i>
MT Hydrocarbures	0.15 \pm 0.03	trace	3.06 \pm 0.67	0.05 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	0.44 \pm 0.05	0.30 \pm 0.01	0.40 \pm 0.06	0.72 \pm 0.10
MT Alcohols	–	trace	trace	0.09 \pm 0.07	trace	trace	trace	–	1.13 \pm 0.06
MT Ketones	–	–	–	–	–	–	–	0.25 \pm 0.04	0.05 \pm 0.01
MT Derivatives	–	–	–	–	–	–	trace	trace	1.99 \pm 0.26
MT Oxygenated	–	trace	trace	0.09 \pm 0.07	trace	trace	trace	0.26 \pm 0.05	3.16 \pm 0.33
Total MT	0.15 \pm 0.03	trace	3.07 \pm 0.67	0.14 \pm 0.09	0.07 \pm 0.01	0.45 \pm 0.05	0.32 \pm 0.01	0.66 \pm 0.10	4.62 \pm 0.86
ST Hydrocarbures	0.04 \pm 0.01	0.15 \pm 0.03	0.07 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	0.12 \pm 0.01	0.78 \pm 0.12	0.17 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01
ST Derivatives	–	–	–	–	–	0.14 \pm 0.02	–	trace	trace
Total ST	0.04 \pm 0.01	0.15 \pm 0.03	0.07 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	0.12 \pm 0.01	0.92 \pm 0.14	0.18 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.10 \pm 0.05
Total Terpenes	0.18 \pm 0.03	0.18 \pm 0.04	3.14 \pm 0.67	0.18 \pm 0.11	0.19 \pm 0.01	1.37 \pm 0.18	0.50 \pm 0.01	0.71 \pm 0.10	4.72 \pm 0.9
Alkanes	0.07 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01	0.09 \pm 0.04	trace	trace	0.11 \pm 0.01	trace	–	–
Alkenes	0.02 \pm 0.01	–	0.08 \pm 0.05	trace	–	–	–	–	–
Ketones	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Aldehydes	0.03 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.06 \pm 0.03	0.01 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01	0.05 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01	–	–
Benzenoids	–	trace	–	trace	trace	–	0.01 \pm 0.01	–	0.01 \pm 0.01
Total Non-terpenic	0.11 \pm 0.01	0.03 \pm 0.01	0.23 \pm 0.11	0.01 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.16 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	–	0.01 \pm 0.01
Total	0.30 \pm 0.03	0.21 \pm 0.05	3.37 \pm 0.63	0.20 \pm 0.11	0.21 \pm 0.01	1.52 \pm 0.19	0.54 \pm 0.01	0.71 \pm 0.10	4.74 \pm 0.91

trace: trace emission rates $< 0.01 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Suppl. Table 4 – Non-terpenic BVOC emission rates ($\mu\text{g}\cdot\text{gDM}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) and total emission from litter of 7 non terpenes storing plant species. Values are mean \pm SE (n=3 to 10).

	Non-terpene storing species						
	<i>Acer monspessulanum</i>	<i>Erica arborea</i>	<i>Quercus coccifera</i>	<i>Quercus ilex</i>	<i>Quercus pubescens</i>	<i>Quercus suber</i>	<i>Ulex parviflorus</i>
Alkanes	trace	0.01 \pm 0.01	0.18 \pm 0.02	0.01 \pm 0.01	0.47 \pm 0.15	0.01 \pm 0.01	trace
Alkenes	–	trace	–	–	0.03 \pm 0.01	–	–
Ketones	trace	0.01 \pm 0.01	0.09 \pm 0.01	trace	–	trace	–
Aldehydes	trace	0.02 \pm 0.01	0.06 \pm 0.01	trace	0.11 \pm 0.02	0.01 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01
Benzenoids	–	trace	–	–	–	–	trace
Total Non-terpenic	0.01 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01	0.32 \pm 0.03	0.01 \pm 0.01	0.61 \pm 0.16	0.02 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01

trace: trace emission rates $< 0.01 \mu\text{g}\cdot\text{gDM}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Suppl. Table 5 – Weight of each variable in Dim 1 and Dim 2 on the PCA.

	Dim 1	Dim 2
Monoterpene hydrocarbons	-0.61	0.63
Monoterpene alcohols	-0.65	0.21
Monoterpene ketones	-0.72	-0.29
Monoterpene derivatives	-0.78	-0.21
Sesquiterpene hydrocarbons	-0.61	0.69
Sesquiterpene oxygenated	-0.53	0.42
Alkanes	0.76	0.44
Alkenes	0.42	0.52
Ketones	0.4	-0.51
Aldehydes	0.74	0.46
Benzenoids	-0.5	-0.18

Suppl. Table 6 – Contribution of each compound to total litter emission of *P. halepensis* and *Q. pubescens* and their respective SOAP and POCP. Only compounds which represent 1% of total emission at least (bold-written) were used to calculate the global SOAP and POCP (Table 2) according to the formula shown at the bottom of the table.

Compound	Contribution (%)		SOAP	POCP
	<i>P. halepensis</i>	<i>Q. pubescens</i>		
isoprene	–	–	1,9 ^b	109,2 ^f
α-thujene	0,29	–	–	–
α-pinene	4,04	–	17,4 ^b	109,2 ^f
sabinene	2,36	–	18 ^a	109,2 ^f
myrcene	9,03	–	18 ^a	109,2 ^f
δ-3-carene	0,37	–	–	–
p-cymene	0,13	–	–	–
limonene	8,46	–	18 ^b	71 ^c
cis-β-ocimene	0,20	–	–	–
trans-β-ocimene	0,39	–	–	–
γ-terpinene	0,93	–	–	–
α-terpinolene	2,79	–	18 ^a	109,2 ^f
undecane	–	1,08	16,2 ^b	44,15 ^f
n-nonanal	–	9,15	0 ^a	64,1 ^f
p-cymen-8-ol	0,50	–	–	–
n-dodecane	0,15	1,13	34,5 ^a	44,15 ^f
n-decanal	3,28	8,71	0 ^a	64,1 ^f
tridecane	0,29	7,78	34,5 ^a	44,15 ^f
α-copaene	0,72	–	–	–
tetradecane	2,76	26,96	54,5 ^a	44,15 ^f
β-caryophyllene	31,99	–	51,1 ^d	109,2 ^h
α-humulene	17,03	–	51,1 ^d	109,2 ^h
β-farnesene	0,07	–	–	–
D-germacrene	0,08	–	–	–
α-muurolene	0,31	–	–	–
1-pentadecene	–	4,89	34,5 ^f	44,15 ^g
pentadecane	–	35,93	54,5 ^a	44,15 ^f
β-bisabolene	3,20	–	51,1 ^e	109,2 ^h
γ-cadinene	0,48	–	–	–
δ-cadinene	0,34	–	–	–
caryophyllene oxide	9,10	–	51,1 ^e	109,2 ^h
hexadecane	0,72	4,36	34,5 ^a	44,15 ^f

^a SOAP values estimated from the analogous species according to Dominutti et al. (2019)

^b from Derwent et al. (2010)

^c from Préndez et al. (2013)

^d values estimated using SOA mass yield as reference

^e equal to the mean value of β-caryophyllene and α-humulene by analogy to their chemical structures

^f from Dominutti et al. (2019)

^g equal to the n-dodecane value by analogy to its chemical structure

^h equal to monoterpenes values by analogy to their chemical structures

$$SOAP = \sum_{n=i} [contribution_i (\%) \times SOAP_i] ; POCP = \sum_{n=i} [contribution_i (\%) \times POCP_i]$$

Suppl Table 7 – Contribution of each compound to total litter emission of *P. halepensis* and *Q. pubescens* and their respective SOAP and POCP. Only compounds which represent 1% of total emission at least (bold-written) were used to calculate the global SOAP and POCP (Table 2) according to the formula shown at the bottom of the table.

Compounds	SOA Mass Yield %	Reference	SOAP ^a	SOAP ^α	SOAP ^{Iso}	SOAP ^{mean}
β-caryophyllene	68	Lee et al. (2006b)				
	103	Hoffmann et al. (1997)				
	37-79	Griffin et al. (1999b)		44,23	57,95	51,09
	20	Tasoglou and Pandis (2015)				
	61	Mean value				
α-humulene	65	Lee et al. (2006b)				
	32-85	Griffin et al. (1999b)		44,23	57,95	51,09
	61	Mean value				
α-pinene	31	Lee et al. (2006b)				
	30	Hoffmann et al (1997)				
	20,9	Jaoui and Kamens (2003)	17,40			
	3-27	Griffin et al. (1999)				
	30	Bruns et al. (2015)				
	24	Mean value				
Isoprene	2	Lee et al. (2006)				
	1-3	Kroll et al. (2005)	1,90			
	2	Mean value				

SOAP^a obtained from Derwent et al., 2010

SOAP^α calculated using SOA mass yields and α-pinene as reference

SOAP^{Iso} calculated using SOA mass yields and isoprene as reference

SOAP^{mean} of the SOAP calculated using α-pinene and isoprene as reference

Chapitre IV :

Impact de la décomposition sur l'émission de COVB de la litière de *Pinus halepensis*



Pin d'Alep dans la forêt de Fontblanche

Résumé

Il est largement admis que les composés organiques volatils biogènes (COVB) contribuent à la fois à la chimie de l'atmosphère et au fonctionnement des écosystèmes. Alors que la canopée forestière est reconnue comme une source majeure de COVB, les émissions provenant de la litière ont été très peu explorées. Le but de cette étude était de caractériser quantitativement et qualitativement les émissions de COVB (C₁-C₁₅) de la litière de *Pinus halepensis*, l'une des principales espèces de conifères méditerranéens, à partir d'expérimentation de décomposition de la litière de 15 mois. Des aiguilles sénescents de *P. halepensis* ont été collectées et placées dans 42 litterbags où elles ont été décomposées *in situ*. Les litterbags ont été collectés tous les 3 mois et les émissions de COVB des litières ont été étudiées *in vitro* en utilisant des analyses en ligne (PTR-ToF-MS) et hors ligne (GC-MS). Les résultats ont montré une grande diversité de COVB (58 composés détectés), avec une forte variation qualitative et quantitative dans le temps. Les émissions totales maximales de COVB ont été observées après 3 mois de décomposition où elles représentaient 9,18 $\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{MS}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et étaient principalement composées d'émissions de terpènes (par exemple α -pinène, terpinolène, β -caryophyllène). À ce stade, le méthanol, l'acétone et l'acide acétique étaient les principaux volatils non terpéniques représentant respectivement jusqu'à 26 %, 10 % et 26 % des émissions totales. Cette étude donne un aperçu de l'évolution des émissions de COVB provenant de la litière ainsi que du processus de décomposition et contribuera ainsi à mieux comprendre la dynamique et les sources d'émission de COVB dans les pinèdes méditerranéennes.

Mots clés : Émissions de COVB, *Pinus halepensis*, litterbag, terpènes, méthanol

Volatilome of Aleppo Pine litter over decomposition process

Viros J.^{1*}, Ormeno E.¹, Temime-Roussel B.², Santonja M.¹, Wortham H.², Fernandez C.¹

¹ Aix Marseille Univ, Avignon Université, CNRS, IRD, IMBE, Marseille, France.

² Aix Marseille Univ., CNRS, LCE, Laboratoire de Chimie de l'Environnement, Marseille, France

* Viros Justine corresponding author: justine.viros@imbe.fr ; +33 4 13 55 11 62

Aix-Marseille Université – Bâtiment Sciences Naturelles – 3 place Victor Hugo 13003
Marseille

Text for online cover image

We investigated the evolution of the BVOC emissions from the litter of *Pinus halepensis* during a 15 month field decomposition experiment. High variability of emissions over decomposition was showed using on-line and off-line measurements performed *in vitro*. Major compounds observed were monoterpenes, sesquiterpenes and methanol and their quantity and quality (terpenic composition) varied over sampling times with a high peak after 3 months of litter decomposition and, for a lesser extent, after 6 months for terpenic emission. We confirmed the importance of the decomposition time to evaluate the contribution of *P. halepensis* to global BVOC emission.

Abstract

Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) are largely accepted to contribute to both, atmospheric chemistry and ecosystem functioning. While the forest canopy is recognized as a major source of BVOC, emissions from plant litter have scarcely been explored with just a couple of studies being focused on emission patterns over litter decomposition process. The aim of this study was to quantitatively and qualitatively characterize BVOC emissions (C₁-C₁₅) from *Pinus halepensis* litter, one of the major Mediterranean conifer species, over a 15 month litter decomposition experiment. Senescent needles of *P. halepensis* were collected and placed in 42 litterbags where they underwent *in situ* decomposition. Litterbags were collected every 3 months and litter BVOC emissions were studied *in vitro* using both on-line (PTR-ToF-MS) and off-line analyses (GC-MS). Results showed a large diversity of BVOC (58 compounds detected), with a strong variation over time. Maximum total BVOC emissions were observed after 3 months of decomposition with 9.18 $\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ mainly composed by terpene emissions (e.g. α -pinene, terpinolene, β -caryophyllene). At this stage, methanol, acetone and acetic acid were the most important non-terpenic volatiles representing respectively up to 26%, 10% and 26% of total emissions. This study gives an overview of the evolution of BVOC emissions from litter along with decomposition process and will thus contribute to better understand the dynamics and sources of BVOC emission in Mediterranean pine forests.

Keywords: BVOC emissions, *Pinus halepensis*, litterbag, terpenes, methanol

Introduction

Terrestrial ecosystems are the major source of Biogenic Volatiles Organic Compounds (BVOC) through emissions from foliage of living plants (Navarro et al., 2014) and, to a lesser extent, leaf litter (Greenberg et al., 2012). BVOC emissions have an important effect on atmospheric chemistry (Kesselmeier and Staudt, 1999) through photochemical reactions with oxidants that lead to the formation of tropospheric ozone and secondary organic aerosols (Becker et al., 1990; Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999b; Ibald-Mulli et al., 2002; Lipinski, 2011). BVOC released to the air by living plants and their litter also act as allelochemicals involved in seed germination, plant growth and health of neighboring species thus shaping plant community composition and functioning (Kegge and Pierik, 2010; Santoro et al., 2011; Brillì et al., 2019; Santonja et al., 2019; Ormeño et al., 2020b).

BVOC emissions from living plants, well characterized since the '80, consist of terpene compounds (the major class), methanol and its catabolic products (formaldehyde, formic acid), fatty acid derivatives (e.g. low chain alkanes) and phenylpropanoids including benzenoids (benzaldehyde) and simple phenolics (Gómez and Baldasano, 1999; Keenan et al., 2009b; Owen et al., 1997, 2001). Factors driving their emission are also well known, with light, temperature and water availability being the main drivers (Kesselmeier and Staudt, 1999; Guenther et al., 2000; Degenhardt et al., 2009; Genard-Zielinski et al., 2014; Saunier et al., 2017a, 2017b).

Contrastingly, little is known about BVOC emissions from plant litter, although Zimmerman et al. (1978) identified pasture litter as a potential source of BVOC. More than two decades later, Isidorov and Jdanova (2002) showed that litter of 5 different tree species (*Quercus robur* L., *Populus tremula* L., *Populus balsamifera* L., *Betula pendula* Rothh, *Salix* sp.) emitted both non-terpenic BVOC (e.g. alkanes, alcohols, esters), and terpenic BVOC (e.g. β -pinene, myrcene, limonene) with contrasting emissions between species.

BVOC emissions from litter vary according to biotic and abiotic factors as emission can result from either abiotic (e.g. desorption of BVOC from the litter surface, volatilization from terpene pools such as resin canal, glandular trichome) and biotic processes (e.g. microbial activity; Leff and Fierer, 2008; Aaltonen et al., 2013; Raza and Shen, 2020). Among biotic factors, litter emissions vary according to plant species identity with coniferous species (e.g. *Pinus sylvestris* L., *Picea abies* (L.) Karst) being emitters of a large variety of BVOC (terpenes, alkanes, phenols, aldehydes; Isidorov et al., 2010, 2003). The existence of secretory cavities in needles account for a reservoir where important amounts of terpenoids (monoterpenes and sesquiterpenes) are stored (Ormeño et al., 2009; Tang et al., 2019), partly explaining terpene

emissions from needle litter. Moreover, Gray et al., (2010) showed that BVOC emissions from litter of 12 plant species (*Centaurea maculosa* Lamk., *Eucalyptus* sp., *Fraxinus pennsylvanica* Marshall, *Miscanthus* sp., *Pinus contorta* Douglas ex Loudon, *Pinus ponderosa* Douglas ex C. Lawson, *Populus deltoides* (Bartr.) Marsh., *Populus tremuloides* L., *Quercus macrocarpa* Michx., *Quercus rubra* L., *Rhododendron maximum* L., *Thinopyrum intermedium* (Host)), vary through decomposition time and attributed major emissions to biotic volatiles coming from microbial metabolism since autoclaved litter released lower emission rates. Fungi and bacteria are indeed known to release BVOC (e.g. methanol, ethanol; Misztal et al., 2018) as shown in the mVOC 2.0 database (Lemfack et al., 2018). Litter emissions are also positively influenced by air temperature and litter humidity as shown for *P. ponderosa* Douglas ex C. Lawson (Greenberg et al., 2012).

Pinus halepensis Mill. is probably one of the main sources of BVOC emissions in coniferous forests in the Mediterranean region where it covers up to 3.5 million ha only in the Western Mediterranean region and represents 20 % of the total French forest surface (208 000 ha; Simon et al., 2001). This typical Mediterranean species possesses thermophile and heliophile characteristics and is thus highly adapted to the Mediterranean climate which features relatively dry and hot summers (Rameau et al., 2008). This is also a pioneer and expansionist species (Quézel and Médail, 2003), which partly own these features to the remarkable diversity and amounts of specific compounds it produces (terpenes and polyphenols; Chomel et al., 2014) which influence (often negatively) germination and growth of the surrounding plant species (Fernandez et al., 2013b; Santonja et al., 2019). Based on the important litter amounts produced (150 to 530 g.m⁻².yr⁻¹; Arianoutsou and Radea, 2000), litter from *P. halepensis* forests could also contribute to BVOC emissions.

Only two previous studies have addressed emission of BVOC over litter decomposition. Gray et al. (2010) studied emissions from cut litter of 12 plant species incubated for 20 days at 22 °C using a PTR-MS and detected volatiles such as methanol, acetone and terpenoids. Isidorov et al. (2010) performed measurements of *P. sylvestris* and *P. abies* litter emissions during a 490 days field litterbag decomposition experiment using Solid Phase MicroExtraction (SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) as collection and analysis techniques. This study reported semi-quantitative and qualitative differences of terpenoid emissions through a long decomposition period.

Given the importance of BVOC emissions in both air chemistry and ecosystem functioning, the aim of the present study was to characterize (quantitatively and qualitatively) BVOC emissions from *P. halepensis* over a 15 month field decomposition experiment using,

for the first time, both, off-line and on-line measurements. Since air and needle humidity also vary over the decomposition process, we also investigated the influence of these two abiotic factors to understand emission variability through decomposition. We hypothesized that there would be higher and more diverse emissions at the beginning of the decomposition time since terpene storage structures could provide terpene emissions.

Material and methods

1. Study site and litter decomposition experiment

The study was performed in the Fontblanche forest (43°14'45.8"N 5°39'51.2"E), located 680 m above the sea level in Southern France, (PACA-Sud Region), where *Pinus halepensis* Mill. is widely spread (3 500 000 ha; Vennetier et al., 2010). This forest - managed by INRAE (Institut National de la Recherche pour l'Agriculture, l'alimentation et l'Environnement) of Avignon - is equipped with soil humidity and temperature sensors (Table 1).

Freshly fallen needles of *P. halepensis* were collected from 8 individuals between mid-July and mid-August 2017 using litter trap nets to collect them as they fell, avoiding needles to touch the ground and stored in a thick paper bag at the ambient temperature before they were put *in situ* to decompose. A litterbag approach was used for litter decomposition (Santonja et al., 2015). Litterbags (15 × 15 cm, mesh size of 6 mm) filled with 17.0 g of senescent needle (15.9 g of dry weight) were placed in the Fontblanche forest floor in October 2017. Seven litterbags were collected every three months for a total of 5 sampling times in the field (t = 3, 6, 9, 12 and 15 months) in addition to an initial sampling corresponding to 7 litter samples the day of litterbag deposition (t = 0 month). After collection, litter was stored at 4 °C before being studied in the laboratory in terms of terpenic and non-terpenic emissions.

2. Litter moisture content and remaining mass

For each sampling time, litter moisture content (%) was measured as the difference between fresh and oven-dried litter at 60 °C for 3 days. Three fresh litter subsamples (of 3 g each) per litterbag were used to estimate litter moisture content. These subsamples were different from those used for volatile measurements. Remaining litter mass (g) was estimated as the total oven-dried litter mass in each litterbag.

3. BVOC measurements

Every 3 months litterbags were collected and brought to the laboratory to be stored at 4 °C. The day before experiment they were opened, weighted and litter was let one night at room temperature to perform a temperature level from the 4 °C to the 30 °C of the experiment. Ten

grams of litter were placed inside a Pyrex® jar (1.2 L), while another identical jar was left empty (control). A dynamic pull-push system was used to collect BVOC released by litter and consisted of pulling up air out ($0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) from the jars while flushing an excess constant flow ($0.15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) of air through the jars. Air flows were regulated with mass flow controllers (MFC, $0-1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, Bronkhorst). Air entering the jars was previously filtered using drierite (Hammond Company; to prevent humidity excess enter the MFC), active charcoal (Sigma Aldrich, untreated, mesh ≤ 5) to avoid sampling BVOC from outside the system and an ozone filter conditioned as previously described (Pollmann et al., 2005; Genard-Zielinski et al., 2015; Saunier et al., 2017b) to impede O_3 reaction with BVOC within the jars. Temperature and humidity of the air inside the jars were measured using a metallic iButton® Datalogger. To ensure complete removal of microorganisms, BVOC trace and plant debris between samples, the jar were rinsed with water and then ethanol (70%), and put inside a muffle furnace at 400°C for 4h. Prior to the measurements, the jars were closed and conditioned at 30°C for 2 hours in a stove. The jars were then continuously flushed as previously described for 170 minutes. For the first 130 minutes the BVOC exiting the jars were measured using a Proton Transfer Reactor - Time of Flight - Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS) sequentially operated in fast-GC and on-line mode, before being sampled for subsequent off-line analysis for an additional time of 40 minutes.

4. On-line BVOC collection and analysis

On-line emissions measurements were carried out using a commercial PTR-ToF-MS (8000 instrument, Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) alternately connected to the jars with and without the litter. The switch between both samples was operated by a multi-position common outlet flow path selector valve system (Vici). Mass spectra were recorded up to m/z 500 with a time resolution of one minute. The analysis was then performed when the signal was stable which corresponds to the period between 80 and 110 min after the system was connected to the analytical instrument.

The instrument was operated at a chamber pressure of 2.25 mbar, using drift tube voltage and temperature of 495 V and 380 K respectively, corresponding to an E/N ratio (electric field strength over buffer gas number density) of $\approx 125 \text{ Td}$ ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$). The Tofware software (version 2.5.10, TOFWERK AG, Thun, Switzerland; PTR module as distributed by Ionicon Analytik GmbH), running in the Igor Pro 6.3 environment (version 6.3, Wavemetrics Inc.) was used for postprocessing the mass spectra (exact mass calibration, determination of the atomic composition and fitting of the peak detected). Ion assignment relies on both fast-GC

measurements and examination of the memory effect (i.e the time required for signal stabilization after the switching of the valve). The combination of both approaches was particularly helpful to unambiguously attribute ions to different terpenes. These species are known to produce similar product ions (Kim et al., 2009; Kari et al., 2018). Quantification was based on the on-line measurements. Mixing ratios were calculated using proton transfer rate constants k ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$), the reaction time in the drift tube and the experimentally determined relative ion transmission efficiency. The relative ion transmission efficiency was assessed using a standard gas calibration mixture containing 14 aromatics with molecular weight covering the range 78-180 g.mol^{-1} at 100 ppb each in nitrogen (TO-14A Aromatics Mix Restek Corporation, Bellefonte, USA). For the 12 species listed in 3.2, the proton transfer rate constants k given by Cappellin et al. (2012) at 120 Td were used. Otherwise, a default value of $2.10^{-9} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ was used.

Emissions rates (ER) from BVOC at 30 °C, were calculated by considering the BVOC concentrations at the inlet and outlet of the jars using this equation:

$$ER = \frac{Q_0 * (C_{out} - C_{in})}{B}$$

where ER ($\mu\text{g}_{\text{BVOC}}.\text{g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, hereafter noted as $\mu\text{g}.\text{g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), Q_0 is the flow rate of the air introduced into the chamber ($\text{L}.\text{h}^{-1}$), C_{out} and C_{in} are the concentrations in the outflowing and inflowing air respectively ($\mu\text{g}_{\text{BVOC}}.\text{L}^{-1}$) and B is the total dry biomass matter (g_{DM}).

5. Off-line BVOC collection and analysis

BVOC were collected for 40 min at a flow of 0.1 $\text{L}.\text{min}^{-1}$ on glass cartridges (20 cm height; 10.5 mm external diameter) filled with Tenax TA (0.05 g, Agilent technologies, 20 - 35 mesh) and (0.12 g; Carbotrap Graphitized Carbon Black n°20287 ; Sigma Aldrich). These cartridges were previously conditioned for 3 h at 300 °C using a conditioner (TERA environment; RT-12-CN-3601-01) connected to a constant nitrogen flow (Nitrogen 4.5, purity 99.995%).

Analysis was performed by thermal desorption (TDS3/CIS4, Gerstel®) coupled to gas chromatography / mass spectrometry (GC, 6890N, MSD 5973 Agilent Technologies®). The BVOC trapped on the cartridges were first transferred to a cryotrap (Cooled Injection System, Gerstel) using a ramp of temperature (50 °C - 250 °C, 3 °C. s^{-1} held for 15 min), at a constant flow (50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$) of helium. The cryotrap was then heated from -50 to 250°C in 25 seconds to desorb the analytes into the capillary column (HP5-MS, 30 m length, 0.25 mm diameter, 0.25 μm film thickness, Agilent Technologies®). The GC temperature program was 40°C isotherm

for 5 minutes and up to 280 °C at a rate of 3 °C.min⁻¹ with a constant helium flow of 1.0 mL.min⁻¹. The area of the different peaks in the chromatograms was used to calculate the relative contribution of the different compounds to total emissions from each class of compounds (e.g. monoterpenes, sesquiterpenes). Peak identification was carried out by using both standards of high purity (>99%, Sigma Aldrich®, France) and mass spectra library searches (NIST library). An additional criterion for peak identification was based on the Kovats retention index from Adams (2007).

6. Statistical analysis

We used the R software (version 3.4.X, R Core Team 2017) and the agricolae package to perform the statistical analyses. Differences in remaining litter mass, litter moisture content and BVOC emissions among the 6 decomposition times (i.e. from 0 to 15 months) were tested using a Kruskal Wallis test, followed by a post hoc Fischer LSD test. Finally, Pearson correlations between the several BVOC emission variables and litter moisture were performed.

Results

1. Litter mass loss and moisture content

Litter remaining mass inside the litterbag dropped from 15.9 g_{DM} at the beginning to 9.3 g_{DM} (42 % loss) after 15 months of field decomposition (**Figure 20A**). The highest litter mass loss occurred during the first 3 months with a loss of 15.4%.

Litter moisture content of samples ranged from 6.2% to 68.7% over the studied period with the maximum humidity occurring in the 3rd, 12th and 15th months of decomposition. Accordingly, the 3rd month and 15th month of the experiment correspond to winter time and the 12th month to autumn time (Table 1, **Figure 20B**).

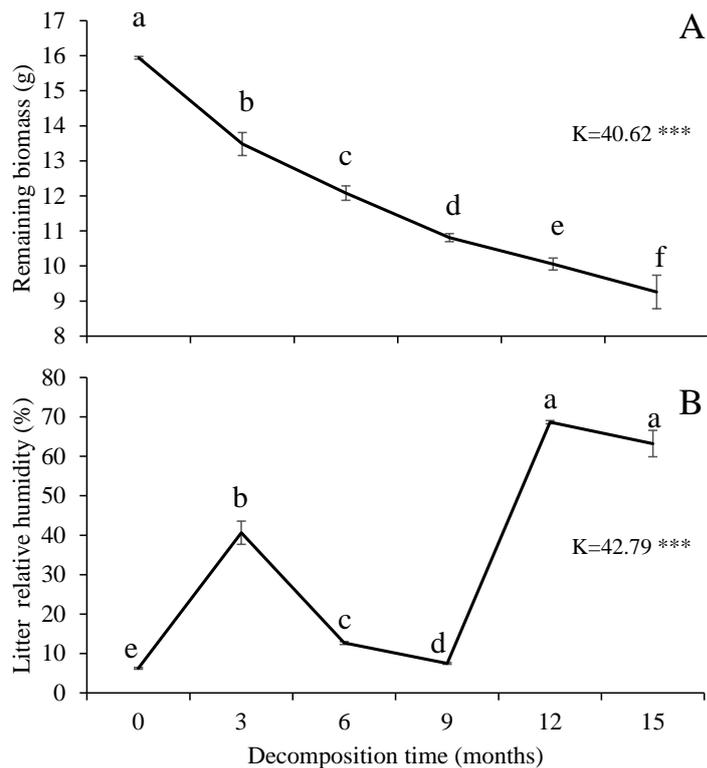


Figure 20 – Remaining litter mass (g_{DW}) (A) and litter relative humidity (%) (B) through the decomposition experiment. Values are mean \pm SE; $n=7$. K -values and associated P -values (***) for $P < 0.001$) are indicated. Different letters denote significant differences between decomposition times with $a > b > c > d > e > f$ (Fisher LSD post-hoc tests).

Table 3 – Mean temperature and air humidity in the forest site during the litter decomposition experiment.

Months	Season	Mean Air temperature ($^{\circ}C$)	Minimum Air temperature ($^{\circ}C$)	Maximal Air temperature ($^{\circ}C$)	Mean air humidity (%)	Cumulated Precipitation (mm)
0 – 3	Autumn	10.3 ± 2.8	-2.2	23.8	66.8 ± 2.8	105.8
3 – 6	Winter	6.9 ± 1.6	-3.8	16.2	74.8 ± 1.3	201.8
6 – 9	Spring	16.5 ± 1.8	4.4	28.6	70.5 ± 2.8	242.2
9 – 12	Summer	22.6 ± 1	12.8	33.5	58.9 ± 1.8	102.0
12 – 15	Autumn	10.6 ± 1.9	-2.6	24.4	73.1 ± 4.3	500.6

2. BVOC diversity

A list of 63 individual ion peaks was obtained from the investigation of the time-resolved mass spectra provided by the PTR-ToF-MS. (Appendix 1). Eight compounds (formaldehyde, methanol, acetaldehyde, formic acid, ethanol, acetone, acetic acid, benzaldehyde) and four compound groups (monoterpenes, oxygenated monoterpenes, sesquiterpenes, oxygenated sesquiterpenes), representing 78 % of the total BVOC emission, were deeply studied to understand their evolution through the decomposition process. As a whole, this study showed a strong variation of total BVOC emission from *P. halepensis* litter both quantitatively (from 9.18 $\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ after 3 months to 0.57 $\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ after 12 months of decomposition; Table 2) and qualitatively as the most emitted monoterpenes varied over decomposition time. For example, terpinolene was the most emitted monoterpenes at the senescent time while α -pinene was the most emitted monoterpenes after 6 months of decomposition.

