



HAL
open science

Etude des mécanismes du dépôt d’ozone sur la végétation : mise en évidence d’un puits chimique sur les feuilles mouillées en période de sénescence

Elise Potier

► **To cite this version:**

Elise Potier. Etude des mécanismes du dépôt d’ozone sur la végétation : mise en évidence d’un puits chimique sur les feuilles mouillées en période de sénescence. Etudes de l’environnement. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066428 . tel-01165046

HAL Id: tel-01165046

<https://theses.hal.science/tel-01165046v1>

Submitted on 18 Jun 2015

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

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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : Sciences de l'Environnement d'Ile de France

UMR INRA-AgroParisTech Environnement et Grandes Cultures

Par Elise POTIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences de l'Environnement

Etude des mécanismes du dépôt d'ozone sur la végétation: mise en évidence d'un puits chimique sur les feuilles mouillées en période de sénescence

Directeur de recherche : Benjamin LOUBET

Co-directeur de recherche : Jérôme OGEE

Soutenue le : 4 Novembre 2014

Devant la commission d'examen formée de :

M. François RAVETTA	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Président
Mme Isabelle COLL	Maître de Conférences, Université Paris Est Créteil	Rapporteur
M. Dominique SERCA	Maître de Conférences, Université Paul Sabatier Toulouse	Rapporteur
Mme Juliette LATHIERE	Chargée de Recherche, LSCE-IPSL	Examinatrice
M. Michael STAUDT	Chargé de Recherche, CEFÉ-CNRS	Examineur
M. Eric LAMAUD	Chargé de Recherche, INRA	Examineur
M. Benjamin LOUBET	Directeur de Recherche, INRA	Directeur de thèse
M. Jérôme OGEE	Chargé de Recherche, INRA	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Merci à Benjamin Loubet et Jérôme Ogée pour l'aide qu'ils m'ont apportée durant ces trois années de thèse. Vous m'avez tous les deux accordé une grande confiance pour mener cette thèse et j'espère à présent réussir à me l'accorder moi-même.

Merci à François Ravetta pour avoir présidé mon jury de thèse. Merci à Isabelle Coll et Dominique Serça pour la rédaction des rapports. Merci à tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail par leurs nombreuses questions et leurs commentaires.

Merci aux membres de mon comité de thèse. Juliette Lathière, Michael Staudt, Eric Lamaud, Patrick Stella, Erwan Personne, vos questions et commentaires m'ont permis de structurer ma thèse petit à petit.

Merci au projet ECLAIRE pour le financement de ces travaux. Dans le cadre de ce projet j'ai pu rencontrer de nombreuses personnes, participer aux assemblées générales et à des conférences, ce qui m'a permis d'intégrer ma thèse dans un contexte international.

Merci à toutes les personnes présentes dans les deux unités INRA où j'ai travaillé : Environnement et Grandes Cultures à Grignon et Interactions Sol-Plant-Atmosphère à Villenave d'Ornon. Merci pour leur accueil et la bonne ambiance qu'ils entretiennent.

Merci à ceux qui m'ont aidée à mettre en place et réaliser mes expérimentations, tout particulièrement Brigitte Durant pour son aide dans les derniers mois.

Un grand merci à Nebila pour sa compagnie pendant ces trois ans. Thèses commencées ensembles, finies ensembles : la mission est accomplie, en route pour de nouvelles aventures !

Merci à Marco, Emeline et Aurélie pour leur écoute attentive et leurs conseils de jeunes docteurs.

Merci et bon courage à Wassim pour la fin de sa thèse. Bon courage également à tous les thésards d'EGC et à Eva, au pays des Kangourous.

Merci à mes parents, mes sœurs et mon frère pour avoir supporté mes sautes d'humeurs et discussions régies par la thèse pendant ces trois ans.

Merci à Léa, toujours la première à me montrer que j'ai de quoi être fière de moi quand ma trop grande modestie me l'interdit.

Plus que tout enfin, merci à Guillaume : ton calme et ta patience à toutes épreuves me sont si précieux ...

Résumé

L'ozone troposphérique est un gaz à effet de serre et un puissant oxydant qui impacte la santé et la production végétale. Afin d'analyser son impact sur le fonctionnement de la végétation il est nécessaire d'effectuer une partition entre le dépôt stomatique, qui pénètre à l'intérieur des feuilles, et le dépôt non stomatique, qui résulte de la destruction chimique de l'ozone sur les cuticules foliaires, le sol ou dans l'air à l'intérieur du couvert. L'objectif central de ce travail de thèse est d'améliorer la compréhension et la modélisation des processus impliqués dans le dépôt non stomatique d'ozone et plus particulièrement dans le dépôt sur les films d'eau à la surface des feuilles. Le modèle de transfert de masse et d'énergie sol-végétation-atmosphère MuSICA, capable d'estimer les quantités d'eau sur le feuillage à différents niveaux dans le couvert, a permis de modéliser la solubilisation puis la diffusion et réaction de l'ozone dans l'eau sur les feuilles. Cette voie de dépôt a permis d'expliquer les flux d'ozone observés sur blé en conditions humides en ajustant les valeurs du taux de réaction chimique de l'ozone dans le film d'eau de 10^3 s^{-1} en début de saison à 10^5 s^{-1} pendant la sénescence. Ce taux semble varier entre les espèces végétales (blé, hêtre et pin maritime) mais la tendance avec la sénescence persiste. Ces résultats ont été confortés par un dispositif expérimental original en laboratoire, sur blé, hêtre, pin blanc et chêne pédonculé. Des échanges de composés chimiques réactifs avec l'ozone entre la feuille et le film d'eau pourraient expliquer les ordres de grandeur obtenus et l'augmentation du taux de réaction en période de sénescence.

Mots clés : dépôt d'ozone, cuticule, film d'eau, MuSICA, sénescence, ascorbate

Abstract

Process-based study of ozone deposition to vegetation shows evidences of ozone chemical destruction in water on senescing leaves

Tropospheric ozone is a greenhouse gas but also a powerful oxidant that impacts vegetation health and productivity. In order to analyse the impact of ozone on vegetation functioning it is necessary to separate stomatal ozone deposition that penetrates inside the leaf interiors from non-stomatal deposition that result from ozone chemical destruction on leaf cuticles, in the soil or in the air inside the canopy. The central objective of this PhD work is to improve our understanding and modelling of the processes involved in non-stomatal ozone deposition and more specifically in ozone deposition on water films on leaf surfaces. For that purpose I used the soil-vegetation-atmosphere transfer model of mass and energy MuSICA. The choice of this model was motivated by its ability to estimate the quantities of water on foliage at different levels inside the canopy. This allowed me to model ozone dissolution, diffusion and reaction in the water film on wet leaves. This new deposition pathway could explain observed ozone fluxes over wheat in wet conditions by adjusting the chemical reaction rate of ozone in the water film from 10^3 s^{-1} at the beginning of the growing season, up to 10^5 s^{-1} during senescence. This reaction rate seemed to vary between species (wheat, beech, maritime pine) but the trend with the senescence remained. These results were then confirmed by lab experiments using an original setup, on wheat and beech, but also white pine and pedunculate oak. Exchanges of chemical compounds between the leaf and the water film that would react with ozone could explain the order of magnitude of the reaction rate and its increase during senescence.

Keywords: ozone deposition, cuticle, water film, MuSICA, senescence, ascorbate

Sommaire

Résumé.....	v
Sommaire	vii
Introduction	1
I.1 L'ozone atmosphérique	1
I.2 Equilibre de l'ozone stratosphérique.....	1
I.3 Sources et puits de l'ozone troposphérique.....	2
I.4 Intérêt de l'étude du dépôt d'ozone.....	4
I.5 Représentation du dépôt d'ozone	5
I.6 Organisation de la thèse	6
Chapitre I. Le dépôt d'ozone non stomatique	9
I.1 Mise en évidence du dépôt d'ozone non stomatique.....	10
I.1.1 Estimation du dépôt non stomatique	10
I.1.2 Répartition du dépôt d'ozone entre les différentes voies de dépôt	12
I.1.3 Incertitudes sur l'estimation du dépôt non-stomatique	13
I.1.4 Modélisations existantes du dépôt d'ozone sur les couverts végétaux	14
I.1.5 Influence de l'humidité de l'air sur le dépôt non stomatique.....	15
I.2 Processus impliqués dans le dépôt non-stomatique d'ozone	16
I.2.1 Réactions en phase gazeuse : sources et puits d'ozone dans le couvert.....	16
I.2.2 Processus de dépôt d'ozone sur les surface sèches	23
I.2.3 Dépôt d'ozone sur les surfaces humides	24
I.3 Synthèse	28
Chapitre II. Modélisation du dépôt d'ozone sur les films d'eau à la surface des feuilles de blé : mise en évidence d'un puits d'ozone supplémentaire pendant la sénescence.....	31
Multilayer modelling of ozone fluxes on winter wheat reveals large deposition on wet senescing leaves	35
II.1 Abstract	35
II.2 Introduction	36
II.3 Material and methods	38
II.3.1 Model description.....	38
II.3.2 Experimental data.....	45
II.3.3 Model parameterisation.....	46
II.4 Results	52
II.4.1 Model evaluation against LE and NEE fluxes	52
II.4.2 Model evaluation against ozone deposition velocities.....	54
II.5 Discussion	57
II.5.1 Is the residual O ₃ deposition a stomatal or cuticular pathway?.....	57
II.5.2 Does residual O ₃ deposition occur on dry or wet cuticle?	58
II.5.3 Is the reaction rate in the water film constant or not?	59
II.6 Conclusion.....	60
II.7 Annexes	62
Chapitre III. Variabilité temporelle et entre espèces végétales du taux de réaction chimique de l'ozone dans d'eau sur les feuilles estimé par modélisation.....	66
Ozone chemical destruction in water films on leaves: a modelling study of its evolution and its variability between plant species.....	68
III.1 Abstract	68
III.2 Introduction	68
III.3 Material and methods	70

III.3.1	The MuSICA model	70
III.3.2	Experimental data.....	71
III.3.3	Determination of chemical reaction rate of ozone in the water film.....	73
III.4	Results	73
III.4.1	Model evaluation of water and CO ₂ fluxes	73
III.4.2	Weight of the ozone deposition to wet cuticles.....	75
III.4.3	Inferred ozone chemical reaction rates k_{opt} in the water film.....	76
III.5	Discussion	78
III.5.1	Ozone chemical reaction rate in water during growing periods.....	78
III.5.2	Interpretation of the inferred ozone chemical reaction rate in water during senescence	79
III.5.3	Other mechanisms that could explain increased ozone deposition during senescence	80
III.5.4	Can residual ozone deposition be explained by in-canopy reaction with NO? ..	80
III.5.5	Comparison with previous work	81
III.6	Conclusions	82
III.7	Acknowledgements	82
III.8	Annexes	83
Chapitre IV.	Détermination expérimentale du taux de réaction chimique de l’ozone dans l’eau à la surface des feuilles.....	86
	Experimental evidence of large chemical destruction rates of ozone in water in contact with senescent leaves.....	88
IV.1	Abstract	88
IV.2	Introduction	88
IV.3	Material and methods	90
IV.3.1	Leaf sampling and infusion preparation.....	90
IV.3.2	Experimental set up of ozone deposition measurement in denuders	91
IV.3.3	Estimating ozone reaction rates in the leaf-infused solutions	92
IV.3.4	Characterising the response of the ozone analysers to air relative humidity ...	95
IV.3.5	Chemical reaction rates of ozone with ascorbate solutions.....	96
IV.4	Results	96
IV.4.1	Ozone destruction rates in rain water and LIW solutions	96
IV.4.2	Ozone destruction rates in ascorbate solutions	98
IV.4.3	Equivalent ascorbate concentration in the LIW solutions.....	98
IV.5	Discussion	99
IV.5.1	Evaluation and critique of the experimental approach.....	99
IV.5.2	Is solution representative of the water film on leaves?	100
IV.5.3	Reaction rate in water compared to literature	100
IV.5.4	Reaction rate in leaf solutions compared to literature and Involved chemical compounds	100
IV.5.5	Reaction rate for senescent versus non-senescent extracts	101
IV.6	Conclusions	102
IV.7	Acknowledgements	103
IV.8	Annexes	103
Chapitre V.	Quelques éléments de discussion générale.....	104
V.1	Rappel du contexte et des objectifs	104
V.2	Approches utilisées	104
V.3	Comparaisons des résultats de la modélisation et des mesures en conditions contrôlées.	105
V.4	Origine de la réactivité chimique du film d’eau.....	107

V.5	Limite de la démarche	108
V.6	Répercussion des résultats de cette thèse sur le bilan atmosphérique d’ozone	109
	Conclusions et perspectives	112
	Bibliographie	116
	Table des illustrations.....	130
	Table des tableaux	133

Introduction

I.1 L'ozone atmosphérique

L'ozone (O_3) est un composant naturel de l'atmosphère terrestre composé de trois atomes d'oxygène. Sa répartition dans l'atmosphère est inégale et l'on peut distinguer deux zones : la troposphère qui s'étend jusqu'à la tropopause à 10-20 km au-dessus de la surface terrestre et la stratosphère au-delà de cette limite. C'est dans cette deuxième partie de l'atmosphère que se trouvent 90% de l'ozone atmosphérique formant ainsi la « couche d'ozone » qui nous protège des rayonnements solaires ultraviolets (UV). Ce rôle protecteur dans la stratosphère contraste avec le caractère nocif de l'ozone pour les organismes vivants dans la troposphère du fait de son fort pouvoir oxydant. L'ozone constitue également un gaz à effet de serre (GES) majeur, le troisième d'origine anthropique derrière le dioxyde de carbone et le méthane. Ces deux aspects en font un composé essentiel dans l'évaluation de la qualité de l'air. Il s'agit d'un polluant dit secondaire car il n'est pas émis directement mais produit chimiquement dans l'atmosphère. C'est un composé réactif et sa chimie est complexe, ce qui est à l'origine de sa disparité au sein de l'atmosphère.

I.2 Equilibre de l'ozone stratosphérique

Dans la stratosphère la principale voie de production de l'ozone est photochimique. Les molécules de dioxygène (O_2) se photo-dissocient sous l'action des rayonnements solaires UV (longueur d'onde $\lambda = 180-200$ nm). Les atomes d'oxygènes obtenus se recombinaient avec O_2 pour former de l'ozone. Inversement une photodissociation de l'ozone ($\lambda = 200-290$ nm) est possible pour donner une molécule de dioxygène et un atome d'oxygène. C'est cette photochimie qui permet l'absorption des rayonnements UV et le rôle protecteur de la « couche d'ozone ». La nuit en l'absence de rayonnement solaire l'ozone réagit aussi avec les atomes d'oxygène libres pour donner des molécules de dioxygène de sorte que la concentration en ozone dans la stratosphère reste relativement stable. C'est ce que l'on appelle le cycle de Chapman (Velasco *et al.*, 2008). D'autres composés peuvent néanmoins perturber cet équilibre, comme les chlorofluorocarbones (CFC), utilisés dans les réfrigérateurs et les bombes à aérosols. Les CFC réagissent préférentiellement avec les atomes d'oxygène libres générés par la photo-dissociation du dioxygène et ont été à l'origine du « trou » dans la couche d'ozone.

I.3 Sources et puits de l'ozone troposphérique

Dans la troposphère les sources d'ozone sont à 20% en provenance de la stratosphère. Trois grandes familles de composés sont impliquées dans la chimie de l'ozone troposphérique, les oxydes d'azotes (NO_x), les composés organiques volatils (COV) et les radicaux (HO_x). Comme dans la stratosphère la production d'ozone est issue d'une source photochimique mais cette fois-ci par la photodissociation du dioxyde d'azote (NO_2) au lieu du dioxygène. Cette réaction est en effet possible à des longueurs d'ondes plus grandes ($\lambda < 400 \text{ nm}$) qui n'ont pas été absorbées dans la stratosphère. Il se forme alors de l'oxyde d'azote NO et un atome d'oxygène qui va une fois de plus se recombinaison avec une molécule de dioxygène pour former de l'ozone (en vert sur la Figure 1). L'ozone peut également se photo-dissocier. A des longueurs d'ondes $\lambda > 310 \text{ nm}$ les atomes d'oxygène alors produits (à l'état excité) se recombinaison instantanément avec le dioxygène pour reformer de l'ozone. A des longueurs d'ondes plus basses $\lambda < 310 \text{ nm}$ (à l'état fondamental) ils se recombinaison avec des molécules d'eau (H_2O) pour former des radicaux OH (en jaune sur la Figure 1). L'oxydation des COV par les radicaux OH (en bleu sur la Figure 1) produit ensuite des radicaux peroxydes (HO_2 , RO_2) alimentant ainsi le cycle catalytique des radicaux (en rouge sur la Figure 1). La concentration en radicaux détermine directement la capacité oxydante de la troposphère. Les radicaux peroxydes réagissent avec NO pour former du dioxyde d'azote (NO_2). La chimie de l'ozone dans la troposphère résulte donc d'un équilibre complexe entre la photochimie et les réactions chimiques avec les COV et les NO_x . Cette complexité confère à l'ozone troposphérique une grande variabilité spatiale et temporelle dû notamment à la variabilité du rayonnement solaire pour la photochimie et à la variabilité des sources des NO_x et des COV. L'évolution du rapport entre les NO_x et les COV entraîne une évolution de la concentration en ozone qui peut être traduit sous forme d'isoplèthes telles que celles représentées dans la Figure 2.

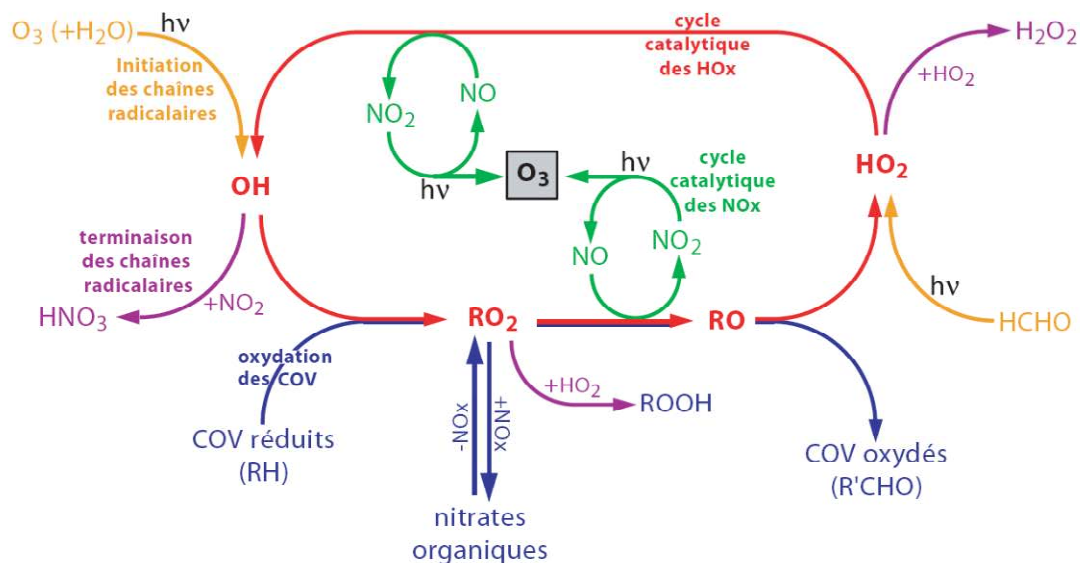


Figure 1. Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d’ozone troposphérique (Source : B. Aumont, cours universités Paris 7 et Paris 12)

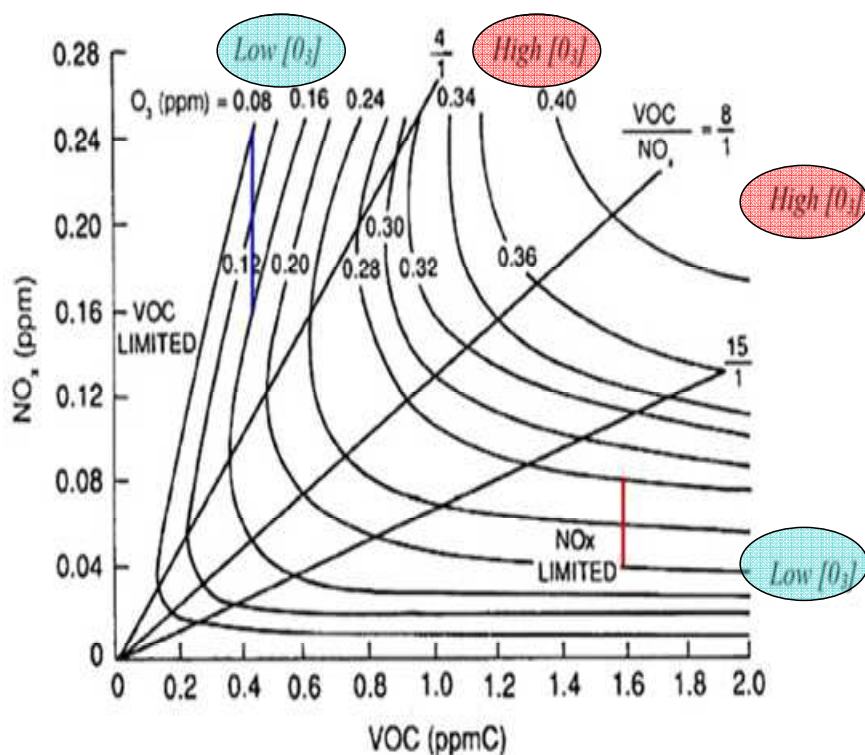


Figure 2. Isoplèthes pour la détermination de la concentration en ozone en fonction des concentrations en oxydes d’azotes (NO_x) et composés organiques volatils (VOC). Adapté de Seinfeld et Pandis (1998)

La photochimie et la photolyse représentent les voies majoritaires de destruction d’ozone dans la troposphère $4670 \pm 730 \text{ Tg(O}_3\text{)/an}$ (Stevenson *et al.*, 2006). A ces voies de destruction chimique dans l’air s’ajoute une voie de dépôt sur les surfaces terrestres qui représente également environ $1000 \pm 200 \text{ Tg(O}_3\text{)/an}$ (Stevenson *et al.*, 2006). Les plus grandes surfaces disponibles au dépôt sont océaniques mais les vitesses de dépôts y sont faibles (Gallagher *et al.*, 2001). Le dépôt d’ozone sur la végétation reste donc un puits non négligeable pour soustraire l’ozone de la troposphère. Plus particulièrement, ce puits a un rôle déterminant dans la concentration en ozone dans la couche limite, aux échelles locales (Garland and Derwent, 1979).

I.4 Intérêt de l’étude du dépôt d’ozone

Le dépôt d’ozone sur la végétation est généralement séparé en 2 voies distinctes : le dépôt stomatique et le dépôt non stomatique (Figure 3). Le dépôt stomatique correspond à la part d’ozone qui rentre effectivement à l’intérieur de la plante via les stomates. Ces pores à la surface des feuilles permettent les échanges gazeux en eau, dioxyde de carbone (CO_2), dioxygène (O_2) et composés organiques volatils (COV) entre la plante et l’atmosphère. Ces échanges sont indispensables au bon fonctionnement de la végétation. Lors de ces échanges la plante peut également absorber des polluants dont l’ozone. Ce dernier étant un oxydant il altère le fonctionnement de la plante. Il réduit notamment la capacité photosynthétique et ceci de 2 manières (Mills *et al.*, 2013) : il détourne l’utilisation des assimilats vers une activité de détoxification et de réparation des tissus au détriment de la croissance de la plante et il entraîne une diminution de la surface foliaire en accélérant la sénescence. L’augmentation des concentrations atmosphériques d’ozone a donc pour impact de diminuer les rendements agricoles et forestiers. Un impact sur la biodiversité est également possible en diminuant le développement des espèces les plus sensibles à l’ozone. L’altération du fonctionnement de la plante se fait aussi via un changement de dynamique des ouvertures stomatiques. Dans un premier temps les stomates sont contraints de rester fermés (Mills et al, 2013) puis, en cas d’exposition prolongée à l’ozone, ils peuvent perdre leur capacité de fermeture. Cela perturbe les échanges gazeux d’eau et de CO_2 entre la plante et l’atmosphère. Ces deux composés sont des gaz à effet de serre majeurs. L’ozone intervient donc sur le bilan des gaz à effet de serre de manière à la fois directe et indirecte.

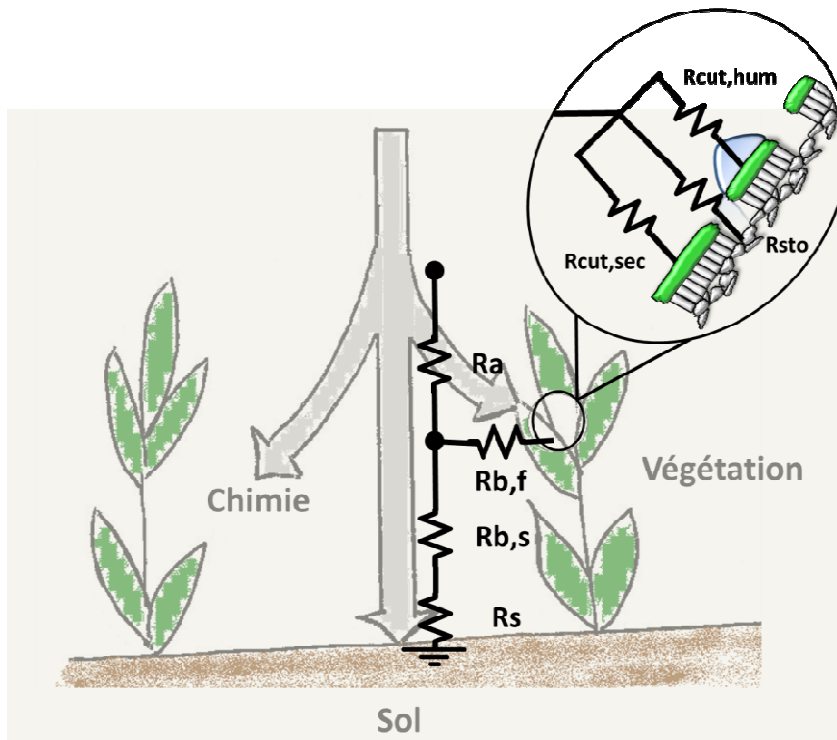


Figure 3. Représentation schématique du dépôt d’ozone sur la végétation selon une approche résistive (approche type « big leaf »). Avec : R_a résistance aérodynamique du couvert, $R_{b,f}$ résistance de couche limite de la feuille, $R_{b,s}$ résistance de couche limite de sol, R_s résistance du sol, $R_{cut,sec}$ résistance de la cuticule sèche, $R_{cut,hum}$ résistance de la cuticule mouillée, R_{sto} résistance stomatique.

Le dépôt non stomatique correspond au dépôt sur les surfaces externes de la plante (cuticules des feuilles, des fruits, tiges, branches, troncs), au dépôt sur le sol et à une destruction chimique dans l’air intra couvert (Figure 3). Le dépôt sur les surfaces externes de la plante est actuellement considéré comme ayant un impact négligeable sur son fonctionnement. Cependant nous allons voir par la suite que son estimation, ainsi que celles des deux autres voies de dépôt non stomatique, permet de vérifier l’estimation du dépôt stomatique. De plus, d’un point de vue bilan des GES, le non stomatique reste une voie de dépôt à quantifier.

I.5 Représentation du dépôt d’ozone

Nous venons de voir qu’il est important d’évaluer le dépôt d’ozone sur la végétation de 2 points de vue : impact sur la végétation et puits d’un gaz polluant et à effet de serre. Le dépôt d’ozone total (stomatique et non stomatique) est facilement mesurable par la méthode des gradients ou la méthode des corrélations turbulentes plus largement utilisée actuellement.

Des mesures sur de nombreux types d'écosystèmes sont disponibles. Quelques incertitudes subsistent encore sur la qualité des mesures en conditions de faibles turbulences atmosphériques notamment la nuit. La représentation du dépôt d'ozone se fait avec une approche résistive (Figure 3). La résistance au dépôt d'ozone entre deux points est calculée comme la différence des concentrations divisée par le flux d'ozone entre ces 2 points. Ce mode de représentation n'est cependant pas adapté aux réactions chimiques dans l'air car il suppose des flux conservatifs. Quelques adaptations sont toutefois possibles notamment en utilisant des résistances virtuelles. Dans cette thèse nous utiliserons également la notion de conductance qui correspond à l'inverse de la résistance.

I.6 Organisation de la thèse

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension du dépôt d'ozone sur la végétation. Plus particulièrement l'objectif est d'améliorer la partition entre les différentes voies de dépôts par une compréhension des processus qui en sont à l'origine. Pour cela j'ai organisé ma thèse en 4 parties :

Le **chapitre I** restitue mon travail de recherche bibliographique sur le dépôt non stomatique d'ozone sur la végétation. Dans ce chapitre je mets en évidence la nécessité de s'intéresser aux conditions humides. En effet dans ces conditions les processus à l'origine du dépôt d'ozone restent mal cernés. Suite à ce travail de synthèse nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement au dépôt d'ozone sur les films d'eau liquide à la surface des feuilles. Pour étudier ce processus nous avons choisi d'utiliser le modèle multi-couches MuSICA (Multi-layer simulator of the Interactions between a vegetation Canopy and the Atmosphere, (Ogée *et al.*, 2003)) qui est capable de représenter l'eau liquide présente à la surface des feuilles.

Les trois chapitres suivants correspondent à des articles scientifiques rédigés pendant ce travail de thèse :

Dans le **Chapitre II** je présente le modèle multicouche MuSICA utilisé et l'approche de modélisation mécaniste choisie pour représenter le dépôt d'ozone sur les films d'eau à la surface des feuilles. Le modèle est testé avec des mesures de flux d'eau, de CO₂ et d'ozone au-dessus d'un champ de blé, sur 3 années différentes. Ce chapitre fait ressortir l'importance de la détermination du taux de réaction chimique de l'ozone dans l'eau.

Dans le **Chapitre III** l'objectif est d'utiliser le modèle MuSICA et sa représentation mécaniste du dépôt d'ozone sur les films d'eau décrite dans le chapitre 2 pour analyser la variabilité du taux de réaction chimique de l'ozone dans l'eau (k) dans le temps et sa variabilité entre espèces végétales. Pour cela j'ai exploité 3 jeux de données annuels, sur un champ de blé, une forêt de hêtre et une forêt de pin.

Dans le **Chapitre IV** je propose finalement un système expérimental pour mesurer en conditions contrôlées les taux de réaction chimique dans des solutions représentatives de l'eau sur les feuilles. Le but de ce chapitre est de vérifier les ordres de grandeurs estimés numériquement dans les chapitres précédents.

La **Discussion** me permettra de mettre en perspective les résultats présentés dans les différents chapitres de cette thèse. Je finirai enfin avec les **Conclusions et Perspectives** de ce travail de thèse.

Chapitre I. Le dépôt d'ozone non stomatique

L'objectif de cette synthèse bibliographique est de recenser les connaissances sur la partition entre le dépôt stomatique et non stomatique d'ozone sur les couverts végétaux.

Dans ce travail nous nous intéresserons uniquement aux « dépôts secs » soit une soustraction d'un composé de l'atmosphère directement à partir de son état gazeux, contrairement aux « dépôts humides » par lessivage par la pluie via la solubilisation dans les gouttes d'eau. Nous nous intéresserons également à la destruction de l'ozone par réactions chimiques dans l'air intra-couvert bien que ce ne soit pas à proprement parler un « dépôt » sur une surface mais un dépôt « volumique ».

Par dépôt non stomatique nous désignerons le dépôt d'ozone sur le sol, sa destruction par réaction chimique dans l'air et le dépôt sur les surfaces externes de la feuille, les cuticules, d'où le nom de dépôt cuticulaire (Figure 3). Ce dernier pourra encore se décomposer en deux parties : le dépôt sur les cuticules sèches et humides. Chaque voie de dépôt est caractérisée par une conductance représentant son efficacité à capter l'ozone, il s'agit de l'inverse de la résistance telle que présentée dans l'introduction. Le flux d'ozone, soit la quantité d'ozone empruntant effectivement chacune des voies de dépôt par unité de temps et par unité de surface, dépend des concentrations en ozone dans le milieu. La somme de tous les flux d'ozone par ces voies de dépôt correspondra au flux total d'ozone.

Cette synthèse est composée de deux parties :

- La première partie présente l'état de l'art de la partition entre dépôt stomatique et non stomatique à partir des données expérimentales obtenues in situ. Elle présente également les méthodes employées pour identifier et quantifier les voies de dépôt ainsi que leurs limites. Un aperçu sera donné des modèles existants pour représenter le dépôt d'ozone sur les couverts végétaux.
- La deuxième partie explicite chaque voie de dépôt non stomatique et les différents processus biologiques et physico-chimiques sous-jacents. Une attention particulière a été portée au rôle de l'eau (vapeur, liquide) mis en évidence dans ces processus.

I.1 Mise en évidence du dépôt d’ozone non stomatique

Une synthèse bibliographique de Wesely *et al.* (2000) sur les dépôts secs soulignait les difficultés à quantifier et à comprendre le dépôt non stomatique d’ozone. En particulier, le rôle des réactions chimiques avec les oxydes d’azote (NO et NO₂) et les effets de la pluie et de la rosée restaient à définir. Des paramétrisations de ce dépôt non stomatique existaient déjà mais non transposables d’une espèce à une autre. La difficulté de la prise en compte du dépôt sur le sol notamment dans le cas de couverts agricoles était également soulignée. Plus récemment Fowler *et al.* (2009) dans une synthèse sur les interactions des écosystèmes avec l’atmosphère discutaient du dépôt non stomatique d’ozone et rapportaient les hypothèses d’une décomposition thermique de l’ozone (Cape *et al.*, 2009; Coyle *et al.*, 2009; Fowler *et al.*, 2001; Hogg *et al.*, 2007), d’un rôle du rayonnement solaire (Coyle *et al.*, 2009; Hogg *et al.*, 2007), de réactions chimiques avec des composés organiques volatiles (COV) (Coyle, 2005; Hogg *et al.*, 2007) ainsi que de l’humidité de surface (Altimir *et al.*, 2006; Coyle *et al.*, 2009). Depuis d’autres travaux ont eu pour sujet le dépôt non stomatique (Table 1 et Table 2).

I.1.1 Estimation du dépôt non stomatique

Deux méthodes sont utilisées pour identifier le dépôt non stomatique. La première consiste à considérer que le dépôt stomatique nocturne est négligeable (Figure 3). Le dépôt observé la nuit est alors supposé être égal au dépôt non stomatique. Dans Zhang *et al.* (2002a) une paramétrisation est alors effectuée avec les données nocturnes de la vitesse de dépôt d’ozone en fonction de l’humidité relative, de la surface foliaire, la surface mouillée et la vitesse de frottement. Cette paramétrisation est ensuite utilisée de jour. Dans la deuxième méthode le dépôt non stomatique est obtenu à partir du dépôt total auquel on soustrait un dépôt stomatique estimé. Cette estimation se fait généralement à partir de la conductance stomatique de la vapeur d’eau corrigée par le rapport des diffusivités de l’eau et de l’ozone. Elle peut être évaluée à partir des flux de vapeur d’eau mesurés (Hogg *et al.*, 2007; Launiainen *et al.*, 2013) et éventuellement complétée par l’estimation de la conductance stomatique pour le CO₂. Cette dernière est calculée à partir d’un modèle de photosynthèse et de contrôle de l’ouverture stomatique optimale (Altimir *et al.*, 2006; Hari and Makela, 2003). Une correction pour obtenir la conductance pour l’ozone est ensuite faite avec le rapport des diffusivités du CO₂ et de l’ozone. On peut également calculer la conductance stomatique selon l’expression de Penman-Monteith (Monteith, 1981) comme dans Fares *et al.* et Lamaud *et al.* (Fares *et al.*, 2010a; Fares *et al.*, 2012; Lamaud *et al.*, 2009) ou selon l’algorithme

multiplicatif proposé par Jarvis (Jarvis, 1976) repris par Emberson *et al.* (Emberson *et al.*, 2000) et Buker *et al.* (Buker *et al.*, 2012) dans le projet EMEP et utilisé dans (Fares *et al.*, 2013; Stella *et al.*, 2011b). Pour finir on peut également estimer la conductance stomatique à partir des mesures de flux de sève (Mereu *et al.*, 2009; Nunn *et al.*, 2010). Les limites de ces méthodes seront discutées dans la partie I.1.3.

Table 1. Publications portant sur le dépôt non stomatique d’ozone sur les forêts depuis 2009. Méthode de mesure par eddy covariance (EC), par la méthode des gradients (G), mesures de flux de sève et en chambre. Détermination de la conductance stomatique selon l’expression de Penman-Monteith (Monteith, 1981) ou l’algorithme multiplicatif proposé par Jarvis (1976) et leurs variantes. Proportions du dépôt non stomatique (Non stom.), cuticulaire (cut.), au sol (Sol) et par réaction chimique dans l’air du couvert (Chimie), en moyennes (x%) ou gammes (x-y%).

Couvert		Détermination du dépôt		Proportions du dépôt				Référence
Type	Lieu	Total	Stomatique	Non stom.	Cut.	Sol	Chimie	
Chênes verts	Italie	-	-	68%	-	-	-	(Cieslik, 2009)
Mixte	Italie	-	-	49%	-	-	-	(Cieslik, 2009)
Chênes verts	Italie	EC	Monteith	57%	-	-	-	(Gerosa <i>et al.</i> , 2009b)
Conifères	Colorado	EC	Monteith	19%	-	-	-	(Turnipseed <i>et al.</i> , 2009)
Pinus ponderosa	Californie	EC	Monteith	14-58%	-	-	-	(Fares <i>et al.</i> , 2010a)
Pure aspen	Wisconsin	Flux de sève	Flux de	40%	-	-	-	(Uddling <i>et al.</i> , 2010)
Mixed aspen birch			sève	47%	-	-	-	
Ponderosa pine	Californie	Bearpex-2007	Jarvis	67%	-	-	2-67%	(Wolfe <i>et al.</i> , 2011)
Épicéas	République Tchèque	G (O ₃)	Jarvis	53%	-	-	-	(Zapletal <i>et al.</i> , 2011)
Boréale	Finlande	EC		26-44%	-	-	Oui	(Rannik <i>et al.</i> , 2012)
Pins	Forêt mixte tempérée	G		80%	-	-	Oui	(Neiryneck <i>et al.</i> , 2012)
<i>Pinus pinea</i> , <i>Quercus ilex</i> , <i>Quercus suber</i>	Italie	EC	Jarvis ou Ball Berry	50%	-	-	-	(Fares <i>et al.</i> , 2013)
Pin	Finlande	EC	Monteith Farquhar	10-50%	oui	faible	oui	(Launiainen <i>et al.</i> , 2013)
Citrus Limon C. Reticulata C. Sinensis	Californie	Chambres	A partir de mesures des flux d’eau	0-44% 33% 15-31%	-	-	oui	(Fares <i>et al.</i> , 2010b)
Oranger	Californie	EC	Monteith et flux de sève	55-80%	oui	35%	10-26%	(Fares <i>et al.</i> , 2012)
Moyenne et écart type				43 ± 22%				

I.1.2 Répartition du dépôt d'ozone entre les différentes voies de dépôt

Il est parfois possible de soustraire le dépôt au sol du dépôt non stomatique pour obtenir le dépôt cuticulaire. Ceci sous réserve que les réactions chimiques en phase gazeuse soient négligeables. Dans ce cas le dépôt au sol est évalué par des mesures sur sols nus dans le cas de couverts végétaux alternant périodes végétatives et périodes de sol nu (couverts agricoles). Ces mesures permettent d'obtenir des paramétrisations (Stella *et al.*, 2011a; Zhang *et al.*, 2002a) supposées applicables en présence du couvert (Stella *et al.*, 2011b). Cette approche dépend cependant de l'état du sol au moment des mesures. La structure du sol n'est en effet pas la même selon le travail du sol effectué. De plus la présence de couvert modifie la structure et la composition du sol par la présence du système racinaire et de la litière. Le rayonnement atténué par le couvert pourrait également avoir un impact sur la paramétrisation effectuée. Dans les cas sans périodes de sol nu comme en forêt on peut utiliser des mesures à différents niveaux dans le couvert (Launiainen *et al.*, 2013) pour identifier la part du dépôt d'ozone sur le sol.

L'importance des différentes voies de dépôt dépend du type de couvert considéré et de son stade physiologique. Ainsi le dépôt stomatique constitue la voie de dépôt majeure en phase de croissance de la végétation. Le jour quand l'activité photosynthétique est maximale il représente alors 1/3 à 2/3 du dépôt total (Fowler *et al.*, 2009). La part attribuée au dépôt non stomatique est assez variable dans les différentes publications depuis 2009 mais reste dans cette gamme de 1/3 à 2/3 (Table 1 et Table 2). Ces publications confirment que le dépôt d'ozone non stomatique est non négligeable surtout en dehors de la période de végétation active. La part de dépôt non stomatique augmente généralement la nuit du fait de la diminution de la part du stomatique en valeur absolue. Elle semble augmenter avec l'humidité dans l'air et/ou en présence d'eau sur les feuilles et avec la sénescence et/ou la température. Les processus impliqués pour expliquer le dépôt non stomatique et leurs proportions sont variables selon les études. Cela est très probablement dû aux différences de types de couverts végétaux considérés. Ainsi la dégradation chimique dans l'air intra canopée est majoritairement invoquée dans les forêts (Table 1), tandis que le dépôt au sol et le dépôt cuticulaire sont privilégiés sur les couverts agricoles (Table 2). Le sol constitue en effet une voie de dépôt non négligeable lorsque le couvert est peu dense, du fait de la diminution de la résistance de transfert intra-canopée, en particulier en toute fin de la période végétative.

Table 2. Publications portant sur le dépôt non stomatique d’ozone sur les couverts agricoles depuis 2009. Détermination de la conductance stomatique selon l’expression de Penman-Monteith (Monteith, 1981) ou l’algorithme multiplicatif proposé par Jarvis (1976) et leurs variantes. Proportions du dépôt non stomatique (Non stom.) cuticulaire (cut.) au sol (Sol) et par réaction chimique dans l’air du couvert (Chimie), en moyennes (x%) ou gammes (x-y%).

