

Ozone troposphérique en France : distribution spatiale et tendances sur la période 1999-2012

Tropospheric ozone in France: spatial distribution and trends over the time period 1999-2012

Pierre Sicard¹, Philippe Rossello²

Résumé

Les données horaires d'ozone (O_3) de 332 stations de surveillance, réparties en France, ont été analysées sur la période 1999-2012 afin de calculer les tendances à court terme. Dans le contexte actuel de changement climatique, l'élaboration d'indicateurs d'exposition pour la protection de la santé et de la végétation permet d'établir des normes appropriées et des politiques européennes efficaces pour réduire les effets néfastes de l' O_3 . La génération de cartes d' O_3 précises, pour l'évaluation de l'exposition et des risques pour les populations et les écosystèmes, est difficile. Pour contrer ce problème, une approche d'interpolation locale a été proposée pour cartographier les niveaux d' O_3 à partir des données issues des stations de surveillance. Les statistiques annuelles d' O_3 et les indicateurs d'impact sur la santé humaine et sur la végétation ont été étudiés. La population est plus exposée à des niveaux élevés d' O_3 en zone rurale qu'en ville. Les concentrations moyennes annuelles en O_3 ont diminué de $0,12 \text{ ppb.an}^{-1}$ en zone rurale. La diminution significative des pics d' O_3 au printemps et en été est associée à des réductions substantielles des émissions de NO_x et de COV dans l'UE-28 depuis le début des années 1990. À l'inverse, les niveaux d' O_3 sont en hausse dans les stations urbaines ($+ 0,14 \text{ ppb.an}^{-1}$), en particulier pendant la période froide. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation des apports d' O_3 (et de ses précurseurs) par le transport transcontinental et à une plus faible destruction de l' O_3 par le NO en raison de la réduction des émissions locales de NO_x . Entre 1999 et 2012, les tendances montrent que la menace pour la population et la végétation a diminué en France, ce qui démontre le succès des stratégies de contrôle des émissions en Europe au cours des 20 dernières années. Cependant, pour tous les indicateurs d'exposition, les seuils de protection sont dépassés régulièrement, et les objectifs des directives européennes de qualité de l'air ne sont pas respectés. Pour l' O_3 , la région à haut risque est le Sud-Est de la France. Cette étude apporte des informations innovantes sur i) la distribution spatiale des concentrations en O_3 ; ii) les dépassements; iii) les tendances afin de définir des normes plus appropriées pour la protection de la santé humaine et des écosystèmes en France.

Mots-clés

LAOT40, ozone, test de Mann-Kendall, SOMO35, tendance

(1) ACRI-HE, 260 route du Pin Montard, BP 234, 06904 Sophia Antipolis cedex, France

(2) GeographR, 1 rue de Taulignan, 84000 Avignon, France

Abstract

The hourly ozone (O_3) data from 332 background monitoring stations, spread in France, were analyzed over the period 1999-2012 and short-term trends were calculated. In the current climate change context, the calculation of human health- and vegetation-relevant metrics, and of associated trends, provides a consistent method to establish proper and effective policies to reduce the adverse O_3 effects. The generation of optimal O_3 maps, for risk and exposure assessment, is challenging. To overcome this issue, starting from a set of stations, a hybrid regression-interpolation approach was proposed. Annual surface O_3 metrics, O_3 human health metrics (number of exceedances of daily maximum 8-h values greater than 60 ppb and SOMO35) and O_3 vegetation impact metrics (AOT40 for vegetation and forests) were investigated at individual sites. Citizens are more exposed to high O_3 levels in rural areas than people living in the cities. The annual mean concentrations decreased by $-0.12 \text{ ppb}\cdot\text{year}^{-1}$ at rural stations, and the significant reduction at 67% of stations, particularly during the warm season, in the number of episodic high O_3 concentrations (e.g. 98th percentile, $-0.19 \text{ ppb}\cdot\text{year}^{-1}$) can be associated with the substantial reductions in NO_x and VOCs emissions in the EU-28 countries since the early 1990s. Inversely, the O_3 background level is rising at 76% of urban sites ($+0.14 \text{ ppb}\cdot\text{year}^{-1}$), particularly during the cold period. This rise can be attributed to increases in imported O_3 by long-range transport and to a low O_3 titration by NO due to the reduction in local NO_x emissions. The decrease in health-related and vegetation-relevant O_3 metrics, at almost all stations, is driven by decreases in regional photochemical O_3 formation and in peak O_3 concentrations. The short-term trends highlight that the threat to population and vegetation declined between 1999 and 2012 in France, demonstrating the success of European control strategies over the last 20 years. However, for all exposure metrics, the issue of non-attainment of the target value for O_3 persists in comparison with the objectives of air quality directives. The region at highest O_3 risk is the South-eastern France. This study contains new information on the i) spatial distribution of surface O_3 concentration, ii) exceedances and iii) trends to define more suitable standards for human health and environmental protection in France.

Keywords

AOT40, ground-level ozone, Mann-Kendall test, SOMO35, trend

1. Introduction

L'ozone troposphérique (O_3) est le troisième plus important gaz à effet de serre en termes de forçage radiatif (Stevenson *et al.*, 2013 ; Kulkarni *et al.*, 2015) contribuant au changement climatique (Unger *et al.*, 2006). La formation de l' O_3 troposphérique se produit lorsque les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et les Composés Organiques Volatils (COV) réagissent dans l'atmosphère en présence de rayonnement solaire (Chameides *et al.*, 1988 ; Monks *et al.*, 2015). La durée de vie de l' O_3 dans la troposphère est assez longue, i.e. quelques jours dans la couche limite à quelques mois dans la troposphère libre, pour permettre son transport sur de longues distances (Zanis *et al.*, 2007) et affecter des zones éloignées des régions sources (De Leeuw, 2000 ; Stevenson *et al.*, 2006).

La mise en œuvre d'une législation de réduction des émissions polluantes et la diversité des conditions locales, dans les différents pays de l'Union Européenne (UE), conduisent à une distribution spatiale hétérogène des niveaux d' O_3 en Europe (Sicard *et al.*, 2013 ; Cooper *et al.*, 2014 ; Monks *et al.*, 2015). Malgré les efforts déployés pour lutter contre l' O_3 , les concentrations en O_3 ont augmenté de 1 à 2 % par an depuis 1950 dans l'hémisphère Nord (Vingarzan, 2004 ; Wilson *et al.*, 2012). L' O_3 troposphérique a des effets néfastes sur la santé humaine (fonctions cardiorespiratoires), sur la végétation (ex. lésions foliaires visibles, diminution de l'activité photosynthé-

tique, taux de croissance réduit, sénescence prématurée) et sur les matériaux (WHO, 2008 ; Screpanti et De Marco, 2009 ; Paoletti *et al.*, 2009 ; Mills *et al.*, 2011 ; Fares *et al.*, 2013 ; EEA, 2015 ; Sicard *et al.*, 2016a,b).

La pollution à l' O_3 apparaît comme un problème majeur en Europe (EEA, 2015). En conséquence, des normes de qualité de l'air pour l' O_3 ont été établies pour tenter d'atténuer les effets nocifs de l' O_3 dans les basses couches de l'atmosphère (Monks *et al.*, 2015). Le parlement européen a adopté une première directive concernant la pollution de l'air par l' O_3 en 1992 (directive 1992/72/CE), la directive fixant des plafonds d'émission nationaux en 2001 et les directives 2002/3/CE et 2008/50/CE sur la qualité de l'air ambiant réglementant certains polluants atmosphériques tels que les NO_x , particules et l' O_3 . Ces directives fixent des valeurs cibles, des objectifs à long terme, des seuils d'information et des seuils d'alerte pour la protection de la santé humaine et de la végétation (tableau 1).