Table 4 – Effects of decomposition on measured emission compounds, remaining biomass and mass water content of the litter. *K*-values and associated *P*-values (***) for $P < 0.001$ are indicated.

	<i>K</i> -value	<i>P</i> -value
Remaining litter mass	40.62	***
Litter water content	42.79	***
Formaldehyde	41.81	***
Methanol	41.31	***
Acetaldehyde	31.89	***
Formic Acid	30.72	***
Ethanol	33.92	***
Acetone	25.59	***
Acetic Acid	37.44	***
Benzaldehyde	16.08	***
Monoterpenes	41.55	***
Oxygenated monoterpenes	39.01	***
Sesquiterpenes	40.80	***
Oxygenated sesquiterpenes	36.30	***

3. Non-terpenic emissions

Non-terpenic emissions were only higher than terpenic emissions at the initial stage when senescent needles had not undergone decomposition yet. At this stage, the total non-terpenic emission rate was $2.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and declined progressively up to $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ after 15 months of decomposition (**Figure 21**).

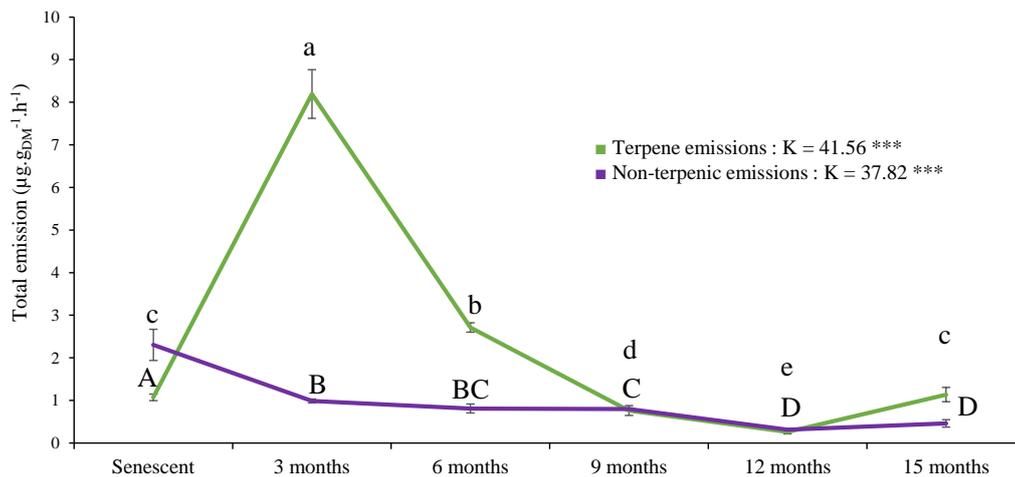


Figure 21 – Evolution of non-terpenic (purple line) and terpenic emissions (green line) from *P. halepensis* litter through the decomposition experiment. Values are mean \pm SE; $n=7$. K -values and associated P -values (***) for $P < 0.001$ are indicated. Different letters denote significant differences between decomposition times with $a > b > c > d > e$ (Fisher LSD tests).

There were also important qualitative differences through the decomposition process although the three most emitted compounds were always methanol, acetic acid and acetone (**Figure 22**).

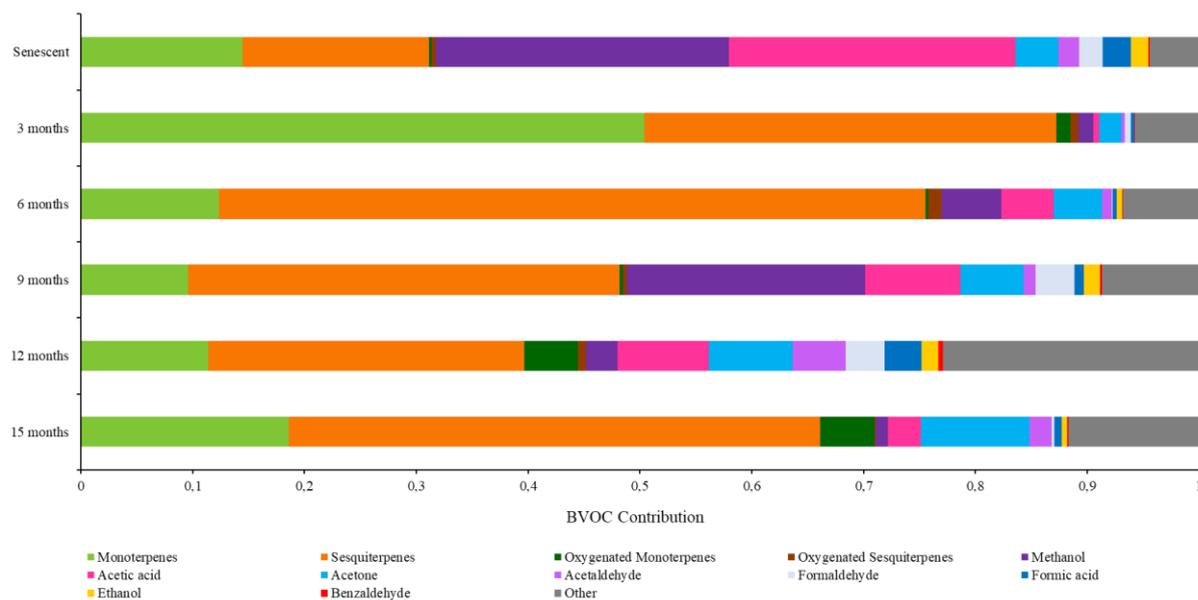


Figure 22 – Contribution (%) of the twelve major BVOC to the total emissions across the 6 sampling times (from 0 to 15 months of decomposition). Values are mean; n=7.

Methanol was the most emitted compound from *P. halepensis* senescent needles ($0.89 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Its emission declined rapidly after 3 months of decomposition ($0.12 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), showed a slowly rise after 9 months and declined thereafter until negligible emission rates ($< 0.01 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; **Figure 23C**). Ethanol showed a similar pattern as methanol although it exhibited smaller emission rates (**Figure 23J**). Likewise, acetic acid showed its highest emission rate for senescent needles ($0.87 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) and lower emissions after 3, 12 and 15 months of decomposition ($0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; **Figure 23D**). Variations of acetone emission contrasted to the compound cited above, with maximum emission rates after 3, 6 and 15 months (0.18 , 0.15 and $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ respectively) and the lowest emission rate after 12 months of decomposition ($0.04 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; **Figure 23E**). Also, formaldehyde peaked up after 6 months of decomposition while similar moderate emissions were recorded at 3 and 9 months of decomposition ($\sim 0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ each; **Figure 23I**). Benzaldehyde exhibited the lowest emission rates with emissions $< 0.005 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (**Figure 23L**).

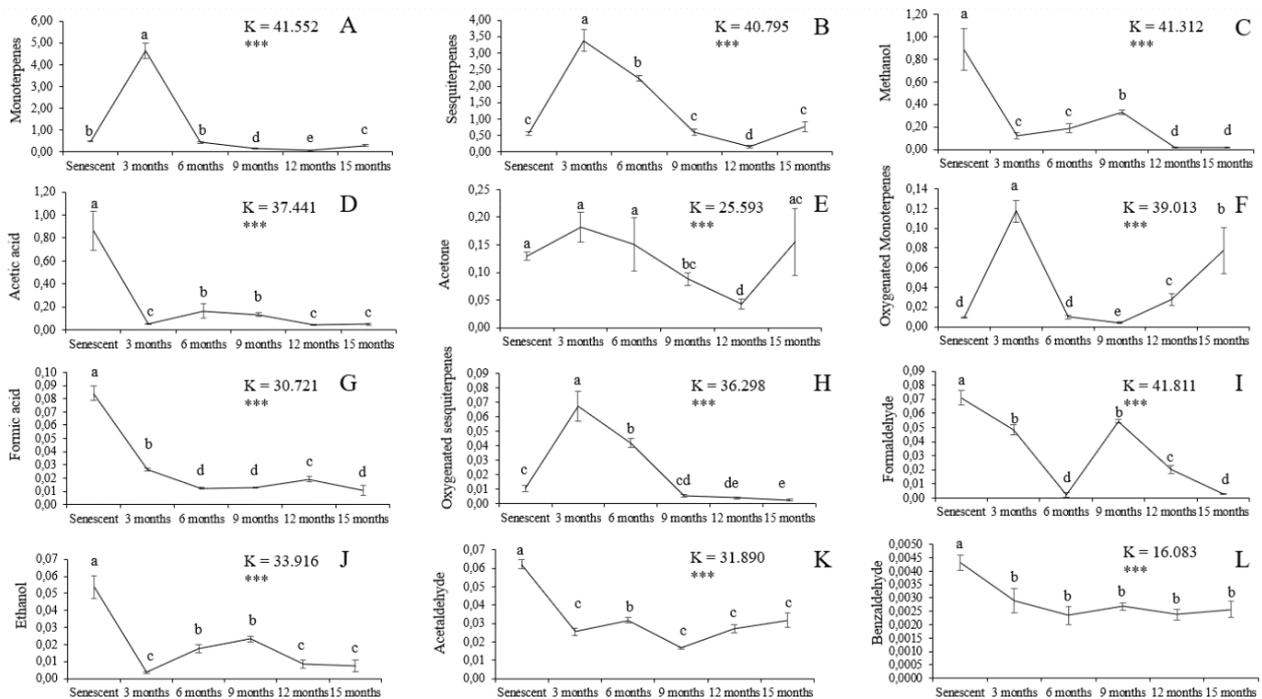


Figure 23– Litter emission rates ($\mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$) of the 12 BVOC emitted across the 6 sampling times (from 0 to 15 months of decomposition). Values are mean \pm SE; $n=7$. K -values and associated P -values (***) for $P < 0.001$ are indicated. Different letters denote significant differences between decomposition times with $a > b > c > d > e$ (Fisher LSD tests).

4. Terpenic emissions

Terpenic compounds were the most emitted compounds and contributed from 71% to 89% of the total emissions after 3, 6 and 15 months of decomposition. After 9 and 12 months, terpene and non-terpene emissions were similar (Figs. 2 and 3). Senescent needles represented 32% of total emission. Non-oxygenated monoterpenes and sesquiterpenes represented the major terpenic fraction.

Monoterpenes featured the highest emission rates after 3 months of decomposition ($4.63 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$), lower emissions at senescent stage, 6, 9 and 15 months of decomposition (from 0.15 to $0.49 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$) and negligible emission at 12 months of decomposition ($< 0.1 \mu\text{g.gDM}^{-1}.\text{h}^{-1}$; **Figure 23A**). The emitted monoterpenes profile also changed along with the decomposition. The six most emitted monoterpenes were α -pinene, terpinolene, Δ -3-carene, limonene, sabinene and β -myrcene. After 3 months of decomposition emissions were characterized by a high proportion of terpinolene. α -pinene occurred all along the decomposition process and was the major monoterpene after 6, 12 and 15 months of decomposition (**Figure 24A**).

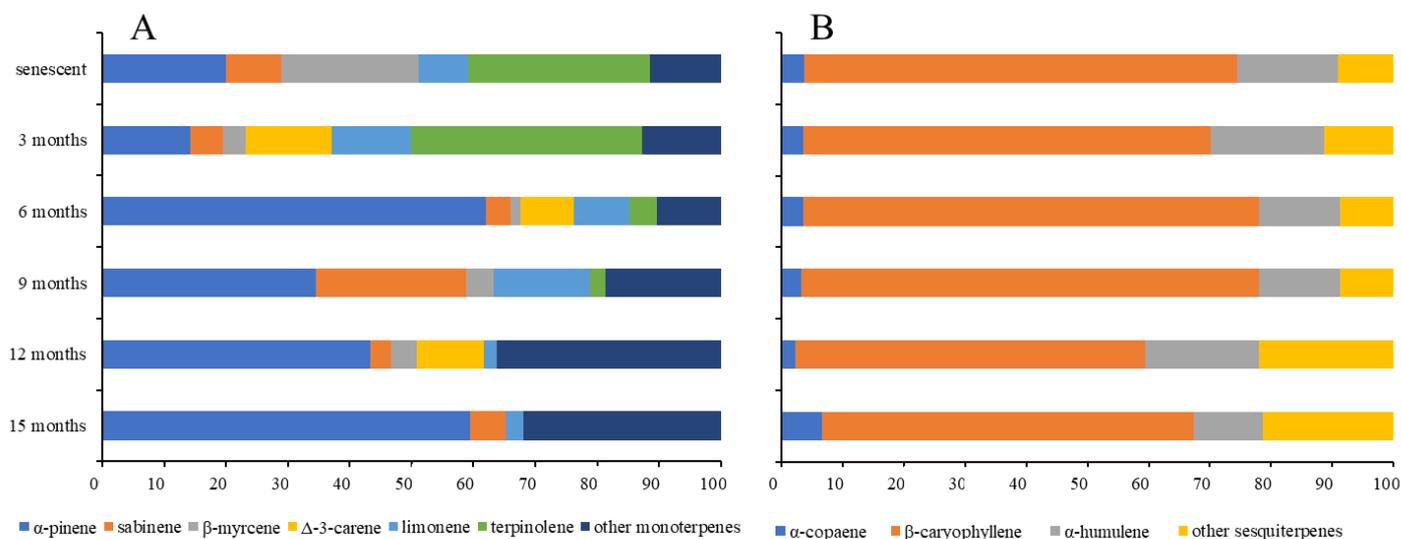


Figure 24 – Contribution (%) of the major monoterpenes to the total monoterpene emissions (m/z 136) (A) and contribution of the major sesquiterpenes to total sesquiterpene emissions (m/z 204) (B) across the 6 sampling times (from 0 to 15 months of decomposition).

Major (non-oxygenated) sesquiterpene emissions occurred after 3 and 6 months decomposition (respectively 3.38 and $2.22 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) while lower emissions were recorded at senescent stage, 9, 12 and 15 months of decomposition (from 0.76 to $0.16 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Figs. 3 and 4B). Major sesquiterpenes were caryophyllene (from 57 to 75 % of total sesquiterpenes), humulene (13 to 19 %) and copaene (2 to 7 %; **Figure 24B**).

Oxygenated monoterpenes showed higher emission rates after 3 months of decomposition ($0.12 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) compared to senescent needles and later decomposition times. Emissions after 12 and 15 months of decomposition showed a slightly increasing emission (0.03 and $0.08 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ respectively).

Oxygenated sesquiterpenes showed the highest emission rates after 3 and 6 months of decomposition (respectively 0.68 and $0.42 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), while negligible emission were monitored during the rest of the experiment ($\leq 0.01 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$; **Figure 23H**).

5. Relationships between compound emissions rates

Some volatiles (formaldehyde, methanol, ethanol, acetic acid) were negatively correlated with litter moisture content (from $r = -0.64$ to $r = -0.50$). Strong correlations were observed between the emissions of highly volatile compounds (**Figure 25**), such as for example between methanol and ethanol ($r = 0.87$), methanol and acetic acid ($r = 0.95$), acetaldehyde and formic acid ($r = 0.84$), or ethanol and acetic acid ($r = 0.89$). Also, strong correlations were found between terpenic compounds (**Figure 25**), such as between monoterpenes and sesquiterpenes ($r = 0.82$) or between sesquiterpenes and oxygenated sesquiterpenes ($r = 0.83$). More

importantly, the total emission was highly correlated to terpenic emission and specifically to monoterpenes ($r = 0.94$) and sesquiterpenes $r = (0.90)$.

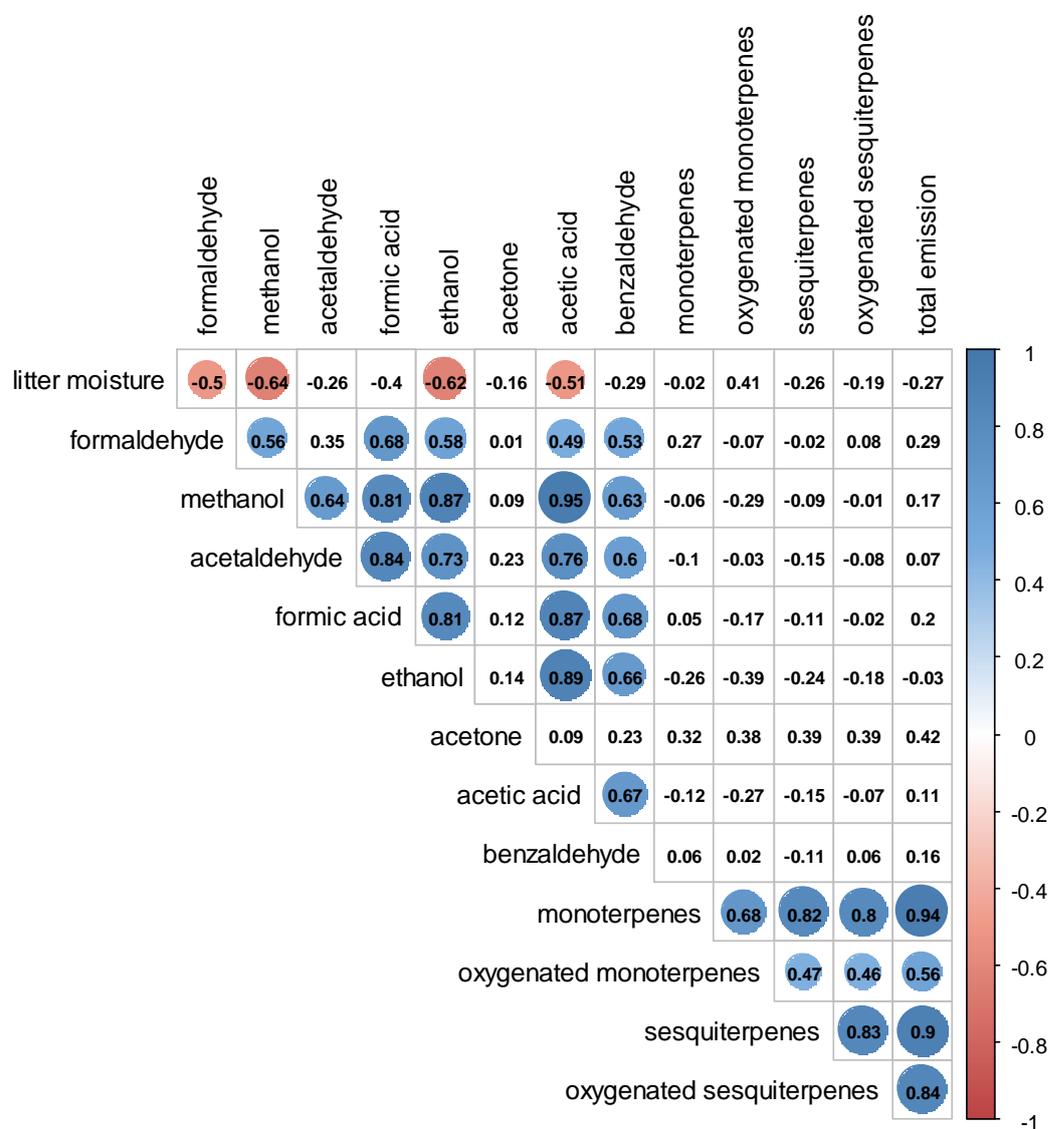


Figure 25 – Correlation matrix (Pearson) between BVOC emission variables and litter moisture. Red color indicates significant negative correlation, while blue color indicates significant positive correlations ($P < 0.05$). $n=42$. Volatiles are ranged according to increasing m/z .

Discussion

Our study showed that BVOC emissions from *P. halepensis* litter evolved both qualitatively and quantitatively during the decomposition process (from 0 to 15 months). Dynamics of BVOC emission over the decomposition period was probably the result of different combined processes including volatiles released from litter tissues, microbial activity (litter consumption and emission), adsorption of some volatiles on litter surface and dissolution in water according to litter humidity. These potential processes are hereafter discussed for terpenic and non-terpenic compounds separately. After 15 months of decomposition, all emissions (including those of highly volatile compounds) exhibited negligible emission rates. Such time of decomposition corresponds to a high decomposition degree since we recorded a 42% biomass loss after 15 months of decomposition and previous experiments on *P. halepensis* litter decomposition reported 53% litter mass loss after 3 years of decomposition in Southern France (Chomel et al., 2014). Chadwick et al. (1998) reported that *P. sylvestris* had lost from 20 to 35% of its original litter mass after 7 months of decomposition, a finding close to the present study where we observed 25% of decomposition over a similar decomposition period. Moro and Domingo (2000) measured that litter from *Pinus nigra* Arnold and *Pinus pinaster* Aiton had lost 20 to 25% of its original mass after 1.5 year of decomposition. The remaining litter mass measured in the present study allowed to check that needles placed in litterbags underwent decomposition and were consumed by microorganisms and mesofauna.

1. Emissions of terpenic compounds

As other coniferous species *P. halepensis* possesses secretory cavities in green needles and consequently in needle litter where terpenes are stored in very high amounts (up to several tens of $\text{mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$; Ormeño et al., 2009; Valor et al., 2017). During decomposition, the alteration of needle structure is favoring terpene exchange from terpene pools to the atmosphere. Since senescent needles have not undergone decomposition yet their needle structure is intact. The result is a rather low terpene emission rate at the beginning of the decomposition process. By contrast, after 3 months of decomposition we recorded the greatest terpenic emissions ($8.19 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) which accounted for 89% of total emission. Litter wall was presumably partly degraded after 3 months strongly favoring BVOC emissions from needle terpene pools to the air. Since fungi can also emit some terpenic compounds such as limonene or camphor, we cannot exclude that some emissions also originate from microorganisms (Effmert et al., 2012).

However, since litter terpene emissions exhibited high correlations between them, it is likely that most terpenes originate from needle terpene pools.

Six major monoterpenes were detected including α -pinene, terpinolene, Δ -3-carene, limonene, sabinene and myrcene. Litter of *Pinus* spp. stores (Ormeño et al., 2009) and releases these compounds (Isidorov et al., 2003; Mali et al., 2019). Kainulainen and Holopainen (2002) showed that contained monoterpenes in *P. sylvestris* litter decreased by 68% during the first 7 months of decomposition, showing that terpenes contained in the terpene storage pool were progressively emptied along with the decomposition process. They also showed that some monoterpenes (e.g. myrcene, limonene) were first emitted than others (e.g. α -pinene) which can potentially explain the different monoterpene compositions between the decomposition times reported in the present study.

Oxygenated monoterpenes only represented a minor fraction of the total terpenic emission. Their emission can be mostly attributed to the same processes described before, being desorbed from the terpene pool. However, some oxygenated monoterpenes such as camphor have also been reported to be emitted by fungi and bacteria (Effmert et al., 2012).

In this study, sesquiterpenes had the particularity to be emitted in great amount after 3 and 6 months of sampling times (respectively 3.38 and 2.22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{DM}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). These emissions were mostly composed by caryophyllene, humulene and copaene. Caryophyllene, being the most dominant sesquiterpene emitted (from 57 to 75% of the total emissions of sesquiterpenes), is also known to be the most emitted sesquiterpene from Amazonian soil in aerobic conditions (Bourtsoukidis et al., 2018). This great presence of sesquiterpenes on a longer time scale than monoterpenes can be explain by their moderate volatility (Tang et al., 2019). This condition could be identified as a slower volatilization of the sesquiterpenes contained in the resin ducts requiring a longer exposition at the decomposition process to sufficiently alter the needle structure and fully expose these compounds to the ambient air. The oxygenated sesquiterpenes were of minimum contribution of the total terpenic emission.

2. Emission of non-terpenic compounds

Highly volatile non-terpenic compounds represented the major emissions at the senescent needle stage (68%) and accounted for half of the emission after 9 and 12 months of decomposition.

Methanol was the main highly volatile BVOC, in agreement with previous studies focusing on emissions from bare soil and litter of *Pinus taeda* L. (Ramirez et al., 2010; Bachy et al., 2018; Tang et al., 2019). Accordingly, ecosystem-scale methanol emissions have been

suggested to reach the highest fluxes in summer due to litter contribution in a *P. ponderosa* forest in California (Bouvier-Brown et al., 2012). Although Gray et al. (2010) also measured important methanol emissions from incubated litter in a lab experiment, they represented 95% of total emissions contrasting with our study. Litter cut and drying in Gray et al. (2010) before BVOC collection probably explain this difference. In our experiment methanol emissions were the highest at the initial decomposition stage (senescent needle). Accordingly, methanol emissions are also released from plant cell wall (McFeeters and Armstrong, 1984). Since senescent litter has not been in contact with soil yet, methanol emissions can easily reach the atmosphere. As saprophytes progressively colonize litter, methanol is rapidly consumed by methanol-oxidizing prokaryotes since this is the main labile compound, creating a methanol sink (Abanda-Nkpwatt et al., 2006 ; Kolb, 2009 ; Morawe et al., 2017 ; Chaignaud et al., 2018). It should however be acknowledged that methanol can also be emitted by microorganisms (Schink and Zeikus, 1980; Schulz and Dickschat, 2007; Gray et al., 2010). We hypothesize that the methanol peak after 9 months of decomposition is again the result of emissions related to ongoing cell wall degradation associated to a negligible methanol consumption by aerobic microorganisms.

Formaldehyde emissions varied over decomposition time. Variations could be partially explained by changes in litter moisture since this is a highly water-soluble compound (Dong and Dasgupta, 1986). Accordingly, there was a negative correlation between formaldehyde emission and litter water content. Small amounts of formaldehyde can also be produced by saprophytic fungi such as *Ceratocystis spp.*(Stotzky et al., 1976; Effmert et al., 2012). Some studies previously reported a major uptake of formaldehyde by soils due to dissolution or absorption (Dong and Dasgupta, 1986; Gray et al., 2014; Tang et al., 2019). However, further studies are required to understand whether soil (surface + litter) is a net source or sink of formaldehyde under different soil humidity conditions.

In this study acetaldehyde was a small part of the total BVOC emission from *P. halepensis* litter. Gray et al. (2010) measured strong emissions of acetaldehyde from autoclaved cut litter and attributed such response to the non-biotic part of emission (i.e. cell wall decomposition, catabolic product of degradation from other compounds). Past studies have showed that acetaldehyde originates from both the organic matter decomposition (carbohydrates and proteins) and oxidation of ethanol (Tang et al., 2019). Supporting this last hypothesis, acetaldehyde and ethanol emissions showed a strong relationship ($r=0.73$).

Acetic and formic acids, the most emitted acids from plants (Kesselmeier and Staudt, 1999), were also emitted by litter, as showed in our study, with low emission rates (0.05 – 0.98

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) on opposition with the leaving plant emissions of trees, shrub and crops ($35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; Paulot et al., 2011). Acetobacteraceae from which 10 genera produces acetic acid is found to be one of the most encountered bacteria family in the senescent stage and during the early stages of decomposition of *P. sylvestris* litter as this family of bacteria is often reported as early decomposer (Gołębiewski et al., 2019). Furthermore, formic acid is emitted by fungi (Wheatley et al., 1996; Effmert et al., 2012) and bacteria (Stotzky et al., 1976; Effmert et al., 2012) and is also the result of formaldehyde oxidation (Andrushkevich et al., 2014). Acetic acid emissions were only important at the senescent needle stage when they accounted for 26 % of total emissions. Mozaffar et al. (2018) showed that senescent *Zea mays* L. leaves still attached to the plant released acetic acid represented up to 30% of total emission recorded just before the abscission. A recent study showed that senescent leaves from *Populus* spp. might produce an outburst of oxygenated BVOC such as methanol and acetic acid (Portillo-Estrada et al., 2020). The biogenic fraction of formic and acetic acid emission is found to be accounted for 55 to 100% of the global acid emission (Glasius et al., 2001), representing a major source, litter is here found to be a small but existent portion of it. These acids seemed to result from methanol oxidation as suggested by Schade and Goldstein (2001), which is supported by the very high correlation between methanol and these compounds in the present study (**Figure 25**).

Several studies have detected ethanol emissions from *Fagus* sp., *Quercus* sp., *Picea* sp. and *Pinus* sp. leaves and needles litter (Warneke et al., 1999; Isidorov et al., 2003). It is likely that the few amounts detected originate from associated bacterial and fungal metabolism (Effmert et al., 2012). Succession of microbial communities during the decomposition associated to decomposing litter itself could explain emission variations through the study period. Moreover, ethanol oxidation results in formation of acetaldehyde and acetic acid (Kreuzwieser et al., 1999), so results found in our study are probably the combined effect of both processes. Acetone has also been detected in emissions from *Fagus* sp., *Quercus* sp. and *Picea* sp. leaves and needles litter (Warneke et al., 1999; Greenberg et al., 2012). Warneke et al. (1999) reported that combination of heat and humidity can produce large amounts of acetone, but litter is far less emitting acetone than canopy. Gray et al. (2010) found acetone to contribute to the emission of less than 3% when both biotic and abiotic emission were measured to about 10 % of abiotic global emission from litter of *P. ponderosa* autoclaved litter. In our study acetone represent from 2 to 10% after 3 and 15 months of decomposition, respectively.

Finally, only very few emissions of benzaldehyde were measured making it negligible in the global litter BVOC emissions. Isidorov and Jdanova (2002) showed the emission of benzaldehyde from all the leave litters studied, but this compound was not quantified.

Benzaldehyde emissions from green leaves and canopies were often attributed to a different source than plants or canopies, Owen et al. (1997) measured benzaldehyde along with other aldehydes but were not certain of its origin. Kesselmeier et al. (2000) measured benzaldehyde on the atmosphere within the tropical forest but partly attributed this emission to the activity of bacteria or fungi.

3. BVOC emission from litter and its implication on the environment

BVOC emission from litter and associated microbial communities can greatly influence the plant community functioning. Recently a study showed that exogenous BVOC emission from litter and roots of *P. halepensis* could inhibit seed germination and seedling growth of two herbaceous species (Santonja et al., 2019). The importance of β -caryophyllene to explain this allelopathic effect of BVOC was pointed out, and *P. halepensis* being a large producer of this compound obviously has the potential to greatly impact the surrounding plant species. Past studies also showed that several BVOC exhibited strong allelopathic negative effect on target plant species such as inhibiting seed germination (Wheatley, 2002 ; Wenke et al., 2010) but other studies measured positive impact such as pathogen suppression (de Boer et al., 2019) or plant growth stimulation (Garbeva and Weiskopf, 2020). Terpenes were also shown to slow down the litter decomposition process by impacting the soil food web (Chomel et al., 2016).