Couvert		Détermination du dépôt		Proportions du dépôt				Référence
Type	Lieu	Mesures	Stomatique	Non stom.	Cut.	Sol	Chimie	
Blé	Italie			45%	-	-	-	(Cieslik, 2009)
Blé	France	EC	Ball Berry Leuning	61%	57%	4%	-	(Tuzet <i>et al.</i> , 2011)
Maïs	France	EC	Monteith	25-90%	25-80%	oui	oui	(Lamaud <i>et al.</i> , 2009)
Maïs	France	EC	Jarvis	60-80%	40-50%	20%-40	-	(Stella <i>et al.</i> , 2011b)
Maïs	France	EC	Jarvis	25-90%	oui	oui	-	(Stella <i>et al.</i> , 2013)
Oignons	Italie			54%	-	-	-	(Cieslik, 2009)
Betterave	Italie			73%	-	-	-	(Cieslik, 2009)
Soja				72%	-	-	-	(Cieslik, 2009)
Pomme de terre	Ecosse	EC	Monteith	15-80%				(Coyle <i>et al.</i> , 2009)
Herbe	Italie			81%				(Cieslik, 2009)
Prairie	Allemagne	EC	A partir de mesures sur l’eau	16-100%	12-87%	2-35%	2-35%	(Meszaros <i>et al.</i> , 2009a)
Maquis méditerranéen	Italie	EC	Monteith	68%	-	-	-	(Gerosa <i>et al.</i> , 2009a)
Moyenne et écart type				61 ± 27%				

I.1.3 Incertitudes sur l’estimation du dépôt non-stomatique

La grande variabilité de la part du dépôt non stomatique peut provenir également de la façon dont le dépôt non stomatique est évalué (Partie I.1.1). Ainsi des erreurs sur le stomatique introduisent une erreur sur l’évaluation de la partie non stomatique. L’évaluation à partir de mesures des flux de vapeur d’eau ne distingue pas le flux d’eau stomatique, du flux d’eau cuticulaire et de l’évaporation de l’eau à la surface des feuilles et du sol. Ce dernier pouvant constituer une part non négligeable du flux de vapeur d’eau. Les mesures sur les flux de CO₂ peuvent en partie corriger le biais dû à l’évaporation depuis les feuilles mais le sol étant aussi un émetteur de CO₂, il ne peut pas, là encore, être distingué du flux stomatique. Les mesures de flux se font généralement par la technique des corrélations turbulentes (Eddy covariance, EC, (Aubinet *et al.*, 2000)). La nuit, en conditions stables, les mesures EC ne sont pas aussi fiables que le jour. Ces erreurs sont importantes à considérer car elles interviennent sur des périodes où le stomatique est généralement considéré comme négligeable et le cuticulaire prédominant. Une approche de détermination de la conductance stomatique par les mesures de flux de sève dans Mereu *et al.* (2009) permet de s’affranchir de l’évaporation du

sol et des feuilles ainsi que des périodes de faible turbulence mais il s'agit encore d'une méthode indirecte. Dans cette même étude, cette méthode révèle des conductances stomatiques non négligeables la nuit pour 3 espèces d'arbres méditerranéens. Par ailleurs, les erreurs d'estimation du flux non-stomatique d'ozone peuvent provenir des moyens de mesure mais aussi des méthodes de calcul. Meszaros (2009b) a étudié la sensibilité du modèle de dépôt d'ozone résistif avec une conductance stomatique calculée selon Jarvis. Il en ressort que le dépôt d'ozone est sensible à la conductance stomatique maximale et au contenu en eau du sol, ainsi qu'à la température principalement par leur effet sur la conductance stomatique. Il ressort également de cette étude qu'en forêts à feuillus la couverture nuageuse et l'humidité relative à un effet plus fort sur le dépôt total que sur la conductance stomatique seule. De Beeck *et al.* (2010) comparent un modèle multiplicatif de Jarvis et un modèle couplé de conductance stomatique de Ball-Berry-Leuning et de photosynthèse de Farquhar *et al.* (Farquhar *et al.*, 1980). Ces deux modèles donnent des résultats similaires. Plus récemment Fares *et al.* (2013) ont comparé deux modèles de flux stomatiques d'ozone, toujours sur des arbres méditerranéens. Les deux modèles sont ceux de Jarvis et de Ball-Woodrow-Berry. L'approche de type Jarvis est plus corrélée avec les flux mesurés. Tandis que celle de Ball-Woodrow-Berry reproduit mieux la dynamique à mi-journée mais sous-estime les mesures. Une version modifiée de Ball-Berry pour prendre en compte un effet de l'humidité relative corrige cette sous-estimation. Sous réserve d'une bonne détermination des paramètres, qui restent dépendants des mesures, les modèles donnent donc des résultats similaires.

I.1.4 Modélisations existantes du dépôt d'ozone sur les couverts végétaux

En plus des modèles ou paramétrisations qui existent pour effectuer les partitions stomatique/non stomatique, des modèles intégrant le dépôt d'ozone à l'échelle du couvert sont développés. Leur rôle est de chercher à comprendre et à quantifier les différentes voies de dépôt de façon à reproduire le dépôt d'ozone total à l'échelle du couvert. Il s'agit de modèles résistifs type « big-leaf » comme (Zhang *et al.*, 2002a), Surf atm (Stella *et al.*, 2011b), DO3SE (Emberson *et al.*, 2000), MOOD (Tuzet *et al.*, 2011) ou multi couches (Launiainen *et al.*, 2013; Rannik *et al.*, 2012; Wolfe and Thornton, 2011), dont celui utilisé dans ce travail de thèse MuSICA (Potier *et al.*, 2014b). La voie stomatique est relativement bien comprise et modélisée par analogie avec les échanges d'eau et de CO₂. Comme pour ces composés la conductance stomatique pour l'ozone est généralement calculée à partir de modèles type Jarvis (Emberson *et al.*, 2000; Jarvis, 1976), Ball-Berry/ Ball-Berry-Leuning (Ball *et al.*,

1987; Leuning, 1995), éventuellement couplé à des modèles de photosynthèse type Farquhar (Farquhar *et al.*, 1980). Cependant l’ozone est un gaz plus réactif que l’eau et le CO₂. L’analogie ne peut donc pas être complète. L’adaptation principale pour exprimer le dépôt stomatique d’ozone est généralement basée sur l’hypothèse d’une réaction complète de l’ozone et donc une concentration nulle dans les stomates. Cependant des approches prenant en compte la capacité de détoxification par la plante calculent une concentration non nulle dans les stomates (Tuzet *et al.*, 2011). Elles introduisent ainsi pour l’ozone la notion de point de compensation comme cela est fait pour l’ammoniac (Massad *et al.*, 2009).

Le transfert dans le couvert est représenté par une résistance aérodynamique du couvert dans les modèles « big-leaf », par un modèle K-diffusif (Launiainen *et al.*, 2013; Rannik *et al.*, 2012; Wolfe and Thornton, 2011) ou lagrangien (Ogée *et al.*, 2003) dans les modèles multicouches. L’avantage des modèle multi couches est de représenter plus fidèlement la dynamique intra couvert qui ne se limite généralement pas à de la diffusion. Ils permettent notamment la prise en compte d’un terme de stockage dans le couvert. Cependant les modèles K-diffusifs permettent de prendre en compte les réactions chimiques dans le couvert quand un modèle lagrangien suppose des flux conservatifs. Les différentes voies de dépôt non stomatique généralement prises en compte dans ces modèles seront détaillées dans la partie I.2 portant sur les processus impliqués dans le dépôt non stomatique d’ozone.

I.1.5 Influence de l’humidité de l’air sur le dépôt non stomatique

L’influence de l’humidité de l’air sur le dépôt d’ozone non-stomatique a été mise en évidence depuis plusieurs années (Coyle *et al.*, 2009; Gerosa *et al.*, 2009a; Lamaud *et al.*, 2002; Lamaud *et al.*, 2009; Stella *et al.*, 2012; Turnipseed *et al.*, 2009; Tuzet *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2002a). Le sens d’évolution du dépôt non stomatique avec l’augmentation de l’humidité de l’air a d’abord été soumis à discussion. À présent une augmentation du dépôt d’ozone sur le couvert est la plus communément admise. L’hypothèse principale sur le rôle de l’humidité de l’air est liée à l’adsorption ou la condensation de l’eau sur les surfaces (cuticule, sol). Les observations ont mené à paramétrer le dépôt cuticulaire en fonction de l’humidité relative de l’air (Lamaud *et al.*, 2002; Lamaud *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2002a). Ce dernier nuance cependant cette approche du fait de l’incertitude sur le comportement des stomates dans ces conditions humides et de faible ensoleillement. D’autres études soulignent le rôle du film d’eau liquide à la surface des feuilles (Coyle *et al.*, 2009; Gerosa *et al.*, 2009b; Neiryck *et al.*, 2012; Turnipseed *et al.*, 2009). On trouve également un rôle indirect de l’humidité dans

Tuzet *et al.* (2011). Ces derniers proposent une modélisation pseudo-mécaniste du dépôt d’ozone sur les cuticules sèches avec une réactivité décroissante des cuticules en fonction du temps, qui est réinitialisée après la pluie. Le dépôt au sol était initialement paramétré en fonction du contenu en eau des couches superficielles mais plus récemment Stella *et al.* (2011a) ont paramétré ce dépôt en fonction de l’humidité relative de l’air qui caractérise mieux l’humidité du sol dans les premiers millimètres de sol. Contrairement au cuticulaire le dépôt au sol est alors décroissant avec l’humidité relative. Les différents processus pouvant expliquer le lien entre humidité de l’air et le dépôt non stomatique d’ozone vont être détaillés dans la partie I.2.3.

I.2 Processus impliqués dans le dépôt non-stomatique d’ozone

I.2.1 Réactions en phase gazeuse : sources et puits d’ozone dans le couvert

I.2.1.1 Composés chimiques importants pour l’ozone dans le couvert

Nous avons vu dans l’introduction de cette thèse que la chimie de l’ozone en phase gazeuse est très documentée en ce qui concerne la troposphère et la stratosphère. Dans la troposphère elle résulte d’un équilibre complexe entre la photochimie, les réactions chimiques avec les oxydes d’azotes (NO_x) et les composés organiques volatils (COV).

Nous allons nous restreindre aux COV émis par le sol et la végétation, qui sont les plus susceptibles de nous intéresser dans le cadre de cette thèse. Les principaux COV émis sont les terpènes, comprenant l’isoprène (50%), les monoterpènes (10-15% ex. α -pinène, β -pinène, limonène) et les sesquiterpènes (β -caryophyllène and farnesène) (Fowler *et al.*, 2009). Les composés émis dépendent fortement des espèces considérées. Par exemple dans une forêt de chêne vert on peut observer des émissions à 90% de monoterpènes (Staudt, 2011). Les fleurs et les fruits émettent la plus grande diversité de COV, mais en quantité ce sont les feuilles qui émettent le plus (Laothawornkitkul *et al.*, 2009b). Les COV sont émis en quantités moins importantes par les microorganismes du sol que par la végétation (Ankur, 2009). Une des raisons à cela est que le sol est à la fois une source et un puits pour les COV. Une grande diversité de COV peut être émise par le sol comme le propane, différents types de terpènes et le méthanol.

En ce qui concerne les composés azotés, ce sont les formes NO et NO_2 (= NO_x) qui sont les plus importantes dans la chimie de l’ozone. Si on prend en compte l’acide nitrique et

le peroxy acetyl nitrate (PAN) en plus des NO_x on forme la famille des NO_y importante à quantifier pour son implication dans le cycle de l'ozone. L'émission total de NO_x est de 40 Tg N/an, dont 30 Tg N/an issus de la combustion des énergies fossiles (Fowler *et al.*, 2013) Environ 5 Tg N/an de NO sont émis naturellement par les sols (Fowler *et al.*, 2013) auquel s'ajoutent environ 4 Tg(N)/an dus à la fertilisation lors des cultures. L'émission totale de NO par les sols est alors estimée à environ 9 Tg(N)/an soit 15% des émissions totales (IPCC, 2007). Les émissions issues de la photochimie (éclairées) représentent quant à elles environ 5 Tg(N)/an (Schumann and Huntrieser, 2007).

I.2.1.2 Processus d'émission des NO et COV

I.2.1.2.1 Emissions de COV depuis la plante

Deux types d'émissions des COV peuvent être distingués depuis la végétation : L'émission directe après la production et l'émission indirecte depuis des organes de stockage. La première est contrôlée par la production à partir de la photosynthèse et les facteurs limitants sont donc la lumière et la température (ex. isoprène) (Grote and Niinemets, 2008; Laothawornkitkul *et al.*, 2009b). La seconde est contrôlée par la volatilisation depuis les organes de stockage (ex. monoterpène, sesquiterpène). La variable la plus importante est dans ce cas la température. Les dommages physiques de la plantes ont également un rôle important. Les organes de stockage peuvent être alors endommagés et libérer des COV. Que ce soit pour l'une ou l'autre des productions, le plus souvent l'ouverture stomatique n'est pas limitante. En effet les stomates ne sont jamais totalement fermés et la production est continue. La fermeture des stomates augmente la pression interne et donc le gradient de diffusion aussi (Kesselmeier and Staudt, 1999; Niinemets and Reichstein, 2003). De plus les composés organiques volatiles sont généralement des composés lipophiles. Ils peuvent donc se dissoudre dans les cuticules à leur sortie des stomates et être réémis lorsque les stomates sont fermés (Noe *et al.*, 2008). Ils peuvent également diffuser à travers la cuticule de l'intérieur de la plante vers l'atmosphère. Pour cette même raison l'accumulation de COV dans les parties lipidiques est toujours possible même en l'absence d'organes de stockage spécifiques dans la plante. Une dissolution en phase aqueuse est également possible pour quelques composés comme les terpènes oxygénés (Grote and Niinemets, 2008).

I.2.1.2.2 Emission de COV et de NO depuis le sol

Les émissions des COV par le sol proviennent soit des microorganismes soit des systèmes racinaires (Insam and Seewald, 2010). La production des COV est fortement dépendante des nutriments et de l'oxygène disponibles ainsi que de la température et du stade physiologique des microorganismes. La disponibilité en nutriment et en oxygène est elle-même dépendante de facteurs tels que l'humidité du sol, sa texture et son activité microbienne. La quantité de COV produite dépend de la disponibilité en oxygène (activité aérobie ou anaérobie). Une activité anaérobie entraîne une production plus importante de COV (Stotzky and Schenck, 1976). Ceci est confirmé par Seewald *et al.* (2010). La qualité du substrat est importante pour définir les types de COV produits (Stotzky and Schenck, 1976). La valeur du pH du sol joue également un rôle dans la production car il a un impact sur la disponibilité en nutriments pour les microorganismes. La litière du sol peut émettre plus de 80 types de COV contre un peu moins de 40 pour un sol simple. Les quantités totales émises sont 10 à 20 fois plus élevées que pour un sol sans litière. Lors de l'apport de compost Seewald *et al.* (2010) détectent des COV issus de plusieurs sources métaboliques. Les métabolismes primaires aboutissent à des produits finaux de la fermentation (éthanol, acide butyrique et acétone) ou à des composés volatils intermédiaires de la décomposition aérobie ou anaérobie des déchets (éthanol, méthanol acide butyrique, acétone et acide formique). Les métabolismes secondaires produisent des COV plus complexes (avec un poids moléculaire plus important) issus de la production de composés de signalisation ou d'antibiotique.

Concernant l'oxyde d'azote (NO), il s'agit d'un sous-produit de la nitrification. La nitrification est le processus biologique d'oxydation aérobie de l'ammonium (NH_4^+) en nitrite (NO_2^-) (nitritation) puis en nitrate (NO_3^-) (nitratation) par la population microbienne hétérotrophe ou autotrophe (Rolland, 2008). Après production le NO peut alors être oxydé en NO_3^- ou être émis dans l'atmosphère. Le monoxyde d'azote constitue également un intermédiaire de la dénitrification qui est la réduction anaérobie du NO_3^- dans le sol en N_2O et N_2 . Il existe pour finir une production abiotique de NO par oxydation de l'acide nitreux HONO issu de la protonation de NO_2^- . La nitrification est considérée comme la source principale de NO par les sols. C'est ce processus qui est pris en compte pour la modélisation de l'émission de NO par les sols. L'émission de NO_x est fortement liée à l'apport d'azote sous toutes ses formes : engrais lisiers, dépôts sec. De par son origine biologique la production et donc l'émission de NO dépendent de la nature du substrat, de la disponibilité en oxygène, de

la température, du pH, du contenu en eau et du WFPS (water filled pore space) (Fowler *et al.*, 2009; Rolland, 2008).

Après leur production les COV et NO doivent diffuser jusqu'à la surface avant d'être émis dans l'atmosphère. Ce transfert dépend des caractéristiques du sol, et pour les COV de leurs propriétés thermodynamiques. La température, le pH et l'humidité du sol jouent sur la rétention des COV après leur production (Brinton, 1998). La température intervient par son effet sur la pression de vapeur saturante et le pH détermine la charge des composés acides ou alcalins ce qui joue sur leur pression d'évaporation. L'effet de l'humidité du sol n'est pas égal pour tous les composés car la présence de l'eau change la polarité de la surface. Les composés polaires sont notamment plus fortement retenus que les composés aromatiques et aliphatiques. Les propriétés intrinsèques des COV modifient leur pression de vapeur saturante et leur solubilité. Selon la nature du sol (teneur en argile et acides humiques) les COV vont être plus ou moins retenus après leur production. Encore une fois ce sont les composés polaires qui sont le plus fortement adsorbés par rapport aux composés aromatiques et aliphatiques. Les COV sont plus adsorbés dans les sols alcalins que dans les sols acides. L'adsorption augmente avec le contenu en carbone organique dans les sols alcalins et décroît dans les sols acides (Serrano and Gallego, 2006).

I.2.1.3 Réactivité de l'ozone avec les COV et les NO_x

Un très grand nombre de constantes de réaction chimique des composés impliqués dans la chimie de l'ozone est connu (Atkinson and Arey, 2003; Atkinson *et al.*, 2004; Shu and Atkinson, 1994). La plupart des COV biogéniques ne réagissent pas directement avec l'ozone de manière significative (Table 3). Ils réagissent plus facilement avec les radicaux libres (OH, R-OH) et ainsi oxydés ils contribuent, en fonction de la concentration en NO_x, à la production ou à la destruction de l'ozone (Seinfeld and Pandis, 1998)(Figure 1 et Figure 2).

Table 3 Quelques réactions chimiques en phase gaz impliquées dans la chimie de l’ozone. Fréquences de photolyse (J, s^{-1}) au niveau du sol (Seinfeld and Pandis, 1998). Constante de réaction chimique (k_x) vis-à-vis du composé x

	J (s^{-1})	k_{OH} ($m^3 mol^{-1} s^{-1}$)	k_{NO_3} ($m^3 mol^{-1} s^{-1}$)	k_{O_3} ($m^3 mol^{-1} s^{-1}$)
O₃	10^{-5}	$4.4 \cdot 10^4$		
NO				$7.2 \cdot 10^3$
NO₂	$8 \cdot 10^{-3}$			
BVOC		$6 \cdot 10^6 - 2.2 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^2 - 10^8$	$6 \cdot 10^{-3} - 5.2 \cdot 10^3$
Isoprene		$6.0 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^5$	8.4
Camphene		$3.2 \cdot 10^7$	$3.9 \cdot 10^5$	$5.4 \cdot 10^{-1}$
2-carene		$4.8 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^2$
αpinene		$3.2 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^6$	$5.2 \cdot 10^1$
βpinene		$4.8 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^6$	9.0
sabinene		$7.2 \cdot 10^7$	$6.0 \cdot 10^6$	$5.3 \cdot 10^1$
αterpinene		$2.2 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^8$	$5.2 \cdot 10^3$
terpinolene		$1.4 \cdot 10^8$	$5.8 \cdot 10^7$	$8.4 \cdot 10^2$

Pour évaluer l’impact des COV biogéniques sur la production d’ozone en milieu urbain des indicateurs ont été créés. L’indice OFP (Ozone Forming Potential) (Benjamin and Winer, 1998; Calfapietra *et al.*, 2009) prend en compte des facteurs de biomasse et d’émission de la végétation et utilise les facteurs de réactivité de Carter (ROPi, Relative Ozone Productivity, (Carter, 1994)), ces facteurs prennent en compte le poids moléculaire du COV. Plus ce poids moléculaire est élevé plus le COV est réactif dans la production d’ozone (Ankur, 2009). L’indice POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) (Derwent and Jenkin, 1991; Saunders *et al.*, 2003) décrit également la contribution relative des COV à la formation d’ozone à l’échelle régionale. Selon ces indices en milieu urbain l’isoprène joue généralement un rôle important dans la formation d’ozone (Calfapietra *et al.*, 2009) en raison de son fort facteur d’émission. Cependant les plus réactifs sont les monoterpènes et les sesquiterpènes, notamment le β -caryophyllène avec un temps de réaction chimique de quelques secondes seulement tandis que l’isoprène est moins réactif de plusieurs ordres de grandeurs (Shu and Atkinson, 1994). Les valeurs de ces indices dépendent du rapport COV/NO_x (Figure 2). En milieu urbain on considère souvent des fortes concentrations en NO_x et donc une configuration en faveur d’une augmentation de la production d’ozone avec l’augmentation de la concentration en COV. En milieu rural le rapport VOC/Nox est différent et les indices peuvent être inférieurs à zéro dans le sens d’une dégradation d’ozone (Carter and Atkinson, 1989)

Dans le cadre d'un couvert végétal le rapport entre les NO_x et les COV dépend du type de couvert mais aussi du niveau où l'on se trouve dans le couvert. Dans un couvert végétal le rôle de la photochimie est également modifié avec l'atténuation du rayonnement. On observe notamment une diminution de la photodissociation de l'ozone et du NO₂ (Table 3) vers le bas du couvert (Duyzer *et al.*, 2004). Cela a à priori pour conséquence de diminuer à la fois une source et un puits d'ozone. Par ailleurs, la photodégradation de l'ozone produit en présence d'eau des radicaux OH. On peut donc envisager une augmentation de la capacité oxydante dans le couvert avec l'augmentation de l'humidité relative de l'air du fait de la transpiration. Les émissions de COV et de NO_x ont une variabilité spatiale et temporelle dans le couvert. Ainsi dans le bas du couvert le sol peut émettre à la fois des NO_x et des COV tandis que dans le haut du couvert seuls des COV seront émis. Dans la partie suivante nous allons voir les processus impliqués dans ces émissions.

I.2.1.4 Influence de la chimie gazeuse sur le dépôt d'ozone

L'influence des réactions chimiques entre ozone COV et NO dans des couverts végétaux fait l'objet de nombreuses études (Fares *et al.*, 2010a; Kurpius and Goldstein, 2003; Launiainen *et al.*, 2013) principalement dans les forêts ou elles sont généralement non négligeables (Bouvier-Brown *et al.*, 2009; Goldstein *et al.*, 2004; Hogg *et al.*, 2007; Strong *et al.*, 2004) contrairement aux couverts bas et/ou peu denses comme les couverts agricoles (Stella *et al.*, 2013; Stella *et al.*, 2011b).

Le plus important pour évaluer le rôle des réactions chimiques dans le dépôt sur un couvert végétal est de comparer les temps de transfert et de réaction chimique des composés dans le couvert. Le temps de transfert correspond au temps moyen nécessaire pour qu'un composé émis dans le couvert sorte du couvert végétal. Il dépend de la distance à parcourir dans le couvert et des caractéristiques de l'air dans le couvert. Le calcul de ce temps de transfert peut se faire simplement avec une approche diffusive et une analogie résistive. On considère alors simplement le produit de la résistance aérodynamique dans le couvert par la hauteur du couvert (Vanpul and Jacobs, 1994). De quelques secondes dans les couverts agricoles le temps de transfert peut aller jusqu'à quelques dizaines de minutes dans les couverts plus développés comme les forêts (Fares *et al.*, 2012; Kurpius and Goldstein, 2003; Wolfe *et al.*, 2011).

Si le temps de transfert est inférieur au temps de réaction chimique dans le couvert alors la réaction chimique peut être négligée dans l'étude du dépôt. En réalité le lien entre échelle de temps de la chimie et du transport est un peu plus complexe. Pour relier chimie et physique aux petites échelles de la turbulence, De Arellano (2003) utilise le nombre de Damköhler (Damköhler, 1940). Ce nombre, sans dimensions, correspond à une échelle de temps de la dynamique sur l'échelle de temps de la chimie. On peut définir 2 nombres de Damköhler (Bilger, 1980) : Dat qui prend en compte le mélange aux grandes échelles (convection) et Dak qui prend en compte le mélange aux plus petites échelles turbulentes (échelle de Kolmogorov). Si $Dat \ll 1$: la turbulence mélange uniformément les composés avant les réactions chimiques. Si $Dak < 1 < Dat$: la turbulence modifie la réactivité chimique et pour finir si $Dak \gg 1$: les réactions chimiques sont prédominantes sur le transfert.

Des modèles de chimie-transfert des composés chimiques dans la canopée sont nécessaires pour évaluer précisément l'impact de la chimie sur les flux d'ozone. On peut citer le modèle CAFE (Wolfe and Thornton, 2011) qui utilise le modèle de chimie MCM (Jenkin *et al.*, 2003). Avec ce modèle une hypothèse de COV très réactifs est notamment faite pour expliquer les flux d'ozone observés par Wolfe *et al.* (2011). Elle montre que même avec un temps de réaction chimique avec l'ozone supérieur au temps de transfert un composé peut avoir un impact non négligeable sur le flux d'ozone. Il peut en effet réagir plus rapidement avec un autre composé que l'ozone et former un nouveau composé lui-même très réactif avec l'ozone et/ou ses précurseurs.

Avant d'utiliser ces modèles complexes, des relations simples peuvent être testées. Dans Launiainen *et al.* (2013) un équilibre entre un puits chimique et une source photochimique d'ozone, tous deux représentés par une cinétique d'ordre un, semble donner des résultats comparables aux mesures. Ces relations permettent seulement de vérifier le caractère plausible d'une hypothèse chimique du dépôt non stomatique. Dans Fares *et al.* (2012) on considère que 1 mol d'ozone réagit pour 1 mol de BVOC (Bouvier-Brown *et al.*, 2009), tandis que 1 mol d'ozone réagit pour 0.8 mol de NO (Kurpius and Goldstein, 2003) résultant d'un équilibre entre un puits par réaction avec NO produisant du NO₂ et la source par photo-dégradation de NO₂.

I.2.2 Processus de dépôt d’ozone sur les surface sèches

I.2.2.1 Dépôt sur les cires épicuticulaires

Les cires épicuticulaires constituent la plus grande surface en contact avec l’air et donc disponible pour le dépôt d’ozone. Elles sont composées de petits cristaux de formes et compositions très variables selon l’espèce considérée. De nombreuses formes existent (ex. : granules, filaments, plates, cylindriques) (Jeffree, 2006). Ce type de structures forme un milieu poreux qui augmente la surface potentiellement réactive de la feuille. C’est cette approche prenant en compte une porosité des cires qui est privilégiée dans Tuzet *et al.* (2011). Ces derniers s’inspirent des travaux sur la réactivité de l’ozone sur des moquettes en fonction de leur porosité (Morrison and Nazaroff, 2002). Grontoft *et al.* (2004) et Gall *et al.*(2014) font également référence à un effet de la porosité des matériaux sur le dépôt d’ozone.

Les cires épicuticulaires sont constituées majoritairement d’alcools primaires, aldéhydes, acides gras et alcanes ainsi que d’autres constituants majoritaires spécifiques à chaque espèce tels que des alcools secondaires, alkyles, esters, diols, kétoles, cétones. On trouve également des triterpénoïdes (Jetter, 2006). Ces surfaces sont supposées très peu réactives vis-à-vis de l’ozone (Cape *et al.*, 2009; Jetter *et al.*, 1996). Elles peuvent cependant jouer un rôle de catalyseur pour la décomposition thermique hétérogène de l’ozone en oxygène moléculaire (Dhandapani and Oyama, 1997). Cette hypothèse est rapportée par Fowler *et al.* (2009) d’après Cape *et al.* (2009) et Grontoft (2002). En effet sur les surfaces sèches, qu’elles soient végétales ou non, la température apparait être la variable la plus pertinente pour décrire la vitesse dépôt d’ozone d’après Cape *et al.* (2009) et Coyle *et al.*(2009) .

En plus de l’effet de surface, le caractère lipophile des cuticules déjà mentionné dans la partie I.2.1.2.1 permet la dissolution des COV (Noe *et al.*, 2008).Une couche très concentrée en COV peut ainsi se former à la surface des feuilles et représenter un puits d’ozone (Binnie *et al.*, 2002; Bouvier-Brown *et al.*, 2009). Pour tester cette hypothèse Cape *et al.* (2009) ont étudié la réaction de l’ozone avec l’alpha-pinène en fonction de la température et de l’humidité relative en présence ou non de cires cuticulaires artificielles. Ils trouvent que la présence de cire n’a pas d’effet positif sur la réactivité et donc sur le dépôt d’ozone.

I.2.2.2 Dépôt d’ozone sur le sol

Tous comme sur les cuticules, le dépôt sur le sol dépend de sa structure, qui définit la surface disponible au dépôt, et de sa composition. La porosité du sol est prise en compte dans le modèle MOOD (Tuzet *et al.*, 2011). L’effet de la composition du sol peut avoir un impact sur la porosité mais aussi sur l’émission de composés réactifs. Le contenu en eau du sol (Zhang *et al.*, 2002a) ou l’humidité de l’air à proximité du sol (Stella *et al.*, 2011a) sont également importants, le premier paramètre pouvant influencer sur le deuxième. Ces deux paramètres peuvent modifier les propriétés de surface du sol mais aussi l’activité des microorganismes. A la différence des cuticules la profondeur de sol disponible à la diffusion de l’ozone est plus importante. Cependant l’ozone étant très réactif seuls les premiers millimètres sont certainement les plus pertinents pour le dépôt. Cela pourrait expliquer une relation trouvée avec l’humidité relative de l’air en surface plus qu’avec le contenu en eau du sol dans Stella *et al.* (2011a). En effet, l’humidité du sol à l’interface sol-atmosphère est en équilibre avec l’humidité de l’air, ce qui n’est pas le cas plus en profondeur (e.g. (Garcia *et al.*, 2014)). Des modélisations plus complexes du dépôt au sol pourraient être envisagées avec des modèles multi couches comme celui utilisé par Kim *et al.* (2002) développé pour étudier l’ozonation des sols.

I.2.3 Dépôt d’ozone sur les surfaces humides

Dans cette partie nous allons distinguer l’eau adsorbée sur les surfaces en couches de 1 à quelques molécules d’eau qui sont « liées » à la surface par des forces d’attraction électronique, et le film d’eau qui correspond à de l’eau « libre ».

I.2.3.1 Rôle des molécules d’eau adsorbées sur les surfaces

Le dépôt d’ozone sur des matériaux de construction augmente avec l’humidité relative d’après Grontoft *et al.* (Grontoft, 2002; Grontoft, 2004; Grontoft *et al.*, 2004; Grontoft and Raychaudhuri, 2004). Plus précisément ces travaux reposent sur une relation entre le dépôt d’ozone et le nombre de couches de molécules d’eau adsorbées en surface. Ce nombre de couches d’eau est calculé à partir de l’humidité relative de l’air à l’aide des isothermes de BET (Brunauer-Emmett-Teller, Adamson, 1960). Grontoft *et al.* distinguent ensuite la réactivité de l’ozone sur une surface sèche de celle sur une mono couche de molécules d’eau, elle-même différente de la réactivité sur une accumulation de plusieurs couches de molécules.

La dynamique résultante est une diminution de la vitesse de dépôt d'ozone entre 0% et environ 50% d'humidité relative puis une augmentation entre 50% et 100%.

Altimir *et al.* (2006) suivent cette même approche sur les surfaces foliaires en considérant un dépôt d'ozone croissant proportionnellement au nombre de couches d'eau sur la surface. L'échelonnement de la réactivité en fonction du nombre de couches d'eau ou selon des gammes d'humidité relative est aussi observé sur les feuilles (Coyle *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2002a). Coyle *et al.* (2009) reportent une diminution avec une humidité relative autour de 50-70% puis une augmentation du dépôt après un certain seuil autour de 60-70%.

Des études sur les aérosols dans l'atmosphère (Donaldson and Valsaraj, 2010) et la déliquescence des aérosols à la surface des feuilles viennent appuyer ces réactivités par paliers (Burkhardt and Eiden, 1994; Burkhardt and Hunsche, 2013; Burkhardt *et al.*, 1999). Le premier palier correspond à une surface sèche dont la réactivité est peu à peu modifiée par la présence d'eau adsorbée en surface. Lorsque la surface est recouverte, on atteint un deuxième palier où commence la formation d'un film d'eau très fin, de 1 nm à 25 µm. C'est alors l'adsorption sur la surface de l'eau qui détermine la réactivité. Pour des épaisseurs supérieures c'est ensuite la dissolution et les réactions dans le film d'eau qui déterminent la réactivité (Donaldson and Valsaraj, 2010).

L'eau est une molécule polaire elle change donc la polarité de la surface. Elle peut favoriser ou non le passage de certains composés à travers les cires cuticulaires (Schreiber, 2005) comme nous l'avons déjà mentionné pour l'émission des COV par le sol (Partie I.2.1.2.2). Il est notamment montré qu'une surface polaire favorise le dépôt d'ozone (Cape *et al.*, 2009)

I.2.3.2 Rôle des films d'eau liquide sur les surfaces

I.2.3.2.1 Solubilisation et diffusion de l'ozone dans l'eau

L'ozone peut se solubiliser dans les films d'eau à la surface des feuilles (rosée, pluie) et ensuite y réagir avec différents composés chimiques présents. La solubilité de l'ozone dans l'eau pure est faible (les fractions molaires à 20°C sont respectivement $0.2 \cdot 10^{-5}$, $2.5 \cdot 10^{-5}$ et $70.7 \cdot 10^{-5}$ pour O₃, O₂ et CO₂; (Lide, 2000). C'est cette faible solubilité qui était invoquée pour justifier l'hypothèse d'une diminution du dépôt d'ozone avec l'augmentation de

l'humidité dans certaines études (Partie I.1.5). La condensation d'eau sur les feuilles formerait alors une barrière moins réactive que la surface foliaire sèche.

Cependant dans le cas de réactions chimiques importantes dans le film d'eau le dépôt peut être non négligeable malgré une faible solubilité de l'ozone. En effet l'ozone solubilisé peut être instantanément détruit et si l'eau contient suffisamment de réactifs, l'équilibre reste en faveur d'une solubilisation continue de l'ozone dans l'eau. Un modèle résistif de diffusion réaction à l'intérieur du film d'eau peut alors être utilisé pour représenter ce processus (Potier *et al.*, 2014b). Ceci de manière analogue à ce qui est fait par Tuzet *et al.* pour représenter la détoxification dans l'apoplasme à l'intérieur de la feuille (Tuzet *et al.*, 2011). Dans l'hypothèse d'un dépôt sur les films d'eau, un point important est de pouvoir représenter l'apparition, la répartition et l'épaisseur du film d'eau à la surface de la végétation. Burkhardt *et al.* (Burkhardt, 2010; Burkhardt and Eiden, 1994; Burkhardt *et al.*, 2009; Burkhardt and Hunsche, 2013) paramétrisent l'épaisseur du film d'eau en fonction de l'humidité relative à partir de mesures avec des capteurs d'eau à la surface des feuilles. Des modèles sont également capables de représenter l'interception de la pluie et la condensation sur les feuilles (Rutter *et al.*, 1971), (Ogée *et al.*, 2003) et de répartir l'eau sur les feuilles (Deardorff, 1978). Cependant ils ne prennent pas en compte les variations de la mouillabilité de la feuille en fonction de son stade phénologique. En effet la forme des gouttes d'eau à la surface des feuilles est importante pour définir à la fois la surface mouillée de la feuille et la surface disponible à l'échange avec l'atmosphère. Cette forme dépend de la structure et de la composition plus ou moins hydrophobe des cires épicuticulaires. Celles-ci sont différentes selon les espèces et évoluent avec le stade physiologique de la plante.

I.2.3.2.2 Réactivité chimique dans l'eau sur les feuilles

La chimie de l'ozone dans l'eau est bien documentée dans le domaine du traitement des eaux usées (Hoigné, 1998) car du fait de son pouvoir oxydant l'ozone est un très bon désinfectant. Les temps de réaction chimique sont beaucoup plus rapides dans l'eau que dans l'air (Hoigné, 1998). Les composés les plus réactifs avec l'ozone sont - du plus réactif au moins réactif- les radicaux hydroxyles (OH°), l'ion iodure (I^-), les radicaux hydro-peroxyl et superoxide ($\text{HO}_2^\circ/\text{O}_2^-$), les composés soufrés (HS^-/S_2^- , $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) et azotés (NO_2^-). Les ordres de grandeur des réactions chimiques vont de 10^6 à $10^2 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Hoigné, 1998). La décomposition de l'ozone forme du OH° . Le taux de réaction de l'ozone dans l'eau dépend de

la composition de la solution et notamment du pH qui détermine la proportion des composés acido-basiques.

Dans l'eau sur les feuilles, les composés impliqués ne sont pas les mêmes que dans les eaux usées ou alors dans des concentrations beaucoup plus faibles. Des constantes de réaction chimique de composés que l'on peut retrouver dans l'eau sur les feuilles et/ou dans la pluie sont reportées dans la Table A8. Ces composés peuvent provenir de la pluie (iode), du dépôt de polluants atmosphériques (composés azoté et soufré, fer, manganèse) ou peuvent être exsudés par la plante (fer, manganèse et carbohydrates) (Tukey, 1970). Les carbonates peuvent stabiliser l'ozone en phase aqueuse (Hoigné, 1998) car ils réagissent avec OH° sans produire de nouveaux radicaux. Bien que la réactivité de l'ozone avec Fe^{2+} et Mn^{2+} soit plutôt faible, ces derniers peuvent avoir un effet catalytique de production de OH° . Cet effet reste actuellement controversé et semble dépendre des autres composés présents en solution (Nawrocki, 2013). La réactivité de l'ozone avec ces composés reste cependant faible en particulier en raison de leurs faibles concentrations.

Dans Fuentes *et al.* (1994), des analyses de l'eau sur des feuilles d'érable et de peuplier révèlent une concentration plus élevée en composés organiques dans l'eau sur les feuilles d'érable. L'hypothèse d'une réactivité de l'ozone dans l'eau sur les feuilles s'oriente donc plus vers la présence de composés organiques issus de la feuille. Une forte réactivité de l'eau à la surface des feuilles pourrait notamment être causée par un débordement apoplasmique (Altimir *et al.*, 2008) qui est riche en antioxydant comme l'ascorbate et donc fortement réactif avec l'ozone (Plöchl *et al.*, 2000; Tuzet *et al.*, 2011). Le thiosulfate pourrait aussi jouer un rôle étant donné sa réactivité et sa présence avérée dans l'activité enzymatique des plantes (Papenbrock *et al.*, 2011). Le thiosulfate et les composés soufrés plus généralement sont des composés dont les réactivités avec l'ozone sont plus fortes que l'ascorbate (Hoigné, 1998; Kanofsky and Sima, 1995). Le sodium thiosulfate est utilisé pour enlever l'ozone résiduel dans l'eau après ozonation (Hemdal, 1992; Tsugura *et al.*, 1998), pour éviter un biais dans des mesures d'émissions de COV dû à une réaction avec l'ozone (Lehmpuhl and Birks, 1996; Stromvall and Petersson, 1992) ou encore pour traiter une intoxication à l'ozone chez les rats (Troquet *et al.*, 1964). Le thiosulfate est présent dans l'activité enzymatique des plantes (Papenbrock *et al.*, 2011) et joue un rôle lors de la sénescence des plantes. L'hypothèse de COV hydrosolubles émis par la plante est également envisageable bien que moins évidente en raison de leur caractère plutôt hydrophobe.

Tout comme dans l'air, la chimie de l'ozone dans l'eau est complexe. Des modèles sont utilisés pour déterminer le taux de dégradation de l'ozone dans l'eau (Chelkowska *et al.*, 1992). Dans des eaux naturelles, en raison du grand nombre de composés qui peuvent être impliqués dans les réactions, Hoigné (1998) recommande de réaliser des déterminations expérimentales du taux de dégradation de l'ozone.

I.3 Synthèse

La réactivité chimique de l'ozone joue un rôle prépondérant dans le dépôt total d'ozone. Cette réactivité était déjà invoquée pour fixer la concentration d'ozone à zéro dans la cavité sous stomatique dans les modèles de dépôt. Dans le cadre de cette étude elle apparaît tout aussi importante à prendre en compte pour expliquer le dépôt non stomatique d'ozone. La réactivité sur les surfaces et/ou en milieu confiné semble déterminante. Ainsi la réactivité chimique dans l'air est plus significative dans les couverts hauts, comme les forêts, que dans les couverts moins hauts comme les couverts agricoles en raison de temps de transfert plus long. A une échelle moindre les cires épicuticulaires et le sol pourraient jouer le même rôle d'un milieu poreux dans lequel le temps de transfert est suffisamment lent par rapport au temps de réaction chimique pour permettre les réactions en phase gaz tout en augmentant la probabilité d'interception de l'ozone par la surface.

L'humidité relative de l'air intervient en changeant la réactivité des surfaces mais aussi leur porosité avec l'adsorption puis la condensation de l'eau sur ces surfaces. L'eau sous sa forme liquide dans les sols et sur les cuticules joue un rôle sur les propriétés, le fonctionnement et donc les émissions du milieu considéré.

Le rôle de la température et du rayonnement dans le dépôt non stomatique d'ozone se comprend facilement car ces variables jouent un rôle prédominant à la fois dans les processus de photolyse de l'ozone et du NO_2 , la décomposition thermique hétérogène et dans l'émission des COV et NO_x .

L'implication des COV, des NO_x dans la chimie gazeuse de l'ozone au sein du couvert est complexe. Des paramétrisations simples existent dans le cas où le rôle de quelques composés est prédominant et les conditions atmosphériques stables. Dans des configurations plus complexes, avec un plus grand nombre de composés et/ou une plus grande variabilité

temporelle des émissions et des conditions atmosphériques, l'utilisation de modèles de chimie et transfert dans la canopée semble incontournable.

L'eau en phase liquide à la surface des feuilles est un milieu supplémentaire propice aux réactions chimiques. Cette voie de dépôt est déjà explorée et modélisée pour d'autres composés tels que les composés azotés (Flechard *et al.*, 2011) mais aucune approche mécaniste n'existe encore pour l'ozone. C'est pour cette raison que nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à ce processus dans le cadre de cette thèse.

Chapitre II. Modélisation du dépôt d’ozone sur les films d’eau à la surface des feuilles de blé : mise en évidence d’un puits d’ozone supplémentaire pendant la sénescence

L’objectif de cette section est de tester si l’hypothèse d’un dépôt d’ozone sur les films d’eau à la surface des feuilles peut expliquer les dépôts d’ozone observés sur la végétation en conditions humides. Pour tester cette hypothèse, le dépôt d’ozone a été incorporé dans le modèle MuSICA, en considérant le dépôt stomatique, sur le sol, et sur le film d’eau à la surface des feuilles, qui est lui-même modélisé de façon dynamique.

Le modèle MuSICA est un modèle multi couches, multi feuilles de transfert sol-végétation-atmosphère (Ogée *et al.*, 2003). Il calcule les échanges d’énergie, d’eau, de CO₂ et de leurs isotopes stables. Il considère plusieurs classes de végétations selon leur ensoleillement (ombre/soleil), leur âge (en jour ou en années selon les espèces) et leur statut humide ou sec. MuSICA comporte un modèle de transfert radiatif et un modèle de dispersion lagrangien unidimensionnel pour représenter le transport turbulent entre les couches (Raupach, 1989). Ce modèle de dispersion est couplé à un modèle d’échange d’énergie, de CO₂ et d’eau, pour chaque type de feuilles dans chaque couche, qui combine un modèle de photosynthèse (Farquhar *et al.*, 1980), de conductance stomatique (Ball *et al.*, 1987; Leuning, 1995), de conductance de couche limite (Grant, 1984; Nikolov *et al.*, 1995) et de bilan d’énergie dans la feuille (Braud *et al.*, 1995). Le modèle prend en compte le prélèvement de l’eau par les racines et sa redistribution dans la plante (Domec *et al.*, 2012). Le potentiel foliaire est estimé à partir d’un équilibre entre ce prélèvement, la transpiration des feuilles et la capacité de stockage en eau de la plante (Williams *et al.*, 2001). Il permet ensuite de déterminer un seuil en dessous duquel la conductance stomatique est régulée, ainsi que la capacité photosynthétique et la conductivité hydraulique. Ceci permet de représenter la réponse de la plante au stress hydrique de manière empirique (McDowell *et al.*, 2013). La particularité de MuSICA dans le cadre de ce travail de thèse est de calculer explicitement le contenu en eau sur les feuilles à partir d’un équilibre entre l’interception de la pluie, la capacité maximale de stockage de l’eau sur les feuilles, le drainage qui en résulte et l’évaporation (Rutter *et al.*, 1971). La quantité d’eau est ensuite répartie sur la feuille selon

Deardorff (1978) ce qui permet de calculer une surface mouillée et une épaisseur de film d'eau à partir de l'hypothèse d'un film plat.

Dans le cadre de cette thèse, le modèle a été adapté pour simuler le dépôt d'ozone sur les feuilles et le sol. Le dépôt sur le sol est représenté avec une paramétrisation obtenue sur un sol nu et fonction de l'humidité relative de l'air à la surface du sol (Stella *et al.*, 2011a). Les conductances stomatiques et cuticulaires sèches pour l'ozone sont calculées par analogie avec celles pour la vapeur d'eau corrigées par le rapport des diffusivités eau/ozone. Ceci sous l'hypothèse d'une dégradation totale de l'ozone à l'intérieur de la feuille. La conductance sur les films d'eau à la surface des feuilles est représentée de manière mécaniste. Elle prend en compte la solubilisation, la diffusion et la dégradation chimique de l'ozone dans l'eau. Deux hypothèses sont testées pour représenter la chimie dans le film d'eau. La première considère un taux de dégradation constant et la deuxième prend en compte la dilution d'une quantité constante de composés en fonction de l'épaisseur du film d'eau.