L'élaboration d'indicateurs d'exposition, dans une région donnée, est une méthode pertinente pour estimer et cartographier les dépassements des valeurs cibles pour la protection de la santé humaine et de la végétation (tableau 1). Pour quantifier l'exposition, les techniques d'interpolation spatiale sont une méthode efficace pour estimer, à partir des mesures issues des stations de surveillance, les niveaux de polluants atmosphériques dans les zones où aucune

Tableau 1. Directives européennes pour l'ozone en termes de valeurs cibles, objectifs à long terme, seuils d'information et seuils d'alerte pour la protection de la santé humaine et de la végétation (directive 2002/3/CE, directive 2008/50/CE ; UNECE, 2010).

Air quality standards for ozone in terms of target values, long-term objectives, information thresholds and alert threshold values for the protection of human health and vegetation (directive 2002/3/EC; directive 2008/50/EC; UNECE, 2010).

	Paramètre	Valeur cible à partir de 2010	Objectif à long terme d'ici 2020
Protection de la santé			
Seuils d'alerte	Concentrations horaires en O ₃ .	Seuil d'information : 90 ppb Seuil d'alerte : 120 ppb	
SOMO35 (ppb.jours)	Somme des différences entre le maximum journalier de la moyenne glissante sur 8 heures et 35 ppb calculées pour tous les jours sur une année.	Aucun seuil n'a été déterminé, cependant un seuil de 3,000 ppb.jours est consistant avec la législation européenne actuelle	
EU60 (ppb)	Nombre de jours par an pour lesquels le maximum journalier de la moyenne glissante sur 8 heures dépasse 60 ppb.	25 jours par an moyenné sur 3 ans	25 jours par an
Protection de la végétation			
AOT40v – protection de la végétation (ppb.h)	Somme des différences entre les concentrations horaires supérieures à 40 ppb entre 8 heures et 20 heures du 1 ^{er} mai au 31 juillet	9,000 ppb.h moyenné sur 5 ans (directive 2008/50/CE)	3,000 ppb.h (directive 2008/50/CE)
AOT40f – protection des forêts (ppb.h)	Somme des différences entre les concentrations horaires supérieures à 40 ppb entre 8 heures et 20 heures du 1 ^{er} avril au 30 septembre	5,000 ppb.h (UNECE, 2010)	

mesure *in situ* n'est disponible (Beelen *et al.*, 2009). Cependant, la performance de l'interpolation est fortement affectée par le nombre et la répartition spatiale des stations de surveillance disponibles, et par la prise en compte ou non du relief (Bogaert *et al.*, 2009). Pour contrer cette difficulté, une approche hybride d'interpolation locale a été testée (Joly *et al.*, 2011 ; Araki *et al.*, 2015).

Monks *et al.* (2015) a souligné qu'à ce jour une bonne compréhension des tendances de l'O₃ troposphérique et une bonne quantification de ses impacts restent encore difficiles. Dans les études antérieures, les tendances spatio-temporelles de l'O₃ ont été calculées en zones rurales, représentatives de la pollution de fond (De Leeuw, 2000), alors que les stations urbaines ont été moins étudiées, car la formation de l'O₃ y est plus complexe et fortement impactée par les émissions locales.

En raison de la représentativité spatiale des stations de surveillance de la qualité de l'air, de la durée

et de la diversité des données, la base de données des Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) offre un moyen intéressant d'étudier la distribution spatiale des concentrations en O₃ en France. Pour la première fois, une analyse des tendances spatio-temporelles annuelles et saisonnières a été effectuée au niveau de 179 stations urbaines, 92 périurbaines et 61 rurales, en France métropolitaine, sur la période 1999-2012. L'estimation des tendances est importante afin de vérifier l'efficacité des politiques européennes de lutte contre la pollution de l'air.

Cette étude a permis : i) de générer des cartes permettant une évaluation des risques dus à l'O₃ ; ii) de quantifier les tendances spatio-temporelles des concentrations en O₃, associées aux impacts potentiels sur la santé humaine et la végétation ; iii) d'évaluer l'impact des politiques de réduction des émissions de précurseurs d'O₃ sur les tendances observées.

2. Méthodologie

2.1. Sélection des données et indicateurs d'exposition

Les concentrations horaires en O₃ sont issues de la base de données *AirBase* de l'Agence Européenne pour l'Environnement (EEA), qui centralise les données de la qualité de l'air pour les stations rurales, périurbaines et urbaines en France métropolitaine, en excluant les îles.

Nous avons sélectionné les stations avec plus de 75 % de données horaires validées pour une période de plus de 10 ans sur la période 1999-2012. *In fine*, 61 stations rurales, 92 périurbaines et 179 urbaines ont été sélectionnées. Les statistiques annuelles d'O₃ (concentrations moyennes, maximum horaire, médiane et Percentile 98, P98) et des indicateurs d'exposition pour la protection de la santé humaine et de la végétation ont été calculés. Les concentrations moyennes en O₃ calculées pour les saisons climatologiques, i.e. en hiver (1^{er} décembre au 28 février), au printemps (1^{er} mars au 30 juin), etc., et sur les plages horaires 8h-20h locales (CET) et 21h-7h ont aussi été calculées (UNECE, 2010).

Les données d'émission des précurseurs d'O₃ (NO_x, CO et COV) sont issues de la base de données EMEP, i.e. le programme concerté de surveillance continue et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe.

2.1.1. Indicateurs d'exposition pour la protection de la végétation

L'AOT40 (*Accumulated Ozone over Threshold*, exprimé en ppb.heures, abréviation ppb.h) est la somme des différences entre les concentrations horaires supérieures à 40 ppb et le seuil de 40 ppb entre 8h et 20h durant la période de croissance pour la végétation (1^{er} mai au 31 juillet) et les forêts (1^{er} avril au 30 septembre). En Europe, un seuil de 9 000 ppb.h est recommandé pour la protection de la végétation à partir de 2010 (directive 2008/50/CE), et un seuil de 3 000 ppb.h est adopté comme objectif à long terme pour la protection de la végétation d'ici 2020. Pour la protection des forêts, un seuil de 5 000 ppb.h est recommandé (tableau 1).

2.1.2. Indicateurs d'exposition pour la protection de la santé humaine

Le SOMO35 (*Sum of Ozone Means Over 35 ppb*, exprimé en ppb.jours, abréviation ppb.j) est la somme des différences entre le maximum journalier de la moyenne glissante sur 8 heures et 35 ppb calculées pour tous les jours sur une année (WHO, 2008).

Aucun seuil n'a été établi pour le SOMO35 ; cependant un seuil de 3 000 ppb.jours apparaît conforme aux normes européennes de qualité de l'air (Ellingsen *et al.*, 2008). EU60 est le nombre de jours par an pour lesquels le maximum journalier de la moyenne sur 8 heures dépasse 60 ppb (Ellingsen *et al.*, 2008). Pour la protection de la santé humaine, la directive 2008/50/CE a instauré un seuil de 60 ppb pour le maximum journalier de la moyenne sur 8h à ne pas dépasser plus de 25 jours par année civile en moyenne calculée sur 3 ans (valeur cible) et par année civile (objectif à long terme).

2.2. Estimation des tendances annuelles et saisonnières

À partir de 10 ans de données d'O₃, une série chronologique est considérée comme assez longue pour détecter les changements et estimer les tendances à court terme (Sicard *et al.*, 2013 ; Monks *et al.*, 2015). Pour détecter et estimer les tendances au sein de séries chronologiques, les tests non paramétriques de Mann-Kendall et de Sen ont été utilisés (Sicard *et al.*, 2013 ; Guerreiro *et al.*, 2014 ; Sicard *et al.*, 2016c). Les tests non paramétriques sont robustes et adaptés pour des données ne suivant pas une distribution normale (De Leeuw, 2000 ; Holland *et al.*, 2004). Les tests ont été appliqués avec quatre niveaux de signification p : 0,1, 0,05, 0,01 et 0,001. Les tendances annuelles ont été calculées à partir des 332 sites dont la valeur p était inférieure à 0,1 (tableau 2).