4. Litter BVOC emission role in biosphere and atmosphere exchanges

The influence of BVOC emission from litter and soil in the global atmospheric oxidative budget is still not well known. Their importance varies from one compound to another, and several studies showed that terpenic emissions were more likely to react rapidly with the atmospheric oxidants such as O_3 , NO_3 and the OH radical but each terpenic compound reacts differently (Guenther et al., 1995 ; Atkinson, 2000). For example, the terpenes that were found in our study are involved in the production of secondary organic aerosols (Hartz et al., 2005). According to Lee et al. (2006b) α -pinene, β -caryophyllene, α -humulene have a high SOA mass yield (respectively 41%, 45% and 45%), while terpinolene have a smaller SOA mass yield (20%). These compounds are also highly reactive with OH radical (Atkinson and Arey, 2003) showing the importance of terpenes in the atmospheric chemistry. Non-terpenic emissions also influence the secondary air pollution and the oxidizing capacity of the atmosphere. Acetone and methanol when oxidized lead to the formation of OH (Folkins and Chatfield, 2000; Mari et al., 2002). Formic and acetic acids contribute to the rain acidity (Andreae et al., 1988; Talbot et al., 1990). Also, short chained aldehydes have been proven to play an important role in the troposphere oxidative budget (Carrier et al., 1986; Singh et al., 2001). The oxidation of some

of these non-terpenic compounds can also lead to the formation of additional products, for example methanol can be oxidized to formaldehyde (Singh et al., 2000; Alwe et al., 2019). However, it is important to note that the presence of these highly volatile compounds is always depending on the balance between source and sink of BVOC (Kuhn et al., 2002; Rottenberger et al., 2004; Paulot et al., 2011; Trowbridge et al., 2020). Thus, BVOC emission from litter could extend the seasonal period of BVOC emission to winter and thereby probably extend the biogenic participation of BVOC to SOA formation (Faiola et al., 2014). Also, in the Mediterranean region, litter production of *P. halepensis* is moderate (150 - 530 g.m⁻².yr) but this species is covering an important surface of the Western Mediterranean region (~3.5 million ha; Quézel and Médail, 2003). Litter of *P. halepensis* could thereby importantly contribute to BVOC emissions in this region.

Conclusion

Despite the main BVOC emissions come from the forest canopy, *P. halepensis* litter has been proved herein to be a non-negligible source of BVOC especially at the beginning of the decomposition process. The highest emission rates were observed at 3 months of decomposition (9.18 $\mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) and both terpenic emissions (e.g. monoterpenes, sesquiterpenes) and non-terpenic emissions (e.g. methanol, acetic acid) evolved over the decomposition process. However, this is a preliminary study performed without soil and at 30°C, while BVOC emission measurements using litter on soil would probably result in lower emission rates since soil is a sink of BVOC (Paulot et al., 2011; Chaignaud et al., 2018; Rinnan and Albers, 2020). Lower temperatures would also probably diminish the emission rates but extend the emission period (Grote and Niinemets, 2008; Greenberg et al., 2012). Future research performed both in the field and the laboratory, using soil and litter together or isolated would allow to estimate the global balance of BVOC emission and uptake from both compartments on a soil humidity and air temperature range. Such study would, then, allow to determine major factors that would influence BVOC litter emission.

Author contributions

EO, HW and CF designed the experiment. JV and BT performed the experiment. JV and BT analyzed the data, JV and EO led the writing of the manuscript. All authors contributed critically to the drafts and gave final approval for publication.

Acknowledgements

This study was funded by the LITTERVOC project (Emission de composés organiques volatils par la litière des forêts méditerranéennes soumises au changement climatique) from the program ECCOREV (ECosystem COntinentaux et Risques EnVironnementaux) and also by the CORVOLIM (Biodiv-Mex and Mistral) project. We thank Sylvie Dupouyet for litter collection and help during the litterbag setting, and Caroline Lecareux for the GC-MS measurements.

Supplementary Material

Appendix 1 – List of ions detected by the PTR-ToF-MS (for conciseness, corresponding ^{13}C isotopic ions have been omitted)

Formula	Assignment	m/z	k rate (10^{-9} $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Type of identification
(CH ₂ O)H+	Formaldehyde	31.02		Compound
(CH ₃ OH)H+	Methanol*	33.03	2.22	Compound
C ₃ H ₅ +	Isoprene fragment	41.04		
(C ₂ H ₃ O)H+	Acetic acid fragment	43.02		
(C ₂ H ₄ O)H+	Acetaldehyde*	45.03	3.12	Compound
(CH ₂ O ₂)H+	Formic Acid*	47.01	1.99	Compound
(C ₂ H ₆ O)H+	Ethanol*	47.05	2.18	Compound
(C ₃ H ₄ O)H+	Acrolein	57.03		Compound
(C ₃ H ₆ O)H+	Acetone*	59.05	3.32	Compound
(C ₂ H ₄ O ₂)H+	Acetic acid*	61.03	2.22	Compound
(C ₅ H ₈)H+	Isoprene/monoterpene fragment	69.07	1.7	Compound
(C ₄ H ₆ O)H+	Methacroleine/MVK*	71.05	3.3	Compound
(C ₃ H ₄ O ₂)H+	Methylglyoxal	73.03		Compound
(C ₄ H ₈ O)H+	Butanal/methylpropanal*	73.06	3.2	Compound
(C ₆ H ₆)H+	Aromatic	79.05		Compound group
C ₆ H ₉ +	Monoterpene fragment	81.07		Compound group
(C ₅ H ₆ O)H+	Methyl furan	83.05		Compound group
C ₆ H ₁₁ +		83.09		Compound group
(C ₅ H ₈ O)H+		85.06		Compound group
(C ₄ H ₆ O ₂)H+		87.04		Compound group
(C ₅ H ₁₀ O)H+	Pentanone/pentanal	87.08	3.24	Compound group
(C ₄ H ₉ O ₂)H+	Ethyl acetate	89.06		Compound group
(C ₇ H ₈)H+	Toluene/Monoterpene fragment	93.07		Compound
C ₇ H ₁₁ +	Terpene fragment	95.09		Compound group
(C ₇ H ₁₂)H+		97.10		Compound group
(C ₆ H ₈ O)H+		97.06		Compound group
(C ₅ H ₆ O ₂)H+		99.04		Compound group
(C ₆ H ₁₀ O)H+		99.08		Compound group
(C ₅ H ₈ O ₂)H+		101.06		Compound group
(C ₆ H ₁₂ O)H+	Hexanone/hexanal	101.10		Compound group
(C ₅ H ₁₀ O ₂)H+		103.08		Compound group
(C ₈ H ₈)H+		105.07		Compound group
(C ₄ H ₆ O)H+	Benzaldehyde	107.05		Compound
C ₈ H ₁₁ +	Terpene fragment	107.09		
(C ₈ H ₁₂)H+	Sesquiterpene fragment	109.10		
(C ₇ H ₁₀ O)H+		111.08		Compound group
(C ₈ H ₁₄)H+		111.12		Compound group
(C ₆ H ₈ O ₂)H+		113.06		Compound group
(C ₆ H ₁₃ O)H+		113.10		Compound group
(C ₆ H ₁₀ O ₂)H+		115.08		Compound group
(C ₆ H ₁₂ O ₂)H+	Ethyl butanoate/Butyl acetate	117.09		Compound group

Formula	Assignment	m/z	k rate (10 ⁻⁹ cm ³ s ⁻¹)	Type of identification
(C ₉ H ₁₀)H ⁺		119.09		Compound group
C ₉ H ₁₃ ⁺	Terpene fragment	121.10		
C ₉ H ₁₅ ⁺	Terpene fragment	123.12		
(C ₈ H ₁₂ O)H ⁺		125.10		Compound group
(C ₉ H ₁₆)H ⁺		125.13		Compound group
(C ₆ H ₆ O ₃)H ⁺		127.04		Compound group
(C ₇ H ₁₀ O ₂)H ⁺		127.08		Compound group
(C ₈ H ₁₄ O)H ⁺		127.11		Compound group
(C ₁₀ H ₁₂)H ⁺		133.10		Compound group
(C ₁₀ H ₁₄)H ⁺	p-cymene/terpene fragment	135.12		Compound
(C ₁₀ H ₁₆)H ⁺	Monoterpene	137.13	2.5	Compound group
(C ₉ H ₁₄ O)H ⁺	Nopinone	139.11		Compound
(C ₁₁ H ₁₄)H ⁺		147.12		Compound group
C ₁₁ H ₁₇ ⁺	Sesquiterpene fragment	149.13		
(C ₁₀ H ₁₄ O)H ⁺	Oxygenated monoterpene	151.11		Compound group
(C ₁₀ H ₁₆ O)H ⁺	Oxygenated monoterpene	153.13		Compound group
(C ₁₀ H ₂₀ O)H ⁺	Oxygenated sesquiterpene	157.16		Unknown
(C ₉ H ₁₈ O ₂)H ⁺		159.02		Compound group
C ₁₂ H ₁₉ ⁺	Sesquiterpene fragment	163.15		
(C ₁₃ H ₂₀)H ⁺		177.16		Compound group
(C ₁₅ H ₂₄)H ⁺	Sesquiterpene	205.20	3	Compound group
(C ₁₅ H ₂₄ O)H ⁺	Oxygenated sesquiterpene, sesquiterpene	221.19	2	Compound group

k : proton transfer rate constant (cm³.s⁻¹)

Chapitre V :

Caractérisation des COVB *in situ* de la litière de *Pinus pinaster*



Forêt de Bilos, site d'expérimentation de programmes LANDEX et CERVOLAND

Résumé

La forêt des Landes, par sa superficie et son essence principale le pin maritime, *Pinus pinaster* Ait., semble constituer une source importante de Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB). Des composés terpéniques (monoterpènes, sesquiterpènes), produits puis stockés dans les cavités sécrétrices des aiguilles, sont également observés au niveau de sa litière. Cette réserve de COVB est à l'origine des émissions par la canopée de *P. pinaster*. En revanche, encore trop peu d'études se sont focalisées sur l'analyse des émissions globales de COVB du compartiment de la litière et sur sa corrélation avec les terpènes contenus. Afin de mieux appréhender le rôle de la litière dans les émissions globales de COVB de *P. pinaster*, un système d'enfermement dynamique a été utilisé pour échantillonner les émissions *in situ* de ce compartiment pendant la période estivale de 2017 et de 2018. L'objectif de l'étude était de caractériser et de quantifier ces émissions puis de déterminer l'influence des facteurs interne (contenu terpénique) et externes (température et humidité) sur celles-ci. Ce travail permettait également d'évaluer la justesse du modèle de température de Guenther et al. (1993) sur la dépendance des émissions de terpènes aux variations de la température. Enfin, une estimation des émissions régionales de la litière de *P. pinaster* a été effectuée afin de comprendre l'importance de la contribution de ce compartiment aux sources biogéniques globales et à leur impact sur la qualité de l'air. Les résultats montrent que la litière émet des COVB ($1,3 \text{ mg} \cdot \text{gMS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) majoritairement constitués d' α -pinène, β -pinène et β -caryophyllène. Les facteurs externes (température et humidité) jouent un rôle significatif sur les émissions de la litière avec une augmentation des émissions lors de l'augmentation de ces facteurs. Ces résultats permettent également de valider le modèle de température testé. De même, les émissions des composés majoritaires de la litière de *P. pinaster* montrent une corrélation positive avec leur contenu terpénique mesuré. Enfin, l'estimation de la contribution potentielle de la litière de *P. pinaster* à la qualité de l'air en région Nouvelle Aquitaine permet de souligner l'intérêt de l'étude de la contribution des émissions de ce compartiment aux sources biogéniques globales.

Mots clés : chambres d'enfermement, sol forestier, terpènes, POCP, SOAP

Introduction

Les émissions de COVB des formations végétales proviennent de sources variées. En effet, la canopée, la litière et les micro-organismes associés à la végétation et au sol participent aux émissions de ces composés. Cependant les émissions de la litière restent peu étudiées bien que de récentes études aient montré que la litière pouvait être une source non-négligeable de COVB (Leff and Fierer, 2008 ; Greenberg et al., 2012 ; Svendsen et al., 2018).

Une fois émis, les COVB réagissent rapidement avec les principaux agents atmosphériques (OH^\cdot , O_3 , NO_3) afin de former des COVB oxydés. Ces derniers jouent un rôle très important dans la qualité de l'air car ils participent, entre autres, à la formation d' O_3 troposphérique et d'aérosols organiques secondaires (AOS) *via* des réactions complexes avec les NO_x en présence de lumière (on parle alors de réactions photochimiques). Les COVB sont donc des précurseurs de ces deux polluants secondaires ; c'est pourquoi, la caractérisation des sources d'émission est une étape fondamentale qui permettra, *via* la modélisation d'estimer les épisodes de forte pollution atmosphérique. Ces polluants secondaires ont un impact direct sur la santé des populations, des écosystèmes et donc sur l'économie. Une meilleure connaissance des sources d'émission de COVB est donc un élément indispensable afin d'améliorer ces estimations qui restent encore incertaines notamment dans le cadre des aérosols.

Les plantes synthétisent et émettent des COVB afin d'améliorer leur résistance à des stress biotiques (e.g. herbivorie) et/ou abiotiques (e.g. stress hydrique, stress thermique). Certaines espèces développent des structures permettant le stockage de ces composés. Ces structures agissent alors comme un réservoir de COVB et représentent donc un facteur interne qui pourrait expliquer les émissions de la litière. Dans le cas des *Pinus* spp., ces structures sont des cavités sécrétrices présentes dans les aiguilles et des canaux résinifères présentes dans les tiges et le tronc, et se trouvent à l'intérieur de ces organes (on parle alors de structures sécrétrices internes). Ces structures contiennent notamment des composés terpéniques (monoterpènes, sesquiterpènes ; Wilt et al., 1993 ; Kainulainen and Holopainen, 2002 ; Ormeño et al., 2011 ; Lange, 2015) dont l' α -pinène, le β -pinène, le 3-carène et un mélange de limonène et de β -phellandrène pour les terpènes contenus dans les aiguilles de *P. ponderosa* (Eller et al., 2013). Pour autant, chez ces espèces, les composés contenus sont en partie différents des composés émis. En effet, les terpènes stockés peuvent subir des transformations par des réactions d'oxydation que ce soit à l'intérieur des espaces intercellulaires (par réaction avec les espèces réactives de l'oxygène produites dans les feuilles, on parle alors de « scavenging action » ; Rogers and Munné-Bosch, 2016) ou dans la couche limite des feuilles (par réaction

avec les oxydants atmosphériques ; Jud et al., 2016). De même, des facteurs externes à la litière comme l'humidité et la température peuvent être responsables de variations des taux d'émission (Greenberg et al., 2012). Pour les espèces possédant des structures de stockage, les émissions de terpènes du feuillage vert augmentent exponentiellement avec la température comme décrit par le modèle de température de Guenther et al. (1993)(**Figure 26**, p.150). La température favorise en effet les capacités de diffusion des molécules contenues dans ces réservoirs. Cette réponse est donc également attendue pour la litière de *Pinus* spp. (Greenberg et al., 2012).

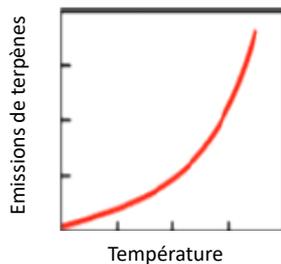


Figure 26 - Dépendance des émissions de terpènes à la température pour le feuillage vert qui présente des structures de stockage de terpènes.

Les émissions de terpènes sont également favorisées par l'augmentation de l'humidité de la litière : Greenberg et al. (2012) ont montré une relation exponentielle entre les émissions du sol (litière + sol) d'une forêt de *P. ponderosa* et l'humidité de la litière échantillonnée. Cela souligne l'importance de caractériser l'influence de ce facteur sur les émissions de la litière de *P. pinaster*.

La France est un territoire couvert par de nombreuses forêts, parmi lesquelles la forêt des Landes est une des plus vastes (1 034 000 ha – IGN données 2014-2018), principalement constituée de *Pinus pinaster* Ait. ou pin maritime des Landes. *P. pinaster* possède des cavités sécrétrices dans les aiguilles qui contiennent des quantités importantes ($\sim \text{mg.g}_{\text{MS}}^{-1}$) de terpènes (Ormeno et al 2009). Alors que les émissions de la canopée du pin des Landes ont été mesurées par Simon et al. (1994)(avec un focus sur les émissions de monoterpènes émis par un seul individu uniquement), et Staudt et al. (2019), seule l'étude de ce dernier s'est intéressée à sa litière comme source de COVB avec un focus sur les émissions d' α -pinène et β -pinène uniquement. Une caractérisation complète des émissions terpéniques de la litière du pin des Landes permettrait notamment d'améliorer les prévisions de la qualité de l'air au niveau régional car il s'agit d'une forêt très étendue avec une production de litière non négligeable (entre 330 et 465 $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$; Bosc, 1999 ; Kurz et al., 2000 ; Roig et al., 2005).

Au cours de mon travail de thèse, le but a donc été d'étudier la litière du pin maritime comme source d'émission de COVB. Plus particulièrement, ces recherches ont permis *i*) de caractériser (quantitativement et de qualitativement les émissions et le contenu terpénique de la litière de *P. pinaster in situ* en été, *ii*) de déterminer l'influence de la température, de l'humidité (facteurs externes) et du contenu en terpènes (facteur interne) sur les émissions de la litière, *iii*) d'évaluer la justesse du modèle de température de Guenther et al. (1993) concernant l'influence de la température sur les émissions de la litière *iv*) d'estimer l'impact des émissions de la litière sur la qualité de l'air en région Nouvelle Aquitaine et *v*) de caractériser le lien entre le contenu terpénique et les émissions de la litière de *P. pinaster*.

Matériels et Méthodes

1. Site et espèce végétale

Le pin maritime (Chapitre II 1.2, p.53) constitue l'espèce majoritaire de la forêt des landes correspondant au plus important massif forestier cultivé d'Europe. Cette espèce occupe une surface de 802000 ha dans la région Nouvelle Aquitaine (**Tableau 7**, p.151).

Tableau 7 – Occupation régionale et production de litière de *P. pinaster*

	Surface en région Nouvelle Aquitaine (ha)	Production de litière (g.m ⁻² .an ⁻¹)
<i>P. pinaster</i>	802000	330 - 465

Cette espèce, détaillée dans le chapitre II (1.2. p.53), a été étudiée sur le site expérimental ICOS (Integrated Carbon Observation System) situé à Bilos (**Figure 14** et **Figure 15**, p.78-79 ; Chapitre II 7. p.77). Les deux campagnes de terrain ont été menées sur deux années consécutives : LANDEX en 2017 et CERVOLAND en 2018.

La litière échantillonnée a été choisie comme la litière superficielle de l'année ne montrant pas de signe de décomposition (Chapitre II 7. p.77).

2. Mesures et analyses au niveau de la litière

2.1. Prélèvements de COVB

Le système de prélèvement des COVB *in situ* a été décrit dans le Chapitre II (3.2 p. 66). Le système de prélèvement contenant la litière à étudier est maintenu pendant ~12 h avec un débit entrant de 0,2 L.min⁻¹ et un débit sortant de 0,2 L.min⁻¹ avant d'effectuer les prélèvements. Cela permet notamment le renouvellement complet de l'air présent dans la chambre et laisse un

temps suffisamment long entre l'enfermement de la litière et les prélèvements pour éviter des biais pouvant résulter de la manipulation de la litière.

Lorsque les prélèvements sont terminés, les cartouches contenant les molécules prélevées sont conservées d'abord dans une glacière puis dans un congélateur à - 4°C avant leur analyse.

2.2. Analyse chimique des COVB émis

L'analyse des COVB s'est effectuée grâce à l'utilisation d'une GC-MS dont le fonctionnement est détaillé dans le chapitre II (4.1. p. 71). De même, l'identification des composés est réalisée suivant la méthode explicitée dans ce même chapitre.

2.3. Calcul du taux d'émission et du facteur d'émission

Le calcul du taux d'émission et du facteur d'émission incluant la standardisation des émissions de COVB de *P. pinaster* à 30 °C sont effectués respectivement grâce à l'Équation 5 et les Équation 6 et Équation 7 (Chapitre II, 3.3 et 3.4, p.68-69).

2.4. Contribution de la litière de *P. pinaster* à la qualité de l'air de la région

La contribution de la litière du pin maritime aux émissions régionales de COVB a été estimée en suivant l'Équation 9 détaillée dans le Matériel et Méthode (Chapitre II 5.1. p.73) de ce manuscrit. La surface utilisée pour le calcul correspond à l'aire d'occupation au sol de *P. pinaster* (**Tableau 7**, p.151) en région Nouvelle Aquitaine (m²) (IGN 2014-2018).

Le potentiel de création d'ozone photochimique (photochemical ozone creation potential ou POCP) ainsi que le potentiel de production d'aérosols organiques secondaires (secondary organic aerosol production ou SOAP) des émissions de la litière du pin maritime ont été calculés en utilisant les équations présentées dans le Chapitre II (Équation 10 et Équation 11 ; 5.2. p. 73-74).

De plus, les POCP_i et SOAP_i utilisés sont retrouvés dans le **Tableau Annexe 10** (p.164) et proviennent des études de Dominutti et al. (2019) et Derwent et al. (2010).

2.5. *Extraction des COVB contenus*

Les protocoles d'extraction, de calcul et d'identification des COVB contenus dans la litière de *P. pinaster* ont été développés dans le Chapitre II (Équation 8, p.69 ; 3.5. p.70 ; 4.1. p.71).

Après séchage la masse sèche ayant servi à l'extraction des terpènes contenus est d'environ 0,25 mg.

2.6. *Taux d'humidité de la litière*

Le taux d'humidité de la litière a été calculé grâce à l'Équation 1 (Chapitre II ; 2.2. p. 62) Le taux d'humidité moyen des aiguilles était de $15,845 \pm 0,86 \%$.

3. *Analyses statistiques*

Des régressions linéaires de Pearson ont été utilisées afin de déterminer le lien entre les variables température, humidité et contenu en COVB, et les émissions de COVB de la litière de *P. pinaster*. Ces régressions ont été effectuées en transformant les données en logarithmes pour atteindre une distribution normale des données. Les tests ont été menés sur le logiciel Statgraphics® 18-64X.

Résultats

1. Émissions de COVB de la litière de *P. pinaster*

L'étude des émissions de COVB de la litière de *P. pinaster* a permis l'identification de 23 composés dont 19 composés terpéniques (15 monoterpènes et 4 sesquiterpènes)(**Figure 27**, p.154) et 4 composés non terpéniques (alcane, aldéhydes). Les monoterpènes majoritaires sont l' α -pinène et le β -pinène qui représentent respectivement $\sim 49\%$ et $\sim 28\%$ des émissions terpéniques totales, suivis du 3-carène, camphène, myrcène et limonène dont les contributions aux émissions terpéniques totales varient entre 2 et 5%. Le β -caryophyllène est le seul sesquiterpène émis significativement (7%), alors que des taux négligeables de longifolène, d' α -humulène et de β -farnésène ont été mesurés. Les sept terpènes majoritaires (α -pinène, camphène, β -pinène, β -myrcène, 3-carène, limonène et β -caryophyllène) représentent à eux seuls plus de 95% des émissions terpéniques totales indépendamment de l'année de mesure (**Figure 28**, p.155). Le facteur d'émission moyen (entre 10h -16h) de la litière standardisé à 30°C s'élève à $1,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ou $1,3 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{gMS}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

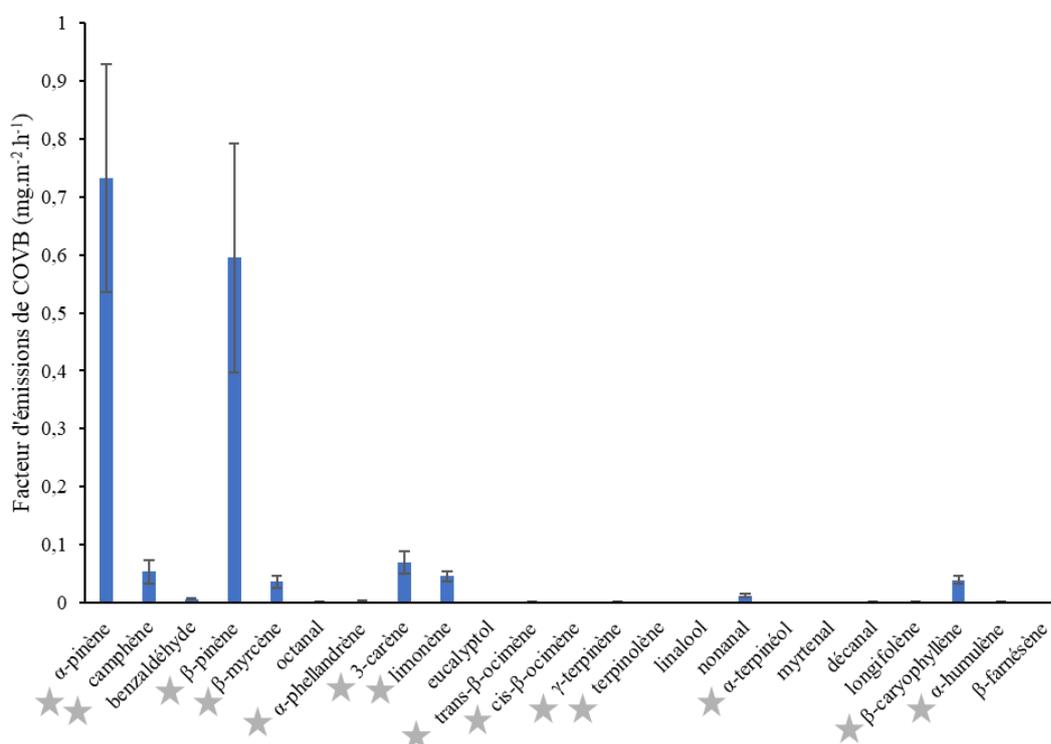


Figure 27 – Facteur d'émission de composés terpéniques à 30°C de la litière du pin maritime des Landes (taux d'émissions considérés entre 10h00 et 16h00 lors des campagnes de 2017 et 2018). Les barres correspondent à la moyenne de la litière de 15 arbres \pm SE. Les étoiles grises désignent les composés également retrouvés dans le contenu.

La contribution des composés aux émissions totales est globalement stable en 2017 et 2018 à l'exception de 2 composés, à savoir, le β -caryophyllène qui contribue à 2 et 12% des émissions et le β -pinène qui y contribue à 38 et 18 % en 2017 et 2018 respectivement.

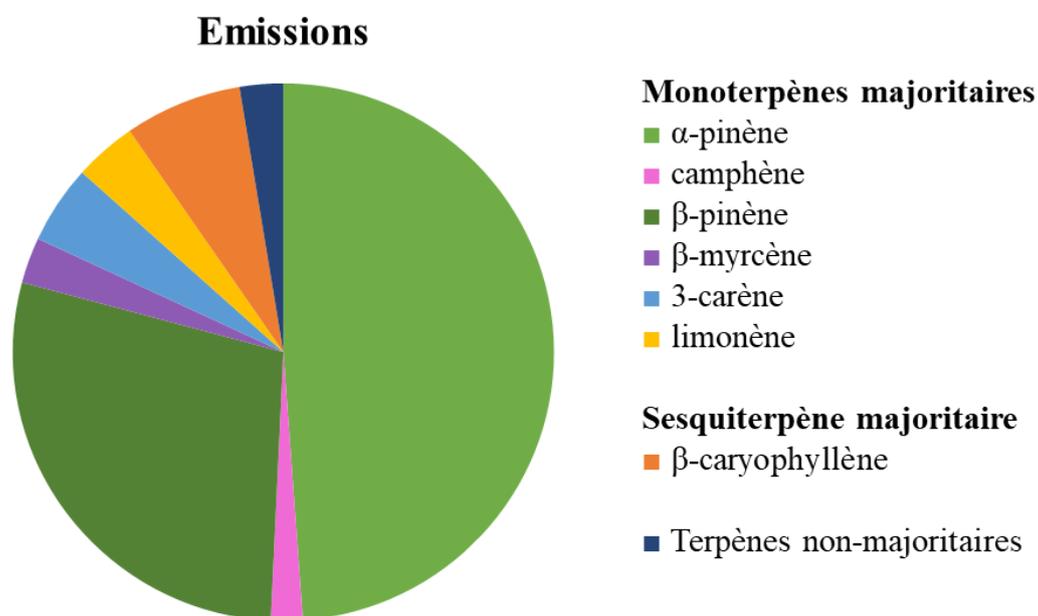


Figure 28 – Contributions moyennes (%) des émissions des terpènes majoritaires aux émissions terpéniques totales de la litière de *P. pinaster* lors des campagnes LANDEX (2017) et CERVOLAND (2018). N=15.

2. Terpènes contenus dans la litière de *P. pinaster*

L'étude du contenu en COVB de la litière de *P. pinaster* a permis l'identification de 28 composés. Ces composés sont uniquement des composés terpéniques, dont 11 sesquiterpènes et 17 monoterpènes (**Figure 29**, p.156). Le contenu terpénique de la litière de *P. pinaster* est évalué à $\sim 2,1 \pm 0,2 \text{ mg.gMS}^{-1}$.