Le modèle a été testé avec un jeu de données obtenu sur un couvert de blé à Grignon (France) en 2006, 2009 et 2012. Il reproduit bien les flux d'eau et de CO₂ observés sur l'ensemble de la période de végétation active. Le modèle surestime sensiblement les flux d'eau et de CO₂ en période de sénescence. Les vitesses de dépôt d'ozone sont bien reproduites en période de végétation active et en conditions sèches pendant la sénescence. En condition humides le modèle avec dépôt sur le film d'eau permet de mieux représenter les observations en considérant des taux de réaction chimique de l'ozone allant de 10³ s⁻¹ en période de végétation active jusqu'à 10⁵ s⁻¹ lors de la sénescence. Les deux hypothèses testées, avec un taux de dégradation constant de l'ozone dans l'eau ou avec un effet de dilution, donnent des résultats similaires sauf pour les films d'eau les plus fins.

En conclusion cet article permet de valider le modèle de dépôt d'ozone en conditions sèches. Le modèle de conductance stomatique de Ball-Berry utilisé dans MuSICA permet de reproduire de manière satisfaisante la dynamique des flux d'eau et de CO₂ mesurés sur un champ de blé sur trois années différentes. De même le dépôt d'ozone est bien représenté pendant la période de végétation active et cela même sans avoir besoin d'un dépôt sur les surfaces mouillées. Pendant la sénescence le dépôt non stomatique d'ozone augmente. L'introduction d'un dépôt sur les films d'eau à la surface des feuilles permet d'expliquer le dépôt observé en période de sénescence. L'ordre de grandeur du taux de dégradation chimique de l'ozone alors nécessaire est cohérent avec les taux de réaction chimique de

l'ozone avec les anti-oxydants, comme l'ascorbate, présents dans l'apoplasme et les cellules. Nous faisons donc l'hypothèse que durant la sénescence, quand les feuilles sont mouillées, il peut y avoir un transfert d'anti-oxydants de l'intérieur vers l'extérieur de la feuille.

Une des limites de cette étude est de savoir si ce résultat est généralisable à d'autres types de couverts que le blé. Un autre limite est la validation des ordres de grandeurs de l'épaisseur du film d'eau et de sa dynamique qui est un paramètre sensible du dépôt d'ozone sur les surfaces mouillées tel que représenté dans cette approche. Enfin, pour aller plus loin il serait nécessaire de caractériser le transfert des composés chimiques de l'intérieur vers l'extérieur de la plante particulièrement en période de sénescence et de confirmer par des résultats expérimentaux l'hypothèse faite en ce sens.

Multilayer modelling of ozone fluxes on winter wheat reveals large deposition on wet senescing leaves

E. Potier, J. Ogée, J. Jouanguy, E. Lamaud, P. Stella, E. Personne, B. Durand, N. Mascher, and B. Loubet

Soumis à Agricultural and Forest Meteorology (juillet 2014, en révision).

Nota Bene : il est conseillé au lecteur de se référer à la version finale de l'article en raison d'une modification du schéma résistif du dépôt d'ozone dans MuSICA lors de la révision.

II.1 Abstract

Understanding how ozone is deposited on vegetation canopies is needed to perform tropospheric greenhouse gas budgets and evaluate the associated damage on vegetation. In this study we propose a new multilayer scheme of ozone deposition on vegetation canopies that predicts stomatal, cuticular and soil deposition pathways separately. This mechanistic ozone deposition scheme is based on the multi-layer, multi-leaf mass and energy transfer model MuSICA. This model was chosen because it explicitly simulates the processes of rain interception, throughfall and evaporation at different depths within the vegetation canopy, so that ozone deposition on wet leaf cuticles can be explicitly modelled with ozone dissolution, diffusion and chemical reaction inside the water films. The model was evaluated against a 3-year dataset of ozone, CO₂ and evapotranspiration flux measurements over a winter wheat field near Paris, France (ICOS Fr-GRI). Only periods with fully developed canopies (including senescence) were considered to minimise the contribution of soil deposition to the total ozone flux. Before senescence, the model could reproduce the measured ozone deposition rates as well as the CO₂ and water vapour fluxes. During senescence, large ozone deposition rates were observed under wet conditions that could only be explained by first-order reaction rates in the water film of around 10⁵ s⁻¹. Such reaction rates are not compatible with the chemical composition of rainwater. We therefore hypothesise that during senescence, the cell content leaks out of wet leaves, exposing anti-oxidants to ozone. These results provide for the first time a mechanistic explanation of the commonly observed increase in ozone deposition rates during rain or dew formation.

Keywords: ozone deposition, cuticle, MuSICA, water film, wheat, senescence

II.2 Introduction

Tropospheric ozone (O_3) is one of the major atmospheric pollutants. Worldwide, the concentration of tropospheric O_3 has doubled since preindustrial era (Anfossi and Sandroni, 1997; Vingarzan, 2004) and is expected to increase two to four fold in the next century (Vingarzan, 2004). It is also known that the increase in O_3 disrupts plant physiology (Karnosky *et al.*, 2007; Ren *et al.*, 2007). In particular, it decreases plant uptake of carbon dioxide (Felzer *et al.*, 2004) and therefore affects the total greenhouse gas budget of the atmosphere.

Ozone is deposited on vegetated surfaces through four pathways: (1) stomatal absorption, (2) chemical destruction in the canopy air, (3) soil deposition and (4) cuticle deposition on vegetation. The partitioning between these four deposition pathways has been studied for a range of ecosystems (Altimir *et al.*, 2002; Kurpius and Goldstein, 2003; Lamaud *et al.*, 2009; Massman *et al.*, 1994; Stella *et al.*, 2013; Stella *et al.*, 2011b). In general, stomatal absorption is considered to represent the main sink for mature, productive canopies. However, on a yearly basis, ozone deposition rates on soil and leaf surfaces have been found to represent up to 70% to 80% of the cumulative flux in various ecosystems (Coyle *et al.*, 2009; Stella *et al.*, 2011a; Stella *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2002a).

Continuous total O_3 fluxes can be easily estimated from micrometeorological flux measurements, but estimating the amount of ozone molecules taking each of the pathways is less direct. (1) Stomatal O_3 absorption is usually inferred from stomatal conductance for water vapour, and hence empirically derived from measurements of transpiration or total evapotranspiration. Such method can lead to an underestimation of the stomatal pathway during periods of low evaporative demand (e.g., at night) or its overestimation when evaporation from soil or leaf surfaces becomes dominant (e.g., after rainfall). In addition, stomatal O_3 absorption is usually taken proportional to stomatal conductance, assuming that O_3 is completely destroyed inside the leaf mesophyll and that the internal resistance of ozone transfer from the stomatal cavity to the sites of destruction is negligible compared to stomatal resistance. This can create an overestimated estimation of ozone absorption through stomata (Tuzet *et al.*, 2011). At night the opposite is true as night-time stomatal ozone absorption is usually neglected (Altimir *et al.*, 2004; Lamaud *et al.*, 2009), despite the growing evidence of stomatal opening during the night, especially at low vapour pressure deficit (Barbour and

Buckley, 2007; Caird *et al.*, 2007). (2) Chemical destruction of ozone in the canopy air is usually neglected as well because the half-life time of O₃ in the atmosphere is typically longer than the travel time of gas molecules inside the canopy air (Galmarini *et al.*, 1997; Stella *et al.*, 2012). (3) Ozone deposition on bare agricultural soils can be measured using the eddy-covariance method during bare soil periods and the parameterisations obtained during those periods are usually assumed to remain valid in the presence of vegetation (Stella *et al.*, 2011a). (4) Ozone deposition on plant cuticles is thus determined as the residual of total ozone deposition minus soil and stomatal absorption (Lamaud *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2002b). Using this approach Coyle *et al.* (2009) found that O₃ deposition on plant cuticles was correlated with solar radiation or air temperature, while Zhang *et al.* (Zhang *et al.*, 2002a) and Lamaud *et al.* (2009) (Lamaud *et al.*, 2009) found that it increased exponentially with air relative humidity. Although the effect of surface wetness on this residual conductance has been shown for a long time (Altimir *et al.*, 2006; Fuentes and Gillespie, 1992; Fuentes *et al.*, 1994; Grantz *et al.*, 1995; Lamaud *et al.*, 2002; Pleijel *et al.*, 1995), currently no clear consensus exists on the drivers and processes governing O₃ deposition on plant cuticles. Existing parameterisations (Coyle *et al.*, 2009; Lamaud *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2002b) remain empirical and based on residual analysis with parameters that have no physical meaning, and also rely on the questionable assumption that the leaf-to-air vapour pressure deficit – required to estimate canopy stomatal conductance – can be estimated from a single-leaf energy budget. Such an assumption could be at the origin of the relationship between the O₃ deposition residual and air temperature or relative humidity. Clearly a process-based approach that estimates O₃ deposition on plant cuticles from first principles and explicitly accounts for the spatial heterogeneity of plant surface properties within vegetation canopies is needed.

Such a process-based approach was attempted by Tuzet *et al.* (2011) using a two-layer vegetation canopy model and an O₃ deposition model on plant surfaces based on reaction-diffusion equations inside cuticles of dry leaves. In this model some reaction sites were assumed to be responsible for ozone destruction inside the leaf cuticles and their number was dynamically computed and systematically reset to its maximum value during rain events in order to reproduce the very dynamic response of observed O₃ deposition rates during such events and its subsequent decrease during canopy drying. The role of reaction-diffusion processes inside the water films present on wet leaf surfaces during and after rain events

could not be evaluated because rain interception and evaporation were not embedded in the model.

In this study we present a mechanistic ozone deposition scheme based on the multi-layer, multi-leaf mass and energy transfer model MuSICA (Ogée *et al.*, 2003). This model was chosen notably because it explicitly simulates the processes of rain interception, throughfall and evaporation at different depths within the vegetation canopy. For this new ozone deposition scheme stomatal ozone uptake is parameterised separately for sunlit and shaded leaves in different canopy layers, while ozone deposition on wet leaf cuticles is explicitly modelled with ozone dissolution, diffusion and chemical reaction inside the water films. The model is evaluated using water, CO₂ and energy fluxes and ozone deposition velocities measured above a winter wheat crop over three growing seasons. A sensitivity analysis to the model parameters governing the water film thickness dynamics and the chemical reaction rates in water is also presented, and the seasonal dynamics of simulated stomatal and non-stomatal deposition rates are then discussed with respect to other canopy-scale parameterisations.

II.3 Material and methods

II.3.1 Model description

II.3.1.1 The MuSICA soil-vegetation-atmosphere model

The MuSICA model (Ogée *et al.*, 2003) is a multi-layer, multi-leaf, soil-vegetation-atmosphere transfer model computing the exchanges of energy, CO₂, water and their stable isotopes in the soil-vegetation-atmosphere continuum. The model considers several vegetation classes in each layer according to their light regime (sunlit or shaded), age (days or years depending on the species) and water status (wet or dry). The terrain is assumed to be flat (no horizontal advection) and the vegetation horizontally homogeneous (no clumping beyond the shoot/whirl level).

The radiative transfer model is based on the radiosity method and supports multiple species in each vegetation layer (Sinoquet and Bonhomme, 1992; Sinoquet *et al.*, 2001), with either needle leaves (Smolander and Stenberg, 2003) or broad leaves (Myneni *et al.*, 1989). Turbulent transfer inside the canopy is described by the Lagrangian one-dimensional

turbulent dispersion model of Raupach (1989) with the parameterisations of Massman and Weil (1999). This dispersion model is coupled to an energy, water and CO₂ leaf-air exchange model for each leaf type in each layer, that combines a photosynthesis model (Farquhar *et al.*, 1980), a stomatal conductance model (Ball *et al.*, 1987; Leuning, 1995), a boundary-layer conductance model (Grant, 1984; Nikolov *et al.*, 1995) and a leaf energy budget model. In the soil, a multilayer coupled heat and water transport scheme is used (Braud *et al.*, 1995) that takes into account root water uptake and redistribution (Domec *et al.*, 2012). Leaf water potential is also estimated by mass balance between root water uptake, leaf transpiration and internal water storage (Williams *et al.*, 2001). When leaf water potential falls below a species-specific threshold stomatal conductance, leaf photosynthetic capacity and root hydraulic conductivity are down regulated to empirically simulate the response of plant function to drought (McDowell *et al.*, 2013).

Canopy rain interception and water storage on leaf surfaces are computed in each vegetation layer using a water balance equation and the concept of maximum storage capacity (Rutter *et al.*, 1971). The leaf fraction covered with liquid water in vegetation layer j ($p_{\text{wet},j}$) is then computed from the corresponding water storage ($W_{f,j}$, kg m⁻² of ground area) as:

$$p_{\text{wet},\text{leaf}} = \left(\frac{W_f}{W_{f,\text{max}}} \right)^\mu \quad (1)$$

where $W_{f,\text{max},j}$ (kg m⁻² of ground area) denotes the maximum water storage capacity of vegetation layer j (assumed proportional to leaf area, i.e., $W_{f,\text{max},j} = W_{f,\text{max}}L_j$) and μ is a parameter related to the wettability of the leaf cuticle, ranging from 0 (full wettability) to 1 (constant thickness). When condensation occurs Eq. 1 is replaced by $p_{\text{wet},j} = 1$, assuming that dew forms on the entire leaf surface. Evaporation from wet leaves is weighted by $p_{\text{wet},j}$ to account for the actual evaporating surface. For the purpose of this study and in order to model ozone deposition on wet leaves canopy water storage $W_{f,j}$ was converted into a water film thickness ($l_{w,j}$) as follows:

$$l_{w,j} = \frac{W_{f,j}/\rho_w}{L_j p_{\text{wet},j}} \quad (2)$$

where ρ_w is the water density and L_j (m² m⁻² of ground area) is the leaf area of the corresponding vegetation layer. Finally, for representation purposes only, a mean canopy-scale water film thickness (l_w) was computed as:

$$l_w = \frac{\sum L_j p_{wet,j} l_{w,j}}{\sum L_j p_{wet,j}} \quad (3)$$

II.3.1.2 Ozone deposition scheme

For this study we incorporated an ozone deposition scheme into MuSICA with the assumption that chemical reactions in the canopy air are negligible. This is justified at our site since reaction with NO (the main expected chemical sink for O₃ over crops) represents only 1% of the total ozone deposition (Stella *et al.*, 2012). Such an assumption may not be fully valid at other crop sites or in forests where chemical reactions with some volatile organic compounds may be somewhat larger (Launiainen *et al.*, 2013; Wolfe *et al.*, 2011).

Our current understanding of the impact of ozone on plant functioning (stomatal aperture and photosynthesis) is usually reported as long-term acclimation processes (on stomatal density or photosynthetic capacity). Such processes are also neglected in this study that focuses on single growing seasons only. On the other hand the effect of ozone on plant growth is implicitly accounted for by forcing MuSICA with leaf area observations.

Ozone deposition on leaf surfaces is modelled as three parallel pathways through stomata and on wet and dry cuticles (Figure 4). Compensation points (i.e. non-zero ozone concentrations) in the stomatal cavity or the leaf epidermis can occur if ozone is not fully destroyed inside the leaf. Ozone destruction in the stomatal cavity is embedded in MuSICA as a function of ascorbate concentration in the apoplast according to the detoxification model of Tuzet *et al.* (2011). However in this study, we will assume that ascorbate levels in the leaf apoplast remain always large enough to ensure a zero compensation point inside the leaf sub-stomatal cavity. A similar assumption is made for the leaf epidermis. In this case, the leaf-level O₃ flux becomes simply proportional to the O₃ mixing ratio in the air outside the leaf boundary layer ($C_{O_3a,j}$, in mol mol⁻¹):

$$F_{O_3,j}^{leaf} = \frac{C_{O_3a,j}}{(g_{b,O_3,j})^{-1} + (g_{s,O_3,j})^{-1}} + (1 - p_{wet,j}) \frac{C_{O_3a,j}}{(g_{b,O_3,j})^{-1} + (g_{cut,dry,O_3,j})^{-1}} + p_{wet,j} \frac{C_{O_3a,j}}{(g_{b,O_3,j})^{-1} + (g_{cut,wet,O_3,j})^{-1}} \quad (4)$$

where $g_{b,O_3,j}$, $g_{s,O_3,j}$, $g_{cut,dry,O_3,j}$ and $g_{cut,wet,O_3,j}$ represent the conductances for ozone through the leaf boundary-layer (conductances in MuSICA in mol m⁻² s⁻¹), the stomatal pores and the dry and wet cuticles, respectively. The ozone deposition scheme then consists in finding expressions for each of these conductances, as described below.

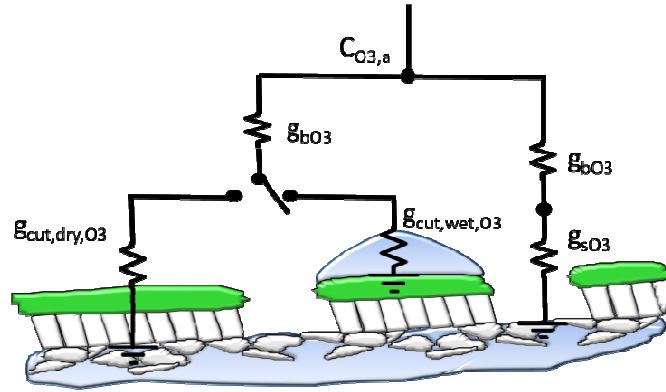


Figure 4. Conductance scheme of ozone deposition onto leaf surfaces. An electric ground symbol indicates zero ozone concentration. Ozone deposition occurs through the leaf boundary layer (g_{b,O_3}), and then into stomatal (g_{s,O_3}) and dry or wet cuticular pathways (g_{cut,dry,O_3} or g_{cut,wet,O_3}). $C_{O_3,a}$ is the ozone concentration in the air surrounding the leaf.

Following common practice, stomatal and leaf boundary-layer conductances for ozone are taken proportional to those for water vapour. Through stomata the flow is purely molecular so that the coefficient of proportionality (a) is simply the ratio of the molecular diffusivities of water vapour and ozone in air: $a = D_{O_3} / D_{H_2O}$, where $D_{H_2O}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 0.223 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Montgomery, 1947) is the water vapour diffusivity in air and $D_{O_3}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 0.1444 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ is the ozone diffusivity in air (Massman, 1998), leading to $a = 0.65$, independently of temperature and atmospheric pressure. Through the leaf boundary layer, the flow is supposed to be laminar leading to a coefficient of proportionality (a_b) closer to unity (e.g. (Jones, 1992)): $a_b = a^{0.67} = 0.75$. Using the same rationale the conductance for ozone through the dry cuticle ($g_{cut,dry,O_3,j}$) is taken proportional to the cuticular conductance for water vapour ($g_{cut,H_2O,j}$) with the same coefficient of proportionality as for stomatal conductances. In practice it is not simple to estimate cuticular conductance independently of stomatal conductance (Boyer *et al.*, 1997). Here $g_{cut,H_2O,j}$ is assumed equal to the intercept g_0 of the Ball-Berry-Leuning stomatal conductance model (i.e. the stomatal conductance when net photosynthesis equals zero, (Medlyn *et al.*, 2011)). To avoid counting twice g_0 in ozone deposition calculations we first subtract g_0 to the Ball-Berry-Leuning stomatal conductance model before estimating $g_{s,O_3,j}$. The rationale for this choice is that both optimal (e.g. (Katul *et al.*, 2010; Medlyn *et al.*, 2011)) and process-based (e.g. (Buckley *et al.*, 2003; Dewar, 2002)) stomatal conductance theories cannot predict the existence of such intercept, although there is clear empirical evidence showing the need for non-zero g_0 to reproduce leaf transpiration rates (Ball *et al.*, 1987; Leuning, 1995). Yet such intercept could be the result of a sub-optimal stomatal response, where stomata remain open even when net

CO₂ assimilation is zero. In fact in MuSICA g_0 is rather interpreted as a residual stomatal conductance as it is accounted for in the calculation of the intercellular leaf CO₂ concentration (C_i). It is out of the scope of this study to explore the consequences of such a choice on the C_i calculation but some studies suggest that it may not be trivial, at least during drought (Boyer *et al.*, 1997; Meyer and Genty, 1998). For ozone, with our current assumption that ozone concentration is zero inside the leaf epidermis as well as in the sub-stomatal cavity, knowing whether g_0 represents a residual stomatal conductance or pure cuticular conductance is less critical. The only difference is that $g_{\text{cut,dry,O3,j}}$ is set to zero over the fraction of leaves covered with a water film, while $g_{\text{s,O3,j}}$ is not (i.e. the water film does not block stomatal pores, a fair assumption, especially in hypostomatous species such as wheat).

Leaf conductance for ozone on wet cuticles was modelled mechanistically, accounting for ozone solubilisation in water, its subsequent diffusion into the water film and its adsorption (and subsequent destruction) on the cuticle itself:

$$g_{\text{cut,wet,O3,j}} = K_{\text{H}} P_{\text{a}} V_{\text{bot}} \frac{1}{1+\beta_j} \quad (5a)$$

where K_{H} is the Henry constant for ozone solubilisation in water ($1.09 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ at 25°C), P_{a} (Pa) denotes atmospheric pressure, V_{bot} (m s^{-1}) is the adsorption velocity of the cuticle at the bottom of the water film and $\beta_j = V_{\text{bot}} l_{\text{w,j}} / D_{\text{O3,aq}}$, where $D_{\text{O3,aq}}$ is the diffusivity of ozone in water ($2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 25°C).

The possibility of ozone destruction during diffusion through the water film was also embedded to evaluate the impact of such process on total ozone deposition. Following a similar approach as in Tuzet *et al.* (2011) for the diffusion of ozone in the apoplast, $g_{\text{cut,wet,O3,j}}$ was then derived by solving a first-order reaction-diffusion equation in the liquid film, assuming steady state:

$$g_{\text{cut,wet,O3,j}} = K_{\text{H}} P_{\text{a}} \frac{D_{\text{O3,aq}}}{d_j} \frac{q_j \cdot \tanh q_j + \beta_j}{q_j + \beta_j \cdot \tanh q_j} \quad (k_j \neq 0) \quad (5b)$$

where $d_j = (D_{\text{O3,aq}}/k_j)^{1/2}$ is the diffusive-to-reactive characteristic length scale in the water film, where k_j (s^{-1}) is the first-order reaction rate of ozone in the water film and $q_j = l_{\text{w,j}}/d_j$.

In a first hypothesis (H₁), we assume that the reaction rate k_j is constant. This corresponds to the situation where ozone reacts with compounds whose concentrations remain stable, regardless of the water film thickness (e.g. by evaporating at the same rate as the water film). In a second hypothesis (H₂), we assume that the quantity of reactive compounds is constant on a leaf area basis and thus gets more concentrated when the leaf dries and the water film gets thinner (e.g. soluble salts deposited at the leaf surface). In this case, the first-order reaction rate varies with $l_{w,j}$ according to:

$$k_j = V_0 / l_{w,j} \quad (6)$$

where $V_0 = q_0 k_0$ (m s⁻¹) is a parameter proportional to the quantity of reactive compounds on the leaf surface (q_0) and their reactivity k_0 .

The response of $g_{\text{cut,wet,O}_3,j}$ to $l_{w,j}$ will depend on the values used for V_{bot} and k_j and whether k_j is taken constant (H₁) or proportional to $1/l_{w,j}$ (H₂), as illustrated in Figure 5. When k_j is constant, $g_{\text{cut,wet,O}_3,j}$ varies from V_{bot} at low $l_{w,j}$ to $\sqrt{k_j D_{\text{O}_3,\text{aq}}}$ at large $l_{w,j}$. Thus, when $V_{\text{bot}} > \sqrt{k_j D_{\text{O}_3,\text{aq}}}$, $g_{\text{cut,wet,O}_3,j}$ decreases with increasing $l_{w,j}$ and when $V_{\text{bot}} < \sqrt{k_j D_{\text{O}_3,\text{aq}}}$ it increases with $l_{w,j}$. On the other hand, when a constant quantity of reactive compounds is considered at the leaf surface, $g_{\text{cut,wet,O}_3,j}$ always decreases with increasing $l_{w,j}$. Even with $V_{\text{bot}} = 0$, large $g_{\text{cut,wet,O}_3,j}$ values can be obtained at low film water thickness, provided that V_0 is large enough.

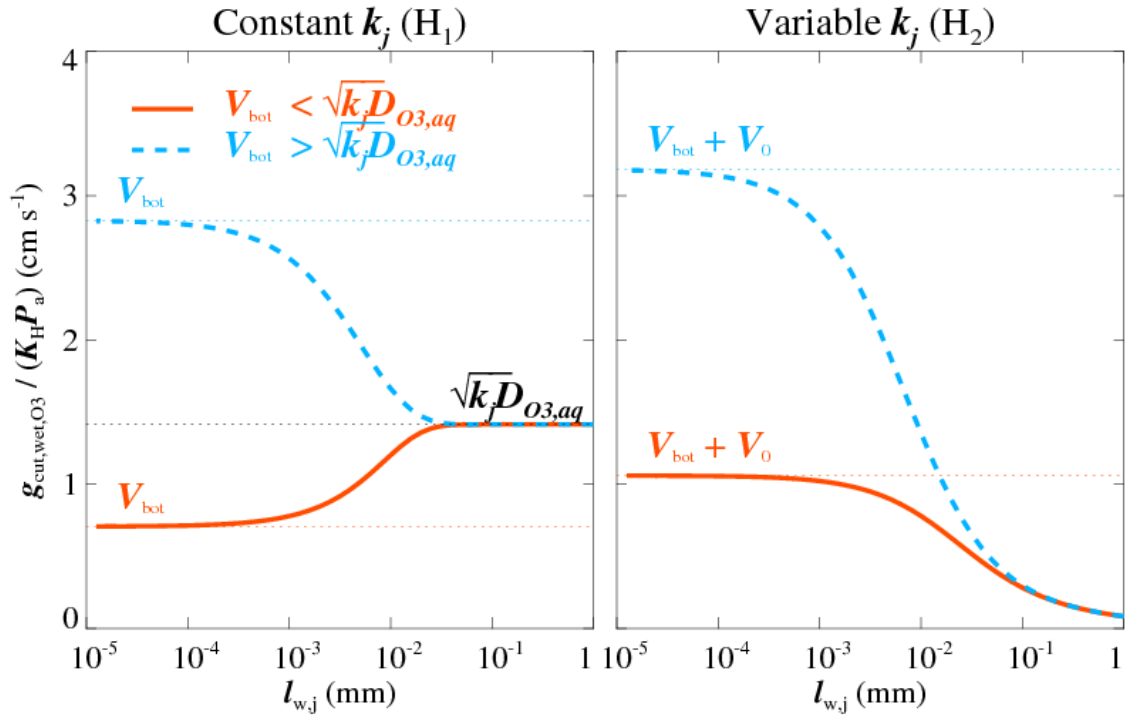


Figure 5. Normalised ozone water film conductance as a function of water film thickness ($l_{w,j}$) for a constant reaction rate k_j (H1; left) and variable reaction rate (H2, right). $D_{O_3,aq}$ is the molecular diffusion constant of ozone in water, K_H is the Henry constant for ozone (Pa^{-1}), and Pa is the air pressure (Pa), and V_0 is a parameter proportional to the quantity of reactive compound at the surface. The bold lines correspond to $V_{\text{bot}} = 7.1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ($0.5\sqrt{k_j D_{O_3,aq}}$, with $k_j = 103 \text{ s}^{-1}$) while the dotted lines to $V_{\text{bot}} = 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ ($2\sqrt{k_j D_{O_3,aq}}$). V_0 was set to 0.25 m s^{-1} .

In order to compare our model results to ozone deposition velocities measured at a reference level above ground ($V_{d,O_3,\text{ref}}^{\text{obs}}$, m s^{-1}) it was necessary to upscale our leaf-level fluxes to the canopy scale. The total ozone flux was computed as the sum of the fluxes into the leaves in each vegetation layer (Eq. 4) and onto the soil ($F_{O_3}^{\text{soil}}$) and the canopy air storage ($F_{O_3}^{\text{air}}$):

$$F_{O_3} = \sum_j L_j F_{O_3,j}^{\text{leaf}} + F_{O_3}^{\text{soil}} + F_{O_3}^{\text{air}} \quad (7)$$

$F_{O_3}^{\text{soil}}$ was parameterised as in Stella *et al.* (2011) from eddy covariance measurements over bare soil performed at the same site as the present study. $F_{O_3}^{\text{air}}$ was computed from the 30-min change in simulated ozone concentration profiles from reference level to the ground surface, using the same turbulent transfer scheme as for other scalars (i.e. Raupach 1989). Total ozone flux was further partitioned in terms of cuticular (dry and wet) and stomatal fluxes (corresponding to the sum of each term of Eq. 4, in each vegetation layer) as:

$$F_{O_3}^{sto} = - \sum_j \frac{C_{O_3a,j}}{(g_{b,O_3,j})^{-1} + (g_{s,O_3,j})^{-1}} \quad (8a)$$

$$F_{O_3}^{cut,dry} = - \sum_j (1 - p_{wet,j}) \frac{C_{O_3a,j}}{(g_{b,O_3,j})^{-1} + (g_{cut,dry,O_3,j})^{-1}} \quad (8b)$$

$$F_{O_3}^{cut,wet} = - \sum_j p_{wet,j} \frac{C_{O_3a,j}}{(g_{b,O_3,j})^{-1} + (g_{cut,wet,O_3,j})^{-1}} \quad (8c)$$

Model ozone deposition velocities were then computed as:

$$V_{d,O_3} = - \frac{RT_a}{P_a} \frac{F_{O_3}}{C_{O_3,ref}} \quad (9)$$

where $C_{O_3a,ref}$ (mol mol^{-1}) is the O_3 mixing ratio at reference level, R is the ideal gas constant (8.314 SI) and T_a denotes air temperature at reference level. In order to compare our model to existing one- or two-layer ozone deposition schemes that do not incorporate ozone deposition on wet cuticles (Lamaud *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2002a) we also computed a residual deposition velocity as follows:

$$V_{d,O_3,res} = V_{d,O_3}^{obs} + \frac{RT_a}{P_a} \frac{F_{O_3}^{sto} + F_{O_3}^{cut,dry} + F_{O_3}^{soil} + F_{O_3}^{air}}{C_{O_3,ref}} \quad (10)$$

This residual deposition velocity should be close to zero if ozone deposition on dry surfaces was correctly captured by the model and if ozone deposition on wet cuticles was negligible.

II.3.2 Experimental data

The new ozone deposition scheme was tested against datasets collected in an agricultural field in Grignon (20 km West of Paris) over three growing seasons. This experimental site was part of the CarboEurope and NitroEurope European networks and is still active as part of the ICOS European observation infrastructure. The site characteristics and the selected period, from maximum vegetation development to harvest, are given in Table 4.

Table 4. Main characteristics of the experimental site and measurement periods.

Year	Crop type	Growth Period	Senescent period	Maximum vegetation height	Measurement height
2006	Wheat (Isengrain)	days 90-155 (31/3 to 4/6)	days 156-196 (5/6 to 15/7)	0.85m	3m
2009	Wheat (Premio)	days 90-176 (31/3 to 25/6)	days 177-212 (26/6 to 31/7)	0.86m	3.2m
2012	Wheat (Atlass/Premio)	91 to 171 (31/3 to 19/7)	172 to 216 (20/6 to 3/8)	0.75m	3m

Standard meteorological conditions (radiation, air and soil temperature and humidity, wind speed and direction, and rainfall) were measured every half-hour following common protocols (for more details, see (Loubet *et al.*, 2011)). Turbulent fluxes of CO₂, sensible heat (H), latent heat (LE), and momentum were measured by the eddy-covariance method at 3m above ground with a three dimensional sonic anemometer (R3-50, Gill, UK) and a CO₂/H₂O infrared gas analyser (Li7500, Licor, USA), and computed every 30 minutes following the CarboEurope methodology (Aubinet *et al.*, 2000). Ozone deposition velocity was measured at the reference height with a fast ozone chemiluminescence analyser (D. Auble, NOAA) and computed according to Lamaud *et al.* (2009) and Stella *et al.* (2012) as the ratio of the 30-min covariance between vertical wind speed and the fast ozone sensor signal, to the corresponding 30-min average ozone sensor signal. High frequency loss corrections were further applied to ozone and CO₂ fluxes, as described in Loubet *et al.* (2011). Ozone concentration was measured at reference height with an UV absorption analyser (2BT, USA; Environment SA, France).

II.3.3 Model parameterisation

Model input variables (i.e. atmospheric pressure, air temperature and relative humidity, wind speed, incident short- and long-wave radiation, rainfall and snowfall and CO₂ and O₃ mixing ratios) were provided at a 30-min time step using the measurements described above and standard gap-filling procedures. Daily leaf area was provided by the CERES-EGC model (Lehuger *et al.*, 2010), calibrated on on-site, monthly measurements. The fine root density profile was parameterised using data from Li *et al.* (2010) and corresponds to a root-to-shoot surface area ratio of about 3.9 at maturity. All other parameters are summarised in Table 5 and Table 6. In short photosynthetic and leaf respiration parameters and their

variations with leaf ontogeny were taken from Muller *et al.* (2005). The stomatal conductance model was parameterised from the same reference using the Ball-Berry formulation. Soil texture and retention curve parameters were estimated on site (unpublished results) down to a depth of 1.5m. Soil hydraulic conductivity at saturation was estimated at each depth from pedo-transfer functions. The soil surface resistance to water vapour transfer was parameterised as in Ogée *et al.* (2003).

Table 5. Vegetation model parameter values. When young and old values are distinguished, parameters linearly varied between these two values from growth beginning (days 68, 67 and 59, respectively in 2006, 2009 and 2012) to senescence beginning (days 156, 177 and 172), as defined in Table 1. When necessary, ranges used for model sensitivity analysis are also given.

Symbol	Description	Unit	Value	Range	Reference
$z_{\text{root,max}}$	Maximum rooting depth	m	1.40		Li <i>et al.</i> (2010)
$L_{\text{root,mean}}$	Mean length root density	cm cm ⁻³	1.0		Li <i>et al.</i> (2010)
$r_{\text{root,mean}}$	Mean fine root radius	mm	0.35		Williams <i>et al.</i> (1996)
$R_{\text{root,xylem}}$	Fine root intrinsic hydraulic resistance	s m ⁻¹	3	10 ¹²	Federer (1979)
W_{plant}	Internal water storage capacity	kg m ⁻²	0.01		This study
$\chi_{\text{leaf,young}}$	Leaf inclination index (young)	-	-0.8		Sellers (1985)
$\chi_{\text{leaf,old}}$	Leaf inclination index (old)	-	-0.4		Sellers (1985)
$\rho_{\text{L,vis}}$	Leaf reflectance (visible)	-	0.105		Sellers (1985)
$\rho_{\text{L,nir}}$	Leaf reflectance (near-infrared)	-	0.577		Sellers (1985)
$\tau_{\text{vis,young}}$	Leaf transmittance (young, visible)	-	0.07		Sellers (1985)
$\tau_{\text{nir,young}}$	Leaf transmittance (young, near infrared)	-	0.248		Sellers (1985)
$\tau_{\text{vis,old}}$	Leaf transmittance (old, visible)	-	0.22		Sellers (1985)
$\tau_{\text{nir,old}}$	Leaf transmittance (old, near-infrared)	-	0.375		Sellers (1985)
ϵ_{L}	Leaf emittance	-	0.98		This study
$C_{\text{D,canopy}}$	Canopy drag coefficient	-	0.2		Massman & Weil (1999)
l_{leaf}	Leaf size	m	0.01		This study
l_{shoot}	Shoot size	m	0.06		This study
$C_{\text{D,shoot}}$	Shoot shelter factor	-	1.3		Landsberg & James (1976)
$V_{\text{max,25,young}}$	Max. carboxylation rate at 25°C (young)	μmol m ⁻² s ⁻¹	83.8		Müller <i>et al.</i> (2005)
$V_{\text{max,25,old}}$	Max. carboxylation rate at 25°C (old)	μmol m ⁻² s ⁻¹	42.8		Müller <i>et al.</i> (2005)
$J_{\text{max,25,young}}$	Max. electron transport rate at 25°C (young)	μmol m ⁻² s ⁻¹	168		Müller <i>et al.</i> (2005)
$J_{\text{max,25,old}}$	Max. electron transport rate at 25°C (old)	μmol m ⁻² s ⁻¹	85.6		Müller <i>et al.</i> (2005)
$T_{\text{opt,Jmax}}$	Optimal temperature for Jmax	°C	30.4		Müller <i>et al.</i> (2005)
$T_{\text{opt,Vmax}}$	Optimal temperature for Vmax	°C	33.8		Müller <i>et al.</i> (2005)
α_{young}	Quantum efficiency for photosynthesis (young)	mol mol ⁻¹	0.38		Müller <i>et al.</i> (2005)
α_{old}	Quantum efficiency for photosynthesis (old)	mol mol ⁻¹	0.18		Müller <i>et al.</i> (2005)
$R_{\text{d,young}}$	Mitochondrial respiration rate at 25 °C (young)	mol m ⁻² s ⁻¹	0.97		Müller <i>et al.</i> (2005)
$R_{\text{d,old}}$	Mitochondrial respiration rate at 25 °C (old)	mol m ⁻² s ⁻¹	0.70		Müller <i>et al.</i> (2005)
C_{Rd}	Light-induced respiration inhibition factor	-	0.33		Müller <i>et al.</i> (2005)
θ_{Jmax}	Curvature for electron transport rate	-	0.8		Müller <i>et al.</i> (2005)
m_{BB}	Slope of stomatal conductance model (g_s)	-	9.1		Müller <i>et al.</i> (2005)
$g_{0,\text{BB}}$	Intercept of stomatal conductance model	mmol m ⁻² s ⁻¹	8		Müller <i>et al.</i> (2005)
Ψ_{gs}	Leaf water potential (LWP) threshold for g_s	MPa	-0.5		This study

Symbol	Description	Unit	Value	Range	Reference
v_{gs}	Slope for g_s response to LWP	-	5.5		This study
$g_{s,min}$	Minimum g_s	$\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	0.01		This study
$g_{s,night}$	Nocturnal g_s	$\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	8		This study
$W_{f,max}$	Canopy max. water storage	$\text{kg m}^{-2}(\text{leaf})$	0.14	0.05-0.20	This study
μ	Surface wettability exponent	-	0.67	0.53-0.8	(Deardorff, 1978)
V_{bot}	Adsorption velocity of the wet cuticle	m s^{-1}	10^{-3}	10^{-5} - 10^{-2}	This study
k	Chemical reaction rate in the water film	s^{-1}	10^3	10^2 - 10^5	This study
V_0	Chemical reaction constant in the water film multiplied by quantity of reactive compound	m s^{-1}	10^{-1}	10^{-3} -10	This study

Table 6. Soil model parameter values

Symbol	Description	Unit	Value	Reference
$z_{soil,max}$	Maximum soil depth	m	1.5	This study
$a_{soil,vis}$	Bare soil albedo (visible)	-	0.15	Sellers <i>et al.</i> (1985)
$a_{soil,nir}$	Bare soil albedo (near-infrared)	-	0.6	Sellers <i>et al.</i> (1985)
ϵ_{soil}	Bare soil emmissivity	-	0.94	This study
f_{quartz}	Quartz fraction	-	Figure A13	This study
f_{org}	Organic fraction	-	Figure A13	This study
$f_{nquartz}$	Non quartz fraction	-	Figure A13	This study
$\theta_{sat,soil}$	Soil moisture content at saturation	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	Figure A13	This study
$\theta_{res,soil}$	Residual soil moisture content	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	Figure A13	This study
m_{soil}	Soil retention curve model parameter	-	Figure A13	This study
$h_{g,soil}$	Soil retention curve model parameter	m	Figure A13	This study
$K_{sat,soil}$	Soil hydraulic conductivity (K_{soil}) at saturation	m day^{-1}	Figure A13	This study
M_{soil}	Particle size distribution curve parameter (for K_{soil})	-	0.5	This study
κ_{soil}	Soil tortuosity	-	0.67	This study
C_{soil}	Aerodynamic coefficient	-	33	Ogée <i>et al.</i> (2003)
$R_{soil,min}$	Min. soil surface resistance for water vap.	s m^{-1}	10	Ogée <i>et al.</i> (2003)
$R_{soil,max}$	Max. soil surface resistance for water vap.	s m^{-1}	2580	Schaap & Bouten (1997)
$\theta_{Rsoil,th}$	Soil moisture content for R_{soil}	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	0.194	Schaap & Bouten (1997)
f_{crack}	Soil crack fraction	-	0.2	This study
z_{crack}	Depth of soil cracks	m	0.2	This study
$F_{soil,25}$	Soil respiration rate at 25°C	$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	2.7	This study
$Q_{10,soil}$	Q_{10} factor for soil respiration rate	-	2.7	This study

The parameters governing rain interception ($W_{f,max}$ and μ) were estimated from a literature review and a model sensitivity analysis. For wheat, the water storage capacity $W_{f,max}$ varies from 0.05 to 0.15 kg m⁻² on a whole-sided leaf area basis (Kang *et al.*, 2005) but in other crops, it can be larger, and it is also generally larger in needle-leaf species compared to broad-leaf species (Table A7). Based on the available literature for wheat, we chose to test an extended range of values for $W_{f,max}$, from 0.05 to 0.20 kg m⁻². The surface wettability exponent μ also varies in the literature, from 0 to 1 (Table A7) but Deardorff (1978) observed that, with $\mu = 1$, dew never quite disappears while, with $\mu = 0$, canopy evaporation is too fast. Following this observation, we chose to explore a limited range of values for μ , from 0.53 to 0.80.

The sensitivity of simulated l_w and LE to $W_{f,max}$ and μ are illustrated in Figure 6. Increasing $W_{f,max}$ leads to larger water film thickness l_w and longer wetness duration, while larger μ only increases canopy wetness duration without changing the maximum value of l_w . Ideally the parameters μ and $W_{f,max}$ should be chosen to produce the best agreement between modelled and measured LE during rain periods. However, the sensitivity of LE to μ was negligible. We therefore chose to keep the value reported by Deardorff ($\mu = 0.67$). The sensitivity of LE to $W_{f,max}$ was also small, although somewhat larger especially during periods of high evaporative demand (e.g. 7th-8th of July). Based on the best root mean square error (RMSE) and regression slope between measured and modelled LE over the entire period of measurements, we determined an optimal value of $W_{f,max} = 0.14$ kg m⁻².

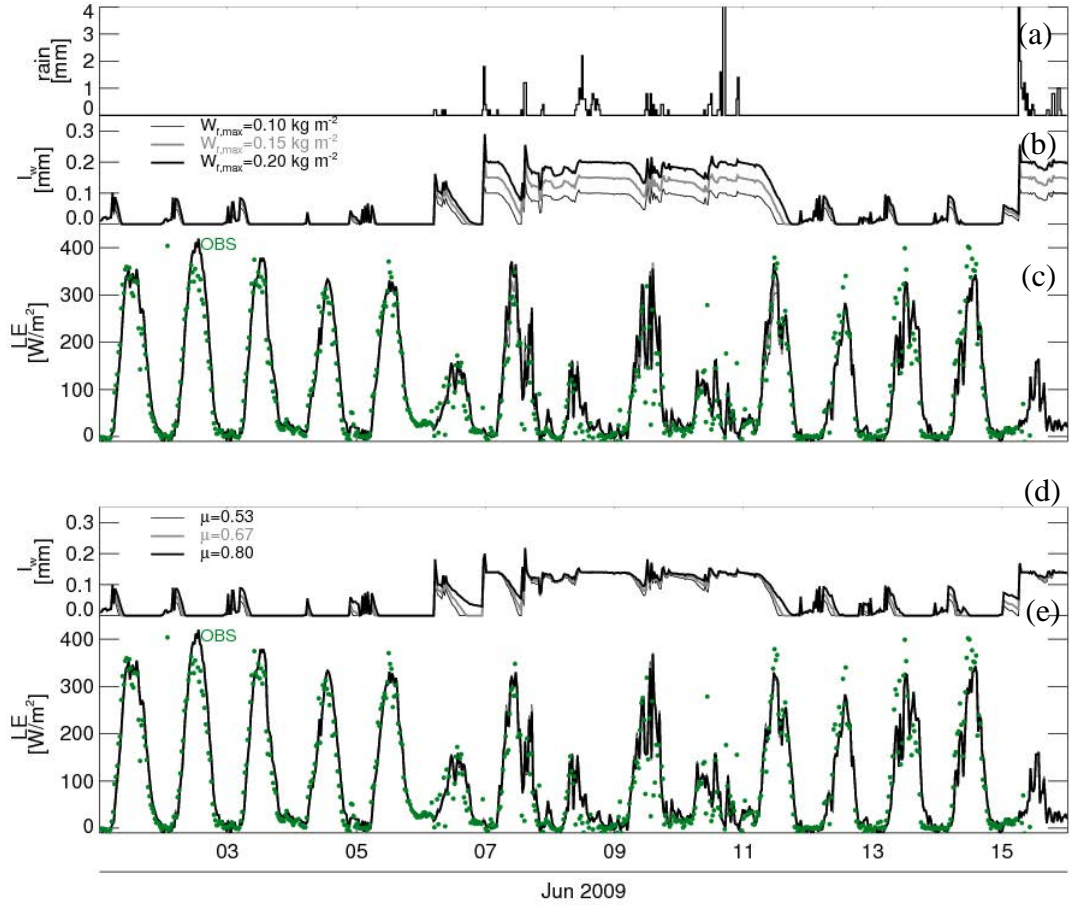


Figure 6. Time-series of rain (a), mean water film thickness (l_w , b, d) and the latent heat flux (LE , c, e) simulated by MuSICA with different values of the maximum canopy water storage $W_{f,max}$ and a wettability exponent $\mu=0.67$ (b, c) or with different values of μ and $W_{f,max} = 0.14 \text{ kg m}^{-2}$ (d, e). Observed latent heat fluxes are also shown (circles).