2.3. Génération de cartes pour l'évaluation des risques à l'ozone

En France, la distribution spatiale des stations de surveillance (AASQA) n'est pas homogène sur le territoire ; par exemple, les zones densément peuplées sont mieux couvertes, à l'inverse des zones rurales et montagneuses. De ce fait, la quantification de l'exposition des populations est difficile. Pour contrer ce problème, une méthode d'interpolation locale à 250 m de résolution spatiale a été testée à partir des données issues des stations de mesures. Les stations ont été géo-référencées, et des cartes d'interpolation ont été produites grâce au logiciel LISDQS (logiciel d'interpolation de données quantitatives et spatiales, université de Franche-Comté). La méthode proposée – une régression locale suivie par un krigeage des résidus – s'effectue suivant différentes étapes : i) définition de polygones en sélectionnant les 20 stations les plus proches ; ii) définition d'un modèle de régression locale pour chaque polygone entre les paramètres O₃ et les variables explicatives ; iii) krigeage des résidus ; iv) application du modèle local à tous les pixels de 250 m de résolution (Hengl *et al.*, 2004 ; Joly *et al.*, 2011).

Tableau 2. Statistiques moyennes d'ozone et tendances annuelles en France sur la période 1999-2012 : concentration moyenne annuelle, percentiles (médiane et P98), maximum horaire, EU60, SOMO35, AOT40 pour la végétation (AOT40v) et forêts (AOT40f), concentrations moyennes saisonnières et sur les tranches horaires 8-20h (jour) et 21-7h (nuit).

French-averaged ozone metrics and annual trends magnitude, with standard deviation, calculated by joining annual data from rural, urban or suburban sites over the time period 1999-2012: annual mean, percentiles (median and 98th) and hourly maxima of hourly average concentrations over 24-h period, numbers of days in which the ozone concentrations were over 60 ppb in at least one 8-hour period (EU60), SOMO35, AOT40 for vegetation (AOT40v) and forests (AOT40f), seasonal ozone mean concentrations and over the time-ranges 8am-8pm (daylight) and 9pm-7am (nighttime).

Indicateurs ozone (unité)	Zone rurale > 1000 m (9 stations)		Zone rurale* (61 stations)		Zone périurbaine (92 stations)		Zone urbaine (179 stations)	
	Moyenne (unité)	Tendance (unité.an ⁻¹)	Moyenne (unité)	Tendance (unité.an ⁻¹)	Moyenne (unité)	Tendance (unité.an ⁻¹)	Moyenne (unité)	Tendance (unité.an ⁻¹)
Concentration moyenne (ppb)	42,7 ± 6,0	- 0,17 ± 0,11	29,9 ± 6,9	- 0,12 ± 0,21	24,9 ± 3,9	+ 0,10 ± 0,19	22,8 ± 3,5	+ 0,14 ± 0,19
Médiane (ppb)	43,9 ± 5,6	- 0,06 ± 0,12	28,4 ± 6,5	- 0,09 ± 0,22	24,2 ± 4,0	+ 0,10 ± 0,20	23,1 ± 3,8	+ 0,13 ± 0,22
Percentile 98 (ppb)	64,1 ± 7,1	- 0,55 ± 0,30	51,5 ± 8,0	- 0,33 ± 0,39	47,2 ± 4,8	- 0,14 ± 0,35	46,2 ± 4,1	- 0,11 ± 0,36
Maximum horaire (ppb)	90,4 ± 12,9	- 1,41 ± 0,96	87,9 ± 10,9	- 1,02 ± 0,91	91,4 ± 10,7	- 1,03 ± 1,06	92,8 ± 10,0	- 0,99 ± 0,91
EU60 (jours)	54,6 ± 24,8	- 2,10 ± 1,40	29,2 ± 15,4	- 1,01 ± 1,18	23,8 ± 12,7	- 0,78 ± 0,91	18,4 ± 10,3	- 0,70 ± 0,76
SOMO35 (ppb. jours)	5051 ± 1096	- 63 ± 54	2904 ± 1339	- 45 ± 63	2383 ± 889	- 18 ± 55	1905 ± 710	- 15 ± 49
AOT40v (ppb.h)	13562 ± 4712	- 547 ± 318	9039 ± 4237	- 287 ± 302	8106 ± 3323	- 148 ± 255	6873 ± 2741	- 146 ± 213
AOT40f (ppb.h)	25730 ± 8967	- 509 ± 477	15332 ± 7914	- 302 ± 448	13214 ± 5731	- 205 ± 325	11006 ± 4620	- 138 ± 435
Concentration moyenne hiver (ppb)	30,4 ± 10,2	+ 0,05 ± 0,21	21,1 ± 7,0	+ 0,02 ± 0,20	16,8 ± 4,8	+ 0,09 ± 0,22	15,6 ± 4,2	+ 0,12 ± 0,22
Concentration moyenne printemps (ppb)	43,9 ± 11,0	- 0,27 ± 0,22	34,4 ± 7,6	- 0,15 ± 0,22	31,4 ± 4,9	+ 0,12 ± 0,24	30,4 ± 4,3	+ 0,16 ± 0,26
Concentration moyenne été (ppb)	44,8 ± 8,6	- 0,54 ± 0,24	36,2 ± 6,3	- 0,29 ± 0,21	32,7 ± 4,4	- 0,20 ± 0,26	31,8 ± 3,9	- 0,10 ± 0,30
Concentration moyenne automne (ppb)	33,3 ± 10,3	+ 0,10 ± 0,19	24,1 ± 6,6	+ 0,15 ± 0,32	18,9 ± 4,5	+ 0,21 ± 0,18	17,8 ± 4,1	+ 0,28 ± 0,22
Concentration moyenne 20h-8h (ppb)	41,6 ± 8,2	- 0,10 ± 0,22	34,2 ± 5,7	- 0,08 ± 0,13	29,8 ± 4,1	+ 0,04 ± 0,18	28,2 ± 3,8	+ 0,10 ± 0,20
Concentration moyenne 21h-7h (ppb)	39,4 ± 9,3	- 0,04 ± 0,16	24,2 ± 8,0	- 0,02 ± 0,11	19,5 ± 5,3	+ 0,08 ± 0,12	19,0 ± 4,2	+ 0,12 ± 0,18

* 61 stations rurales dont 9 stations de haute altitude

La définition des polygones, i.e. la zone où la régression multiple est réalisée, est effectuée en sélectionnant les 20 stations les plus proches. Dans chaque polygone, une analyse des corrélations linéaires est effectuée entre la variable à interpoler (concentrations en O₃, P98, EU60, SOMO35, AOT40, par exemple) et les variables explicatives relatives à l'environnement en chaque point du territoire. Le principe général de cette première étape est d'identifier les meilleurs estimateurs (variables explicatives) de la variable à interpoler, puis de les croiser dans le cadre de régressions multiples en retenant les variables locales les plus significatives. Sur la base des coefficients de Pearson, les variables les plus significatives ($p < 0,05$) sont prises en compte dans la régression multiple pour définir le modèle de régression locale. Un krigeage des résidus obtenus à l'issue de la première étape est réalisé pour améliorer les valeurs interpolées (Araki *et al.*, 2015). Le modèle de régression locale a été appliqué à tous les pixels selon une résolution spatiale de 250 m en France. Les informations topographiques (altitude, pente, orientation, rugosité) sont dérivées du modèle numérique de terrain produit par l'Institut Géographique National, et les informations sur la couverture terrestre (utilisation des terres, émissions biogéniques, indice de végétation, par exemple) sont issues de la base de données européenne *Corine Land Cover* (Hengl *et al.*, 2004 ; Joly *et al.*, 2011). Toutes ces variables explicatives sont considérées pour expliquer la répartition spatiale de l'O₃ et permettre une quantification, une évaluation et une spatialisaiton des risques liés à l'O₃.

Dans cette étude, nous avons généré des cartes à partir de 332 stations, sélectionnées sur la période 1999-2012, pour discuter de la distribution spatiale des niveaux moyens d'O₃ (figures 1 et 2) et des tendances associées. Pour générer des cartes pour l'évaluation des risques dus à l'O₃, nous devons appliquer cette approche en utilisant une seule année, par exemple l'année 2007 (figure 1d) avec un nombre maximum de 454 stations (88 rurales, 127 périurbaines et 239 urbaines).

