COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS:

ORIGINES POSSIBLES DES COV DÉTECTÉS DANS LES ÉTUDES D'INTERACTIONS PLANTES-MILIEU



Lorsqu'on cherche à comprendre comment les êtres vivants interagissent entre eux au sein d'un écosystème, et notamment comment une plante interagit avec son milieu, il est indispensable d'étudier les composés organiques volatils (COV).

Mais les COV que l'on capte viennent-ils vraiment de la plante étudiée ou peuvent-ils avoir une autre origine?













Les COV du sol Conclusion

LES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

La volatilité des composés organiques peut être définie selon leur température d'ébullition à pression standard (c'est-à-dire à pression atmosphérique normale), ou selon leur pression de vapeur à température ambiante :

- Selon le code de l'environnement, article R224-48, alinéa 4, on entend par composé organique volatil « tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250°C ».
- La directive européenne n° 1999/13/CE (abrogée en 2010), relative à la réduction des émissions de COV issus de solvants organiques, définissait quant à elle les COV à partir de leur pression de vapeur à température ambiante : « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K (c'est-à-dire 20°C) ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Cette définition permet de comparer la volatilité de deux composés à température ambiante plus facilement que la comparaison des températures d'ébullition.

Le tableau ci-dessous montre que si l' α -pinène et le 3-hexenol ont presque la même température d'ébullition à pression atmosphérique, la pression de vapeur de l' α -pinène est plus de 4 fois supérieure à celle du 3-hexenol ; l' α -pinène va donc se volatiliser 4 fois plus vite. Cela veut également dire qu'une goutte d' α -pinène va occuper beaucoup plus de volume à l'état de gaz qu'une goutte de 3-hexenol.

Composés		Pression de vapeur à 25°C (mmHg) 0,075 mmHg = 0,01 kPa
α-pinène	156°C ¹	4,75 mmHg ²
eucalyptol	176 °C ³	1,90 mmHg ⁴
(Z)-3-hexenol	157°C ⁴	0,94 mmHg ⁵

Quelques remarques générales :

- Lors de l'interprétation de résultats d'analyse, comparer le profil COV obtenu avec la composition connue des composés volatils de la plante ; pour chaque COV non présent « classiquement » dans la plante, s'interroger sur les autres origines possibles.
- Les forêts ou les cultures peuvent exhaler certaines molécules très volatiles qui peuvent se retrouver dans l'air ambiant.
- Certaines molécules naturellement présentes dans les plantes ont un usage industriel (comme solvants « verts » le plus souvent) et se retrouvent donc dans l'atmosphère.
- Les parfums des produits de beauté, d'hygiène corporelle et des produits d'entretien sont une source potentielle de contamination.

Un tableau, consultable en ligne sur le site Internet de l'iteipmai, présente une liste non exhaustive d'un certain nombre de COV et de leur origine possible. Notons que :

- Les origines citées ne sont pas exclusives, c'est-à-dire qu'une molécule donnée peut avoir plusieurs origines.
- Un certain nombre de composés cités sont peu volatils, et ne sont donc pas des COV proprement dits, mais ils peuvent contaminer le matériel utilisé et se retrouver alors dans les profils GC obtenus. C'est le cas, par exemple, des acides gras présents dans le sébum qui se déposent sur toutes les surfaces en contact avec les doigts (empreintes digitales).