Values for parameters V_{bot} and k used in the ozone deposition model on wet cuticles (Eq. 5) were also determined through a literature review. Grontoft *et al.* (2004) found that ozone adsorption velocity on different materials was exponentially increasing with relative humidity and with the number of molecular layers of water adsorbed at the surface. On spruce wood boards, it varied from $5 \cdot 10^{-5}$ to $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ when relative humidity changed from 0% to 90%. Extrapolating the range to 100% humidity values we thus retained an extended range for V_{bot} from 10^{-5} to 10^{-2} m s^{-1} with a default value of 10^{-3} m s^{-1} . From another literature review, it was found that, depending on the reactive compounds involved, the first-order reaction rate of ozone in water could vary dramatically, from 10^{-11} s^{-1} to 10^6 s^{-1} (Table A8). However, for the chemical reaction to happen, the half-life time of ozone in water ($\tau_k = k^{-1}$) must be smaller than the diffusion timescale ($\tau_d = l_w^2/2D_{O_3,aq}$). On average l_w was around $70 \text{ }\mu\text{m}$, and it was larger than $1 \text{ }\mu\text{m}$ in more than 98% of the wet conditions. Using the range 2-200 μm for l_w we therefore estimated a range of potential k values of 10^1 - 10^5 s^{-1} , with 10^3 s^{-1}

as default value. Under the hypothesis H_2 that k varies with l_w , the parameter V_0 was chosen to vary from 10^{-3} to 10 m s^{-1} in order to get a similar range for k at $l_w = 70 \text{ }\mu\text{m}$.

II.4 Results

II.4.1 Model evaluation against LE and NEE fluxes

Model evaluation against observations of latent heat flux (LE) and net ecosystem CO_2 exchange (NEE) was performed separately for dry and wet conditions and mature and senescent canopies. Under dry conditions, modelled LE (Figure 7) and NEE (Figure 8) agree reasonably well with measurements, with coefficients of determination (r^2) of 0.77 or larger, and maximum RMSE values of 47 W m^{-2} for LE and $4.9 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for NEE . The slopes of the regression lines are also close to unity, in the range of 0.85 to 1.19. Under wet conditions, the agreement between observed and modelled is also satisfactory with r^2 larger than 0.65, RMSE lower than 37 W m^{-2} (LE) and $6.7 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (NEE) and slopes between 0.90 and 1.18. A lot of the spread in LE is caused by points from dry senescent periods. Indeed during senescence under dry conditions, the model tends to overestimate LE (see also Figure 6), leading to smaller slopes but higher intercepts, and hence larger RMSE values. In contrast NEE was better modelled under dry conditions, with lower RMSE values. In 2012 NEE was slightly overestimated during maturity, with a regression slope nearly 20% greater than unity (Figure 8). This overestimation of NEE in 2012 was not seen during senescence and therefore suggests that the maximum photosynthetic parameters may be slightly overestimated for that year. Indeed photosynthetic capacity can vary with management practices (fertilisation, irrigation...) and weather conditions and should probably be adjusted on a year-by-year basis.

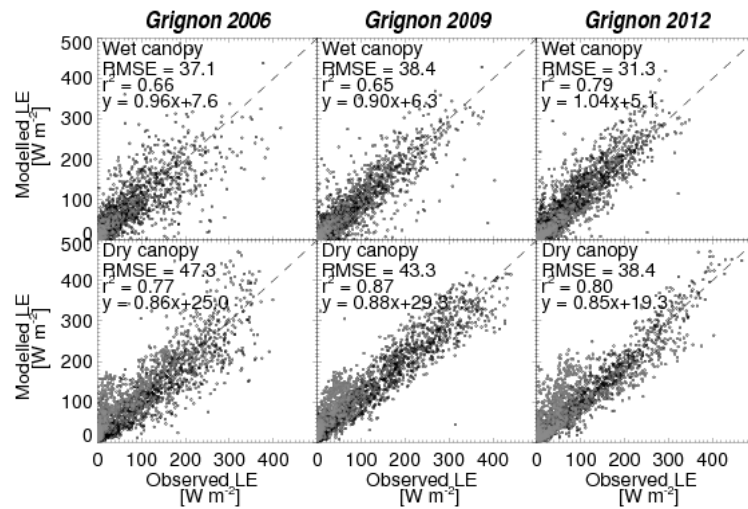


Figure 7. Modelled *versus* observed latent heat fluxes (LE) (for the three years of measurements). Periods when the simulated canopy was dry i.e. total canopy water storage is zero (low) or wet i.e. total canopy water storage is positive (top) are distinguished. Senescent periods are also represented by grey points.

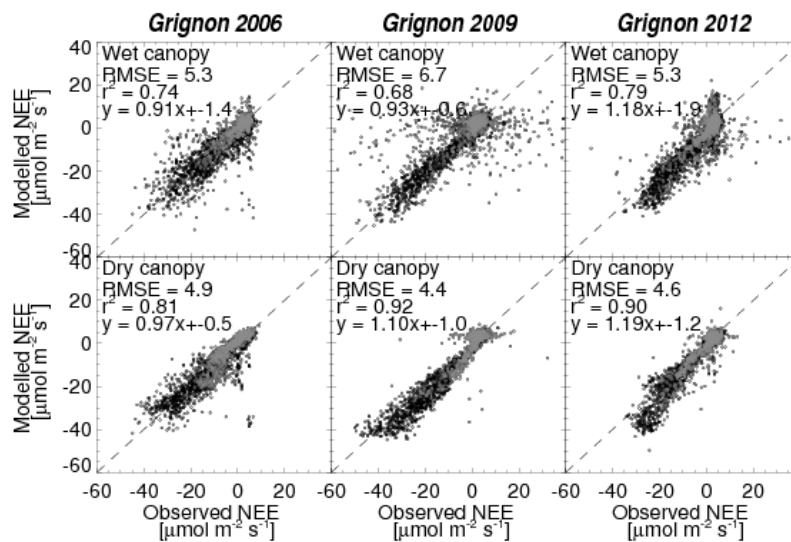


Figure 8. Same as **Figure 7** but for NEE.

Based on this comparative analysis of modelled and measured *NEE* and *LE* fluxes, we conclude that (1) water vapour fluxes are well simulated during wet periods, suggesting a good representation of canopy interception and evaporation processes and (2) CO_2 fluxes are well represented during dry periods, suggesting a good representation of stomatal and dry cuticular CO_2 exchanges even during senescence. We therefore hypothesise that ozone stomatal and dry cuticular exchanges should be well captured by our model too.

II.4.2 Model evaluation against ozone deposition velocities

To evaluate the contribution of the wet cuticular pathway to the total ozone flux, we imposed $F_{O_3}^{cut,wet} = 0$ (i.e. by setting $V_{bot} = 0$ and $k = 0$) and compared the modelled V_{d,O_3} to V_{d,O_3}^{obs} (Figure 9). Despite the absence of wet deposition, the model was able to capture reasonably well the observed ozone deposition velocity, especially in 2009 and 2012. In 2006, the model performed less well, especially under wet conditions. The regression slopes increased from 2006 to 2012 as was also observed, to a smaller extent, with NEE (Figure 8). More importantly the model dramatically underestimated V_{d,O_3}^{obs} during senescence, especially under wet conditions, clearly suggesting that an additional pathway for O_3 deposition was missing on wet senescing canopies.

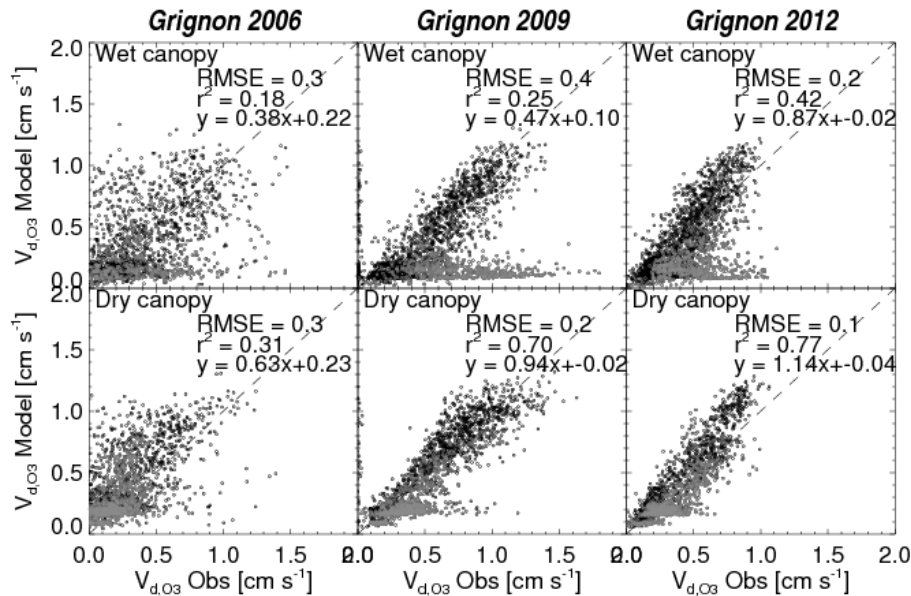


Figure 9. Modelled (assuming no wet deposition) *versus* observed ozone deposition velocities (V_{d,O_3}) for the three years of measurements. Periods when the simulated canopy was dry i.e. total canopy water storage is zero (low) or wet i.e. total canopy water storage is positive (top) are distinguished. Senescent periods are also represented in grey points.

In order to determine whether this additional pathway (estimated from the residual term $V_{d,O_3,res}$) was linked to the presence of water at the leaf surface, we analysed its response to changes in mean water film thickness l_w . During the active vegetation periods, $V_{d,O_3,res}$ slowly increased with l_w and reached a maximum around 0.1-0.2 $cm\ s^{-1}$ at $l_w = 0.13\ mm$ (Figure 10a). However, as soon as $l_w < 0.1\ mm$, $V_{d,O_3,res}$ became negligible (i.e. not significantly different from zero). In contrast, during senescent periods, $g_{O_3}^{res}$ increased faster with l_w and reached a much higher values than during full maturity, around 0.8 $cm\ s^{-1}$ in 2009,

0.4 cm s⁻¹ in 2012 and 0.2 cm s⁻¹ in 2006 (Figure 10b). Also, in 2009 and 2012 $V_{d,O_3,res}$ was always significantly different from zero, even at low l_w . In 2006 it was only significantly different from zero for l_w larger than 0.05 mm, partly because of the larger scatter in the dataset (Figure 9). From this analysis, we concluded that, at least during senescence, a clear positive relationship between $V_{d,O_3,res}$ and mean water film thickness was visible.

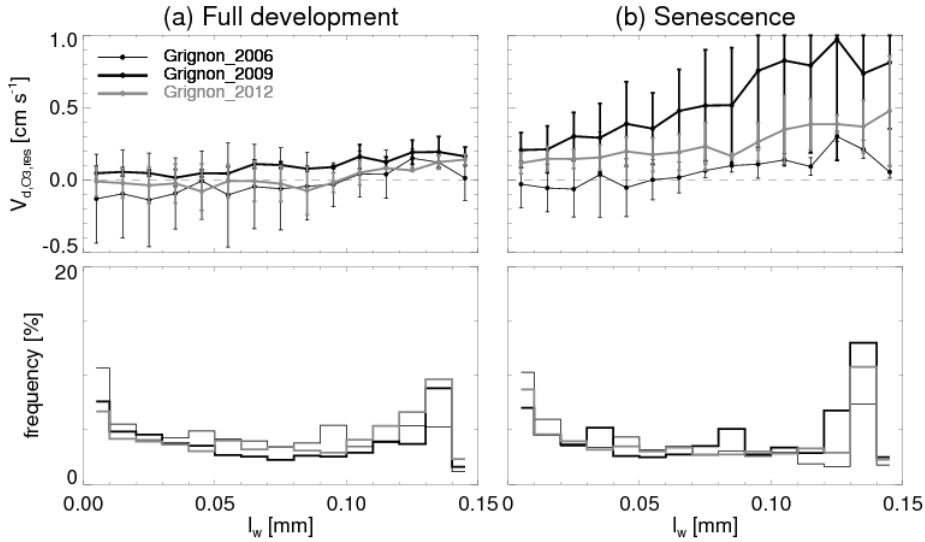


Figure 10. Median residual conductance $V_{d,O_3,res}$ (eq. 10 and text) as a function of the mean canopy water film thickness l_w . The percentage of each water film thickness bin is also given. The error bars show the first and third quartiles. (a) Vegetative periods. (b) Senescent periods.

Based on the analysis shown in Figure 5, the theoretical form of $g_{cut,wet,O_3,j}$ that would best reproduce both the observed levels and response of $V_{d,O_3,res}$ to l_w during senescence would be the one with a small or nil V_{bot} and a large and constant k (i.e. hypothesis H₁ with $V_{bot} < \sqrt{k_j D_{O_3,aq}}$). The effect of V_{bot} within the range of values obtained from the literature (Table 5) was only significant on V_{d,O_3} for very thin water films (below 1 μm, see Figure 5), which did not happen often in this study (less than 2 % of the wet conditions). Consequently only the effect of k on V_{d,O_3} could be characterised.

Using $V_{bot} = 0$ and a constant k (hypothesis H₁), the best agreement between modelled and observed deposition velocities was found with $k = 10^3$ s⁻¹ from April (Figure 11, left panels) to June (Figure 11, middle panels). However, during senescence, a larger value of $k = 10^5$ s⁻¹ gave a better agreement (Figure 11, right panels). Interestingly we were also able to match observed and modelled V_{d,O_3} with a variable k (hypothesis H₂) if V_0 was set to values that led to similar chemical reaction rates as in Figure 11_at mean l_w (i.e. $V_0 = 0.1$ m s⁻¹ and 10 m s⁻¹ before and during senescence respectively, see Figure 12). The main differences

between the two hypotheses happen at low mean water film thickness ($l_w < 0.1$ mm), where H_2 tends to provide modelled V_{d,O_3} values that are greater than H_1 , and usually overestimated compared to the observations (see Figure 12, e.g., on the 18th or 21st of April or 10th of June around midnight). As a consequence the comparison of modelled and versus V_{d,O_3} is slightly better for H_1 than for H_2 , with lower RMSE values (by about 0.1 m s^{-1}) as well as greater r^2 .

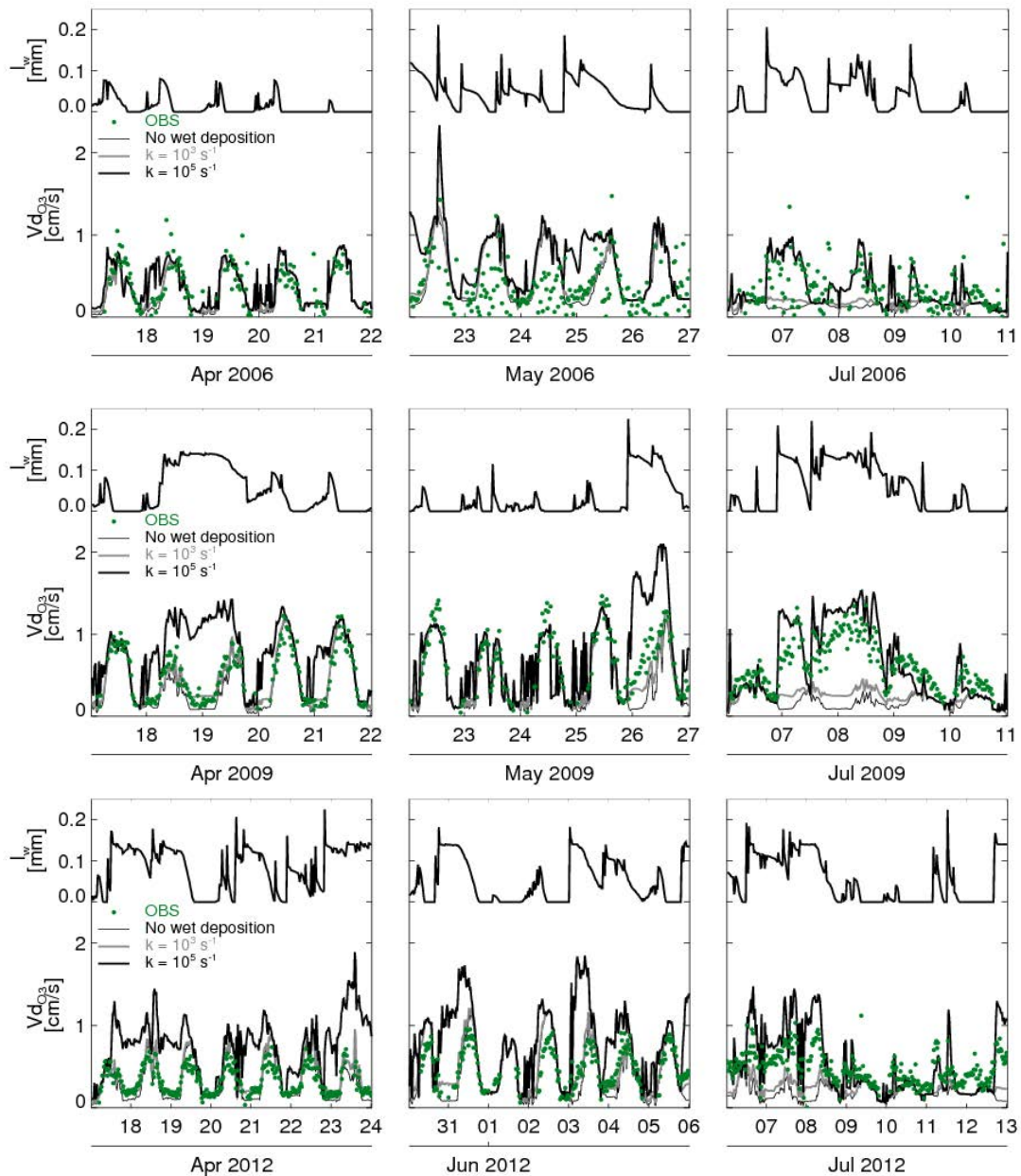


Figure 11. Time-series of mean water film thickness (l_w , top) and ozone deposition velocities (V_{d,O_3} , low) at three different periods in 2006, 2009 and 2012. Observed V_{d,O_3} (circles). Modelled V_{d,O_3} are shown assuming no deposition on water film (black thin lines) or assuming deposition on the water film following the Hypothesis H_1 (thick lines) with different values of the first order chemical constant in the water film (k).

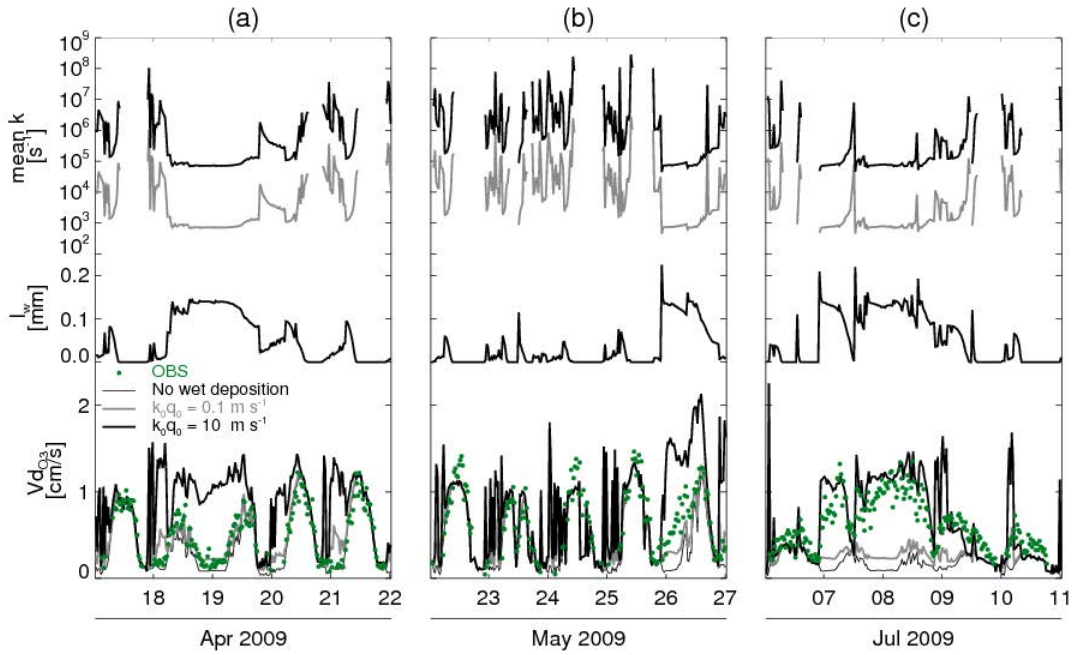


Figure 12. Time-series of mean chemical reaction rate (k , top), mean water film thickness (l_w , middle) and ozone deposition velocities (V_{d,O_3} , low) at three different periods in 2009 (a,b,c). Observed V_{d,O_3} (circles). Modelled V_{d,O_3} are shown assuming no deposition on water film (black thin lines) or assuming deposition on the water film following the Hypothesis H2 (thick lines) with different values of a chemical compounds quantity in the water film (q_0).

We also found that, when V_{d,O_3} was modelled using hypothesis H₁, it was insensitive to μ and responded only marginally to a change in $W_{f,max}$, i.e., only at times when the wet fraction (Eq. 1), rather than the leaf water thickness (Eq. 2), was modified (not shown). This only occurred during drying phases at night, where the canopy wetness duration (and thus the wet fraction) was directly related to the initial amount of water intercepted on the canopy (and thus to $W_{f,max}$). When hypothesis H₂ was used, V_{d,O_3} responded to changes in both μ and $W_{f,max}$, through a direct modification of l_w and thus k but this response was also very weak (not shown). We therefore concluded that only high levels of k (H₁) or V_0 (H₂) could explain the observed ozone deposition velocities on wet canopies during senescence.

II.5 Discussion

II.5.1 Is the residual O₃ deposition a stomatal or cuticular pathway?

Our results show that, when cuticular deposition on wet leaves is neglected in our model ($F_{O_3}^{cut,wet} = 0$), discrepancies remain between modelled and observed deposition velocities, that we entirely attribute to $F_{O_3}^{cut,wet}$. Our rationale is supported by the observation

that our model captures well the measured net CO₂ fluxes, even during senescence, which suggests that stomatal regulation, and thus ozone stomatal uptake, is correctly parameterised. However, during wet periods, i.e. when $F_{O_3}^{cut,wet} \neq 0$, the model-data mismatch on CO₂ fluxes becomes larger, with greater RMSE values (Figure 8), which emphasises the double difficulty of measuring eddy covariance fluxes and modelling leaf CO₂ exchange during rainy periods. It is possible that our model fails at simulating stomatal aperture when it rains and the vapour pressure deficit (VPD) is close to zero. However if it were the case, stomatal uptake would certainly be overestimated, as the Ball-Berry formulation for stomatal conductance (g_s) is unable to reproduce the plateau in the g_s -VPD relationship sometimes observed at low VPD and would tend to overestimate g_s in this range of VPD values (Dewar, 2002). The residual term $V_{d,O_3,res}$ would then be underestimated and entirely attributed to non-stomatal deposition.

Our rationale was also supported by the observation that, during senescence at least, the residual term $V_{d,O_3,res}$ was sensitive to changes in mean water film thickness (Figure 9), suggesting a playing role of wet surface dynamics in modelling this residual term. However, the simulations presented so far are based on the assumption that the ozone concentration in the sub-stomatal cavity ($C_{O_3,in}$) is zero. If the detoxification was incomplete in the sub-stomatal cavity and $C_{O_3,in}$ became positive we would get smaller stomatal uptake, and thus a larger residual term $V_{d,O_3,res}$, even at low l_w or when the canopy is completely dry. We could thus argue that the relationship between $V_{d,O_3,res}$ and l_w during senescence is a consequence of the assumption made on $C_{O_3,in}$. We tested this idea by performing extra simulations with MuSICA where apoplastic ascorbate concentrations were set to either 0.02 or 0.08 mol m⁻³. These values correspond to the minimum (midday) and maximum (night-time) values estimated by Tuzet *et al.* (2011) on the same ecosystem. With these new parameter values, and under dry conditions, ozone deposition velocity was reduced by 18.5% and 7.9% before senescence, but only by 9.3% and 3.6% during senescence, and the relationship between $V_{d,O_3,res}$ and l_w during senescence still held, but with even larger $V_{d,O_3,res}$ values, reinforcing the idea that l_w is a driving variable of $V_{d,O_3,res}$. We therefore conclude that $V_{d,O_3,res}$ represents more likely a cuticular than a stomatal pathway.

II.5.2 Does residual O₃ deposition occur on dry or wet cuticle?

Results from Figure 9 show that the residual O₃ deposition is large only during senescence and particularly when the canopy is wet. Results from Figure 10 also show an increase of the residual O₃ deposition with leaf water thickness mainly during senescence.

This led to the conclusion that this residual term was entirely caused by deposition on the wet cuticles. However, large residual O₃ deposition rates were also found under dry conditions, especially in 2009 (Figure 9), which may indicate that the dry cuticular uptake may also be underestimated by our model during senescence, at least in 2009. This may suggest two possibilities. Either some extra ozone deposition pathways have to be considered in our model such as the chemical reaction with volatile organic compounds emitted during senescence (Strong *et al.*, 2004), or our assumption that the leaf-level dry cuticular conductance for ozone ($g_{\text{cut,dry,O}_3,j}$) remains constant even during senescence must be reconsidered. An increase of ozone deposition on dry cuticles during senescence could indeed happen from the deterioration of the cuticle that should increase its permeability to ozone. However a cuticle that is more permeable to ozone should also lead to more water loss, and thus more cuticular transpiration. This is in contradiction with results in Fig. 4 showing that, during senescence in 2009, our model already slightly overestimates water vapour fluxes. Another possibility is that the number or location of reactive compounds inside the leaf cuticle increases during senescence, even on dry leaves. To test this hypothesis we modified our ozone deposition scheme on dry cuticles, by not linking it to cuticular transpiration but instead accounting for the destruction of ozone during its diffusion through the cuticle, using a diffusion-reaction equation similar to what we implemented in the water film. Such an ozone deposition scheme on dry cuticles was proposed by Tuzet *et al.* (2011), except that they did not distinguish wet and dry surfaces, but instead assumed that leaf cuticles contained a fixed number of reactive sites that could only be re-activated during rain events. They also did not test their model on senescent leaves but our results suggest that the reaction rate (or the number of reaction sites) would need to be increased during senescence. Indeed using this modified deposition scheme on dry cuticles, we were able to improve the agreement between the model and the measurements during senescence, but not before, where ozone deposition rates were then overestimated (data not shown). From this analysis we can therefore conclude that the residual ozone deposition highlighted in Figure 9 and Figure 10 is very likely caused by ozone deposition on wet, but probably also dry, cuticles that can be described by first-order reaction-diffusion equations with reaction rates that strongly increase during senescence.

II.5.3 Is the reaction rate in the water film constant or not?

The chemical reaction rate in the water film required to simulate V_{d,O_3} accurately during rain events was below 10^3 s^{-1} before senescence (Figure 11, left and middle panels) but

had to be increased up to 10^5 s^{-1} during senescence (Figure 11, right panels). Hypotheses H₁ (considering a constant compound concentration) or H₂ (considering a constant compound load on the leaf surface) both gave similar results, except that H₂ would lead to the occurrence of spikes at low water film thicknesses (Figure 12). It is therefore difficult to separate the two possibilities based only of V_{d,O_3} measurements. The nature of the chemicals that would react with ozone in the water film should however give us more information. Indeed the presence of volatile or short-lived compounds would favour hypothesis H₁ (provided that their rate of vaporisation or destruction is close to the evaporation rate) while the presence of non-volatile compounds would favour hypothesis H₂. According to Table A8, the reaction rate required is too large to be explained by compounds that would be deposited with rainwater but it is compatible with plausible levels of ascorbate (or other anti-oxidants) that would have leaked from the leaf apoplast and mixed with water on the leaf cuticles. Such leakage from the apoplast would therefore need to be higher in senescent leaves compared to young or mature leaves. Preliminary laboratory experiments on ozone deposition rates on leaf infusions before and after senescence seem to confirm this possibility (unpublished results). Then depending on the leakage rate, the reaction rate k could vary or not with water film thickness.

II.6 Conclusion

Three main conclusions can be drawn from this study:

The Ball-Berry stomatal conductance model implemented in MuSICA was able to capture most of the variations in water and CO₂ fluxes measured in a wheat field. It also allowed reproducing observed ozone deposition rates during full canopy development, even when the canopy was wet, with little contribution of the ozone deposition on leaf cuticles.

During senescence, extra ozone deposition rates were clearly needed that were shown to occur predominantly, but not only, on wet leaves.

This increase in O₃ deposition was well reproduced by adjusting the reaction rate of ozone in the water film to values corresponding to the reaction rate with ascorbate in the plant cells. We therefore hypothesise that during senescence, and especially when the leaves are wet, apoplastic anti-oxidants leak out to the leaf surface where they can react with ozone.

The main limitation of this work resides in the validation of the water film thickness magnitude and dynamics, which is a sensitive parameter. Efforts should be focussed on measuring this term, which is not only essential for modelling ozone deposition but also other atmospheric reactive compounds. The transfer of compounds from and to the leaf through the cuticle should also be better characterised, and especially during senescence. Our hypothesis should also be tested on a range of ecosystems to check whether ozone deposition is systematically larger on wet senescing vegetation.

A question also arises as to whether relatively fresh plant residues at the soil surface would also enhance ozone deposition and how this will interact with soil water. Controlled studies measuring ozone deposition to a range of senescing plants and soil organic matter composition would be desirable to generalize this study.

II.7 Annexes

Table A7. Parameters of the ozone deposition model: range of values from the literature and parameters used in this study.

Parameter	Symbol	Canopy or surface type	Value or range	Reference
Canopy maximum water storage	$W_{f, \max}$ [kg m ⁻² (leaf)]	-	0.05	SiB2 (Sellers <i>et al.</i> , 1996)
		-	0.08	(Deardorff, 1978)
		Needles-leaves	0.12-0.25 (canopy)	(Keim <i>et al.</i> , 2006)
			0.04-0.10 (leaf)	(Liu, 1998; Llorens and Gallart, 2000)
		Broad-leaves	0.05-0.12 (canopy)	(Keim <i>et al.</i> , 2006)
			0.03 (windy) - 0.16 (still air) (leaf)	(Liu, 1998)
Wheat	0.05-0.15 (canopy)	(Kang <i>et al.</i> , 2005)		
		Crops	0.03-1.6 (canopy)	(Breuer <i>et al.</i> , 2003)
Surface wettability exponent	μ		0.67	(Deardorff, 1978)
			1	(Rutter <i>et al.</i> , 1971; Whitehead and Kelliher, 1991)
Ozone adsorption velocity on cuticle	V_{bot} [m s ⁻¹]	Spruce whole wood board	5.0 10 ⁻⁵ (RH = 0%)	(Grontoft <i>et al.</i> , 2004)
			1.0 10 ⁻⁴ (RH = 50%)	(Grontoft <i>et al.</i> , 2004)
			1.7 10 ⁻⁴ (RH = 70%)	(Grontoft <i>et al.</i> , 2004)
		6.5 10 ⁻⁴ (RH = 90%)	(Grontoft <i>et al.</i> , 2004)	
Wheat	1.5 10 ⁻³ *	(Tuzet <i>et al.</i> , 2011)		
Cuticular permeability for water	V_{cut, H_2O} [m s ⁻¹]		2.5 10 ⁻⁶ - 2.7 10 ⁻⁵ (RH = 0%)	(Schreiber and Riederer, 1996)
			2.2 10 ⁻⁵ -2.9 10 ⁻⁴ (RH = 100%)	(Niederl <i>et al.</i> , 1998)

*estimated as the inverse of the minimum cuticular resistance

Table A8. First-order reaction rate constant of ozone with a range of compounds in water.

Compound	Chemical reaction constant (k_0) [m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	Compound concentration in water (C_{react}) [mol m ⁻³]	Parameter of constant quantity of reactive compounds * ($V_0 = q_0 k_0$) [m s ⁻¹]	First-order reaction rate constant	
				($k = C_{\text{react}} k_0$) [s ⁻¹]	
				min	max
OH	7 10 ⁻² (1)	10 ⁻⁴ ^e	9.8 10 ⁻¹⁰	7 10 ⁻¹¹	
NO ₂ ⁻	3.7 10 ² (2)	2 10 ⁻⁵ – 6 10 ⁻⁴ (6) ^a	1.04 10 ⁻⁶ -3.1 10 ⁻⁵	7.4 10 ⁻³	2.2 10 ⁻¹
S(IV)	~10 ⁵ (3) ^e	10 ⁻⁵ (7) ^a	1.4 10 ⁻⁴	1	7 10 ³
		10 ⁻³ - 7 10 ⁻² (11) ^c	1.4 10 ⁻⁴ -9.8 10 ⁻¹		
S ²⁻	3 10 ⁶ (2)	2 10 ⁻⁴ -5.6 10 ⁻¹ (8) ^d	8.4 10 ⁻² -2.4 10 ²	6 10 ²	1.7 10 ⁶
H ₂ S	3 10 ¹ (2)	1.18 10 ⁻³ (9) ^a	5 10 ⁻⁶	3.5 10 ⁻²	
CN ⁻	1-10 ² (2)	3.85 10 ⁻³ (10)	5.4 10 ⁻⁷ -5.4 10 ⁻⁵	3.8 10 ⁻³	3.8 10 ⁻¹
Fe ²⁺	8.2 10 ² (2)	2 10 ⁻⁴ -3 10 ⁻⁴ (11) ^a	2.3 10 ⁻⁵ -3.44 10 ⁻⁵	1.6 10 ⁻¹	5.7
		7 10 ⁻³ (13) ^b	8.04 10 ⁻⁴		
Mn ²⁺	1.5 (2)	1.2 10 ⁻² -7 10 ⁻² (14) ^b	2.5 10 ⁻⁶ 1.5 10 ⁻⁵	1.8 10 ⁻²	1 10 ⁻¹
I ⁻	10 ⁹ (4)	3.910 ⁻⁶ -3.910 ⁻⁵ (12) ^a	5.5 10 ⁻¹ - 5.5	3.9 10 ³	3.9 10 ⁴
Ascorbate	4.8 10 ⁴ (5)	3 (5) ^f	2 10 ¹	1.4 10 ⁵	
		0.02-0.08 (5) ^g	1.3 10 ⁻¹ 5.4 10 ⁻¹	9.6 10 ²	3.8 10 ³
Apoplast Content	-	-	-	10 ⁵ (15)	10 ⁶ (15)

^a Concentration reported in rain, ^b in dew, ^c in fog, ^d in ground/surface water, ^e pH=7, ^f in the leaf, ^g minimal and maximal values in the apoplast

* q_0 estimated from C_{react} , with water film thickness set to maximum canopy water storage $l_w = 1.4 \cdot 10^{-4}$ m

(1) (Staelin and Hoigne, 1982) (2) (von Gunten, 2003) (3) (Hoigné, 1998) (4) (Magi *et al.*, 1997) (5)(Tuzet *et al.*, 2011) (6) (Kieber *et al.*, 1998) (7) (Guiang Iii *et al.*, 1984) (8) (Bagarinao, 1992) (9)(INERIS, 2011),(Colorado (USA), near electric central) (10) (INERIS, 2011)(exposition threshold value) (11) (Jans and Hoigne, 2000) (12) (Whitehead, 1984) (13) (Sally, 2001) (14) (Arends and Eenkhoorn, 1990) (15) (Altimir *et al.*, 2008)

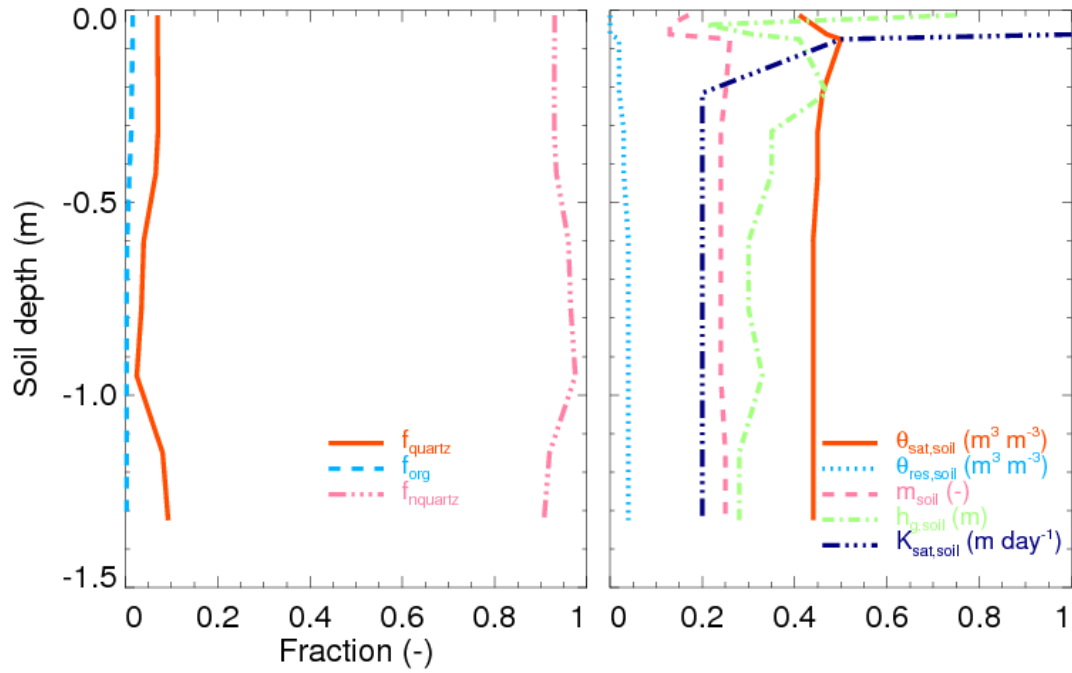


Figure A13. Soil composition (left): quartz (f_{quartz}), non-quartz (f_{nquartz}) and organic fraction (f_{org}) and soil water content parameters (right): soil moisture content at saturation ($\theta_{\text{sat,soil}}$), residual soil moisture content ($\theta_{\text{res,soil}}$), soil retention curve model parameter (m_{soil}), soil

Chapitre III. Variabilité temporelle et entre espèces végétales du taux de réaction chimique de l’ozone dans d’eau sur les feuilles estimé par modélisation

L’objectif de cette section est d’utiliser le modèle MuSICA et sa représentation mécaniste du dépôt d’ozone sur les films d’eau décrite dans le chapitre 2 pour analyser la variabilité du taux de réaction chimique de l’ozone dans l’eau (k) dans le temps et sa variabilité entre espèces végétales. Dans l’article qui constitue cette partie le modèle est utilisé sur 3 sites différents. En plus du blé à Grignon en 2009, utilisé dans le chapitre 2, des jeux de données obtenus sur deux autres couverts végétaux sont disponibles: l’un sur du hêtre à Hesse (près de Nancy) en 2011 et l’autre sur du pin au Bray (près de Bordeaux) en 2008.

Pour chaque jeu de données, 9 simulations ont été effectuées avec des taux de réaction chimique dans le film d’eau k variant de 10 à 10^9 s^{-1} . Pour chaque pas de temps le taux de réaction chimique optimal (k_{opt}) a été déterminé par interpolation linéaire de façon à faire correspondre les vitesses de dépôt d’ozone observées et modélisées.

La confrontation des flux d’eau et de CO_2 et de la vitesse de dépôt d’ozone simulés avec les observations en conditions sèches permet de valider le modèle de conductance stomatique sur le hêtre et le pin, comme cela a été fait sur le blé dans le chapitre 2. Concernant le dépôt d’ozone en conditions humides, on observe, comme dans le chapitre 2, une augmentation de k_{opt} au cours du temps. Pendant la période de croissance les valeurs de k_{opt} obtenues sont autour de $1\text{-}5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour la végétation à feuilles caduques (hêtre et blé). Des T-tests montrent toutefois que ces valeurs ne sont pas significativement différentes de zéro. Elles augmentent ensuite jusque $10^4\text{-}10^5 \text{ s}^{-1}$ pendant la sénescence. Pour la végétation à feuilles persistantes (pin) le taux de réaction reste constant tout au long de l’année mais est plus élevé que pour le blé et le hêtre ($1.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

En conclusion ce travail confirme une augmentation de k lors de la sénescence qui s’observe pour le hêtre, à feuilles caduques, et le blé. Ce résultat n’est pas en contradiction avec le fait que k soit constant sur la forêt de pin qui comporte un mélange d’aiguilles jeunes et âgées. L’étude sur les forêts demande à être confirmée sur d’autres espèces d’arbres et d’autres jeux de données.

Ozone chemical destruction in water films on leaves: a modelling study of its evolution and its variability between plant species

E. Potier, J. Ogée, E. Lamaud, D. LeThiec, P. Stella, J.-M. Bonnefond, P. Gross, N. Mascher, B. Loubet

III.1 Abstract

Quantifying ozone deposition on vegetation canopies is required to perform tropospheric greenhouse gas budgets as well as to evaluate the damage onto vegetation. Here we use a multi-layer, multi-leaf mass transfer model to partition ozone deposition between leaf stomata, cuticles and soil surfaces. Assuming that ozone deposition to water films on the leaf cuticles is a combination of dissolution, diffusion and chemical reaction, we infer reaction rate in this water (k) by comparison with measured ozone deposition velocity. The model was evaluated against 1-year datasets of ozone, CO₂ and evapotranspiration flux measurements over a winter wheat field, a beech and a pine forest in France. This study shows that for deciduous vegetation (wheat and beech), k was significantly larger during senescence ($\sim 10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$) than during the growing season ($\sim 1-5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$). Over the evergreen pine forest, k was constant with time but significantly larger ($1.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) than over the deciduous canopies at growth stage. We explain these results by the release of reactive compounds at the leaf surface during the leaf decomposition process. Whether these compounds are antioxidants leaking out of a porous cuticle (like ascorbate), or whether they are dissolved VOCs emitted by decomposing leaves cannot be concluded from this study and should be studied experimentally.

III.2 Introduction

Ozone is a strong oxidant for living organisms and a major tropospheric greenhouse gas. Worldwide, the concentration of tropospheric O₃ has doubled since preindustrial era (Anfossi and Sandroni, 1997; Vingarzan, 2004) and is expected to increase 2- to 4-fold in the next century (Vingarzan, 2004). Understanding the mechanisms of ozone sources and sinks in

the troposphere is required to improve our predictions of tropospheric ozone concentrations and its consequences on climate and living organisms. Amongst them more knowledge in deposition on vegetation surfaces still should be acquired.

Ozone deposition on vegetation is commonly partitioned into several pathways: through leaf stomata (and subsequent destruction within the leaf apoplasm and impacts in the cell), onto leaf cuticles or soil surfaces, and as chemical reactions with atmospheric compounds in the canopy air space. Soil-vegetation-atmosphere models with varying degrees of complexity are being developed to represent the different processes involved in each pathway. In these models, the vegetation can be simply represented by a single, big leaf, or as two vegetation layers (Emberson *et al.*, 2000; Stella *et al.*, 2011b; Tuzet *et al.*, 2011) but multilayer vegetation models also exist (Launiainen *et al.*, 2013; Rannik *et al.*, 2012; Wolfe *et al.*, 2011).