3. Résultats et Discussion

3.1. Distribution spatiale des niveaux d'ozone en France sur la période 1999-2012

La production d'une cartographie réaliste des concentrations de polluants atmosphériques, avec une résolution spatiale suffisante, est un outil précieux pour l'évaluation et la quantification des risques, par exemple liés à l'exposition à l'O₃ pour la protection de la santé humaine et de la végétation (Bogaert *et al.*, 2009). L'approche d'interpolation spatiale combinant deux méthodes complémentaires, à savoir la régres-

sion locale et le krigeage des résidus, a permis la création d'une cartographie avec une résolution spatiale de 250 x 250 m (figure 1d) prenant compte de la différence entre les niveaux d'O₃ observés en milieu urbain, représentatif des conditions locales (Sicard *et al.*, 2013) et ceux trouvés en zone rurale, représentative des niveaux de fond (De Leeuw, 2000). Des méthodes similaires de krigeage ont été appliquées avec succès pour cartographier la répartition spatiale des concentrations de polluants atmosphériques dans des études environnementales et épidémiologiques (ex. Ross *et al.*, 2007 ; Pearce *et al.*, 2009 ; Araki *et al.*, 2015).

En France, les concentrations moyennes annuelles en O₃ les plus élevées (tableau 2) sont mesurées en zone rurale (29,9 ± 6,9 ppb), notamment en haute altitude (42,7 ± 6,0 ppb), tandis que les concentrations les plus faibles sont enregistrées en zone urbaine (22,8 ± 3,5 ppb). À titre de comparaison, dans l'hémisphère Nord, les concentrations moyennes annuelles en O₃ se situent entre 20 et 40 ppb (Vingarzan, 2004 ; Wang *et al.*, 2009). La réaction de destruction de l'O₃ par les NO_x et les COV se produit davantage dans les villes que dans les campagnes, en raison des concentrations en NO plus élevées, fraîchement émis par le trafic routier (Solberg *et al.*, 2005). En France, la population est plus exposée à des niveaux élevés d'O₃ en zone rurale (ex. SOMO35 = 2904 ppb.jour) que les personnes vivant en ville (ex. SOMO35 = 1905 ppb.jour).

Les concentrations en O₃ sont plus élevées en aval des sources de précurseurs d'O₃ à des distances de plusieurs centaines, voire des milliers de kilomètres (Wilson *et al.*, 2012 ; Guerreiro *et al.*, 2014). Des émissions de COV biogénique plus importantes, la faible destruction de l'O₃ par le NO, et le transport de l'O₃ et/ou de ses précurseurs émis en zone urbaine sont les facteurs expliquant les niveaux d'O₃ plus élevés en zone rurale (Sicard *et al.*, 2013 ; Paoletti *et al.*, 2014). Les concentrations plus élevées en altitude s'expliquent par le fait qu'il y a moins de destruction de l'O₃ par le NO (émis dans les vallées), le rayonnement solaire y est plus important et il y a plus d'émission de COV biogéniques et plus d'entrées d'O₃ stratosphérique au sein de la troposphère (Steinbacher *et al.*, 2004, Derwent *et al.*, 2004 ; Saavedra *et al.*, 2012). Comme pour les concentrations moyennes, des P98 élevés (> 60 ppb) sont observés dans les stations rurales, en particulier en montagne, tandis que les maximums horaires les plus élevés (> 100 ppb) sont enregistrés en ville (et sa banlieue) et au niveau des zones industrialisées près de Marseille, Lyon et Paris (figure 1). Un gradient significatif avec croissance des niveaux d'O₃ du Nord-ouest vers le Sud-est, en particulier pour les P98, est observé en France (figures 1b-c).

Les concentrations moyennes annuelles (> 40 ppb), les percentiles (médiane > 40 ppb, P98 > 70 ppb) et les maximums horaires (> 120 ppb) les plus élevés sont enregistrés dans le Sud-est de la France, en particulier le long du littoral méditerranéen (figure 1) où les concentrations en O_3 sont nettement plus élevées que pour le reste de la France (en raison du développement industriel, de l'accroissement du trafic routier, du fort ensoleillement, de la recirculation par la brise de mer/terre et du transport à longue distance d' O_3 et de ses précur-

seurs émis au niveau des zones urbanisées (Velchev *et al.*, 2011 ; Sicard *et al.*, 2013). L'étang de Berre est entouré de grands complexes industriels (ex. raffineries de pétrole, centrales électriques, ferronneries, usine d'incinération de déchets), d'un aéroport et du plus grand port français, i.e. les principales sources d'émissions de précurseurs d' O_3 (Pascal *et al.*, 2013). De plus, la présence des grandes villes telles que Marseille, Toulon et Aix-en-Provence augmente ces émissions.

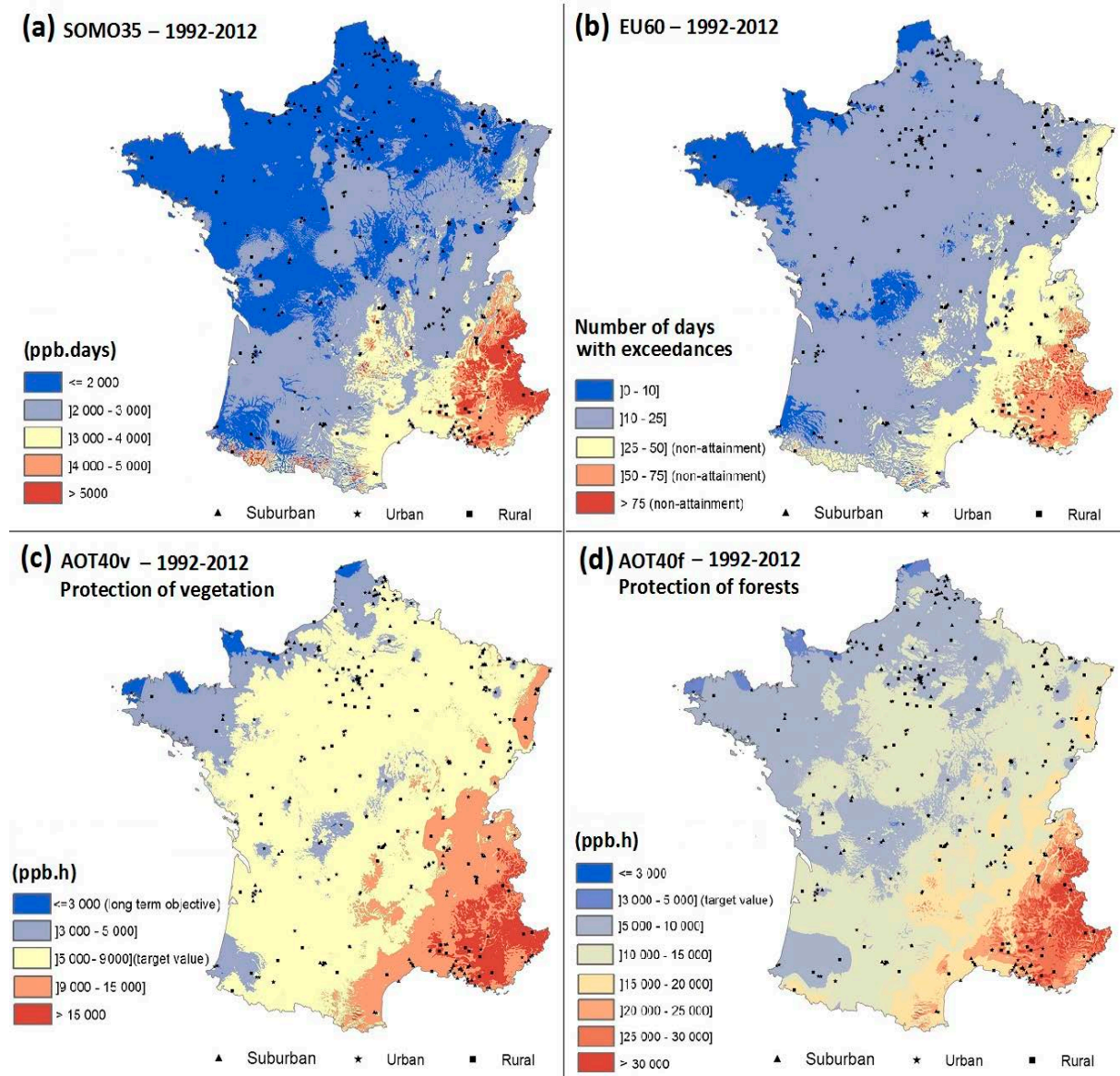


Figure 1. Distribution spatiale des mesures d'ozone en France : concentrations moyennes annuelles (a), percentiles 98 (b), concentrations maximales horaires (c), à partir des 332 stations de surveillance sur la période 1999-2012, et distribution spatiale des concentrations moyennes annuelles basée sur 454 stations en 2007 (d).