iteipmai Origine ➤ Composé ➤	air, pollution, feux de forêt												peau					von et étiques	GLV - Green Leaf Volatiles - volatils des feuilles vertes	micr	sol oorga du s	nismes	instrumentation
Référence bibliographique (passer la souris sur le chiffre pour consulter la référence) (à retrouver également dans l'onglet biblio)	1	6	7	10	11	1 12	13	14	15	16	17	1	2	3	9	4	1	10	18	5	8	19	8
DOI ou lien (cliquable)	1	6	Z	10	1	1 12	13	14	15	16	17	1	2	3	9 !	4	1	10	18	5	8	19	8
FILTRES >			1		-				v	v	v	v	v	v		v	v						
2-hexenal, (E)-																Т			X				
1-(2-methoxypropoxy)-2-propanol												X				Т							10
1,1'-oxybis-2-propanol			Т									Х				T							
1,2,3,5-tetramethylbenzene			П		Т											T				8			X
1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-gamma-2-benzopyran (galaxolide)	Т		Т	т	т	7	т	т				х			\neg	Т					т		
1,3-diacetyloxypropan-2-yl acetate (triacetin)												X				T							
1,3-dimethyl-2-ethylbenzene			Г		Т		Т									Т							X
1,6-heptadien-4-ol												х				Т	0.1						
1-butanol			П		Т							Х				Т	-			X			
1-dodecanol																\top	X						
1-hexadecene																Т							X
1-hexanol																Т				X			
1-methoxy-hexane					Т							Х											
1-methyl hexyl acetate					Т							X				T			2				113
1-methyl-cyclopentanol												X				T		0 3		0		(
1-methylidene-1H-indene																Т							X
1-methylnaptalene									X							T							
1-nonanol															X					Į.			
1-octanol															X								
1-octen-3-ol												X							1.0				
Support attended facetonhenous!			1	_	\neg	\neg	\neg	$\overline{}$				V			-	_							

https://www.iteipmai.fr/65-nos-publications/324-cov-origines

LES COV D'ORIGINE BIOLOGIQUE

(Biological Volatile Organic Compounds, BVOC)

ORIGINES ENTOMOLOGIQUES ET VÉGÉTALES

Les insectes et autres invertébrés sont connus pour communiquer entre eux par émission de molécules. Par exemple, Francke et Schulz, dans une revue datée de 2010⁶, publient une très longue liste de molécules jouant un rôle de phéromones chez les invertébrés. De ce fait, il est prudent de s'assurer que les COV détectés sont bien dus à l'insecte étudié et non à une autre espèce dont la présence n'aurait pas été détectée, par exemple des fourmis⁷.

Le site **Phérobase**⁸ recense plusieurs milliers de molécules volatiles. L'objectif principal de ce site est de convertir les données scientifiques de la littérature sur les composés chimiques modifiant le comportement (des animaux, des insectes) en entrées de base de données consultables électroniquement. Cette base de données compte actuellement plus de 30 000 entrées (à savoir noms d'espèces, animales et végétales confondues), 22 000 composés sémiochimiques⁹ et environ 185 000 composés organiques. Les sources de ces composés peuvent être aussi bien des invertébrés (insectes, nématodes, ...) que des vertébrés (lézards, mammifères, ...) ou des plantes.

Ainsi, le *n*-décanal a été décrit dans de nombreuses espèces animales comme des collemboles, la punaise de lit, le puceron noir de la fève, la chrysope, le rat noir, le tigre ou l'éléphant d'Asie. Il est également cité dans 353 espèces de plantes à fleurs, correspondant à 26 familles différentes – les orchidées, exotiques comme européennes, étant les plus représentées, avec 252 taxons différents.

Figure 1 : Les différentes possibilités de recherche sur le site Phérobase



Même si son utilisation peut nécessiter quelques connaissances en taxonomie, la somme de connaissances accumulées sur ce site (les plus anciennes références datent de 1953, les plus récentes de 2024) en fait un outil très utile pour confirmer ou non l'origine biologique de molécules détectées.

Outre les COV naturellement présents dans les plantes, d'autres COV peuvent se former sous l'influence de différents paramètres, comme la température, la lumière, le stockage ou lors de leur manipulation. Par exemple, Jerkovic et ses coauteurs¹0 distinguent deux catégories pour les COV des plantes et du miel en fonction de s'ils sont présents tels quels dans la plante ou si leur libération nécessite l'intervention d'enzymes. Dans ce dernier cas, il s'agit le plus souvent de la mise en contact d'enzymes avec des substrats, généralement des caroténoïdes ou des acides gras ; ces substrats sont alors transformés en COV. La mise en contact d'enzymes avec des substrats est due à la rupture de structures cellulaires par des actions mécaniques telles que la coupe de la plante, une attaque d'herbivores...