From experimental observations, it has been suggested that ozone deposition on leaf cuticles was enhanced by high relative humidity or the presence of liquid water on the leaf surface, although the underlying mechanism is not yet understood (Altimir *et al.*, 2006; Coyle *et al.*, 2009; Fuentes *et al.*, 1994; Lamaud *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2002a). MuSICA, a multi-layer, multi-leaf mass and energy transfer model (Ogée *et al.*, 2003) was adapted to predict stomatal, cuticular and soil ozone deposition on vegetation canopies (Potier *et al.*, 2014b). The key innovation of this model is the ability to explicitly represent ozone deposition on wet leaf cuticles, i.e., the dissolution, diffusion and chemical reaction of ozone inside water films on leaf surfaces. This model was chosen notably because it explicitly simulates the processes of rain interception, throughfall and evaporation at different depths within the vegetation canopy, unlike other multi-layer ozone deposition models used mostly to represent chemical reaction in the canopy air space (Launiainen *et al.*, 2013; Rannik *et al.*, 2012; Wolfe *et al.*, 2011). A previous study using MuSICA (Potier *et al.*, 2014b) showed that the first-order chemical reaction rate of ozone in the leaf water film (k) had to vary from 10^3 s^{-1} in growing period, but probably not significantly different from zero, up to 10^5 s^{-1} towards the end of the senescing period to accurately reproduce observed ozone deposition over a wheat field. This suggested that reacting chemical species are present in the water film at the leaf surface during this period. Potier *et al.* (2014b) hypothesised that part of the leaf content was leaking out from the leaf during wet periods. This reaction rate k seemed also to vary with the water film thickness. To test whether these findings, which were obtained over a

single ecosystem type at one site, can be generalised, the same approach needs to be expanded over other sites and ecosystems.

In this study we evaluate k with the MuSICA model at 3 contrasted sites in terms of canopy structure and leaf phenology: a winter crop, a mature broadleaf deciduous forest and a mature evergreen needle leaf forest with an herbaceous understorey. The MuSICA was used to simulate ozone deposition to the ecosystem. The chemical reaction rate of ozone in the water film at the leaf surface (k) was fitted so that the modelled ozone deposition matches the measured one. The retrieved temporal variations of k for the three ecosystem types are analysed in terms of canopy developmental stage and water film thickness. The averaged values of k are compared between plant species and discussed.

III.3 Material and methods

III.3.1 The MuSICA model

The MuSICA model (Ogée *et al.*, 2003) is a multi-layer, multi-leaf, soil-vegetation-atmosphere transfer model computing the exchanges of energy, CO₂, water and their stable isotopes in the soil-vegetation-atmosphere continuum. The model considers several vegetation classes in each layer according to their light regime (sunlit or shaded), age (days or years depending on the species) and water status (wet or dry). The terrain is assumed to be flat (no horizontal advection) and the vegetation horizontally homogeneous (no clumping beyond the shoot/whirl level).

The radiative transfer model is based on the radiosity method and supports multiple species in each vegetation layer (Sinoquet and Bonhomme, 1992; Sinoquet *et al.*, 2001), with either needle leaves (Smolander and Stenberg, 2003) or broad leaves (Myneni *et al.*, 1989). Turbulent transfer inside the canopy is described by the Lagrangian one-dimensional turbulent dispersion model of Raupach (1989) with the parameterisations of Massman and Weil (1999). This dispersion model is coupled to an energy, water and CO₂ leaf-air exchange model for each leaf type in each layer, that combines a photosynthesis model (Farquhar *et al.*, 1980), a stomatal conductance model (Ball *et al.*, 1987; Leuning, 1995), a boundary-layer conductance model (Grant, 1984; Nikolov *et al.*, 1995) and a leaf energy budget model.

In the soil, a multilayer coupled heat and water transport scheme is used (Braud *et al.*, 1995) that takes into account root water uptake and redistribution (Domec *et al.*, 2012). Leaf water potential is also estimated by mass balance between root water uptake, leaf transpiration and internal water storage (Williams *et al.*, 2001). When leaf water potential falls below a species-specific threshold stomatal conductance, leaf photosynthetic capacity and root hydraulic conductivity are down regulated to empirically simulate the response of plant function to drought (McDowell *et al.*, 2013). Canopy rain interception and water storage on leaf surfaces are computed in each vegetation layer using a water balance equation and the concept of maximum storage capacity (Rutter *et al.*, 1971). The leaf fraction covered with liquid water and the water film thickness is computed as in Potier *et al.* (2014b). All parameters are summarised in Table A12 and Table A13.

Ozone deposition to the stomates, the cuticles (wet and dry) and the soil were included in MuSICA as detailed in Potier *et al.* (2014b). Stomatal and dry cuticular conductances for ozone are taken proportional to those for water vapour (Potier *et al.*, 2014b) with corrections to account for differences in molecular diffusivities of water vapour and ozone in air. Ozone soil deposition is parameterised as in Stella *et al.* (2011a) with parameters in Table A13. Leaf conductance for ozone on wet cuticles is modelled mechanistically, accounting for ozone dissolution, diffusion and chemical reaction into the water film as detailed in Potier *et al.* (2014b).

III.3.2 Experimental data

In order to test the model described above, we used datasets collected at 3 different locations: an evergreen needle leaf forest in 2008 (*Pinus Pinaster*, LeBray, 20 km SW from Bordeaux), a deciduous broadleaf forest in 2011 (*Fagus Sylvatica*, Hesse, 60 km East of Nancy) and a winter wheat crop in 2009 (*Triticum*, Grignon, 20 km West of Paris), sown the 17 October 2008 and harvested the 31 July 2009 (DOY 211), and which received fungicide the 24 April and 29 May 2009. The 3 sites are part of the CARBOEUROPE-IP (<http://www.carboeurope.org>) European project within the framework of the global network FLUXNET (<http://daac.ornl.gov/FLUXNET/>).

At each site eddy covariance fluxes of sensible (H) and latent heat (LE), carbon dioxide (F_C) and momentum (τ) were measured at a reference height above the canopy with a 30 min time step, using a three dimensional sonic anemometer (R2 or R3, Gill, UK) and an

H₂O/CO₂ infrared gas analyser (IRGA, LI6200 or Li7500, Licor, USA), and processed following the CarboEurope methodology (Aubinet *et al.*, 2000). The detailed methodology used at each sites can be found in Berbigier *et al.* (2001) for Le Bray, Granier *et al.* (2008) for Hesse, and Loubet *et al.* (2011) for Grignon.

The O₃ deposition velocity (V_{dO_3}) was measured at the same height by eddy covariance with a fast ozone chemiluminescence analyser (D. Auble, NOAA) and computed according to Lamaud *et al.* (2009) and Stella *et al.* (2012) as $V_{dO_3}(z_{ref}) = -\overline{w'V_{O_3}'} / V_{O_3}(z_{ref})$. Here $\overline{w'V_{O_3}'}$ is the covariance between vertical wind speed and fast ozone sensor signal, and $V_{O_3}(z_{ref})$ is the averaged ozone signal from the fast ozone sensor over 30 minutes. Additional high pass losses corrections were applied to ozone fluxes when required. Ozone absolute concentration was measured with UV absorption analysers (41M or 42M, Environment SA, France). The main sites characteristics and the selected periods are given in Table 9. The measurements used for the model inputs are: air pressure, temperature and specific humidity, wind speed, CO₂ and O₃ concentrations at the reference height, surface incident shortwave and long wave radiations, rainfall and snowfall. Senescent periods were defined in this study when CO₂ flux measurements decreased.

The model was evaluated against measured latent (LE) and sensible heat (H) fluxes, CO₂ gross primary production (GPP, estimated from NEE, and partitioning the flux with the approach of Reichstein *et al.* (2005) as well as net radiation, and ground heat fluxes. Concerning ozone deposition, the modelled and measured deposition velocities are compared at the reference height $V_{d,O_3}(z_{ref})$.

Table 9. Main characteristics of the experimental sites and selected periods in this study.

Site	Year	Vegetation type	Vegetative Period	Senescent period	Maximum vegetation height	Measurement height
Le Bray	2008	Pine forest	days 1-365	-	18.8 m	41 m
		Molinie	days 1-182	days 160-182	1.2 m	
Grignon	2009	Wheat crop (Premio)	days 91-212	days 177-212	0.86 m	3.2 m
Hesse	2011	Beech forest	days 91-300	days 153-300	22 m	6 m

III.3.3 Determination of chemical reaction rate of ozone in the water film

We assumed that ozone in the water film was undergoing a constant first-order reaction rate (k , s^{-1}), which corresponds to the situation where ozone reacts with compounds whose concentrations remain stable, regardless of the water film thickness (e.g. compound evaporating at the same rate as water). For each time step k was adjusted by matching the measured and modelled ozone deposition velocity $V_{dO_3}(z_{ref})$. Numerically, this was performed by running nine simulations ($i = 1..9$) for each dataset, with $k = 10^i s^{-1}$ and retrieving the modelled $V_{dO_3}(z_{ref})(i)$. Then, the optimal first-order reaction rate (k_{opt}) was determined by linear interpolation of the function $k_i = f(V_{dO_3}(z_{ref})(i))$ at the point $V_{dO_3}(z_{ref})\{ \text{measured} \}$ (see Figure 14). The outliers were removed. This method assumes that ozone stomatal and soil deposition were adequately modelled, and that chemical reaction in the water film is the only process behind the variation of the residual ozone deposition.

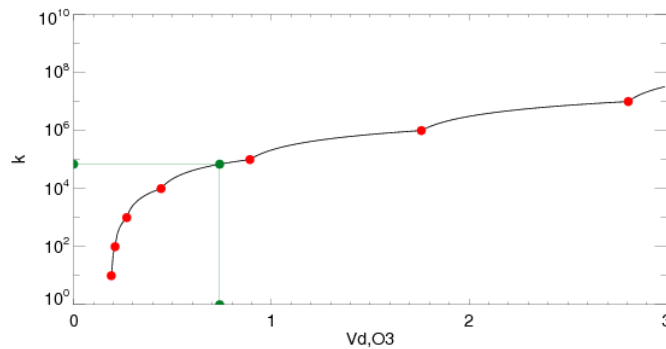


Figure 14. Example of the linear interpolation procedure used to retrieve the chemical reaction rate (k). k is plotted as a function of the modelled ozone deposition velocity ($V_{dO_3}(z_{ref})$) (red points). The black line represents the linear interpolation. The chemical reaction rate that matches the observed ozone deposition velocity corresponds to the green point.

III.4 Results

III.4.1 Model evaluation of water and CO₂ fluxes

Model evaluation against observations of latent heat flux (LE) and growth primary production (GPP) was performed separately for dry and wet.

Under dry conditions, modelled LE and GPP (Figure 15) agree reasonably well with measurements, with coefficients of determination (r^2) of 0.78 or larger and maximum RMSE values of 49 $W m^{-2}$ for LE and 4.3 $\mu mol m^{-2} s^{-1}$ for GPP . The slopes of the regression lines are

also close to unity in most cases, and in the range of 0.85 to 1.46. For the model tends to overestimate the large fluxes for GPP and LE on pine and beech.

Under wet conditions the agreement between observed and modelled GPP is good at all sites with coefficients of determination (r^2) of 0.66 or larger, and maximum RMSE values of $3.6 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Over wheat, the agreement between observed and modelled LE is also good. On pine and beech the agreement between modelled and observed LE is bad under wet conditions with correlation coefficient lower than 0.47. The modelled LE overestimates the measurements under wet conditions with a slope of 2.2 on beech. This overestimation is probably due to high frequency damping during wet conditions in the 40 m tube separating the ultrasonic anemometer and the IRGA analyser at this site Granier *et al.*(2008).

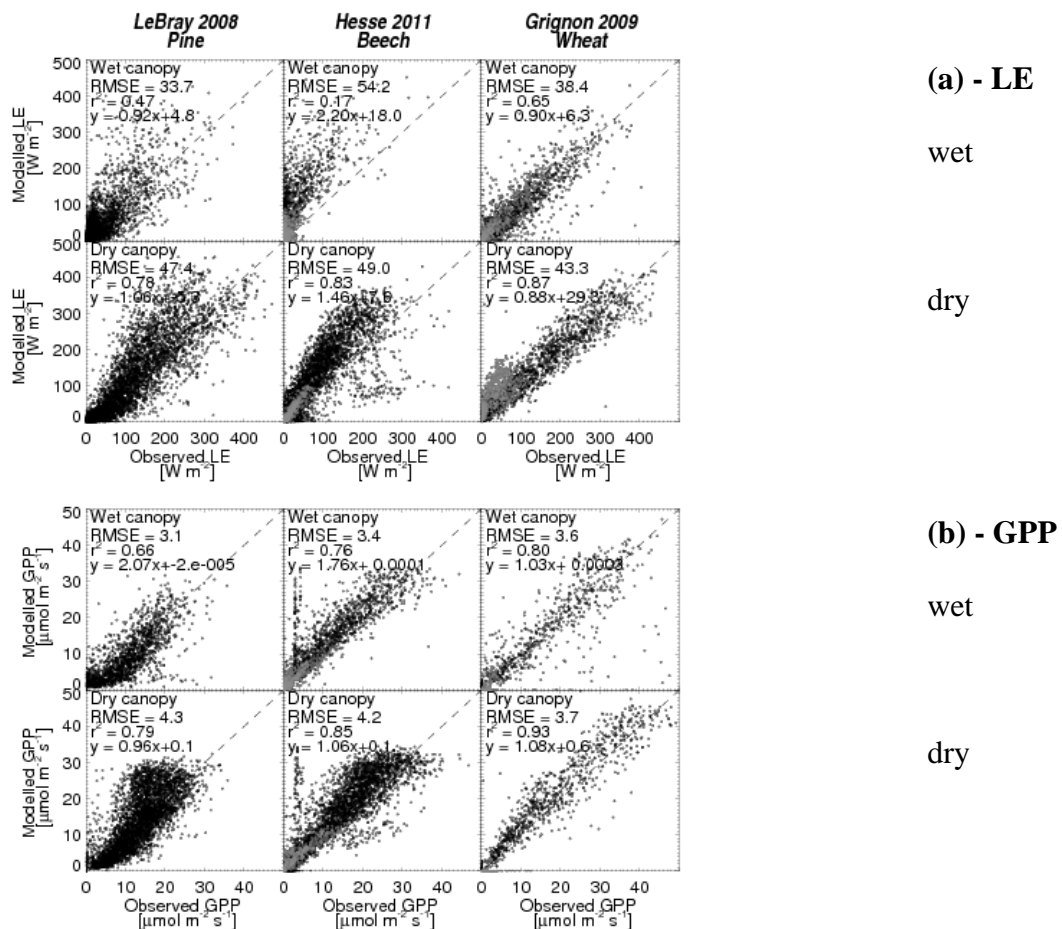


Figure 15. Modelled versus observed latent heat fluxes (LE) (a) and growth primary production (GPP) (b) for the three sites. Periods when the simulated canopy was dry (i.e. total canopy water storage is zero) or wet (i.e. total canopy water storage is positive) are distinguished. Senescent periods are represented in grey points.

Based on this comparative analysis of modelled and measured *GPP* and *LE* fluxes, we conclude that (1) water vapour fluxes are well simulated during wet periods, suggesting a good representation of canopy interception and evaporation processes, except over the beech forest where there is a suspicion that *LE* measurements were underestimated and (2) CO_2 fluxes are well represented during dry periods, suggesting a good representation of stomatal and dry cuticular CO_2 exchanges even during senescence. We therefore hypothesize that ozone stomatal and dry cuticular exchanges should be well captured by our model.

III.4.2 Weight of the ozone deposition to wet cuticles

To evaluate the magnitude of ozone deposition to the wet cuticles, we simulated V_{d,O_3} considering no ozone is deposited in the water layers on the leaves (Figure 16). The model then tend to better simulate V_{d,O_3} over the short wheat canopy than the forest sites (r^2 are better, see Table 10). In general, the model also fits better the measured V_{d,O_3} under dry conditions and under wet conditions during the growing season, than under wet conditions during senescence. Indeed, the model then underestimates strongly ozone deposition. This underestimation, while *GPP* and *LE* fluxes are rather overestimated in these conditions (Figure 15), shows that there is an additional pathway for O_3 deposition than stomata and soil, and that this additional pathway is dominant under wet and senescing conditions.

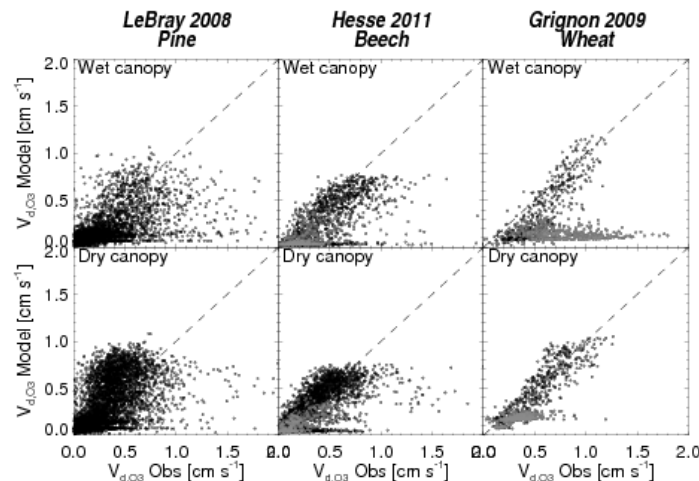


Figure 16. Modelled *versus* observed ozone deposition velocity considering no ozone is deposited in the water layers on the leaves. Periods when the simulated canopy was dry i.e. total canopy water storage is zero (low) or wet i.e. total canopy water storage greater than $W_{f,\text{max}}/2$ (top) are distinguished. Senescent periods are represented with grey points. The regression statistics are given in Table 10

Table 10. Regression statistics of modelled versus observed ozone deposition velocity considering no ozone deposited in the water on the leaves. Growing and senescent, wet and dry periods are distinguished.

	Le Bray Pine		Hesse Beech		Grignon Wheat		Hesse Beech		Grignon Wheat	
	dry	wet	dry	wet	dry	wet	dry	wet	dry	wet
	growing period						senescence			
RMSE	0.24	0.28	0.14	0.20	0.19	0.23	0.17	0.25	0.17	0.65
r²	0.29	0.25	0.51	0.48	0.72	0.61	0.54	0.49	0.48	0.00
intercept	0.15	0.11	0.09	0.00	0.07	-0.01	0.06	-0.02	0.01	0.18
slope	0.61	0.30	0.68	0.65	0.88	0.83	0.66	0.61	0.62	-0.04
nb days										
period	1-365		91-153		91-177		153-300		177-212	

III.4.3 Inferred ozone chemical reaction rates k_{opt} in the water film

Running medians of k_{opt} at water film thicknesses at less 80% of maximum canopy water storage were ranging from 10^3 to $1.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ at the three sites during the growing periods (Table 11) and increased during senescence in wheat and beech (Figure 17a). On wheat, the increase was progressive from 10^3 in April to around 10^5 s^{-1} in July. On beech k_{opt} was constant around $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ from April to October, and then progressively increased up to 10^5 s^{-1} in December. On pine k_{opt} was more variable from week to week as shown by the larger quantiles but no trend was observed with time with an average around $1.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ throughout the year.

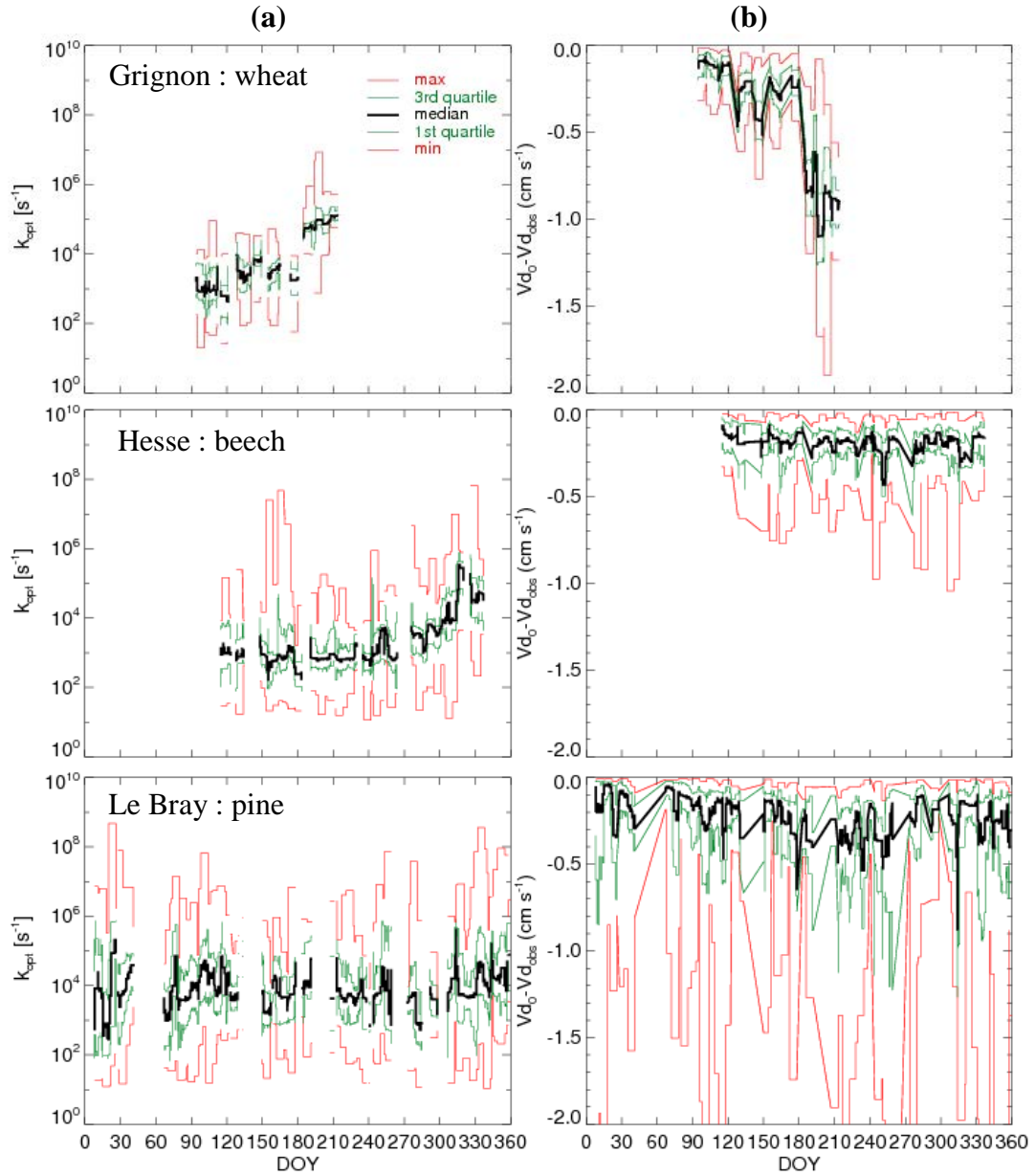


Figure 17. Running statistics over 5 days of the interpolated chemical reaction rate (k_{opt} , (a)), and residual ozone deposition velocity ((b) $V_{d_0} - V_{d_{obs}}$, modelled without deposition on wet leaves, minus $V_{d_{obs}}$, observed ozone deposition velocity) filtered for mean water film thickness greater than $0.8 W_{f,max}$ at the three sites.

The median values of k_{opt} during the growing seasons for the three sites show significant differences. The differences between k_{opt} during the growing season and the senescence are also significant for the wheat and beech canopies (Table 11). For the wheat and beech canopies, k_{opt} is not significantly different from 0 during the growing season. Moreover the difference between observed V_{d,O_3} and modelled without deposition to the water films is not significantly different from zero for the wheat during the growing season, showing that this pathway is negligible during that period (Table 11). Contrary to on wheat,

on beech the increase of k_{opt} with senescence was not a consequence of an increase of the residual ozone deposition velocity (Figure 17b). The data were very scattered on pine for both k_{opt} and the residual ozone deposition velocity.

Table 11. Summary statistics of the difference between observed and simulated deposition velocity assuming no chemical reaction in the water film (V_{d,O_3} Obs. – Sim.) and the chemical reaction rate (k_{opt}). Q25 and Q75 are the 25 and 75 percentile. A T.test was performed to test whether the mean was significantly different from zero (***) means $p < 0.001$, ** means $p < 0.01$, no symbol means not significantly different). A paired T-test was also performed to see whether k was significantly different between datasets. Similar letter between datasets denote that the two k are not significantly different.

	V_{d,O_3} Obs. - Sim. With $k = 0$ cm s ⁻¹					k_{opt} s-1				
	Pine	Beech	Wheat	Beech	Wheat	Pine	Beech	Wheat	Beech	Wheat
	growing period			senescence		growing period			senescence	
median	0.03	0.03	0.04	0.09	0.20	14800	900	5000	13000	87200
mean	0.07	0.05	0.07	0.18	0.32	20700	1900	8100	24800	142400
stddev	2.31	0.22	0.17	0.69	0.35					
Q25	-0.10	-0.05	-0.05	-0.01	0.08	2800	400	1900	3600	53200
Q75	0.21	0.17	0.18	0.24	0.49	99400	5800	21100	95400	320200
nb data	15771	2700	985	2698	1072	2773	765	319	914	367
T.test	**	***		***	***	***			***	**
Paired T.test						<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>ad</i>	<i>e</i>
nb days	366	56	22	56	22	366	56	22	56	22
period	1-365	170-226	158-180	280-336	188-210	1-365	170-226	158-180	280-336	188-210

III.5 Discussion

III.5.1 Ozone chemical reaction rate in water during growing periods

The median chemical reaction rate of ozone in the water film during growing periods was around $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ in Grignon, 10^3 s^{-1} in Hesse and around $1.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ in Le Bray (Table 11, Figure 17). Student T-tests show that (1) the modelled V_{d,O_3} is not significantly different from the case where $k = 0$ at Grignon (wheat) during the growing season, and that k is not significantly different from 0 in Grignon and Hesse during the growing season. The order of magnitude of k_{opt} is in agreement with the few reported experimental measurements in fresh water (Hoigné, 1998) and in rainwater (Potier *et al.*, 2014a). It is however much higher than the reported theoretical reaction rates of ozone with most of the chemical compounds dissolved in water at concentrations representative of wet deposition measurements, with the exception of iodide and sulfur compounds (see Table 5 in (Potier *et al.*, 2014b)). As iodine is more concentrated in sea water than in terrestrial rocks, seaside environment may therefore exhibit larger iodine deposition rates (Baker *et al.*, 2001), which may explain the significantly

larger k_{opt} found in Le Bray (which is nearby the Atlantic Ocean), compared to the two other sites (Table 11).

However, bearing in mind that k was not significantly different from 0 at Hesse and especially Grignon, the higher reactivity in water films on leaves when compared to reactivity of pure water may also be explained by the fact that on leaves, the water contains metabolic compounds leaking out of the leaves through the cuticle (Niinemets *et al.*, 2014; Riederer *et al.*, 2002; Tukey, 1970; van der Wal and Leveau, 2011) or through stomatal leakage (Tukey, 1970). The latter process was not fully demonstrated yet but is quite probable according to Burkhardt (2010). Since these compounds, contain powerful anti-oxidants such as ascorbate, with a large reactivity with ozone (Hove *et al.*, 2001; Plöchl *et al.*, 2000; Teklemariam and Sparks, 2006), even a small concentrations could increase k drastically in the water films. Similarly VOC can diffuse through the cuticle and are also deposited on the leaves which would constitute a pool of compounds being reactive to ozone (Niinemets *et al.*, 2014).

III.5.2 Interpretation of the inferred ozone chemical reaction rate in water during senescence

During senescing period, k_{opt} was found to increase significantly in beech and wheat by one order of magnitude, to reach $1.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ and $8.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ respectively (Table 11, Figure 17). These higher reaction rates are comparable to what was reported for ascorbate in leaves (Hove *et al.*, 2001; Plöchl *et al.*, 2000; Teklemariam and Sparks, 2006; Tuzet *et al.*, 2011) or for apoplastic content as a whole (Altimir *et al.*, 2008). The hypothesis we formulate is that the reactivity at the leaf surface increases because the leaf content (apoplast, cell content) is leaking out at a certain stage of senescence. This can start when the stomata become less functional (Chen *et al.*, 2013) or the cuticle becomes permeable (Barr *et al.*, 1997), but also when the cell break down. The fact that the observed ozone deposition velocity mainly increases during wet periods and not during dry periods (Figure 16), can be explained by the fact that water is required for the enzymatic activity to occur but also for the reactive compound to diffuse to external surfaces (David *et al.*, 2009; Nemitz *et al.*, 2000). Since towards the end of the senescing period, the leaves are mainly dried out, it hence requires water to dilute their content and also maintain the enzymatic activity.

It should also be noted that k_{opt} in the pine and the senescing beech forest are not significantly different from each other (Table 11), which is compatible with our hypothesis,

since in the pine forest there is a fraction of senescing needles which would thence behave similarly as the senescing leaves in the beech forest and the wheat canopy.

III.5.3 Other mechanisms that could explain increased ozone deposition during senescence

Additionally, VOC may be emitted by senescing leaves and react with ozone in water pools. For instance Sun *et al.* (2012) have measured a peak in methanol emissions at the late stage of senescence, with fluxes up to $10 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, of the same order as the maximum daily ozone flux. Methanol is a known degradation product of cell wall pectins, which is therefore released when the leaf tissues decompose (Micheli, 2001). Measurements of ozone fluxes and VOC emissions reported by Goldstein *et al.* (2004) during a thinning experiment in a California pine forest suggests that decomposing plant tissues (from the masticated wood) may show very large emission of some VOCs. They further suggest that 4,8-dimethyl-1,3,7-nonatriene, α -farnesene, and β -farnesene would be good candidates for reaction with O_3 although the reaction rates are unknown. These compounds have been identified as emitted from a range of species when damaged by insects and could therefore be emitted by many species during tissue decomposition at the end of the senescence (Pare and Tumlinson, 1999). Our study is not in contradiction with these results: indeed, VOC emissions which are linked with plant tissues decomposition therefore needs water to occur for enzymatic production but also because damage of storage pools by rainfall event (Laothawornkitkul *et al.*, 2009a), which would explain why O_3 deposition would increase during wet periods.

III.5.4 Can residual ozone deposition be explained by in-canopy reaction with NO?

In short canopies like wheat, the transport time is most of the time too short to let enough time for O_3 reaction with known biogenic VOCs and NO to occur, although the canopy shading favors O_3 destruction by NO as the back-reaction producing O_3 by photodegradation of NO_2 would then become smaller. In Grignon, Stella *et al.* (2012) have shown that reaction with NO emitted by the soil would represent at most a few percent of the ozone flux. Lamaud *et al.* (2009) have shown that above a taller maize canopy at the same site reaction with advected NO could explain observed residual O_3 flux but for NO concentrations which are larger than ~ 2 ppb. Since at Grignon, the NO concentration is most of the time smaller than 1 ppb, when the wind is blowing from west, and since also usually the NO

concentration is smaller in July and August due to holidays, the observed increase in ozone deposition observed during senescence cannot be explained by reaction with NO.

In the case of forests the chemical destruction of ozone in the gas phase could be non-negligible, because of the larger transport time scale in these canopies due to the larger air volume and lower turbulence especially near the forest floor (Kalogridis *et al.*, 2014; Rannik *et al.*, 2009; Wolfe *et al.*, 2011). In Hesse beech site experiences, pollution episodes with larger NO_x concentrations and reaction with O₃ may occur. The NO_x concentration observed at a regional air quality observation site in 2011 also showed an increase in November (Plaine de Woëvre, Jonville, ATMOLOR). Advected NO₂ may also contribute to NO increase in the canopy by photo-dissociation as reported by Seok *et al.* (2013) in a mixed hardwood forest. The soil may also emit NO: Gasche and Papen (2002) have reported large emissions of NO from forest soils from 10 to 20 nmol m⁻² s⁻¹, with the largest emissions measured during the summer. Hence, in Hesse, O₃ reactions with NO may occur, although they can hardly explain the seasonality of k_{opt} , which is correlated with senescence. It is also unlikely that NO reaction with O₃ only occur during wet periods.

III.5.5 Comparison with previous work

Launiainen *et al.* (2013) have analyzed ozone deposition fluxes measured over a Scots pine with a multi-layer model which is however quite different from MuSICA to represents transport in the canopy. With the additional information of an understory ozone flux measurements, they have interpreted the measured fluxes with several hypotheses on non-stomatal: a sink at leaf and soil surfaces, a sink in the understory and a balance between a first order kinetic sink and a photochemical production of ozone. Their results suggest that the third hypothesis occurs in the canopy air space during the day under dry conditions, with a reaction constant $\sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and that soil uptake is insignificant. On the contrary, in our study we find that under dry conditions, the non-stomatal ozone deposition is small. Using another multi-layer modelling approach, with a more advanced chemistry model, Wolfe *et al.* (2011) have come to a somewhat similar conclusion as Launiainen *et al.* (2013) that an unidentified very reactive VOC (VRVOC) may explain the observed non-stomatal O₃ destruction in the canopy. The magnitude of the VRVOC emission would be as much as 30 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Wolfe *et al.* (2011) use a stomatal uptake model which may give smaller stomatal ozone uptake than MusiCA. Our study may therefore differ in giving a larger

stomatal term and hence leading to a smaller non-stomatal deposition term than in Launiainen *et al.* (2013) and Wolfe *et al.* (2011).

III.6 Conclusions

The ozone deposition to the leaf cuticles was inferred on three contrasting vegetation canopies using a multi-layer ecosystem process based model. With the hypothesis of that ozone deposited to wet surfaces experience chemical reaction in water, this chemical reaction rate (k) was inferred. We found contrasting values of the k in the three ecosystems: the lowest reaction rate occurred in the beech forest (10^3 s^{-1}) and the wheat ($5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) canopy during the growing season, while it was significantly higher in the pine forest ($1.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). We further found that k increased significantly during senescence in the wheat ($1.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) and beech ($8.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) ecosystems.

We explain these results by the release of reactive compounds at the leaf surface during the leaf decomposition process. Whether these compounds are antioxidants present in the leaf cells, like ascorbate or dissolved VOCs emitted by decomposing leaves cannot be concluded from this study. Experimental work should be performed to confirm these findings and elucidate the compounds interacting with ozone during the senescence process.

III.7 Acknowledgements

This work has been financed by the European Commission projects ECLAIRE-IP, NitroEurope-IP, CarboEurope-IP, French national projects ANR-Vulnoz, French-German project INSU-CNRS Photona, region Ile de France project R2DS. We are grateful to Dominique Tristan of the AgroParisTech Farm for lending his field for the Grignon Experiment.

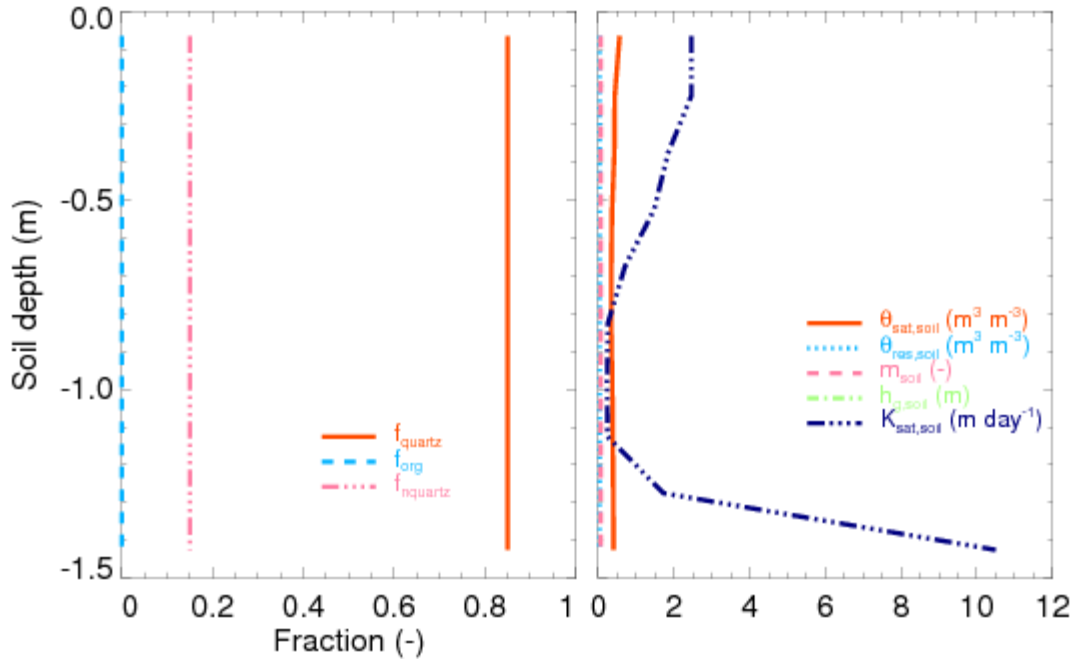
III.8 Annexes

Table A12. Vegetation model parameter values. When young and old values are distinguished, parameters linearly varied between these two values from growth beginning to senescence beginning (see Table 9)

Symbol	Description	Unit	Pine	Molinia	Beech	Wheat
$z_{root,max}$	Maximum rooting depth	m			1.2	1.40
$L_{root,mean}$	Mean length root density	cm cm ⁻³			0.148	1.0
$r_{root,mean}$	Mean fine root radius	mm	0.35	0.35	0.35	0.35
$R_{root,xylem}$	Fine root intrinsic hydraulic resistance	s m ⁻¹	3 10 ¹²	3 10 ¹²	2 10 ¹²	3 10 ¹²
W_{plant}	Internal water storage capacity	kg m ⁻²	0.14	0.01	0.1	0.01
$\chi_{leaf,young}$	Shoot clumping/leaf inclination index (young)	-	0.76	-0.4	-0.2	-0.8
$\chi_{leaf,old}$	Shoot clumping/leaf inclination index (old)	-	0.16	0.15	-0.2	-0.4
$\rho_{L,vis}$	Leaf reflectance (visible)	-	0.09	0.105	0.05	0.105
$\rho_{L,nir}$	Leaf reflectance (near-infrared)	-	0.454	0.577	0.32	0.577
$\tau_{vis,young}$	Leaf transmittance (young, visible)	-	0.014	0.070	0.11	0.07
$\tau_{nir,young}$	Leaf transmittance (young, near infrared)	-	0.214	0.248	0.26	0.248
$\tau_{vis,old}$	Leaf transmittance (old, visible)	-	0.014	0.220	0.11	0.22
$\tau_{nir,old}$	Leaf transmittance (old, near-infrared)	-	0.214	0.375	0.26	0.375
ϵ_L	Leaf emittance	-	0.98	0.98	0.97	0.98
$C_{D,canopy}$	Canopy drag coefficient	-	0.2	0.2	0.2	0.2
l_{leaf}	Leaf size	m	0.0024	0.006	0.05	0.01
l_{shoot}	Shoot size	m	0.24	0.06	0.2	0.06
$C_{D,shoot}$	Shoot shelter factor	-	2.1	1.3	2	1.3
$V_{max,25,young}$	Max. carboxylation rate at 25°C (young)	μmol m ⁻² s ⁻¹	75	25	35	83.8
$V_{max,25,old}$	Max. carboxylation rate at 25°C (old)	μmol m ⁻² s ⁻¹	40	25	35	42.8
$J_{max,25,young}$	Max. electron transport rate at 25°C (young)	μmol m ⁻² s ⁻¹	150	35	50	168
$J_{max,25,old}$	Max. electron transport rate at 25°C (old)	μmol m ⁻² s ⁻¹	80	35	50	85.6
$T_{opt,Jmax}$	Optimal temperature for Jmax	°C	35	36	38	30.4
$T_{opt,Vmax}$	Optimal temperature for Vmax	°C	38.3	36	38	33.8
α_{young}	Quantum efficiency for photosynthesis (young)	mol mol ⁻¹	0.16	0.109	0.292	0.38
α_{old}	Quantum efficiency for photosynthesis (old)	mol mol ⁻¹	0.16	0.109	0.292	0.18
$R_{d,young}$	Mitochondrial respiration rate at 25 °C (young)	mol m ⁻² s ⁻¹	0.31	0.17	0.37	0.97
$R_{d,old}$	Mitochondrial respiration rate at 25 °C (old)	mol m ⁻² s ⁻¹	0.31	0.17	0.37	0.70
C_{Rd}	Light-induced respiration inhibition factor	-	0.5	0.5	0.62	0.33
θ_{Jmax}	Curvature for electron transport rate	-	0.95	0.95	0.7	0.8
m_{BB}	Slope of stomatal conductance model (g_s)	-	12	10	10	9.1
$g_{0,BB}$	Intercept of stomatal conductance model	mmol m ⁻² s ⁻¹	0	0	1	8
Ψ_{gs}	Leaf water potential (LWP) threshold for g_s	MPa	-1.1	-1.5	-0.7	-0.5
u_{gs}	Slope for g_s response to LWP	-	6	7	2	5.5
$g_{s,min}$	Minimum g_s	mmol m ⁻² s ⁻¹	0	0	0	0.01
$g_{s,night}$	Nocturnal g_s	mmol m ⁻² s ⁻¹	0	0	1	8
$W_{f,max}$	Canopy max. water storage	kg m ⁻² (leaf)	0.05	0.05	0.05	0.14
μ	Surface wettability exponent	-	0.67	0.67	0.67	0.67
k	Chemical reaction rate in the water film	s ⁻¹	10 ¹ -10 ⁹	10 ¹ -10 ⁹	10 ¹ -10 ⁹	10 ¹ -10 ⁹

Table A13. Soil model parameter values

Symbol	Description	Unit	Le Bray	Hesse	Grignon
$z_{\text{soil,max}}$	Maximum soil depth	m	1.5	1.6	1.5
$a_{\text{soil,vis}}$	Bare soil albedo (visible)	-	0.15	0.15	0.15
$a_{\text{soil,nir}}$	Bare soil albedo (near-infrared)	-	0.6	0.28	0.6
ϵ_{soil}	Bare soil emmissivity	-	0.94	0.97	0.94
f_{quartz}	Quartz fraction	-	Figure A18	Figure A19	Figure A13
f_{org}	Organic fraction	-	Figure A18	Figure A19	Figure A13
f_{nquartz}	Non quartz fraction	-	Figure A18	Figure A19	Figure A13
$\theta_{\text{sat,soil}}$	Soil moisture content at saturation	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	Figure A18	Figure A19	Figure A13
$\theta_{\text{res,soil}}$	Residual soil moisture content	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	Figure A18	Figure A19	Figure A13
m_{soil}	Soil retention curve model parameter	-	Figure A18	Figure A19	Figure A13
$h_{\text{g,soil}}$	Soil retention curve model parameter	m	Figure A18	Figure A19	Figure A13
$K_{\text{sat,soil}}$	Soil hydraulic conductivity (K_{soil}) at saturation	m day^{-1}	Figure A18	Figure A19	Figure A13
M_{soil}	Particle size distribution curve parameter (for K_{soil})	-	1.3	0.5	0.5
κ_{soil}	Soil tortuosity	-	0.67	0.67	0.67
C_{soil}	Aerodynamic coefficient	-	33	33	33
$R_{\text{soil,min}}$	Min. soil surface resistance for water vap.	s m^{-1}	800	800	10
$R_{\text{soil,max}}$	Max. soil surface resistance for water vap.	s m^{-1}	16100	12900	2580
$\theta_{R_{\text{soil,th}}}$	Soil moisture content for R_{soil}	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	0.194	0.65	0.194
f_{crack}	Soil crack fraction	-	0.3	0.1	0.2
z_{crack}	Depth of soil cracks	m	0.35	0.4	0.2
$F_{\text{soil,25}}$	Soil respiration rate at 25°C	$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	2.7	2.7	2.7
$Q_{10,\text{soil}}$	Q_{10} factor for soil respiration rate	-	2.7	2	2.7
$R_{\text{O}_3,\text{soil,min}}$	Min. soil surface resistance for ozone	m s^{-1}	144	50	21.15
k_{soil}	Soil surface resistance for ozone parameter	-	0.012	0.04	0.024

**Figure A18.** Le Bray. Soil composition (left): quartz (f_{quartz}), non-quartz (f_{nquartz}) and organic fraction (f_{org}) and soil water content parameters (right): soil moisture content at saturation ($\theta_{\text{sat,soil}}$), residual soil moisture content ($\theta_{\text{res,soil}}$), soil retention curve model parameter (m_{soil}), soil

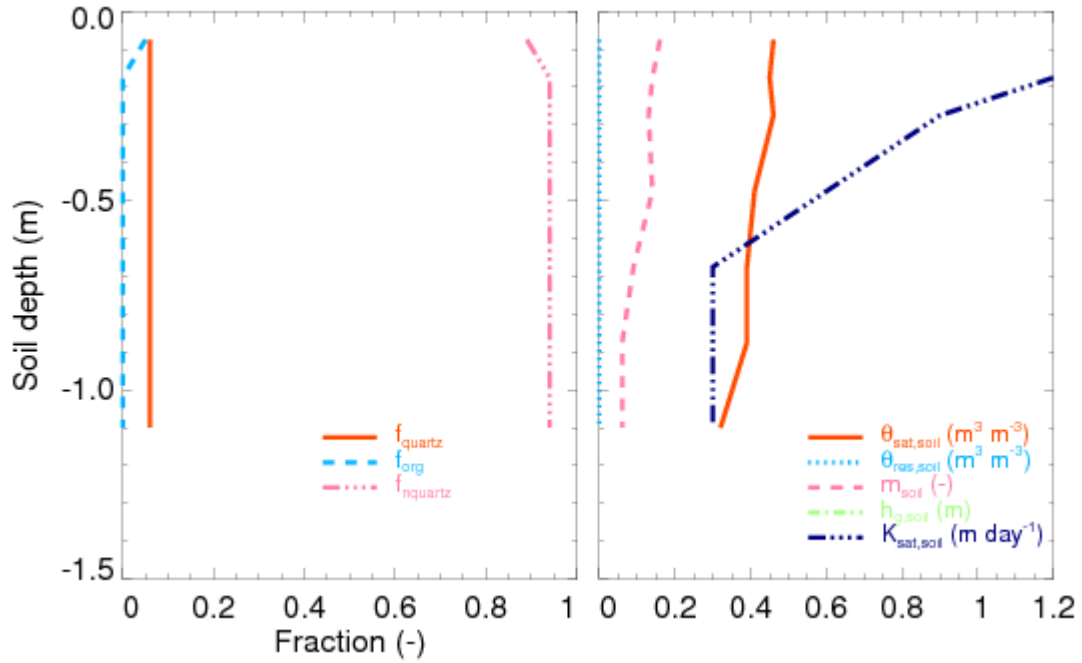


Figure A19. Hesse. Soil composition (left): quartz (f_{quartz}), non-quartz (f_{nquartz}) and organic fraction (f_{org}) and soil water content parameters (right): soil moisture content at saturation ($\theta_{\text{sat,soil}}$), residual soil moisture content ($\theta_{\text{res,soil}}$), soil retention curve model parameter (m_{soil}), soil

Chapitre IV. Détermination expérimentale du taux de réaction chimique de l’ozone dans l’eau à la surface des feuilles

Dans les chapitres 2 et 3 nous avons vérifié la pertinence d’un dépôt d’ozone sur les films d’eau à la surface des feuilles et évalué numériquement les ordres de grandeurs et la variabilité du taux de réaction chimique dans l’eau. L’objectif de ce dernier chapitre est de valider ces ordres de grandeurs à partir d’expérimentations en conditions contrôlées.