Spatial distribution of surface ozone metrics in France based on 332 monitoring stations over the time period 1999-2012: ozone annual averages (a), 98th percentiles (b) and hourly maxima ozone concentrations (c) and spatial distribution of surface ozone averages based on 454 stations in 2007 (d).

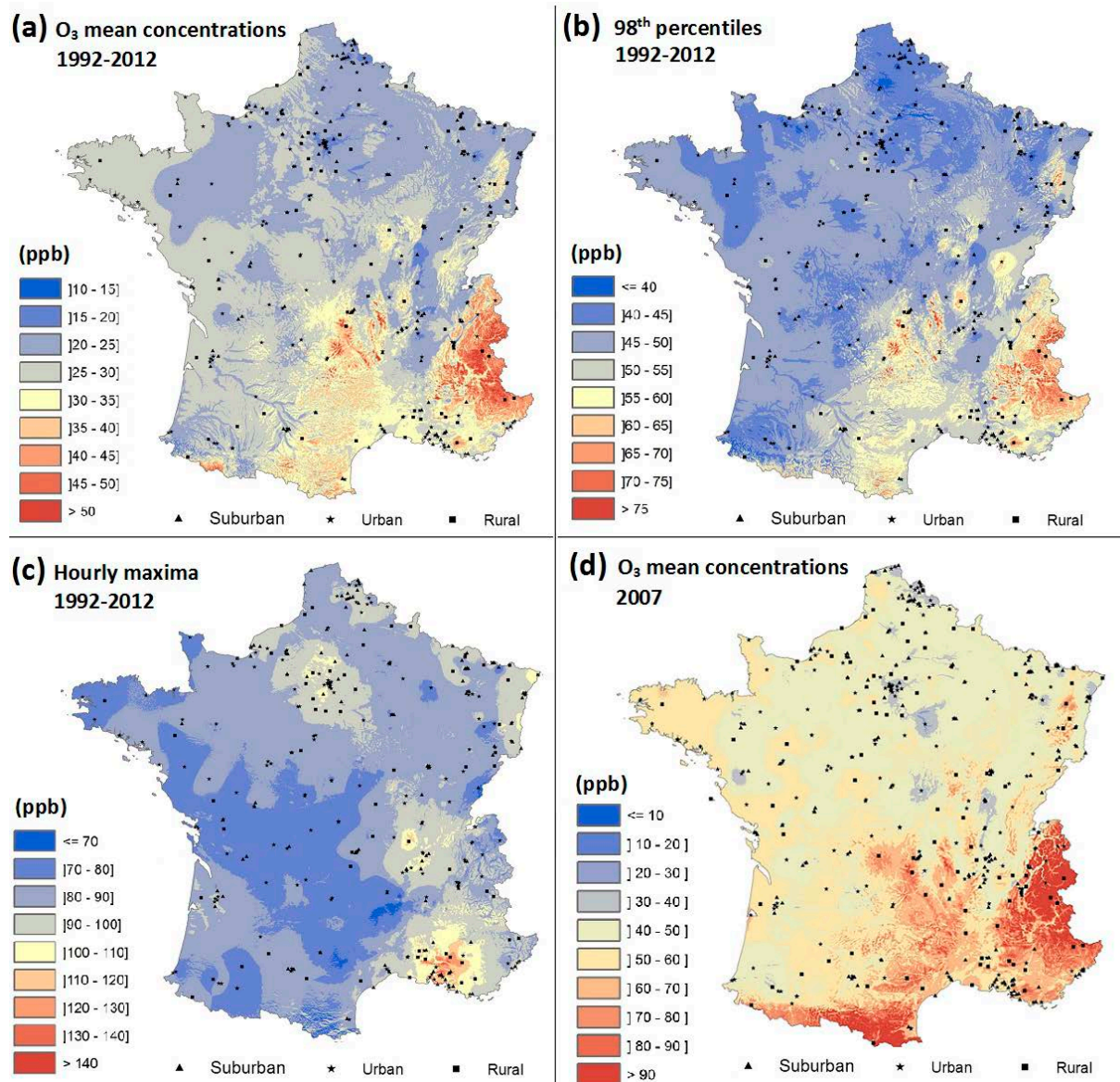


Figure 2. Distribution spatiale des indicateurs d'exposition d'ozone, pour la protection de la santé humaine et de la végétation, en France à partir des 332 stations de surveillance sur la période 1999-2012 : SOMO35 (a), EU60 (b), AOT40 pour la végétation (c) et les forêts (d).

Spatial distribution of human health- and vegetation-relevant ozone metrics in France based on 332 monitoring stations over the time period 1999-2012: SOMO35 (a), numbers of days in which the ozone concentrations were over 60 ppb in at least one 8-hour period (b), AOT40 for vegetation (c) and forests (d).

3.2. Tendances des niveaux d'ozone en France

En France, entre 1999 et 2012, les concentrations annuelles en O_3 ont augmenté en moyenne de $+0,14 \text{ ppb.an}^{-1}$ ($+0,61 \text{ \%.an}^{-1}$) et de $+0,10 \text{ ppb.an}^{-1}$ ($+0,40 \text{ \%.an}^{-1}$), respectivement dans les stations urbaines et périurbaines, et ont diminué en moyenne de $-0,12 \text{ ppb.an}^{-1}$ dans les stations rurales, soit des changements de l'ordre de $2\text{-}3 \mu\text{g.m}^{-3}$ par décennie (tableau 2). Approximativement, 76 % et 65 % des stations urbaines et périurbaines montrent une augmentation et 60 % des stations rurales montrent une

diminution des concentrations annuelles. Une réduction significative du nombre de pics d' O_3 a eu lieu dans toutes les typologies de stations. En effet, P98 a diminué dans près de 67 % des stations ($-0,19 \text{ ppb.an}^{-1}$) et les maximums horaires dans près de 85 % des stations ($-1,01 \text{ ppb.an}^{-1}$).

L'augmentation significative des concentrations en ville est attribuée à une plus faible destruction de l' O_3 par le NO du fait de la diminution des émissions locales de NO_x engendrée par les politiques

de contrôle des émissions issues du trafic routier (Vestreng *et al.*, 2008 ; Im *et al.*, 2011 ; Sicard *et al.*, 2013). La production locale de l'O₃ dépend du rapport COV/NO_x (Pusede et Cohen, 2012). Les zones urbaines ou industrialisées (ex. étang de Berre) se caractérisent par un faible ratio dû aux concentrations élevées en NO_x, et les NO_x tendent à inhiber la formation d'O₃ (Beekman et Vautard, 2010). Dans ce cas, une diminution des émissions de COV réduit la formation d'O₃, mais une diminution des émissions locales de NO augmente la formation d'O₃.