On peut retenir de la publication de Jerkovic *et al.* deux exemples de COV, de familles chimiques différentes, libérés par action enzymatique :

- Les dérivés soufrés libérés par les alliacées (ail, oignon, échalote, ciboulette, ...) ou certaines brassicacées (radis, colza, alliaire, ...). Abe et collaborateurs¹¹ donnent une liste de plusieurs dizaines de COVs, soufrés pour la plupart, que l'on peut retrouver dans l'ail frais ou chauffé.
- Les GLV (Green Leaf Volatiles = COV des feuilles vertes) qui sont le plus souvent des composés à 6 carbones issus de la dégradation des acides gras insaturés, comme illustré sur la figure suivante. Les plus souvent cités sont le (Z)-3-hexenal, le (E)-2-hexenal, le (Z)-3-hexenol, et le (Z)-3-hexenyl acetate. La littérature concernant les GLV est assez abondante. L'article de Matsui¹² en est un bon exemple.

COOR α-Linolenic acid Lipoxygenase COOR a-Linolenic acid 13-hydroperoxide Hydroperoxide lyase (Z)-3-Hexenal Aldehyde reductase NADPH Spontaneous/Enzymatic NADP* CH₂OH (Z)-3-Hexenol (E)-2-hexenal Spontaneous Acetyl CoA:(Z)-3-hexenol CH₃CO-CoA acetyltransferase CH₂O(CO)CH₂ (Z)-3-hexenyl acetate 4-hydroperoxy-(E)-2-hexenal (HPHE) 4-hydroxy-(E)-2-hexenal (HHE) 4-oxo-(E)-2-hexenal (OHE)

Figure 2 : Formation des GLV d'après Matsui¹⁷

LE « VOLATOLOME HUMAIN »

Le terme de « volatolome humain » désigne l'ensemble des composés naturels responsables de l'odeur des corps. En effet, le corps humain libère en permanence des COV et de nombreuses études récentes se sont penchées sur ces composés, soit dans le cadre de diagnostic de maladies 13 , soit dans le cadre de la police scientifique, pour essayer d'identifier des individus ou de rechercher des cadavres $^{14, 15}$. En plus de ces composés spontanément produits par notre corps, les produits cosmétiques peuvent eux aussi apporter des COV susceptibles d'interférer dans les analyses par contamination du matériel ou de l'atmosphère à proximité de plantes testées. En effet, de très nombreux composés d'origine naturelle ou synthétique sont utilisés pour parfumer les produits de beauté, les produits d'hygiène corporelle et les produits d'entretien. Parmi ceux-ci, le limonène est très utilisé et serait même l'un des principaux polluants des atmosphères des locaux 16 . L' α - et le β -pinène sont aussi très utilisés dans les parfums d'ambiance.

Une revue récente de Mitra et ses associés compile la littérature publiée concernant la méthodologie, l'application et les profils des COV cutanés de l'Homme¹⁷. La figure ci-dessous illustre la grande diversité de ces composés, en particulier les nombreux aldéhydes linéaires d'origine endogène (qui émane de l'organisme) ou exogène (qui provient de l'extérieur de l'organisme) que l'on retrouve parfois cités dans les études de COV émis par les plantes.

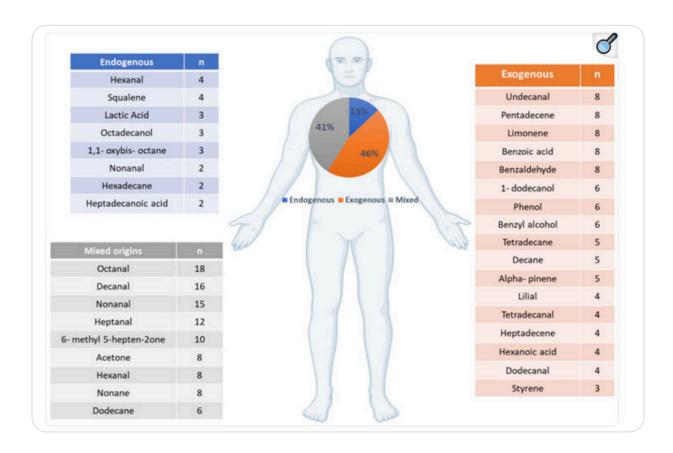


Figure 3 : Illustration de la diversité des composés présents dans le volatolome humain - Extrait de la revue de Mitra et ses associés¹⁷