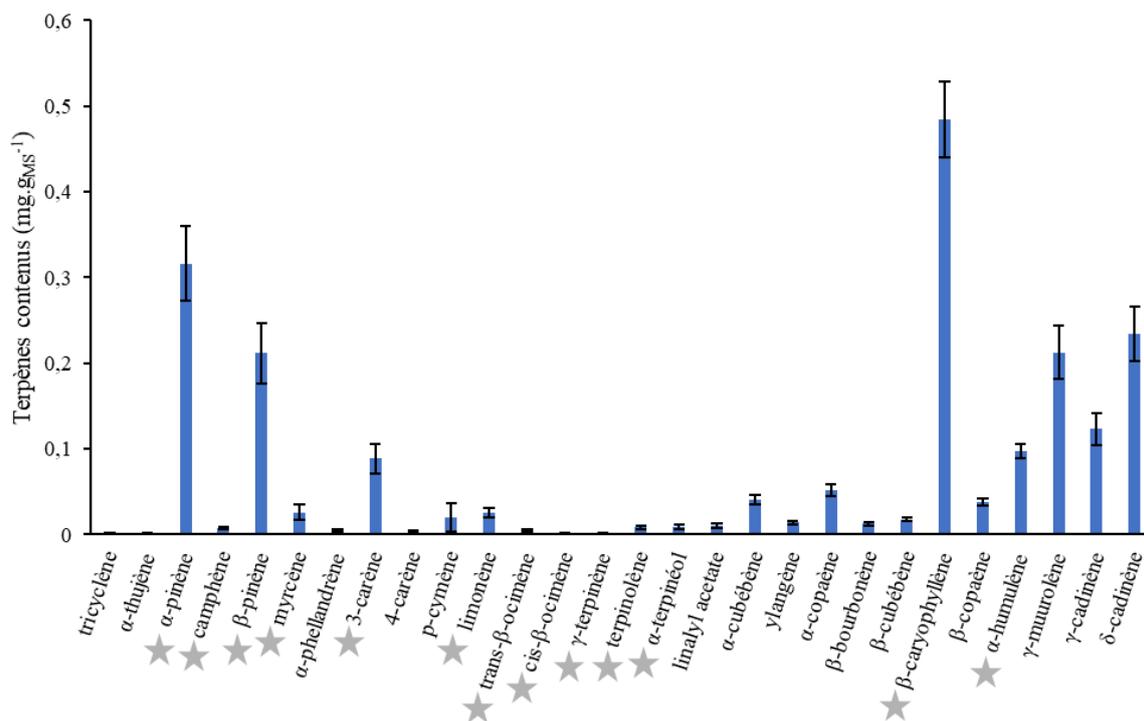


Figure 29 – Quantité de terpènes contenus (mg.gMS^{-1}) dans la litière du pin maritime en 2017. Les barres correspondent à la moyenne de la litière de 10 arbres \pm SE. Les étoiles grises montrent les composés également présents dans les émissions.

La contribution des 7 terpènes majoritaires, représentant au moins 4 % des émissions totales, est estimée à plus de 81 % du contenu terpénique global. Les sesquiterpènes représentent ~ 64 % du contenu terpénique total formant ainsi le groupe majoritaire du contenu terpénique (**Figure 30**, p.157).

Les terpènes majoritairement contenus sont le β -caryophyllène, l' α -pinène et le β -pinène représentant 23,4 % 15,3 % et 10,2 % du contenu terpénique respectivement (**Figure 30**, p.157).

Contenu 2017

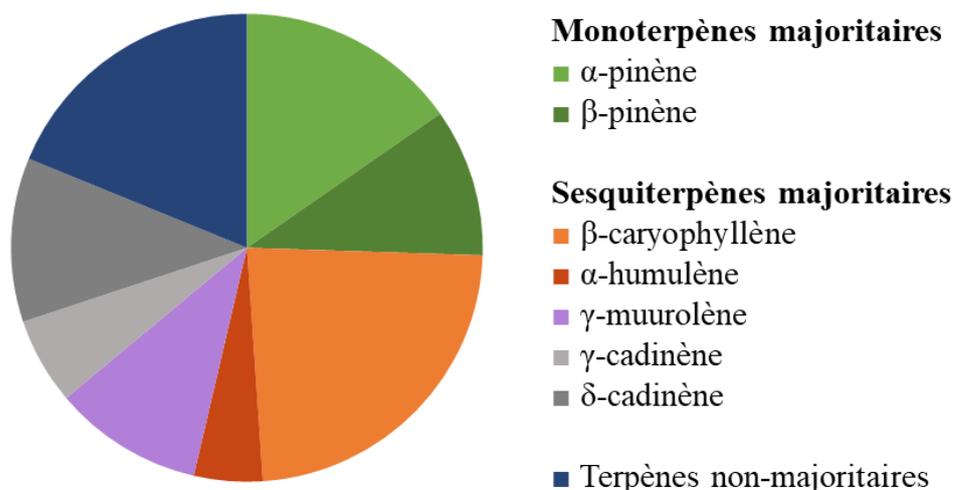


Figure 30 – Contribution (%) des composés terpéniques majoritaires au contenu terpénique de la litière de *P. pinaster* de 2017

3. Contribution de la litière de *P. pinaster* à la qualité de l'air en région Nouvelle Aquitaine

Le potentiel de la litière de *P. pinaster* à former des aérosols organiques secondaires (SOAP) est estimé à 26,4 et son potentiel à créer de l'ozone (POCP) à 99,4 (**Tableau 8**, p.157 ; **Tableau Annexe 1**, p.164). De plus, la litière pourrait émettre jusqu'à 91332 t.an⁻¹ de COVB dans la région Nouvelle Aquitaine.

Tableau 8 – Impact de la litière de *P. pinaster* sur la qualité de l'air en région Nouvelle Aquitaine par le biais des émissions de COVB dans les heures centrales de la journée, l'estimation des émissions régionales (t.an⁻¹), l'importance de la surface occupée par cette espèce dans cette région et l'impact potentiel des émissions de la litière de *P. pinaster* sur la formation d'aérosols organiques secondaires (SOAP) et d'ozone (POCP).

	Taux d'émissions (mg. m ⁻² .h ⁻¹) ⁽¹⁾	Émissions régionales (t.an ⁻¹)	Surface occupée en Nouvelle Aquitaine (ha)	SOAP	POCP
Litière de <i>P. pinaster</i>	1,3	91332	802000	26,4	99,4

(1) entre 10h-16h

4. Caractérisation et influence des facteurs externes sur les émissions de la litière

Les facteurs externes (température de l'air, humidité de la litière) ont montré une corrélation positive significative avec les émissions de la litière de *P. pinaster*. La hausse de la température

favorise particulièrement les émissions de β -caryophyllène, mais aussi celles des monoterpènes majoritaires émis par la litière de *P. pinaster* (**Tableau 9**, p.158). De plus, le modèle de température (T) de Guenther et al., (1993) décrit significativement la hausse des émissions avec la température (**Tableau 9**, p.158 et **Figure 31**, p.158).

Tableau 9 – Régressions linéaires de Pearson des émissions expérimentales de COVB de la litière (variables dépendantes) avec la température dans la chambre d'enfermement et le Cti issu du modèle T (variables indépendantes). Les valeurs en dehors des limites de prédiction n'ont pas été considérées.

Émissions litière (mg. m ⁻² .h ⁻¹)	T (°C)			Cti			Émissions calculées d'après le modèle T		
	ordonnée à l'origine	pente	r	ordonnée à l'origine	pente	r	ordonnée à l'origine	pente	r
α -pinène	-2,98	0,12	0,42***	-0,5	0,90	0,48***	0,58	0,23	0,48***
β -pinène	-2,52	0,10	0,36***	-0,37	0,50	0,38***	0,27	0,10	0,38***
myrcène	-0,12	0,005	0,34***	-0,01	0,03	0,38***	0,02	0,11	0,38***
limonène	-0,15	0,006	0,51***	-0,02	0,05	0,61***	0,03	0,36	0,61***
β -caryophyllène	-0,14	0,005	0,55***	-0,01	0,04	0,63***	0,02	0,35	0,63***
total COVB	-6,46	0,25	0,44***	-1,03	1,91	0,49***	1,25	0,24	0,49***

*** : P < 0.001 à 95% de confiance.

De même, l'humidité de la litière est positivement corrélée aux émissions de COVB de la litière de *P. pinaster* (**Figure 31**, p.158). Le coefficient de corrélation varie de 0,36 pour l' α -pinène (P<0.001) à 0,54 pour le β -caryophyllène (P<0.001).

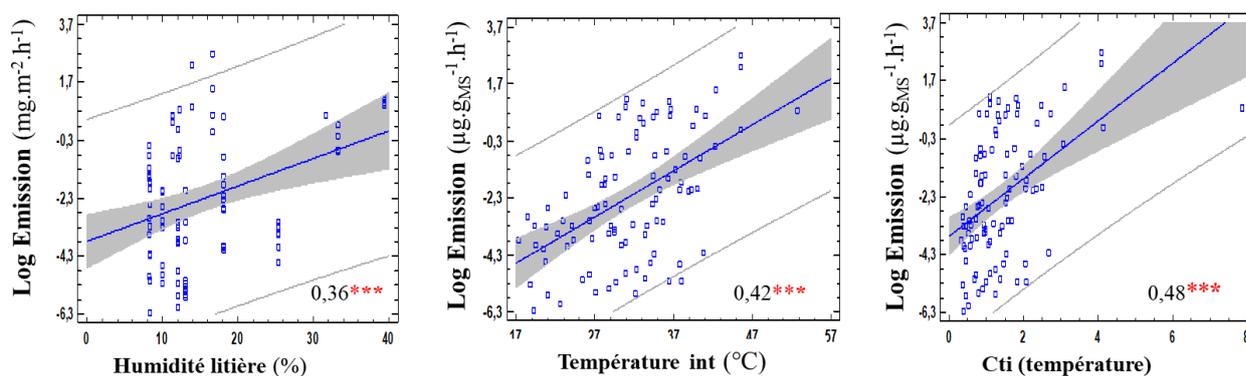


Figure 31 – Corrélations de Pearson entre les émissions de α -pinène de la litière de *P. pinaster* et l'humidité de la litière (%), la température à l'intérieur de la chambre d'enfermement (°C) et Cti. Les chiffres marqués à l'intérieur des graphiques indiquent le coefficient de corrélation. *** : P<0.001.

5. Caractérisation et influence d'un facteur interne (contenu terpénique) sur les émissions de la litière

Les émissions des terpènes majoritairement émis par la litière de *P. pinaster* sont positivement corrélées aux contenus de ces mêmes composés dans la litière de *P. pinaster* (**Figure 32**, p.159). Le coefficient de corrélation varie de 0,55 pour le β -pinène ($P < 0.001$) à 0,64 pour l' α -pinène ($P < 0.001$).

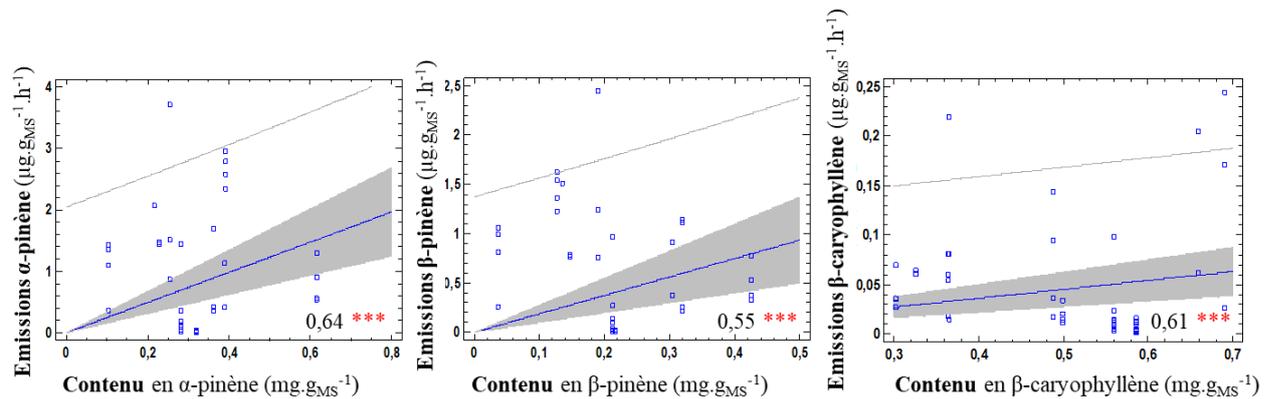


Figure 32 – Corrélations de Pearson entre les émissions et les contenus d' α -pinène, de β -pinène et β -caryophyllène de la litière de *P. pinaster*. Les chiffres marqués à l'intérieur des graphiques indiquent le coefficient de corrélation. *** : $P < 0.001$.

Discussion

Émissions de la litière de *P. pinaster*

Le pin maritime est actuellement considéré comme la 10^{ème} espèce contribuant le plus aux émissions de monoterpènes en Europe (Keenan et al., 2009). Les nouvelles sources de COVB, notamment par la litière, pourraient rendre sa contribution aux émissions globales encore plus importante. Cette étude montre que les émissions de la litière de *P. pinaster* sont composées majoritairement des monoterpènes α -pinène et β -pinène. Cela correspond également aux émissions majoritaires libérées par le sol forestier (litière + sol), le tronc (Staudt et al., 2019) et la canopée (Simon et al., 1994) de cette espèce. De même, dans les Landes, l'atmosphère au-dessus de la canopée de *P. pinaster* se caractérise par la présence de ces pinènes (Bsaiibes et al., 2019). Les litières de *P. sylvestris* et de *P. abies* (Isidorov et al., 2010), mais également celles de *P. ponderosa* et *P. halepensis* libèrent principalement des monoterpènes (α -pinène, camphène, β -pinène, 3-carène, limonène entre autres) (Aaltonen et al., 2013 ; Greenberg et al., 2012), mais aussi des sesquiterpènes (*P. halepensis*, Viros et al., 2020).

Les taux émissions de la litière de *P. pinaster* mesurés dans cette étude ($1,3 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ou $1,3 \text{ }\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) sont modérés si l'on considère qu'une source biogénique présente un taux d'émission modéré lorsque celui-ci est compris entre 1 et $5 \text{ }\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Viros et al., 2020). Ce taux d'émission est du même ordre de grandeur que celui des émissions de la litière non-décomposée de *P. halepensis* ($1,52 \text{ }\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ Viros et al., 2020). Il faut noter que les émissions rapportées dans ce chapitre ne tiennent pas compte des espèces chimiques hautement volatiles. En effet, plusieurs études montrent que la litière de *Pinus* spp. et d'autres espèces végétales émettent également des composés hautement volatils (méthanol, acétone, formaldéhyde et acétaldéhyde) avec des taux d'émission variables selon l'espèce, mais aussi selon les conditions et les méthodes de prélèvement (Warneke et al., 1999 ; Gray et al., 2010 ; Isidorov et al., 2010 ; Peñuelas et al., 2014 ; Svendsen et al., 2016 ; Svendsen et al., 2018 ; Tang et al., 2019). Ces émissions hautement volatiles semblent cependant très faibles dans notre étude, compte tenu de la composition atmosphérique en COVB au-dessus de la canopée de *P. pinaster* (Bsaibes et al 2019). Il est donc probable que le taux d'émission total de la litière de *P. pinaster* soit proche de celui présenté dans cette étude.

Il faut souligner que les taux d'émission obtenus pourraient cependant varier au cours du processus de décomposition, comme le précisent mes travaux (Chapitre IV) et la littérature (Gray et al., 2010 ; Isidorov et al., 2010). En effet, mes travaux montrent que les émissions de la litière (seule) de *P. halepensis* oscillent entre $0,57 \text{ }\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et $9,18 \text{ }\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ en fonction du temps de décomposition. De même, Isidorov et al. (2010) attestent que la litière de *P. sylvestris* seule présente des émissions qui oscillent entre $0,20 \text{ }\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ après plus d'un an de décomposition et $7,54 \text{ }\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ au bout de 77 jours de décomposition. Par ailleurs, lors de notre étude des émissions de la litière de *P. pinaster*, la méthode de prélèvement *in situ* inclut le sol dans la cloche ce qui influence également les émissions de COVB de la litière car le sol est souvent considéré comme un puits de COVB (Seco et al., 2007 ; Tang et al., 2019 ; Rinnan and Albers, 2020 ; Trowbridge et al., 2020). Compte tenu de ces éléments, le taux d'émission pourrait probablement être légèrement supérieur à celui mesuré, si les prélèvements avaient exclu le sol.

Influence des facteurs externes et internes sur les émissions de terpènes de *P. pinaster*

Cette étude démontre que l'augmentation de la **température** entraîne une hausse des émissions nettes de COVB de la litière de pin maritime présente sur le sol forestier. Le modèle de température de Guenther et al., (1993), classiquement utilisé pour le feuillage vert uniquement, décrit correctement la variabilité des émissions en fonction de la température de l'air. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Greenberg et al. (2012) qui montrent une corrélation exponentielle significative entre les émissions de COVB de la litière de *P. ponderosa* et la température. La litière présente donc une relation température/émissions similaire à celle observée pour la canopée. En effet, la température influence fortement les émissions de COVB de la canopée. L'augmentation des émissions de monoterpènes et de sesquiterpènes de la canopée de plusieurs espèces de conifères en fonction de la température a été démontrée par de nombreuses études (Llusà and Peñuelas, 1999 ; Tarvainen et al., 2005; Duhl et al., 2008 ; Loreto and Schnitzler, 2010 ; Staudt et al., 2017). De même, Kammer et al. (2020) ont mesuré des émissions de COVB de *P. pinaster* plus importantes en 2015 (année relativement chaude) qu'en 2014 (année relativement froide).

Nous avons également pu montrer l'influence de l'**humidité de la litière** de *P. pinaster* sur ses émissions. Lorsque l'humidité augmente, les émissions augmentent également en accord avec les résultats de Warneke et al. (1999) et Greenberg et al., (2012) qui ont noté une augmentation des émissions de COVB de la litière de *P. ponderosa* à la suite d'épisodes de pluie. De plus, Staudt et al. (2019) ont observé, dans les Landes, des émissions de COVB du sol et des branches de *P. pinaster* plus élevées lors de conditions d'humidité élevées. Étant donné que les scénarios de prévision du changement climatique prédisent une augmentation de la température (jusqu'à 3°C) pendant la période estivale pour les zones tempérées du sud de l'Europe (IPCC 2014), on peut s'attendre à une émission plus importante de COVB provenant de la litière.

La **concentration des terpènes contenus dans la litière**, affecte également les émissions pour les trois composés majoritaires (α -pinène, β -pinène et β -caryophyllène). Ceci est en accord avec les corrélations montrées pour *Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco. au niveau de la canopée (Lerdau et al., 1995). Toutefois, le profil d'émission montre des différences marquées avec le profil du contenu dans la litière d'émissions. Notamment, la litière

de *P. pinaster* contient de nombreux sesquiterpènes (probablement moins volatils que le β -caryophyllène) qu'on ne retrouve pas dans les émissions.

Contribution des COVB de la litière de *P. pinaster* à la qualité de l'air

Via l'émission de COVB, la litière du pin maritime participe à la composition de l'air et plus particulièrement à la **qualité de l'air** en Nouvelle Aquitaine. En effet, si sa litière émet des quantités modérées de COVB, sa production et la surface qu'elle occupe sont très importantes dans cette région où elle représente plus de 90% de la surface boisée de la forêt des Landes et s'étend sur plus de 802 000 ha. Sa contribution aux émissions totales de COVB à l'échelle régionale est très importante (91 kt.an⁻¹). Cette étude a ainsi montré un potentiel de formation d'O₃ et d'AOS (POCP et SOAP) plutôt élevés et notamment régis par la prédominance des monoterpènes qui participent fortement à la création de ces deux polluants secondaires. De plus, des études menées parallèlement à nos prélèvements en 2017 et 2018 ont permis d'étudier la réactivité des monoterpènes émis par la canopée du pin maritime. Elles ont établi le lien entre les monoterpènes oxydés dans l'atmosphère et la formation d'ozone troposphérique (Bsaibes et al., 2019 ; Li et al., 2020a ; Li et al., 2020b), et d'AOS (Kammer et al., 2020) et de nitrates organiques (Li et al., 2020b). Il serait donc particulièrement intéressant de considérer les données obtenues au cours de ce travail dans les modèles de prévisions de la qualité de l'air tels que CHIMERE ou ORCHIDEE. Cela permettrait d'évaluer la contribution de la litière de forêt des Landes aux COVB totaux à l'échelle régionale ou nationale, et leur influence sur la pollution secondaire (O₃, AOS).

Conclusion et perspectives

Notre cette étude a montré que la litière de *P. pinaster* présente des émissions modérées (1,3 mg.m⁻².h⁻¹) principalement composées d' α -pinène et de β -pinène. Ces émissions sont influencées par différents facteurs, notamment la température avec une relation positive entre la température et les émissions de COVB. De même, l'humidité de la litière est également positivement corrélée aux émissions. Le contenu terpénique de la litière, bien que montrant une plus forte diversité de sesquiterpènes, impacte également les émissions. En effet, une corrélation positive a été montrée entre les terpènes émis majoritairement et la quantité contenue de ces mêmes composés. Ces émissions ont également montré un potentiel de formation d'O₃ et de SOA élevé pouvant ainsi impacter la chimie atmosphérique locale. La

contribution régionale, très importante, de la litière de *P. pinaster* aux émissions globales de COVB montre qu'il serait important d'inclure les émissions de ce compartiment dans les modèles de prévisions de la qualité de l'air. Toutefois cette étude a été menée en période estivale quand les températures moyennes sont élevées. De futures recherches s'intéressant aux émissions saisonnières *in situ* de la litière de *P. pinaster* permettraient d'estimer de façon plus précise l'importance de ces émissions tout au long de l'année.

Remerciements

Le travail a été financé par l'ADEME et l'INSU *via* les projets CERVOLAND (2017, 2018 (financement ADEME, APO Agriculture et Qualité de l'air) et LANDEX (2017, INSU ADEME-LEFE-CHAT) pilotés par le laboratoire EPOC (UMR CNRS 5805) de Bordeaux. Le projet CORVOLIM (Inventaire d'émissions de Composés ORganiques VOLatils par la Litière de la végétation Méditerranéenne : application à la qualité de l'air), financé par le programme BioDivMeX (BioDiversity of the Mediterranean eXperiment) du métaprogramme MISTRALS (Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Scales) ainsi que le projet LitterVOC du programme ECCOREV (ECosystèmes CONTinentaux et Risques EnVironnementaux) ont également participé au financement de ce Chapitre de ma thèse.

Annexe :

Tableau Annexe 10 – Contribution (%) des composés émis par la litière de *P. pinaster* et les potentiels individuels à la formation d’ozone (POCP) et d’aérosols organiques secondaires (SOAP)

Composés	SOAP	POCP
α -pinene	17,4 ^b	109,2 ^a
camphene	18 ^a	109,2 ^a
benzaldéhyde	216,1 ^b	64,1 ^a
β -pinène	18,1 ^b	109,2 ^a
β -myrcène	18 ^a	109,2 ^a
octanal		
α -phellandrène		
3-carène	18 ^a	109,2 ^a
limonène	18 ^b	71 ^c
eucalyptol		
trans- β -ocimène		
cis- β -ocimène		
γ -terpinène		
terpinolène		
linalol		
nonanal	0 ^a	64,1 ^a
α -terpinéol		
myrtenal		
decanal	0 ^a	64,1 ^a
longifolène		
caryophyllène	51,1 ^d	109,2 ^a
α -humulène	51,1 ^d	109,2 ^a
β -farnesène		
Total	26,4	99,4

Chapitre VI :

Discussion générale



Forêt de *P. pinaster* à Bilos

Les échanges biosphère – atmosphère par le biais des COVB jouent un rôle important sur la qualité de l'air, le climat et le fonctionnement des écosystèmes et donc plus généralement sur la santé des organismes vivants (du végétal à l'homme) et l'économie. Une meilleure compréhension des sources biogéniques de COVB autres que la canopée (largement décrite comme source de COVB depuis les années 1980), est donc nécessaire pour mieux évaluer la contribution des écosystèmes terrestres à ces processus et impacts. En particulier, la libération de COVB par la litière a été peu abordée expérimentalement (Gray et al., 2010 ; Isidorov et al., 2010 ; Warneke et al., 1999 ; Svendsen et al., 2018) comme cela est synthétisé dans les revues de Peñuelas et al. (2014) et Tang et al. (2019).

Dans ce contexte, mon travail a permis de mesurer les émissions de la litière d'espèces fréquemment retrouvées sous climat méditerranéen, et en moindre mesure, sous climat atlantique et de comprendre les facteurs pouvant expliquer la variabilité des émissions. Pour cela, dans un premier temps, nous avons caractérisé les émissions des litières de 16 espèces fréquemment retrouvées dans la région méditerranéenne et possédant des traits fonctionnels différents (conifères, feuillus, présence ou pas de structures de stockage, etc.). Cette partie a également permis d'estimer l'impact des émissions de la litière de deux espèces majeures (*Q. pubescens* et de *P. halepensis*) sur la qualité de l'air en région Sud (via le potentiel de formation de SOA et d'O₃). Dans un deuxième temps, nous nous sommes focalisés sur les variations qualitatives et quantitatives des émissions de COVB de la litière de *P. halepensis* au cours de 15 mois de décomposition. Enfin, le dernier chapitre de mon travail a porté sur la caractérisation (qualitative et quantitative) des émissions de la litière de *P. pinaster* dans la forêt des Landes et leur variabilité selon les facteurs externes (température de l'air et humidité des échantillons) et internes (contenu terpénique). Pour ce dernier point, nous avons également estimé le potentiel de formation de SOA et d'O₃ lié à ces émissions.

Variabilité quantitative et qualitative des émissions de la litière

Mes travaux de thèse montrent que la litière fraîche est une source de COVB avec des taux d'émission fortement variables selon les espèces. En ce qui concerne la **variabilité quantitative des émissions**, parmi les 17 espèces étudiées, 4 ont émis entre 1,0 et 5,0 $\mu\text{g.gMS}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de COVB, 8 espèces ont montré des émissions entre 1,0 et 0,1 $\mu\text{g.gMS}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (ce qui reste très faible) et les 5 espèces restantes ont émis des quantités négligeables de COVB ($< 0,10 \mu\text{g.gMS}^{-1}.\text{h}^{-1}$) (Suppl. Table 3 et 4 du Chapitre III p. 115-116). Autrement dit, les émissions de COVB varient d'un facteur 100, à l'image des taux d'émission de la canopée également très variables selon les espèces végétales (**Table 1**, p.91). Les litières de *T. vulgaris*, *C. coggygia*,

P. halepensis et *P. pinaster* sont les plus émettrices des espèces possédant des structures de stockage avec des taux d'émission de 1,3 à 4,7 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et celles de *Cistus salviifolius*, *J. oxycedrus* et *E. globulus* sont les moins émettrices avec des taux d'émission de 0,21, 0,20 et 0,20 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ respectivement. Parmi les espèces ne possédant pas de structures de stockage, *Q. pubescens* est l'espèce dont la litière est la plus émettrice avec un taux d'émission de 0,61 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et les espèces dont les litières sont les moins émettrices sont *A. monspessulanum*, *Q. ilex* et *U. parviflorus* avec des taux d'émissions négligeables (0,01 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Étant donné que les surfaces occupées par *P. halepensis* et *Q. pubescens* en région Sud (Chapitre III) et *P. pinaster* en région Nouvelle Aquitaine (Chapitre V) sont très importantes, et que ces espèces végétales produisent de la litière en quantités importantes, leur litière constitue probablement une source non négligeable de COVB à l'échelle écosystémique et régionale (**Table 2**, p.100 Chapitre III).

En ce qui concerne la **variabilité qualitative** des émissions, cette étude montre que la litière libère une large diversité de COVB. En effet, nous avons identifié et ciblé des composés volatils terpéniques (monoterpènes, sesquiterpènes) échantillonnés à la fois *online* (PTR-MS) (e.g. **Figure 22**, p.134, Chapitre IV) et *offline* (GC-MS) (Chapitres III, IV et V) ainsi que des composés très volatils non-terpéniques (e.g. méthanol, acétaldéhyde) étudiés par PTR-MS (e.g. **Figure 22**, p.134, Chapitre IV). De plus, cette étude montre que les émissions terpéniques contribuent aux émissions totales chez les espèces possédant des structures de stockage (canaux résinifères, trichomes glandulaires) alors que les composés non-terpéniques sont libérés par la litière de la plupart des espèces végétales (e.g. **Figure 17** et **Figure 18**, p.98-99, Chapitre III).

Parmi les **émissions terpéniques**, les composés les plus émis par la litière sont le limonène, le β -caryophyllène, l' α -pinène et l' α -humulène (Chapitres III, IV et V) en accord avec les terpènes majoritaires observés dans l'étude de Leff and Fierer, (2008) portant sur la litière et les émissions majoritaires du feuillage vert en dehors de l'isoprène (Owen et al., 2001). Le chapitre III montre notamment que, parmi les litières émettrices de terpènes, la contribution de ces émissions aux émissions totales oscille entre 62 % pour *C. albidus* et 100 % pour *R. officinalis* (**Figure 18**, p. 99., Chapitre III). Parmi les terpènes, les **monoterpènes** constituent la famille de composés terpéniques la plus représentative (**Figure 18**, p. 99., Chapitre III). On y retrouve notamment l' α -pinène, le β -pinène et le limonène, mais également des composés oxygénés comme le camphre et l'eucalyptol (également nommé 1,8-cinéol) (**Figure 17**, p.98, Chapitre III). Ces composés oxygénés représentent cependant une fraction mineure des émissions terpéniques totales. L'autre famille de composés terpéniques correspond aux

sesquiterpènes. Parmi ceux-ci, le β -caryophyllène est le principal composé émis lors de ces travaux de thèse et constitue jusqu'à 75% des sesquiterpènes émis par la litière de *P. halepensis* après 6 et 9 mois de décomposition (**Figure 24**, p.136, Chapitre IV). D'autres sesquiterpènes ont également été retrouvés régulièrement notamment l' α -humulène et l' α -copaène. Le caryophyllène oxyde, sesquiterpène oxygéné, a également parfois été détecté, mais toujours en quantités très faibles (Chapitre III, IV et V). Actuellement, une seule étude a témoigné de l'émission d'isoprène par la litière (Warneke et al., 1999), notre travail n'a quant à lui pas montré d'émission d'isoprène. Il faut tout de même noter que la méthode *off-line* utilisée ne permettait pas de détecter l'isoprène, cependant ce composé n'a pas non plus été observé lors des prélèvements *on-line*. Si ce composé contribue de façon majoritaire à l'émission de COVB provenant de la canopée (Sindelarova et al., 2014), il ne semble pas être un composé dominant au sein des émissions de la litière .