En France, la diminution des concentrations annuelles en O₃ en zone rurale peut être attribuée à la réduction substantielle des émissions de NO_x et de COV dans l'UE-28 depuis le début des années 90. En effet, dans les 28 pays de l'UE, une diminution significative des émissions de NO_x, de COV et de CO est observée à partir de 1990 en accord avec la mise en place des directives européennes, ex. la directive 96/62/CE fournissant le cadre à la législation communautaire sur la qualité de l'air, la directive 2001/81/CE fixant des plafonds d'émission nationaux pour certains polluants atmosphériques, le Protocole de Göteborg (1999) dans le cadre de la Convention des Nations Unies sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance : - 3,9 %.^{an}⁻¹ pour le CO, - 3,4 %.^{an}⁻¹ et - 2,5 %.^{an}⁻¹, respectivement pour les COV et les NO_x sur la période 1990-2012. En France, des réductions significatives sont observées, en particulier à partir de la fin des années 90 : - 5,1 %.^{an}⁻¹ pour les COV, - 4,3 %.^{an}⁻¹ pour le CO et - 3,3 %.^{an}⁻¹ pour les NO_x sur la période 1999-2012.

Dans les 9 stations d'altitude (au-dessus de 1 000 m), des baisses similaires sont observées (- 0,17 ppb.^{an}⁻¹, i.e. - 0,40 %.^{an}⁻¹), en partie du fait d'une diminution des émissions de NO_x (Mavrikis *et al.*, 2010) mais ces baisses peuvent aussi être le fait d'une diminution des intrusions d'O₃ stratosphérique et des échanges entre la troposphère libre et la couche limite¹ (Kulkarni *et al.*, 2011 ; Lefohn *et al.*, 2012 ; Hu *et al.*, 2013).

Entre 1999 et 2012, en zone rurale, les concentrations en O₃ diminuent durant la saison chaude (- 0,15 ppb.^{an}⁻¹ au printemps et - 0,29 ppb.^{an}⁻¹ en été) et augmentent légèrement pendant la période froide (+ 0,02 ppb.^{an}⁻¹ en hiver et + 0,15 ppb.^{an}⁻¹ en automne). En été, les concentrations moyennes en O₃ ont diminué dans 90 % des stations rurales, 81 % des stations périurbaines et dans 67 % des stations urbaines. Pendant la période chaude, la photochimie

joue un rôle majeur dans la production de l'O₃, ce qui suggère que la nette diminution des concentrations en O₃ est en accord avec la diminution substantielle des émissions de NO_x et de COV au sein de l'UE depuis 1990.

Dans la troposphère, la durée de vie moyenne de l'O₃ est estimée à 22 ± 2 jours, ce qui permet son transport sur une longue distance (Stevenson *et al.*, 2006). Le transport transcontinental peut élever les concentrations en O₃ mesurées dans les stations françaises (Derwent *et al.*, 2010). Le transport d'Amérique du Nord et d'Asie vers la France est maximal en été et en automne, respectivement. Des réductions des émissions de précurseurs ont été observées aux États-Unis (NO_x : - 3,7 %.^{an}⁻¹, COV : - 3,3 %.^{an}⁻¹) alors qu'elles ont fortement augmenté en Chine (NO_x : + 4,3 %.^{an}⁻¹, COV : + 2,3 %.^{an}⁻¹) sur la période 1990-2010 (Hidy et Blanchard, 2015 ; Xing *et al.*, 2015). Le transport transcontinental d'Amérique du Nord et d'Asie vers la France est en accord avec la diminution et l'augmentation des concentrations en O₃, respectivement en été et en automne, observée en France.

En France, l'augmentation des concentrations en O₃ pendant la période froide, en particulier en ville (+ 0,12 ppb.^{an}⁻¹), peut être attribuée à l'augmentation des apports d'O₃ et de ses précurseurs venant d'Asie, et à une plus faible destruction de l'O₃ par le NO du fait de la réduction des émissions de NO_x en ville (Godowitch *et al.*, 2008). Dans les villes, nous prévoyons que les concentrations en O₃ continueront à augmenter au cours des prochaines décennies, et les niveaux d'O₃ en ville tendront vers ceux trouvés dans les zones rurales les plus proches (Simon *et al.*, 2015). Ceci conduira à une plus faible variabilité spatiale des niveaux d'O₃ et à une augmentation du nombre de personnes soumises à une exposition croissante à l'O₃.

3.3. Tendances des indicateurs d'exposition à l'ozone en France

L'O₃ troposphérique affecte non seulement la santé humaine (WHO, 2008) mais aussi les cultures et la végétation (Mills *et al.*, 2011, Sicard *et al.*, 2016a). De ce fait, différents indicateurs d'exposition à l'O₃ ont été définis pour évaluer les impacts et protéger la végétation (AOT40) et la santé humaine (SOMO35, EU60) contre l'O₃ (Klingberg *et al.*, 2014 ; EEA, 2015 ; Malley *et al.*, 2015). Les valeurs AOT40 et SOMO35 sont en partie déterminées par les concentrations de fond en O₃, tandis que les valeurs EU60 sont liées à des épisodes de pics d'O₃.

Pour la protection de la santé humaine, les valeurs les plus élevées de SOMO35 et EU60 (tableau 2) sont observées dans les zones rurales françaises

¹ Partie de l'atmosphère où la présence de la surface terrestre (continentale ou océanique) est directement sensible. Elle possède des propriétés très importantes pour la chimie de l'atmosphère. C'est le siège des échanges sol-atmosphère.

(2904 ppb.j et 29,2 jours, respectivement) alors que les valeurs les plus faibles sont observées en ville (1905 ppb.j et 18,4 jours). Les valeurs d'exposition les plus élevées (SOMO35 > 5000 ppb.j et EU60 > 50 jours) ont été observées dans le Sud-Est de la France, en particulier dans les zones industrialisées et régions montagneuses (figures 2a-b). En France, entre 1999 et 2012, le SOMO35 a diminué dans 79 % des stations rurales (- 45 ppb.j.an⁻¹, soit - 1,6 %.an⁻¹) et dans 57 % des stations urbaines (- 15 ppb.j.an⁻¹, soit - 0,7 %.an⁻¹). L'indicateur EU60 a diminué dans 80 % des stations rurales et dans 70 % des stations urbaines, allant de - 0,70 à - 1,01 jours.an⁻¹. La magnitude des tendances de SOMO35 est sensible aux changements des niveaux de fond d'O₃, alors que la magnitude des tendances de EU60 est influencée par la diminution significative des pics d'O₃ (Malley *et al.*, 2015). En moyenne, 34 % des stations rurales et 14 % des stations urbaines ont dépassé le seuil de protection du SOMO35 (= 3 000 ppb.jour), et 45 % des stations rurales et 25 % des stations urbaines ont dépassé le seuil du EU60 (= 25 jours) sur la période 1999-2012.

Pour la protection de la végétation et des forêts, des valeurs d'AOT40v < 4 000 ppb.h et d'AOT40f < 6 000 ppb.h sont observées dans le Nord de la France, et les valeurs les plus élevées (AOT40v > 18 000 ppb.h ; AOT40f > 30 000 ppb.h) sont observées dans le Sud-Est de la France (figures 2c-d). Les deux indicateurs AOT40 ont diminué plus fortement dans les zones rurales (par exemple : - 2,1 %.an⁻¹ pour l'AOT40f) que dans les zones urbaines (par exemple : - 1,1 %.an⁻¹ pour l'AOT40f). L'AOT40 est très sensible aux variations des concentrations autour du seuil de 40 ppb, i.e. de la pollution de fond (Simon *et al.*, 2015). Pour la protection de la végétation, le seuil (= 9 000 ppb.h) a été dépassé dans 41 % des stations rurales et 23 % des stations urbaines, et l'objectif à long terme de l'UE (= 3 000 ppb.h) est dépassé dans plus de 78 % des stations. Pour la protection de la forêt, le seuil (= 5 000 ppb.h) est dépassé dans plus de 77 % des stations.