LES COV TÉMOINS DE L'ACTIVITÉ HUMAINE

Outre l'utilisation de produits cosmétiques et de produits d'entretiens, de nombreuses activités humaines ont pour conséquence la libération de COV dans l'atmosphère, comme les transports et certaines activités industrielles; on parle de COV d'origine anthropique.

Parmi les COV libérés par les activités humaines, on trouve les produits de combustion des hydrocarbures (automobiles, chauffage urbain...) avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), mais aussi les petits hydrocarbures linéaires (C_6 - C_{12}). Tous ces composés peuvent venir polluer les analyses en milieu urbain, périurbain ou à proximité des grands axes routiers.

Les feux de forêt, d'origine humaine ou non, sont aussi une source potentielle de COV (voir par exemple Coudour¹⁸ et Faboya *et al.*¹⁹). Parmi tous ces composés, le lévoglucosane est considéré comme un marqueur fiable de la combustion de biomasse²⁰. Il serait donc utile de le rechercher dans l'atmosphère ou sur les plantes en cas de présence de certains composés comme le biphényl ou certains HAP.

LES COV DU SOL

Les sols eux-mêmes et, par extension, les supports de culture peuvent être source de COV, soit directement, soit sous l'action de microorganismes (voir par exemple Abis *et al.*²¹, Müller *et al.*²² et Potard²³). Insam et Seewald²⁴ ont publié en 2010 un article de synthèse sur les COV du sol et leur capacité à retenir ou pas certains composés.

À côté de composés de petite taille, et qui peuvent aussi être des polluants industriels (1-butanol, acétaldéhyde, acétone, acétonitrile, butanone, butène, diméthylsulfure (DMS), éthanol, formaldéhyde, méthanol, toluène), la littérature cite aussi des composés de type sesquiterpènes. Les champignons sont également des sources de COV. Müller et son équipe ont travaillé sur ce sujet²⁵.