En ce qui concerne les composés **non-terpéniques**, les molécules majoritairement émises par la litière sont le méthanol, l'acide acétique et l'acétone (**Figure 22** et **Figure 23**, p.134-136, Chapitre IV). Ces composés, qui ont la spécificité d'être hautement volatils et de posséder un faible poids moléculaire, sont également émis par le feuillage vert (MacDonald and Fall, 1993 ; Nemecek-Marshall et al., 1995 ; Sharkey, 1996). Le chapitre IV portant sur la litière de *P. halepensis* montre que, au stade sénescence, ces composés contribuent davantage (68 %) aux émissions totales que les composés terpéniques et représentent près de la moitié des émissions totales après 9 mois de décomposition montrant l'importance de ces émissions par la litière. Ces molécules peuvent être libérées par la litière seule (non-colonisée) *via*, notamment, la décomposition des structures foliaires (McFeeters and Armstrong, 1984 ; Gray et al., 2010 ; Greenberg et al., 2012 ; Tang et al., 2019), la litière et le sol (Schade and Goldstein, 2001) et les micro-organismes (Effmert et al., 2012). Le **méthanol** est le composé non-terpénique le plus retrouvé dans les émissions de la litière de *P. halepensis* (**Figure 22** et **Figure 23**, p.134-136, Chapitre IV) avec un taux maximal d'émission de presque $3,5 \mu\text{g.gMS}^{-1}.\text{h}^{-1}$ après 3 mois de décomposition. C'est également le composé le plus retrouvé dans les émissions des litières non-stérilisées de 12 espèces végétales étudiées par Gray et al. (2010) et pour la litière (seule ou accompagnée de sol) d'*Acer rubrum* et *P. taeda* (Ramirez et al., 2010). Il semble donc un composé libéré très fréquemment par le sol et la litière. Les **acides organiques** tels que l'acide acétique et l'acide formique sont également émis par la litière de *P. halepensis* (**Figure 22**, p.134, Chapitre IV), notamment au stade sénescence. Ces émissions peuvent être le résultat de l'activité des micro-organismes, l'oxydation du méthanol (Schade and Goldstein, 2001) ou

l'oxydation du formaldéhyde (Andrushkevich et al., 2014). En ce qui concerne l'**acétone**, son émission par la litière de *P. halepensis* au cours de la décomposition a représenté entre 2 et 10 % des émissions totales mesurées ((**Figure 22**, p.134, Chapitre IV). Celles-ci sont notamment liées à la présence de micro-organismes (Effmert et al., 2012) et favorisées par l'effet combiné de la forte température et de l'humidité (Warneke et al., 1999). De plus, les aldéhydes participent également aux émissions de la litière, notamment *via* l'émission d'**acétaldéhyde**, de **formaldéhyde** et de **nonanal**. Ce travail de thèse montre que les émissions de ces composés évoluent au cours de la décomposition de la litière de *P. halepensis* (**Figure 23**, p.136, Chapitre IV). Gray et al. (2010) ont observé quant à eux de fortes émissions d'acétaldéhyde émis par la litière préalablement stérilisée. Certains auteurs attribuent l'émission d'aldéhyde à la décomposition des parois cellulaires et à la formation de produits cataboliques au cours de la dégradation d'autres composés comme l'oxydation de l'éthanol ou de méthanol (Gray et al., 2010 ; Tang et al., 2019). En accord avec ceci, mes travaux montrent une corrélation positive entre les émissions d'**éthanol** et d'aldéhydes (Suppl Table 5 du Chapitre III p.116). De même, d'autres aldéhydes (e.g. décanal, nonanal) contribuent de façon importante aux émissions de la litière chez des espèces qui ne possèdent pas de structure de stockage (Viros et al., 2020 ; **Figure 19**, p.99, Chapitre III). Enfin, le **formaldéhyde** montre des émissions variables en fonction du temps de décomposition de la litière (**Figure 23**, p.136, Chapitre IV) ce qui serait lié en partie à l'humidité de celle-ci car ce composé est très soluble dans l'eau (Dong and Dasgupta (1986)). Ainsi, les émissions de **formaldéhyde** augmentent d'autant plus que l'humidité de la litière est faible (Chapitre III, Suppl. Table 5 p.116). Enfin, d'autres composés non-terpéniques de type **alcanes** et **alcènes non-terpéniques** ont été identifiés et quantifiés (Chapitres III, IV et V). Ces molécules peuvent même contribuer majoritairement aux émissions de la litière notamment pour les espèces n'émettant pas ou peu de composés terpéniques (**Figure 19**, p.99, Chapitre III). Ces molécules pourraient provenir, *a priori*, de la fraction la plus volatile des cires cuticulaires (Ormeño et al., 2020a).

Facteurs internes influençant les émissions de COVB de la litière

Le type et le taux d'émission de COVB de la litière sont tout d'abord dépendants de l'**espèce végétale**. Les conifères et les espèces aromatiques (romarin, thym, eucalyptus) présentent un **profil d'émissions** clairement différent de *Quercus* spp. Les premiers émettent tous majoritairement des composés terpéniques (monoterpènes et sesquiterpènes) alors que la litière de *Quercus* spp. émet uniquement des composés non terpéniques (majoritairement alcanes et alcènes). Ceci contraste avec les émissions de leur feuillage vert caractérisé par

l'émission d'isoprène (*Q. pubescens*) ou de monoterpènes (*Q. suber*, *Q. coccifera*, *Q. ilex*, **Table 1**, p.91, Chapitre III). En termes **quantitatifs**, le chapitre III ainsi que le travail de synthèse présenté par Peñuelas et al. (2014) montrent que la litière de certaines espèces présente des taux d'émission compris entre 1 et 10 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, ce qui représente un taux d'émission modéré si on le compare aux émissions du feuillage vert des végétaux sur pied. Dans cette étude, ces taux d'émission modérés ont été observés pour les litières les plus émettrices (*P. halepensis*, *T. vulgaris*, *C. coggygria* et *P. pinaster*), et sont similaires aux émissions d'autres espèces telles que *P. sylvestris* dont la litière sénescence émet 1,96 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Isidorov et al., 2010). D'autres espèces présentent en revanche des émissions négligeables ($< 0,1 \mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$; e.g. *A. monspessulanum*, *U. parviflorus*). De plus, cette étude et les études existantes montrent que la litière n'émet pas des taux remarquablement élevés de COVB (50-100 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), comme ceux libérés par la canopée des grands émetteurs de COVB (e.g. *Q. pubescens* ou *Populus* spp., Simon et al., 2006 ; Keenan et al., 2009b). Enfin, les **variations inter-individuelles** expliquent aussi l'écart des taux d'émission au sein d'une même espèce car nous avons observé une variabilité pouvant aller jusqu'à un facteur 7 au sein d'une même espèce (e.g. les émissions de *C. coggygria* vont de 946,3 à 6745,2 $\mu\text{g.g}_{\text{MS}}^{-1}.\text{h}^{-1}$; Chapitre III). Cette variabilité est également retrouvée au niveau des émissions des feuilles vertes de différents individus d'une même espèce (e.g. *Q. pubescens* ; Genard-Zielinski et al., 2015).

Les **spécificités anatomiques** des différentes litières sont aussi un facteur interne explicatif de la composition des émissions et de leur quantité. En particulier, le feuillage de certaines espèces possède des **structures de stockage** de terpènes (trichomes glandulaires chez les *Lamiaceae*, cavités sécrétrices chez *Pinus* spp., glandes subdermales chez *Eucalyptus*) où ces COVB s'accumulent. Cela permet au végétal de se défendre contre les agressions biotiques, compte tenu de leur toxicité lorsqu'ils sont stockés en forte concentration (Avé et al., 1987 ; Everaerts et al., 1988 ; Harborne, 1991 ; Bennett and Wallsgrave, 1994 ; Chiu et al., 2017). Lorsque ce feuillage devient sénescence et tombe au sol, la production de ces volatils cesse, mais ceux déjà stockés se retrouvent dans la litière (Wilt et al., 1993 ; McCaskill and Croteau, 1995 ; Hallahan, 2000 ; Ormeno et al., 2009 ; Ormeño et al., 2011). La présence de ces structures de stockage influe donc sur les émissions de la litière. Les espèces possédant ces structures de stockages sont les seules à émettre des terpènes (Viros et al 2020). Ces émissions proviennent de la libération et de la volatilisation progressive des terpènes contenus dans les structures de stockage.

L'emplacement de ces structures de stockage (internes ou externes) pourrait jouer également sur la capacité à libérer les terpènes contenus même si cela reste à démontrer expérimentalement. En effet, les structures de stockages externes à la feuille, tels que les trichomes glandulaires, seraient particulièrement fragiles comme Kelsey and Shafizadeh (1980) l'ont observé en étudiant les trichomes d'*Artemisia nova* Nelson. D'ailleurs, la fragilité de ces structures a été observée sur la tomate *Lycopersicon esculentum* Mill. et *T. vulgaris* (Duffey and Isman, 1981 ; Amiot et al., 2005). Cette fragilité pourrait entraîner une libération plus rapide des composés contenus dans ces structures, contrairement à la libération des terpènes contenus dans les structures de stockage internes pour lesquels une dégradation des structures de stockage nécessiterait une décomposition des tissus foliaires plus importante pour permettre les échanges avec l'atmosphère. Toutefois, et contrairement aux résultats pour le feuillage vert (Lerdau et al., 1995 ; Ormeño et al., 2011) l'accumulation de fortes quantités de terpènes dans la litière n'implique pas forcément de fortes émissions de terpènes (Viros et al., 2020). En effet, dans le Chapitre III, l'émission de la litière de *R. officinalis* est faible ($0,71 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) alors que cette espèce est largement connue pour avoir un contenu terpénique élevé ($6.0 \text{mg.g}_{\text{DM}}^{-1}$; Peñuelas and Llusà, 1997 ; Ormeño et al., 2007). De même, le Chapitre V a montré qu'il n'y avait pas de corrélation entre les émissions et le contenu terpénique de la litière de *P. pinaster*.

L'influence significative du contenu terpénique sur les émissions de COVB de la litière a été montrée pour la litière de *P. pinaster* (**Figure 32**, p.159). Une corrélation positive a pu être montrée notamment pour les composés majoritairement émis (α -pinène, β -pinène et β -caryophyllène). Les émissions, principalement terpéniques, de la litière de cette espèce, sont le résultat de la volatilisation des terpènes contenus dans les cavités sécrétrices. Cette corrélation a également été montrée entre le contenu en terpènes et les émissions de COVB des branches de *P. menziesii* (Lerdau et al., 1995). De même, le contenu terpénique et les émissions de 22 espèces (herbacées et ligneuses) ont montré de fortes corrélations entre le contenu et les émissions de monoterpènes et de sesquiterpènes (Ormeño et al., 2010). Ces corrélations doivent cependant être nuancées car des différences ont pu être mises en avant. Ainsi, le contenu terpénique a montré une forte proportion de sesquiterpènes contrairement aux émissions montrant une contribution majoritaire des émissions de monoterpènes, cela pouvant s'expliquer par une meilleure volatilisation de ces derniers. À l'inverse, lors du chapitre III de ce travail nous avons montré que la présence de structures de stockage et un contenu terpénique élevé n'étaient pas toujours synonymes de fortes émissions de la litière (e.g. *R. officinalis*, *E. globulus* ; Suppl Table 1, p. 111). Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'une

cuticule renforcée. En effet, Fares et al. (2012) et Joensuu et al. (2016) ont montré que la présence d'une cuticule épaisse pouvait constituer un obstacle à la volatilisation des composés terpéniques contenus dans les structures de stockage de feuilles (*Citrus sinensis* L.) et d'aiguilles vertes (*P. sylvestris*) (Fares et al., 2012 ; Joensuu et al., 2016). Or, le stade sénescence des litières étudiées dans ce premier chapitre implique la non-décomposition des structures foliaires par les micro-organismes et donc le maintien de cette barrière naturelle.

En ce qui concerne les émissions non-terpéniques, celles-ci sont présentes pour toutes les litières, à l'exception de *R. officinalis* où elles n'ont pas été mesurées (Suppl. Table 2, Chapitre III, p.114). Ces composés seraient issus principalement des produits de dégradation des structures foliaires (Schink and Zeikus, 1980 ; Fall and Benson, 1996) et pourraient également provenir de la dégradation de longues chaînes d'alcane mesurées dans les cires cuticulaires (Ormeño et al., 2020). On peut ainsi supposer que lorsque la cuticule est renforcée, sa litière sera potentiellement une source d'hydrocarbures de type alcanes et alcènes (Joensuu et al., 2016). L'adaptation des espèces méditerranéennes à une période estivale chaude et sèche passe, chez certaines espèces comme *Q. coccifera*, par l'épaississement de la cuticule foliaire afin de limiter l'évaporation au cours de stress hydriques et thermiques combinés. Ce trait pourrait donc être un indicateur du taux d'émission de COVB non-terpéniques de la litière.

Facteurs externes influençant les émissions de COVB de la litière

Les résultats de cette thèse ont mis en avant l'influence des variations de **température** et **d'humidité de la litière** sur les émissions de COVB de la litière. Une température et une humidité élevées entraînent une augmentation des émissions terpéniques de la litière de *P. pinaster* (**Tableau 9**, p.158, Chapitre V), alors que l'augmentation de l'humidité diminue les émissions de méthanol (**Figure 25**, p.137, Chapitre IV). La **décomposition de la litière**, liée à des processus physiques et biologiques (activités des micro-organismes) et leur interaction, est également responsable des modifications quantitatives et qualitatives des émissions (**Figure 22**, p.134, Chapitre IV).

La **température** favorise visiblement les émissions de terpènes. En effet, les tests effectués en laboratoire entre 25 et 45 °C (**Figure 8**, p.64, Chapitre II) ont permis de montrer une augmentation exponentielle des émissions de terpènes avec la température. De même, les mesures *in situ* dans les Landes montrent que les émissions terpéniques sont corrélées positivement avec la température de façon très significative (**Figure 31**, p.158, Chapitre V). D'ailleurs, cette variabilité est correctement décrite par l'algorithme de température de

Guenther et al. (1993). **L'humidité de l'échantillon** influe aussi étroitement sur les émissions terpéniques. Pour certains composés comme le méthanol, lorsque l'humidité de l'échantillon est élevée le taux d'émission est faible (**Figure 25**, p.137, Chapitre IV), ce qui peut s'expliquer par la solubilité du méthanol dans la phase aqueuse. En revanche, pour les composés terpéniques, cette corrélation est positive (**Figure 32**, p.159, Chapitre V). Les résultats de Warneke et al. (1999) et Greenberg et al., (2012) montrent également une augmentation des émissions de COVB *in situ* de la litière de *P. ponderosa* après de forts épisodes de pluie, notamment une forte augmentation d'acétaldéhyde. **L'humidité de l'échantillon** est donc fortement associée aux émissions de COVB, mais il est nécessaire de comprendre les mécanismes physiques et biologiques qui expliquent ces variations.

Les émissions de COVB de la litière évoluent également, quantitativement et qualitativement, au cours du **temps de décomposition** comme montré dans cette étude pour *P. halepensis* (**Figure 21**, p.133, Chapitre IV). Les émissions maximales ($9,18 \mu\text{g.gMS}^{-1}.\text{h}^{-1}$) étaient atteintes au bout de 3 mois de décomposition avec une prédominance de composés terpéniques (78 % des émissions totales). De même, Isidorov et al. (2010) ont montré une évolution similaire pour les émissions de la litière de *P. sylvestris* avec un pic d'émission ($7,54 \mu\text{g.gMS}^{-1}.\text{h}^{-1}$) après 2,5 mois de décomposition. Cela pourrait être expliqué par la dégradation des structures de stockage de terpènes dans la litière qui favoriserait les émissions de terpènes vers l'atmosphère. Cela implique que l'émission de composés terpéniques de la litière est donc plus faible lorsque les structures foliaires sont intactes (**Figure 21**, p.133, Chapitre IV), expliquant le taux faible d'émission de la litière de *P. halepensis* au stade sénescant. Cela pourrait également impliquer une augmentation des taux d'émissions mesurés dans le Chapitre III pour les trois espèces végétales possédant des structures de stockage internes (*J. oxycedrus*, *P. halepensis* et *P. pinea*). En effet, les expérimentations du chapitre IV ont été effectuées avec du feuillage sénescant. Par conséquent, certaines espèces comme *R. officinalis* ou *E. globulus* qui sont connues pour posséder une forte concentration de terpènes, mais dont les émissions sont ici considérées comme peu élevées, pourraient s'avérer être une source importante de COVB après quelques mois de décomposition.

Dans ce travail de thèse, nous n'avons pas directement exploré le rôle des **micro-organismes décomposeurs** sur les émissions de la litière, bien que leur activité ait souvent été évoquée comme un élément de discussion notamment pour expliquer la variabilité observée pour *P. halepensis* (Chapitre IV). En effet, les micro-organismes décomposeurs interviennent tant dans la production et la libération de COVB (Schink and Zeikus, 1980 ; Wheatley et al.,

1996 ; Schulz and Dickschat, 2007 ; Gray et al., 2010 ; Isidorov et al., 2010 ; Effmert et al., 2012) que dans la consommation des COVB libérés par la litière (Abanda-Nkpwatt et al., 2006 ; Kolb, 2009 ; Morawe et al., 2017 ; Chaignaud et al., 2018).

Impact des COVB de la litière sur la qualité de l'air

La litière étant une source de COVB, il semble tout à fait nécessaire d'intégrer cette composante écologique dans les modèles d'estimation de formation d'ozone et de SOA comme CHIMERE car, à la différence des formations végétales décidues où la canopée n'émet pas de COVB pendant une période importante de l'année, la litière est présente toute l'année dans les écosystèmes terrestres (Faiola et al., 2014). En effet, le rôle des terpènes sur la formation d'O₃ troposphérique (Bsaibes et al., 2019 ; Li et al., 2020a ; Li et al., 2020b) et de production de SOA (Kammer et al., 2020) est avéré. Certains des terpènes majoritairement retrouvés dans ce travail (α -pinène, β -caryophyllène, α -humulène et limonène) sont impliqués dans la formation de noyaux de condensation liés à la production de SOA (Hartz et al., 2005 ; Lee et al., 2006 ; Andersson-Sköld and Simpson, 2001 ; Sun and Ariya, 2006) et sont particulièrement réactifs en présence de radicaux OH \cdot (Calogirou et al., 1999) avec des temps de réaction allant de 28 min à 2,6 h (Atkinson and Arey, 2003) pouvant ainsi engendrer une formation d'O₃ (Bsaibes et al., 2019 ; Kammer et al., 2019). De même, les terpènes les plus retrouvés dans les émissions de la litière mesurées dans ce travail, réagissent rapidement avec l'O₃ troposphérique (Khamaganov and Hites, 2001), avec des temps de réaction allant de 2 min à 4,6 h (Atkinson and Arey, 2003). Ces réactions peuvent notamment entraîner la formation d'OH \cdot et de particules (Khamaganov and Hites, 2001 ; Kammer et al., 2020 ; Li et al., 2020b).

Mes travaux indiquent que les litières qui émettent des monoterpènes et des sesquiterpènes montrent un potentiel de formation d'O₃ et de SOA plus élevé que les autres espèces (Chapitre III et Suppl. Table 6, Chapitre IV, p.117). L'influence des émissions de la litière sur la qualité de l'air dépend donc de la composition des COVB puisque chaque composé présente des caractéristiques particulières. Ainsi les aldéhydes ne participent pas à la formation de SOA (SOAP : 0) alors que les alcanes ont un potentiel de formation élevé (SOAP : 54,5). À l'inverse, les aldéhydes ont un POCP élevé (64,1) alors que celui des alcanes est plus faible (44,2). De même les sesquiterpènes ont un SOAP et un POCP élevés (respectivement 51,1 et 109,2) et les monoterpènes ont un SOAP moyen (~18) et un POCP élevé (109,2). La

contribution de chaque composé émis va ainsi avoir un impact sur le potentiel de formation d'O₃ et de SOA par les émissions de la litière étudiée.

Le rôle des composés non-terpéniques sur la pollution secondaire n'est pas négligeable pour autant. En effet, comme tous les COV, l'oxydation des COVB hautement volatils comme le méthanol ou l'acétone, entraîne une importante formation d'OH· (Folkins and Chatfield, 2000; Mari et al., 2002), mais également dans une moindre mesure d'O₃ et de SOA (Atkinson, 2000). De plus, les acides organiques sont des composantes des pluies acides (Andreae et al., 1988 ; Talbot et al., 1990) et certains aldéhydes interviennent dans la capacité oxydative globale de l'atmosphère (Carlier et al., 1986 ; Singh et al., 2000).

Rôle potentiel des émissions de COVB de la litière sur le fonctionnement des écosystèmes

Une fois dans l'atmosphère, les COVB peuvent également être déposés sur les surfaces y compris le feuillage vert et les graines au sol où ils peuvent être ensuite assimilés (Niinemets et al., 2014). **Dans les feuilles vertes**, ces COVB (dits exogènes) agissent comme des **molécules de défense** et plus particulièrement comme antioxydants *via* deux mécanismes qui ne sont pas encore élucidés et qui agissent probablement de manière combinée (Ormeño et al., 2020b). D'une part, les COVB de nature lipophile comme les terpènes, contribueraient sous stress oxydatif (forte température, excès d'UV, déficit hydrique), à la stabilité de l'appareil photosynthétique des feuilles vertes, et plus particulièrement à la stabilité des thylakoïdes. En effet, ceux-ci sont dégradés sous stress oxydatif et leur membrane lipophile serait renforcée grâce à la solubilisation des terpènes (Velikova et al., 2012 ; Velikova et al., 2015). D'autre part, il est plausible que les COVB assimilés par les cellules végétales réagissent et donc neutralisent directement les espèces réactives de l'oxygène (ou Reactive Oxygen Species : ROS). Celles-ci sont nocives pour le végétal lorsqu'elles sont produites en quantités importantes sous stress oxydatifs. Cette action directe est nommée « *scavenging role* » en anglais.

De plus, les COVB atmosphériques (qu'ils proviennent de la litière ou du végétal) agissent sur le fonctionnement des écosystèmes à plusieurs niveaux. Par exemple, l'étude de (Santonja et al., 2019) a récemment démontré que l'apport exogène de β-caryophyllène provenant de la litière et des racines de *P. halepensis* inhibait la germination et la croissance de deux espèces herbacées (**Figure 33**, p.177). De même, plusieurs études ont montré que la

présence de terpènes au niveau du sol entraînant une inhibition de la nitrification des sols (White, 1991 ; White, 1994 ; Paavolaïnen et al., 1998) perturbant ainsi la disponibilité en nutriments pour les communautés végétales voisines. Compte tenu de ces éléments, les COVB émis et contenus pourraient impacter profondément les flux de matière et les communautés végétales présentes dans les forêts tempérées.

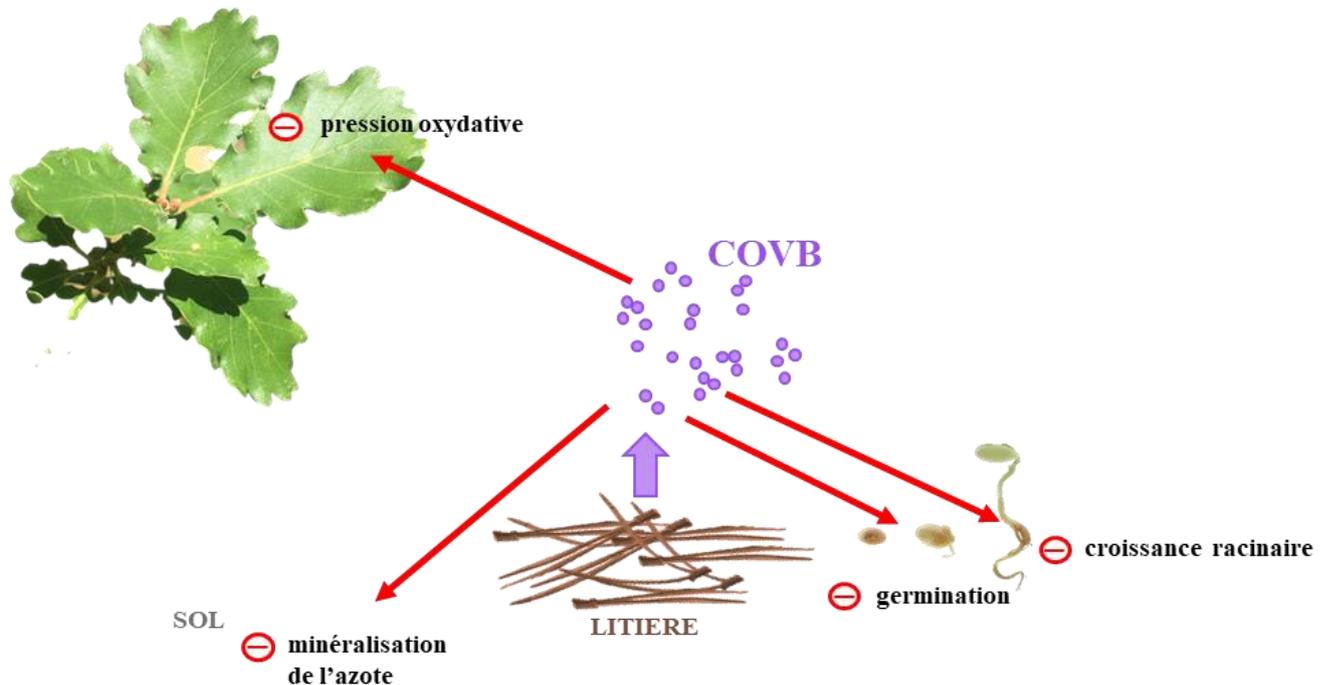


Figure 33 – Influence des COVB sur le fonctionnement des écosystèmes, le - indique une réduction ou une inhibition

Conclusions et perspectives

Nous avons mis en évidence l'émission de COVB de la litière d'espèces arborées et arbustives retrouvées sous climat tempéré et plusieurs facteurs influençant celle-ci : l'espèce, la présence ou l'absence de structure de stockage (Chapitre III), la décomposition (Chapitre IV), la température (Chapitre V) et l'humidité de la litière (Chapitres IV et V). Ces travaux montrent donc l'importance de la litière des écosystèmes terrestres sous climat tempéré dans les interactions biosphère – atmosphère *via* l'émission de COVB. Malgré un taux d'émission de la litière inférieur à celui de la canopée, la litière accumulée sur le sol pourrait constituer une source d'émissions de COVB importante car celle-ci est présente toute l'année et parce que les faibles taux d'émission pourraient être compensés par une production de litière importante.

Les résultats issus de l'ensemble de ces travaux expérimentaux constitueront, d'une part, des données d'entrée cruciales pour la modélisation des émissions de COVB de la litière ; celle-ci permettra, lors de futurs travaux, d'estimer la contribution de la litière aux émissions globales de COVB ainsi que sa participation à la formation de polluants secondaires (O₃, SOA). D'autre part, ces données sont un point de départ pour explorer, d'un point de vue fondamental, le rôle des COVB majoritairement émis par la litière sur le fonctionnement des écosystèmes (santé et développement des végétaux) qu'ils soient arbustifs ou arborés.

Pour de futures études, il serait intéressant de suivre l'évolution *in situ* des COVB de la litière au long d'un processus de décomposition complet (~3 ans) avec des mesures en parallèle des communautés microbiennes, des contenus terpéniques de la litière et des conditions climatiques. Des études exhaustives menées en parallèle sur l'influence de l'humidité et de la température *in vitro* permettraient aussi d'affiner ou de créer des algorithmes qui décrivent la variabilité des émissions. Enfin, étant donné que les taux d'émission de l'ensemble « sol + litière » en milieu naturel résultent du bilan entre les sources et les puits de COVB, il est nécessaire de mettre en place des expérimentations *in situ* et *in vitro* visant à mieux comprendre les puits des COVB de la litière et ce, sous différentes conditions climatiques. Ces puits (dépôt humide, dépôt sec et consommation des COVB par les micro-organismes) n'ont pas été étudiés dans cette thèse, mais ils ont été abordés précédemment et dans le Chapitre IV traitant de la variation des émissions lors de la décomposition. Les COVB possédant une forte solubilité (e.g. méthanol, acétaldéhyde, acide acétique, terpènes oxygénés) se dissolveraient de préférence dans la phase aqueuse de l'échantillon (Seco et al., 2007) constituant un dépôt humide, alors que les moins solubles sont adsorbés par la végétation « verte », la litière ou le sol constituant un dépôt sec. La température et l'humidité influençant les capacités d'adsorption et de dissolution de ces composés (Misra et al., 1996 ; Bachy et al., 2018), il semble intéressant de poursuivre, à la suite de cette thèse, l'étude de ces facteurs sur les émissions de COVB de la litière, dans d'autres situations plus variées.

Chapitre VII :

Références

- Aaltonen, H., Aalto, J., Kolari, P., Pihlatie, M., Pumpanen, J., Kulmala, M., Nikinmaa, E., Vesala, T., Bäck, J., 2013. Continuous VOC flux measurements on boreal forest floor. *Plant and Soil* 369, 241–256. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1553-4>
- Aaltonen, H., Pumpanen, J., Pihlatie, M., Hakola, H., Hellén, H., Kulmala, L., Vesala, T., Bäck, J., 2011. Boreal pine forest floor biogenic volatile organic compound emissions peak in early summer and autumn. *Agricultural and Forest Meteorology, Special Issue on Atmospheric Transport and Chemistry in Forest Ecosystems* 151, 682–691. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2010.12.010>
- Abanda-Nkpwatt, D., Müsch, M., Tschiersch, J., Boettner, M., Schwab, W., 2006. Molecular interaction between *Methylobacterium extorquens* and seedlings: growth promotion, methanol consumption, and localization of the methanol emission site. *Journal of Experimental Botany* 57, 4025–4032. <https://doi.org/10.1093/jxb/erl173>
- Abu-Orabi, S.T., Al-Qudah, M.A., Saleh, N.R., Bataineh, T.T., Obeidat, S.M., Al-Sheraideh, M.S., Al-Jaber, H.I., Tashtoush, H.I., Lahham, J.N., 2020. Antioxidant activity of crude extracts and essential oils from flower buds and leaves of *Cistus creticus* and *Cistus salviifolius*. *Arabian Journal of Chemistry* 13, 6256–6266. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.043>
- Adams, R.P., 2007. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. Allured publishing corporation Carol Stream, IL.
- Agathokleous, E., Feng, Z., Oksanen, E., Sicard, P., Wang, Q., Saitanis, C.J., Araminiene, V., Blande, J.D., Hayes, F., Calatayud, V., Domingos, M., Veresoglou, S.D., Peñuelas, J., Wardle, D.A., De Marco, A., Li, Z., Harmens, H., Yuan, X., Vitale, M., Paoletti, E., 2020. Ozone affects plant, insect, and soil microbial communities: A threat to terrestrial ecosystems and biodiversity. *Science Advances* 6, eabc1176. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc1176>
- Allison, S.D., Lu, Y., Weihe, C., Goulden, M.L., Martiny, A.C., Treseder, K.K., Martiny, J.B.H., 2013. Microbial abundance and composition influence litter decomposition response to environmental change. *Ecology* 94, 714–725. <https://doi.org/10.1890/12-1243.1>
- Allison, S.D., Treseder, K.K., 2008. Warming and drying suppress microbial activity and carbon cycling in boreal forest soils. *Global Change Biology* 14, 2898–2909. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01716.x>
- Alwe, H.D., Millet, D.B., Chen, X., Raff, J.D., Payne, Z.C., Fledderman, K., 2019. Oxidation of volatile organic compounds as the major source of formic acid in a mixed forest canopy. *Geophysical Research Letters* 46, 2940–2948. <https://doi.org/10.1029/2018GL081526>
- Amann, M., 2008. Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution. WHO Regional Office Europe. pp.9.