4. Conclusions

La distribution hétérogène des stations de surveillance de la qualité de l'air ne constitue pas une source de données suffisante pour la quantification de l'exposition de la population à la pollution de l'air (par exemple l'O₃) sur une région donnée. Une meilleure compréhension de la variabilité des concentrations en O₃, à partir de méthodes de spatialisation, peut améliorer la compréhension de la relation exposition-réponse en ce qui concerne les effets liés à l'O₃. Une représentation précise est une source importante d'informations pour les décideurs afin de définir des

normes et des directives plus efficaces pour la protection de la santé et de la végétation. La méthode d'interpolation, combinant une régression locale et le krigeage des résidus, est proposée pour i) estimer les concentrations en O₃ dans des régions non surveillées, ii) quantifier, évaluer et spatialiser les risques liés à l'O₃, et iii) informer les autorités politiques sur les risques potentiels de l'O₃ par une cartographie des dépassements des valeurs limites. Cette approche est facile à mettre en œuvre et adaptable à de possibles changements dans les réseaux de surveillance.

Les épisodes d'O₃ sont caractérisés par des concentrations plus élevées dans les campagnes que dans les villes. Nous avons montré que les réductions des émissions de NO_x et de COV au sein de l'UE sont efficaces dans les zones rurales (- 0,12 ppb.an⁻¹) alors que dans de nombreuses villes, une baisse des émissions de NO_x, sans régulation supplémentaire de COV, conduit à une aggravation des niveaux d'O₃ (+ 0,14 ppb.an⁻¹). Dans les zones urbaines, différentes simulations ont montré qu'une stratégie efficace pour réduire les niveaux d'O₃ serait de combiner une baisse significative des émissions de COV avec une faible baisse des émissions de NO_x. Au cours des prochaines décennies, il est probable que les concentrations en O₃ augmentent en ville, menant à une exposition plus importante de la population à des niveaux d'O₃ élevés.

En France en 2012, 1 500 décès prématurés et 32 années potentielles de vie perdues pour 10⁵ habitants sont attribuables à l'O₃ (EEA, 2015). La diminution des valeurs de SOMO35 et EU60 dans la quasi-totalité des stations est attribuée à la diminution des concentrations de fond en O₃ à l'échelle régionale (représentée par la baisse en zone rurale), des concentrations élevées en O₃ (> 40 ppb) et des pics d'O₃. Le SOMO35 et EU60 ne tiennent pas compte des effets chroniques possibles, i.e. liés à des niveaux d'exposition à l'O₃ inférieurs à 35 ppb sur le long terme (WHO, 2013). Pour contrer ce problème, d'autres études sont nécessaires pour définir un nouvel indicateur sans seuil, pour protéger la santé des populations contre les effets néfastes de l'O₃.

Les niveaux actuels d'O₃ troposphérique sont suffisamment élevés pour endommager la végétation (ex. lésions foliaires visibles, taux de croissance réduit, sénescence prématurée). La France est un des pays d'Europe où la production des cultures sensibles (blé, tomates...) est la plus affectée par l'O₃, nous estimons que ce sont plus d'un milliard d'euros qui sont perdus chaque année à cause de l'O₃ (Castell et Le Thiec, 2016). Les indicateurs d'exposition AOT40 diminuent du fait de la forte diminution des concentrations élevées (> 40 ppb) en été. L'AOT40 ne considère pas les concentrations en O₃ inférieures à 40 ppb et l'expo-

sition nocturne. Nous avons montré que les concentrations nocturnes en O₃ peuvent rester élevées en haute altitude et augmentent dans toutes les typologies de stations. L'AOT40 est inapproprié pour une quantification réaliste des impacts de l'O₃ sur la végétation (De Marco *et al.*, 2015 ; Sicard *et al.*, 2016b). Le concept de dose d'ozone phytotoxique est en cours d'étude comme possible nouvelle norme législative européenne (Sicard *et al.*, 2016b).

La menace pour la santé humaine et la végétation a donc diminué entre 1999 et 2012 en France. Malgré le fait que les émissions de précurseurs d'O₃ ont baissé en Europe au cours des 20 dernières

années, la question des dépassements des seuils de protection (AOT40, SOMO35 et EU60) persiste, en comparaison avec les objectifs des directives européennes, en particulier dans le Sud-Est de la France. Le transport à longue distance d'O₃ et de ses précurseurs contribue au dépassement des seuils en France. De plus, le changement climatique pourrait réduire les avantages des stratégies européennes de réduction des émissions de précurseurs d'O₃. Par conséquent, le changement climatique et les politiques menées en Amérique du Nord ou en Asie doivent être pris en compte dans les futures politiques européennes pour la lutte contre la pollution à l'O₃.

Références bibliographiques

Araki S., Yamamoto K., Kondo A., 2015: Application of Regression Kriging to Air Pollutant Concentrations in Japan with High Spatial Resolution, *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 234-241.

Beekmann M., Vautard R., 2010: A modelling study of photochemical regimes over Europe: robustness and variability, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10067-10084.

Beelen R., Hoek G., Pebesma E. *et al.*, 2009: Mapping of background air pollution at fine spatial scale across the European Union, *Science of the Total Environment*, 407, 1852-1867.

Bogaert P., Christakos G., Jerrett M., *et al.*, 2009: Spatio-temporal modelling of ozone distribution in the State of California, *Atmospheric Environment*, 43, 2471-2480.

Castell J-F. et Le Thiec D., 2016 : Impacts de l'ozone sur l'agriculture et les forêts et estimation des coûts économiques, *Pollution Atmosphérique : climat, santé, société*, 229-230, 142-152.

Chameides W.L., Lindsay R.W., Richardson J., *et al.*, 1988: The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science*, 241, 1473-1475.

Cooper O.R., Parrish D.D., Ziemke J. *et al.*, 2014: Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review, *Elementa: Science of the Anthropocene* 2: 000029.

De Leeuw F., 2000: Trends in ground level ozone concentrations in the European Union, *Environmental Science and Policy*, 3, 189-199.

De Marco A., Sicard P., Vitale M. *et al.*, 2015: Metrics of ozone risk assessment for Southern European forests: canopy moisture content as a potential plant response indicator, *Atmospheric Environment*, 120, 182-190.

Derwent R.G., Utembe S.R., Jenkin M.E., *et al.*, 2015: Tropospheric ozone production regions and the intercontinental origins of surface ozone over Europe, *Atmospheric Environment*, 112, 216-224.

Derwent R.G., Witham C.S., Utembe S.R. *et al.*, 2010: Ozone in Central England: the impact of 20 years of precursor emission controls in Europe, *Environmental Sciences Policy*, 13, 195-204.

Derwent R.G., Stevenson D.S., Collins W.J., *et al.*, 2004: Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 1891-1901.

European Environment Agency, 2015: Air quality in Europe - 2015 report. ISBN 978-92-9213-702-1. Report n° 5/2015.

European Environment Agency, 2013: Air quality in Europe - 2013 report. ISBN: 978-92-9213-406-8. Report n° 9/2013.

Ellingsen K., Gauss M., Van Dingenen R. *et al.*, 2008: Global ozone and air quality: a multi-model assessment of risks to human health and crops, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 8, 2163-2223.

Fares S., Vargas R., Detto M., *et al.*, 2013: Tropospheric ozone reduces carbon assimilation in trees: estimates from analysis of continuous flux measurements. *Global Change Biology*, 19, 2427-2443.

Godowitch J.M., Gilliland A.B., Draxler R.R., *et al.*, 2008: Modeling assessment of point source NO_x emission reductions on ozone air quality in the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 42, 87-100.

Guerreiro C.B., Foltescu V., De Leeuw F., 2014: Air quality status and trends in Europe, *Atmospheric Environment*, 98, 376-384.

Hengl T., Heuvelink G., Stein A., 2004: A generic framework for spatial prediction of soil variables based on regression kriging, *Geoderma*, 122, 75-93.

Hidy G.M., Blanchard C.L., 2015 : Precursor reductions and ground-level ozone in the Continental United States, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65, DOI: <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1079564>

Holland D.M., Caragea P., Smith R.L., 2004, Regional trends in rural sulfur concentrations, *Atmospheric Environment*, 38, 1673-1684.