Pour mettre en place ces expérimentations, deux problématiques se sont posées :

1. Reproduire des solutions représentatives de l’eau sur les feuilles en proportions suffisantes pour être analysées et dissociées des feuilles afin d’éviter de mesurer des dépôts stomatiques et/ou sur des surfaces de la cuticule restées sèches.
2. Mettre en place un système expérimental pour mesurer le dépôt d’ozone sur des solutions et en déduire des taux de réactions chimiques de l’ozone dans ces solutions.

Les expérimentations ont été menées lors des étés 2013 et 2014. Les solutions analysées sont principalement issues de feuilles de blés mais d’autres espèces végétales ont également été testées comme le colza (en 2013), le hêtre, le chêne pédonculé et le pin blanc (en 2014). Elles ont été obtenues en laissant tremper des feuilles dans de l’eau milliQ pendant 1h (en 2014) et de 1h à 24h (en 2013). La surface foliaire (totale et verte) des feuilles utilisées a également été mesurée et les solutions de feuilles conservées au congélateur pour analyse de la composition chimique ultérieure. Dans l’article qui constitue ce chapitre 4 seuls les résultats obtenus en 2014 sont présentés. Des résultats de 2013 concernant l’évolution avec le temps d’infusion dans l’eau sont disponibles en annexe de cet article. De l’eau de pluie et des solutions d’ascorbate à différentes concentrations ont également été analysées pour compléter l’analyse des résultats.

Le système expérimental consiste à introduire la solution à analyser dans un « denuder » qui est un tube en verre avec un flux de gaz au centre et un flux de solution sur les côtés. L’air passant dans le denuder est enrichi en ozone. On mesure les concentrations en

ozone et en vapeur d'eau en entrée et en sortie du denuder. On en déduit une vitesse dépôt pour l'ozone et d'évaporation pour l'eau. Avec l'évaporation et les pressions de vapeur saturante calculées à partir de la température en entrée et en sortie on estime la conductance de couche limite pour l'ozone. Elle est ensuite soustraite à la conductance totale pour obtenir la conductance résiduelle d'ozone qui correspond à son transfert dans le film d'eau et sa destruction par réactions chimiques dans celui-ci. A partir de l'expression théorique de la conductance du film d'eau calculée avec le même modèle que celui utilisé dans les chapitres 2 et 3 on détermine finalement le taux de réaction chimique dans la solution.

Des tests de réponse des analyseurs d'ozone à l'humidité ont été réalisés. L'augmentation de l'humidité relative entraîne une diminution de la concentration en ozone mesurée. Un biais est donc introduit du fait de l'évaporation dans le denuder qui augmente considérablement la concentration en vapeur d'eau en sortie par rapport à l'entrée du denuder. Pour corriger ce biais, nous avons fait l'hypothèse d'un dépôt d'ozone nul dans l'eau milliQ ou tout du moins négligeable devant ceux des solutions que l'on souhaite analyser. Concrètement, pour corriger ce biais, la concentration en ozone en entrée du denuder rempli de la solution à analyser a été considérée égale à la concentration en ozone, mesurée en sortie du denuder rempli d'eau milliQ avant chaque analyse de solution.

Les taux de réaction chimique avec l'ascorbate obtenus avec ce système ($3.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) sont cohérents avec ceux obtenus dans d'autres études ($4.8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, (Kanofsky and Sima, 1995)).

Concernant les solutions de feuilles, les résultats présentés dans ce chapitre montrent des ordres de grandeurs cohérents avec ceux estimés dans les chapitres précédents. Ils confirment que les taux de réactions sont plus élevés dans l'eau sur les feuilles sénescences : les taux de dégradation de l'ozone sont plus faibles pour des feuilles actives que des feuilles sénescences ou mortes. Les ordres de grandeur pour des feuilles de blé, jusqu'à 10^5 s^{-1} pour les feuilles sénescences, sont significativement plus grands que ceux dans l'eau milliQ ou dans de l'eau de pluie ($< 10^3 \text{ s}^{-1}$). On observe une augmentation du taux de réaction chimique avec la diminution de la surface verte. Une augmentation du taux de réaction avec le temps d'infusion est également observée sur le blé en 2013. Enfin, les concentrations en ascorbate équivalentes aux taux de réactions mesurés dans les solutions de feuilles sont compatibles avec les concentrations dans l'apoplasme et dans les cellules des feuilles, telles que rapportées dans la littérature.

Experimental evidence of large chemical destruction rates of ozone in water in contact with senescent leaves

E. Potier, B. Loubet, B. Durand, D. Flura, and J. Ogée

IV.1 Abstract

In this study we present results from a laboratory experiment designed to evaluate the first-order ozone chemical reaction rate (k) of ozone in water films from leaf surfaces. The experimental setup was composed of a denuder filled with the liquid to analyze in which we passed through a flux of ozone-in-air gas mixture. Ozone, water vapour concentrations and temperature were measured in both input and output airflows, and used to compute the ozone deposition velocity on the water film and k from a theoretical expression of ozone diffusion and reaction in the water film. Measurements were done for pure water, ascorbate solutions, rainwater and water in contact with wheat, beech and oak leaves and pine needles. In ascorbate solutions we found ozone-ascorbate chemical reaction constant ($3.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) consistent with previous studies for concentrations larger than 1 mM. Water that had been in contact with leaves or needles had large k values (typically 10^3 to 10^5 s^{-1} depending on the species), compared to pure or rain water ($< 10^3 \text{ s}^{-1}$). Senescing or dead leaves had larger k (up to 10^5 s^{-1} for wheat), compared to the non-senescent leaves of the same species. In wheat k was found to increase with increasing yellow leaf fraction. The values of k found in this study are consistent with those required to model ozone fluxes measured in the field with the MuSICA model (Potier *et al.*, 2014b), and correspond to ascorbate concentrations in the range of leaf or apoplastic content reported in the literature.

Keywords: ozone deposition, ascorbate, cuticle, water film, senescence

IV.2 Introduction

Tropospheric ozone (O_3) is a major atmospheric pollutant that affects the global greenhouse gas budget of the Earth's atmosphere and disrupts plant and animal physiology

(Karnosky *et al.*, 2007; Ren *et al.*, 2007). The concentration of tropospheric O₃ has increased over the last century and is forecast to rise two to four fold within the next decades (Anfossi and Sandroni, 1997; Vingarzan, 2004). A fundamental challenge of evaluating the impact of ozone on crop or forest productivity is to distinguish stomatal deposition that penetrates into the leaf from deposition on other surfaces (soil, leaf cuticles) or chemical destruction in the canopy air.

At the canopy scale, the net total ozone deposition is typically measured by the eddy-covariance technique (Aubinet *et al.*, 2000). Soil deposition on bare soils can also be easily measured using the same methodology (Stella *et al.*, 2011a). In the presence of vegetation, stomatal adsorption of ozone is generally calculated from canopy-scale stomatal conductance for water vapour, derived from latent heat flux measurements and assuming plant transpiration is the main component of total ecosystem evapotranspiration and that ozone is fully destroyed at the evaporative sites inside the leaf stomatal cavity (Altimir *et al.*, 2006; Fares *et al.*, 2012; Hogg *et al.*, 2007; Lamaud *et al.*, 2009; Launiainen *et al.*, 2013). With the extra assumption that ozone destruction in canopy air is negligible, ozone deposition on leaf cuticles is estimated as the residual of total ozone deposition *minus* stomatal absorption and soil deposition. To estimate stomatal or cuticular ozone deposition, modelling approaches can also be used where the canopy is represented either as a single big leaf (Emberson *et al.*, 2000; Stella *et al.*, 2011b; Tuzet *et al.*, 2011) or decomposed into several vegetation layers (Launiainen *et al.*, 2013; Rannik *et al.*, 2012; Wolfe *et al.*, 2011). Although it has been shown an ozone deposition increase on leaves that had been artificially wetted in controlled chambers (Fuentes and Gillespie, 1992), the distinction between ozone deposition on wet and dry cuticles is rarely addressed.

In a previous study (Potier *et al.*, 2014b) we used the multilayer, multi-leaf soil-vegetation-atmosphere model MuSICA where process-based formulations were incorporated to represent stomatal and cuticular ozone deposition rates, with a focus on deposition on wet cuticles. Water films on leaf surfaces were modelled from the balance between incoming water (rain or condensation), drainage and evaporation and a wettability parameter. Ozone deposition on wet cuticles was then accounted for by solving a steady-state diffusion-reaction equation in the water film, assuming a first-order chemical reaction rate (k). By testing this model against ozone deposition measurements performed over a winter wheat field for three years we found that large k values were needed, between 10^3 s^{-1} during full development and

up to 10^5 s^{-1} during senescence (Potier *et al.*, 2014b). The presence of organic compounds in the water film may explain such high reaction rates (Fuentes *et al.*, 1994), but the nature of these compounds and their seasonal and inter-specific variations is still unknown.

In this study, we experimentally determined the first-order chemical reaction rate of ozone in water that had been previously in contact with leaves from different plant species and at different times in the growing season. Working with leaf-infused water (LIW) solutions allowed us to get rid of the complication caused by the presence of open stomata or dry cuticles when the leaves are maintained in a gas exchange chamber. Ozone reaction rates in the LIW solutions were then estimated for the different plant species at different leaf development stages, and also compared to those found in our model simulations.

IV.3 Material and methods

IV.3.1 Leaf sampling and infusion preparation

All plant samplings took place in fields and arboretums around our institution (Grignon, 20 km West of Paris). Between the 26th of June and the 17th of July 2014, wheat (*Triticum aestivum*) leaves were sampled. Beech (*Fagus sylvatica*) and oak (*Quercus robur*) leaves and pine (*Pinus strobus*) needles were also sampled on the 11th of July and the 29th of August. For each species and sampling date, leaves or needles were pulled together into a glass cylinder filled with 20 mL of ultrapure water (milliQ), and left to infuse for 1h. Special care was taken to maintain the petioles outside the solution during the entire infusion time. The sampled leaves were then scanned on a blue surface and analysed with ScanArea (Dornbusch and Andrieu, 2010) to determine their total surface area and the percentage of non-green (yellow) area.

For wheat the total leaf area used in the solution was around $382 \pm 90 \text{ cm}^2$ and the yellow fraction varied from 0.09% to 90.4%, depending on the sampling date. If such surface area intercepted 20 mL of rain this would correspond to a water holding capacity of about 0.26 mm m^{-2} , i.e., a typical value for vegetation canopies. For beech, the total leaf area was 357 and 433 cm^2 for the two sampling dates and for oaks it varied from 331 to 425 cm^2 . These values correspond to a mean water holding capacity of 0.46 mm m^{-2} for beech leaves and 0.60 mm m^{-2} for oak leaves. The yellow fraction was always below 1% for both species. For pine needles, the yellow fraction was not measured but supposed to be negligible.

IV.3.2 Experimental set up of ozone deposition measurement in denuders

The experimental setup was made of a custom-built vertical glass denuder (length $L = 54.6$ cm; internal diameter $r_d = 5$ mm; and thus a surface of exchange of $S = 86$ cm²) (Loubet *et al.*, 2012; Loubet *et al.*, 2010). The denuder was used reversely when compared to Loubet *et al.* (Loubet *et al.*, 2012; Loubet *et al.*, 2010), with water and air feeded at the top of the denuder. This was to allow a better coating at the higher flow rate used in this study. The denuder was filled with the water solution and purged on the inlet with a stream of dry air (relative humidity $< 7\%$) that had been purified with activated charcoal cartridges and mixed with O₃ generated from pure O₂ using an UV-lamp O₃ generator (Figure 20). Air moisture could also be added to the mixture using a custom-built water vapour generator.

The inlet and outlet O₃ concentrations ($[O_3]_{in}$ and $[O_3]_{out}$, respectively) were measured over a 20s cycle with two different UV absorption spectroscopy O₃ analysers: a 49i (Thermo Scientific, USA) on the inlet and a 41M (Environment SA, France) on the outlet. The two analysers were inter-calibrated before each experimental period on the range 0-100 ppb. The deviation in slope was lower than 3% and in offset lower than 1ppb. The deviation was corrected for in post-treatment. The air relative humidity (RH) and temperature (T_a) were measured with two HMP35 (Vaisala, Finland) placed just before each O₃ analyser. The air temperature was additionally measured with fine copper-constantan thermocouples. The air flow rate (Q_a) was measured on the outlet of the system with a mass flowmeter (McMillan, USA). All connections were made using 0.25-inch Teflon PFA tubing and all measurements were recorded *via* a datalogger (CR10x, Campbell, USA) and controlled by a Labview program.

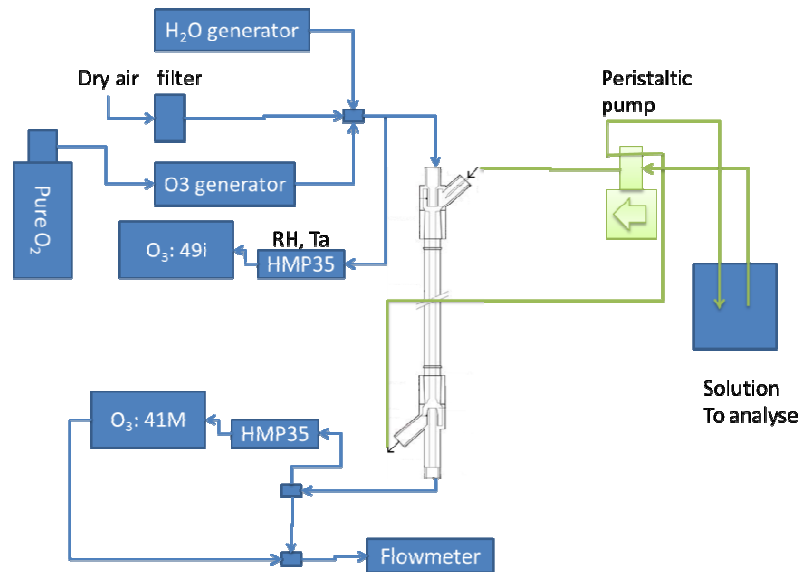


Figure 20. Experimental set-up used for measuring ozone chemical reaction rates in liquid solutions. Dry air is purified using an activated charcoal filter prior to being mixed with water vapour and ozone (generated from a pure oxygen tank using an O₃ generator). The air mixture then enters the denuder from the top, along with the solution to analyse. The inlet and outlet air streams are then characterised using temperature and relative humidity sensors (HMP35) and ozone concentration analysers (49i and 41M), while the air flow rate is measured on the outlet only, downstream of any other sensor, using a flowmeter. The solution to analyse is sent into the denuder with a peristaltic pump.

Before each experiment, the denuder was left empty and flushed for one hour with an O₃ concentration on the inlet set around 80-100ppb. For each measurement the denuder was initially filled with *ca.* 20 mL of ultrapure water (milliQ), then emptied and filled with about 7 mL of the solution to be analysed (milliQ or LIW) and finally emptied again. Each measurement lasted about 8 min (2 min with milliQ, 2 min empty, 2 min with solution and 2 min empty again). The air and liquid flow rates were set to 2-2.5 L min⁻¹ and 6.7 mL min⁻¹ to ensure a fast stabilisation of the measurements after each new step change.

IV.3.3 Estimating ozone reaction rates in the leaf-infused solutions

Given the surface properties of the denuder, the liquid introduced into the denuder was evenly spread onto the denuder walls, forming a nearly uniform water film over the entire surface. On the other hand the air flow in the denuder being laminar (Reynolds number $Re < 1$), the ozone or water vapour concentrations inside the denuder are not uniform. Neglecting variations in the radial direction, the gas concentrations can be represented with a “bulk” concentration $C_b(z)$ (mol m⁻³) that varies only along the main axis of the denuder, and that satisfies the following 1-dimensional transfer model (e.g. (Park *et al.*, 2013)):

$$Q_a \frac{dC_b}{dz} = -\frac{C_b - C_s}{R_b} \times S \quad (1)$$

where Q_a ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) is the air flow rate inside the denuder, C_s (mol m^{-3}) is the concentration at the wall surface (i.e. the air-water interface) and R_b (s m^{-1}) is the resistance for radial transfer per unit surface of the denuder. Equation 1 is an ordinary differential equation that can be solved analytically. With the boundary condition: $C_b(z=0) = C_{in}$, the solution is:

$$C_b(z) = (C_{in} - C_s) e^{-z\alpha} + C_s \quad \text{with} \quad \alpha = \frac{Q_a R_b}{2\pi r_d} \quad (2)$$

With the additional boundary condition at the outlet of the denuder $C_b(z=L) = C_{out}$, one can deduce R_b from Eq. 2:

$$R_b = -\frac{S}{Q_a \times \ln\left(\frac{C_{out} - C_s}{C_{in} - C_s}\right)} \quad (3)$$

where $S = 2\pi r_d L$ (m^2) is the internal surface of the denuder. For water vapour, the air at the water interface is saturated so that $C_s = p_{sat}(T_a) / (R T_a)$, where R is the ideal gas constant and $p_{sat}(T_a)$ is the saturation water vapour pressure (Pa) at air temperature T_a (K). Since the whole system was put in a temperature controlled room, the wall denuder temperature was supposed equal to the air temperature T_a . For ozone it is assumed in a first instance that $C_s = 0$. From Eq. (3), we can then deduce the total resistance for water vapour (emission) and ozone (deposition):

$$R_{H_2O} = -\frac{S}{Q_a} \times \left[\ln\left(\frac{p_{vap}^{out} - p_{sat}(T_a)}{p_{vap}^{in} - p_{sat}(T_a)}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

$$R_{O_3} = -\frac{S}{Q_a} \times \left[\ln\left(\frac{[O_3]_{out}}{[O_3]_{in}}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

Water vapour evaporates from the air-water interface and therefore the resistance R_{H_2O} corresponds to the transfer resistance through the air boundary-layer above the interface. For ozone R_{O_3} also accounts for the transfer resistance through the air boundary layer (R_{b,O_3}), plus an additional transfer resistance (R_w) that accounts for ozone solubility, diffusion and destruction (Plöchl *et al.*, 2000) inside the liquid phase: $R_{O_3} = R_{b,O_3} + R_w$. The resistance R_w can be expressed as a function of ozone solubility (K_h) and molecular diffusion ($D_{O_3,aq}$) in liquid water and the chemical reaction k (Potier *et al.*, 2014b). The ratio of the air boundary-layer resistances for ozone and water vapour is a function of the ratio of their molecular diffusivities in air ($D_{O_3}/D_{H_2O} = a$). For a forced convection laminar flow, we have: $R_{H_2O}/R_{b,O_3} = a^{0.67}$ (Monteith and Unsworth, 1990). Using the diffusivity values from the literature (Potier *et al.*, 2014b), this leads to $R_{H_2O}/R_{b,O_3} = 0.75$, independently of temperature and atmospheric pressure. Hence we can deduce R_w or the equivalent conductance g_w :

$$g_w = R_w^{-1} = \left(R_{O_3} - a^{-0.67} R_{H_2O} \right)^{-1} \quad (6)$$

To determine the chemical reaction rate of ozone in water k from g_w , we then used the theoretical expression of g_w provided by Potier *et al.* (2014b), assuming that ozone is not adsorbed at the glass denuder wall:

$$g_w = R T_a \times K_h \sqrt{D_{O_3,aq} k} \tanh\left(l_w \sqrt{k/D_{O_3,aq}}\right) \quad (7)$$

where R is the ideal gas constant (8.314 SI), K_h is the Henry constant for ozone solubility in water ($1.09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ at 25°C), $D_{O_3,aq}$ is the diffusivity of ozone in water ($2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 25°C), and l_w the water film thickness which was estimated as $l_w = 0.82 \text{ mm}$ for the given liquid flow rate. Noticing that $\tanh\left(l_w \sqrt{k/D_{O_3,aq}}\right) \sim 1$ when $k > 10^{-4}$, Eq. (7) simplifies to:

$$g_w = R T_a \times K_h \sqrt{D_{O_3,aq} k} \quad (8)$$

For $k > 10^{-4}$. This leads to $g_w^{th} \approx 4 \cdot 10^{-8} T_a \sqrt{k}$. Eq. (8) will hence not apply for deposition to pure water where $k = 10^{-7}$. Equating Eqs. 6 and 8 and replacing R_{O_3} and R_{H_2O} by their full expression (Eqs. 4 and 5) leads to:

$$k = \left(\frac{Q_a}{4 \cdot 10^{-8} T_a S} \right)^2 \times \left(\left[\ln \left(\frac{[O_3]_{out}}{[O_3]_{in}} \right) \right]^{-1} - 1.33 \times \left[\ln \left(\frac{p_{vap}^{out} - p_{sat}(T_a)}{p_{vap}^{in} - p_{sat}(T_a)} \right) \right]^{-1} \right)^{-2} \quad (9)$$

IV.3.4 Characterising the response of the ozone analysers to air relative humidity

Because water evaporation in the denuder leads to high air humidity levels on the outlet (2.65 kPa), compared to the inlet (0.25 kPa) we first characterised the sensitivity of our ozone analyser to air relative humidity. Using an air mixture with a constant ozone concentration and different humidity levels, we found that the measured ozone concentration decreased with increasing humidity (Figure 21). The effect of humidity in this analyser is due to changes in wall reflection properties in the absorption chamber (Kleindienst *et al.*, 1993). Based on the linear regression in Figure 21, the measured ozone concentration is expected to decrease by 6% when water vapour pressure increases from 0.25 kPa to 2.65 kPa. According to Eq. 9, such a difference in O₃ concentration would correspond to $k = 370 \text{ s}^{-1}$. It is therefore essential to correct for such an effect.

The ozone concentration at the denuder output was corrected using two methods (1) the calibration curve of Figure 21 was used, and (2) the concentration measured at the output when the denuder was filled with water was used. The two methods gave comparable results for k larger than 100. The second method was preferred in order to account for any bias linked with the ozone analyser deviation with time. All estimates of k were obtained using the correction (2) except pure water for which the correction (1) was used.

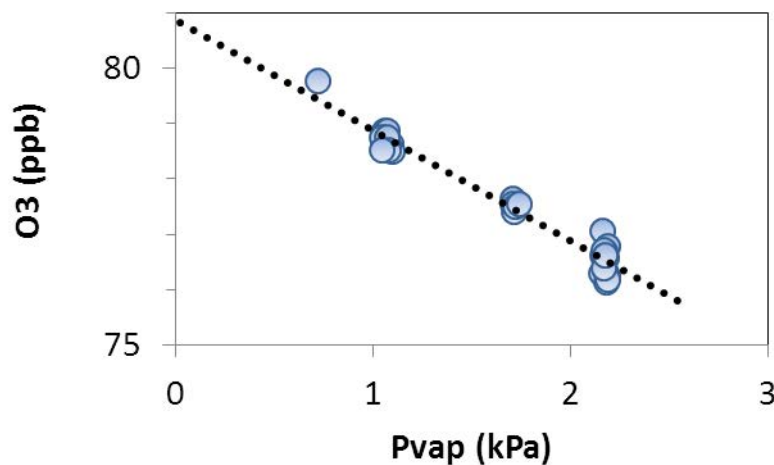


Figure 21. Ozone analyser response to water vapour pressure. The line shows the linear regression: $[O_3]_{meas} = -2 [O_3]_{real} + 80.9$, $R^2 = 0.96$.

IV.3.5 Chemical reaction rates of ozone with ascorbate solutions

The chemical reaction rates of several ascorbate solutions were measured. Ascorbate solutions of concentrations 10, 100, 1000, 10000 and 100000 μM were prepared by adding 10.76 g of pure ascorbic acid (powder) in 1L of pure water (milliQ) and then diluting with pipettes and micro-pipettes into 100 mL of water in glass vessels. These measurements were performed to allow comparing our estimated k to known reaction constants from the literature (Kanofsky and Sima, 1995).

IV.4 Results

IV.4.1 Ozone destruction rates in rain water and LIW solutions

Rainwater had relatively low ozone destruction rate k was in the range $1.4 \cdot 10^2$ - $9.2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ compared to most LIW solutions (Figure 22). Oak and beech leaves or dead pine needles gave similar mean values around $3.1 \cdot 10^3$ - $5.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. The less reactive LIW solution was the one that had infused with pine needles, with a mean value of $8.9 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Solutions with wheat senescent leaf extracts had k values that were significantly higher than those from other LIW solutions, with mean value $3.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

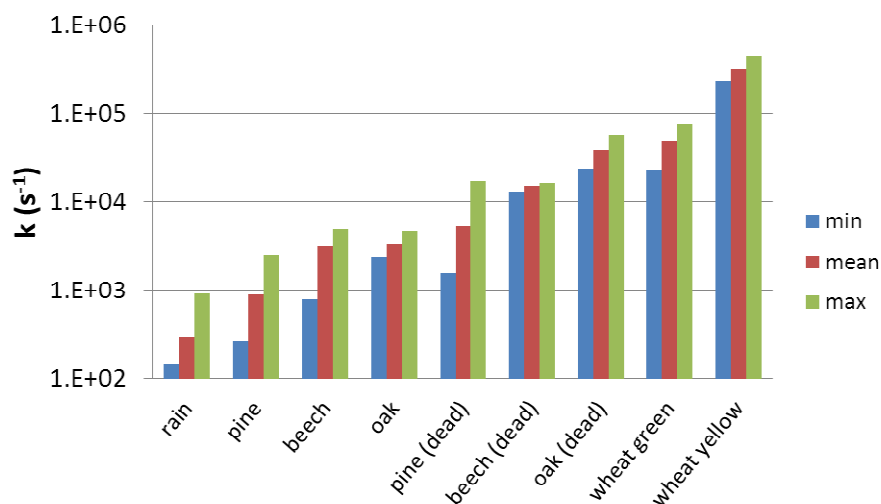


Figure 22. Ozone chemical reaction rate k in solutions, minimum, mean and maximum of measurements in each solution. (yellow when yellow fraction > 25% and green when yellow fraction < 2%). Y-axis is logarithmic.

Ozone destruction rates also increased with senescence in all species, with mean k values between green and senescent leaves going from $8.9 \cdot 10^2$ to $5.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ for pine, from $3.1 \cdot 10^3$ to $1.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ for beech, from $3.4 \cdot 10^3$ to $3.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ for oak and from $4.9 \cdot 10^4$ to $3.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ for wheat. This represents a 6- to 11-fold increase during leaf ontogeny. In wheat, k increased also with senescence, as a function of the leaf yellow fraction from $2.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ to $4.4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, with a power law (Figure 23).

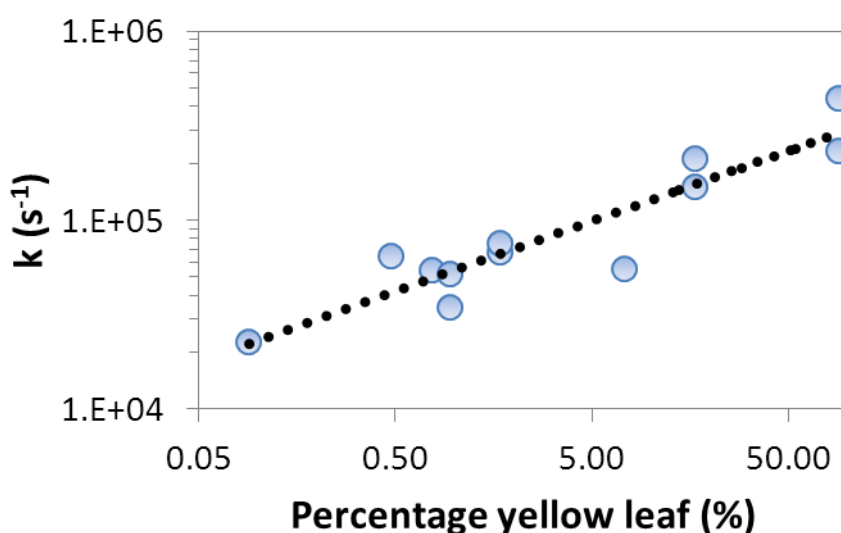


Figure 23. Ozone destruction rate in LIW solutions with wheat leaves as a function of the leaf yellow fraction. The regression line is $k = 5.4 \cdot 10^4 \times [\text{yellow}\%]^{0.37}$, with $R^2 = 0.85$.

IV.4.2 Ozone destruction rates in ascorbate solutions

With our experimental setup the ozone destruction rates in ascorbate solutions linearly increased with ascorbate concentrations (Figure 24), corresponding to a chemical reaction rate of $3.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This value is in good agreement with the chemical constant value of $4.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ used by other studies (Hove *et al.*, 2001; Plöchl *et al.*, 2000) and measured by Kanofsky and Sima (Kanofsky and Sima, 1995).

IV.4.3 Equivalent ascorbate concentration in the LIW solutions

Using the relationship between k and ascorbate concentration (Figure 24) we were able to estimate an equivalent ascorbate concentration in each LIW solution (Figure 25). Values varied between $60 \mu\text{M}$ and 8.8 mM .

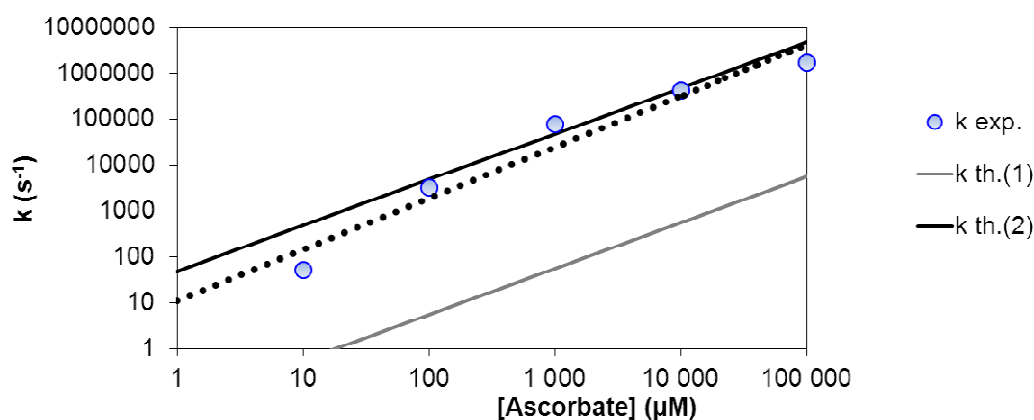


Figure 24. Ozone destruction rates k in ascorbate solutions for a range of ascorbate concentrations. The regression line (dotted line) is $k = 11.1 \times [\text{ASC}]^{1.11}$, with $R^2 = 0.95$. Theoretical k values are also shown (full lines), estimated with a reaction constant of $5.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (k th.(1), (Kermani *et al.*, 2006)) and $4.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (k th.(2)) (Kanofsky and Sima, 1995), and accounting for a stoichiometry of one ascorbate ion to one ozone ion.

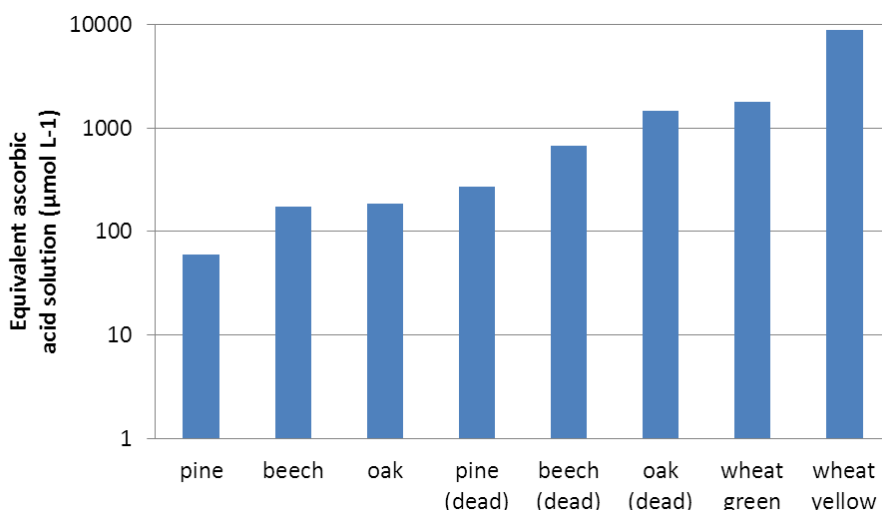


Figure 25. Equivalent ascorbate concentrations in the leaves obtained from k and using the regression line of **Figure 24**

IV.5 Discussion

IV.5.1 Evaluation and critique of the experimental approach

Our experimental setup to measure ozone reaction rates in aqueous solution seems to be robust, given the fairly good agreement between our estimate of the chemical reaction rate in ascorbate solutions ($3.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) with a previous estimate of $4.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kanofsky and Sima, 1995). However values as low as $5.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ have also been reported (Kermani *et al.*, 2006) that may indicate that the experimental setup is essential in estimating k . Indeed, the first authors used very high ozone concentrations ($> 20 \text{ ppm}$) and ascorbate concentration ($> 5000 \text{ μM}$) while the second one used lower ozone concentrations (3 ppm) and ascorbate concentrations ($< 200 \text{ μM}$). These two studies used higher ozone concentration than in this study. We also found a decrease of $k_{\text{ASC-O}_3}$ with ascorbate concentrations, which was not reported in previous work. Our setup has the advantage of being well described in terms of flow dynamics and mass exchange: a laminar air flow in a tube, and a water-air interface. This means that the transfer resistances are well characterised. Moreover using the water as a reference allows to further insure a good coherence in the calculations. However, the assumptions of bulk exchange (Eq. 1) and no ozone concentration increase in the water film may be over-simplifying. Moreover, the ozone analyser dependency on humidity becomes critical for low reactivity (and hence small concentration differences).

IV.5.2 Is solution representative of the water film on leaves?

Dividing the water volume used for infusion by the leaves surfaces give an equivalent water film thickness of 0.26 mm m^{-2} on wheat leaves. This value is twice as large as the maximum canopy water storage in field conditions (0.14 mm,(Potier *et al.*, 2014b)). This means that our experimental setup would lead to compounds concentration two times more diluted in our study than in real conditions. For beech and pine, the equivalent water film thickness was around 0.5 mm m^{-2} , which is 10 times larger than the maximum canopy water storage of 0.05 mm (Potier *et al.*, 2014b). This means that the solutions would have been diluted by a factor of 10 when compared to real field situations. This means that the reaction rates may have been underestimated by such ratios (2 for wheat, 10 for beech and pine).

For compounds that would have leaked out of the leaves we may expect that the concentration would be the same or may be slightly underestimated compared to real situations with longer wetness duration and hence longer time for diffusion to occur.

IV.5.3 Reaction rate in water compared to literature

In this study, the mean chemical reaction rate in water is estimated to be in the range $1.9 \cdot 10^2 - 7.9 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ in pure water. Hoigné (1998) reported that in natural water, part of the ozone is consumed in a few seconds, and then there is a slower ozone decrease. This slower decrease was represented by the second half time constant, that is to say the time to decrease from 50% to 25 % of the initial ozone concentration. For distilled water this value was reported by Hoigné (1998) to be around 10^3 s^{-1} at $\text{pH} = 7$, which is 10 times higher than the value of k we measured for milliQ water. However this second half time depends on the initial ozone concentration. In this case of waste water treatments ozone was already dissolved into water with high concentrations. In this study ozone was transferred as a result of the equilibrium between air and water following the Henry law and was in much lower concentration. This explains why k in pure water in this study was lower.

IV.5.4 Reaction rate in leaf solutions compared to literature and Involved chemical compounds

Chemical reaction rates in leaves solutions were in the range $2.6 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ to $4.4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Whether reaction of O_3 with compounds deposited on the leaf can explain these rates is not clear. Indeed, in water, ozone was shown to react quickly with (in decreasing chemical

reaction rates from 10^6 to $10^2 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) hydroxyl radicals (OH°), Iodide (I^-), hydro-peroxyl radicals and superoxide ($\text{HO}_2^\circ/\text{O}_2^-$), sulphur compounds (HS^-/S_2^- , $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$) and nitrogen compounds (NO_2^-) (Hoigné, 1998). Ozone reaction rate also depends on pH and composition of the solution. Nitrogen and sulphur compounds could be present in leaf infused solution, coming from pollutants deposition but less concentrated than what would be necessary to explain the observed k . Iron, manganese and carbohydrate leached from leaves (Tukey, 1970) could also take part in ozone reaction, but again with concentration much lower than what would be necessary to explain the observed k . However, Fe^{2+} and Mn^{2+} could have a catalytic effect that could produce hydroxyl radicals which are very reactive themselves with ozone. However this production is very controversial and depends on other compounds in the solution (Nawrocki, 2013).

IV.5.5 Reaction rate for senescent versus non-senescent extracts

Reaction rate seemed to increase with senescence for wheat and between alive and dead leaves of trees. In this study green wheat leaves gave larger values of k ($4.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) than those expected in Potier *et al.* (2014b) (10^3 s^{-1}) while yellow leaves gave similar order of magnitude ($3.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Differences between modeled and experimental estimations could be due to difference in the wheat fields. Modeling approach was performed on the same field but in 2009. In this study samples were performed in 2014 and brown rust was observed on the wheat leaves.

The increase of k with the yellow leaf fraction was anyway significant in this study (Figure 23). Moreover, k increased as a power of 0.37 of the yellow leaf fraction, which means that there is a sudden jump between completely green leaves (0.001%, $k = 4200 \text{ s}^{-1}$) and slightly yellow leaves (3%, $k = 8.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). This would hence suggest that a small surface of senescing leaves would allow the diffusion of a significant quantify of anti-oxdyant from inside the leaves.

Leaching of organic compounds from inside the leaf during senescence is a mechanism that could explain the high reaction rates observed here. This hypothesis was supported by increasing chemical reaction rate with infusion time of the leaves in water with another experiment (not presented here, see Figure A26). Indeed, the apoplast content of is known to be very reactive with O_3 , ($k = 10^5$ to 10^6 s^{-1} , *Phaseolus vulgaris* L. (Altimir *et al.*, 2008; Moldau and Bichele, 2002)).Ascorbate has indeed a high reaction rate with ozone

(Kanofsky and Sima, 1995), a result confirmed by this study. This reaction is thought to be a defence mechanism of plants against ozone (Plöchl *et al.*, 2000; van Hove *et al.*, 2001), although the reaction products have not been clearly identified and may be toxic themselves (Sandermann, 2008). The equivalent ascorbate concentrations we found in this study ranged from less than 200 μM in living leaves of tree species, up to several hundred μM for dead leaves of tree species, around 2000 μM for green wheat leaves and almost 5000 μM for yellow wheat leaves. In wheat leaf cells ascorbate concentration is set to 3000 μM by (Tuzet *et al.*, 2011), which is more concentrated than concentrations in the apoplast (50-100 μM) for the same species (Plöchl *et al.*, 2000). The reported concentrations in spruce and beech apoplast are large 1000-4000 μM (Luwe, 1996; Polle *et al.*, 1995), while in intercellular fluid extracts of *Sedum album* L. it was reported as an intermediate range 310 ± 40 μM by Kanofsky *et al.* (1995)

The processes with which the anti-oxidants like ascorbate may leak out of the leaf are however not clear either, although some studies have shown that the aging cuticle gets permeable (Jordan and Brodribb, 2007; Petit-Jimenez *et al.*, 2009). Fuentes (1994) gave direct experimental evidences that total organic compounds concentrations in water sampled on maple leaves could explain the large ozone deposition rates observed.

Several other reasons could explain the change in ozone reaction rate with senescence: The cuticle itself could be decomposed in water (the most likely in case of dead leaves). Volatile organic compounds emitted during senescence could be dissolved into water and also react with ozone because reaction rates are generally larger in water than in air. During senescence stomata are supposed to remain open and could enable compounds to be released or to leak out.

IV.6 Conclusions

In this study we used an experimental setup to evaluate ozone chemical reaction rate in water on the leaves. Measurements were done for pure water, ascorbate solution, rainwater and water in contact with wheat, beech and oak leaves and pine needles. They revealed significantly larger k values in water in contact with dead or senescent leaves (10^4 to $5 \cdot 10^5$ s^{-1}) than in pure water or rainwater and non-senescent leaves. For wheat the values of k found in senescent leaves were consistent with those required to model O_3 fluxes in the field (Potier *et al.*, 2014b). The observed reaction rates were also consistent with reaction of ozone with

ascorbate as measured here and reported in the literature in apoplastic or leaf content. The evolution with senescence and yellow leaves was also clearly shown in this study and significant differences appeared between alive and dead leaves. Moreover the reaction rates found here are consistent with reaction with ascorbate at concentrations in the range of apoplast or inside cell concentration.

The main limitation is to better correct the influence of relative humidity on O_3 analyzer measurements. This correction is needed to correctly estimated reaction rate in the less reactive solutions such as rain water or green leaves solution because in these cases the concentration difference is very small.

IV.7 Acknowledgements

We acknowledge the EU-FP7 project ECLAIRE, the ANR Vulnoz, and University Paris VI, for funding this work.