- Amiot, J., Salmon, Y., Collin, C., Thompson, J.D., 2005. Differential resistance to freezing and spatial distribution in a chemically polymorphic plant *Thymus vulgaris*. *Ecology Letters* 8, 370–377.
- Andersson-Sköld, Y., Simpson, D., 2001. Secondary organic aerosol formation in northern Europe: A model study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 7357–7374. <https://doi.org/10.1029/2000JD900656>
- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Andreae, T.W., Harriss, R.C., 1988. Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil: 1. Dry season. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 93, 1616–1624. <https://doi.org/10.1029/JD093iD02p01616>
- Andrushkevich, T.V., Popova, G.Ya., Danilevich, E.V., Zolotarskii, I.A., Nakrokhin, V.B., Nikoro, T.A., Stompel, S.I., Parmon, V.N., 2014. A new gas-phase method for formic acid production: Tests on a pilot plant. *Catalysis in Industry*. 6, 17–24. <https://doi.org/10.1134/S2070050414010024>
- Arianoutsou, M., 1989. Timing of litter production in a maquis ecosystem of north-eastern Greece. *Acta Oecologia (Oecologia Plantarum)*. 10, 371–378.
- Arianoutsou, M., Radea, C., 2000. Litter production and decomposition in *Pinus halepensis* forests. Ecology, biogeography and management of *Pinus halepensis* and *Pinus brutia* forest ecosystems in the Mediterranean basin. Blackhuys Publishers, Leiden, The Netherlands 183–190.
- Asensio, D., Peñuelas, J., Ogaya, R., Llusà, J., 2007. Seasonal soil VOC exchange rates in a Mediterranean holm oak forest and their responses to drought conditions. *Atmospheric Environment* 41, 2456–2466.
- Ashmore, M.R., 2005. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *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_x. *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., 1997. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. alkanes and alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26, 215–290. <https://doi.org/10.1063/1.556012>
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment, The 1997 Southern California Ozone Study (SCOS97-NARSTO). Dedicated to the Memory of Dr. Glen Cass (1947-2001)* 37, 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Avé, D.A., Gregory, P., Tingey, W.M., 1987. Aphid repellent sesquiterpenes in glandular trichomes of *Solanum berthaultii* and *S. tuberosum*. *Entomologia Experimentalis et Applicata* 44, 131–138. <https://doi.org/10.1111/j.1570-7458.1987.tb01057.x>
- Avnery, S., Mauzerall, D.L., Liu, J., Horowitz, L.W., 2011. Global crop yield reductions due to surface ozone exposure: 2. Year 2030 potential crop production losses and economic damage under two scenarios of O₃ pollution. *Atmospheric Environment* 45, 2297–2309. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.002>
- Bachy, A., Aubinet, M., Amelynck, C., Schoon, N., Bodson, B., Moureaux, C., Delaplace, P., De Ligne, A., Heinesch, B., 2018. Methanol exchange dynamics between a temperate cropland soil and the atmosphere. *Atmospheric Environment* 176, 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.12.016>

- Baker, B., Sinnott, M., 2009. Analysis of sesquiterpene emissions by plants using solid phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 1216, 8442–8451. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.002>
- Ballester, A., Vieitez, A.M., Vieitez, E., 1979. The allelopathic potential of *Erica australis* L. and *E. arborea* L. *Botanical Gazette* 140, 433–436.
- Barik, A., Bhattacharya, B., Laskar, S., Banerjee, T.C., 2004. The determination of n-alkanes in the cuticular wax of leaves of *Ludwigia adscendens* L. *Phytochemical Analysis* 15, 109–111.
- Barney, J.N., Sparks, J.P., Greenberg, J., Whitlow, T.H., Guenther, A., 2009. Biogenic volatile organic compounds from an invasive species: impacts on plant–plant interactions. *Plant Ecology* 203, 195–205. <https://doi.org/10.1007/s11258-008-9529-4>
- Becker, K.H., Brockmann, K.J., Bechara, J., 1990. Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes. *Nature* 346, 256–258.
- Bell, T., Gessner, M.O., Griffiths, R.I., McLaren, J.R., Morin, P.J., Van Der Heijden, M., van der Putten, W., 2009. Microbial biodiversity and ecosystem functioning under controlled conditions and in the wild, in: *Biodiversity, Ecosystem Functioning, and Human Wellbeing: An Ecological and Economic Perspective*. Oxford University Press Oxford, United Kingdom, pp. 121–133.
- Bellot, J., Sánchez, J.R., Lledó, M.J., Martínez, P., Escarré, A., 1992. Litterfall as a measure of primary production in Mediterranean holm-oak forest, in: Romane, F., Terradas, J. (Eds.), *Quercus Ilex L. Ecosystems: Function, Dynamics and Management, Advances in Vegetation Science*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 69–76. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2836-2_6
- Bennett, R.N., Wallsgrove, R.M., 1994. Secondary metabolites in plant defence mechanisms. *New Phytologist* 127, 617–633. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1994.tb02968.x>
- Bertrand, M., Janati-Idrissi, A., Lumaret, J.P., 1987. Etude expérimentale des facteurs de variation de la consommation de la litière de *Quercus ilex* L. et *Q. pubescens* Willd. par *Glomeris marginata* V. (Diplopoda: Glomeridae). *Revue d'écologie et de biologie du sol* 24, 359–368.
- Bessah, R., Benyoussef, E.-H., 2014. Essential oil composition of *Erica arborea* L. leaves from Algeria. *Journal of Essential Oil Bearing Plants* 17, 931–935. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2014.895184>
- Boix, Y.F., Victório, C.P., Defaveri, A.C.A., Arruda, R.D.C.D.O., Sato, A., Lage, C.L.S., 2011. Glandular trichomes of *Rosmarinus officinalis* L.: Anatomical and phytochemical analyses of leaf volatiles. *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology* 145, 848–856. <https://doi.org/10.1080/11263504.2011.584075>
- Bondada, B.R., Oosterhuis, D.M., Murphy, J.B., Kim, K.S., 1996. Effect of water stress on the epicuticular wax composition and ultrastructure of cotton (*Gossypium hirsutum* L.) leaf, bract, and boll. *Environmental and Experimental Botany* 36, 61–69.
- Bosc, A., 1999. Etude expérimentale du fonctionnement hydrique et carboné des organes aériens du Pin maritime (*Pinus pinaster* Ait.). Université de Bordeaux Ségalen (Bordeaux 2).

- Bourtsoukidis, E., Behrendt, T., Yañez-Serrano, A.M., Hellén, H., Diamantopoulos, E., Catão, E., Ashworth, K., Pozzer, A., Quesada, C.A., Martins, D.L., Sá, M., Araujo, A., Brito, J., Artaxo, P., Kesselmeier, J., Lelieveld, J., Williams, J., 2018. Strong sesquiterpene emissions from Amazonian soils. *Nature Communications* 9, 1–11.
- Bourtsoukidis, E., Williams, J., Kesselmeier, J., Jacobi, S., Bonn, B., 2014. From emissions to ambient mixing ratios: online seasonal field measurements of volatile organic compounds over a Norway spruce-dominated forest in central Germany. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 6495–6510.
- Bouvier-Brown, N.C., Schade, G.W., Misson, L., Lee, A., McKay, M., Goldstein, A.H., 2012. Contributions of biogenic volatile organic compounds to net ecosystem carbon flux in a ponderosa pine plantation. *Atmospheric Environment* 60, 527–533.
- Bradford, M.A., Tordoff, G.M., Eggers, T., Jones, T.H., Newington, J.E., 2002. Microbiota, fauna, and mesh size interactions in litter decomposition. *Oikos* 99, 317–323.
- Brilli, F., Loreto, F., Baccelli, I., 2019. Exploiting plant volatile organic compounds (VOCs) in agriculture to improve sustainable defense strategies and productivity of crops. *Frontiers in Plant Science*. 10. <https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00264>
- Bruni, A., Modenesi, P., 1983. Development, oil storage and dehiscence of peltate trichomes in *Thymus vulgaris* (Lamiaceae). *Nordic Journal of Botany* 3, 245–251. <https://doi.org/10.1111/j.1756-1051.1983.tb01073.x>
- Bruns, E.A., El Haddad, I., Keller, A., Klein, F., Kumar, N.K., Pieber, S.M., Corbin, J.C., Slowik, J.G., Brune, W.H., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015. Inter-comparison of laboratory smog chamber and flow reactor systems on organic aerosol yield and composition. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 8, 309–352.
- Bsaibes, S., Al Ajami, M., Mermet, K., Truong, F., Batut, S., Hecquet, C., Dusanter, S., Léornadis, T., Sauvage, S., Kammer, J., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Locoge, N., Gros, V., Schoemaeker, C., 2019. Variability of OH reactivity in the Landes maritime Pine forest: Results from the LANDEX campaign 2017. (pre-print). *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* <https://doi.org/10.5194/acp-2019-548>
- Calfapietra, C., Fares, S., Manes, F., Morani, A., Sgrigna, G., Loreto, F., 2013. Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environmental Pollution, Selected Papers from Urban Environmental Pollution 2012* 183, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.012>
- Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D., 1999. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment* 33, 1423–1439. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00277-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00277-5)
- Cappellin, L., Soukoulis, C., Aprea, E., Granitto, P., Dallabetta, N., Costa, F., Viola, R., Märk, T.D., Gasperi, F., Biasioli, F., 2012. PTR-ToF-MS and data mining methods: a new tool for fruit metabolomics. *Metabolomics* 8, 761–770. <https://doi.org/10.1007/s11306-012-0405-9>
- Carrier, P., Hannachi, H., Mouvier, G., 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere—A review. *Atmospheric Environment (1967)* 20, 2079–2099.
- Carr, D.J., Carr, S.G.M., 1970. Oil glands and ducts in *Eucalyptus* L'Hérit. II. Development and structure of oil glands in the embryo. *Australian Journal of Botany* 18, 191–212. <https://doi.org/10.1071/bt9700191>

- Cebrian, J., 1999. Patterns in the fate of production in plant communities. *The American Naturalist* 154, 449–468. <https://doi.org/10.1086/303244>
- Cerasoli, S., Caldeira, M.C., Pereira, J.S., Caudullo, G., de Rigo, D., 2016. Eucalyptus globulus and other eucalypts in Europe: distribution, habitat, usage and threats. *European Atlas of Forest Tree Species*. Luxembourg: Publishing Office of the EU e01b5bb.
- Chadwick, D.R., Ineson, P., Woods, C., Pearce, T.G., 1998. Decomposition of *Pinus sylvestris* litter in litter bags: Influence of underlying native litter layer. *Soil Biology and Biochemistry* 30, 47–55.
- Chaignaud, P., Morawe, M., Besaury, L., Kröber, E., Vuilleumier, S., Bringel, F., Kolb, S., 2018. Methanol consumption drives the bacterial chloromethane sink in a forest soil. *The ISME Journal* 12, 2681. <https://doi.org/10.1038/s41396-018-0228-4>
- Chapin III, F.S., Matson, P.A., Vitousek, P., 2011. *Principles of terrestrial ecosystem ecology*. Springer Science & Business Media.
- Chetehouna, K., Courty, L., Lemée, L., Garo, J.P., Gillard, P., 2012. Experimental determination of volatile organic compounds emitted by *Thymus vulgaris*. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 158, 189–198.
- Chiu, C.C., Keeling, C.I., Bohlmann, J., 2017. Toxicity of pine monoterpenes to mountain pine beetle. *Scientific Reports* 7, 8858. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08983-y>
- Chomel, M., Fernandez, C., Bousquet-Mélou, A., Gers, C., Monnier, Y., Santonja, M., Gauquelin, T., Gros, R., Lecareux, C., Baldy, V., 2014. Secondary metabolites of *Pinus halepensis* alter decomposer organisms and litter decomposition during afforestation of abandoned agricultural zones. *Journal of Ecology* 102, 411–424. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12205>
- Chomel, M., Guittonny-Larchevêque, M., Fernandez, C., Gallet, C., DesRochers, A., Paré, D., Jackson, B.G., Baldy, V., 2016. Plant secondary metabolites: a key driver of litter decomposition and soil nutrient cycling. *Journal of Ecology* 104, 1527–1541. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12644>
- Collison, E.J., Riutta, T., Slade, E.M., 2013. Macrofauna assemblage composition and soil moisture interact to affect soil ecosystem functions. *Acta Oecologica* 47, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.actao.2012.12.002>
- Cortez, J., 1998. Field decomposition of leaf litters: relationships between decomposition rates and soil moisture, soil temperature and earthworm activity. *Soil Biology and Biochemistry* 30, 783–793. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(97\)00163-6](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(97)00163-6)
- Coulis, M., Hättenschwiler, S., Rapior, S., Coq, S., 2009. The fate of condensed tannins during litter consumption by soil animals. *Soil Biology and Biochemistry* 41, 2573–2578. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.09.022>
- Criquet, S., Farnet, A.M., Tagger, S., Le Petit, J., 2000. Annual variations of phenoloxidase activities in an evergreen oak litter: influence of certain biotic and abiotic factors. *Soil Biology and Biochemistry* 32, 1505–1513. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00027-4](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00027-4)
- D'alessandro, M., Erb, M., Ton, J., Brandenburg, A., Karlen, D., Zopfi, J., Turlings, T.C.J., 2014. Volatiles produced by soil-borne endophytic bacteria increase plant pathogen resistance and affect tritrophic interactions. *Plant, Cell & Environment* 37, 813–826. <https://doi.org/10.1111/pce.12220>

- de Boer, W., Li, X., Meisner, A., Garbeva, P., 2019. Pathogen suppression by microbial volatile organic compounds in soils. *FEMS Microbiology Ecology* 95. <https://doi.org/10.1093/femsec/fiz105>
- de Gouw, J., Warneke, C., 2007. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass spectrometry reviews* 26, 223–257.
- Dechaumet, S., 2018. Dissection métabolique de la sénescence foliaire et de la remobilisation des nutriments chez le colza (*Brassica napus*). *Biologie végétale. Agrocampus Ouest*, 2018 393.
- Declercq, C., Pascal, M., Chanel, O., Corso, M., Lefranc, A., Medina, S., 2012. Impact sanitaire de la pollution atmosphérique dans neuf villes françaises. Résultats du projet Aphekom. *Revue d'Épidémiologie et de Santé Publique* 60, S60–S61.
- Décret 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, *Journal Officiel de la République Française*, publié le 30 mai 2006.
- Degenhardt, J., Köllner, T.G., Gershenzon, J., 2009. Monoterpene and sesquiterpene synthases and the origin of terpene skeletal diversity in plants. *Phytochemistry, Evolution of Metabolic Diversity* 70, 1621–1637.
- Dela Fuente, R.K., Leopold, A.C., 1968. Senescence processes in leaf abscission. *Plant Physiology* 43, 1496.
- Demetzos, C., Angelopoulou, D., Perdetzoglou, D., 2002. A comparative study of the essential oils of *Cistus salviifolius* in several populations of Crete (Greece). *Biochemical Systematics and Ecology* 30, 651–665. [https://doi.org/10.1016/S0305-1978\(01\)00145-4](https://doi.org/10.1016/S0305-1978(01)00145-4)
- Derendorp, L., Holzinger, R., Wishkerman, A., Keppler, F., Röckmann, T., 2011. Methyl chloride and C2–C5 hydrocarbon emissions from dry leaf litter and their dependence on temperature. *Atmospheric Environment* 45, 3112–3119. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.016>
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Utembe, S.R., Shallcross, D.E., Murrells, T.P., Passant, N.R., 2010. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Science of The Total Environment* 408, 3374–3381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013>
- Deslippe, J.R., Hartmann, M., Simard, S.W., Mohn, W.W., 2012. Long-term warming alters the composition of Arctic soil microbial communities. *FEMS Microbiology Ecology* 82, 303–315. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2012.01350.x>
- Di Carlo, P., Brune, W.H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M.A., Young, V., Shepson, P.B., Riemer, D., Apel, E., Campbell, C., 2004. Missing OH reactivity in a forest: evidence for unknown reactive biogenic VOCs. *Science* 304, 722–725. <https://doi.org/10.1126/science.1094392>
- Dicke, M., Baldwin, I.T., 2010. The evolutionary context for herbivore-induced plant volatiles: beyond the 'cry for help.' *Trends in Plant Science, Special Issue: Induced biogenic volatile organic compounds from plants* 15, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.002>
- Dickinson, C.H., 2012. *Biology of plant litter decomposition*. Elsevier.

- DiGangi, J.P., Boyle, E.S., Karl, T., Harley, P., Turnipseed, A., Kim, S., Cantrell, C., Maudlin III, R.L., Zheng, W., Flocke, F., Hall, S.R., Ullmann, K., Nakashima, Y., Paul, J.B., Wolfe, G.M., Desai, A.R., Kajii, Y., Guenther, A., Keutsch, F.N., 2011. First direct measurements of formaldehyde flux via eddy covariance: implications for missing in-canopy formaldehyde sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 10565–10578. <https://doi.org/10.5194/acp-11-10565-2011>
- Dob, T., Dahmane, D., Chelghoum, C., 2006. Essential oil composition of *Juniperus oxycedrus*. Growing in Algeria. *Pharmaceutical Biology* 44, 1–6. <https://doi.org/10.1080/13880200500530922>
- Dominutti, P., Keita, S., Bahino, J., Colomb, A., Liousse, C., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Morris, E., Bouvier, L., Sauvage, S., Borbon, A., 2019. Anthropogenic VOCs in Abidjan, southern West Africa : From source quantification to atmospheric impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11721–11741.
- Dong, S., Dasgupta, P.K., 1986. Solubility of gaseous formaldehyde in liquid water and generation of trace standard gaseous formaldehyde. *Environmental Science & Technology* 20, 637–640. <https://doi.org/10.1021/es00148a016>
- Dubey, V.S., Bhalla, R., Luthra, R., 2003. An overview of the non-mevalonate pathway for terpenoid biosynthesis in plants. *Journal of Biosciences* 28, 637–646. <https://doi.org/10.1007/BF02703339>
- Duffey, S.S., Isman, M.B., 1981. Inhibition of insect larval growth by phenolics in glandular trichomes of tomato leaves. *Experientia* 37, 574–576. <https://doi.org/10.1007/BF01990057>
- Duhl, T.R., Helmig, D., Guenther, A., 2008. Sesquiterpene emissions from vegetation: a review. *Biogeosciences* 5, 761–777. <https://doi.org/10.5194/bg-5-761-2008>
- Duke, S.O., 1994. Glandular trichomes-a focal point of chemical and structural interactions. *International Journal of Plant Sciences* 155, 617–620. <https://doi.org/10.1086/297200>
- Duke, S.O., Canel, C., Rimando, A.M., Telle, M.R., Duke, M.V., Paul, R.N., 2000. Current and potential exploitation of plant glandular trichome productivity, in: *Advances in Botanical Research*. Academic Press, pp. 121–151. [https://doi.org/10.1016/S0065-2296\(00\)31008-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2296(00)31008-4)
- Dusanter, S., Mermet, K., Sauvage, S., Leonardis, T., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., Locoge, N., 2018. Vertical distribution of volatile organic compounds in a pine forest during the summer 2017 LANDEX campaign 20, 11733.
- Effah, E., Holopainen, J.K., McCormick, A.C., 2019. Potential roles of volatile organic compounds in plant competition. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics* 38, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.ppees.2019.04.003>
- Effmert, U., Kalderás, J., Warnke, R., Piechulla, B., 2012. Volatile mediated interactions between bacteria and fungi in the soil. *Journal of Chemical Ecology* 38, 665–703. <https://doi.org/10.1007/s10886-012-0135-5>
- Eller, A.S.D., Harley, P., Monson, R.K., 2013. Potential contribution of exposed resin to ecosystem emissions of monoterpenes. *Atmospheric Environment* 77, 440–444. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.028>
- Everaerts, C., Grégoire, J.-C., Merlin, J., 1988. The toxicity of norway spruce monoterpenes to two bark beetle species and their associates. Mattson, W.J., Levieux, J., Bernard-Dagan, C. (Eds.), *Mechanisms of Woody Plant Defenses Against Insects*. Springer, New York,

- NY, pp. 335–344. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3828-7_23
- Faiola, C.L., VanderSchelden, G.S., Wen, M., Elloy, F.C., Cobos, D.R., Watts, R.J., Jobson, B.T., VanReken, T.M., 2014. SOA formation potential of emissions from soil and leaf litter. *Environmental Science & Technology* 48, 938–946.
- 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)
- Fares, S., Park, J.-H., Gentner, D.R., Weber, R., Ormeño, E., Karlik, J., Goldstein, A.H., 2012. Seasonal cycles of biogenic volatile organic compound fluxes and concentrations in a California citrus orchard. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 12, 17987–18027. <https://doi.org/10.5194/acpd-12-17987-2012>
- Farley, R.A., McNeilly, T., 2000. Diversity and divergence in *Cistus salvifolius* (L.) populations from contrasting habitats. *Hereditas* 132, 183–192. <https://doi.org/10.1111/j.1601-5223.2000.t01-1-00183.x>
- Farré-Armengol, G., Filella, I., Llusia, J., Peñuelas, J., 2016. Bidirectional interaction between phyllospheric microbiotas and plant volatile emissions. *Trends in Plant Science* 21, 854–860. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.06.005>
- Farré-Armengol, G., Filella, I., Llusia, J., Peñuelas, J., 2015. Pollination mode determines floral scent. *Biochemical Systematics and Ecology* 61, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2015.05.007>
- Faubert, P., Tiiva, P., Rinnan, Å., Michelsen, A., Holopainen, J.K., Rinnan, R., 2010. Doubled volatile organic compound emissions from subarctic tundra under simulated climate warming. *New Phytologist* 187, 199–208. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03270.x>
- 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>
- Felzer, B.S., Cronin, T., Reilly, J.M., Melillo, J.M., Wang, X., 2007. Impacts of ozone on trees and crops. *Comptes Rendus Geoscience, Impact du changement climatique global sur la qualité de l'air à l'échelle régionale* 339, 784–798. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2007.08.008>
- Fernandez, C., Monnier, Y., Santonja, M., Gallet, C., Weston, L.A., Prévosto, B., Saunier, A., Baldy, V., Bousquet-Mélou, A., 2016. The impact of competition and allelopathy on the trade-off between plant defense and growth in two contrasting tree species. *Frontiers in Plant Science* 7. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00594>
- Fernandez, C., Bousquet-Mélou, A., Prévosto, B., 2013. Répartition dans le bassin méditerranéen et en France, in: *Le Pin d'Alep en France, Guide pratique*. pp. 23–27.
- Fernandez, C., Santonja, M., Gros, R., Monnier, Y., Chomel, M., Baldy, V., Bousquet-Mélou, A., 2013. Allelochemicals of *Pinus halepensis* as drivers of biodiversity in Mediterranean open mosaic habitats during the colonization stage of secondary succession. *Journal of Chemical Ecology* 39, 298–311. <https://doi.org/10.1007/s10886-013-0239-6>

- Fichan, I., Larroche, C., Gros, J.B., 1999. Water solubility, vapor pressure, and activity coefficients of terpenes and terpenoids. *Journal of Chemical & Engineering Data* 44, 56–62. <https://doi.org/10.1021/je980070+>
- 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>
- Folkens, I., Chatfield, R., 2000. Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high NO_x. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 11585–11599.
- 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. American Meteorological Society* 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)
- Folkens, I., Chatfield, R., 2000. Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high NO_x. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 11585–11599.
- Gallego Piñol, E., Gelabert, A., Roca Mussons, F.J., Perales, F., Guardino, X., 2012. Identification of volatile organic compounds (VOC) emitted from three European orchid species with different pollination strategies: two deceptive orchids (*Himantoglossum robertianum* and *Ophrys apifera*) and a rewarding (*Gymnadenia conopsea*). *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences* 2, 18–29.
- Garbeva, P., Weiskopf, L., 2020. Airborne medicine: bacterial volatiles and their influence on plant health. *New Phytologist* 226, 32–43. <https://doi.org/10.1111/nph.16282>
- García-Pausas, J., Paterson, E., 2011. Microbial community abundance and structure are determinants of soil organic matter mineralisation in the presence of labile carbon. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 1705–1713. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.016>
- Genard-Zielinski, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Kalogridis, C., Lathière, 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*. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 431–446. <https://doi.org/10.5194/acp-15-431-2015>
- Genard-Zielinski, A.-C., Ormeño, E., Boissard, C., Fernandez, C., 2014. Isoprene emissions from downy oak under water limitation during an entire growing season: what cost for growth? *PLOS ONE* 9, e112418. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0112418>
- Gentner, D.R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Dallmann, T.R., Davis, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Wilson, K.R., Weber, R., Guha, A., Harley, R.A., Goldstein, A.H., 2012. Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 18318–18323. <https://doi.org/10.1073/pnas.1212272109>
- Gessner, M.O., Swan, C.M., Dang, C.K., McKie, B.G., Bardgett, R.D., Wall, D.H., Hättenschwiler, S., 2010. Diversity meets decomposition. *Trends in Ecology & Evolution* 25, 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2010.01.010>

- Glasius, M., Boel, C., Bruun, N., Easa, L.M., Hornung, P., Klausen, H.S., Klitgaard, K.C., Lindeskov, C., Møller, C.K., Nissen, H., Petersen, A.P.F., Kleefeld, S., Boaretto, E., Hansen, T.S., Heinemeier, J., Lohse, C., 2001. Relative contribution of biogenic and anthropogenic sources to formic and acetic acids in the atmospheric boundary layer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 7415–7426. <https://doi.org/10.1029/2000JD900676>
- Gobat, J.-M., Aragno, M., Matthey, W., 2010. *Le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols*. PPUR Presses polytechniques.
- Gołębiewski, M., Tarasek, A., Sikora, M., Deja-Sikora, E., Tretyn, A., Niklińska, M., 2019. Rapid microbial community changes during initial stages of pine litter decomposition. *Microbial Ecology* 77, 56–75. <https://doi.org/10.1007/s00248-018-1209-x>
- Gómez, O., Baldasano, J.M., 1999. Biogenic VOC emission inventory for Catalonia, Spain. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 36.
- Goodger, J.Q.D., Seneratne, S.L., Nicolle, D., Woodrow, I.E., 2016. Foliar essential oil glands of *Eucalyptus* subgenus *Eucalyptus* (Myrtaceae) are a rich source of flavonoids and related non-volatile constituents. *PLOS ONE* 11, e0151432. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0151432>
- Gorissen, A., Tietema, A., Joosten, N.N., Estiarte, M., Peñuelas, J., Sowerby, A., Emmett, B.A., Beier, C., 2004. Climate change affects carbon allocation to the soil in shrublands. *Ecosystems* 7, 650–661. <https://doi.org/10.1007/s10021-004-0218-4>
- Gratani, L., Varone, L., 2004. Leaf key traits of *Erica arborea* L., *Erica multiflora* L. and *Rosmarinus officinalis* L. co-occurring in the Mediterranean maquis. *Flora - Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants* 199, 58–69. <https://doi.org/10.1078/0367-2530-00130>
- Gray, C.M., Monson, R.K., Fierer, N., 2014. Biotic and abiotic controls on biogenic volatile organic compound fluxes from a subalpine forest floor. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 119, 547–556. <https://doi.org/10.1002/2013JG002575>
- Gray, C.M., Monson, R.K., Fierer, N., 2010. Emissions of volatile organic compounds during the decomposition of plant litter. *Journal of Geophysical Research* 115. <https://doi.org/10.1029/2010JG001291>
- Greenberg, J.P., Asensio, D., Turnipseed, A., Guenther, A.B., Karl, T., Gochis, D., 2012. Contribution of leaf and needle litter to whole ecosystem BVOC fluxes. *Atmospheric Environment* 59, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.038>
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Seinfeld, J.H., Dabdub, D., 1999. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters* 26, 2721–2724.
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 3555–3567. <https://doi.org/10.1029/1998JD100049>
- Grote, R., Niinemets, Ü., 2008. Modeling volatile isoprenoid emissions – a story with split ends. *Plant Biology* 10, 8–28.
- Guenther, A., 2013. Biological and chemical diversity of biogenic volatile organic emissions into the atmosphere. *ISRN Atmospheric Sciences*. <https://doi.org/10.1155/2013/786290>

- 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.
- 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. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 8873–8892. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- 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., 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., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., Fall, R., 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98, 12609–12617. <https://doi.org/10.1029/93JD00527>
- Guiboileau, A., Sormani, R., Meyer, C., Masclaux-Daubresse, C., 2010. Senescence and death of plant organs: Nutrient recycling and developmental regulation. *Comptes Rendus Biologies, Développement végétatif des plantes* 333, 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2010.01.016>
- Gülz, P.-G., Herrmann, T., Hangst, K., 1996. Leaf trichomes in the genus *Cistus*. *Flora* 191, 85–104. [https://doi.org/10.1016/S0367-2530\(17\)30692-8](https://doi.org/10.1016/S0367-2530(17)30692-8)
- Guo, P., Guo, K., Ren, Y., Shi, Y., Chang, J., Tani, A., Ge, Y., 2013. Biogenic volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation in a subtropical urban–rural complex. *Landscape and Urban Planning* 119, 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2013.07.003>
- Güvenç, A., Hürkul, M.M., Erdem, A., 2011. The leaf anatomy of naturally distributed *Juniperus* L. (Cupressaceae) species in Turkey. *Turkish Journal of Botany* 35, 251–260.
- Hagen, R.H., Chabot, J.F., 1986. Leaf anatomy of maples (*Acer*) and host use by Lepidoptera larvae. *Oikos* 47, 335–345. <https://doi.org/10.2307/3565446>
- Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellén, H., Keronen, P., 2003. Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmospheric Environment* 37, 1623–1634. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00014-1)
- Hallahan, D.L., 2000. Monoterpenoid biosynthesis in glandular trichomes of labiate plants, in: *Advances in Botanical Research*. Academic Press, pp. 77–120. [https://doi.org/10.1016/S0065-2296\(00\)31007-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2296(00)31007-2)
- Harborne, J.B., 1991. The chemical basis of plant defense. *Plant defenses against mammalian herbivory* 45–59.
- Hart, S.C., Firestone, M.K., Paul, E.A., 1992. Decomposition and nutrient dynamics of ponderosa pine needles in a Mediterranean-type climate. *Canadian Journal of Forest Research* 22, 306–314.