CONCLUSION

Lors de l'analyse de COV dans le cadre d'études d'interactions entre plantes ou insectes, il convient d'être vigilant lors de l'interprétation des résultats pour écarter autant que possible les interférences. En effet, tout l'environnement est susceptible d'apporter des COV, que ce soit le personnel, le matériel utilisé, l'air ambiant. Pour les études concernant des plantes, il est recommandé de comparer ses résultats avec ce qu'indique la littérature pour cette plante et regarder, en s'aidant de cet article, si les molécules « étrangères » ne sont pas des contaminants.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Merck, Whitehouse Station (N.J.), (2006).
- ² Daubert & Danner. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation. Choice Reviews Online 27, 27-3319-27-3319 (1990).
- ³ CRC Handbook of Chemistry and Physics. (2014). https://doi.org/10.1201/b17118.
- ⁴ Riddick *et al.* Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. 4th Edition, Wiley-Interscience, New York (1986).
- ⁵ Estimation, selon Hazardous Substances Data Bank (HSDB)
- ⁶ Francke et Schulz. « 4.04 Pheromones of Terrestrial Invertebrates ». In Comprehensive Natural Products II, édité par Hung-Wen (Ben) Liu et Lew Mander, 153-223. Oxford: Elsevier (2010). https://doi.org/10.1016/B978-008045382-8.00095-2.
- ⁷ Lopes *et al.* « The Alarm Pheromone and Alarm Response of the Clonal Raider Ant ». Journal of Chemical Ecology 49, n° 1-2 (2023): 1-10. <u>https://doi.org/10.1007/s10886-023-01407-4</u>.
- ⁸ The Pherobase: Database of Pheromones and Semiochemicals. http://www.pherobase.com.
- ⁹ Substances émises dans l'environnement par un organisme, qui jouent le rôle de signal chimique entre individus d'une même espèce ou entre individus d'espèces différentes. Les phéromones sont des composés sémiochimiques.
- ¹⁰ Jerković *et al.* « Volatile Organic Compounds as Artefacts Derived from Natural Phytochemicals Sourced Form Plants and Honey ». Phytochemistry Reviews 18, n° 3 (2019): 871-91. https://doi.org/10.1007/s11101-019-09621-3.
- ¹¹ Abe *et al.* « Volatile compounds of fresh and processed garlic (Review) ». Experimental and Therapeutic Medicine 19, n° 2 (2020): 1585-93. https://doi.org/10.3892/etm.2019.8394.
- ¹² Matsui *et al.* « Differential Metabolisms of Green Leaf Volatiles in Injured and Intact Parts of a Wounded Leaf Meet Distinct Ecophysiological Requirements ». PloS One 7, n° 4 (2012): e36433. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0036433.
- ¹³ Shirasu et Touhara. « The Scent of Disease: Volatile Organic Compounds of the Human Body Related to Disease and Disorder ». Journal of Biochemistry 150, n° 3 (2011): 257-66. https://doi.org/10.1093/jb/mvr090.
- ¹⁴ Ho *et al.* « Identifying VOCs from human remains detectable in water using comprehensive two-dimensional gas chromatography ». Forensic Chemistry 38 (2024): 100561. https://doi.org/10.1016/j.forc.2024.100561.
- ¹⁵ Filetti *et al.* « Volatile organic compounds: instrumental and canine detections link an individual to the crime scene ». Egyptian Journal of Forensic Sciences 9, n° 1 (2019): 35. https://doi.org/10.1186/s41935-019-0139-1.
- ¹⁶ Nematollahi *et al.* « Limonene Emissions: Do Different Types Have Different Biological Effects? » International Journal of Environmental Research and Public Health 18 (2021): 10505. https://doi.org/10.3390/ijerph181910505.

- ¹⁷ Mitra *et al.* « The Human Skin Volatolome: A Systematic Review of Untargeted Mass Spectrometry Analysis ». Metabolites 12, n° 9 (2022): 824. https://doi.org/10.3390/metabo12090824.
- ¹⁸ Coudour. « Influence de la végétation et du relief dans les feux de forêt extrêmes: étude de la dégradation, de l'accumulation et des propriétés de combustion des composés organiques volatils issus des feux de forêt ». Phdthesis, Université de Poitiers Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées. (2015). https://theses.hal.science/tel-01527270.
- ¹⁹ Faboya *et al.* « Impact of forest fires on polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and stable carbon isotope compositions in burnt soils from tropical forest, Nigeria ». Scientific African 8 (2020):e00331. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00331.
- ²⁰ Bhattarai *et al.* « Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives ». Atmospheric Research 220 (2019): 20-33. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.01.004.
- ²¹ Abis *et al.* « Profiles of Volatile Organic Compound Emissions from Soils Amended with Organic Waste Products ». Science of The Total Environment 636 (2018): 1333-43. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.232.
- ²² Müller *et al.* « Volatile Profiles of Fungi Chemotyping of Species and Ecological Functions ». Fungal Genetics and Biology 54 (2013): 25-33. https://doi.org/10.1016/j.fgb.2013.02.005.
- ²³ Potard. Les émissions de composés organiques volatiles (COVs) des sols dans les paysages agricoles : identification des sources et incidences sur la qualité de l'air. Thèse Sciences agricoles. Université de Rennes. (2017).
- 24 Insam et Martin. « Volatile Organic Compounds (VOCs) in Soils ». Biology and Fertility of Soils 46, n° 3 (2010): 199-213. https://doi.org/10.1007/s00374-010-0442-3.
- ²⁵ Müller *et al.* « Volatile Profiles of Fungi Chemotyping of Species and Ecological Functions ». Fungal Genetics and Biology 54 (2013):25-33. https://doi.org/10.1016/j.fgb.2013.02.005.