IV.8 Annexes

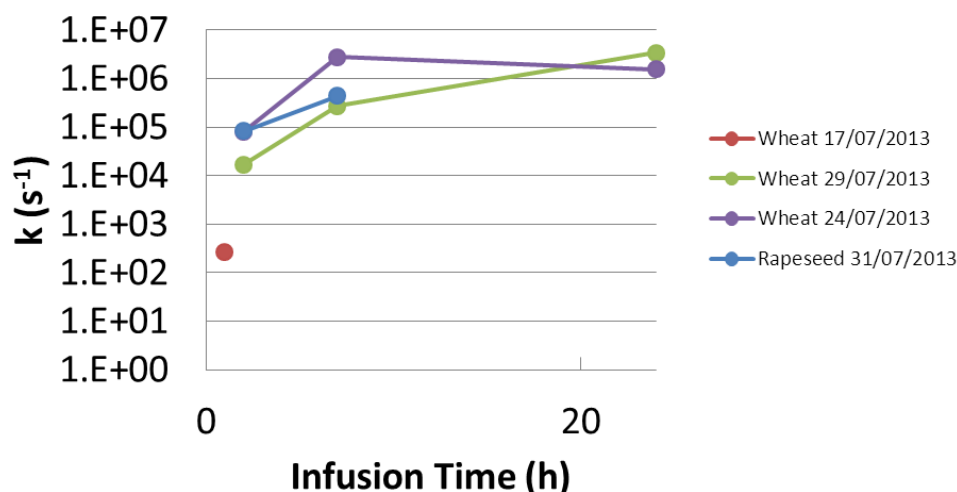


Figure A26. Ozone destruction rate in LIW solutions with wheat and rapeseed leaves as a function of the infusion time in milliQ water. Form experimental measurements in 2013 not presented in this study. Absolute chemical reaction rates need to be corrected because O_3 analyser was more sensitive to relative humidity than in this study.

Chapitre V. Quelques éléments de discussion générale

V.1 Rappel du contexte et des objectifs

Le dépôt sur la végétation représente un puits important d'ozone. Sa quantification est importante de deux points de vue : en tant que puits d'un composé polluant et GES et en terme d'impact sur la végétation. Sous ce deuxième aspect, la partition entre le dépôt stomatique et non stomatique est particulièrement importante.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension et la représentation des processus impliqués dans le dépôt d'ozone en conditions humides en testant l'hypothèse d'un dépôt sur les films d'eau à la surface des feuilles.

V.2 Approches utilisées

Dans cette thèse nous avons choisi d'utiliser le modèle multi couches MuSICA. Pour répondre aux objectifs de cette thèse, ce modèle a l'avantage de déterminer la quantité d'eau présente sur les feuilles à différents niveaux dans le couvert. Les flux d'eau et de CO₂ obtenus, comparés aux observations, permettent de conclure sur une modélisation satisfaisante des transferts turbulents dans l'air, du dépôt sur le sol et des conductances stomatiques.

Le modèle de solubilisation puis diffusion et réaction de l'ozone dans un film d'eau développé dans cette thèse a servi dans deux approches. La première, une approche de modélisation, pour représenter le dépôt d'ozone sur les feuilles mouillées dans le modèle MuSICA. La deuxième, expérimentale, pour déterminer des taux de réaction chimique de l'ozone dans l'eau au contact des feuilles. Le paramètre clé de ce modèle est en effet ce taux de dégradation de l'ozone dans l'eau à la surface des feuilles. Or c'est un paramètre très incertain pour deux raisons : d'une part la composition de cette eau n'est pas connue de façon exhaustive, d'autre part la chimie de l'ozone dans l'eau est complexe, même à composition chimique connue. Dans l'approche de modélisation, le taux de réaction chimique dans l'eau a été déterminé de manière à ce que le modèle reproduise au mieux les observations. L'approche expérimentale a eu pour but de vérifier la cohérence des taux de réactions chimiques obtenus.

Pour la modélisation, 5 jeux de données de un an chacun ont été utilisés. Sur ces 5 jeux de données, 3 sont obtenus sur le même site et le même couvert végétal, un champ de blé à Grignon en 2006 2009 et 2012. Cela a permis d'évaluer la répétabilité des phénomènes observés. Les 2 autres jeux de données ont été obtenus sur des forêts aux caractéristiques différentes, une forêt de hêtre (décidu) et une forêt de pin maritime (non décidu).

Lors des expérimentations, les solutions à analyser ont été obtenues à partir de feuilles de blé, de hêtre, pin blanc et chêne pédonculé. Dans la mesure du possible les espèces ont été choisies afin d'avoir des résultats comparables à ceux obtenus par la modélisation.

V.3 Comparaisons des résultats de la modélisation et des mesures en conditions contrôlées.

Les jeux de données auxquels le modèle MuSICA a été comparé sont de qualités différentes. Les flux d'ozone à Grignon en 2006 et au Bray en 2008 sont très bruités. Par ailleurs, la présence d'un sous-bois au Bray rajoute une complexité dans la modélisation. Il faut également noter qu'en conditions humides à Hesse la validation du modèle stomatique n'a pu se faire que sur le flux de CO₂ en raison d'un manque de fiabilité des mesures de flux de vapeur d'eau dans ces conditions. Les flux de vapeur d'eau et de CO₂ sont toutefois globalement bien représentés par le modèle MuSICA dans l'ensemble des jeux de données sur l'ensemble des périodes végétatives (Figure 7, Figure 8 et Figure 15).

L'ensemble des résultats de modélisation montre qu'il existe un dépôt non stomatique supplémentaire en période de sénescence sur le blé et tout particulièrement lors de la présence d'eau sur les feuilles (Figure 9-12, Figure 16 et Figure 17). Ce dépôt supplémentaire n'est pas présent de manière significative en période de croissance sur blé. Pendant cette période il est significatif sur la forêt de hêtre et dans une moindre mesure sur la forêt de pin (Table 11).

Le taux de réaction chimique nécessaire pour reproduire les flux d'ozone observés est de 10³ s⁻¹ en période de végétation active sur le blé et le hêtre. Cette valeur est plus élevée sur le pin (1.5 10⁴ s⁻¹). En période de sénescence le taux de réaction chimique augmente sur le blé et le hêtre ce qui est cohérent avec le fait que le dépôt non stomatique soit significativement différent de zéro (Table 11). Les valeurs atteintes sont alors respectivement 1.3 10⁴ s⁻¹ et 8.7 10⁴ s⁻¹ sur le hêtre et le blé.

Expérimentalement les taux de réaction chimique de l'ozone déterminés pour de l'eau en contact pendant une heure avec des feuilles de blé sont cohérents avec les valeurs estimées par modélisation inverse (Chapitre I). En relatif les taux de réaction sont plus élevés dans ces solutions que dans de l'eau pure ou de l'eau de pluie. On observe aussi une augmentation avec la sénescence. Des mesures sur des solutions de feuilles de hêtre, de chêne et de pin donnent des valeurs intermédiaires entre l'eau de pluie et les solutions de feuilles de blé sénescences (Figure 22). Les ordres de grandeurs sont cohérents avec ceux déterminés par modélisation inverse de l'ordre de 10^3 s^{-1} en période de croissance et de l'ordre de 10^4 à 10^5 s^{-1} pendant la sénescence.

Les mesures sur des solutions avec différents temps d'infusion montrent une augmentation de la réactivité de la solution avec le temps d'infusion (Figure A26). Ces mesures effectuées sur un système expérimental différent de celui présenté dans cette thèse n'ont toutefois pas permis de déterminer des valeurs absolues des taux de réactivité de l'ozone dans ces solutions. L'analyseur d'ozone utilisé était en effet beaucoup plus sensible aux variations d'humidité relative que celui que nous avons finalement retenu. Il n'en reste pas moins qu'en valeur relative la réactivité de solution au contact des feuilles augmente avec le temps d'infusion, ce qui conforte l'idée d'un processus de diffusion depuis la feuille.

Les mesures sur des solutions d'ascorbate réalisées dans cette thèse donnent des constantes de réaction chimique de l'ozone avec l'ascorbate de l'ordre de $3.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ très proches de celle déterminée par Kanofsky and Sima (1995) et 600 fois plus que celle mesurée par Kermani *et al.* (2006)

La difficulté majeure du dispositif expérimental reste l'effet de l'humidité relative sur les analyseurs d'ozone utilisés. Une augmentation de l'humidité relative de l'air entraîne une sous-estimation de la concentration en ozone mesurée (Kleindienst *et al.*, 1993). Pour corriger cet effet nous avons choisi de faire l'hypothèse d'une constante de réaction nulle sur de l'eau pure (eau milliQ). Si celle-ci est en effet faible, plus précisément inférieure à 10^3 s^{-1} , elle n'est pas précisément négligeable. La validité de cette hypothèse peut donc être remise en cause lors de la détermination des taux de réaction chimique les plus faibles comme dans l'eau de pluie et l'eau en contact avec les feuilles vertes où l'effet de la correction est le plus fort.

La réponse des analyseurs à l'humidité de l'air montre qu'il faut également rester prudent quant aux mesures d'ozone réalisées en plein champs en conditions humides ou à

plusieurs niveaux dans un couvert, l'humidité y étant très hétérogène. En effet, cette dépendance à l'humidité pourrait par exemple expliquer le fait que les flux d'ozone mesurés par gradient soient supérieurs à ceux mesurés par Eddy Covariance dans des situations de forte évapotranspiration comme dans Loubet *et al.* (2013). L'effet sur les mesures par Eddy Covariance est moins clair car se pose la question de la fréquence à partir de laquelle les corrections sont à faire.

V.4 Origine de la réactivité chimique du film d'eau

Les résultats obtenus dans les approches de modélisation et expérimentale nous permettent de formuler des hypothèses sur les composés chimiques responsables du taux de réaction de l'ozone et de son augmentation lors de la sénescence.

Les taux de réaction faibles mesurés dans l'eau de pluie ne sont pas suffisants pour expliquer la réactivité de l'ozone sur les feuilles mouillées en période de sénescence. Seule la présence d'iode en forte concentration dans l'eau de pluie pourrait éventuellement expliquer une réactivité non négligeable. Dans ce cas seules des pluies à proximité de l'océan pourraient présenter une concentration en iode suffisante (Table A8) (Whitehead, 1984).

Les taux de réaction mesurés sont un peu plus élevés dans l'eau en contact avec les feuilles vertes que dans l'eau de pluie et un plus élevé encore dans l'eau en contact avec des feuilles sénescentes ou mortes (Figure 23). La composition de l'eau peut donc changer au contact des feuilles. Deux hypothèses sont possibles : une dilution de composés chimiques arrivés sur la feuille par dépôt sec ou un transfert de composés réactifs de l'intérieur vers l'extérieur de la feuille. L'augmentation du taux de réaction chimique avec le temps d'infusion montre qu'un tel transfert est possible. L'augmentation de la réactivité avec la sénescence estimée par modélisation inverse est plus forte que celle estimée dans l'étude expérimentale. Cependant elle reste en faveur de l'hypothèse d'une réactivité due à des composés issus de la plante. En effet en période de sénescence la porosité de la cuticule augmente (Barr *et al.*, 1997) et cela permet, avec la dégénérescence du fonctionnement de la feuille et des stomates (Chen *et al.*, 2013), le passage de composés organiques de l'intérieur vers l'extérieur des feuilles.

Par ailleurs, un élément qui appuie cette hypothèse est que les ordres de grandeurs des taux de réaction obtenus pendant la sénescence sur le blé et le hêtre sont proches de celui du

contenu apoplasmique des feuilles 10^5 - 10^6 s⁻¹ (Altimir *et al.*, 2008). Nous faisons donc l'hypothèse que durant la sénescence il peut y avoir une perte du contenu apoplasmique vers l'extérieur de la plante lorsque celle-ci est couverte d'un film d'eau (Burkhardt, 2010). Dans l'apoplasme on connaît notamment l'ascorbate, un antioxydant connu pour son rôle dans la détoxification de l'ozone (Plöchl *et al.*, 2000). Le thiosulfate pourrait aussi jouer un rôle étant donné sa réactivité vis-à-vis de l'ozone et son rôle avéré dans l'activité enzymatique des plantes (Papenbrock *et al.*, 2011)..

V.5 Limite de la démarche

Dans cette thèse le non stomatique est identifié avec une approche similaire à celles généralement utilisées. Il est déduit par soustraction d'un dépôt stomatique modélisé au dépôt total mesuré. Tout comme Wolfe *et al.* (Wolfe *et al.*, 2011), nous avons cherché ici à expliquer tout le dépôt non stomatique et non-sol observé par un seul processus. Chez Wolfe *et al.* (2011) il s'agissait de chimie dans l'air intra couvert, pour ce travail, d'un dépôt sur les films d'eau à la surface de feuilles. Dans le cadre de ce travail des mesures en conditions contrôlées ont permis de vérifier que les taux de réactions chimiques invoqués sont vraisemblables. Cependant elles ne permettent pas de valider de façon certaine que la totalité du dépôt non stomatique observé se fait par cette voie. Le rôle de la chimie dans l'air intra couvert n'est pas à exclure en particulier dans les couverts forestiers. Le fait que le dépôt non stomatique le plus fort soit observé pendant la sénescence laisse la possibilité qu'il s'agisse de réactions chimiques dues à des COV émis lors de cette phase. Leur émission augmente du fait de la dégradation des feuilles et peut être amplifiée par l'apport d'eau qui favorise les activités enzymatiques lors des événements pluvieux (David *et al.*, 2009; Nemitz *et al.*, 2000).

Dans notre approche de modélisation deux hypothèses nécessitent d'être assurées. Premièrement la représentation du dépôt stomatique et du dépôt sur le sol doit être correcte, deuxièmement la surface mouillée des feuilles doit être bien représentée. Dans notre approche la première hypothèse peut être validée à la fois sur les flux d'eau et de CO₂. La deuxième hypothèse ne peut être validée que par comparaison des flux d'eau. Bien que les flux d'eau observés soient bien reproduits à l'échelle du couvert, ceux-ci ne sont pas très sensibles aux paramètres du modèle de dynamique du film d'eau, comme la quantité maximale d'eau que l'on peut accumuler sur les feuilles ou la mouillabilité de la surface. Il est donc difficile de

caler ceux-ci par comparaison entre le modèle et les mesures. Mais si les flux d'eau et de CO₂ y sont peu sensibles, les flux d'ozone y sont sensibles (Figure 5).

Pour garantir la validité du modèle de dépôt sur le film d'eau présenté dans cette étude il faut que les épaisseurs de film d'eau simulées soient suffisamment grandes afin que la dissolution du gaz en phase liquide soit le processus principal par rapport à l'adsorption en surface du film d'eau (Donaldson and Valsaraj, 2010). Cette épaisseur limite est de 25µm selon (Donaldson and Valsaraj, 2010). Il s'avère que cette condition n'est vérifiée que dans 65% à 75% des cas dans l'ensemble des simulations effectuées dans la thèse (Figure 6 et Figure 10).

V.6 Répercussion des résultats de cette thèse sur le bilan atmosphérique d'ozone

Nous avons montré dans cette thèse que le dépôt d'ozone sur les cuticules mouillées des couverts végétaux augmentait de façon importante lors de la sénescence et présentait des disparités entre couverts. Il est important d'évaluer de façon plus large, si ce processus est un puits important d'ozone qui pourrait modifier les prédictions de concentrations d'ozone troposphérique et d'impact sur la végétation. Pour évaluer cela, le modèle a été utilisé avec des valeurs du paramètre k variables et comparé à un modèle sans cette voie de dépôt, en reprenant les données d'entrée des sites de Grignon en 2009, Le Bray en 2008 et Hesse en 2011.

La quantité d'ozone déposée annuellement sur une végétation ayant un film d'eau très réactif ($k = 10^5 \text{ s}^{-1}$) est de 30%, 55% et 60% supérieure au dépôt sans film d'eau respectivement pour le blé, le pin et le hêtre, ce qui représente une augmentation très forte. Pour un film d'eau très peu réactif ($k = 10^3 \text{ s}^{-1}$) le puits additionnel représente 5%, 7% et 12% pour le blé, le pin et le hêtre, respectivement. Si l'on considère une situation plus réaliste où $k = 10^3 \text{ s}^{-1}$ pendant la période de végétation, puis 10^5 s^{-1} pendant la sénescence pour le blé et le hêtre, le puits additionnel est de 10% et 24%, respectivement (Figure 27). Pour une valeur $k = 10^4 \text{ s}^{-1}$ constante sur le pin l'augmentation est de 22%. On voit donc que la prise en compte du dépôt d'ozone sur les cuticules mouillées représente une part non négligeable, de 10% à 25%, du bilan annuel de flux d'ozone sur les couverts étudiés.

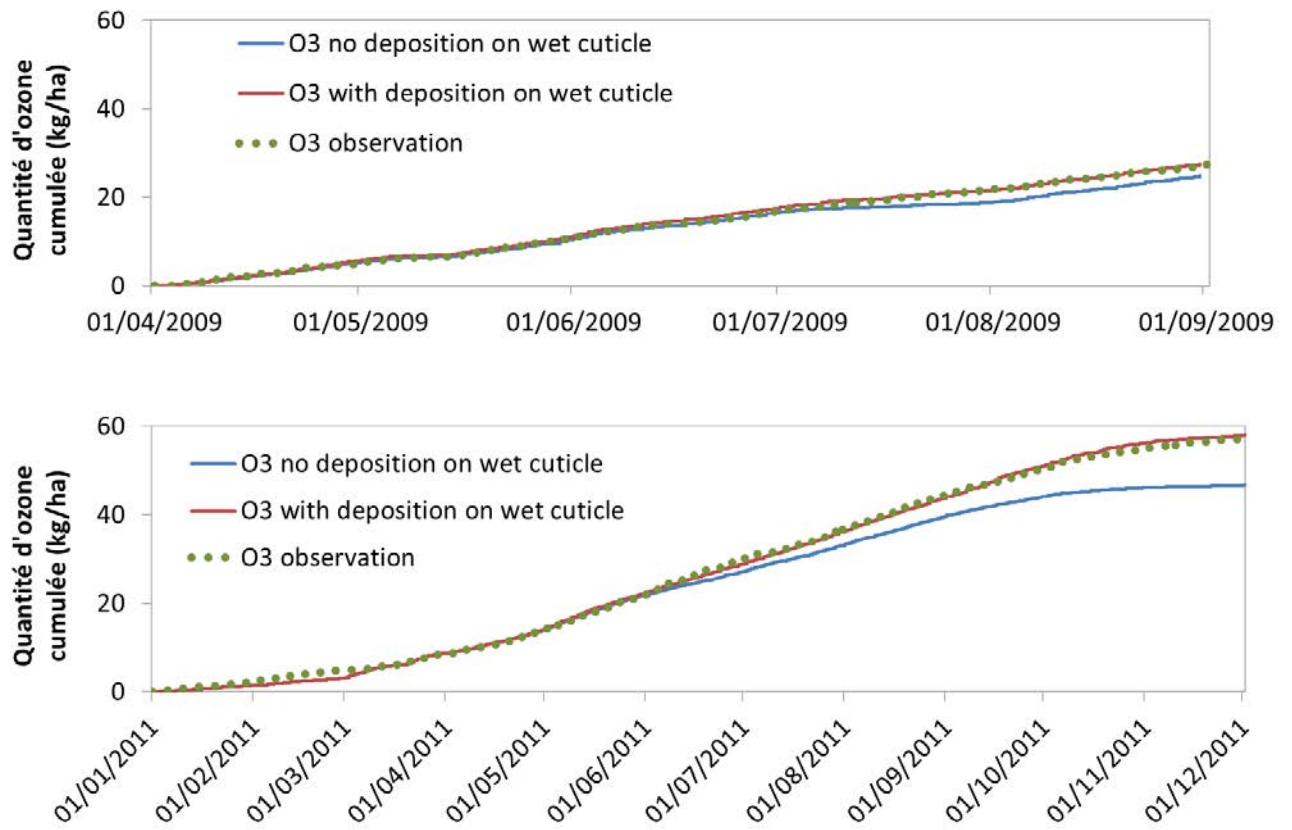


Figure 27. Quantité d'ozone cumulée sur du blé à Grignon en 2009 (haut, sur la période de végétation uniquement) et sur la forêt de hêtre à Hesse en 2011 (bas). Cumul des observations (points vert) et des simulations sans dépôt sur les films d'eau (bleu) et avec dépôt sur les films d'eau (rouge, $k=10^3 \text{ s}^{-1}$ avant la sénescence puis 10^5 s^{-1} pendant la sénescence)

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'améliorer la compréhension et la représentation des processus impliqués dans le dépôt non stomatique d'ozone en conditions humides. La synthèse bibliographique réalisée nous a orientés vers l'hypothèse d'un dépôt sur les films d'eau à la surface des feuilles qui avait encore peu été étudié jusqu'alors. Pour répondre à l'objectif de cette thèse et tester cette hypothèse nous avons utilisé deux démarches complémentaires.

La première a été l'utilisation d'un modèle le plus mécaniste possible, le modèle MuSICA, afin de partitionner le flux stomatique et non stomatique. A l'aide de ce modèle nous avons ensuite cherché à représenter l'ensemble du dépôt résiduel d'ozone par un seul processus, un dépôt sur les films d'eau à la surface de feuilles. Ce dépôt a également été modélisé de manière mécaniste en représentant la solubilisation puis la diffusion et réaction de l'ozone dans l'eau. Nous avons ajusté les paramètres utilisés, notamment le taux de réaction chimique de l'ozone dans l'eau de façon à reproduire le dépôt total d'ozone observé. Deux résultats principaux ressortent : En période de végétation active le dépôt d'ozone est bien modélisé sur du blé, du hêtre et du pin sans dépôt supplémentaire sur les films d'eau ou avec un taux de réaction chimique faible (10^3s^{-1}). En période de sénescence pour le blé et le hêtre le dépôt non stomatique augmente et pour l'expliquer avec notre hypothèse du dépôt sur les films d'eau le taux de réaction chimique dans l'eau doit augmenter jusqu'à 10^5s^{-1} .

La deuxième approche a été expérimentale pour valider les ordres de grandeurs du taux de réaction chimique estimés par l'approche de modélisation. Nous avons donc développé un système expérimental pour mesurer le taux de réaction chimique de l'ozone dans une solution. Ce système a ensuite été utilisé pour analyser des solutions réalisées en laissant tremper des feuilles dans de l'eau. Cette technique a pour avantage de pouvoir évaluer le dépôt d'ozone sur un film d'eau supposé représentatif de l'eau sur les feuilles en s'affranchissant du dépôt stomatique et sur les cuticules sèches. Il était en effet difficile de s'affranchir de ces deux voies de dépôt dans les techniques précédemment utilisées, avec des mesures sur des feuilles mouillées en chambre.

Les deux approches, de modélisation et expérimentation sont cohérentes. Elles montrent le caractère plausible de l'hypothèse d'un dépôt sur un film d'eau à la surface des

feuilles pour expliquer le dépôt non stomatique. Les points importants qui ressortent sont les suivants :

1. Le flux sur les cuticules mouillées est négligeable sur des couverts en croissance de blé et de hêtre.
2. La sénescence induit un dépôt additionnel en conditions humides qui représente une part non négligeable, de 10% à 25%, du bilan annuel de flux d'ozone sur les couverts étudiés.
3. Le taux de réaction chimique de l'ozone dans le film d'eau augmente de 10^3 s^{-1} à 10^5 s^{-1} avec la sénescence le cas du hêtre et du blé.
4. Sur le pin maritime, le taux de réaction chimique de l'ozone dans le film d'eau est constant (10^4 s^{-1}) à l'échelle du couvert bien que l'expérimentation montre une augmentation entre des épines actives et mortes.

Ces résultats laissent supposer un échange de composés entre la feuille et le film d'eau en période de sénescence. Des résultats expérimentaux complémentaires montrent une augmentation de ce taux en fonction du temps de contact de l'eau avec les feuilles de blé. Cet échange peut être dû soit à un transfert de composés de l'intérieur vers l'extérieur de la feuille, ou être le résultat d'une décomposition de la feuille elle-même. La première hypothèse a été testée en mesurant le taux de réaction de l'ozone dans des solutions d'ascorbate à différentes concentrations. De la relation entre le taux de réaction et la concentration nous avons attribué des concentrations en équivalent ascorbate aux solutions de feuilles. Celles-ci sont cohérentes avec les gammes de concentration d'ascorbate dans l'apoplasme et dans la cellule reportées dans la littérature.

Il reste des limites à ces résultats :

Dans l'approche modélisation :

- La modélisation du film d'eau lui-même demande à être validée plus précisément, notamment pour représenter la surface d'échange disponible. Les paramètres à l'origine de sa dynamique sont actuellement calés à partir des flux de vapeur d'eau qui sont peu sensibles à ceux-ci contrairement au dépôt d'ozone.

- L'hypothèse d'une chimie de l'ozone en phase gazeuse négligeable dans l'air intra-canopée peut ne pas être valide. En effet en période de sénescence la végétation émet des composés organiques volatiles qui peuvent être impliqués dans la chimie de l'ozone et impacter significativement le dépôt d'ozone en particulier dans les forêts où le temps de résidence dans le couvert est plus grand que sur les couverts agricoles.

Dans l'approche expérimentale :

- La limite majeure est la réponse des capteurs d'ozone à l'humidité relative. Les taux de réaction chimique obtenus sont en effet très sensibles aux mesures des concentrations en ozone, et ils méritent de gagner en précisions par une amélioration de cette mesure.
- Une autre limite est la représentativité du dépôt sur l'eau sur les feuilles par l'approche expérimentale utilisée. A la fois du point de vue de l'obtention de la solution (technique de trempage des feuilles dans de l'eau pure) que de l'analyse dans le denuder (mesure de dépôt sur un film d'eau en écoulement alors qu'il est statique sur les feuilles).

Les perspectives principales à ce travail de thèse sont les suivantes :

- Dans un premier temps la démarche adoptée pourra être appliquée à d'autres couverts végétaux afin de généraliser la distinction pressentie dans cette thèse entre la végétation annuelle (blé) ou à feuilles caduques (hêtre) et la végétation à feuilles persistantes (pin). A savoir une augmentation du taux de réaction chimique dans les films d'eau avec la sénescence des premiers et un dépôt relativement constant sur le dernier, mais qui résulte d'un mélange d'épines jeunes et âgées. D'un point de vue expérimental il sera pertinent de prévoir des analyses chimiques des solutions de feuilles réalisées.
- En parallèle, l'évolution des caractéristiques des cuticules et de l'ouverture stomatique avec la sénescence devra être étudiée. Ceci afin d'évaluer les échanges possibles entre la feuille et l'eau à sa surface. L'évolution des caractéristiques des cuticules est également essentielle à étudier pour déterminer la mouillabilité de la surface et donc la dynamique du film d'eau. Cette dernière est importante car elle détermine la surface disponible au dépôt

sur les films d'eau. La sensibilité du dépôt d'ozone à cette dernière est en effet non négligeable dans le cas où l'hypothèse d'une forte réactivité dans ce film d'eau serait confirmée.

- Pour finir, à une échelle plus large, le travail effectué dans cette thèse esquisse la possibilité d'utiliser le cumul des pluies comme variable à un dépôt supplémentaire d'ozone sur la végétation. Avant cela, il faudra toutefois approfondir l'évaluation de l'impact de ce dépôt supplémentaire sur le bilan d'ozone troposphérique.

Bibliographie

- Altimir, N., Kolari, P., Tuovinen, J.P., Vesala, T., Back, J., Suni, T., Kulmala, M. and Hari, P., 2006. Foliage surface ozone deposition: a role for surface moisture? *Biogeosciences*, 3(2): 209-228.
- Altimir, N., Tuovinen, J.P., Vesala, T., Kulmala, M. and Hari, P., 2004. Measurements of ozone removal by Scots pine shoots: calibration of a stomatal uptake model including the non-stomatal component. *Atmospheric Environment*, 38(15): 2387-2398.
- Altimir, N., Vesala, T., Aalto, T., Back, J. and Hari, P., 2008. Stomatal-scale modelling of the competition between ozone sinks at the air-leaf interface. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, 60(3): 381-391.
- Altimir, N., Vesala, T., Keronen, P., Kulmala, M. and Hari, P., 2002. Methodology for direct field measurements of ozone flux to foliage with shoot chambers. *Atmospheric Environment*, 36(1): 19-29.
- Anfossi, D. and Sandroni, S., 1997. Ozone levels in Paris one century ago. *Atmospheric Environment*, 31(20): 3481-3482.
- Ankur, K., 2009. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1): 17-26.
- Arends, B.G. and Eenkhoorn, S., 1990. The influence of manganese leached from plants on dew chemistry. *Environmental Technology*, 11(2): 181-188.
- Atkinson, R. and Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37(Supplement 2): 197-219.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J. and Troe, J., 2004. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O-x, HOx, NOx and SOx species. *Atmos. Chem. Phys.*, 4: 1461-1738.
- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, U., Moncrieff, J., Foken, T., Kowalski, A.S., Martin, P.H., Berbigier, P., Bernhofer, C., Clement, R., Elbers, J., Granier, A., Grunwald, T., Morgenstern, K., Pilegaard, K., Rebmann, C., Snijders, W., Valentini, R. and Vesala, T., 2000. Estimates of the annual net carbon and water exchange of forests: The EUROFLUX methodology. *Advances in Ecological Research*, Vol 30, 30: 113-175.
- Bagarinao, T., 1992. Sulfide as an environmental factor and toxicant: tolerance and adaptations in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology*, 24(1-2): 21-62.
- Baker, A.R., Tunnicliffe, C. and Jickells, T.D., 2001. Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D22): 28743-28749.
- Ball, J.T., Woodrow, I. and Berry, J., 1987. A Model Predicting Stomatal Conductance and its Contribution to the Control of Photosynthesis under Different Environmental Conditions. In: J. Biggins (Editor), *Progress in Photosynthesis Research*. Springer Netherlands, pp. 221-224.
- Barbour, M.M. and Buckley, T.N., 2007. The stomatal response to evaporative demand persists at night in *Ricinus communis* plants with high nocturnal conductance. *Plant Cell and Environment*, 30(6): 711-721.
- Barr, T.L., Seal, S., Hardcastle, S.E., Maclaurin, M.A., Chen, L.M. and Klinowski, J., 1997. ESCA studies of cuticular passivation in leaf senescence of the silver maple (*Acer negundo*). *Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Chemistry*, 45(1): 17-30.
- Benjamin, M.T. and Winer, A.M., 1998. Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs. *Atmospheric Environment*, 32(1): 53-68.

- Berbigier, P., Bonnefond, J.-M. and Mellmann, P., 2001. CO₂ and water vapour fluxes for 2 years above Euroflux forest site. *Agricultural and Forest Meteorology*, 108(3): 183-197.
- Bilger, R.W., 1980. Perturbation analysis of turbulent non-premixed combustion. *Combustion Science and Technology*, 22(5-6): 251-261.
- Binnie, J., Cape, J.N., Mackie, N. and Leith, I.D., 2002. Exchange of organic solvents between the atmosphere and grass - the use of open top chambers. *Science of The Total Environment*, 285(1-3): 53-67.
- Bouvier-Brown, N.C., Holzinger, R., Palitzsch, K. and Goldstein, A.H., 2009. Large emissions of sesquiterpenes and methyl chavicol quantified from branch enclosure measurements. *Atmospheric Environment*, 43(2): 389-401.
- Boyer, J.S., Wong, S.C. and Farquhar, G.D., 1997. CO₂ and water vapor exchange across leaf cuticle (epidermis) at various water potentials. *Plant Physiol.*, 114(1): 185-191.
- Braud, I., Dantasantonino, A.C., Vauclin, M., Thony, J.L. and Ruelle, P., 1995. A simple soil-plant-atmosphere transfer model (SISPAT) development and field verification. *Journal of Hydrology*, 166(3-4): 213-250.
- Breuer, L., Eckhardt, K. and Frede, H.-G., 2003. Plant parameter values for models in temperate climates. *Ecological Modelling*, 169(2-3): 237-293.
- Brinton, W.F., 1998. Volatile Organic Acids In Compost: Production and Odorant Aspects. *Compost Science & Utilization*, 6(1): 75-82.
- Buckley, T.N., Mott, K.A. and Farquhar, G.D., 2003. A hydromechanical and biochemical model of stomatal conductance. *Plant Cell and Environment*, 26(10): 1767-1785.
- Buker, P., Morrissey, T., Briolat, A., Falk, R., Simpson, D., Tuovinen, J.P., Alonso, R., Barth, S., Baumgarten, M., Grulke, N., Karlsson, P.E., King, J., Lagergren, F., Matyssek, R., Nunn, A., Ogaya, R., Penuelas, J., Rhea, L., Schaub, M., Uddling, J., Werner, W. and Emberson, L.D., 2012. DO3SE modelling of soil moisture to determine ozone flux to forest trees. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(12): 5537-5562.
- Burkhardt, J., 2010. Hygroscopic particles on leaves: nutrients or desiccants? *Ecological Monographs*, 80(3): 369-399.
- Burkhardt, J. and Eiden, R., 1994. Thin water films on coniferous needles: A new device for the study of water vapour condensation and gaseous deposition to plant surfaces and particle samples. *Atmospheric Environment*, 28(12): 2001-2011.
- Burkhardt, J., Flechard, C.R., Gressens, F., Mattsson, M., Jongejan, P.A.C., Erisman, J.W., Weidinger, T., Meszaros, R., Nemitz, E. and Sutton, M.A., 2009. Modelling the dynamic chemical interactions of atmospheric ammonia with leaf surface wetness in a managed grassland canopy. *Biogeosciences*, 6(1): 67-84.
- Burkhardt, J. and Hunsche, M., 2013. "Breath figures" on leaf surfaces-formation and effects of microscopic leaf wetness. *Frontiers in Plant Science*, 4.
- Burkhardt, J., Kaiser, H., Goldbach, H. and Kappen, L., 1999. Measurements of electrical leaf surface conductance reveal re-condensation of transpired water vapour on leaf surfaces. *Plant, Cell & Environment*, 22(2): 189-196.
- Caird, M.A., Richards, J.H. and Donovan, L.A., 2007. Nighttime stomatal conductance and transpiration in C-3 and C-4 plants. *Plant Physiol.*, 143(1): 4-10.
- Calfapietra, C., Fares, S. and Lofeto, F., 2009. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone. *Environmental Pollution*, 157(5): 1478-1486.
- Cape, J.N., Hamilton, R. and Heal, M.R., 2009. Reactive uptake of ozone at simulated leaf surfaces: Implications for 'non-stomatal' ozone flux. *Atmospheric Environment*, 43(5): 1116-1123.

- Carter, W.P.L., 1994. Development of ozone reactivity scales for volatile organic-compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 44(7): 881-899.
- Carter, W.P.L. and Atkinson, R., 1989. Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science & Technology*, 23(7): 864-880.
- Chelkowska, K., Grasso, D., Fábíán, I. and Gordon, G., 1992. Numerical Simulations of Aqueous Ozone Decomposition. *Ozone: Science & Engineering*, 14(1): 33-49.
- Chen, L., Dodd, I.C., Davies, W.J. and Wilkinson, S., 2013. Ethylene limits abscisic acid- or soil drying-induced stomatal closure in aged wheat leaves. *Plant Cell and Environment*, 36(10): 1850-1859.
- Cieslik, S., 2009. Ozone fluxes over various plant ecosystems in Italy: A review. *Environmental Pollution*, 157(5): 1487-1496.
- Coyle, M., 2005. *The Gaseous Exchange of Ozone at Terrestrial Surfaces: Non-stomatal Deposition to Grassland*, The University of Edinburgh, Edinburgh, 270 pp.
- Coyle, M., Nemitz, E., Storeton-West, R., Fowler, D. and Cape, J.N., 2009. Measurements of ozone deposition to a potato canopy. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149(3-4): 655-666.
- Damköhler, G., 1940. Influence of turbulence on the velocity flames in gas mixtures. *Z. Elektrochem*, 46: 601-626.
- David, M., Loubet, B., Cellier, P., Mattsson, M., Schjoerring, J.K., Nemitz, E., Roche, R., Riedo, M. and Sutton, M.A., 2009. Ammonia sources and sinks in an intensively managed grassland canopy. *Biogeosciences*, 6(9): 1903-1915.
- de Arellano, J.V.G., 2003. Bridging the gap between atmospheric physics and chemistry in studies of small-scale turbulence. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 84(1): 51-56.
- De Beeck, M.O., De Bock, M., Vandermeiren, K., De Temmerman, L. and Ceulemans, R., 2010. A comparison of two stomatal conductance models for ozone flux modelling using data from two Brassica species. *Environmental Pollution*, 158(10): 3251-3260.
- Deardorff, J.W., 1978. Efficient Prediction of Ground Surface Temperature and Moisture, With Inclusion of a Layer of Vegetation. *J. Geophys. Res.*, 83(C4): 1889-1903.
- Derwent, R.G. and Jenkin, M.E., 1991. Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 25(8): 1661-1678.
- Dewar, R.C., 2002. The Ball-Berry-Leuning and Tardieu-Davies stomatal models: synthesis and extension within a spatially aggregated picture of guard cell function. *Plant Cell and Environment*, 25(11): 1383-1398.
- Dhandapani, B. and Oyama, S.T., 1997. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 11(2): 129-166.
- Domec, J.C., Ogee, J., Noormets, A., Jouany, J., Gavazzi, M., Treasure, E., Sun, G., McNulty, S.G. and King, J.S., 2012. Interactive effects of nocturnal transpiration and climate change on the root hydraulic redistribution and carbon and water budgets of southern United States pine plantations. *Tree Physiology*, 32(6): 707-723.
- Donaldson, D.J. and Valsaraj, K.T., 2010. Adsorption and Reaction of Trace Gas-Phase Organic Compounds on Atmospheric Water Film Surfaces: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 44(3): 865-873.
- Dornbusch, T. and Andrieu, B., 2010. Lamina2Shape-An image processing tool for an explicit description of lamina shape tested on winter wheat (*Triticum aestivum* L.). *Computers and Electronics in Agriculture*, 70(1): 217-224.
- Duyzer, J.H., Dorsey, J.R., Gallagher, M.W., Pilegaard, K. and Walton, S., 2004. Oxidized nitrogen and ozone interaction with forests. II: Multi-layer process-oriented modelling

- results and a sensitivity study for Douglas fir. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 130(600): 1957-1971.
- Emberson, L.D., Ashmore, M.R., Cambridge, H.M., Simpson, D. and Tuovinen, J.P., 2000. Modelling stomatal ozone flux across Europe. *Environmental Pollution*, 109(3): 403-413.
- Fares, S., Matteucci, G., Mugnozza, G.S., Morani, A., Calfapietra, C., Salvatori, E., Fusaro, L., Manes, F. and Loreto, F., 2013. Testing of models of stomatal ozone fluxes with field measurements in a mixed Mediterranean forest. *Atmospheric Environment*, 67: 242-251.
- Fares, S., McKay, M., Holzinger, R. and Goldstein, A.H., 2010a. Ozone fluxes in a *Pinus ponderosa* ecosystem are dominated by non-stomatal processes: Evidence from long-term continuous measurements. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150(3): 420-431.
- Fares, S., Park, J.H., Ormeno, E., Gentner, D.R., McKay, M., Loreto, F., Karlik, J. and Goldstein, A.H., 2010b. Ozone uptake by citrus trees exposed to a range of ozone concentrations. *Atmospheric Environment*, 44(28): 3404-3412.
- Fares, S., Weber, R., Park, J.-H., Gentner, D., Karlik, J. and Goldstein, A.H., 2012. Ozone deposition to an orange orchard: Partitioning between stomatal and non-stomatal sinks. *Environmental Pollution*, 169(0): 258-266.
- Farquhar, G.D., Von Caemmerer, S. and Berry, J.A., 1980. A biochemical model of photosynthetic CO₂ assimilation in leaves of C₃ species. *Planta*, 149: 78-90.
- Federer, C.A., 1979. A soil-plant-atmosphere model for transpiration and availability of soil water. *Water Resources Research*, 15(3): 555-562.
- Felzer, B., Kicklighter, D., Melillo, J., Wang, C., Zhuang, Q. and Prinn, R., 2004. Effects of ozone on net primary production and carbon sequestration in the conterminous United States using a biogeochemistry model. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, 56(3): 230-248.
- Flechard, C.R., Nemitz, E., Smith, R.I., Fowler, D., Vermeulen, A.T., Bleeker, A., Erismann, J.W., Simpson, D., Zhang, L., Tang, Y.S. and Sutton, M.A., 2011. Dry deposition of reactive nitrogen to European ecosystems: a comparison of inferential models across the NitroEurope network. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(6): 2703-2728.
- Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M.A., Cape, J.N., Reis, S., Sheppard, L.J., Jenkins, A., Grizzetti, B., Galloway, J.N., Vitousek, P., Leach, A., Bouwman, A.F., Butterbach-Bahl, K., Dentener, F., Stevenson, D., Amann, M. and Voss, M., 2013. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621).
- Fowler, D., Flechard, C., Cape, J.N., Storeton-West, R.L. and Coyle, M., 2001. Measurements of ozone deposition to vegetation quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components. *Water Air and Soil Pollution*, 130(1-4): 63-74.
- Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M.A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J.K., Granier, C., Nefel, A., Isaksen, I.S.A., Laj, P., Maione, M., Monks, P.S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neiryneck, J., Personne, E., Wichink-Kruit, R., Butterbach-Bahl, K., Flechard, C., Tuovinen, J.P., Coyle, M., Gerosa, G., Loubet, B., Altimir, N., Gruenhage, L., Ammann, C., Cieslik, S., Paoletti, E., Mikkelsen, T.N., Ro-Poulsen, H., Cellier, P., Cape, J.N., Horváth, L., Loreto, F., Niinemets, Ü., Palmer, P.I., Rinne, J., Misztal, P., Nemitz, E., Nilsson, D., Pryor, S., Gallagher, M.W., Vesala, T., Skiba, U., Brüggemann, N., Zechmeister-Boltenstern, S., Williams, J., O'Dowd, C., Facchini, M.C., de Leeuw, G., Flossman, A., Chaumerliac, N. and Erismann, J.W., 2009. Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions. *Atmospheric Environment*, 43(33): 5193-5267.

- Fuentes, J.D. and Gillespie, T.J., 1992. A gas-exchange system to study the effects of leaf surface wetness on the deposition of ozone. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 26(6): 1165-1173.
- Fuentes, J.D., Gillespie, T.J. and Bunce, N.J., 1994. Effects of foliage wetness on the dry deposition of ozone onto red maple and poplar leaves. *Water Air and Soil Pollution*, 74(1-2): 189-210.
- Gall, E.T., Corsi, R.L. and Siegel, J.A., 2014. Impact of Physical Properties on Ozone Removal by Several Porous Materials. *Environmental Science & Technology*, 48(7): 3682-3690.
- Gallagher, M.W., Beswick, K.M. and Coe, H., 2001. Ozone deposition to coastal waters. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 127(572): 539-558.
- Galmarini, S., deArellano, J.V.G. and Duynkerke, P.G., 1997. Scaling the turbulent transport of chemical compounds in the surface layer under neutral and stratified conditions. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 123(537): 223-242.
- Garcia, L., Bedos, C., Générumont, S., Benoit, P., Barriuso, E. and Cellier, P., 2014. Modeling Pesticide Volatilization: Testing the Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surfaces. *Environmental Science & Technology*, 48(9): 4991-4998.
- Garland, J.A. and Derwent, R.G., 1979. Destruction at the ground and the diurnal cycle of concentration of ozone and other gases. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 105(443): 169-183.
- Gasche, R. and Papen, H., 2002. Spatial variability of NO and NO₂ flux rates from soil of spruce and beech forest ecosystems. *Plant Soil*, 240(1): 67-76.
- Gerosa, G., Finco, A., Mereu, S., Marzuoli, R. and Ballarin-Denti, A., 2009a. Interactions among vegetation and ozone, water and nitrogen fluxes in a coastal Mediterranean maquis ecosystem. *Biogeosciences*, 6(8): 1783-1798.
- Gerosa, G., Finco, A., Mereu, S., Vitale, M., Manes, F. and Denti, A.B., 2009b. Comparison of seasonal variations of ozone exposure and fluxes in a Mediterranean Holm oak forest between the exceptionally dry 2003 and the following year. *Environmental Pollution*, 157(5): 1737-1744.
- Goldstein, A.H., McKay, M., Kurpius, M.R., Schade, G.W., Lee, A., Holzinger, R. and Rasmussen, R.A., 2004. Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs. *Geophys. Res. Lett.*, 31(22).
- Granier, A., Breda, N., Longdoz, B., Gross, P. and Ngao, J., 2008. Ten years of fluxes and stand growth in a young beech forest at Hesse, North-eastern France. *Annals of Forest Science*, 65(7).
- Grant, R.H., 1984. The mutual interference of spruce canopy structural elements. *Agricultural and Forest Meteorology*, 32(2): 145-156.
- Grantz, D.A., Zhang, X.J., Massman, W.J., Den Hartog, G., Neumann, H.H. and Pederson, J.R., 1995. Effects of stomatal conductance and surface wetness on ozone deposition in field-grown grape. *Atmospheric Environment*, 29(21): 3189-3198.
- Grontoft, T., 2002. Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of the time-dependent deposition. *Atmospheric Environment*, 36(36-37): 5661-5670.
- Grontoft, T., 2004. Measurements and modelling of the ozone deposition velocity to concrete tiles, including the effect of diffusion. *Atmospheric Environment*, 38(1): 49-58.
- Grontoft, T., Henriksen, J.F. and Seip, H.M., 2004. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. *Atmospheric Environment*, 38(1): 59-68.