- Hartz, K.E.H., Rosenørn, T., Ferchak, S.R., Raymond, T.M., Bilde, M., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2005. Cloud condensation nuclei activation of monoterpene and sesquiterpene secondary organic aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110. <https://doi.org/10.1029/2004JD005754>
- He, C., Murray, F., Lyons, T., 2000. Monoterpene and isoprene emissions from 15 Eucalyptus species in Australia. *Atmospheric Environment* 34, 645–655. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00219-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00219-8)
- Heikes, B.G., Chang, W., Pilson, M.E.Q., Swift, E., Singh, H.B., Guenther, A., Jacob, D.J., Field, B.D., Fall, R., Riemer, D., Brand, L., 2002. Atmospheric methanol budget and ocean implication. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 80-1-80–13. <https://doi.org/10.1029/2002GB001895>
- Helmig, D., Ortega, J., Guenther, A., Herrick, J.D., Geron, C., 2006. Sesquiterpene emissions from loblolly pine and their potential contribution to biogenic aerosol formation in the Southeastern US. *Atmospheric Environment* 40, 4150–4157
- Hennig, S., Gülz, P.-G., Hängst, K., 1988. Organ specific composition of epicuticular waxes of *Cistus albidus* L., Cistaceae. *Z. Für Naturforschung C* 43, 806–812.
- Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1997. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26, 189–222.
- Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Friedrich, R., 2017. Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 7683–7701. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7683-2017>
- Ibald-Mulli, A., Wichmann, H.-E., Kreyling, W., Peters, A., 2002. Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine* 15, 189–201.
- IGN : Institut National de l'Information Géographique et Forestière, campagne de mesures 2014-2018. <https://inventaire-forestier.ign.fr/>
- Incerti, G., Bonanomi, G., Giannino, F., Rutigliano, F.A., Piermatteo, D., Castaldi, S., De Marco, A., Fierro, A., Fioretto, A., Maggi, O., Papa, S., Persiani, A.M., Feoli, E., De Santo, A.V., Mazzoleni, S., 2011. Litter decomposition in Mediterranean ecosystems: Modelling the controlling role of climatic conditions and litter quality. *Applied Soil Ecology* 49, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.06.004>
- Insam, H., Seewald, M.S.A., 2010. Volatile organic compounds (VOCs) in soils. *Biol Fertil Soils* 46, 199–213. <https://doi.org/10.1007/s00374-010-0442-3>
- IPCC, 2014. Intergovernmental Panel On Climate. Climate change.
- Isaksen, I.S.A., Granier, C., Myhre, G., Berntsen, T.K., Dalsøren, S.B., Gauss, M., Klimont, Z., Benestad, R., Bousquet, P., Collins, W., Cox, T., Eyring, V., Fowler, D., Fuzzi, S., Jöckel, P., Laj, P., Lohmann, U., Maione, M., Monks, P., Prevot, A.S.H., Raes, F., Richter, A., Rognerud, B., Schulz, M., Shindell, D., Stevenson, D.S., Storelvmo, T., Wang, W.-C., van Weele, M., Wild, M., Wuebbles, D., 2009. Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions. *Atmospheric Environment, ACCENT Synthesis* 43, 5138–5192. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.003>
- Isidorov, V., Jdanova, M., 2002. Volatile organic compounds from leaves litter. *Chemosphere* 48, 975–979. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00074-7)

- Isidorov, V., Povarov, V., Stepanov, A., 1999. Forest soil cover: VOC sink or source? *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 36.
- Isidorov, V., Tyszkiewicz, Z., Pirożnikow, E., 2016. Fungal succession in relation to volatile organic compounds emissions from Scots pine and Norway spruce leaf litter-decomposing fungi. *Atmospheric Environment* 131, 301–306. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.015>
- Isidorov, V.A., Smolewska, M., Purzyńska-Pugacewicz, A., Tyszkiewicz, Z., 2010. Chemical composition of volatile and extractive compounds of pine and spruce leaf litter in the initial stages of decomposition. *Biogeosciences* 7, 2785–2794. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2785-2010>
- Isidorov, V.A., Vinogorova, V.T., Rafałowski, K., 2003. HS-SPME analysis of volatile organic compounds of coniferous needle litter. *Atmospheric Environment* 37, 4645–4650. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.07.005>
- 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. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, ACH 5-1-ACH 5-17. <https://doi.org/10.1029/2001JD000694>
- Jacob, D.J., Field, B.D., Li, Q., Blake, D.R., Gouw, J. de, Warneke, C., Hansel, A., Wisthaler, A., Singh, H.B., Guenther, A., 2005. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110. <https://doi.org/10.1029/2004JD005172>
- Jaoui, M., Kamens, R.M., 2003. Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of α -pinene + β -pinene/O₃/Air in the absence of light and α -pinene + β -pinene/NO_x/Air in the presence of natural sunlight. *Journal of Atmospheric Chemistry* 44, 259–297.
- Jeffrey, E.C., 1925. Resin canals in the evolution of the conifers. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 11, 101–105.
- Joensuu, J., Altimir, N., Hakola, H., Rostás, M., Raivonen, M., Vestenius, M., Aaltonen, H., Riederer, M., Bäck, J., 2016. Role of needle surface waxes in dynamic exchange of mono- and sesquiterpenes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 7813–7823. <https://doi.org/10.5194/acp-16-7813-2016>
- Johnson, E.D., 1926. A comparison of the juvenile and adult leaves of *Eucalyptus globulus*. *New Phytologist* 25, 202–212.
- Joos, O., Hagedorn, F., Heim, A., Gilgen, A.K., Schmidt, M.W.I., Siegwolf, R., Buchmann, N., 2010. Summer drought reduces total and litter-derived soil CO₂ effluxes in temperate grassland - Clues from a C-13 litter addition experiment. *Biogeosciences* 7, 1031–1041. <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000017629>
- Jud, W., Fischer, L., Canaval, E., Wohlfahrt, G., Tissier, A., Hansel, A., 2016. Plant surface reactions: an opportunistic ozone defence mechanism impacting atmospheric chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 277–292. <https://doi.org/10.5194/acp-16-277-2016>
- Jun-wen, C., Cao, K., 2005. Plant VOCs emission: a new strategy of thermotolerance. *Journal of Forestry Research* 16, 323–326. <https://doi.org/10.1007/BF02858200>
- Kainulainen, P., Holopainen, J.K., 2002. Concentrations of secondary compounds in Scots pine needles at different stages of decomposition. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 37–42. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00147-X)

- Kammer, J., Flaud, P.-M., Chazeaubeny, A., Ciuraru, R., Le Menach, K., Geneste, E., Budzinski, H., Bonnefond, J.M., Lamaud, E., Perraudin, E., Villenave, E., 2020. Biogenic volatile organic compounds (BVOCs) reactivity related to new particle formation (NPF) over the Landes forest. *Atmospheric Research* 237, 104869. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104869>
- Kammer, J., Lamaud, E., Bonnefond, J.M., Garrigou, D., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Villenave, E., 2019. Ozone production in a maritime pine forest in water-stressed conditions. *Atmospheric Environment* 197, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.021>
- Kari, E., Miettinen, P., Yli-Pirilä, P., Virtanen, A., Faiola, C.L., 2018. PTR-ToF-MS product ion distributions and humidity-dependence of biogenic volatile organic compounds. *International Journal of Mass Spectrometry* 430, 87–97.
- Keenan, Trevor, Niinemets, U., Sabate, S., Gracia, C., Penuelas, J., 2009. Seasonality of monoterpene emission potentials in *Quercus ilex* and *Pinus pinea*: Implications for regional VOC emissions modeling. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114.
- Keenan, T., Niinemets, U., Sabate, S., Gracia, C., Peñuelas, J., 2009. Process based inventory of isoprenoid emissions from European forests: model comparisons, current knowledge and uncertainties. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 9, 6147–6206. <https://doi.org/10.5194/acpd-9-6147-2009>
- Kegge, W., Pierik, R., 2010. Biogenic volatile organic compounds and plant competition. *Trends in Plant Science, Special Issue: Induced biogenic volatile organic compounds from plants* 15, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.11.007>
- Kelsey, R.G., Shafizadeh, F., 1980. Glandular trichomes and sesquiterpene lactones of *Artemisia nova* (Asteraceae). *Biochemical Systematics and Ecology* 8, 371–377.
- Kemp, P.R., Reynolds, J.F., Virginia, R.A., Whitford, W.G., 2003. Decomposition of leaf and root litter of Chihuahuan desert shrubs: effects of three years of summer drought. *Journal of Arid Environments* 53, 21–39. <https://doi.org/10.1006/jare.2002.1025>
- Kerminen, V.-M., Paramonov, M., Anttila, T., Riipinen, I., Fountoukis, C., Korhonen, H., Asmi, E., Laakso, L., Lihavainen, H., Swietlicki, E., Svenningsson, B., Asmi, A., Pandis, S.N., Kulmala, M., Petäjä, T., 2012. Cloud condensation nuclei production associated with atmospheric nucleation: a synthesis based on existing literature and new results. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 12037–12059. <https://doi.org/10.5194/acp-12-12037-2012>
- Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., De Castro Vasconcellos, P., de Oliva, T., Tavares, T., Artaxo, P., 2000. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment* 34, 4063–4072.
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of atmospheric chemistry* 33, 23–88.
- Khamaganov, V.G., Hites, R.A., 2001. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene, α - and β -pinene, and limonene as a function of temperature. *Journal of Physical Chemistry A* 105, 815–822. <https://doi.org/10.1021/jp002730z>

- Kim, S., Karl, T., Helmig, D., Daly, R., Rasmussen, R., Guenther, A., 2009. Measurement of atmospheric sesquiterpenes by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *Atmospheric Measurement Techniques* 2, 99–112.
- Kirschbaum, M.U.F., 1995. The temperature dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic C storage. *Soil Biology and Biochemistry* 27, 753–760. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(94\)00242-S](https://doi.org/10.1016/0038-0717(94)00242-S)
- Kolb, S., 2009. Aerobic methanol-oxidizing bacteria in soil. *FEMS Microbiology Letters* 300, 1–10. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2009.01681.x>
- Kramshøj, M., Vedel-Petersen, I., Schollert, M., Rinnan, Å., Nymand, J., Ro-Poulsen, H., Rinnan, R., 2016. Large increases in Arctic biogenic volatile emissions are a direct effect of warming. *Nature Geoscience* 9, 349–352.
- Kreuzwieser, J., Schnitzler, J.-P., Steinbrecher, R., 1999. Biosynthesis of organic compounds emitted by plants. *Plant Biology* 1, 149–159. <https://doi.org/10.1055/s-2007-978501>
- Krishna, M.P., Mohan, M., 2017. Litter decomposition in forest ecosystems: a review. *Energy, Ecology, and the Environment* 2, 236–249. <https://doi.org/10.1007/s40974-017-0064-9>
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2005. Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions. *Geophysical Research Letters* 32. <https://doi.org/10.1029/2005GL023637>
- Kummerow, J., 1973. Comparative anatomy of sclerophylls of Mediterranean climatic areas. Di Castri, F., Mooney, H.A. (Eds.), *Mediterranean Type Ecosystems: Origin and Structure, Ecological Studies*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 157–167. https://doi.org/10.1007/978-3-642-65520-3_10
- 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.
- Kurz, C., Coûteaux, M.M., Thiéry, J.M., 2000. Residence time and decomposition rate of Pinus pinaster needles in a forest floor from direct field measurements under a Mediterranean climate. *Soil Biology* 10.
- Lange, B.M., 2015. The evolution of plant secretory structures and emergence of terpenoid chemical diversity. *Annual Review of Plant Biology* 66, 139–159. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-043014-114639>
- Lange, B.M., Turner, G.W., 2013. Terpenoid biosynthesis in trichomes—current status and future opportunities. *Plant Biotechnology Journal* 11, 2–22. <https://doi.org/10.1111/j.1467-7652.2012.00737.x>
- Langenheim, J.H., 1994. Higher plant terpenoids: A phyto-centric overview of their ecological roles. *Journal of Chemical Ecology* 20, 1223–1280. <https://doi.org/10.1007/BF02059809>
- 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>
- Larcher, W., 2000. Temperature stress and survival ability of Mediterranean sclerophyllous plants. *Plant biosystems* 134, 279–295.
- Le Houérou, H.N., 2005. Atlas of climatic diagrams for the isoclimatic Mediterranean zones.

- Lee, A., Goldstein, A.H., Keywood, M.D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006a. 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, A., Goldstein, A.H., Kroll, J.H., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006b. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111. <https://doi.org/10.1029/2006JD007050>
- Leff, J.W., Fierer, N., 2008. Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples. *Soil Biology and Biochemistry* 40, 1629–1636. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.01.018>
- Lemfack, M.C., Gohlke, B.-O., Toguem, S.M.T., Preissner, S., Piechulla, B., Preissner, R., 2018. mVOC 2.0: a database of microbial volatiles. *Nucleic Acids Research*. 46, D1261–D1265.
- Lensing, J.R., Wise, D.H., 2007. Impact of changes in rainfall amounts predicted by climate-change models on decomposition in a deciduous forest. *Applied Soil Ecology* 35, 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2006.09.015>
- Lerdau, M., Matson, P., Fall, R., Monson, R., 1995. Ecological controls over monoterpene emissions from douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*). *Ecology* 76, 2640–2647. <https://doi.org/10.2307/2265834>
- Li, H., Canagaratna, M.R., Riva, M., Rantala, P., Zhang, Y., Thomas, S., Heikkinen, L., Flaud, P.-M., Villenave, E., Perraudin, E., Worsnop, D., Kulmala, M., Ehn, M., Bianchi, F., 2020a. Source identification of atmospheric organic vapors in two European pine forests: Results from Vocus PTR-TOF observations. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–39. <https://doi.org/10.5194/acp-2020-648>
- Li, H., Riva, M., Rantala, P., Heikkinen, L., Daellenbach, K., Krechmer, J.E., Flaud, P.-M., Worsnop, D., Kulmala, M., Villenave, E., Perraudin, E., Ehn, M., Bianchi, F., 2020b. Terpenes and their oxidation products in the French Landes forest: insights from Vocus PTR-TOF measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 1941–1959. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1941-2020>
- Lin, C., Owen, S.M., Peñuelas, J., 2007. Volatile organic compounds in the roots and rhizosphere of *Pinus* spp. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 951–960. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.11.007>
- Lin, G., Penner, J.E., Zhou, C., 2016. How will SOA change in the future? *Geophysical Research Letters* 43, 1718–1726. <https://doi.org/10.1002/2015GL067137>
- Lin, J., Hu, Y., He, X., Ceulemans, R., 2002. Systematic survey of resin canals in Pinaceae. *Belgian Journal of Botany* 135, 3–14.
- Lipinski, B., 2011. Hydroxyl radical and its scavengers in health and disease. *Oxidative medicine and cellular longevity* 2011.
- Lippmann, M., 1989. Health effects of ozone, A critical review. *JAPCA* 39-5, 672–695. <https://doi.org/10.1080/08940630.1989.10466554>
- Llusia, J., Penuelas, J., 2000. Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions. *American journal of botany* 87, 133–40. <https://doi.org/10.2307/2656691>

- Llusià, J., Peñuelas, J., 1999. *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* terpene emission as affected by temperature and humidity. *Biologia Plantarum* 42, 317–320. <https://doi.org/10.1023/A:1002185324152>
- Llusià, J., Peñuelas, J., Ogaya, R., Alessio, G., 2010. Annual and seasonal changes in foliar terpene content and emission rates in *Cistus albidus* L. submitted to soil drought in Prades forest (Catalonia, NE Spain). *Acta Physiologiae Plantarum* 32, 387–394. <https://doi.org/10.1007/s11738-009-0416-y>
- Lombardero, M.J., Pereira-Espinel, J., Ayres, M.P., 2013. Foliar terpene chemistry of *Pinus pinaster* and *P. radiata* responds differently to Methyl Jasmonate and feeding by larvae of the pine processionary moth. *Forest Ecology and Management* 310, 935–943. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2013.09.048>
- Loreto, F., Dicke, M., Schnitzler, J.-P., Turlings, T.C.J., 2014. Plant volatiles and the environment. *Plant, Cell & Environment* 37, 1905–1908. <https://doi.org/10.1111/pce.12369>
- Loreto, F., Schnitzler, J.-P., 2010. Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends in Plant Science* 15, 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.006>
- Luo, D., Corey, R., Propper, R., Collins, J., Komorniczak, A., Davis, M., Berger, N., Lum, S., 2011. Comprehensive environmental impact assessment of exempt volatile organic compounds in California. *Environmental Science & Policy* 14, 585–593. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2011.05.015>
- Lybarger, J.A., Lee, R., Vogt, D.P., Perhac, R.M., Spengler, R.F., Brown, D.R., 1998. Medical costs and lost productivity from health conditions at volatile organic compound-contaminated superfund sites. *Environmental Research* 79, 9–19. <https://doi.org/10.1006/enrs.1998.3845>
- 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)
- Maffei, M., 1994. Discriminant analysis of leaf wax alkanes in the Lamiaceae and four other plant families. *Biochemical Systematics and Ecology* 22, 711–728.
- Mäki, M., Heinonsalo, J., Hellén, H., Bäck, J., 2017. Contribution of understorey vegetation and soil processes to boreal forest isoprenoid exchange. *Biogeosciences* 14, 1055–1073. <https://doi.org/10.5194/bg-14-1055-2017>
- Mali, T., Mäki, M., Hellén, H., Heinonsalo, J., Bäck, J., Lundell, T., 2019. Decomposition of spruce wood and release of volatile organic compounds depend on decay type, fungal interactions and enzyme production patterns. *FEMS Microbiology Ecology* 95.
- Mancuso, S., Taiti, C., Bazihizina, N., Costa, C., Menesatti, P., Giagnoni, L., Arenella, M., Nannipieri, P., Renella, G., 2015. Soil volatile analysis by proton transfer reaction-time of flight mass spectrometry (PTR-TOF-MS). *Applied Soil Ecology* 86, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2014.10.018>
- Mari, C., Saüt, C., Jacob, D.J., Ravetta, F., Anderson, B., Avery, M.A., Blake, D.R., Brune, W.H., Faloona, I., Gregory, G.L., Heikes, B.G., Sachse, G.W., Sandholm, S.T., Singh, H.B., Talbot, R.W., Tan, D., Vay, S., 2002. Sources of upper tropospheric HO_x over the South Pacific Convergence Zone: A case study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, PEM 1-1-PEM 1-9.

- Mastino, P.M., Marchetti, M., Costa, J., Usai, M., 2017. Comparison of essential oils from *Cistus* species growing in Sardinia. *Natural Product Research* 31, 299–307. <https://doi.org/10.1080/14786419.2016.1236095>
- Matić, S., Stanić, S., Mihailović, M., Bogojević, D., 2016. *Cotinus coggygria* Scop.: An overview of its chemical constituents, pharmacological and toxicological potential. *Saudi Journal of Biological Sciences* 23, 452–461.
- McCaskill, D., Croteau, R., 1995. Monoterpene and sesquiterpene biosynthesis in glandular trichomes of peppermint (*Mentha x piperita*) rely exclusively on plastid-derived isopentenyl diphosphate. *Planta* 197, 49–56. <https://doi.org/10.1007/BF00239938>
- McFeeters, R.F., Armstrong, S.A., 1984. Measurement of pectin methylation in plant cell walls. *Analytical biochemistry* 139, 212–217.
- Messina, P., Lathiere, 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. *Atmospheric Chemistry Physics* 16, 14169–14202.
- Metcalf, C.R., Chalk, L., 1988. Anatomy of the dicotyledons. Volume I. Systematic anatomy of the leaf and stem, with a brief history of the subject. *Anatomy of Dicotyledons Systematic Anatomy of the Leaf and Stem Brief History of the Subject*. Vol.1. pp.452-453
- Mielnik, A., Link, M., Mattila, J., Ryan Fulgham, S., K. Farmer, D., 2018. Emission of formic and acetic acids from two Colorado soils. *Environmental Science: Processes & Impacts* 20, 1537–1545. <https://doi.org/10.1039/C8EM00356D>
- Misra, G., Pavlostathis, S.G., Perdue, E.M., Araujo, R., 1996. Aerobic biodegradation of selected monoterpenes. *Applied Microbiology and Biotechnology* 45, 831–838. <https://doi.org/10.1007/s002530050770>
- Misztal, P.K., Lymperopoulou, D.S., Adams, R.I., Scott, R.A., Lindow, S.E., Bruns, T., Taylor, J.W., Uehling, J., Bonito, G., Vilgalys, R., Goldstein, A.H., 2018. Emission factors of microbial volatile organic compounds from environmental bacteria and fungi. *Environ. Sci. Technol.* 52, 8272–8282.
- Mokdad, S.-A., 2012. Contribution à la détermination de la courbe de pression de vapeur saturante de l'eau pure dans la plage de -80°C à $+100^{\circ}\text{C}$, avec une très haute exactitude. Paris, CNAM.
- Monacelli, B., Manes, F., Cuteri, A., Pasqua, G., Loreto, F., 2001. Histochemical study of secretory structures in *Quercus* L. and other isoprenoid-emitting species. *Plant Biosystems - An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology* 135, 19–24. <https://doi.org/10.1080/11263500112331350600>
- Moore, R.M., Oram, D.E., Penkett, S.A., 1994. Production of isoprene by marine phytoplankton cultures. *Geophysical Research Letters* 21, 2507–2510. <https://doi.org/10.1029/94GL02363>
- Moorhead, D.L., Sinsabaugh, R.L., 2006. A theoretical model of litter decay and microbial interaction. *Ecological Monographs* 76, 151–174. [https://doi.org/10.1890/0012-9615\(2006\)076\[0151:ATMOLD\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9615(2006)076[0151:ATMOLD]2.0.CO;2)
- Morawe, M., Hoeke, H., Wissenbach, D.K., Lentendu, G., Wubet, T., Kröber, E., Kolb, S., 2017. Acidotolerant bacteria and fungi as a sink of methanol-derived carbon in a deciduous forest soil. *Frontiers in Microbiology* 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.>

- Moreira, X., Sampedro, L., Zas, R., Solla, A., 2008. Alterations of the resin canal system of *Pinus pinaster* seedlings after fertilization of a healthy and of a *Hylobius abietis* attacked stand. *Trees* 22, 771–777. <https://doi.org/10.1007/s00468-008-0237-4>
- Moro, M.J., Domingo, F., 2000. Litter decomposition in four woody species in a Mediterranean climate: weight loss, N and P dynamics. *Annals of Botany* 86, 1065–1071.
- 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.
- Naik, V., Horowitz, L.W., Singh, H.B., Fiore, A.M., Wiedinmyer, C., Guenther, A., de Gouw, J.A., Millet, D.B., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Goldstein, A., 2010. Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol 10, 5361–5370. <https://doi.org/10.7916/D8ZP45SH>
- Navarro, J.C.A., Smolander, S., Struthers, H., Zorita, E., Ekman, A.M.L., Kaplan, J.O., Guenther, A., Arneth, A., Riipinen, I., 2014. Global emissions of terpenoid VOCs from terrestrial vegetation in the last millennium. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119, 6867–6885.
- 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 Physiology* 108, 1359–1368. <https://doi.org/10.1104/pp.108.4.1359>
- Nielsen, J.A., Frew, R.D., Whigam, P.A., Callaway, R.M., Dickinson, K.J.M., 2015. Germination and growth responses of co-occurring grass species to soil from under invasive *Thymus vulgaris*. *Allelopathy J.* 35.
- 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., Hauff, K., Bertin, N., Tenhunen, J.D., Steinbrecher, R., Seufert, G., 2002. Monoterpene emissions in relation to foliar photosynthetic and structural variables in Mediterranean evergreen *Quercus* species. *New Phytologist* 153, 243–256. <https://doi.org/10.1046/j.0028-646X.2001.00323.x>
- Nölscher, A.C., Yañez-Serrano, A.M., Wolff, S., de Araujo, A.C., Lavrič, J.V., Kesselmeier, J., Williams, J., 2016. Unexpected seasonality in quantity and composition of Amazon rainforest air reactivity. *Nature Communications* 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms10383>
- Nunes, E., Quilhó, T., Pereira, H., 1999. Anatomy and chemical composition of *Pinus pinea* L. bark. *Annals of Forest Science* 56, 479–484. <https://doi.org/10.1051/forest:19990604>
- Nunes, T.V., Pio, C.A., 2001. Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests. *Chemosphere - Global Change Science* 3, 239–248. [https://doi.org/10.1016/S1465-9972\(01\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S1465-9972(01)00007-1)
- Olivier, R., Staudt, M., Lavoie, A.-V., Ormeño, E., Rizvi, S.H., Baldy, V., Rivoal, A., Greff, S., Lecareux, C., Fernandez, C., 2011. Direct and indirect impact of sewage sludge compost spreading on *Quercus coccifera* monoterpene emissions in a Mediterranean shrubland. *Environmental Pollution* 159, 963–969. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.003>

- Ormeño, E., Baldy, V., Ballini, C., Fernandez, C., 2008. Production and diversity of volatile terpenes from plants on calcareous and siliceous soils: effect of soil nutrients. *Journal of Chemical Ecology* 34, 1219. <https://doi.org/10.1007/s10886-008-9515-2>
- Ormeño, E., Céspedes, B., Sánchez, I.A., Velasco-García, A., Moreno, J.M., Fernandez, C., Baldy, V., 2009. The relationship between terpenes and flammability of leaf litter. *Forest Ecology and Management* 257, 471–482. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2008.09.019>
- Ormeño, E., Fernandez, C., Bousquet-Mélou, A., Greff, S., Morin, E., Robles, C., Vila, B., Bonin, G., 2007a. Monoterpene and sesquiterpene emissions of three Mediterranean species through calcareous and siliceous soils in natural conditions. *Atmospheric Environment* 41, 629–639. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.027>
- Ormeño, E., Fernandez, C., Mévy, J.-P., 2007b. Plant coexistence alters terpene emission and content of Mediterranean species. *Phytochemistry* 68, 840–852. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2006.11.033>
- Ormeño, E., Gentner, D.R., Fares, S., Karlik, J., Park, J.H., Goldstein, A.H., 2010. Sesquiterpenoid emissions from agricultural crops: correlations to monoterpene emissions and leaf terpene content. *Environmental Science & Technology* 44, 3758–3764. <https://doi.org/10.1021/es903674m>
- Ormeño, E., Goldstein, A., Niinemets, Ü., 2011. Extracting and trapping biogenic volatile organic compounds stored in plant species. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, Biogenic Volatile Organic Compounds* S.I. 30, 978–989. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.006>
- Ormeño, E., Mévy, J.P., Vila, B., Bousquet-Mélou, A., Greff, S., Bonin, G., Fernandez, C., 2007c. Water deficit stress induces different monoterpene and sesquiterpene emission changes in Mediterranean species. Relationship between terpene emissions and plant water potential. *Chemosphere* 67, 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.029>
- Ormeño, E., Ruffault, J., Gutigny, C., Madrigal, J., Guijarro, M., Hernando, C., Ballini, C., 2020a. Increasing cuticular wax concentrations in a drier climate promote litter flammability. *Forest Ecology and Management* 473, 118242. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2020.118242>
- Ormeño, E., Viros, J., Mévy, J.-P., Tonetto, A., Saunier, A., Bousquet-Mélou, A., Fernandez, C., 2020b. Exogenous isoprene confers physiological benefits in a negligible isoprene emitter (*Acer monspessulanum* L.) under water deficit. *Plants* 9, 159. <https://doi.org/10.3390/plants9020159>
- Owen, S., Boissard, C., Street, R.A., Duckham, S.C., Csiky, O., Hewitt, C.N., 1997. Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment, BEMA: A European Commission Project on Biogenic Emissions in the Mediterranean Area* 31, 101–117. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00078-2)
- 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.