Hu X.M., Klein Petra M., Xue M. *et al.*, 2013: Impact of the vertical mixing induced by low-level jets on boundary layer ozone concentration, *Atmospheric Environment*, 70, 123-130.

Huszar P., Belda M., Halenka T., 2015: On the long term impact of emissions from central European cities on regional air-quality, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 15, 32101-32155.

Im U., Poupkou A., Incecik S. *et al.*, 2011: The impact of anthropogenic and biogenic emissions on surface ozone concentrations in Istanbul, *Science of the Total Environment*, 409, 1255-1265.

Joly D., Brossard T., Cardot H. *et al.*, 2011: Temperature Interpolation by local information; the example of France, *International Journal of Climatology*, 31, 2141-2153.

Jonson J.E., Sundet J.K., Tarrasón L., 2001: Model calculations of present and future levels of ozone and ozone precursors with a global and a regional model, *Atmospheric Environment*, 35, 525-537.

Klingberg J., Engardt M., Karlsson P.E. *et al.*, 2014: Declining ozone exposure of European vegetation under climate change and reduced precursor emissions, *Biogeosciences*, 11, 5269-5283.

Kulkarni P.S., Bortoli D., Domingues A., *et al.*, 2015: Surface Ozone Variability and Trend over Urban and Suburban Sites in Portugal, *Aerosol and Air Quality Research*, 1-15.

Kulkarni P.S., Bortoli D., Salgado R. *et al.*, 2011: Tropospheric ozone variability over the Iberian Peninsula, *Atmospheric Environment*, 45, 174-182.

Lefohn A.S. et Cooper O.R, 2015: Introduction to the Special Issue on Observations and Source Attribution of Ozone in Rural Regions of the Western United States, *Atmospheric Environment*, 109, 279-281.

Lefohn A.S., Wernli H., Shadwick D. *et al.*, 2012: Quantifying the frequency of stratospheric-tropospheric transport affecting enhanced surface ozone concentrations at high- and low-elevation monitoring sites in the United States, *Atmospheric Environment*, 62, 646-656.

Malley C.S., Heal M.R., Mills G., *et al.*, 2015: Trends and drivers of ozone human health and vegetation impact metrics from UK EMEP supersite measurements (1990-2013), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 4025-4042.

Mavrakis A., Flocas H.A., Mavromatidis E. *et al.*, 2010: A case of nighttime high ozone concentration over the greater Athens area, *Meteorologische Zeitschrift*, 19, 35-45.

Mills G., Hayes F., Simpson D. *et al.*, 2011: Evidence of widespread effects of ozone on crops and (semi-)natural vegetation in Europe (1990-2006) in relation to AOT40 and flux-based risk maps, *Global Change Biology*, 17, 592-613.

Monks P.S., Archibald A.T., Colette A. *et al.*, 2015: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 8889-8973.

Paoletti E., De Marco A., Beddows D.C.S. *et al.*, 2014: Ozone levels in European and USA cities are increasing more than at rural sites, while peak values are decreasing, *Environmental Pollution*, 192, 295-299.

Paoletti E., Contran N., Bernasconi P. *et al.*, 2009: Structural and physiological responses to ozone in Manna ash (*Fraxinus ornus* L.) leaves in seedlings and mature trees under controlled and ambient conditions, *Science of the Total Environment*, 407, 1631-1643.

Pascal L., Pascal M., Stempfelet M. *et al.*, 2013: Ecological Study on Hospitalizations for Cancer, Cardiovascular, and Respiratory Diseases in the Industrial Area of Étang-de-Berre in the South of France, *Journal of Environmental and Public Health*, article ID 328737.

Pearce J.L., Rathbun S.L., Aguilar-Villalobos M., *et al.*, 2009: Characterizing the Spatiotemporal Variability of PM_{2.5} in Cusco, Peru Using Kriging with External Drift, *Atmospheric Environment*, 43, 2060-2069.

Pusede S.E. et Cohen R.C., 2012,: On the observed response of ozone to NO_x and VOC reactivity reductions in San Joaquin Valley California 1995-present, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8323-8339.

Ross Z., Jerret M., Ito K. *et al.*, 2007: A Land Use Regression for Predicting Fine Particle Matter Concentration in the New York City Region, *Atmospheric Environment*, 41, 2255-2269.

Saavedra S., Rodríguez A., Souto J.A. *et al.*, 2012: Trends of Rural Tropospheric Ozone at the Northwest of the Iberian Peninsula, *The Scientific World Journal*, ID 603034, 15 pages.

Screpanti A. et De Marco A., 2009 : Corrosion on cultural heritage buildings in Italy: a role for ozone?, *Environmental Pollution*, 157, 1513-1520.

Sicard P, Augustaitis A., Belyazid S. *et al.*, 2016a: Global topics and novel approaches in the study of air pollution, climate change and forest ecosystems, *Environmental Pollution*, 213, 977-987.

Sicard P., De Marco A., Dalstein-Richier L. *et al.*, 2016b, An epidemiological assessment of stomatal ozone flux-based critical levels for visible ozone injury in Southern European forests, *Science of the Total Environment*, 541, 729-741.

Sicard P., Serra R., Rossello P., 2016c: Spatiotemporal trends of surface ozone concentrations and metrics in France, *Environmental Research*, 149, 122-144.

Sicard P., De Marco A., Troussier F. *et al.*, 2013, Decrease in surface ozone concentrations at Mediterranean remote sites and increase in the cities, *Atmospheric Environment*, 79, 705-715.

Simon H., Reff A., Wells B., *et al.*, 2015: Ozone trends across the United States over a period of decreasing NO_x and VOC emissions, *Environmental Science & Technology*, 49, 186-195.

Solberg S., Bergström R., Langner J. *et al.*, 2005: Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the 1990s, *Atmospheric Environment*, 39, 179-192.

Steinbacher M., Henne S., Dommen J. *et al.*, 2004: Nocturnal trans-alpine transport of ozone and its effects on air quality on the Swiss Plateau, *Atmospheric Environment*, 38, 4539-4550.

Stevenson D.S., Young P.J., Naik V. *et al.*, 2013, Tropospheric ozone changes, radiative forcing and attribution to emissions in the Atmospheric Chemistry and Climate Model Inter-comparison Project (ACCMIP), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 3063-3085.

Stevenson D.S., Schultz M.G., Ellingsen K. *et al.*, 2006: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research*, 111, D08301.

UNECE, United Nations Economic Commission for Europe, 2010: Mapping Critical Levels for Vegetation, International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops, Bangor, UK.

Unger N., Shindell D.T., Koch D.M., *et al.*, 2006: Cross influences of ozone and sulfate precursor emissions changes on air quality and climate, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103, 4377-4380.

Velchev K., Cavalli F., Hjorth J. *et al.*, 2011: Ozone over the Western Mediterranean Sea - results from two years of shipborne measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 675-688.

Vestreng V., Ntziachristos L., Semb A. *et al.*, 2009, Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1503-1520.

Vestreng V., Ntziachristos L., Semb A. *et al.*, 2008: Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8, 10697-10747.

Vingarzan R., 2004: A review of surface ozone background levels and trends, *Atmospheric Environment*, 38, 3431-3442.

Wang H., Jacob D.J., Le Sager P. *et al.*, 2009: Surface ozone background in the United States: Canadian and Mexican pollution influences, *Atmospheric Environment*, 43, 1310-1319.

World Health Organisation, 2013: Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution - REVIHAAP Project. Technical Report. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

World Health Organisation, 2008: Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution. WHO/Euro product ISBN 978 92 890 42895.

Wilson R. C., Fleming Z. L., Monks P. S. *et al.*, 2012: Have primary emission reduction measures reduced ozone across Europe? An analysis of European rural background ozone trends 1996-2005, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 437-454.

Xing J., Mathur R., Pleim J. *et al.*, 2015: Observations and modeling of air quality trends over 1990-2010 across the Northern Hemisphere: China, the United States and Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2723-2747.

Zanis P., Ganser A., Zellweger C. *et al.*, 2007: Seasonal variability of measured ozone production efficiencies in the lower free troposphere of Central Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 223-236.