- Grontoft, T. and Raychaudhuri, M.R., 2004. Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces. *Atmospheric Environment*, 38(4): 533-544.
- Grote, R. and Niinemets, Ü., 2008. Modeling volatile isoprenoid emissions – a story with split ends. *Plant Biology*, 10(1): 8-28.
- Guiang Iii, S.F., Krupa, S.V. and Pratt, G.C., 1984. Measurements of S(IV) and organic anions in minnesota rain. *Atmospheric Environment* (1967), 18(8): 1677-1682.
- Hari, P. and Makela, A., 2003. Annual pattern of photosynthesis in Scots pine in the boreal zone. *Tree Physiology*, 23(3): 145-155.
- Hemdal, J.F., 1992. Reduction of ozone oxidants in synthetic seawater by use of sodium thiosulfate. *Progressive Fish-Culturist*, 54(1): 54-56.
- Hogg, A., Uddling, J., Ellsworth, D., Carroll, M.A., Pressley, S., Lamb, B. and Vogel, C., 2007. Stomatal and non-stomatal fluxes of ozone to a northern mixed hardwood forest. *Tellus B*, 59(3): 514-525.
- Hoigné, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In: J. Hrubec (Editor), *Quality and Treatment of Drinking Water II. The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 83-141.
- Hove, L.W.A.v., Bossen, M.E., San Gabino, B.G. and Sgreva, C., 2001. The ability of apoplastic ascorbate to protect poplar leaves against ambient ozone concentrations: a quantitative approach. *Environmental Pollution*, 114(3).
- INERIS, 2011. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.
- Insam, H. and Seewald, M., 2010. Volatile organic compounds (VOCs) in soils. *Biology and fertility of soils*, 46(3): 199-213.
- IPCC, 2007. Fourth Assessment Report, Working Group I. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Coupling between Changes in the Climate System and Biogeochemistry (Chapter 7)*, Cambridge/UK/New York, NY, USA.
- Jans, U. and Hoigne, J., 2000. Atmospheric water: transformation of ozone into OH-radicals by sensitized photoreactions or black carbon. *Atmospheric Environment*, 34(7): 1069-1085.
- Jarvis, P.G., 1976. Interpretation of variations in leaf water potential and stomatal conductance found in canopies in field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences*, 273(927): 593-610.
- Jeffree, E., 2006. the fine structure of the plant cuticle, *Biology of the plant cuticle*, annual plant reviews.
- Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Wagner, V. and Pilling, M.J., 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 181-193.
- Jetter, 2006. Composition of plant cuticular waxes, *Biology of the plant cuticle*, annual plant reviews.
- Jetter, R., Riederer, M. and Lenzian, K.J., 1996. The effects of dry O₃, SO₂ and NO₂ on reconstituted epicuticular wax tubules. *New Phytologist*, 133(2): 207-216.
- Jones, H.G., 1992. *Plants and microclimate: a quantitative approach to environmental plant physiology*, Cambridge.
- Jordan, G.J. and Brodribb, T.J., 2007. Incontinence in aging leaves: deteriorating water relations with leaf age in *Agastachys odorata* (Proteaceae), a shrub with very long-lived leaves. *Functional Plant Biology*, 34(10): 918-924.
- Kalogridis, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Langford, B., Loubet, B., Bonsang, B., Bonnaire, N., Nemitz, E., Genard, A.C., Boissard, C., Fernandez, C., Ormeño, E., Baisnée, D.,

- Reiter, I. and Lathièrè, J., 2014. Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14(1): 871-917.
- Kang, Y.H., Wang, Q.G. and Liu, H.J., 2005. Winter wheat canopy interception and its influence factors under sprinkler irrigation. *Agricultural Water Management*, 74(3): 189-199.
- Kanofsky, J.R. and Sima, P.D., 1995. Reactive absorption of ozone by aqueous biomolecule solutions - Implication for the role of sulfhydryl compounds as targets for ozone. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 316(1): 52-62.
- Karnosky, D.F., Skelly, J.M., Percy, K.E. and Chappelka, A.H., 2007. Perspectives regarding 50 years of research on effects of tropospheric ozone air pollution on US forests. *Environmental Pollution*, 147(3): 489-506.
- Katul, G., Manzoni, S., Palmroth, S. and Oren, R., 2010. A stomatal optimization theory to describe the effects of atmospheric CO₂ on leaf photosynthesis and transpiration. *Annals of Botany*, 105(3): 431-442.
- Keim, R.F., Skaugset, A.E. and Weiler, M., 2006. Storage of water on vegetation under simulated rainfall of varying intensity. *Advances in Water Resources*, 29(7): 974-986.
- Kermani, S., Ben-Jebria, A. and Ultman, J.S., 2006. Kinetics of ozone reaction with uric acid, ascorbic acid, and glutathione at physiologically relevant conditions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 451(1): 8-16.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.*, 33(1): 23-88.
- Kieber, R.J., Rhines, M.F., Willey, J.D. and Avery, G.B., 1998. Nitrite Variability in Coastal North Carolina Rainwater and Its Impact on the Nitrogen Cycle in Rain. *Environmental Science & Technology*, 33(3): 373-377.
- Kim, J. and Choi, H., 2002. Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 55(3-4): 261-285.
- Kleindienst, T.E., Hudgens, E.E., Smith, D.F., McElroy, F.F. and Bufalini, J.J., 1993. Comparison of Chemiluminescence and Ultraviolet Ozone Monitor Responses in the Presence of Humidity and Photochemical Pollutants. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 43(2): 213-222.
- Kurpius, M.R. and Goldstein, A.H., 2003. Gas-phase chemistry dominates O₃ loss to a forest, implying a source of aerosols and hydroxyl radicals to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 30(7).
- Lamaud, E., Carrara, A., Brunet, Y., Lopez, A. and Druilhet, A., 2002. Ozone fluxes above and within a pine forest canopy in dry and wet conditions. *Atmospheric Environment*, 36(1): 77-88.
- Lamaud, E., Loubet, B., Irvine, M., Stella, P., Personne, E. and Cellier, P., 2009. Partitioning of ozone deposition over a developed maize crop between stomatal and non-stomatal uptakes, using eddy-covariance flux measurements and modelling. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149(9): 1385-1396.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D. and Hewitt, C.N., 2009a. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*, 183(1): 27-51.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D. and Hewitt, C.N., 2009b. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system (vol 183, pg 27, 2009). *New Phytologist*, 184(1): 276-276.
- Launiainen, S., Katul, G.G., Grönholm, T. and Vesala, T., 2013. Partitioning ozone fluxes between canopy and forest floor by measurements and a multi-layer model. *Agricultural and Forest Meteorology*, 173(0): 85-99.

- Lehmpuhl, D.W. and Birks, J.W., 1996. New gas chromatographic electron-capture detection method for the determination of atmospheric aldehydes and ketones based on cartridge sampling and derivatization with 2,4,6-trichlorophenylhydrazine. *Journal of Chromatography A*, 740(1): 71-81.
- Lehuger, S., Gabrielle, B., Cellier, P., Loubet, B., Roche, R., Béziat, P., Ceschia, E. and Wattenbach, M., 2010. Predicting the net carbon exchanges of crop rotations in Europe with an agro-ecosystem model. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 139(3): 384-395.
- Leuning, R., 1995. A critical-appraisal of a combined stomatal-photosynthesis model for C-3 plants. *Plant Cell and Environment*, 18(4): 339-355.
- Li, Q.Q., Dong, B.D., Qiao, Y.Z., Liu, M.Y. and Zhang, J.W., 2010. Root growth, available soil water, and water-use efficiency of winter wheat under different irrigation regimes applied at different growth stages in North China. *Agricultural Water Management*, 97(10): 1676-1682.
- Lide, D.R., 2000. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st ed. CRC Press.
- Liu, S.G., 1998. Estimation of rainfall storage capacity in the canopies of cypress wetlands and slash pine uplands in North-Central Florida. *Journal of Hydrology*, 207(1-2): 32-41.
- Llorens, P. and Gallart, F., 2000. A simplified method for forest water storage capacity measurement. *Journal of Hydrology*, 240(1-2): 131-144.
- Loubet, B., Cellier, P., Flechard, C., Zurfluh, O., Irvine, M., Lamaud, E., Stella, P., Roche, R., Durand, B., Flura, D., Masson, S., Laville, P., Garrigou, D., Personne, E., Chelle, M. and Castell, J.F., 2013. Investigating discrepancies in heat, CO₂ fluxes and O₃ deposition velocity over maize as measured by the eddy-covariance and the aerodynamic gradient methods. *Agricultural and Forest Meteorology*, 169: 35-50.
- Loubet, B., Decuq, C., Personne, E., Massad, R.S., Flechard, C., Fanucci, O., Mascher, N., Gueudet, J.C., Masson, S., Durand, B., Genermont, S., Fauvel, Y. and Cellier, P., 2012. Investigating the stomatal, cuticular and soil ammonia fluxes over a growing tritical crop under high acidic loads. *Biogeosciences*, 9(4): 1537-1552.
- Loubet, B., Générmont, S., Ferrara, R., Bedos, C., Decuq, C., Personne, E., Fanucci, O., Durand, B., Rana, G. and Cellier, P., 2010. An inverse model to estimate ammonia emissions from fields. *European Journal of Soil Science*, 61: 793-805.
- Loubet, B., Laville, P., Lehuger, S., Larmanou, E., Flechard, C., Mascher, N., Genermont, S., Roche, R., Ferrara, R.M., Stella, P., Personne, E., Durand, B., Decuq, C., Flura, D., Masson, S., Fanucci, O., Rampon, J.N., Siemens, J., Kindler, R., Gabrielle, B., Schrupf, M. and Cellier, P., 2011. Carbon, nitrogen and Greenhouse gases budgets over a four years crop rotation in northern France. *Plant Soil*, 343(1-2): 109-137.
- Luwe, M., 1996. Antioxidants in the apoplast and symplast of beech (*Fagus sylvatica* L) leaves: Seasonal variations and responses to changing ozone concentrations in air. *Plant Cell and Environment*, 19(3): 321-328.
- Magi, L., Schweitzer, F., Pallares, C., Cherif, S., Mirabel, P. and George, C., 1997. Investigation of the Uptake Rate of Ozone and Methyl Hydroperoxide by Water Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(27): 4943-4949.
- Massad, R.S., Loubet, B., Tuzet, A., Autret, H. and Cellier, P., 2009. Ammonia stomatal compensation point of young oilseed rape leaves during dark/light cycles under various nitrogen nutritions. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 133(3-4): 170-182.
- Massman, W.J., 1998. A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. *Atmospheric Environment*, 32(6): 1111-1127.

- Massman, W.J., Pederson, J., Delany, A., Grantz, D., Denhartog, G., Neumann, H.H., Oncley, S.P., Pearson, R. and Shaw, R.H., 1994. An Evaluation of the Regional Acid Deposition Model Surface Module for Ozone Uptake at 3 Sites in the San-Joaquin Valley of California. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99(D4): 8281-8294.
- Massman, W.J. and Weil, J.C., 1999. An analytical one-dimensional second-order closure model of turbulence statistics and the Lagrangian time scale within and above plant canopies of arbitrary structure. *Boundary-Layer Meteorology*, 91(1): 81-107.
- McDowell, N.G., Fisher, R.A., Xu, C.G., Domec, J.C., Holtta, T., Mackay, D.S., Sperry, J.S., Boutz, A., Dickman, L., Gehres, N., Limousin, J.M., Macalady, A., Martinez-Vilalta, J., Mencuccini, M., Plaut, J.A., Ogee, J., Pangle, R.E., Rasse, D.P., Ryan, M.G., Sevanto, S., Waring, R.H., Williams, A.P., Yepez, E.A. and Pockman, W.T., 2013. Evaluating theories of drought-induced vegetation mortality using a multimodel-experiment framework. *New Phytologist*, 200(2): 304-321.
- Medlyn, B.E., Duursma, R.A., Eamus, D., Ellsworth, D.S., Prentice, I.C., Barton, C.V.M., Crous, K.Y., de Angelis, P., Freeman, M. and Wingate, L., 2011. Reconciling the optimal and empirical approaches to modelling stomatal conductance. *Global Change Biology*, 17(6): 2134-2144.
- Mereu, S., Gerosa, G., Finco, A., Fusaro, L., Muys, B. and Manes, F., 2009. Improved sapflow methodology reveals considerable night-time ozone uptake by Mediterranean species. *Biogeosciences*, 6(12): 3151-3162.
- Meszáros, R., Horvath, L., Weidinger, T., Neftel, A., Nemitz, E., Dammgén, U., Cellier, P. and Loubet, B., 2009a. Measurement and modelling ozone fluxes over a cut and fertilized grassland. *Biogeosciences*, 6(10): 1987-1999.
- Meszáros, R., Zsely, I.G., Szinyei, D., Vincze, C. and Lagzi, I., 2009b. Sensitivity analysis of an ozone deposition model. *Atmospheric Environment*, 43(3): 663-672.
- Meyer, S. and Genty, B., 1998. Mapping intercellular CO₂ mole fraction (C_i) in *Rosa rubiginosa* leaves fed with abscisic acid by using chlorophyll fluorescence imaging - Significance of C_i estimated from leaf gas exchange. *Plant Physiol.*, 116(3): 947-957.
- Micheli, F., 2001. Pectin methylesterases: cell wall enzymes with important roles in plant physiology. *Trends in Plant Science*, 6(9): 414-419.
- Mills, G., Wagg, S. and Harmens, H., 2013. Ozone pollution: Impacts on ecosystem services and biodiversity, ICP vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK.
- Moldau, H. and Bichele, I., 2002. Plasmalemma protection by the apoplast as assessed from above-zero ozone concentrations in leaf intercellular air spaces. *Planta*, 214(3): 484-487.
- Monteith, J.L., 1981. Evaporation and surface temperature. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 107(451): 1-27.
- Monteith, J.L. and Unsworth, M.H., 1990. *Principles of Environmental Physics*. Arnold, New York, 291 pp.
- Montgomery, R.B., 1947. Viscosity and thermal conductivity of air and diffusivity of water vapor in air. *Journal of Meteorology*, 4(6): 193-196.
- Morrison, G.C. and Nazaroff, W.W., 2002. The rate of ozone uptake on carpet: mathematical modeling. *Atmospheric Environment*, 36(11): 1749-1756.
- Muller, J., Wernecke, P. and Diepenbrock, W., 2005. LEAFC3-N: a nitrogen-sensitive extension of the CO₂ and H₂O gas exchange model LEAFC3 parameterised and tested for winter wheat (*Triticum aestivum* L.). *Ecological Modelling*, 183(2-3): 183-210.

- Myneni, R.B., Ross, J. and Asrar, G., 1989. A review on the theory of photon transport in leaf canopies. *Agricultural and Forest Meteorology*, 45(1-2): 1-153.
- Nawrocki, J., 2013. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143(0): 465-471.
- Neiryneck, J., Gielen, B., Janssens, I.A. and Ceulemans, R., 2012. Insights into ozone deposition patterns from decade-long ozone flux measurements over a mixed temperate forest. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(6): 1684-1695.
- Nemitz, E., Sutton, M.A., Schjoerring, J.K., Husted, S. and Paul Wyers, G., 2000. Resistance modelling of ammonia exchange over oilseed rape. *Agricultural and Forest Meteorology*, 105(4): 405-425.
- Niederl, S., Kirsch, T., Riederer, M. and Schreiber, L., 1998. Co-permeability of H-3-labeled water and C-14-labeled organic acids across isolated plant cuticles - Investigating cuticular paths of diffusion and predicting cuticular transpiration. *Plant Physiol.*, 116(1): 117-123.
- Niinemets, Ü., Fares, S., Harley, P. and Jardine, K.J., 2014. Bidirectional exchange of biogenic volatiles with vegetation: emission sources, reactions, breakdown and deposition. *Plant, Cell & Environment*, 37(8): 1790-1809.
- Niinemets, U. and Reichstein, M., 2003. Controls on the emission of plant volatiles through stomata: Differential sensitivity of emission rates to stomatal closure explained. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D7).
- Nikolov, N.T., Massman, W.J. and Schoettle, A.W., 1995. Coupling biochemical and biophysical processes at the leaf level - an equilibrium photosynthesis model for leaves of C-3 plants. *Ecological Modelling*, 80(2-3): 205-235.
- Noe, S.M., Copolovici, L., Niinemets, Ü. and Vaino, E., 2008. Foliar limonene uptake scales positively with leaf lipid content: “non-emitting” species absorb and release monoterpenes. *Plant Biology*, 10(1): 129-137.
- Nunn, A.J., Cieslik, S., Metzger, U., Wieser, G. and Matyssek, R., 2010. Combining sap flow and eddy covariance approaches to derive stomatal and non-stomatal O₃ fluxes in a forest stand. *Environmental Pollution*, 158(6): 2014-2022.
- Ogée, J., Brunet, Y., Loustau, D., Berbigier, P. and Delzon, S., 2003. MuSICA, a CO₂, water and energy multilayer, multileaf pine forest model: evaluation from hourly to yearly time scales and sensitivity analysis. *Global Change Biology*, 9(5): 697-717.
- Papenbrock, J., Guretzki, S. and Henne, M., 2011. Latest news about the sulfurtransferase protein family of higher plants. *Amino Acids*, 41(1): 43-57.
- Pare, P.W. and Tumlinson, J.H., 1999. Plant volatiles as a defense against insect herbivores. *Plant Physiol.*, 121(2): 325-331.
- Park, S.H., Rogak, S.N. and Grieshop, A.P., 2013. A Two-Dimensional Laminar Flow Model for Thermobalancers Applied to Vapor Pressure Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 47(3): 283-293.
- Petit-Jimenez, D., Gonzalez-Leon, A. and Gonzalez-Aguilar, G., 2009. Permeability of Cuticular Membrane during the Ontogeny of *Mangifera indica* L. In: S.A. Oosthuysen (Editor), VIII International Mango Symposium. *Acta Horticulturae*, pp. 213-220.
- Pleijel, H., Karlsson, G.P., Danielsson, H. and Sellden, G., 1995. Surface wetness enhances ozone deposition to a pasture canopy. *Atmospheric Environment*, 29(22): 3391-3393.
- Plöchl, M., Lyons, T., Ollerenshaw, J. and Barnes, J., 2000. Simulating ozone detoxification in the leaf apoplast through the direct reaction with ascorbate. *Planta*, 210(3): 454-467.
- Polle, A., Wieser, G. and Havranek, W.M., 1995. Quantification of ozone influx and apoplastic ascorbate content in needles of Norway Spruce trees (*Picea-abies* L, Karst) at high-altitude. *Plant Cell and Environment*, 18(6): 681-688.

- Potier, E., Durand, B., Flura, D., Loubet, B. and Ogée, J., 2014a. Experimental evidence of chemical destruction rates of ozone in water in contact with leaves. in prep.
- Potier, E., Ogée, J., Jouanguy, J., Lamaud, E., Stella, P., Personne, E., Durand, B., Mascher, N. and Loubet, B., 2014b. Multilayer modelling of ozone fluxes on winter wheat reveals large deposition on wet senescing leaves. submitted to *Agricultural and Forest Meteorology*.
- Rannik, U., Altimir, N., Mammarella, I., Back, J., Rinne, J., Ruuskanen, T.M., Hari, P., Vesala, T. and Kulmala, M., 2012. Ozone deposition into a boreal forest over a decade of observations: evaluating deposition partitioning and driving variables. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(24): 12165-12182.
- Rannik, U., Mammarella, I., Keronen, P. and Vesala, T., 2009. Vertical advection and nocturnal deposition of ozone over a boreal pine forest. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(6): 2089-2095.
- Raupach, M.R., 1989. A practical lagrangian method for relating scalar concentrations to source distributions in vegetation canopies. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 115(487): 609-632.
- Reichstein, M., Falge, E., Baldocchi, D., Papale, D., Aubinet, M., Berbigier, P., Bernhofer, C., Buchmann, N., Gilmanov, T., Granier, A., Grunwald, T., Havrankova, K., Ilvesniemi, H., Janous, D., Knohl, A., Laurila, T., Lohila, A., Loustau, D., Matteucci, G., Meyers, T., Miglietta, F., Ourcival, J.-M., Pumpanen, J., Rambal, S., Rotenberg, E., Sanz, M., Tenhunen, J., Seufert, G., Vaccari, F., Vesala, T., Yakir, D. and Valentini, R., 2005. On the separation of net ecosystem exchange into assimilation and ecosystem respiration: review and improved algorithm. *Global Change Biology*, 11(9): 1424-1439.
- Ren, W., Tian, H., Liu, M., Zhang, C., Chen, G., Pan, S., Felzer, B. and Xu, X., 2007. Effects of tropospheric ozone pollution on net primary productivity and carbon storage in terrestrial ecosystems of China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D22): D22S09.
- Riederer, M., Daiß, A., Gilbert, N. and Köhle, H., 2002. Semi-volatile organic compounds at the leaf/atmosphere interface: numerical simulation of dispersal and foliar uptake. *Journal of Experimental Botany*, 53(375): 1815-1823.
- Rolland, M.N., 2008. Modélisation biophysique des émissions de NO par les sols agricoles, spatialisée et impact sur la chimie troposphérique à l'échelle régionale, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- Rutter, A.J., Kershaw, K.A., Robins, P.C. and Morton, A.J., 1971. A predictive model of rainfall interception in forests, 1. Derivation of the model from observations in a plantation of Corsican pine. *Agricultural Meteorology*, 9(0): 367-384.
- Sally, S., 2001. Composition, propriétés et comportement des aérosols atmosphériques, des brouillards, des rosées et des pluies en région bruxelloise, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, 418 pp.
- Sandermann, H., 2008. Ecotoxicology of ozone: Bioactivation of extracellular ascorbate. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 366(2): 271-274.
- Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G. and Pilling, M.J., 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 161-180.
- Schreiber, L., 2005. Polar Paths of Diffusion across Plant Cuticles: New Evidence for an Old Hypothesis. *Annals of Botany*, 95(7): 1069-1073.

- Schreiber, L. and Riederer, M., 1996. Determination of diffusion coefficients of octadecanoic acid in isolated cuticular waxes and their relationship to cuticular water permeabilities. *Plant Cell and Environment*, 19(9): 1075-1082.
- Schumann, U. and Huntrieser, H., 2007. The global lightning-induced nitrogen oxides source. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(14): 3823-3907.
- Seewald, M., Singer, W., Knapp, B., Franke-Whittle, I., Hansel, A. and Insam, H., 2010. Substrate-induced volatile organic compound emissions from compost-amended soils. *Biology and fertility of soils*, 46(4): 371-382.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley.
- Sellers, P.J., Randall, D.A., Collatz, G.J., Berry, J.A., Field, C.B., Dazlich, D.A., Zhang, C., Collelo, G.D. and Bounoua, L., 1996. A Revised Land Surface Parameterization (SiB2) for Atmospheric GCMS. Part I: Model Formulation. *Journal of Climate*, 9(4): 676-705.
- Seok, B., Helmig, D., Ganzeveld, L., Williams, M.W. and Vogel, C.S., 2013. Dynamics of nitrogen oxides and ozone above and within a mixed hardwood forest in northern Michigan. *Atmos. Chem. Phys.*, 13(15): 7301-7320.
- Serrano, A. and Gallego, M., 2006. Sorption study of 25 volatile organic compounds in several Mediterranean soils using headspace–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1118(2): 261-270.
- Shu, Y. and Atkinson, R., 1994. Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of Terpenes and OH radical formation from the O₃ reactions with Sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 26(12): 1193-1205.
- Sinoquet, H. and Bonhomme, R., 1992. Modeling radiative-transfer in mixed and row intercropping systems. *Agricultural and Forest Meteorology*, 62(3-4): 219-240.
- Sinoquet, H., Le Roux, X., Adam, B., Ameglio, T. and Daudet, F.A., 2001. RATP: a model for simulating the spatial distribution of radiation absorption, transpiration and photosynthesis within canopies: application to an isolated tree crown. *Plant Cell and Environment*, 24(4): 395-406.
- Smolander, S. and Stenberg, P., 2003. A method to account for shoot scale clumping in coniferous canopy reflectance models. *Remote Sensing of Environment*, 88(4): 363-373.
- Staehelin, J. and Hoigne, J., 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16(10): 676-681.
- Staudt, M., 2011. Monoterpene and sesquiterpene emissions from *Quercus coccifera* exhibit interacting responses to light and temperature. *Biogeosciences*, 8(9).
- Stella, P., Loubet, B., Lamaud, E., Laville, P. and Cellier, P., 2011a. Ozone deposition onto bare soil: A new parameterisation. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151(6): 669-681.
- Stella, P., Loubet, B., Laville, P., Lamaud, E., Cazaunau, M., Laufs, S., Bernard, F., Grosselin, B., Mascher, N., Kurtenbach, R., Mellouki, A., Kleffmann, J. and Cellier, P., 2012. Comparison of methods for the determination of NO-O₃-NO₂ fluxes and chemical interactions over a bare soil. *Atmospheric Measurement and Techniques*(5): 1241–1257.
- Stella, P., Personne, E., Lamaud, E., Loubet, B., Trebs, I. and Cellier, P., 2013. Assessment of the total, stomatal, cuticular, and soil 2 year ozone budgets of an agricultural field with winter wheat and maize crops. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 118(3): 1120-1132.

- Stella, P., Personne, E., Loubet, B., Lamaud, E., Ceschia, E., Bonnefond, J.M., Beziat, P., Keravec, P., Mascher, N., Irvine, M. and Cellier, P., 2011b. Predicting and partitioning ozone fluxes to maize crops from sowing to harvest: the Surf_{atm}-O₃ model. *Biogeosciences*, 8: 2869-2886.
- Stevenson, D.S., Dentener, F.J., Schultz, M.G., Ellingsen, K., van Noije, T.P.C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C.S., Bell, N., Bergmann, D.J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W.J., Derwent, R.G., Doherty, R.M., Drevet, J., Eskes, H.J., Fiore, A.M., Gauss, M., Hauglustaine, D.A., Horowitz, L.W., Isaksen, I.S.A., Krol, M.C., Lamarque, J.F., Lawrence, M.G., Montanaro, V., Müller, J.F., Pitari, G., Prather, M.J., Pyle, J.A., Rast, S., Rodriguez, J.M., Sanderson, M.G., Savage, N.H., Shindell, D.T., Strahan, S.E., Sudo, K. and Szopa, S., 2006. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D8): D08301.
- Stotzky, G. and Schenck, S., 1976. Observations on organic volatiles from germinating seeds and seedlings. *American Journal of Botany*, 63(6): 798-805.
- Stromvall, A.M. and Petersson, G., 1992. Protection of terpenes against oxidative and acid decomposition on adsorbent cartridges. *Journal of Chromatography*, 589(1-2): 385-389.
- Strong, C., Fuentes, J.D. and Baldocchi, D., 2004. Reactive hydrocarbon flux footprints during canopy senescence. *Agricultural and Forest Meteorology*, 127(3-4): 159-173.
- Sun, Z., Copolovici, L. and Niinemets, U., 2012. Can the capacity for isoprene emission acclimate to environmental modifications during autumn senescence in temperate deciduous tree species *Populus tremula*? *Journal of plant research*, 125(2): 263-74.
- Teklemariam, T.A. and Sparks, J.P., 2006. Leaf fluxes of NO and NO₂ in four herbaceous plant species: The role of ascorbic acid. *Atmospheric Environment*, 40(12): 2235-2244.
- Troquet, J., Cession-Fossion, A. and Leecomte, J., 1964. Inhibition by sodium thiosulfate of ozone poisoning in rats. *Comptes rendus des seances de la Societe de biologie et de ses filiales*, 158: 2492-4.
- Tsugura, H., Watanabe, T., Shimazaki, H. and Sameshima, S., 1998. Development of a monitor to simultaneously measure dissolved ozone and organic matter in ozonated water. *Water Science and Technology*, 37(12): 285-292.
- Tukey, H.B., 1970. The Leaching of Substances from Plants. *Annual Review of Plant Physiology*, 21(1): 305-324.
- Turnipseed, A.A., Burns, S.P., Moore, D.J.P., Hu, J., Guenther, A.B. and Monson, R.K., 2009. Controls over ozone deposition to a high elevation subalpine forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, 149(9): 1447-1459.
- Tuzet, A., Perrier, A., Loubet, B. and Cellier, P., 2011. Modelling ozone deposition fluxes: The relative roles of deposition and detoxification processes. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151(4): 480-492.
- Uddling, J., Hogg, A.J., Teclaw, R.M., Carroll, M.A. and Ellsworth, D.S., 2010. Stomatal uptake of O₃ in aspen and aspen-birch forests under free-air CO₂ and O₃ enrichment. *Environmental Pollution*, 158(6): 2023-2031.
- van der Wal, A. and Leveau, J.H.J., 2011. Modelling sugar diffusion across plant leaf cuticles: the effect of free water on substrate availability to phyllosphere bacteria. *Environmental Microbiology*, 13(3): 792-797.
- van Hove, L.W., Bossen, M.E., San Gabino, B.G. and Sgreva, C., 2001. The ability of apoplastic ascorbate to protect poplar leaves against ambient ozone concentrations: a quantitative approach. *Environ Pollut*, 114(3): 371-82.

- Vanpul, W.A.J. and Jacobs, A.F.G., 1994. The Conductance of a Maize Crop and the Underlying Soil to Ozone under Various Environmental-Conditions. *Boundary-Layer Meteorology*, 69(1-2): 83-99.
- Velasco, R.M., Uribe, F.J. and Perez-Chavela, E., 2008. Stratospheric ozone dynamics according to the Chapman mechanism. *J. Math. Chem.*, 44(2): 529-539.
- Vingarzan, R., 2004. A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38(21): 3431-3442.
- von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(7): 1443-1467.
- Wesely, M.L. and Hicks, B.B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, 34(12-14): 2261-2282.
- Whitehead, D. and Kelliher, F.M., 1991. Modeling the water-balance of a small pinus-radiata catchment. *Tree Physiology*, 9(1-2): 17-33.
- Whitehead, D.C., 1984. The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environment International*, 10(4): 321-339.
- Williams, M., Bond, B.J. and Ryan, M.G., 2001. Evaluating different soil and plant hydraulic constraints on tree function using a model and sap flow data from ponderosa pine. *Plant Cell and Environment*, 24(7): 679-690.
- Wolfe, G.M. and Thornton, J.A., 2011. The Chemistry of Atmosphere-Forest Exchange (CAFE) Model - Part 1: Model description and characterization. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(1): 77-101.
- Wolfe, G.M., Thornton, J.A., McKay, M. and Goldstein, A.H., 2011. Forest-atmosphere exchange of ozone: sensitivity to very reactive biogenic VOC emissions and implications for in-canopy photochemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(15): 7875-7891.
- Zapletal, M., Cudlin, P., Chroust, P., Urban, O., Pokorný, R., Edwards-Jonasová, M., Czerný, R., Janouš, D., Taufarova, K., Vecera, Z., Mikuska, P. and Paoletti, E., 2011. Ozone flux over a Norway spruce forest and correlation with net ecosystem production. *Environmental Pollution*, 159(5): 1024-1034.
- Zhang, L., Brook, J.R. and Vet, R., 2002a. On ozone dry deposition - with emphasis on non-stomatal uptake and wet canopies. *Atmospheric Environment*, 36(30): 4787-4799.
- Zhang, L.M., Moran, M.D., Makar, P.A., Brook, J.R. and Gong, S.L., 2002b. Modelling gaseous dry deposition in AURAMS: a unified regional air-quality modelling system. *Atmospheric Environment*, 36(3): 537-560.

Table des illustrations

Figure 1. Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d’ozone troposphérique (Source : B. Aumont, cours universités Paris 7 et Paris 12)	3
Figure 2. Isoplèthes pour la détermination de la concentration en ozone en fonction des concentrations en oxydes d’azotes (NO_x) et composés organiques volatils (VOC). Adapté de Seinfeld et Pandis (1998)	3
Figure 3. Représentation schématique du dépôt d’ozone sur la végétation selon une approche résistive (approche type « big leaf »). Avec : R_a résistance aérodynamique du couvert, $R_{b,f}$ résistance de couche limite de la feuille, $R_{b,s}$ résistance de couche limite de sol, R_s résistance du sol, $R_{\text{cut,sec}}$ résistance de la cuticule sèche, $R_{\text{cut,hum}}$ résistance de la cuticule mouillée , R_{sto} résistance stomatique.	5
Figure 4. Conductance scheme of ozone deposition onto leaf surfaces. An electric ground symbol indicates zero ozone concentration. Ozone deposition occurs through the leaf boundary layer (g_{b,O_3}), and then into stomatal (g_{s,O_3}) and dry or wet cuticular pathways ($g_{\text{cut,dry},\text{O}_3}$ or $g_{\text{cut,wet},\text{O}_3}$). $C_{\text{O}_3,a}$ is the ozone concentration in the air surrounding the leaf.	41
Figure 5. Normalised ozone water film conductance as a function of water film thickness ($l_{w,j}$) for a constant reaction rate k_j (H1; left) and variable reaction rate (H2, right). $D_{\text{O}_3,\text{aq}}$ is the molecular diffusion constant of ozone in water, K_H is the Henry constant for ozone (Pa^{-1}), and P_a is the air pressure (Pa), and V_0 is a parameter proportional to the quantity of reactive compound at the surface. The bold lines correspond to $V_{\text{bot}} = 7.1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ($0.5k_j D_{\text{O}_3,\text{aq}}$, with $k_j = 103 \text{ s}^{-1}$) while the dotted lines to $V_{\text{bot}} = 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ ($2k_j D_{\text{O}_3,\text{aq}}$). V_0 was set to 0.25 m s^{-1} .	44
Figure 6. Time-series of rain (a), mean water film thickness (l_w , b, d) and the latent heat flux (LE , c, e) simulated by MuSICA with different values of the maximum canopy water storage $W_{f,\text{max}}$ and a wettability exponent $\mu=0.67$ (b, c) or with different values of μ and $W_{f,\text{max}} = 0.14 \text{ kg m}^{-2}$ (d, e). Observed latent heat fluxes are also shown (circles).	51
Figure 7. Modelled <i>versus</i> observed latent heat fluxes (LE) (for the three years of measurements). Periods when the simulated canopy was dry i.e. total canopy water storage is zero (low) or wet i.e. total canopy water storage is positive (top) are distinguished. Senescent periods are also represented by grey points.	53
Figure 8. Same as Figure 7 but for NEE.	53
Figure 9. Modelled (assuming no wet deposition) <i>versus</i> observed ozone deposition velocities (V_{d,O_3}) for the three years of measurements. Periods when the simulated canopy was dry i.e. total canopy water storage is zero (low) or wet i.e. total canopy water storage is positive (top) are distinguished. Senescent periods are also represented in grey points.	54
Figure 10. Median residual conductance $V_{d,\text{O}_3,\text{res}}$ (eq. 10 and text) as a function of the mean canopy water film thickness l_w . The percentage of each water film thickness bin is also given. The error bars show the first and third quartiles. (a) Vegetative periods. (b) Senescent periods.	55
Figure 11. Time-series of mean water film thickness (l_w , top) and ozone deposition velocities (V_{d,O_3} , low) at three different periods in 2006, 2009 and 2012. Observed V_{d,O_3} (circles). Modelled V_{d,O_3} are shown assuming no deposition on water film (black thin lines) or assuming deposition on the water film following the Hypothesis H1 (thick lines) with different values of the first order chemical constant in the water film (k).	56
Figure 12. Time-series of mean chemical reaction rate (k , top), mean water film thickness (l_w , middle) and ozone deposition velocities (V_{d,O_3} , low) at three different periods in 2009 (a,b,c).	

Observed V_{d,O_3} (circles). Modelled V_{d,O_3} are shown assuming no deposition on water film (black thin lines) or assuming deposition on the water film following the Hypothesis H2 (thick lines) with different values of a chemical compounds quantity in the water film (q_0). 57

Figure A13. Soil composition (left): quartz (f_{quartz}), non-quartz (f_{nquartz}) and organic fraction (f_{org}) and soil water content parameters (right): soil moisture content at saturation ($\theta_{\text{sat,soil}}$), residual soil moisture content ($\theta_{\text{res,soil}}$), soil retention curve model parameter (m_{soil}), soil 64

Figure 14. Example of the linear interpolation procedure used to retrieve the chemical reaction rate (k). k is plotted as a function of the modelled ozone deposition velocity ($V_{dO_3}(z_{\text{ref}})$) (red points). The black line represents the linear interpolation. The chemical reaction rate that matches the observed ozone deposition velocity corresponds to the green point..... 73

Figure 15. Modelled versus observed latent heat fluxes (LE) (a) and growth primary production (GPP) (b) for the three sites. Periods when the simulated canopy was dry (i.e. total canopy water storage is zero) or wet (i.e. total canopy water storage is positive) are distinguished. Senescent periods are represented in grey points. 74

Figure 16. Modelled versus observed ozone deposition velocity considering no ozone is deposited in the water layers on the leaves. Periods when the simulated canopy was dry i.e. total canopy water storage is zero (low) or wet i.e. total canopy water storage greater than $W_{f,\text{max}}/2$ (top) are distinguished. Senescent periods are represented with grey points. The regression statistics are given in Table 10..... 75

Figure 17. Running statistics over 5 days of the interpolated chemical reaction rate (k_{opt} , (a)), and residual ozone deposition velocity ((b) V_{dO_3} , modelled without deposition on wet leaves, minus $V_{dO_3,\text{obs}}$, observed ozone deposition velocity) filtered for mean water film thickness greater than $0.8 W_{f,\text{max}}$ at the three sites. 77

Figure A18. Le Bray. Soil composition (left): quartz (f_{quartz}), non-quartz (f_{nquartz}) and organic fraction (f_{org}) and soil water content parameters (right): soil moisture content at saturation ($\theta_{\text{sat,soil}}$), residual soil moisture content ($\theta_{\text{res,soil}}$), soil retention curve model parameter (m_{soil}), soil 84

Figure A19. Hesse. Soil composition (left): quartz (f_{quartz}), non-quartz (f_{nquartz}) and organic fraction (f_{org}) and soil water content parameters (right): soil moisture content at saturation ($\theta_{\text{sat,soil}}$), residual soil moisture content ($\theta_{\text{res,soil}}$), soil retention curve model parameter (m_{soil}), soil 85

Figure 20. Experimental set-up used for measuring ozone chemical reaction rates in liquid solutions. Dry air is purified using an activated charcoal filter prior to being mixed with water vapour and ozone (generated from a pure oxygen tank using an O_3 generator). The air mixture then enters the denuder from the top, along with the solution to analyse. The inlet and outlet air streams are then characterised using temperature and relative humidity sensors (HMP35) and ozone concentration analysers (49i and 41M), while the air flow rate is measured on the outlet only, downstream of any other sensor, using a flowmeter. The solution to analyse is sent into the denuder with a peristaltic pump..... 92

Figure 21. Ozone analyser response to water vapour pressure. The line shows the linear regression: $[O_3]_{\text{meas}} = -2 [O_3]_{\text{real}} + 80.9$, $R^2 = 0.96$ 96

Figure 22. Ozone chemical reaction rate k in solutions, minimum, mean and maximum of measurements in each solution. (yellow when yellow fraction > 25% and green when yellow fraction < 2%). Y-axis is logarithmic..... 97

Figure 23. Ozone destruction rate in LIW solutions with wheat leaves as a function of the leaf yellow fraction. The regression line is $k = 5.4 \cdot 10^4 \times [\text{yellow}\%]^{0.37}$, with $R^2 = 0.85$ 97

Figure 24. Ozone destruction rates k in ascorbate solutions for a range of ascorbate concentrations. The regression line (dotted line) is $k = 11.1 \times [\text{ASC}]^{1.11}$, with $R^2 = 0.95$. Theoretical k values are also shown (full lines), estimated with a reaction constant of 5.5 5.5

$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (k th.(1),(Kermani <i>et al.</i> , 2006)) and $4.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (k th.(2)) (Kanofsky and Sima, 1995), and accounting for a stoichiometry of one ascorbate ion to one ozone ion.	98
Figure 25. Equivalent ascorbate concentrations in the leaves obtained from <i>k</i> and using the regression line of Figure 24	99
Figure A26. Ozone destruction rate in LIW solutions with wheat and rapeseed leaves as a function of the infusion time in milliQ water. Form experimental measurements in 2013 not presented in this study. Absolute chemical reaction rates need to be corrected because O_3 analyser was more sensitive to relative humidity than in this study.	103
Figure 27. Quantité d’ozone cumulée sur du blé à Grignon en 2009 (haut, sur la période de végétation uniquement) et sur la forêt de hêtre à Hesse en 2011 (bas). Cumul des observations (points vert) et des simulations sans dépôt sur les films d’eau (bleu) et avec dépôt sur les films d’eau (rouge, $k=10^3 \text{ s}^{-1}$ avant la sénescence puis 10^5 s^{-1} pendant la sénescence)	110

Table des tableaux

Table 1. Publications portant sur le dépôt non stomatique d’ozone sur les forêts depuis 2009. Méthode de mesure par eddy covariance (EC), par la méthode des gradients (G), mesures de flux de sève et en chambre. Détermination de la conductance stomatique selon l’expression de Penman-Monteith (Monteith, 1981) ou l’algorithme multiplicatif proposé par Jarvis (1976) et leurs variantes. Proportions du dépôt non stomatique (Non stom.), cuticulaire (cut.), au sol (Sol) et par réaction chimique dans l’air du couvert (Chimie), en moyennes (x%) ou gammes (x-y%).....	11
Table 2. Publications portant sur le dépôt non stomatique d’ozone sur les couverts agricoles depuis 2009. Détermination de la conductance stomatique selon l’expression de Penman-Monteith (Monteith, 1981) ou l’algorithme multiplicatif proposé par Jarvis (1976) et leurs variantes. Proportions du dépôt non stomatique (Non stom.) cuticulaire (cut.) au sol (Sol) et par réaction chimique dans l’air du couvert (Chimie), en moyennes (x%) ou gammes (x-y%).	13
Table 3 Quelques réactions chimiques en phase gaz impliquées dans la chimie de l’ozone. Fréquences de photolyse (J, s^{-1}) au niveau du sol (Seinfeld and Pandis, 1998). Constante de réaction chimique (k_x) vis-à-vis du composé x	20
Table 4. Main characteristics of the experimental site and measurement periods.	46
Table 5. Vegetation model parameter values. When young and old values are distinguished, parameters linearly varied between these two values from growth beginning (days 68, 67 and 59, respectively in 2006, 2009 and 2012) to senescence beginning (days 156, 177 and 172), as defined in Table 1. When necessary, ranges used for model sensitivity analysis are also given.	48
Table 6. Soil model parameter values	49
Table A7. Parameters of the ozone deposition model: range of values from the literature and parameters used in this study.	62
Table A8. First-order reaction rate constant of ozone with a range of compounds in water. .	63
Table 9. Main characteristics of the experimental sites and selected periods in this study.....	72
Table 10. Regression statistics of modelled versus observed ozone deposition velocity considering no ozone deposited in the water on the leaves. Growing and senescent, wet and dry periods are distinguished.....	76
Table 11. Summary statistics of the difference between observed and simulated deposition velocity assuming no chemical reaction in the water film (V_{d,O_3} Obs. – Sim.) and the chemical reaction rate (k_{opt}). Q25 and Q75 are the 25 and 75 percentile. A T-test was performed to test whether the mean was significantly different from zero (***) means $p < 0.001$, ** means $p < 0.01$, no symbol means not significantly different). A paired T-test was also performed to see whether k was significantly different between datasets. Similar letter between datasets denote that the two k are not significantly different.	78
Table A12. Vegetation model parameter values. When young and old values are distinguished, parameters linearly varied between these two values from growth beginning to senescence beginning (see Table 9)	83
Table A13. Soil model parameter values.....	84