- Owen, S.M., Harley, P., Guenther, A., Hewitt, C.N., 2002. Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species. *Atmospheric Environment* 36, 3147–3159. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00235-2)
- Owen, S.M., Hewitt, C.N., 2000. Extrapolating branch enclosure measurements to estimates of regional scale biogenic VOC fluxes in the northwestern Mediterranean basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 11573–11583. <https://doi.org/10.1029/1999JD901154>
- Paavolainen, L., Kitunen, V., Smolander, A., 1998. Inhibition of nitrification in forest soil by monoterpenes. *Plant and Soil* 205, 147–154. <https://doi.org/10.1023/A:1004335419358>
- Papaefthimiou, D., Papanikolaou, A., Falara, V., Givanoudi, S., Kostas, S., Kanellis, A.K., 2014. Genus *Cistus*: a model for exploring labdane-type diterpenes' biosynthesis and a natural source of high value products with biological, aromatic, and pharmacological properties. *Frontiers in Chemistry* 2. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00035>
- Parra, R., Gassó, S., Baldasano, J.M., 2004. Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain. *Science of The Total Environment* 329, 241–259. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.005>
- Paulot, F., Wunch, D., Crounse, J.D., Toon, G.C., Millet, D.B., DeCarlo, P.F., Vigouroux, C., Deutscher, N.M., González Abad, G., Notholt, J., Warneke, T., Hannigan, J.W., Warneke, C., de Gouw, J.A., Dunlea, E.J., De Mazière, M., Griffith, D.W.T., Bernath, P., Jimenez, J.L., Wennberg, P.O., 2011. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 1989–2013.
- Peñuelas, J., Asensio, D., Tholl, D., Wenke, K., Rosenkranz, M., Piechulla, B., Schnitzler, J.P., 2014. Biogenic volatile emissions from the soil. *Plant, Cell & Environment* 37, 1866–1891. <https://doi.org/10.1111/pce.12340>
- Peñuelas, J., Llusà, J., 2003. BVOCs: plant defense against climate warming? *Trends in Plant Science* 8, 105–109. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(03)00008-6)
- Peñuelas, J., Llusia, J., 2002. Linking photorespiration, monoterpenes and thermotolerance in *Quercus*. *New Phytologist* 155, 227–237. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00457.x>
- Peñuelas, J., Llusà, J., 1997. Effects of carbon dioxide, water supply, and seasonality on terpene content and emission by *Rosmarinus officinalis*. *Journal of Chemical Ecology* 23, 979–993. <https://doi.org/10.1023/B:JOEC.0000006383.29650.d7>
- Peñuelas, J., Marino, G., Llusia, J., Morfopoulos, C., Farré-Armengol, G., Filella, I., 2013. Photochemical reflectance index as an indirect estimator of foliar isoprenoid emissions at the ecosystem level. *Nature Communications* 4, 1–10.
- Peñuelas, J., Staudt, M., 2010. BVOCs and global change. *Trends in Plant Science, Special Issue: Induced biogenic volatile organic compounds from plants* 15, 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.005>
- 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>

- Pio, C.A., Silva, P.A., Cerqueira, M.A., Nunes, T.V., 2005. Diurnal and seasonal emissions of volatile organic compounds from cork oak (*Quercus suber*) trees. *Atmospheric Environment* 39, 1817–1827.
- Polade, S.D., Pierce, D.W., Cayan, D.R., Gershunov, A., Dettinger, M.D., 2014. The key role of dry days in changing regional climate and precipitation regimes. *Scientific Reports* 4, 1–8.
- Pollmann, J., Ortega, J., Helmig, D., 2005. Analysis of atmospheric sesquiterpenes: sampling losses and mitigation of ozone interferences. *Environmental Science & Technology* 39, 9620–9629. <https://doi.org/10.1021/es050440w>
- Pope III, C.A., 2000. Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards. *Aerosol Science and Technology* 32, 4–14. <https://doi.org/10.1080/027868200303885>
- Portillo-Estrada, M., Ariza-Carricondo, C., Ceulemans, R., 2020. Outburst of senescence-related VOC emissions from a bioenergy poplar plantation. *Plant Physiology and Biochemistry* 148, 324–332.
- Praplan, A.P., Tykkä, T., Chen, D., Boy, M., Taipale, D., Vakkari, V., Zhou, P., Petäjä, T., Hellén, H., 2019. Long-term total OH reactivity measurements in a boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19, 14431–14453.
- Préndez, M., Carvajal, V., Corada, K., Morales, J., Alarcón, F., Peralta, H., 2013. Biogenic volatile organic compounds from the urban forest of the Metropolitan Region, Chile. *Environmental Pollution* 183, 143–150.
- Quézel, P., Médail, F., 2003. *Ecologie et biogéographie des forêts du bassin méditerranéen*. Elsevier, Paris.
- R Core Team (2017). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- Raffa, K.F., 2014. Terpenes tell different tales at different scales: glimpses into the chemical ecology of conifer - bark beetle - microbial interactions. *Journal of Chemical Ecology* 40, 1–20. <https://doi.org/10.1007/s10886-013-0368-y>
- Rameau, J.-C., Mansion, D., Dumé, G., 2008. *Flore forestière française: guide écologique illustré. Région méditerranéenne. Forêt privée française*.
- Ramirez, K.S., Lauber, C.L., Fierer, N., 2010. Microbial consumption and production of volatile organic compounds at the soil-litter interface. *Biogeochemistry* 99, 97–107.
- Raza, W., Shen, Q., 2020. Chapter 17 - Volatile organic compounds mediated plant-microbe interactions in soil, in: Sharma, V., Salwan, R., Al-Ani, L.K.T. (Eds.), *Molecular Aspects of Plant Beneficial Microbes in Agriculture*. Academic Press, pp. 209–219.
- Rinnan, R., Albers, C.N., 2020. Soil uptake of Volatile Organic Compounds: ubiquitous and underestimated? *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 125, e2020JG005773. <https://doi.org/10.1029/2020JG005773>
- Rinnan, R., Michelsen, A., Bååth, E., Jonasson, S., 2007. Fifteen years of climate change manipulations alter soil microbial communities in a subarctic heath ecosystem. *Global Change Biology* 13, 28–39. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2006.01263.x>
- Robert, B., Caritat, A., Bertoni, G., Vilar, L., Molinas, M., 1996. Nutrient content and seasonal fluctuations in the leaf component of cork-oak (*Quercus suber* L.) litterfall. *Vegetatio* 122, 29–35. <https://doi.org/10.1007/BF00052813>

- Robertson, G.P., Paul, E.A., 2000. Decomposition and soil organic matter dynamics. Sala, O.E., Jackson, R.B., Mooney, H.A., Howarth, R.W. (Eds.), *Methods in Ecosystem Science*. Springer, New York, NY, pp. 104–116. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-1224-9_8
- Rodriguez-Ramirez, N., Santonja, M., Baldy, V., Ballini, C., Montès, N., 2017. Shrub species richness decreases negative impacts of drought in a Mediterranean ecosystem. *Journal of Vegetation Science* 28, 985–996. <https://doi.org/10.1111/jvs.12558>
- Rogers, H., Munné-Bosch, S., 2016. Production and scavenging of Reactive Oxygen Species and Redox signaling during leaf and flower senescence: similar but different. *Plant Physiology* 171, 1560–1568. <https://doi.org/10.1104/pp.16.00163>
- Roig, S., del Río, M., Cañellas, I., Montero, G., 2005. Litter fall in Mediterranean *Pinus pinaster* Ait. stands under different thinning regimes. *Forest Ecology and Management* 206, 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2004.10.068>
- Roller, K.J., 1966. Resin canal position in the needles of balsam, alpine and fraser firs. *Forest Science* 12, 348–355. <https://doi.org/10.1093/forestscience/12.3.348>
- Romero, B., Fernandez, C., Lecareux, C., Ormeño, E., Ganteaume, A., 2019. How terpene content affects fuel flammability of wildland–urban interface vegetation. *International Journal of Wildland Fire* 28, 614–627.
- 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.
- Sabaté, S., Gracia, C.A., Sánchez, A., 2002. Likely effects of climate change on growth of *Quercus ilex*, *Pinus halepensis*, *Pinus pinaster*, *Pinus sylvestris* and *Fagus sylvatica* forests in the Mediterranean region. *Forest Ecology and Management, National and Regional Climate Change Impact Assessments in the Forestry Sector* 162, 23–37. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(02\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(02)00048-8)
- Sahu, L.K., 2012. Volatile organic compounds and their measurements in the troposphere. *Current Science* 102, 1645–1649.
- Salido, S., Altarejos, J., Noguera, M., Sánchez, A., Pannecouque, C., Witvrouw, M., De Clercq, E., 2002. Chemical studies of essential oils of *Juniperus oxycedrus* ssp. *badia*. *Journal of Ethnopharmacology* 81, 129–134. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(02\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(02)00045-4)
- Sanaullah, M., Rumpel, C., Charrier, X., Chabbi, A., 2012. How does drought stress influence the decomposition of plant litter with contrasting quality in a grassland ecosystem? *Plant Soil* 352, 277–288. <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0995-4>
- Sánchez-Osorio, I., López-Pantoja, G., Tapias, R., Pareja-Sánchez, E., Domínguez, L., 2019. Monoterpene emission of *Quercus suber* L. highly infested by *Cerambyx welensii* Küster. *Annals of Forest Science* 76, 98.
- Santonja, M., Aupic-Samain, A., Forey, E., Chauvat, M., 2018. Increasing temperature and decreasing specific leaf area amplify centipede predation impact on Collembola. *European Journal of Soil Biology* 89, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2018.08.002>
- Santonja, M., Bousquet-Mélou, A., Greff, S., Ormeño, E., Fernandez, C., 2019. Allelopathic effects of volatile organic compounds released from *Pinus halepensis* needles and roots. *Ecology and Evolution* 9, 8201–8213. <https://doi.org/10.1002/ece3.5390>

- Santonja, M., Fernandez, C., Gauquelin, T., Baldy, V., 2015. Climate change effects on litter decomposition: intensive drought leads to a strong decrease of litter mixture interactions. *Plant and Soil* 393, 69–82. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2471-z>
- Santonja, M., Fernandez, C., Proffit, M., Gers, C., Gauquelin, T., Reiter, I.M., Cramer, W., Baldy, V., 2017. Plant litter mixture partly mitigates the negative effects of extended drought on soil biota and litter decomposition in a Mediterranean oak forest. *Journal of Ecology* 105, 801–815. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12711>
- Santonja, M., Foucault, Q., Rancon, A., Gauquelin, T., Fernandez, C., Baldy, V., Mirleau, P., 2018. Contrasting responses of bacterial and fungal communities to plant litter diversity in a Mediterranean oak forest. *Soil Biology and Biochemistry* 125, 27–36.
- Santoro, M.V., Zygadlo, J., Giordano, W., Banchio, E., 2011. Volatile organic compounds from rhizobacteria increase biosynthesis of essential oils and growth parameters in peppermint (*Mentha piperita*). *Plant Physiology and Biochemistry* 49, 1177–1182.
- Saunier, A., Ormeño, E., Boissard, C., Wortham, H., Temime-Roussel, B., Lecareux, C., Armengaud, A., Fernandez, C., 2017a. Effect of mid-term drought on *Quercus pubescens* BVOCs' emission seasonality and their dependency on light and/or temperature. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 7555–7566. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7555-2017>
- Saunier, A., Ormeño, E., Havaux, M., Wortham, H., Ksas, B., Temime-Roussel, B., Blande, J.D., Lecareux, C., Mévy, J.-P., Bousquet-Mélou, A., Gauquelin, T., Fernandez, C., 2018. Resistance of native oak to recurrent drought conditions simulating predicted climatic changes in the Mediterranean region. *Plant, Cell & Environment* 41, 2299–2312. <https://doi.org/10.1111/pce.13331>
- Saunier, A., Ormeño, E., Piga, D., Armengaud, A., Boissard, C., Lathière, J., Szopa, S., Genard-Zielinski, A.-C., Fernandez, C., 2020. Isoprene contribution to ozone production under climate change conditions in the French Mediterranean area. *Regional Environmental Change* 20, 111. <https://doi.org/10.1007/s10113-020-01697-4>
- Saunier, A., Ormeño, E., Wortham, H., Temime-Roussel, B., Lecareux, C., Boissard, C., Fernandez, C., 2017b. Chronic drought decreases anabolic and catabolic BVOC emissions of *Quercus pubescens* in a Mediterranean forest. *Frontiers in Plant Science* 8. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.00071>
- Saura-Mas, S., Estiarte, M., Peñuelas, J., Lloret, F., 2012. Effects of climate change on leaf litter decomposition across post-fire plant regenerative groups. *Environmental and Experimental Botany* 77, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2011.11.014>
- 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>
- Schink, B., Zeikus, J.G., 1980. Microbial methanol formation: A major end product of pectin metabolism. *Current Microbiology* 4, 387–389. <https://doi.org/10.1007/BF02605383>
- Schmidt, E., Wanner, J., Höferl, M., Jirovetz, L., Buchbauer, G., Gochev, V., Girova, T., Stoyanova, A., Geissler, M., 2012. Chemical composition, olfactory analysis and antibacterial activity of *Thymus vulgaris* chemotypes geraniol, 4-thujanol/terpinen-4-ol, thymol and linalool cultivated in southern France. *Natural Product Communications* 7, 1934578X1200700833. <https://doi.org/10.1177/1934578X1200700833>

- Schulz, S., Dickschat, J.S., 2007. Bacterial volatiles: the smell of small organisms. *Natural Product Reports* 24, 814–842. <https://doi.org/10.1039/B507392H>
- Schulz-Bohm, K., Gerards, S., Hundscheid, M., Melenhorst, J., Boer, W. de, Garbeva, P., 2018. Calling from distance: attraction of soil bacteria by plant root volatiles. *The ISME Journal* 12, 1252–1262. <https://doi.org/10.1038/s41396-017-0035-3>
- Scott, C.E., Rap, A., Spracklen, D.V., Forster, P.M., Carslaw, K.S., Mann, G.W., Pringle, K.J., Kivekas, N., Kulmala, M., Lihavainen, H., Tunved, P., 2014. The direct and indirect radiative effects of biogenic secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 447–470.
- 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>
- Seybold, S.J., Huber, D.P.W., Lee, J.C., Graves, A.D., Bohlmann, J., 2006. Pine monoterpenes and pine bark beetles: a marriage of convenience for defense and chemical communication. *Phytochemistry Reviews* 5, 143–178. <https://doi.org/10.1007/s11101-006-9002-8>
- Sharkey, T.D., 1996. Emission of low molecular mass hydrocarbons from plants. *Trends in Plant Science* 1, 78–82.
- Sharkey, T.D., Yeh, S., 2001. Isoprene emission from plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 52, 407–436.
- Shaw, S.L., Chisholm, S.W., Prinn, R.G., 2003. Isoprene production by *Prochlorococcus*, a marine cyanobacterium, and other phytoplankton. *Marine Chemistry* 80, 227–245. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00101-9)
- Shrivastava, M., Cappa, C.D., Fan, J., Goldstein, A.H., Guenther, A.B., Jimenez, J.L., Kuang, C., Laskin, A., Martin, S.T., Ng, N.L., Petaja, T., Pierce, J.R., Rasch, P.J., Roldin, P., Seinfeld, J.H., Shilling, J., Smith, J.N., Thornton, J.A., Volkamer, R., Wang, J., Worsnop, D.R., Zaveri, R.A., Zelenyuk, A., Zhang, Q., 2017. Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. *Reviews of Geophysics* 55, 509–559. <https://doi.org/10.1002/2016RG000540>
- Simon, V., Clement, B., Riba, M.-L., Torres, L., 1994. The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 99, 16501–16510. <https://doi.org/10.1029/94JD00785>
- Simon, V., Dumergues, L., Ponche, J.-L., Torres, L., 2006. The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Science of The Total Environment* 372, 164–182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.08.019>
- Simon, V., Luchetta, L., Torres, L., 2001. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. *Atmospheric Environment, Selected Papers Presented at the Venice Conference* 35, S115–S126. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00565-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00565-3)
- 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., Chen, Y., Staudt, A., Jacob, D., Blake, D., Heikes, B., Snow, J., 2001. Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature* 410, 1078–1081.
- Singh, H., Chen, Y., Tabazadeh, A., Fukui, Y., Bey, I., Yantosca, R., Jacob, D., Arnold, F., Wohlfrom, K., Atlas, E., Flocke, F., Blake, D., Blake, N., Heikes, B., Snow, J., Talbot, R., Gregory, G., Sachse, G., Vay, S., Kondo, Y., 2000. Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105, 3795–3805. <https://doi.org/10.1029/1999JD900779>
- 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. <https://doi.org/10.1029/2003JD003883>
- Sinha, V., Williams, J., Lelieveld, J., Ruuskanen, T.M., Kajos, M.K., Patokoski, J., Hellen, H., Hakola, H., Mogensen, D., Boy, M., Rinne, J., Kulmala, M., 2010. OH reactivity measurements within a boreal forest: evidence for unknown reactive emissions. *Environmental Science & Technology* 44, 6614–6620. <https://doi.org/10.1021/es101780b>
- Spittler, M., Barnes, I., Bejan, I., Brockmann, K.J., Benter, Th., Wirtz, K., 2006. Reactions of NO₃ radicals with limonene and α -pinene: Product and SOA formation. *Atmospheric Environment, Regional biogenic emissions of reactive volatile organic compounds (BVOC) from forests: Process studies, modelling and validation experiments (BEWA2000)* 40, 116–127.
- Stacheter, A., Noll, M., Lee, C.K., Selzer, M., Glowik, B., Ebertsch, L., Mertel, R., Schulz, D., Lampert, N., Drake, H.L., Kolb, S., 2013. Methanol oxidation by temperate soils and environmental determinants of associated methylotrophs. *The ISME Journal* 7, 1051–1064. <https://doi.org/10.1038/ismej.2012.167>
- 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>
- Staudt, M., Bertin, N., Hansen, U., Seufert, G., Cicciolij, P., Foster, P., Frenzel, B., Fugit, J.-L., 1997. Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* (L.) under field conditions. *Atmospheric environment* 31, 145–156.
- Staudt, M., Bourgeois, I., Al Halabi, R., Song, W., Williams, J., 2017. New insights into the parametrization of temperature and light responses of mono - and sesquiterpene emissions from Aleppo pine and rosemary. *Atmospheric Environment* 152, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.033>
- Staudt, M., Byron, J., Piquemal, K., Williams, J., 2019. Compartment specific chiral pinene emissions identified in a Maritime pine forest. *Science of The Total Environment* 654, 1158–1166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.146>
- Staudt, M., Lhoutellier, L., 2011. Monoterpene and sesquiterpene emissions from *Quercus coccifera*; exhibit interacting responses to light and temperature. *Biogeosciences* 8, 2757–2771. <https://doi.org/10.5194/bg-8-2757-2011>

- Staudt, M., Seufert, G., 1995. Light-dependent emission of monoterpenes by holm oak (*Quercus ilex* L.). *Naturwissenschaften* 82, 89–92. <https://doi.org/10.1007/BF01140148>
- Stavrou, T., Guenther, A., Razavi, A., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Karagulian, F., De Mazière, M., Vigouroux, C., Amelynck, C., Schoon, N., Laffineur, Q., Heinesch, B., Aubinet, M., Müller, J.-F., 2011. First space-based derivation of the global atmospheric methanol emission fluxes. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 4873–4898. <https://doi.org/10.5194/acp-11-4873-2011>
- Stotzky, G., Schenck, S., Papavizas, G.C., 1976. Volatile Organic Compounds and microorganisms. *CRC Critical Reviews in Microbiology* 4, 333–382. <https://doi.org/10.3109/10408417609102303>
- Street, R.A., Owen, S., Duckham, S.C., Boissard, C., Hewitt, C.N., 1997. Effect of habitat and age on variations in volatile organic compound (VOC) emissions from *Quercus ilex* and *Pinus pinea*. *Atmospheric Environment* 31, 89–100.
- Sun, J., Ariya, P., 2006. Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmospheric Environment* 40, 795–820. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.052>
- Svendsen, S.H., Lindwall, F., Michelsen, A., Rinnan, R., 2016. Biogenic volatile organic compound emissions along a high arctic soil moisture gradient. *Science of The Total Environment* 573, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.100>
- Svendsen, S.H., Priemé, A., Voriskova, J., Kramshøj, M., Schostag, M., Jacobsen, C.S., Rinnan, R., 2018. Emissions of biogenic volatile organic compounds from arctic shrub litter are coupled with changes in the bacterial community composition. *Soil Biology and Biochemistry* 120, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.02.001>
- Talbot, R.W., Andreae, M.O., Berresheim, H., Jacob, D.J., Beecher, K.M., 1990. Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over Central Amazonia: 2. Wet season. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 95, 16799–16811.
- Tang, J., Schurgers, G., Rinnan, R., 2019. Process understanding of soil BVOC fluxes in natural ecosystems: A Review. *Reviews of Geophysics* 57, 966–986. <https://doi.org/10.1029/2018RG000634>
- Tarvainen, V., Hakola, H., Hellén, H., Bäck, J., Hari, P., Kulmala, M., 2005. Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 989–998. <https://doi.org/10.5194/acp-5-989-2005>
- Thunis, P., Cuvelier, C., 2000. Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area – a BEMA modelling study. *Atmospheric Environment* 34, 467–481. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00313-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00313-1)
- Tian, X., Takeda, H., Ando, T., 1997. Application of a rapid thin section method for observations on decomposing litter in mor humus form in a subalpine coniferous forest. *Ecological Research* 12, 289–300. <https://doi.org/10.1007/BF02529458>
- Trowbridge, A.M., Stoy, P.C., Phillips, R.P., 2020. Soil biogenic Volatile Organic Compound flux in a mixed hardwood forest: net uptake at warmer temperatures and the importance of mycorrhizal associations. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 125, e2019JG005479. <https://doi.org/10.1029/2019JG005479>
- Valor, T., Ormeño, E., Casals, P., 2017. Temporal effects of prescribed burning on terpene production in Mediterranean pines. *Tree Physiology* 37, 1622–1636.

- Vanhatalo, A., Ghirardo, A., Juurola, E., Schnitzler, J.-P., Zimmer, I., Hellén, H., Hakola, H., Bäck, J., 2018. Long-term dynamics of monoterpene synthase activities, monoterpene storage pools and emissions in boreal Scots pine. *Biogeosciences* 15, 5047–5060.
- Vasic, P.S., Dubak, D.V., 2012. Anatomical analysis of red Juniper leaf (*Juniperus oxycedrus*) taken from Kopaonik Mountain, Serbia. *Turk Journal of Botany* 36, 473–479.
- Velikova, V., Müller, C., Ghirardo, A., Rock, T.M., Aichler, M., Walch, A., Schmitt-Kopplin, P., Schnitzler, J.-P., 2015. Knocking down of isoprene emission modifies the lipid matrix of thylakoid membranes and influences the chloroplast ultrastructure in poplar. *Plant Physiology* 168, 859–870. <https://doi.org/10.1104/pp.15.00612>
- Velikova, V., Sharkey, T.D., Loreto, F., 2012. Stabilization of thylakoid membranes in isoprene-emitting plants reduces formation of reactive oxygen species. *Plant Signaling & Behavior* 7, 139–141. <https://doi.org/10.4161/psb.7.1.18521>
- Vennetier, M., Ripert, C., Brochiéro, F., Rathgeber, C., Chandieux, O., Esteve, R., 2010. Évaluation de la croissance du pin d'Alep en région méditerranéenne française. *Revue Forestière Française* 2010, 11 p.
- Viros, J., Fernandez, C., Wortham, H., Gavinet, J., Lecareux, C., Ormeño, E., 2020. Litter of Mediterranean species as a source of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment* 242, 117815. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117815>
- Wagner, G.J., 1991. Secreting glandular trichomes: more than just hairs. *Plant Physiology* 96, 675–679. <https://doi.org/10.1104/pp.96.3.675>
- Wang, W., Wu, N., Zu, Y.G., Fu, Y.J., 2008. Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil compared to its main components. *Food Chemistry* 108, 1019–1022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.046>
- Warneke, C., Gouw, J.A. de, Goldan, P.D., Kuster, W.C., Williams, E.J., Lerner, B.M., Jakoubek, R., Brown, S.S., Stark, H., Aldener, M., Ravishankara, A.R., Roberts, J.M., Marchewka, M., Bertman, S., Sueper, D.T., McKeen, S.A., Meagher, J.F., Fehsenfeld, F.C., 2004. Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality Study 2002. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109. <https://doi.org/10.1029/2003JD004424>
- 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>
- Watkiss, P., Downing, T., Handley, C., Butterfield, R., 2005. The impacts and costs of climate change. Brussels, European Commission DG Environment.
- Wenke, K., Kai, M., Piechulla, B., 2010. Belowground volatiles facilitate interactions between plant roots and soil organisms. *Planta* 231, 499–506.
- Werker, E., Fahn, A., 1969. Resin ducts of *Pinus halepensis* Mill.—Their structure, development and pattern of arrangement. *Botanical Journal of the Linnean Society* 62, 379–411. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8339.1969.tb01974.x>
- Wheatley, R.E., 2002. The consequences of volatile organic compound mediated bacterial and fungal interactions. *Antonie Van Leeuwenhoek* 81, 357–364.
- Wheatley, R.E., Millar, S.E., Griffiths, D.W., 1996. The production of volatile organic

- compounds during nitrogen transformations in soils. *Plant Soil* 181, 163–167.
- White, C.S., 1994. Monoterpenes: their effects on ecosystem nutrient cycling. *Journal of chemical ecology* 20, 1381–1406.
- White, C.S., 1991. The role of monoterpenes in soil nitrogen cycling processes in ponderosa pine. *Biogeochemistry* 12, 43–68. <https://doi.org/10.1007/BF00002625>
- Wilkinson, S.C., Anderson, J.M., Scardelis, S.P., Tisiafouli, M., Taylor, A., Wolters, V., 2002. PLFA profiles of microbial communities in decomposing conifer litters subject to moisture stress. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 189–200. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00168-7)
- Wilt, F.M., Miller, G.C., Everett, R.L., Hackett, M., 1993. Monoterpene concentrations in fresh, senescent, and decaying foliage of singleleaf pinyon (*Pinus monophylla* Torr. & Frem.: Pinaceae) from the western Great Basin. *Journal of Chemical Ecology* 19, 185–194. <https://doi.org/10.1007/BF00993688>
- Yahdjian, L., Sala, O.E., Austin, A.T., 2006. Differential controls of water input on litter decomposition and nitrogen dynamics in the Patagonian steppe. *Ecosystems* 9, 128–141. <https://doi.org/10.1007/s10021-004-0118-7>
- Yang, X., Yang, Z., Warren, M.W., Chen, J., 2012. Mechanical fragmentation enhances the contribution of Collembola to leaf litter decomposition. *European Journal of Soil Biology* 53, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2012.07.006>
- Zhang, H., Yuan, W., Dong, W., Liu, S., 2014. Seasonal patterns of litterfall in forest ecosystem worldwide. *Ecological Complexity* 20, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.ecocom.2014.01.003>
- Zhao, C., Zhu, L., Liang, J., Yin, H., Yin, C., Li, D., Zhang, N., Liu, Q., 2014. Effects of experimental warming and nitrogen fertilization on soil microbial communities and processes of two subalpine coniferous species in Eastern Tibetan Plateau, China. *Plant and Soil* 382, 189–201. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2153-2>
- Zimmerman, P.R., Chatfield, R.B., Fishman, J., Crutzen, P.J., Hanst, P.L., 1978. Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geophysical Research Letters* 5, 679–682.

Abstract

There are multiple sources of Biogenic Volatile Organic Compounds later referred to as BVOC (e.g. plants, microorganisms, algae). Among the compartments likely to emit BVOC, litter has not been much studied. However, the characterization of the different sources is necessary, as the emission of BVOC in the atmosphere can be at the origin of the formation of tropospheric ozone and secondary organic aerosols (SOA) and therefore directly impacts ecosystems, climate and health. Furthermore, litter is highly accumulated in temperate climates and its ubiquitous presence throughout the year could point it out as a constant source, opposed to emissions from deciduous trees that depend on the presence of leaves. The goal of this work was to characterize the litter BVOC emissions and to understand the factors that could influence these emissions quantitatively and qualitatively. For this purpose we conducted *in vitro* and *in situ* measurements of BVOC. In addition, the sampling of BVOC was carried out both offline (using cartridges and gas chromatography coupled with a mass spectrometer -GC-MS- analysis) and online (*via* a Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry, PTR-ToF-MS).

First, we have observed strong variations in BVOC emissions between litters of 16 Mediterranean species at a senescent stage, with emission of terpene compounds coming only from species with storage structures and non-terpene compounds emitted independently of the presence of these structures. The quantity of BVOC measured for each litter allowed us to sort the species in 3 categories: species whose litter is negligible ($< 0.10 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), low ($0.1 - 1.0 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) or moderate ($1.0 - 5.0 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Secondly, we observed that a high concentration of terpene was not always an indicator of a high emission from senescent litter. Moreover, *Quercus pubescens* and *Pinus halepensis* litter showed a strong potential for SOA and O_3 formation, which can alter air quality. While senescent litter from *P. halepensis* demonstrated a moderate emission, its emissions varied according to the decomposition time. Indeed, during this work a strong qualitative and quantitative variation of emission was observed with a peak after 3 months of decomposition ($9.18 \mu\text{g.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). The online analysis of Aleppo pine litter emissions highlighted the presence of terpenic compounds (monoterpenes and sesquiterpenes) but also highly volatile non-terpenic compounds such as methanol, acetone and acetic acid in non-negligible quantities. The study of *in situ* emissions from the litter of *Pinus pinaster* during the summer period also displayed average BVOC emissions ($1.3 \text{ mg.g}_{\text{DM}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Moreover, many factors have a strong influence on these emissions. Our study showed that the terpenic emissions from *Pinus pinaster* litter were dependent on the terpenic content, temperature and humidity. Finally, we estimated that its litter had a strong potential for SOA and O_3 formation, which, combined with its significant regional occupation, placed it as a non-negligible source of BVOC in temperate regions.

This work has shown that the litter of certain species could contribute significantly to global BVOC emissions, in particular to the emissions of α -pinene, β -pinene, limonene, β -caryophyllene, but also methanol, acetone and acetic acid. Emissions are influenced by the presence of storage structures and the terpene content of the litter. They can also be affected by the time of decomposition of the litter, associated with colonization by microorganisms and by variations in temperature and humidity. Thus, an increase of the number of studies focused on the BVOC emissions from litter seems necessary in order to be able to estimate its overall contribution to biogenic sources of BVOCs and the associated air quality.

Key words : BVOC, litter, air quality, decomposition, temperature and humidity

Résumé

Les sources de Composés Organiques Volatils d'origine Biogénique (COVB) sont multiples (végétation terrestre, micro-organismes etc). Parmi les compartiments susceptibles d'émettre des COVB, la litière n'a été que très peu étudiée, contrairement à la canopée. Pourtant, la caractérisation des différentes sources est nécessaire car l'émission de COVB dans l'atmosphère peut être à l'origine de la formation d'O₃ et d'aérosols organiques secondaires (SOA) impactant directement les écosystèmes, le climat et la santé humaine. Or la litière s'accumule fortement en climat tempéré et sa présence tout au long de l'année en fait une source permanente à l'inverse des émissions des arbres décidus liées à la présence de feuilles. L'objectif de ce travail a été de caractériser les émissions de COVB de la litière et d'analyser les facteurs qui les influencent quantitativement et qualitativement. Pour cela, nous avons mené des prélèvements *in vitro* et *in situ* de COVB. Par ailleurs, l'échantillonnage des COVB a été effectué *offline* (utilisation de cartouches et analyses en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, GC-MS) mais également *online* (via un Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, PTR-MS).

L'analyse des émissions de la litière sénescence de 16 espèces méditerranéennes a montré de fortes variations d'émissions de COVB en fonction des espèces. En particulier, l'émission de composés terpéniques qui n'est observée que chez les espèces possédant des structures de stockage alors que l'émission de composés non-terpéniques est indépendante de la présence de ces structures. La quantité de COVB mesurée pour chaque litière a permis de classer les espèces en 3 catégories : les espèces dont la litière est une source de COVB négligeable (<0,10 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹), faible (0,1-1,0 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹) ou modérée (1,0-5,0 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹). Lors de cette étude, nous avons observé qu'au stade sénescence, une forte teneur en terpène n'était pas toujours synonyme d'émissions élevées. Enfin, les émissions des litières de *Quercus pubescens* et de *Pinus halepensis* ont montré un fort potentiel de formation de SOA et d'O₃ pouvant altérer la qualité de l'air. Nous avons pu également démontrer que les émissions de la litière sénescence de *P. halepensis*, varient au cours du processus de décomposition. En effet, une forte variation qualitative et quantitative a été observée avec un pic d'émission après 3 mois de décomposition (9,18 µg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹). L'analyse *online* des émissions de la litière de pin d'Alep a permis de mettre en évidence la présence de composés terpéniques (monoterpènes, sesquiterpènes) mais aussi de composés non-terpéniques très volatils tels que le méthanol, l'acétone et l'acide acétique en quantité non-négligeable. Enfin, l'étude des émissions *in situ* de la litière de *Pinus pinaster* en période estivale a révélé des émissions modérées de COVB (1,3 mg.g_{MS}⁻¹.h⁻¹). Ces émissions sont d'ailleurs influencées par de nombreux facteurs comme le contenu terpénique, la température et l'humidité. Enfin, nous avons estimé que cette litière avait un fort potentiel de formation de SOA et d'O₃, qui, associé à une occupation régionale importante, la plaçait comme source non-négligeable de COVB en région tempérée.

Ce travail a permis de mettre en évidence que la litière de certaines espèces pouvait contribuer de façon importante aux émissions globales de COVB, notamment aux émissions d'α-pinène, de β-pinène, de limonène, de β-caryophyllène mais aussi de méthanol, d'acétone et d'acide acétique. Les émissions sont influencées par la présence de structures de stockage et la teneur en terpène des litières mais également par l'état de décomposition de la litière associé à une colonisation par les micro-organismes et enfin par les variations de température et d'humidité. Ainsi, la poursuite d'études s'intéressant à ces émissions semble nécessaire afin de pouvoir estimer leur contribution globale aux sources biogéniques de COVB et à la qualité de l'air associée.

Mots clés : COVB, litière, qualité de l'air, décomposition, température et humidité